

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/202660 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 61/00 (2006.01) *C08G 65/02* (2006.01)

C02F 1/44 (2023.01) *C08G 65/26* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/005363

(22) 国際出願日: 2024年2月15日(15.02.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2023-047557 2023年3月24日(24.03.2023) JP

特願 2023-135782 2023年8月23日(23.08.2023) JP

(71) 出願人:株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 的 埜 旭 隼 (MATONO Akitoshi); 〒2100865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式会社日本触媒内 Kanagawa (JP). 徳島大貴(TOKUSHIMA Hiroki); 〒2100865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式会社日本触媒内 Kanagawa (JP). 藤井 裕大(FUJII Yudai); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 小林 千紗(KOBAYASHI Chisa); 〒2100865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式会社日本触媒内 Kanagawa (JP). 長瀬 匡史(NAGASE Masafumi); 〒2100865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式会社日本触媒内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人青藍国際特許事務所 (SEIRAN IP FIRM); 〒5300047 大阪府大阪市

北区西天満四丁目3番25号 梅田プラザビル別館8階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: DRAW SOLUTE, DRAW SOLUTION, AND WATER TREATMENT METHOD

(54) 発明の名称: ドロー溶質、ドロー溶液、および、水処理方法

(57) Abstract: Provided are a new draw solute that can be suitably used for a forward osmosis membrane method, a draw solution containing such a draw solute, and a water treatment method in which such a draw solution is used. A draw solute according to an embodiment of the present invention contains a polymer having a structure derived from an amine compound and at least one structure selected from the group consisting of oxyalkylene structures derived from C2-20 alkylene oxides and substituted oxyethylene structures derived from glycidyl ether compounds.

(57) 要約: 正浸透膜法に好適に用いることができる新規なドロー溶質、このようなドロー溶質を含むドロー溶液、このようなドロー溶液を用いた水処理方法を提供する。本発明の実施形態によるドロー溶質は、アミン化合物に由来する構造と、炭素数2~20のアルキレンオキサイドに由来するオキシアルキレン構造およびグリシジルエーテル化合物に由来する置換オキシエチレン構造からなる群から選択される少なくとも1種の構造を有する重合体を含む。



WO 2024/202660 A1

明 細 書

発明の名称： ドロー溶質、ドロー溶液、および、水処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、ドロー溶質、ドロー溶液、および、水処理方法に関する。

背景技術

[0002] 正浸透膜法は、濃度の異なる2つの溶液を、半透膜を介して接触させ、浸透圧の低い側から高い側へ溶媒が移動する現象を利用するものであり、溶液の成分の分離等に利用することができる。浸透圧に逆らって溶液に圧力をかけて強制的に液を膜透過させる逆浸透膜法に比べて、浸透圧を利用して膜濾過を行う正浸透膜法は、省エネルギー化がしやすく、海水の淡水化等の水処理や発電への応用が期待されている。

[0003] 正浸透膜法を用いて水処理を行う場合、処理の対象となる溶液（処理対象溶液）よりも浸透圧の高い溶液（ドロー溶液）を用いて、処理対象溶液側から半透膜を通してドロー溶液側に溶媒（水）を移動させる。このように、処理対象溶液側から半透膜を通してドロー溶液側に溶媒（水）を移動させた後、ドロー溶液から溶媒を回収する必要があるため、ドロー溶液は、溶媒を容易に分離できる性質を有する必要があるため、このようなドロー溶液を調製するための浸透圧誘導物質（ドロー溶質）が種々検討されている。

[0004] 特許文献1では、基本骨格をグリセリン骨格とし、親水部としてのエチレンオキシド群と、疎水部としてのプロピレンオキシドおよび／またはブチレンオキシドからなる群とを含むブロック共重合体を温度感応性吸水剤（ドロー溶質）として用いることが提案されている。

[0005] 特許文献2では、ポリエチレンイミンに、炭素数2～10のアルキレンオキシドが付加重合されてなる付加重合体を含む、正浸透膜法用ドロー溶質が提案されている。

[0006] 今後、正浸透膜法の様々な技術への応用範囲を広げる点からは、プロセスに応じた最適なドロー溶液を選択することができるよう、ドロー溶質のバリ

エーションを増やすことが望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第6172385号公報

特許文献2：特許第7162308号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

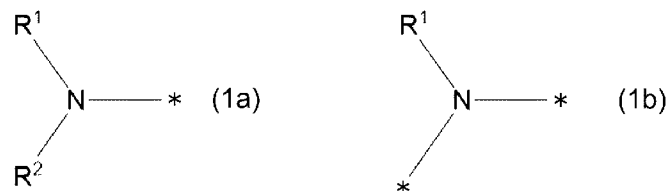
[0008] 本発明の課題は、正浸透膜法に好適に用いることができる新規なドロー溶質、このようなドロー溶質を含むドロー溶液、このようなドロー溶液を用いた水処理方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] [1] 本発明の実施形態によるドロー溶質は、アミン化合物に由来する構造と、炭素数2～20のアルキレンオキサイドに由来するオキシアルキレン構造およびグリシジルエーテル化合物に由来する置換オキシエチレン構造からなる群から選択される少なくとも1種の構造を有する重合体を含む。

[2] 上記[1]に記載のドロー溶質において、上記アミン化合物に由来する構造が、一般式(1a)または一般式(1b)で表されるものであってもよい。

[化1]

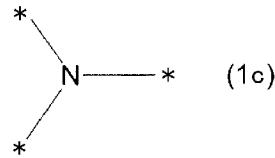


ただし、一般式(1a)、(1b)において、R¹、R²は、有機基であり、ヘテロ原子を含んでもよく、一般式(1a)におけるR¹、R²は、環構造を形成していてもよい。さらに、一般式(1a)、(1b)において、「N—*」の表記は、窒素原子から伸びる結合の末端までの構造を意味する

。

[3] 上記 [1] に記載のドロ-溶質において、上記アミン化合物に由来する構造が、一般式 (1c) で表されるものであってもよい。

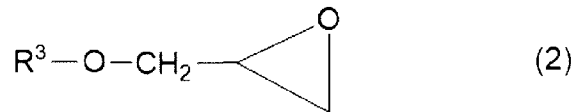
[化2]



ただし、一般式 (1c) において、「N-*」の表記は、窒素原子から伸びる結合の末端までの構造を意味する。

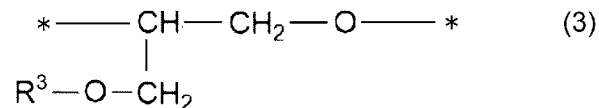
[4] 上記 [1] から [3] までのいずれかに記載のドロ-溶質において、上記グリシジルエーテル化合物が、一般式 (2) で表され、上記グリシジルエーテル化合物に由来する置換オキシエチレン構造が、一般式 (3) で表されるものであってもよい。

