

(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
2023年3月9日(09.03.2023)



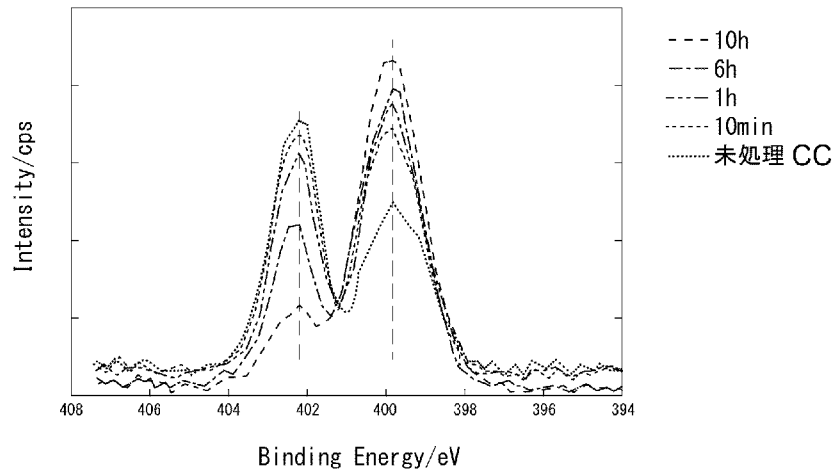
(10) 国際公開番号

WO 2023/032776 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 41/14 (2006.01) *B01J 47/12* (2017.01)
B01D 61/46 (2006.01) *C08J 5/22* (2006.01)
B01D 71/82 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/031828
- (22) 国際出願日: 2022年8月24日(24.08.2022)
- (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 2021-141359 2021年8月31日(31.08.2021) JP
- (71) 出願人: 株式会社アストム (ASTOM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1050003 東京都港区西新橋二丁目6番2号 Tokyo (JP). 株式会社トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 水口 和夫 (MIZUGUCHI, Kazuo); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社アストム内 Yamaguchi (JP). 大村 信彦 (OHMURA, Nobuhiko); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社アストム内 Yamaguchi (JP). 岸野 剛之 (KISHINO, Masayuki); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社アストム内 Yamaguchi (JP). 中谷 道人 (NAKATANI, Michihito); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 小野 尚純, 外 (ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋三丁目5番2号 西新橋第一法規ビル 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: ANION EXCHANGE MEMBRANE AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: 陰イオン交換膜およびその製造方法



CC Untreated

(57) Abstract: Provided is an anion exchange membrane that has low electrical resistance when performing electrodialysis and has excellent selective permeability for monovalent anions, without an increase in manufacturing costs. Also provided is a manufacturing method therefor. An anion exchange membrane that has a third amino group and a fourth ammonium group as functional groups is used, said membrane having a intensity ratio of the third amino group to the fourth ammonium group of at least 1.0 when using X-ray photoelectron spectroscopy to measure the anion exchange membrane surface that has the third amino group and the fourth ammonium group as the functional groups.

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, 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, 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, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 電気透析を行う際の電気抵抗が小さいと共に、製造コストが増大することのない、1価陰イオンの選択透過性に優れる陰イオン交換膜およびその製造方法を提供する。官能基として第3級アミノ基および第4級アンモニウム基を有する陰イオン交換膜であって、該官能基として第3級アミノ基および第4級アンモニウム基を有する陰イオン交換膜表面をX線光電子分光法で測定した際の第4級アンモニウム基に対する第3級アミノ基の強度比が1.0以上である、陰イオン交換膜を用いる。

明 細 書

発明の名称：陰イオン交換膜およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、官能基として第3級アミノ基および第4級アンモニウム基を有する陰イオン交換膜であって、表面において、第4級アンモニウム基より多くの第3級アミノ基を有する陰イオン交換膜およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] イオン交換膜はイオンを選択透過させる膜であり、陽イオン交換膜および陰イオン交換膜に大別される。ここで、陰イオン交換膜は、膜表面に正電荷の交換基が固定されている構造を有することから、陰イオンは容易に透過が可能であり、陽イオンは正電荷の反発を受けるため、透過が困難となる。

