

(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
2016年3月31日(31.03.2016)

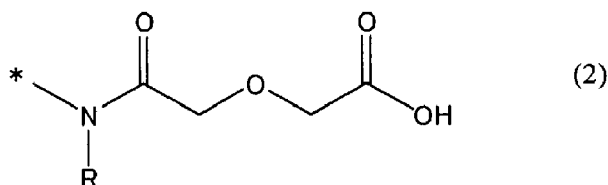


(10) 国際公開番号
WO 2016/047700 A1

- (51) 国際特許分類:
C22B 59/00 (2006.01) B01J 20/34 (2006.01)
B01D 15/00 (2006.01) C22B 3/24 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01) C22B 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/076960
- (22) 国際出願日: 2015年9月24日(24.09.2015)
- (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 2014-194202 2014年9月24日(24.09.2014) JP
- (71) 出願人: 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP). 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 村木 勇三(MURAKI Yuzo); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). ▲樋▼口 浩之(HIGUCHI Hiroyuki); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 西川原 正也(NISHIGAWARA Masaya); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 尾形 剛志(OGATA Tsuyoshi); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP). 成田 弘一(NARITA Koichi); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP). 田中 幹也(TANAKA Mikiya); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所, 外(EIKOH PATENT FIRM, P.C. et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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: RARE EARTH ELEMENT ADSORPTION SEPARATION MATERIAL

(54) 発明の名称: 希土類元素の吸着分離材



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an adsorption separation material enabling selective adsorption of a rare earth element, and exhibiting excellent adsorption and recovery performance using a simplified device and operation. This adsorption separation material selectively recovers a rare earth element dissolved in an aqueous solution, wherein at least one diglycol amide acid-type ligand represented by the following general formula (2) is bonded to a polymer substrate by graft polymerization. (In formula (2): R represents a hydrogen atom, a C1-3 alkyl group, a C1-3 alkylene group, a C1-2 acyl group, or an aldehyde group; and * represents a bond).

(57) 要約: 本発明は、希土類元素を選択的に吸着させることができ、且つ、装置・操作が簡便で吸着回収能に優れた吸着分離材を提供することを目的とする。本発明の吸着分離材は、水溶液中に溶存する希土類元素を選択的に回収するための吸着分離材であって、下記一般式(2)で示されるジグリコールアミド酸型配位子の少なくとも1つが、グラフト重合により、高分子基材に結合している。(式(2)中、Rは水素原子、炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~3のアルキレン基、炭素数1~2のアシル基又はアルデヒド基であり、*は結合手を示す。)



WO 2016/047700 A1

明 細 書

発明の名称：希土類元素の吸着分離材

技術分野

[0001] 本発明は、希土類元素を捕集回収する吸着分離材とその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 希土類元素は、蓄電池や発光ダイオード、磁石などのエレクトロニクス製品の性能向上に必要不可欠な材料であり、広範な工業分野で利用される。希土類元素の供給の現状は、産出国がほぼ限定されていること、価格の安定性を欠くこと、更には、近い将来需要が供給を上回るとも予想されることから、資源的な危機が叫ばれている。そのため、現在、それらに用いられている希土類元素使用量の削減及びその代替開発に関して様々な取組みがなされている。同時に、低品位の天然鉱物資源からの希土類元素の回収や、製品の生産時に発生する工程内スクラップや市中より回収された電子・電気製品等の廃棄物からの希土類元素の再生（リサイクル）が求められている。

[0003] 低品位の天然鉱物資源や廃棄物からの希土類元素の回収工程においては、ベースメタルなどの金属イオンが高い濃度で含有している水溶液から希薄な希土類元素イオンを選択的に分離・回収する方法がある。

希土類元素イオンの分離・回収方法として、抽出剤等を用いる溶媒抽出法（液－液抽出法）やイオン交換樹脂等を用いるカラム抽出法（固－液抽出法）等が知られている。ここで、溶媒抽出法とは、分離対象の金属元素を含む水溶液からなる水相と、特定の金属元素を抽出する抽出剤及びそれを希釈するための有機溶媒からなる有機相を接触させることで、特定の金属元素を抽出剤に抽出させることで分離する方法である。

[0004] このような溶媒抽出法やカラム抽出法では、希土類元素イオンの抽出能・吸着能に優れた分離材が用いられ、希土類元素イオンを選択的に抽出もしくは吸着させる。

希土類元素イオンの吸着には、カルボキシル基を含むジグリコールアミド酸（D G A A）の骨格（ $>N-CO-CH_2-O-CH_2-COOH$ 、 $-NH-CO-CH_2-O-CH_2-COOH$ ）が多座配位子として有効であることが知られており、その骨格を有する抽出剤による溶媒抽出法や粒状吸着材によるカラム抽出法が研究されている。溶媒抽出法では、例えば、特定の化学式で表されるジグリコールアミド酸が抽出剤として溶解した溶液を用いて希土類元素を抽出する技術が提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、カラム抽出法では、例えば、特定のジグリコールアミド型配位子をシリカゲル表面に導入した吸着材を用いてカラム吸着により希土類元素を分離する技術が提案されている（例えば、非特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2007-327085号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：尾形剛志、田中幹也、「新規吸着剤による希土類元素イオンの分離・回収」、希土類、日本希土類学会、2013年5月、第62号、p178-179

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 抽出剤による溶媒抽出法は、抽出容量が大きく、迅速な処理が可能なため、連続的な工程により効率的な大量処理が求められる希土類元素の精製分離に有用であるが、大掛かりな設備と多量の有機溶媒が必要となるため、経済上問題がある。一方、シリカゲルにシランカップリングでD G A Aを導入した粒状吸着材を用いるカラム抽出法は、溶媒抽出法に比べ、装置が単純であり、操作性が簡単であるという利点はあるものの、吸着容量が小さく、懸濁物質の影響を受けやすい。

[0008] 本発明は上記従来課題を解決するためになされたものであり、その目的

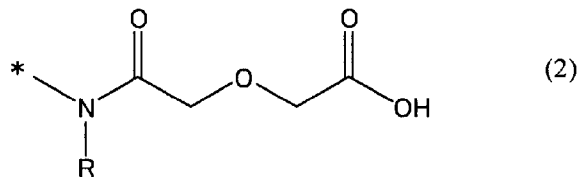
とするところは、希土類元素を選択的に吸着させることができ、且つ、装置・操作が簡便で吸着回収能に優れた吸着分離材を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題は、以下の本発明により解決される。すなわち、本発明は、以下の〔1〕～〔5〕である。

〔1〕水溶液中に溶存する希土類元素を選択的に回収するための吸着分離材であって、下記一般式（2）で示されるジグリコールアミド酸型配位子の少なくとも1つが、グラフト重合により、高分子基材に結合した吸着分離材。