[化3]



ただし、一般式 (2) において、 R^3 は、有機基であり、ヘテロ原子を含んでいてもよい。

[化4]



ただし、一般式 (3) において、 R^3 は、有機基であり、ヘテロ原子を含んでいてもよい。さらに、一般式 (3) において、「C-*」の表記は、炭素原子から伸びる結合の末端までの構造を意味し、「O-*」の表記は、酸素

原子から伸びる結合の末端までの構造を意味する。

[5] 上記 [1] から [4] までのいずれかに記載のドロース溶質は、25℃における粘度が500 mPa・s以下であってもよい。

[6] 本発明の実施形態によるドロース溶液は、上記 [1] から [5] までのいずれかに記載のドロース溶質を含む。

[7] 本発明の実施形態による水処理方法は、上記 [6] に記載のドロース溶液を用いる。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、正浸透膜法に好適に用いることができる新規なドロース溶質、このようなドロース溶質を含むドロース溶液、このようなドロース溶液を用いた水処理方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の好ましい実施形態を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0012] 《ドロース溶質》

本発明の実施形態によるドロース溶質は、アミン化合物に由来する構造と、炭素数2～20のアルキレンオキサイドに由来するオキシアルキレン構造およびグリシジルエーテル化合物に由来する置換オキシエチレン構造からなる群から選択される少なくとも1種の構造を有する重合体を含む。重合体は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0013] 本発明の実施形態によるドロース溶質中の重合体の含有割合は、好ましくは50質量%～100質量%であり、より好ましくは70質量%～100質量%であり、さらに好ましくは90質量%～100質量%であり、特に好ましくは95質量%～100質量%であり、最も好ましくは100質量%である。

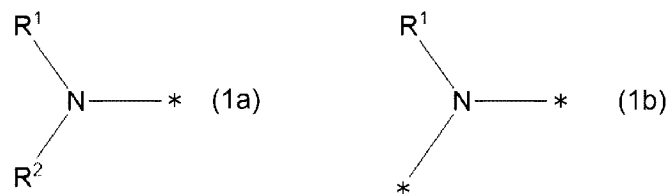
[0014] 本発明の実施形態によるドロース溶質は、重合体以外に、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な成分を含んでもよい。

[0015] 本発明の実施形態によるドロース溶質中の重合体の数平均分子量 M_n として

は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な数平均分子量Mnを採用し得る。本発明の効果をより発現させ得る点で、本発明の実施形態によるドロー溶質中の重合体の数平均分子量Mnは、好ましくは100~5000であり、より好ましくは200~3000であり、さらに好ましくは300~2000であり、特に好ましくは400~1500であり、最も好ましくは500~1000である。

[0016] アミン化合物に由来する構造の一つの好ましい実施形態は、一般式(1a)または一般式(1b)で表される。

[化5]



[0017] 一般式(1a)、(1b)において、R¹、R²は、有機基であり、ヘテロ原子を含んでいてもよく、一般式(1a)におけるR¹、R²は、環構造を形成していてもよい。ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子などが挙げられる。R¹、R²は、同一であってもよいし、異なってもよい。

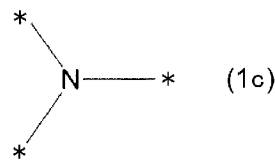
[0018] R¹、R²としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ペンタデシル基、セチル基、ラウリル基、ステアリル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンタン基等のアルキル基；フェニル基、ベンジル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、1,1-ジメチル-2-フェニルエチル基、3,4-ジメチルベンジル基等のアリール基；が挙げられる。

[0019] 一般式(1a)、(1b)において、「N-*」の表記は、窒素原子から伸びる結合の末端までの構造を意味する。したがって、*は、任意の適切な

基となり得るが、代表的には、炭素数 2～20 のアルキレンオキサイドに由来するオキシアルキレン構造およびグリシジルエーテル化合物に由来する置換オキシエチレン構造からなる群から選択される少なくとも 1 種の構造を有する基となる。

[0020] アミン化合物に由来する構造の別の一つの好ましい実施形態は、一般式 (1c) で表される。

[化6]

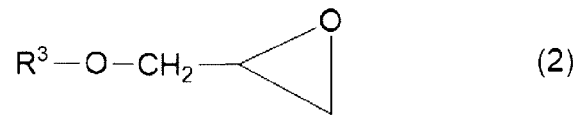


[0021] 一般式 (1c) において、「N—*」の表記は、窒素原子から伸びる結合の末端までの構造を意味する。したがって、*は、任意の適切な基となり得るが、一般式 (1a)、(1b) と同様、代表的には、炭素数 2～20 のアルキレンオキサイドに由来するオキシアルキレン構造およびグリシジルエーテル化合物に由来する置換オキシエチレン構造からなる群から選択される少なくとも 1 種の構造を有する基となる。

[0022] 炭素数 2～20 のアルキレンオキサイドに由来するオキシアルキレン構造としては、炭素数 2～20 のアルキレンオキサイドが、アミン化合物に付加して形成される構造であり、炭素数 2～20 のオキシアルキレン構造であり、好ましくは炭素数 2～10 のオキシアルキレン構造であり、より好ましくは、炭素数 2～8 のオキシアルキレン構造であり、さらに好ましくは、炭素数 2～6 のオキシアルキレン構造であり、特に好ましくは、炭素数 2～4 のオキシアルキレン構造である。このようなオキシアルキレン構造の代表例としては、例えば、オキシエチレン構造、オキシプロピレン構造、オキシブチレン構造が挙げられる。

[0023] グリシジルエーテル化合物は、好ましくは、一般式 (2) で表される。

[化7]

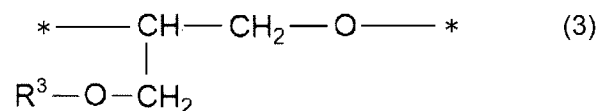


[0024] 一般式(2)において、 R^3 は、有機基であり、ヘテロ原子を含んでいてもよい。ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子などが挙げられる。

[0025] R^3 としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ペンタデシル基、セチル基、ラウリル基、ステアリル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンタン基等のアルキル基；フェニル基、ベンジル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、1,1-ジメチル-2-フェニルエチル基、3,4-ジメチルベンジル基等のアリール基；が挙げられる。

[0026] グリシジルエーテル化合物に由来する置換オキシエチレン構造は、好ましくは、一般式(3)で表される。

[化8]



[0027] 一般式(3)において、 R^3 は、一般式(2)における R^3 と同じである。

[0028] 一般式(3)において、「C-*」の表記は、炭素原子から伸びる結合の末端までの構造を意味し、「O-*」の表記は、酸素原子から伸びる結合の末端までの構造を意味する。