[0003] 陰イオン交換膜としては、膜表面に官能基として第4級アンモニウム基を有しない陰イオン交換膜が、1価の塩素イオン (Cl^-) の透過量に対し、2価の硫酸イオン (SO_4^{2-}) の透過量を大きく低減する、1価陰イオンの選択透過性に優れることが知られている（特許文献1参照）。

しかし、前記陰イオン交換膜は、海水等の電解質溶液の脱塩と濃縮のための電気透析を行う際、電気抵抗が大きいことから、電気透析装置の電力消費量を低減することが困難となる問題がある。

[0004] また、膜表面の構造について、基材上の第1層に官能基として第3級アミノ基を有し、その上の第2層に官能基として第4級アンモニウム基を有する複層陰イオン交換膜が、2価の硫酸イオン (SO_4^{2-}) の透過量に対し、2価の鉄イオン (Fe^{2+}) の透過量を大きく低減する、陰イオンの選択透過性に優れると共に、1価の塩素イオン (Cl^-) の透過量に対し、2価の硫酸イオン (SO_4^{2-}) の透過量を大きく低減する、1価陰イオンの選択透過性に優れることも公知である（特許文献2参照）。

[0005] 前記複層陰イオン交換膜は、複層膜を構成するそれぞれ単層の陰イオン交換膜を用いた場合に比較して、前記陰イオンの選択透過性および1価陰イオ

ンの選択透過性に優れるが、膜の形成を2回行う必要があることから、単層の陰イオン交換膜に比較して、製造コストが増大するという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特公昭48-034999号公報

特許文献2：特開平3-115439号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、電気透析を行う際の電気抵抗が小さいと共に、製造コストを低減する、1価陰イオンの選択透過性に優れる陰イオン交換膜およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、官能基として第3級アミノ基および第4級アンモニウム基を有する陰イオン交換膜であって、該官能基として第3級アミノ基および第4級アンモニウム基を有する陰イオン交換膜表面をX線光電子分光法で測定した際の第4級アンモニウム基に対する第3級アミノ基の強度比が1.0以上であることを特徴とする陰イオン交換膜を提供する。

[0009] 前記第4級アンモニウム基に対する第3級アミノ基の強度比が1.0以上7.0以下であることが好ましい。

[0010] 前記第4級アンモニウム基に対する第3級アミノ基の強度比が1.0以上である範囲が、膜表面から内部への距離が25nm以下の深さであることが好ましい。

[0011] 前記第3級アミノ基がジメチルアミノ基であることが好ましい。

[0012] 官能基として第3級アミノ基および第4級アンモニウム基を有する陰イオン交換膜であって、該官能基として第3級アミノ基および第4級アンモニウム基を有する陰イオン交換膜表面をX線光電子分光法で測定した際の第4級