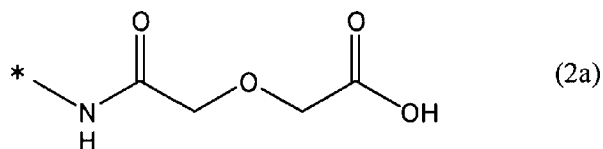
[0010] [化1]



[0011] (式(2)中、Rは水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルキレン基、炭素数1～2のアシル基又はアルデヒド基であり、*は結合手を示す。)

〔2〕前記高分子基材に、下記一般式(2a)で示される第2級アミドと下記一般式(2b)で示される第3級アミドとが共に結合した前記〔1〕に記載の吸着分離材。

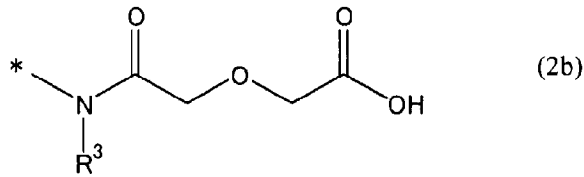
[0012] [化2]



[0013] (式(2a)中、*は結合手を示す。)

[0014]

[化3]



[0015] (式(2b)中、 R^3 は炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルキレン基、炭素数1～2のアシル基又はアルデヒド基であり、*は結合手を示す。)

[3] 前記高分子基材が、ポリオレフィン系樹脂、非水溶性ビニルアルコール系樹脂、ポリアミド系樹脂及びセルロース系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種から形成される前記〔1〕又は〔2〕に記載の吸着分離材。

[4] 前記高分子基材が、不織布、織布、無孔フィルム、無孔シート、多孔フィルム、多孔シート、中空糸膜、糸及びビーズからなる群から選択される少なくとも1つである前記〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載の吸着分離材。

[5] 希土類元素を含む水溶液を前記〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の吸着分離材に接触させて前記希土類元素を前記吸着分離材に吸着させる吸着工程、前記希土類元素が吸着した前記吸着分離材を、酸水溶液に接触させて前記希土類元素を回収し、前記吸着分離材を再生させる回収工程を含む希土類元素の吸脱着方法。

発明の効果

[0016] 本発明の吸着分離材によれば、グラフト重合技術により、高分子基材にジグリコールアミド酸型配位子を結合させるので、様々な形状の材料に希土類元素の吸着機能を付与することができるため、使用環境が広がる。具体的には、吸着分離材をシート状やモール状に形成し、その吸着分離材を希土類元素を含有する水溶液に浸漬させるだけで希土類元素を吸着できることから、

従来の溶媒抽出法で利用されるような大掛かりな設備が不要となる。また、従来のカラム処理法では目詰まりするため、使用が困難となっていた懸濁物質が多く含有する水溶液からの吸着も容易となる。さらに、従来の粒状吸着剤よりも吸着容量が大きいため、処理効率も向上する。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、実施例及び比較例の各pHにおける金属イオンの吸着量を示すグラフである。

[図2]図2は、実施例1と比較例1の各pHにおけるジスプロシウムの吸着等温線を示すグラフである。

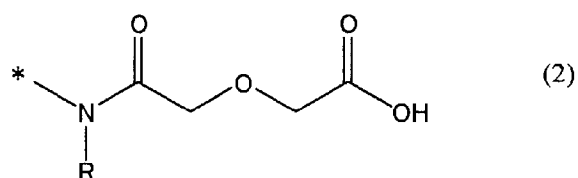
発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明について、詳細に説明する。

(吸着分離材)

本発明の吸着分離材は、下記一般式(2)で示されるジグリコールアミド酸型配位子の少なくとも1つを、グラフト重合により、高分子基材に導入して結合させたものであり、一般式(2)で示されるジグリコールアミド酸型配位子の少なくとも1つが、高分子基材に対してグラフト重合結合を形成した吸着分離材である。

[0019] [化4]



[0020] (式(2)中、Rは水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルキレン基、炭素数1～2のアシル基又はアルデヒド基であり、*は結合手を示す。)

[0021] 一般式(2)において、Rにおけるアルキル基の炭素数は1～2が好ましく、1がより好ましい。炭素数1～3のアルキル基としては、具体的には、

メチル基、エチル基、（イソ）プロピル基が挙げられる。

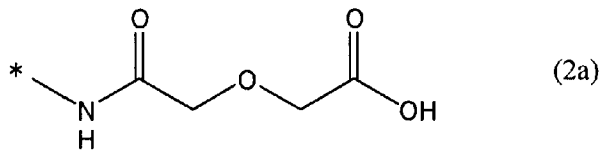
[0022] 一般式（2）において、Rにおけるアルキレン基の炭素数は1～2が好ましく、1がより好ましい。炭素数1～3のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が挙げられる。

[0023] 一般式（2）において、Rにおける炭素数1～2のアシル基としては、直鎖、分岐鎖又は環状のいずれであってもよく、例えば、アルキルカルボニル基等が挙げられる。アルキルカルボニル基としては、例えば、アセチル基等が挙げられる。

[0024] 一般式（2）において、Rにおけるアルデヒド基としては、例えば、ホルミル基等を挙げることができる。

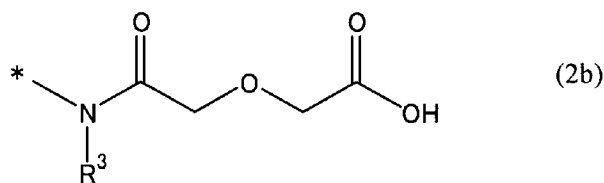
[0025] 本発明において、一般式（2）で示されるジグリコール酸型配位子は、その少なくとも1つがグラフト重合により高分子基材に導入されて結合すればよいが、下記一般式（2 a）で示される第2級アミドと下記一般式（2 b）で示される第3級アミドとが共に結合することが好ましい。

[0026] [化5]



[0027] （式（2 a）中、*は結合手を示す。）

[0028] [化6]



[0029] （式（2 b）中、R³は炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルキレン基、炭素数1～2のアシル基又はアルデヒド基であり、*は結合手を示す

。)