[0029] 本発明の実施形態によるドロ-溶質に含まれる重合体の具体的な実施形態としては、

(実施形態1の重合体) アミン化合物に炭素数2~20のアルキレンオキサイドが付加された構造を有する実施形態、

(実施形態2の重合体) アミン化合物にグリシジルエーテル化合物が付加された構造を有する実施形態、

(実施形態3の重合体) アミン化合物に、炭素数2~20のアルキレンオキサイドおよびグリシジルエーテル化合物の両方が付加された構造を有する実施形態、

が挙げられる。

[0030] 実施形態1の重合体は、アミン化合物におけるアミノ基の窒素原子に、炭素数2~20のアルキレンオキサイドに由来するオキシアルキレン構造が、単独配列(1種のアルキレンオキサイドを使用する場合)、ブロック配列またはランダム配列(2種以上のアルキレンオキサイドを使用する場合)によって繰り返して結合した構造を有する。なお、実施形態1の重合体は、上記のような構造を有していればよく、その製造方法は特に限定されない。

[0031] 実施形態1の重合体におけるオキシアルキレン構造の繰り返し数(平均付加モル数)は、本発明の効果をより発現させ得る点で、アミン化合物に含まれる窒素原子1モルに対して、好ましくは1モル~200モルであり、より好ましくは5モル~100モルであり、さらに好ましくは5モル~80モルであり、さらに好ましくは5モル~70モルであり、さらに好ましくは5モル~60モルであり、さらに好ましくは10モル~50モルであり、特に好ましくは10モル~40モルであり、最も好ましくは10モル~30モルである。

[0032] 実施形態2の重合体においては、アミン化合物におけるアミノ基の窒素原子に、グリシジルエーテル化合物に由来する置換オキシエチレン構造が、単独配列(1種のグリシジルエーテル化合物を使用する場合)、ブロック配列またはランダム配列(2種以上のグリシジルエーテル化合物を使用する場合)によって結合した構造を有する。なお、実施形態2の重合体は、上記のような構造を有していればよく、その製造方法は特に限定されない。

- [0033] 実施形態2の重合体における置換オキシエチレン構造の繰り返し数（平均付加モル数）は、本発明の効果をより発現させ得る点で、アミン化合物に含まれる窒素原子1モルに対して、好ましくは1モル～100モルである。
- [0034] 実施形態3の重合体においては、アミン化合物におけるアミノ基の窒素原子に、炭素数2～20のアルキレンオキサイドに由来するオキシアルキレン構造およびグリシジルエーテル化合物に由来する置換オキシエチレン構造の両方が、ブロック配列またはランダム配列によって結合した構造を有する。炭素数2～20のアルキレンオキサイドに由来するオキシアルキレン構造部分については、単独配列（1種のアルキレンオキサイドを使用する場合）、ブロック配列またはランダム配列（2種以上のアルキレンオキサイドを使用する場合）によって結合した構造を有する。グリシジルエーテル化合物に由来する置換オキシエチレン構造については、単独配列（1種のグリシジルエーテル化合物を使用する場合）、ブロック配列またはランダム配列（2種以上のグリシジルエーテル化合物を使用する場合）によって結合した構造を有する。なお、実施形態3の重合体は、上記のような構造を有していればよく、その製造方法は特に限定されない。
- [0035] 実施形態3の重合体における、炭素数2～20のアルキレンオキサイドに由来するオキシアルキレン構造の繰り返し数（平均付加モル数）は、本発明の効果をより発現させ得る点で、アミン化合物に含まれる窒素原子1モルに対して、好ましくは1モル～200モルであり、より好ましくは3モル～100モルであり、さらに好ましくは5モル～80モルであり、特に好ましくは5モル～60モルであり、最も好ましくは5モル～40モルである。
- [0036] 実施形態3の重合体における、グリシジルエーテル化合物に由来する置換オキシエチレン構造の繰り返し数（平均付加モル数）は、本発明の効果をより発現させ得る点で、アミン化合物に含まれる窒素原子1モルに対して、好ましくは1モル～100モルであり、より好ましくは1モル～50モルであり、さらに好ましくは1モル～30モルであり、特に好ましくは1モル～20モルであり、最も好ましくは1モル～10モルである。

- [0037] 本発明の実施形態によるドロー溶質に含まれる重合体は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な方法で得ることができる。代表的には、本発明の実施形態によるドロー溶質に含まれる重合体は、アミン化合物に、炭素数2～20のアルキレンオキサイドおよびグリシジルエーテル化合物からなる群から選択される少なくとも1種を付加して得られる。
- [0038] アミン化合物としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なアミン化合物を採用し得る。アミン化合物は、1種のみであってもよい、2種以上であってもよい、もよい。
- [0039] アミン化合物としては、例えば、アルカノールアミン、脂肪族アミン、芳香族アミン、複素環アミン等が挙げられる。
- [0040] アルカノールアミンとしては、例えば、2-アミノエタノール、2-メチルアミノエタノール、2-エチルアミノエタノール、2-ブチルアミノエタノール、2-(ヒドロキシメチルアミノ)エタノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-[(3-アミノプロピル)アミノ]エタノール、1-フェニル-2-アミノエタノール、1-フェニル-2-(N-メチルアミノ)エタノール、1-フェニル-2-(N-エチルアミノ)エタノール、1-(3-ヒドロキシフェニル)-2-アミノエタノール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-アミノエタノール、1-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-2-アミノエタノール、1-(3-ヒドロキシフェニル)-2-(N-メチルアミノ)エタノール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(N-メチルアミノ)エタノール、1-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-2-(N-メチルアミノ)エタノール、N-(2-ヒドロキシエチルアミノ)エチレンジアミン、2-(2-ヒドロキシプロピルアミノ)エチルアミン、2-(3-ヒドロキシプロピルアミノ)エチルアミン、ジエタノールアミン、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-2-フェニルプロパノール、1,3-ジアミノ-2-プロパノール、4-アミノブタノール、4-メチルア

ミノブタノール、2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、2-ジブチルアミノエタノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、3-ジプロピルアミノ-1-プロパノール、3-ジブチルアミノ-1-プロパノール、2-ジメチルアミノ-2-メチルプロパノール、3-ジメチルアミノ-1-ブタノール、4-ジブチルアミノ-1-ブタノール、5-ジエチルアミノ-2-ペンタノール等のモノアルカノールアミン；2-アミノ-1, 3-プロパンジオール、3-アミノ-1, 2-プロパンジオール、2-アミノ-1-フェニル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-(ヒドロキシメチル)-1, 3-プロパンジオール、1-デオキシ-1-(メチルアミノ)-D-グルシトール、ジイソプロパノールアミン、N-メチル-ジエタノールアミン、N-エチル-ジエタノールアミン、N-イソブチル-ジエタノールアミン、3-ジメチルアミノ-1, 2-プロパンジオール、3-ジエチルアミノ-1, 2-プロパンジオール、3-ジプロピルアミノ-1, 2-プロパンジオール等のジアルカノールアミン；トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のトリアルカノールアミン；が挙げられる。