アンモニウム基に対する第3級アミノ基の強度比が1.0以上である陰イオン交換膜の製造方法であって、以下の工程、

(I) イオン交換基導入原膜用の重合性組成物を基材に導入する工程、

(II) 前記基材を加熱して、前記重合性組成物を重合することにより、イオン交換基導入原膜を製造する工程、

(III) 前記イオン交換基導入原膜に第3級アミノ基を導入する工程、

(IV) 前記第3級アミノ基を導入したイオン交換基導入原膜を50～70℃のアルカリ性水溶液で処理する工程、

(V) 前記アルカリ性水溶液で処理後のイオン交換基導入原膜に第4級アンモニウム基を導入する工程、

を含むことを特徴とする陰イオン交換膜の製造方法を提供する。

[0013] 前記 (IV) の工程におけるアルカリ性水溶液の25℃におけるpHが10～14であることが好ましい。

[0014] 前記 (IV) の工程におけるアルカリ性水溶液の処理時間が4～24時間であることが好ましい。

[0015] X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: 以下、「XPS」と称す。) は、試料の最表面から内部への距離が数nmの深さに存在する各種元素の化学結合状態を分析可能な手段、方法であることが知られている。したがって、本明細書において、陰イオン交換膜の「表面」は、最表面から内部への距離が数nmまでの深さを含む。本発明では、陰イオン交換膜の表面における窒素元素の化学結合状態を分析するためにXPSによるN1sスペクトルの測定を行った。第3級アミノ基および第4級アンモニウム基は、それぞれ400.0eVおよび402.5eVの位置にピークを有することから、波形分離によって得られた各ピーク面積の積分強度を用い、第4級アンモニウム基に対する第3級アミノ基の強度比 (第3級アミノ基の積分強度/第4級アンモニウム基の積分強度=強度比) を算出し、前記強度比が1.0以上である場合、官能基に第3級アミノ基を導入した効果が発揮される。さらに、好ましくは前記強度比が1.

0以上7、0以下であり、より好ましくは2、0以上6、5以下である。強度比が高すぎる場合には、選択性はより高くなるが、電気抵抗が高くなりすぎる。

[0016] また、上記XPSにおいて、イオンビームを使用して表面層をエッチングすることにより、深さ方向の内部の分析を行うデプスプロファイリングも知られている。例えば、ある一定の深さまでイオンエッチングを行った後、前記N1sスペクトルの測定を行い、前記強度比が1、0未満であった場合、この深さ以上の内部には第4級アンモニウム基に比較して第3級アミノ基の割合が少ないことから、第3級アミノ基が導入されていないことがわかる。この分析により第3級アミノ基が導入されている厚みを分析することができる。

発明の効果

[0017] 本発明の陰イオン交換膜を用いて電気透析を行う場合、電気抵抗が小さいことから電気透析装置の電力消費量が低減できることに加え、陰イオン交換膜の製造コストがほぼ同等でありながら電解質溶液の脱塩と濃縮の効率が高いことから、脱塩と濃縮がより短時間で可能となるか、または同じ時間を要したとしても、より大量の脱塩と濃縮が可能となる。また、イオンの選択性が高いために不純物の少ない濃縮液を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1] (a) はイオン交換基導入原膜の表面化学構造を示し、(b) は本発明の陰イオン交換膜の表面化学構造を示す、本発明における陰イオン交換膜表面の重要な処理工程のフローである。

[図2] アルカリ性水溶液処理の各時間別のXPSスペクトルである。

[図3] デプスプロファイリングを行ったXPSスペクトルである。

[図4] 実施例1の第4級アンモニウム基導入工程前後のXPSスペクトルである。

[図5] 比較例1の第4級アンモニウム基導入工程前後のXPSスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明を実施するための好ましい形態について説明する。なお、本発明は、以下の内容に限定されるものではない。

[0020] 図1は、本発明における陰イオン交換膜表面の重要な処理工程のフローである。ここで、図1(a)はイオン交換基導入原膜の表面化学構造を示し、図1(b)は本発明の陰イオン交換膜の表面化学構造を示しており、前記原膜の表面におけるクロロメチルスチレンの塩素が第3級アミノ基であるジメチルアミンで置換されている。また、図1(b)には図示されていないが、表面から内部への深さ方向におけるクロロメチルスチレンの塩素は第3級アミノ基の導入によって第4級アンモニウム基に置換されている。

[0021] 図1(a)のイオン交換基導入原膜は、以下の(1)～(11)の工程により製造される。

[0022] <(1) イオン交換基導入原膜用の重合性組成物を基材に導入する工程>

イオン交換基導入原膜用の重合性組成物は、ハロゲノアルキル基を有する芳香族重合性単量体を含む重合性組成物である。

[0023] 前記ハロゲノアルキル基を有する芳香族重合性単量体は、公知のものが制限なく使用できる。アルキル基の炭素数は1～8であるのが好ましく、これに置換するハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。こうしたハロゲノアルキル基としては、クロロメチル基、ブromoメチル基、ヨードメチル基、クロロエチル基、ブromoエチル基、ヨードエチル基、クロロプロピル基、ブromoプロピル基、ヨードプロピル基、クロロブチル基、ブromoブチル基、ヨードブチル基、クロロペンチル基、ブromoペンチル基、ヨードペンチル基、クロロヘキシル基、ブromoヘキシル基、ヨードヘキシル基等である。こうしたハロゲノアルキル基を有する芳香族重合性単量体の具体例は、クロロメチルスチレン、ブromoメチルスチレン、ヨードメチルスチレン、クロロエチルスチレン、ブromoエチルスチレン、ヨードエチルスチレン、クロロプロピルスチレン、ブromoプロピルスチレン、ヨードプロピルスチレン、クロロブチルスチレン、ブromoブチルスチレン、ヨードブチルスチレン