[0030] 一般式(2b)において、 R^3 の具体例としては上記したものと同様である

。

[0031] 上記した一般式(2)で示されるジグリコールアミド酸型配位子の少なくとも1つをグラフト重合により高分子基材に導入して、このジグリコールアミド酸型配位子の少なくとも1つが高分子基材に対してグラフト重合結合を形成した本発明の吸着分離材を得るには、例えば、(i)一般式(2)で示されるジグリコールアミド酸型配位子の少なくとも1つを有するビニルモノマーを合成し、得られたビニルモノマーをグラフト重合により高分子基材に導入する方法、(ii)高分子基材にグラフト重合によりアミンを導入し、高分子基材に結合したアミノ基とジグリコール酸無水物を反応させて一般式(2)で示されるジグリコールアミド酸型配位子を形成する方法等が挙げられる。本発明においては、いずれの方法で一般式(2)で示されるジグリコールアミド酸型配位子を高分子基材に結合させてもよいが、生産性の観点から、先にビニルモノマーを合成し、このビニルモノマーをグラフト重合により高分子基材に導入する方法(i)が好ましい。

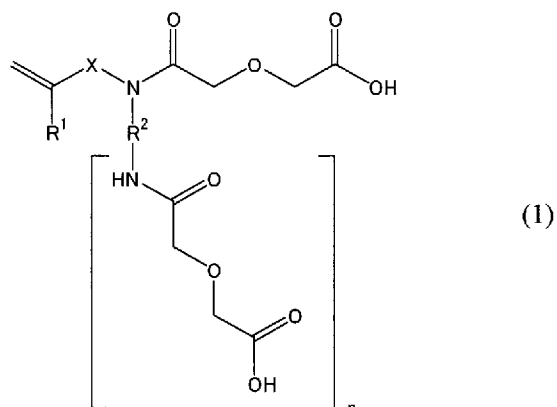
[0032] <方法(i)によるグラフト重合>

以下、方法(i)により吸着分離材を作製する方法を説明する。

方法(i)を行う際の一般式(2)で示されるジグリコールアミド酸型配位子を有するビニルモノマーは、下記一般式(1)で表されるビニルモノマーである。

[0033]

[化7]



[0034] (式(1)中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表し、 X は単結合又は炭素数1～7の置換基を有していてもよい2価の有機基である。 n は0又は1であり、 n が0のとき、 R^2 は水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～2のアシル基又はアルデヒド基であり、 n が1のとき、 R^2 は炭素数1～3のアルキレン基である。)

[0035] 一般式(1)において、 R^1 は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。当該アルキル基の炭素数は1～2が好ましく、1がより好ましい。 R^1 における炭素数1～3のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基が挙げられる。

R^1 は、水素原子又は炭素数1～2のアルキル基であることが好ましく、式(1)で表されるビニルモノマーの疎水化を避けるという観点から、 R^1 は水素原子又はメチル基であることが特に好ましい。

[0036] 一般式(1)において、 X はビニルモノマーの連鎖重合反応性と親疎水性に影響を与える。

[0037] X は単結合又は炭素数1～7の置換基を有していてもよい2価の有機基である。当該有機基の炭素数は1～5が好ましく、1～4がより好ましい。

置換基を有していてもよい2価の有機基としては、直鎖、分岐鎖又は環状のいずれであってもよく、例えば、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N$

H-又はこれらが組み合わされた基等が挙げられる。

[0038] 置換基を有していてもよいアルキレン基のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

置換基を有していてもよいアリーレン基のアリーレン基としては、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基等が挙げられる。

[0039] 前記アルキレン基の置換基としては、例えば、水酸基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基等が挙げられる。

前記アリーレン基の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基等が挙げられる。

これらの置換基は、アルキレン基及びアリーレン基等の基において任意の位置に結合してよく、同一若しくは相異なって複数個が結合していてもよい。

[0040] Xは単結合又は炭素数1～5の置換基を有していてもよい2価の有機基であることが好ましく、単結合又は炭素数1～4の置換基を有していてもよい2価の有機基であることがより好ましい。式(1)のビニルモノマーに親水性と連鎖重合反応性を与えるという観点から、Xは、単結合、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-(CH_2)_2-$ 、 $-C(=O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 、 $-C(=O)-NH-(CH_2)_3$ 等であることが特に好ましい。

[0041] 上記一般式(1)において、nは0又は1である。

[0042] nが0のとき、R²は水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～2のアシル基又はアルデヒド基である。当該アルキル基の炭素数は1～2が好ましく、1がより好ましい。

R²における炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、(イソ)プロピル基が挙げられる。

R²における炭素数1～2のアシル基としては、直鎖、分岐鎖又は環状のいずれであってもよく、例えば、アルキルカルボニル基が挙げられる。アルキ

ルカルボニル基としては、例えば、アセチル基が挙げられる。

R^2 におけるアルデヒド基としては、例えば、ホルミル基を挙げることができる。

[0043] n が0のとき、 R^2 は、水素原子、炭素数1～2のアルキル基、炭素数1～2のアシル基が好ましく、水素原子、メチル基がより好ましい。

[0044] n が1のとき、 R^2 は炭素数1～3のアルキレン基である。当該アルキレン基の炭素数は1～2が好ましく、1がより好ましい。

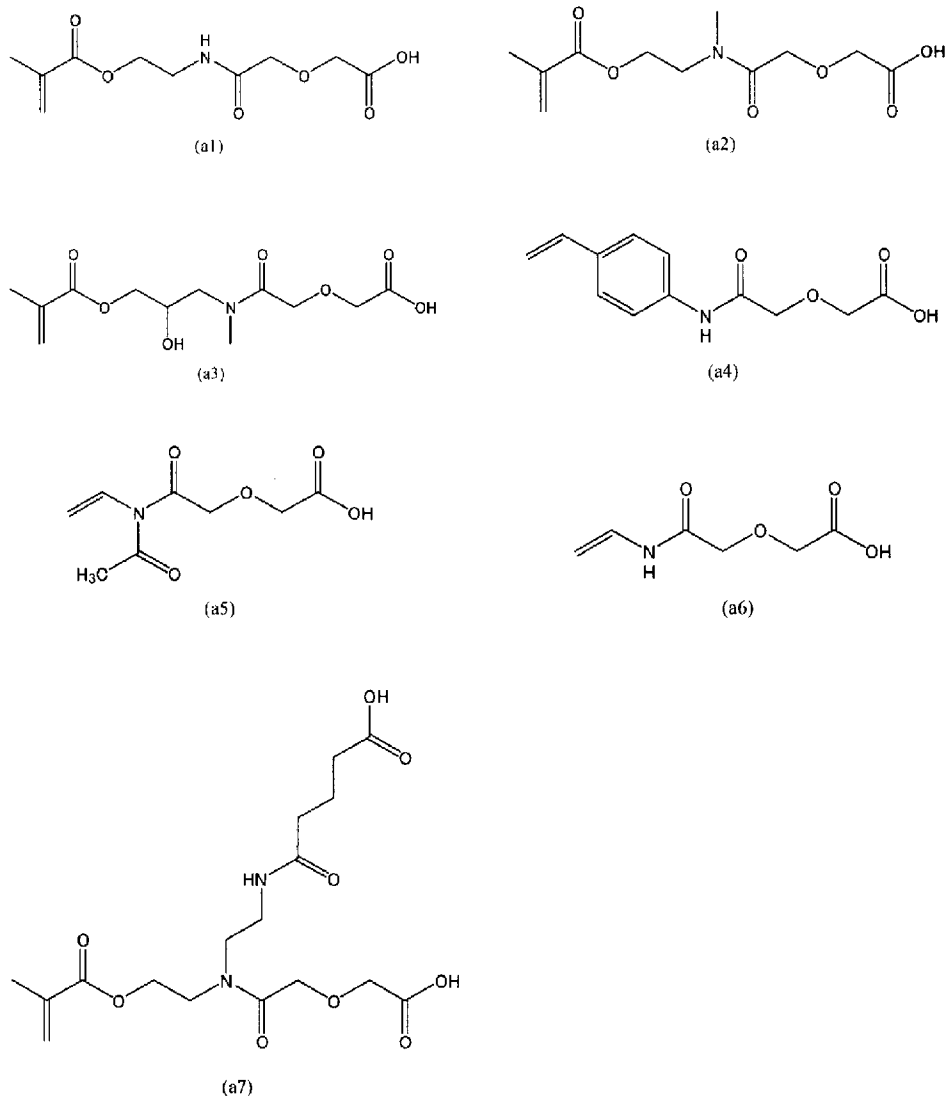
R^2 における炭素数1～3のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が挙げられる。