[0041] 脂肪族アミンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、2-ペンチルアミン、3-ペンチルアミン、ネオペンチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、1-アダマンタンアミン等の脂肪族第1級アミン；ジメチルアミン、エチルメチルアミン、ジエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルイソプロピルアミン、エチルプロピルアミン、エチルイソプロピルアミン、ブチルメチルアミン、メチルt-ブチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、エチルt-ブチルアミン、N-エチル-1, 2-ジメチルプロピル

アミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ（*t*-ブチル）アミン、エチルヘキシルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジ（2-エチルヘキシル）アミン、ジオクチルアミン、ジデシルアミン、ジラウリルアミン、ジセチルアミン、ジステアリルアミン、メチルステアリルアミン、エチルステアリルアミン、ブチルステアリルアミン、メチルシクロヘキシルアミン、エチルシクロヘキシルアミン、*N*-*t*-ブチルシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジ（2-メチルシクロヘキシル）アミン等の脂肪族第2級アミン；*N*, *N*'-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 3-ペンタンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、(*N*, *N*'-ジ（2-アミノエチル）エチレンジアミン）等の脂肪族ポリアミン；が挙げられる。

[0042] 芳香族アミンとしては、例えば、ベンジルアミン、フェニルプロピルアミン、フェニルブチルアミン、1, 1-ジメチル-2-フェニルエチルアミン、3, 4-ジメチルベンジルアミン、アニリン、メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、イソプロピルアニリン、ブチルアニリン、ラウリルアニリン、ステアリルアニリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、メチルベンジルアミン、4, 4'-メチレンジアニリン、ナフチルアミン、トリメチルアニリン、4-メチルフェネチルアミン等の芳香族第1級アミン；メチルベンジルアミン、エチルベンジルアミン、*t*-ブチルベンジルアミン、ジフェニルアミン、ジベンジルアミン等の芳香族第2級アミン；*N*-ベンジル-1, 3-プロパンジアミン、2, 4, 6-トリメチル-1, 3-フェニレンジアミン、4-アミノベンジルアミン等の芳香族ポリアミン；が挙げられる。

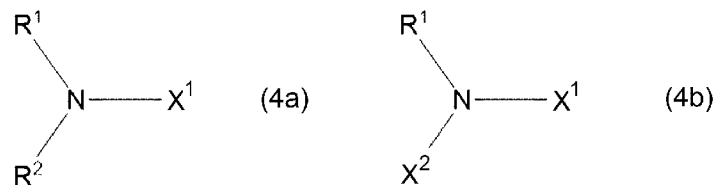
[0043] 複素環アミンとしては、例えば、アジリジン、アゼチジン、ピロリジン、2-メチルピロリジン、ピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、2, 4-ジメチルピペリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ピペラジン、*N*-メチルピペラジン、*N*-エチルピペ

ラジン、N-イソブチルピペラジン、N-シクロヘキシルピペラジン、N-シクロペンチルピペラジン、N-フェニルピペラジン、1-(2-ピリジル)ピペラジン、1-(4-ピリジル)ピペラジン、1-(2-ピリミジル)ピペラジン、モルホリン、ピロール、2-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、3,4-ジメチルピロール、ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、イミダゾール、3-メチルインドール、2-フェニルインドールが挙げられる。

[0044] アミン化合物としては、好ましくは、炭素数2~20のアルキレンオキサイドおよびグリシジルエーテル化合物からなる群から選択される少なくとも1種が付加し得るアミノ化合物である。

[0045] アミン化合物の一つの好ましい実施形態は、一般式(4a)または一般式(4b)で表される。アミン化合物として一般式(4a)で表されるアミン化合物を採用すると、本発明の実施形態によるドロー溶質に含まれる重合体は、代表的には、一般式(1a)で表されるアミン化合物に由来する構造を有する。アミン化合物として一般式(4b)で表されるアミン化合物を採用すると、本発明の実施形態によるドロー溶質に含まれる重合体は、代表的には、一般式(1b)で表されるアミン化合物に由来する構造を有する。

[化9]



[0046] 一般式(4a)、(4b)において、R¹、R²は、有機基であり、ヘテロ原子を含んでいてもよく、一般式(1a)におけるR¹、R²は、環構造を形成していてもよい。ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子などが挙げられる。R¹、R²は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0047] 一般式(4a)、(4b)において、X¹、X²は、水素原子または-R⁴-

OHであり、 X^1 、 X^2 は、同一であってもよいし、異なってもよい。

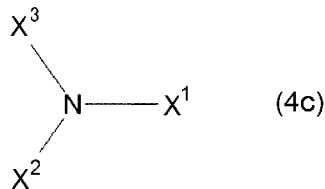
[0048] 一般式(4a)、(4b)において、 R^4 は、炭素数2~20のアルキレン基である。 R^4 は、本発明の効果をより発現させ得る点で、炭素数2~10のアルキレン基であり、より好ましくは、炭素数2~8のアルキレン基であり、さらに好ましくは、炭素数2~6のアルキレン基であり、特に好ましくは、炭素数2~4のアルキレン基である。 R^4 の具体例としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が挙げられる。

[0049] 一般式(4a)で表されるアミン化合物としては、好ましくは、モノアルカノールアミン、脂肪族第2級アミン、芳香族第2級アミンが挙げられる。これらの例示としては、前述したものが挙げられる。

[0050] 一般式(4b)で表されるアミン化合物としては、好ましくは、ジアルカノールアミン、脂肪族第1級アミン、芳香族第1級アミンが挙げられる。これらの例示としては、前述したものが挙げられる。

[0051] アミン化合物の別の一つの好ましい実施形態は、一般式(4c)で表される。アミン化合物として一般式(4c)で表されるアミン化合物を採用すると、本発明の実施形態によるドロー溶質に含まれる重合体は、代表的には、一般式(1c)で表されるアミン化合物に由来する構造を有する。

[化10]



[0052] 一般式(4c)において、 X^1 、 X^2 、 X^3 は、水素原子または $-R^4-OH$ であり、 X^1 、 X^2 、 X^3 は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0053] 一般式(4c)において、 R^4 は、炭素数2~20のアルキレン基である。 R^4 は、本発明の効果をより発現させ得る点で、炭素数2~10のアルキレン基であり、より好ましくは、炭素数2~8のアルキレン基であり、さらに好ましくは、炭素数2~6のアルキレン基であり、特に好ましくは、炭素数2