、クロロペンチルスチレン、ブロモペンチルスチレン、ヨードペンチルスチレン、クロロヘキシルスチレン、ブロモヘキシルスチレン、ヨードヘキシルスチレン等が挙げられ、このうちクロロメチルスチレン、ブロモメチルスチレン、ヨードメチルスチレン、クロロエチルスチレン、ブロモエチルスチレン、ヨードエチルスチレン、クロロプロピルスチレン、ブロモプロピルスチレン、ヨードプロピルスチレン、クロロブチルスチレン、ブロモブチルスチレン、ヨードブチルスチレンを用いるのが、特に好ましい。

[0024] 前記重合性組成物を重合させて得た陰イオン交換基導入用原膜では、上記ハロゲノアルキル基を有する芳香族重合性単量体に由来して膜中にハロゲノアルキル基を有しており、後述するようにこれを陰イオン交換基、つまり第3級アミノ基または第4級アンモニウム基に変換する。係る第3級アミノ基は弱塩基性基であり、第4級アンモニウム基は強塩基性基であり、陰イオン交換基として大変優れたものであるが、このもの以外の陰イオン交換基の存在も所望される場合には、重合性組成物には、前記ハロゲノアルキル基を有する芳香族重合性単量体に加えて、他の陰イオン交換基を有する重合性単量体、或いは他の陰イオン交換基を導入し得る官能基を有する重合性単量体を併用しても良い。こうした第3級アミノ基または第4級アンモニウム基以外の陰イオン交換基としては、水溶液中で負又は正の電荷となり得る官能基なら特に制限されるものではなく、例えば、1～2級アミノ基、ピリジル基、イミダゾール基、第4級ピリジニウム基等が挙げられる。前記ハロゲノアルキル基を有する芳香族重合性単量体は、前記重合性組成物中の重合性単量体成分100質量部に対して、30～98質量部配合することが好ましく、50～95質量部配合することがさらに好ましい。

[0025] 重合性組成物には、得られる陰イオン交換膜の緻密性を増して膜強度を上げるために、架橋性重合性単量体が使用されることが好ましい。こうした架橋性重合性単量体も、従来公知であるイオン交換膜の製造において用いられる単量体が特に制限なく使用できる。具体的には、例えば、m-、p-或いはo-ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルスルホン、ブタジ

エン、クロロプレン、イソプレン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、ジビニルピリジン、或いは特開昭62-205153号公報等に掲載されているビニルベンジル基を3個以上有する他官能ビニルベンジル系化合物などが使用される。

[0026] これら架橋性重合性単量体は、ハロゲノアルキル基を有する芳香族重合性単量体に対してあまり多く配合されると、陰イオン交換膜のイオン交換容量が減少するだけでなく、架橋度が高くなりすぎて膜抵抗が増大してしまい、電力原単位が高くなる虞がある。反対に、架橋性重合性単量体の配合割合が余り少なすぎても、膜の強度が低下するだけでなく、膜表面に設ける、第3級アミノ基を含む層との架橋度の違いから、含水状態での膨潤率差が大きくなりすぎ、第3級アミノ基を含む層を内側にして大きく反りが生じて取り扱いが困難となる虞がある。これらから架橋性重合性単量体は、ハロゲノアルキル基を有する芳香族重合性単量体、及び前記説明した必要に応じて併用する他の重合性単量体の合計からなる重合性単量体成分100質量部に対して、3～40質量部、好適には5～30質量部、より好適には7～15質量部配合させるのが好ましい。

[0027] ハロゲノアルキル基を有する芳香族重合性単量体および架橋性重合性単量体の他に必要に応じて他の単量体を使用することができる。その具体例としてはスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、エチルビニルベンゼン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、アクリロニトリル、アクロレイン、メチルビニルケトンなどが挙げられる。