[0045] 一般式(1)で表されるビニルモノマーは、(メタ)アクリル酸化合物、(メタ)アクリルアミド化合物、スチレン化合物、ビニルアミド(イミド)化合物及びアリル化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

[0046] 一般式(1)で表されるビニルモノマーの具体例としては、例えば、下記化合物(a1)～(a7)を挙げることができる。

[0047]

[化8]

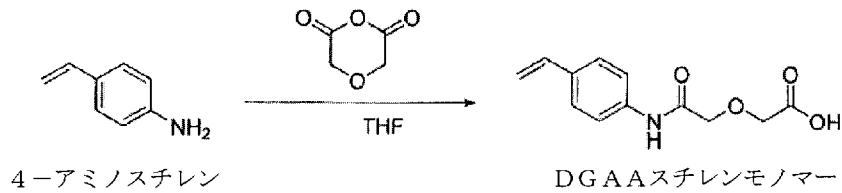


[0048] 一般式(1)で表されるビニルモノマーは、少なくとも1つ以上の第1級アミン又は第2級アミンを有するビニルモノマーとジグリコール酸との縮合反応により製造することができる。活性化した酸成分として酸無水物の無水ジグリコール酸を用いる。また、対称酸無水物を用いれば、酸の半分はアミンと反応しない利点もある。

[0049] 縮合反応について、DGA Aを有するスチレンモノマー(DGA Aスチレンモノマー)を製造する場合を例に説明する。

[0050]

[化9]



[0051] 例えば、4アミノスチレンとジグリコール酸無水物を、例えば、テトラヒドロフラン（THF）、ジクロロメタン等の不活性溶媒中にて、攪拌下、反応させて反応液を得る。

得られた反応液を濾過し、濾液を濃縮、ヘキサン、ヘプタン等の有機溶媒を加え晶析させる。析出した結晶を濾取して、ヘプタン洗浄、乾燥を行うことにより、DGAAスチレンモノマーが得られる。

[0052] 上記のようにして得られた一般式（1）で表されるビニルモノマーをグラフト重合法により高分子基材に導入する。

[0053] 高分子基材を構成する材料としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂、非水溶性ビニルアルコール系樹脂、ポリアミド系樹脂、セルロース系樹脂等が挙げられ、高分子基材としてはこれらの樹脂から形成された不織布、織布、無孔フィルム（シート）、多孔フィルム（シート）、中空糸膜、糸又はビーズ等が挙げられる。

[0054] 高分子基材にグラフト鎖を形成させるためのグラフト重合法としては、特に限定されないが、例えば、過酸化剤などの熱重合性の開始剤を用いるケミカルグラフト重合法、プラズマを用いるグラフト重合法、光開始グラフト重合法、放射線グラフト重合法等が挙げられる。中でも、反応条件が緩和であり、担体基材の特性を損なうことなくグラフト鎖を基材に形成させることができることから、開始剤が不要で処理の浸透深さが深い放射線グラフト重合法が好ましい。

[0055] 放射線グラフト重合法としては、例えば、担体基材（高分子基材）に放射線を照射してフリーラジカル（反応開始点）を生成させた後、担体基材とモ

ノマー組成物と接触させて該フリーラジカルを起点としてグラフト重合させる方法（前照射法）や、担体基材とモノマー組成物を共存させた状態で放射線を照射してグラフト重合させる方法（同時照射法）が挙げられる。同時照射法ではグラフト重合と同時にモノマーの単独重合が生成しやすいことから、前照射法を用いることが好ましい。

[0056] 上記前照射法としては、不活性ガス中で放射線を照射し重合するポリマーラジカル法を用いてもよく、酸素存在下で放射線を照射し重合するパーオキサイド法を用いてもよい。

[0057] 放射線グラフト重合に使用する放射線としては、例えば、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線、加速電子線、X線などが挙げられ、放射線を照射する担体の素材、形状、厚みなどに応じて適宜決定すればよいが、本発明においては、通常、 γ 線、電子線を使用する。

γ 線源としては、コバルト、セシウム、ストロンチウムなどが挙げられる。コバルトの γ 線源は、透過深度が大きいいため、電子線を用いる場合に比べて被照射体の厚みを厚くすることができるので、長尺物をロール状にしてバッチ法で照射する方法において好適に使用することができる。

[0058] 電子線源としては、バンデグラフ、ライナック、サイクロトロンなどの加速器が用いられる。また、電子線源は照射線量率が γ 線源の300~1000倍と高く短時間照射が可能であるが、透過深度が小さいため、搬送装置を用いて薄層物を連続的に照射する場合に好適に使用することができる。また、加速電子線の透過深度は加速電圧に依存するので、被照射体の厚みや照射規模によって加速電圧を適宜設定することができる。

放射線の照射線量は一般的に10~500kGy、好ましくは15~200kGyである。

また、放射線照射は、通常、室温（10~40℃）で行うが、生成ラジカルの減衰を抑制するため、必要に応じて不活性ガス（例えば、窒素、アルゴンなど）中に行うことができる。