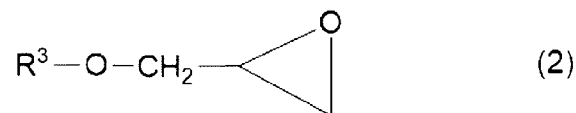
～4のアルキレン基である。R⁴の具体例としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が挙げられる。

[0054] 一般式(4c)で表されるアミン化合物としては、好ましくは、トリアルカノールアミンが挙げられる。これらの例示としては、前述したものが挙げられる。

[0055] 炭素数2～20のアルキレンオキサイドとしては、炭素数2～20の範囲内であれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なアルキレンオキサイドを採用し得る。炭素数2～20のアルキレンオキサイドは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。本発明の効果をより発現させ得る点で、このような炭素数2～20のアルキレンオキサイドとしては、好ましくは、炭素数2～10のアルキレンオキサイドであり、より好ましくは、炭素数2～8のアルキレンオキサイドであり、さらに好ましくは、炭素数2～6のアルキレンオキサイドであり、特に好ましくは、炭素数2～4のアルキレンオキサイドである。炭素数2～20のアルキレンオキサイドの代表的な例としては、例えば、エチレンオキサイド(EO)、プロピレンオキサイド(PO)、ブチレンオキサイド(BO)が挙げられる。

[0056] グリシジルエーテル化合物は、前述の通り、好ましくは、一般式(2)で表される。

[0057] [化11]



[0058] 一般式(2)において、R³は、有機基であり、ヘテロ原子を含んでいてもよい。ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子などが挙げられる。

[0059] R³としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基

、ペンタデシル基、セチル基、ラウリル基、ステアリル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンタン基等のアルキル基；フェニル基、ベンジル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、1,1-ジメチル-2-フェニルエチル基、3,4-ジメチルベンジル基等のアリール基；が挙げられる。

[0060] アミン化合物に、炭素数2～20のアルキレンオキサイドおよびグリシジルエーテル化合物からなる群から選択される少なくとも1種を付加させる反応の条件としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な条件を採用し得る。このような条件としては、例えば、アミン化合物と、炭素数2～20のアルキレンオキサイドおよびグリシジルエーテル化合物からなる群から選択される少なくとも1種を、そのまま、あるいは必要に応じて溶剤により希釈して、加熱して付加させることができる。

[0061] 加熱温度は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な温度を採用し得る。このような加熱温度としては、好ましくは0℃～200℃であり、より好ましくは20℃～180℃であり、さらに好ましくは50℃～150℃である。

[0062] 付加反応の際には、触媒を用いてもよい。触媒としては、例えば、水酸化カリウム(KOH)、水酸化ナトリウム(NaOH)のようなアルカリ触媒が挙げられる。触媒を用いる場合、例えば、アミン化合物に触媒を加え、その後、炭素数2～20のアルキレンオキサイドおよびグリシジルエーテル化合物からなる群から選択される少なくとも1種を反応系中にフィードすることにより行うことができる。用いる触媒の量は、アミン化合物に対して、好ましくは0質量%～5.0質量%であり、より好ましくは0.1質量%～3.0質量%である。

[0063] フィードの方法としては、本発明の効果を損なわない範囲で、目的に応じて、任意の適切な方法を採用し得る。

[0064] 実施形態1の重合体を得る場合であって、2種以上のアルキレンオキサイドをブロック付加重合させる場合には、それぞれのアルキレンオキサイドを

順にフィード（逐次フィード）することが好ましい。実施形態1の重合体を得る場合であって、2種以上のアルキレンオキサイドをランダム付加重合させる場合には、これらを混合した後にフィードすることが好ましい。

[0065] 実施形態2の重合体を得る場合であって、2種以上のグリシジルエーテル化合物をブロック付加重合させる場合には、それぞれのグリシジルエーテル化合物を順にフィード（逐次フィード）することが好ましい。実施形態2の重合体を得る場合であって、2種以上のグリシジルエーテル化合物をランダム付加重合させる場合には、これらを混合した後にフィードすることが好ましい。

[0066] 実施形態3の重合体を得る場合であって、アルキレンオキサイドとグリシジルエーテル化合物をブロック付加重合させる場合には、それぞれを順にフィード（逐次フィード）することが好ましい。実施形態3の重合体を得る場合であって、アルキレンオキサイドとグリシジルエーテル化合物をランダム付加重合させる場合には、これらを混合した後にフィードすることが好ましい。なお、実施形態3において、2種以上のアルキレンオキサイドを用いる場合は、実施形態1の重合体を得るためのフィード方法を組み合わせればよく、2種以上のグリシジルエーテル化合物を用いる場合は、実施形態2の重合体を得るためのフィード方法を組み合わせればよい。

[0067] 炭素数2～20のアルキレンオキサイドおよびグリシジルエーテル化合物からなる群から選択される少なくとも1種をフィード後、十分に反応するまで、所定時間熟成することで、より反応率を高めることができる。このような熟成時間は、好ましくは0.1時間～10時間であり、より好ましくは1時間～5時間である。

[0068] 付加反応後は、酢酸、乳酸、リン酸等の酸を加えて中和してもよい。酸の量は、アミン化合物に対して、好ましくは0質量%～10.0質量%であり、より好ましくは0質量%～5.0質量%である。また、不純物を除去する工程を行ってもよい。このような除去の方法としては、例えば、遠心分離、ろ過、蒸発、蒸留等が挙げられる。また、減圧下、好ましくは60℃～20

0℃、より好ましくは80℃～150℃にすることで、軽質不純物の除去を行なうこともできる。残存する軽質不純物（アルキレンオキサイドやグリシジルエーテル化合物など）の濃度は、好ましくは0質量%～2質量%であり、より好ましくは0質量%～1質量%である。

[0069] ドロー溶質は、窒素雰囲気下で保管することが好ましく、安定性向上のために、酸化防止剤を添加してもよい。酸化防止剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な酸化防止剤を採用し得る。このような酸化防止剤の中でも、ドロー溶質への添加のために好適な酸化防止剤としては、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール等のフェノール性OH含有化合物；アスコルビン酸、その誘導体等のアスコルビン酸類；トコフェロール、トコトリエノール等のトコフェロール類；エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム等のエリソルビン酸類；4, 4'-ビス(α, α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、4-イソプロピルアミノジフェニルアミン、4-[(4-メチル-2-ペンチル)アミノ]ジフェニルアミン等のジフェニルアミン系化合物；N, N'-ジ-sec-ブチル-1, 4-フェニレンジアミン、N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-2-ナフチル-1, 4-フェニレンジアミン等のフェニレンジアミン系化合物；N-フェニル-1-ナフチルアミン等の芳香族2級アミン系化合物；6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン等のアミン-ケトン系化合物；などが挙げられる。酸化防止剤の添加量は、ドロー溶質全体量に対して、好ましくは0ppm～10000ppmであり、より好ましくは100ppm～1000ppmであり、さらに好ましくは100ppm～500ppmである。