[0028] 重合性組成物には、通常、重合開始剤が配合される。重合開始剤は、従来公知のものが特に制限されることなく使用され、用いる基材、成形条件等を勘案して適宜選択すれば良い。その具体例としては、p-メンタンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、 α , α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシド、ジ-tert-アミルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、

ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキシノー3、クメンハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジハイドロパーオキシヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジハイドロパーオキシヘキシノー3、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノールパーオキシド、メチルシクロヘキサノールパーオキシド、イソブチルパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、o-メチルベンゾイルパーオキシド、ビス-3, 5, 5-トリメチルヘキサノールパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、1, 1-ジ-tert-ブチルパーオキシ-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2, 2-ジ- (tert-ブチルパーオキシ) -ブタン、4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシバレリアン酸-n-ブチルエステル、2, 4, 4-トリメチルペンチルパーオキシ-フェノキシアセテート、 α -クミルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシ-イソブチレート、ジ-tert-ブチルパーオキシ-ヘキサハイドロテレフタレート、ジ-tert-ブチルパーオキシアゼレート、tert-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート等が好適である。これらは、単独または2種以上の組み合わせでモノマーペースト中に添加混合される。

[0029] 上記のような重合開始剤の使用量は、通常、前述した重合性単量体成分100質量部に対して、0.1~30質量部が好適であり、1~10質量部の範囲がより好適である。

[0030] また、重合性組成物中には、粘度調整剤としてマトリックス樹脂を配合し

てもよい。このようなマトリックス樹脂を配合することにより、重合性組成物の塗布性を高め、これを高空隙基材に塗布させたときの垂れ等を防止することができる。

[0031] このようなマトリックス樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、エチレンー塩化ビニルの共重合体、塩化ビニル系エラストマー、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、エチレンープロピレン共重合体、ポリブチレン等の飽和脂肪族炭化水素系ポリマー、スチレンーブタジエン共重合体などのスチレン系ポリマー及び、これらに、ビニルトルエン、ビニルキシレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -ハロゲン化スチレン、 α , β , β' -トリハロゲン化スチレン等のスチレン系モノマー、エチレン、ブチレン等のモノオレフィンや、ブタジエン、イソプレン等の共役ジオレフィンなどを共重合させたもの；などを使用することができる。またスチレンーブタジエンゴムまたはその水素添加ゴム、ニトリルゴムまたはその水素添加ニトリルゴム、ピリジンゴムまたはその水素添加ゴム、スチレン系熱可塑性エラストマーも好適に使用できる。

[0032] ここで、スチレン系熱可塑性エラストマーとは、ポリスチレン重合体と、スチレンとポリブタジエン、ポリイソプレン、ビニルポリイソプレン、エチレンーブチレンの交互共重合体、エチレンープロピレンの交互共重合体をいう。例えば、ポリスチレンー水素添加ポリブタジエンーポリスチレン共重合体、ポリスチレンー（ポリエチレン／ブチレンゴム）ーポリスチレン共重合体、ポリスチレンー水素添加ポリイソプレンゴムーポリスチレン共重合体、ポリスチレンー（ポリエチレン／プロピレンゴム）ーポリスチレン共重合体、ポリスチレンーポリエチレンー（ポリエチレン／プロピレンゴム）ーポリスチレン共重合体、ポリスチレンービニルポリイソプレンーポリスチレン共重合体等が例示される。かかるマトリックス樹脂の分子量は、特に制限されるものではないが、通常、1,000～1,000,000、特に50,000～500,000の範囲にあることが好ましい。