[0059] 本発明のビニルモノマーを含有する溶液に使用する溶媒としては、水、メ

タノール等のアルコール類、非プロトン性の極性溶媒であるジメチルスルホキシドやジメチルホルムアミド、エーテル類、又はそれらの混合液を使用することができる。また、該溶液中の本発明のビニルモノマーの濃度は、通常、10～80重量%、好ましくは20～50重量%である。

グラフト重合反応工程における反応温度および反応時間としては、特に限定されず、担体基材におけるラジカル生成度合い、使用するビニルモノマー、所望するグラフト率などを考慮して適宜設定すればよいが、通常、室温～100℃、好ましくは室温～80℃の温度で、通常、0.5～180分、好ましくは1～60分で行うことができる。

[0060] なお、吸着分離材におけるグラフト重合の度合いを示す重量グラフト率は、以下の式により求めることができる。

重量グラフト率 (wt%) = (グラフト重合後の基材の重量 - グラフト重合前の基材の重量) / (グラフト重合前の基材の重量) × 100

[0061] 方法(i)では、グラフト重合させる際にモノマー溶液に多官能性のビニルモノマーを含有させておき、グラフト重合と同時に架橋反応を生じさせてもよい。安定した架橋構造をとることから、吸脱着によるグラフト鎖の損傷が少なく繰り返し利用することができる。多官能性ビニルモノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラエチレングリコールアクリレート等が挙げられる。

[0062] <方法(ii)によるグラフト重合>

次に、方法(ii)により吸着分離材を作製する方法を説明する。

方法(ii)では、まず、高分子基材にグラフト重合によりアミンを導入する。高分子基材としては、上記方法(i)で使用する基材と同様の基材を使用することができる。

[0063] 高分子基材にアミノ基を導入するためのグラフト重合法としては、上記方法(i)で挙げたケミカルグラフト重合法、プラズマを用いるグラフト重合

法、光開始グラフト重合法、放射線グラフト重合法等が挙げられる。

[0064] アミンは、第1級アミン、第2級アミンが挙げられ、これらを有するビニルモノマーを用いることができる。ビニルモノマーは1種を単独で用いてもよく2種を混合して用いてもよい。

[0065] グラフト重合法によりアミノ基が結合した高分子基材を、ジグリコール酸無水物と反応させる。

具体的には、アミノ基が結合した高分子材料をジグリコール酸無水物を含有する溶液に浸漬させて、室温～60℃、好ましくは室温～40℃の温度範囲にて、1時間以上、好ましくは24時間以上、反応させる。

ジグリコール酸無水物を溶解させる溶液としては、例えば、テトラヒドロフラン（THF）、ジクロロメタン等が挙げられる。

[0066] 得られた反応液は、室温～100℃、好ましくは40～60℃の温度範囲で乾燥させて、吸着分離材が得られる。

[0067] なお、方法（i i）において、反応性官能基を有するビニルモノマーをグラフト重合で高分子基材に導入して結合させた後、その官能基とアミンを有する化合物とを付加反応させてもよい。

[0068] （吸着分離材への希土類元素の吸脱着）

本発明の吸着分離材に希土類元素を吸着・脱着させる方法は、希土類元素を含む水溶液を本発明の吸着分離材に接触させて希土類元素を吸着分離材に吸着させる吸着工程と、希土類元素が吸着した吸着分離材を、酸水溶液に接触させて希土類元素を回収し、吸着分離材を再生させる回収工程とを含む。

[0069] 希土類元素は水系溶媒に溶解させるのが好ましく、適宜希釈して用いてもよい。希土類元素を溶解させる溶媒としては、例えば、水、水と水溶性有機溶媒とからなる混合溶媒等が挙げられる。吸着工程を行うに際し、希土類元素を含む水溶液中の希土類元素の濃度が $10^{-6} \sim 10^{-1} \text{mol/L}$ であるのが好ましく、 $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{mol/L}$ であるのがより好ましい。

[0070] また、吸着工程は酸性条件下で行うのが好ましく、希土類元素を含む水溶液のpHをpH0～6とするのがより好ましく、pH1～3がさらに好まし

い。酸性条件下で吸着工程を行うことで、選択的に希土類元素を吸着することができる。

なお、水溶液のpHの調整は、硫酸、硝酸、塩酸等を添加することによって行うことができる。

[0071] 吸着工程において、希土類元素を含む水溶液に本発明の吸着分離材を接触させる方法としては、特に制限されないが、例えば、浸漬が挙げられる。

吸着分離材と希土類元素を含む水溶液との接触条件としては、室温～80℃、好ましくは室温～60℃の温度範囲にて、15分間以上、好ましくは1時間以上接触させればよい。

[0072] 回収工程では、希土類元素が吸着した吸着分離材を、酸水溶液に接触させる。酸水溶液に接触させることで、酸水溶液中に希土類元素が溶出する。

酸水溶液は、硫酸、硝酸、塩酸等を用いて適宜調製すればよく、酸濃度が0.1～4mol/L程度の酸水溶液を用いるのが好ましく、酸濃度が0.5～2mol/L程度の酸水溶液がより好ましい。

[0073] 酸水溶液に希土類元素が吸着した吸着分離材を接触させる方法としては、特に制限されないが、浸漬等が挙げられる。

酸水溶液と希土類元素が吸着した吸着分離材との接触条件としては、室温～80℃、好ましくは室温～60℃の温度範囲にて、15分間以上、好ましくは1時間以上接触させればよい。

[0074] このようにして、酸水溶液に希土類元素が溶出し、吸着分離材は再生される。

実施例

[0075] 以下、本発明を実施例および比較例によりさらに説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

[0076] <吸着分離材における重量グラフト率の求め方>

重量グラフト率は以下の式により求めた。

重量グラフト率 (wt%) = (グラフト重合後の基材の重量 - グラフト重合前の基材の重量) / (グラフト重合前の基材の重量) × 100

[0077] <吸着分離材におけるD G A Aの結合量の測定>

D G A A結合反応前後の基材の質量変化をWとし、以下の式により求めた。

$$\text{D G A A結合量 (mmol/g)} = (\text{W (mg)} / \text{反応基質の分子量 (mg/mol)}) / \text{反応後の基材質量 (g)}$$

[0078] (実施例1)

<D G A A-ビニルモノマーの合成>

メタクリル酸2-アミノエチル塩酸塩16.5g(0.1mol)をTHF120mLに溶解させ、氷冷下でTEA15.2g(0.15mol)を注入した。ここへ、ジグリコール酸無水物11.6g(0.1mol)のTHF溶液80mLを10℃以下に保ちながら滴下した後、室温まで戻して一晩(約12時間)撹拌を続けた。