[0070] 本発明の実施形態によるドロー溶質は、25℃における粘度が、好ましくは500mPa・s以下であり、より好ましくは400mPa・s以下であり、さらに好ましくは300mPa・s以下であり、さらに好ましくは280mPa・s以下であり、特に好ましくは260mPa・s以下であり、最も好ましくは240mPa・s以下である。上記粘度の下限は、小さければ

小さいほどよいが、現実的には、例えば、 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上である。

[0071] <<ドロース溶液>>

本発明の実施形態によるドロース溶液は、本発明の実施形態によるドロース溶質を含む。ドロース溶質の含有量は、ドロース溶液全量に対して、好ましくは20質量%~100質量%であり、より好ましくは50質量%~100質量%であり、さらに好ましくは75質量%~100質量%である。

[0072] 本発明の実施形態によるドロース溶液は、溶媒を含んでいてもよい。溶媒は、ドロース溶液を用いる正浸透膜法の条件等に応じて適宜選択すればよい。溶媒としては、好ましくは、水、メタノール、エタノールからなる群から選択される少なくとも1種を用いることができる。溶媒としては、処理の対象となる溶液（供給液という場合もある）と同じ溶媒を含むことがより好ましい。

[0073] 溶媒の含有量は、ドロース溶液全量に対して、好ましくは0質量%~80質量%である。

[0074] 本発明の実施形態によるドロース溶液は、本発明の実施形態によるドロース溶質以外のドロース溶質（その他のドロース溶質）を含んでいてもよい。しかしながら、その他のドロース溶質の含有量は、ドロース溶液中のドロース溶質全量に対して20質量%以下であることが好ましい。

[0075] したがって、本発明の実施形態によるドロース溶液は、本発明の実施形態によるドロース溶質、任意の溶媒、および、任意のその他のドロース溶質から構成されることが好ましく、本発明の実施形態によるドロース溶質および任意の溶媒から構成されることがより好ましい。

[0076] 本発明の実施形態によるドロース溶液は、曇点（下限臨界溶液温度）を有することが好ましい。曇点とは、透明または半透明な液体を温度変化させることにより相分離が起き、その結果不透明になる温度のことを意味する。曇点を有するドロース溶液は加熱することによりドロース溶質と溶媒とを相分離させることができる。

[0077] ドロース溶液の曇点は、代表的には、本発明の実施形態によるドロース溶質の

構成、例えば、アミン化合物の種類、炭素数2～20のアルキレンオキサイドに由来するオキシアルキレン構造の種類やその含有割合、グリシジルエーテル化合物に由来する置換オキシエチレン構造の種類やその含有割合などを変更することにより、適宜調整し得る。したがって、用途に合わせて適切な曇点のドロー溶液を選択することができる。例えば、工場の低温排熱を利用した水処理に正浸透膜法を適用する際には、正浸透膜処理を行う室温前後の温度ではドロー溶液が相分離せず、且つ工場の低温排熱程度の温度でドロー溶液が相分離することが好ましい。このような用途で用いられるドロー溶液の好適な曇点は、ドロー溶液におけるドロー溶質の濃度により変動し、例えば、ドロー溶質を50質量%水溶液とした場合の曇点が20℃～90℃であることが好ましく、30℃～90℃であることがより好ましい。

[0078] ‹‹水処理方法››

正浸透膜法では、供給液とドロー溶液とを半透膜を介して接触させ、浸透圧の低い供給液側から浸透圧の高いドロー溶液に溶媒が移動する。溶媒の移動に伴い、ドロー溶液の濃度は徐々に低下する。このため、正浸透膜法を継続して行うためには、ドロー溶液に含まれるドロー溶質と溶媒とを分離する必要がある。曇点を有するドロー溶液によれば、加熱によりドロー溶質と溶媒とを相分離させることができる。

[0079] このような曇点を有するドロー溶液を用いた正浸透膜法では、例えば、以下の処理を繰り返すことにより、正浸透膜法を継続して行うことができる。

- ・半透膜の一方の側に供給液、他方の側にドロー溶液を、それぞれ半透膜と接触するように配置して供給液側から半透膜を通してドロー溶液側へ溶媒を移動させる。

- ・濃度の低下したドロー溶液を取り出して加熱し、ドロー溶質と溶媒とを相分離させる。

- ・相分離させたドロー溶質を再び上記他方の側に循環させる。

- ・相分離させた溶媒を、例えばナノろ過膜（NF膜）を用いて、さらに精製して、目的の処理物（精製水等）を得る。

[0080] 正浸透膜法を行う温度としては、任意の適切な温度を設定し得る。このような温度としては、通常、室温前後であり、例えば、5℃～40℃が好ましい。

[0081] 正浸透膜法に用いる半透膜 (Membrane) としては、任意の適切な半透膜を採用し得る。このような半透膜は、膜としての強度を維持するために、膜の選択透過性を決定する緻密な活性層 (Active layer) と多孔質の支持層 (Support layer) とを組み合わせ用いることが好ましい。活性層よりも支持層の方が汚れを吸着しやすいため、膜汚れ低減の観点から、一般的には、半透膜の活性層は供給液側に設けることが好ましい。

実施例

[0082] 以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明は、それらに何ら制限されるものではない。なお、以下の説明において、「部」および「%」は、特に明記のない限り、質量基準である。

[0083] <曇点評価>

得られたドロー溶質を50質量%含む水溶液を調製し、スクリーバイアルに封入した。これを97℃のオーブンに1時間静置して分層させた後に、内温を測定しながら冷却し、目視で均一な一層となった際の温度を曇点とした。

[0084] <相分離性評価>

得られたドロー溶質を50質量%含む水溶液を調製し、スクリーバイアルに封入した。これを70℃または85℃のオーブンに一晩静置し、十分平衡に至らしめた後、上相約1g、下相約1gを3点ずつ採取し、それぞれアルミカップに載せた。97℃のオーブンにアルミカップを2時間静置して乾燥させ、乾燥前後の質量差から上相・下相のドロー溶質の濃度を算出した。なお、ドロー溶質の濃度が高い相が重合体 (ドロー溶質) リッチ相となる。

[0085] <浸透圧評価>

得られたドロ-溶質の40質量%、50質量%、60質量%含む水溶液を調製し、それぞれ約1 mLを専用のサンプルカップに採取し、水分活性測定装置 (AquaLab Series 4 TDL) を用いて、25°Cにおける水分活性を測定した。3~5回測定を行い、その平均値を水分活性測定値とした。得られた水分活性測定値を用い、下記の計算式および単位換算により、浸透圧 (bar) を算出した。

$$\text{浸透圧 (bar)} = (1 - [\text{水分活性測定値}] / 18.015) \times 10 \times 8.31 \times (273.15 + [\text{測定温度}])$$