- [0033] また、かかるマトリックス樹脂は、適度な粘性を確保できる程度の量で分子量に応じて重合性組成物中に配合され、例えば、その量は、前述した重合性単量体成分100質量部に対して、1～50質量部であるのが好ましく、3～15質量部であるのがより好ましい。
- [0034] 尚、重合性組成物には、上述した各種成分以外にも、必要により、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、リン酸トリブチル、或いは脂肪酸や芳香族酸のアルコールエステル等の可塑剤や、有機溶媒などが配合されていてもよい。
- [0035] また、上記重合性組成物には、前記ハロゲノアルキル基を有する芳香族重合性単量体の熱分解により生成するハロゲンガスやハロゲン化水素ガスを補足するように、スチレンオキサイド、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルなどのエポキシ基を1個以上有する化合物を添加することも好適である。
- [0036] 以上の成分構成からなる重合性組成物は、基材の空隙部に導入した後に重合し、陰イオン交換基導入用原膜を得る。このような基材としては、イオン交換膜の基材として公知の如何なるものを用いても良く、一般には、空隙率が20～90%、好ましくは40～80%、より好ましくは45～55%の支持材料が使用される。例えばポリ塩化ビニル、ポリオレフィン等から形成された織布、不織布、多孔性フィルム、網状物等が挙げられる。このうち特に、多孔性フィルムを用いることが、膜抵抗を極端に上げることなく一価陰イオン選択性を得られる点で好ましい。多孔性フィルムの平均細孔径は0.05～0.20 μm がイオン交換膜としての伸縮と抵抗のバランスから好ましい。基材の厚みは、一般には5～300 μm の範囲から採択され、膜抵抗や強度の保持の観点等から70～250 μm であるのが好ましい。
- [0037] こうした基材への重合性組成物の導入方法は、特に限定されない。例えば、重合性組成物を基材に塗布やスプレーしたり、あるいは、基材を重合性組成物中に浸漬したりする方法などが例示される。重合性組成物がペースト状にある場合、塗布により実施するのが好ましい。塗布による基材への導入は

、ロールコーター、フローコーター、ナイフコーター、コンマコーター、スプレー、ディッピング等の公知の手段によって行うことができる。

[0038] < (I I) 前記基材を加熱して、前記重合性組成物を重合することにより、イオン交換基導入原膜を製造する工程 >

上記のようにして基材に重合性組成物を導入した後、基材同士が密着しないよう離型性を有する剥離材と共に積層してローラに巻き取りを行い、加熱して重合を行う。

[0039] 前記剥離材としては、重合に耐え得る耐熱性を有し、且つ重合後に容易に引き剥がせるものが使用される。例えば、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテンあるいはエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィン同士のランダムあるいはブロック共重合体等のポリオレフィン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・塩化ビニル共重合体等のエチレン・ビニル化合物共重合体、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のポリビニル化合物、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド等や、ポリ乳酸など生分解性樹脂、あるいはそれらの混合物のいずれかの樹脂からなるフィルムを挙げることができ、係るフィルムは2軸延伸されていてもよい。

即ち、上記のフィルムの中から、重合性組成物中の単量体成分の種類に応じて適宜なものを選択して剥離材として使用すればよい。特に、耐熱性及び離型性の点から、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステルフィルムが最も好適である。

[0040] 重合時の圧力は常圧または加圧のどちらの状態でもよく、一般に、0.1乃至1.0MPa程度でよい。

[0041] 重合温度は、基材の融点よりも低い温度であればよいが、一般的には、4

0乃至130℃の範囲がよい。即ち、係る温度範囲に加熱して重合を行うことにより、基材の一部が重合性組成物中に溶解し、この状態で重合が行われることとなり、この結果、イオン交換樹脂と基材の接合強度を高めることができ、膜強度や電流効率を一層向上させることができる。

尚、重合時間は、重合温度等によっても異なるが、一般には、3乃至20時間程度である。

[0042] <(111) 前記イオン交換基導入原膜に第3級アミノ基を導入する工程>

図1(a)には、前記ハロゲノアルキル基を有する芳香族重合性単量体として、クロロメチルスチレンを用いたイオン交換基導入原膜が例示されており、前記イオン交換基導入原膜にイオン交換基として、2級アミン化合物を用いて第3級アミノ基を導入する(第3級アミノ基導入工程)。2級アミン化合物として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン等が挙げられる。抵抗と一価陰イオン選択性のバランスから置換基が短い方がよく、ジメチルアミンが好ましい。