反応液を濾過し、濾液をそのままシリカゲルカラムに通液し、THFを溶離液として流し、溶出したフラクションを濃縮した。得られた濃縮液にトルエンを加えて晶析させ、析出した結晶を濾取した。得られた結晶をトルエンで洗浄した後、乾燥を行うことによって、D G A A-メタクリレートを得た。

[0079] <吸着分離材の作製>

高分子基材としてビニロン不織布を用い、モノマー溶液として上記で得られたD G A A-メタクリレートの50wt%水溶液を使用した。モノマー溶液の溶存酸素を除去するため、窒素ガスで1時間バブリングした。

高分子基材に電子線を90kGy照射し、照射後の高分子基材を速やかにモノマー溶液に浸漬させた。高分子基材とモノマー溶液を50℃で15分間反応させ、高分子基材にグラフト鎖を結合させた。次いで、純水で十分洗浄した後、40℃で1時間以上で乾燥させ、吸着分離材を得た。

重量グラフト率は136wt%であり、D G A Aの結合量は2.35mmol/gであった。

[0080] (実施例2)

<高分子基材へのアミンの導入>

高分子基材としてポリエチレン不織布を用い、モノマー溶液としてグリシジルメタクリレート（GMA）を使用した。モノマー溶液の溶存酸素を除去するため、窒素ガスで1時間バブリングした。

高分子基材に電子線を90 kGy照射し、照射後の高分子基材を速やかにモノマー溶液に浸漬させた。高分子基材とモノマー溶液を70℃で4分間反応させ、高分子基材にグラフト鎖を結合させた。次いで、純水で十分洗浄した後、40℃で1時間以上で乾燥させ、GMA結合基材を得た。重量グラフト率は97wt%であった。

次に、GMA結合基材をエチレンジアミンに浸漬させ、60℃で6時間反応させた。得られた反応物をエタノールと純水で順次十分に洗浄した後、60℃で減圧乾燥させ、アミノ基が結合した基材を得た。

[0081] <吸着分離材の作製>

上記得られたアミノ基が結合した基材を、ジグリコール酸無水物のジクロロメタン溶液（濃度98g/L）に浸漬させ、25℃で3日間反応させた。得られた反応物をジクロロメタン、エタノール及び水で順次十分に洗浄した後、60℃で減圧乾燥させ、吸着分離材を得た。DGAAの結合量は1.96mmol/gであった。

[0082] （比較例1）

<吸着分離材の作製>

ジグリコール酸無水物0.4887gをジクロロメタン5mLに加え、混合した後、3-アミノプロピルシリカゲル1gを加えて298Kで3日間反応させた。

得られた反応物を濾別し、ジクロロメタン、エタノール及び水で順次十分に洗浄した後、60℃で減圧乾燥させ、吸着分離材を得た。DGAAの結合量は0.55mmol/gであった。

[0083] （試験例1：希土類元素の吸着試験）

希土類元素としてジスプロシウムの塩化物塩とネオジムの塩化物塩、ペー

スメタルとして銅、鉄（ II ）及び亜鉛の塩化物塩をそれぞれ 1 mM になるように蒸留水に溶解し、塩酸で pH を 1 、 2 又は 2.5 に調整したものを吸着試験水溶液とした。

各吸着試験水溶液に作製した各吸着分離材を加え、振とうしながら約 25°C で 1 日間吸着試験を行った。

吸着試験後、溶液を採取し、 $0.20\ \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過し、ICP 発光分析装置（島津製作所製「ICPE-9000」）により水溶液中の金属イオン濃度を測定し、マスバランスから金属イオンの吸着量（ mg/g ）を算出した。

結果を、図 1 に示す。

[0084] （試験例 2）

<ジスプロシウムの吸着量試験>

ジスプロシウムの塩化物塩を初期 pH 1 では 0.5 、 1 、 2 、 5 mM 、初期 pH 3 では 1 、 2 、 5 、 6 mM の濃度となるように蒸留水にそれぞれ溶解したものを吸着試験水溶液とした。このとき pH 調整は塩酸を用いた。

吸着試験水溶液に実施例 1 と比較例 1 で作製した吸着分離材を加え、振とうしながら約 25°C で 1 日間吸着試験を行った。

吸着試験後、溶液を採取し、 $0.20\ \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過し、濃度を ICP 発光分析装置（島津製作所製「ICPE-9000」）により水溶液中の金属イオン濃度を測定し、マスバランスからジスプロシウムの吸着量（ mmol/g ）を算出した。

結果を、図 2 に示す。

[0085] 図 1 の結果より、実施例 1、2 の吸着分離材は比較例 1 の吸着分離材に比べて、各 pH における希土類元素（ジスプロシウムとネオジム）の吸着能が優れていることがわかった。また、図 2 の結果より、実施例 1 の吸着分離材は比較例 1 の吸着分離材よりもジスプロシウムを多く吸着できることがわかった。

[0086] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神

と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2014年9月24日出願の日本特許出願（特願2014-194202）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

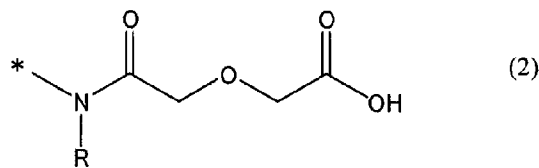
[0087] 本発明の吸着分離材を用いることで、希土類元素を選択的に吸着させることができ、しかも装置・操作が簡便であるので、低品位の天然鉱物資源や廃棄物からの希土類元素の分離・回収に有効である。

請求の範囲

[請求項1] 水溶液中に溶存する希土類元素を選択的に回収するための吸着分離材であって、

下記一般式(2)で示されるジグリコールアミド酸型配位子の少なくとも1つが、グラフト重合により、高分子基材に結合した吸着分離材。

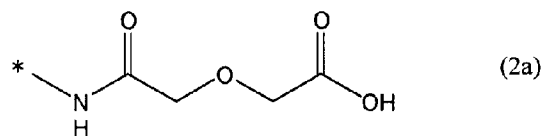
[化1]



(式(2)中、Rは水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルキレン基、炭素数1～2のアシル基又はアルデヒド基であり、*は結合手を示す。)

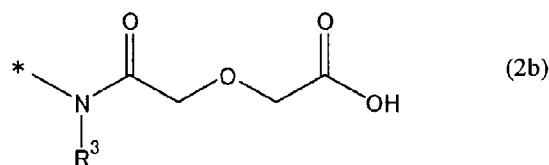
[請求項2] 前記高分子基材に、下記一般式(2a)で示される第2級アミドと下記一般式(2b)で示される第3級アミドとが共に結合した請求項1に記載の吸着分離材。

[化2]



(式(2a)中、*は結合手を示す。)

[化3]