[0086] <水運搬能評価>

水運搬能を下記式により算出した。

$$\begin{aligned} \text{水運搬能} &= \langle \text{通水質量} \rangle / \langle \text{重合体質量} \rangle \times 100 \\ &= (\langle \text{通水後質量} \rangle - \langle \text{初期質量} \rangle) / \langle \text{重合体質量} \rangle \times 100 \\ &= (\langle \text{通水後質量} \rangle - \langle \text{通水後重合体濃度} \rangle / \langle \text{初期重合体濃度} \rangle \times \langle \text{通水後質量} \rangle) / (\langle \text{通水後質量} \rangle \times \langle \text{通水後重合体濃度} \rangle) \times 100 \\ &= (\langle \text{初期重合体濃度} \rangle - \langle \text{通水後重合体濃度} \rangle) / (\langle \text{初期重合体濃度} \rangle \times \langle \text{通水後重合体濃度} \rangle) \times 10000 \end{aligned}$$

式中、「初期重合体濃度」は、相分離性評価における重合体リッチ相の濃度を示し、「通水後重合体濃度」は、浸透圧が48 barとなる際の重合体濃度であり、浸透圧評価で測定された重合体濃度における浸透圧 (ただし0質量%の浸透圧は0 barとする) の相関式から逆算することにより算出した。

[0087] <粘度の評価>

ドロ-溶質の粘度は、E型粘度計 (TVE-25 L、東機産業社製) を用いて、25°C、回転数2.0 rpmまたは2.5 rpmまたは4.0 rpm、コーンプレートの種類1° × R24にて測定した。

[0088] [実施例1]

1 Lオートクレーブに、ジブチルアミノエタノール: 132.5 g、48% KOH水溶液: 7.73 gを室温にて仕込んだ後、窒素ガスを20 mL/m

inでバブリングしながら絶対圧が10kPaとなるまで減圧した。その後、125℃まで昇温し、5時間攪拌した。0.15MPaまで昇圧した後にバブリングを停止し、エチレンオキサイド（以下、EOと称することがある）：370.4gを2時間かけて圧入し、その後2時間熟成を行った。

得られた中間体のうち180.0gをガラス製セパラブルフラスコに室温にて仕込んだ後、気相部分を窒素ガスで置換し、100℃まで昇温した後に、フェニルグリシジルエーテル（以下、PhGEと称することがある）：41.1gを3時間掛けて滴下投入し、3時間熟成した。

60℃まで降温した後に50%乳酸を4.5g投入し、ドロージ溶質（1）を得た。

ドロージ溶質（1）は、ジブチルアミンにEOとPhGEが付加した構造を有し、EOとPhGEはブロック配列であり、ジブチルアミノエタノール：1モルに対するEOの付加モル数は12、ジブチルアミノエタノール：1モルに対するPhGEの付加モル数は1であり、数平均分子量Mnは800であった。

結果を表1に示した。

[0089] [実施例2]

実施例1で得られた中間体のうち180.0gをガラス製セパラブルフラスコに室温にて仕込んだ後、気相部分を窒素ガスで置換し、100℃まで昇温した後に、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル（以下、EHGEと称することがある）：50.7gを3時間掛けて滴下投入し、3時間熟成した。

60℃まで降温した後に50%乳酸を4.5g投入し、ドロージ溶質（2）を得た。

ドロージ溶質（2）は、ジブチルアミンにEOとEHGEが付加した構造を有し、EOとEHGEはブロック配列であり、ジブチルアミノエタノール1モルに対するEOの付加モル数は12、ジブチルアミノエタノール1モルに対するEHGEの付加モル数は1であり、数平均分子量Mnは850であつ

た。

結果を表1に示した。

[0090] [実施例3]

1 Lオートクレーブに、トリエタノールアミン：254.1 g、48% KOH水溶液：3.6 gを室温にて仕込んだ後、窒素ガスを20 mL/minでバブリングしながら絶対圧が10 kPaとなるまで減圧した。その後、125℃まで昇温し、5時間攪拌した。0.2 MPaまで昇圧した後にバブリングを停止し、EO：525.1 gを2時間かけて圧入し、その後2時間熟成を行った。

得られた中間体のうち546 gを1 Lオートクレーブに室温にて仕込んだ後、気相部分を窒素ガスで置換し、125℃まで昇温した後に、ブチレンオキサイド（以下、BOと称することがある）：429.6 gを2時間掛けて滴下投入し、5時間熟成した後、140℃で7時間熟成した。

60℃まで降温した後に50%乳酸を4.0 g投入し、ドロース質（3）を得た。

ドロース質（3）は、トリエチルアミンにEOとBOが付加した構造を有し、EOとBOはブロック配列であり、トリエタノールアミン：1モルに対するEOの付加モル数は10、トリエタノールアミン：1モルに対するBOの付加モル数は5であり、数平均分子量Mnは800であった。

結果を表1に示した。

[0091] [実施例4]

2 Lオートクレーブに、トリエタノールアミン：149.7 g、48% KOH水溶液：1.0 gを室温にて仕込んだ後、窒素ガスを20 mL/minでバブリングしながら絶対圧が10 kPaとなるまで減圧した。その後、125℃まで昇温し、5時間攪拌した。0.2 MPaまで昇圧した後にバブリングを停止し、EO：751.3 gおよびBO：426.8 gを10時間かけて圧入し、その後4時間熟成を行った。

60℃まで降温した後に50%乳酸を0.56 g投入し、ドロース質（4

)を得た。

ドロ-溶質(4)は、トリエチルアミンにEOとBOが付加した構造を有し、EOとBOはランダム配列であり、トリエタノールアミン：1モルに対するEOの付加モル数は20、トリエタノールアミン：1モルに対するBOの付加モル数は6であり、数平均分子量Mnは1300であった。

結果を表1に示した。

[0092] [表1]

	曇点	相分離性		浸透圧				通水後 重合体濃度	水運搬能	粘度
		上相	下相	0%	40%	50%	60%			
	°C	質量%	質量%	bar	bar	bar	bar	質量%	%	mPa·s
実施例1	41.6	8.0	84.0	0.0	55.0	70.5	95.9	34.9	167.5	230
実施例2	41.6	87.3	5.9	0.0	30.1	37.2	57.7	55.3	66.3	120
実施例3	49.5	3.5	80.0	0.0	19.0	29.2	45.4	60.5	40.2	220
実施例4	73.9	5.5	70.9	0.0	27.8	54.2	82.1	47.7	68.8	270