(式(2b)中、 R^3 は炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルキレン基、炭素数1～2のアシル基又はアルデヒド基であり、*は結合手を示す。)

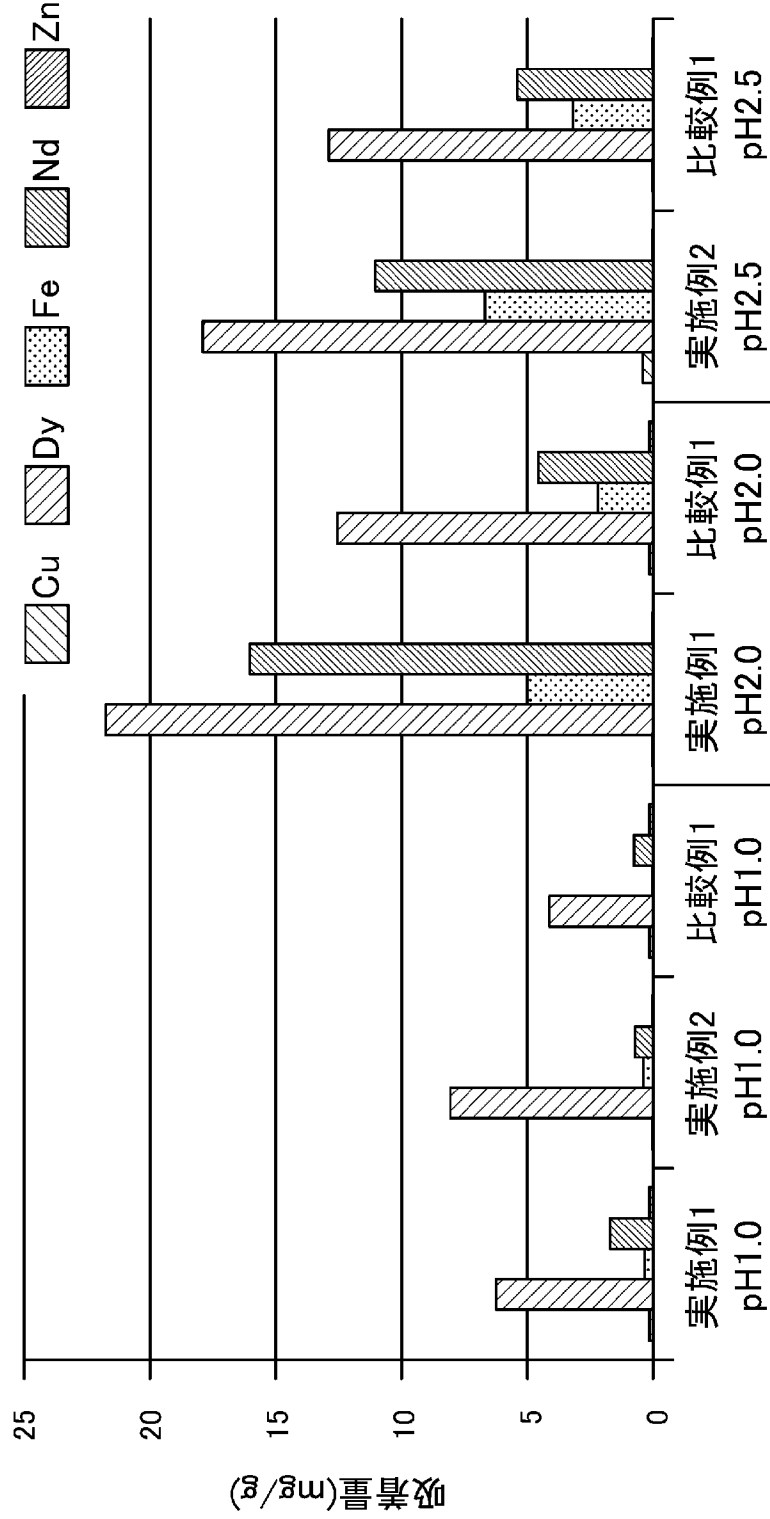
[請求項3] 前記高分子基材が、ポリオレフィン系樹脂、非水溶性ビニルアルコール系樹脂、ポリアミド系樹脂及びセルロース系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種から形成される請求項1又は請求項2に記載の吸着分離材。

[請求項4] 前記高分子基材が、不織布、織布、無孔フィルム、無孔シート、多孔フィルム、多孔シート、中空糸膜、糸及びビーズからなる群から選択される少なくとも1つである請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の吸着分離材。

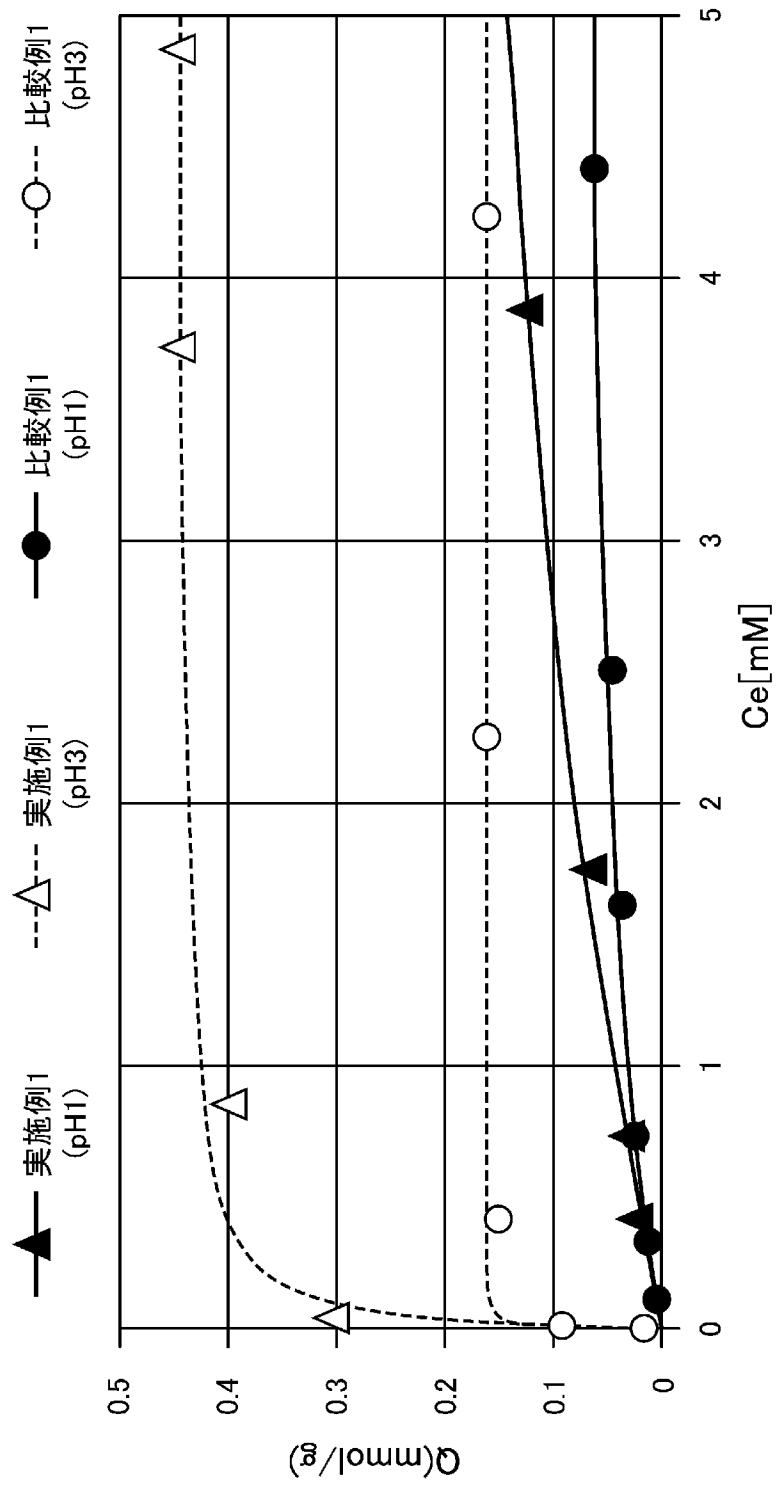
[請求項5] 希土類元素を含む水溶液を請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の吸着分離材に接触させて前記希土類元素を前記吸着分離材に吸着させる吸着工程、