産業上の利用可能性

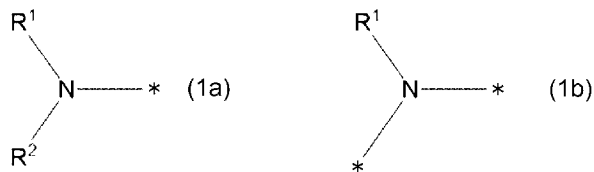
[0093] 本発明の実施形態によるドロ-溶質を含むドロ-溶液は、正浸透膜法を利用する種々の用途に適用することができる。特に、水処理装置や発電装置は、正浸透膜法の利用が期待される用途であり、本発明の実施形態によるドロ-溶質を含むドロ-溶液はこれらの用途に好適に利用可能である。

請求の範囲

[請求項1] アミン化合物に由来する構造と、炭素数2～20のアルキレンオキサイドに由来するオキシアルキレン構造およびグリシジルエーテル化合物に由来する置換オキシエチレン構造からなる群から選択される少なくとも1種の構造を有する重合体を含む、ドロー溶質。

[請求項2] 前記アミン化合物に由来する構造が、一般式(1a)または一般式(1b)で表される、請求項1に記載のドロー溶質。

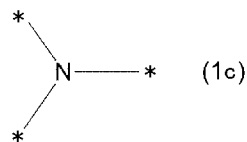
[化1]



ただし、一般式(1a)、(1b)において、 R^1 、 R^2 は、有機基であり、ヘテロ原子を含んでもよく、一般式(1a)における R^1 、 R^2 は、環構造を形成していてもよい。さらに、一般式(1a)、(1b)において、「N-*」の表記は、窒素原子から伸びる結合の末端までの構造を意味する。

[請求項3] 前記アミン化合物に由来する構造が、一般式(1c)で表される、請求項1に記載のドロー溶質。

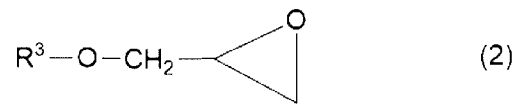
[化2]



ただし、一般式(1c)において、「N-*」の表記は、窒素原子から伸びる結合の末端までの構造を意味する。

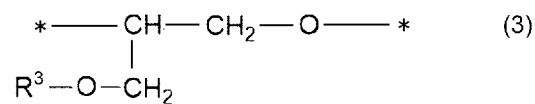
[請求項4] 前記グリシジルエーテル化合物が、一般式(2)で表され、前記グリシジルエーテル化合物に由来する置換オキシエチレン構造が、一般式(3)で表される、請求項1に記載のドロー溶質。

[化3]



ただし、一般式 (2) において、 R^3 は、有機基であり、ヘテロ原子を含んでいてもよい。

[化4]



ただし、一般式 (3) において、 R^3 は、有機基であり、ヘテロ原子を含んでいてもよい。さらに、一般式 (3) において、「 $C - *$ 」の表記は、炭素原子から伸びる結合の末端までの構造を意味し、「 $O - *$ 」の表記は、酸素原子から伸びる結合の末端までの構造を意味する。

[請求項5] 25℃における粘度が500 mPa・s以下である、請求項1に記載のドロ－溶質。

[請求項6] 請求項1から5までのいずれかに記載のドロ－溶質を含む、ドロ－溶液。

[請求項7] 請求項6に記載のドロ－溶液を用いる、水処理方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/005363

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B01D 61/00</i> (2006.01)i; <i>C02F 1/44</i> (2023.01)i; <i>C08G 65/02</i> (2006.01)i; <i>C08G 65/26</i> (2006.01)i FI: B01D61/00 500; C02F1/44 D; C08G65/02; C08G65/26		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01D61/00; C02F1/44; C08G65/02; C08G65/26		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/215624 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 13 October 2022 (2022-10-13) claims, paragraphs [0007], [0013]-[0015], [0035], [0060]	1-7
X	WO 2020/045525 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 05 March 2020 (2020-03-05) claims, paragraphs [0008], [0012], [0041]	1, 5-7
X	US 2018/0078901 A1 (NRGTEK, INC.) 22 March 2018 (2018-03-22) claims, paragraphs [0013]-[0018]	1, 5-7
A	JP 2019-529077 A (TREVI SYSTEMS INC.) 17 October 2019 (2019-10-17) entire text, all drawings	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 April 2024		Date of mailing of the international search report 07 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/005363

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/215624	A1	13 October 2022	EP 4289500 A1 claims, paragraphs [0008], [0014]-[0016], [0039], [0066] CN 117120151 A	

WO	2020/045525	A1	05 March 2020	US 2021/0253450 A1 claims, paragraphs [0008], [0020], [0060] EP 3845296 A1	

US	2018/0078901	A1	22 March 2018	WO 2018/057423 A1 CA 3037695 A1	

JP	2019-529077	A	17 October 2019	US 2019/0224623 A1 entire text, all drawings WO 2018/045393 A2 TW 201916927 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01D 61/00(2006.01)i; C02F 1/44(2023.01)i; C08G 65/02(2006.01)i; C08G 65/26(2006.01)i FI: B01D61/00 500; C02F1/44 D; C08G65/02; C08G65/26		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B01D61/00; C02F1/44; C08G65/02; C08G65/26		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2022/215624 A1 (株式会社日本触媒) 13.10.2022 (2022 - 10 - 13) 請求の範囲, [0007], [0013]-[0015], [0035], [0060]	1-7
X	WO 2020/045525 A1 (株式会社日本触媒) 05.03.2020 (2020 - 03 - 05) 請求の範囲, [0008], [0012], [0041]	1, 5-7
X	US 2018/0078901 A1 (NRGTEK, INC.) 22.03.2018 (2018 - 03 - 22) 特許請求の範囲, [0013]-[0018]	1, 5-7
A	JP 2019-529077 A (トレヴィ システムズ インコーポレイテッド) 17.10.2019 (2019 - 10 - 17) 全文, 全図	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 22.04.2024	国際調査報告の発送日 07.05.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 池田 周士郎 4D 3909 電話番号 03-3581-1101 内線 3421	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/005363

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/215624	A1	13.10.2022	EP	4289500	A1	
				特許請求の範囲, [0008], [0014]-[0016], [0039], [0066]			
				CN	117120151	A	

WO	2020/045525	A1	05.03.2020	US	2021/0253450	A1	
				特許請求の範囲, [0008], [0020], [0060]			
				EP	3845296	A1	

US	2018/0078901	A1	22.03.2018	WO	2018/057423	A1	
				CA	3037695	A1	

JP	2019-529077	A	17.10.2019	US	2019/0224623	A1	
				全文, 全図			
				WO	2018/045393	A2	
				TW	201916927	A	