前記希土類元素が吸着した前記吸着分離材を、酸水溶液に接触させて前記希土類元素を回収し、前記吸着分離材を再生させる回収工程を含む希土類元素の吸脱着方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/076960

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B59/00(2006.01)i, B01D15/00(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, B01J20/34(2006.01)i, C22B3/24(2006.01)i, C22B7/00(2006.01)i

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)

B01J20/26, B01D15/00, B01J20/34, C22B3/24, C22B7/00, C22B59/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN), JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-148738 A (Kabushiki Kaisha Kankyo Joka Kenkyusho), 21 August 2014 (21.08.2014), claims 1, 6; paragraphs [0034], [0037] to [0041] (Family: none)	1-5
Y	Takeshi Ogata, Hirokazu Narita, Mikiya Tanaka, Immobilization of Diglycol Amic Acid on Silica Gel for Selective Recovery of Rare Earth Elements, Chemistry Letters, 2014.05.23, VOL.43, No.9, p.1414-1416	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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

“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
15 December 2015 (15.12.15)

Date of mailing of the international search report
28 December 2015 (28.12.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/076960

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-163861 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 22 August 2013 (22.08.2013), claim 1; paragraph [0016] & EP 2540671 A1 claim 1; paragraphs [0017], [0018] & CN 102851501 A	2
P,X	WO 2014/157225 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 02 October 2014 (02.10.2014), claims 1 to 9 & AU 2014245532 A1 & CN 105073245 A	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/076960

Claim 1 indicates that R in general formula (2) is "... a C₁₋₃ alkylene group ...".

However, since the alkylene groups are divalent, the chemical formula [1] represented by general formula (2) cannot be understood.

Therefore, no search was made for the part in which R is "a C₁₋₃ alkylene group", because a meaningful search was impossible.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C22B59/00(2006.01)i, B01D15/00(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, B01J20/34(2006.01)i, C22B3/24(2006.01)i, C22B7/00(2006.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B01J20/26, B01D15/00, B01J20/34, C22B3/24, C22B7/00, C22B59/00</p>												
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年		
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2015年											
日本国実用新案登録公報	1996-2015年											
日本国登録実用新案公報	1994-2015年											
<p>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)</p> <p>CAplus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN), JSTPlus (JDreamIII)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">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</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">Y</td> <td>JP 2014-148738 A (株式会社 環境浄化研究所) 2014.08.21, 請求項 1、6、段落[0034]、[0037]-[0041] (ファミリーなし)</td> <td style="text-align:center;">1-5</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">Y</td> <td>Takeshi Ogata, Hirokazu Narita, Mikiya Tanaka, Immobilization of Diglycol Amic Acid on Silica Gel for Selective Recovery of Rare Earth Elements, Chemistry Letters, 2014.05.23, VOL. 43, No. 9, p. 1414-1416</td> <td style="text-align:center;">1-5</td> </tr> </tbody> </table>			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	Y	JP 2014-148738 A (株式会社 環境浄化研究所) 2014.08.21, 請求項 1、6、段落[0034]、[0037]-[0041] (ファミリーなし)	1-5	Y	Takeshi Ogata, Hirokazu Narita, Mikiya Tanaka, Immobilization of Diglycol Amic Acid on Silica Gel for Selective Recovery of Rare Earth Elements, Chemistry Letters, 2014.05.23, VOL. 43, No. 9, p. 1414-1416	1-5	
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										
Y	JP 2014-148738 A (株式会社 環境浄化研究所) 2014.08.21, 請求項 1、6、段落[0034]、[0037]-[0041] (ファミリーなし)	1-5										
Y	Takeshi Ogata, Hirokazu Narita, Mikiya Tanaka, Immobilization of Diglycol Amic Acid on Silica Gel for Selective Recovery of Rare Earth Elements, Chemistry Letters, 2014.05.23, VOL. 43, No. 9, p. 1414-1416	1-5										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%;">「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td style="width:50%;">「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「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	「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	「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)	「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	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの											
「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	「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											
「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)	「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											
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献											
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願												
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align:center;">15.12.2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align:center;">28.12.2015</p>											
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align:center;">日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align:center;">小出 直也</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3421</p>	<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%;">4D</td> <td style="width:50%;">5807</td> </tr> </table>	4D	5807								
4D	5807											

C (続き) . 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
A	JP 2013-163861 A (信越化学工業株式会社) 2013. 08. 22, 請求項 1、 [0016] & EP 2540671 A1, 請求項 1、段落[0017]、[0018] & CN 102851501 A	2
P, X	WO 2014/157225 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2014. 10. 02, 請求項 1-9 & AU 2014245532 A1 & CN 105073245 A	1-5

請求項1には、一般式(2)のRは、「・・・炭素数1～3のアルキレン基・・・」であることが記載されている。しかしながら、アルキレン基は2価であるから、一般式(2)で表される[化1]を理解することができない。

したがって、Rが「炭素数1～3のアルキレン基」である部分は、有意義な調査を行うことができないため、調査を行わなかった。