[0043] 2級アミン化合物の水溶液に接触させ、第3級アミノ基を導入することにより、イオン交換基導入原膜の表面のハロゲノアルキル基が第3級アミノ基に置換するだけでなく、前記ハロゲノアルキル基の一部に架橋反応が発生する。水溶液では内部への拡散が遅すぎる場合や、溶解性が悪い場合においては、拡散速度の調整、および溶解性の改善を図るため、水の一部を有機溶媒に置き換えてもよい。この場合、水に置き換える有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、アセトン等の親水性溶媒が使用できる。その含有量は、水に対して30質量%以内、特に5～15質量%であるのが好ましい。

[0044] 2級アミン化合物を水に溶解して反応させる場合、濃度としては0.01mol/L～2mol/Lが好ましく、0.03mol/L～1mol/Lが特に好ましい。濃度が薄すぎる場合には、ハロゲノアルキル基との置換反応性が低下し、濃度が濃すぎる場合は、陰イオン交換基導入用原膜の膜内部への拡散が強まり、膜内部深層への置換反応が生じ易くなる。

[0045] なお、第3級アミノ基を導入時の反応温度は20～50℃であり、反応時間は1～24時間である。反応温度が20℃未満および／または反応時間が1時間未満である場合、ハロゲノアルキル基との置換反応を十分に行うことができない。反応温度が50℃を超えるおよび／または反応時間が24時間を超える場合、陰イオン交換基導入用原膜の膜内部への拡散が強まり、膜内部深層への置換反応が生じ易くなる。陰イオン交換基導入用原膜と2級アミン化合物を反応させた後は、反応に供しなかった過剰の2級アミン化合物を除去する目的で洗浄を行ってもよい。

[0046] <（I V）前記第3級アミノ基を導入したイオン交換基導入原膜を50～70℃のアルカリ性水溶液で処理する工程>

図1に示されているように、第3級アミノ基導入工程後にアルカリ性水溶液で処理する工程（アルカリ性水溶液処理工程）を行う。この工程を行うことにより、前記イオン交換基導入原膜の表面の第3級アミノ基の量が増加する。詳細な反応は理解できていないが、前記第3級アミノ基を導入する工程で一部に発生した架橋構造が加水分解され、但し、第3級アミノ基が表面から遊離するまでの加水分解は発生せず、前記架橋構造の一方の結合が切断されることにより架橋構造が消失する程度の加水分解であり、結果として第3級アミノ基が増加することが推定される。したがって、イオン交換基導入原膜の表面のハロゲノアルキル基の多くが第3級アミノ基に置換された状態となる。

[0047] アルカリ性水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化バリウム水溶液、アンモニア水等公知のものをを用いることができる。処理をより効率よく行うことが可能となることから、強塩基性である水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液が好ましい。

[0048] 前記アルカリ性水溶液は、25℃におけるpHが8～14であればよいが、処理をより効率よく行うことが可能となることから、25℃におけるpHが10～14であることが好ましい。なお、処理温度は50～70℃が好ましく、55～65℃がより好ましい。50℃未満の場合、処理に長時間を要

することから、生産性が低くなる。70℃を超える場合、処理が過酷となり、第3級アミノ基の遊離が発生する可能性がある。

[0049] 前記（ⅠⅤ）の工程におけるアルカリ性水溶液の処理時間は4～24時間であればよく、6～12時間であることが好ましく、6～10時間であることがより好ましい。4時間未満の場合、処理が不十分となる場合がある。24時間を超える場合、処理が過酷となり、電気抵抗が上昇してしまう。

[0050] <（Ⅴ）前記アルカリ性水溶液で処理後のイオン交換基導入原膜に第4級アンモニウム基を導入する工程>

図1に示されているように、アルカリ性水溶液処理工程後のイオン交換基導入原膜における膜中の残余のハロゲノアルキル基に、3級アミン化合物を用いて第4級アンモニウム基を導入する工程（第4級アンモニウム基導入工程）を行う。3級アミン化合物として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N，N－ジメチルプロピルアミン、N－エチル－N－メチルブチルアミン等が挙げられる。抵抗の観点から、トリメチルアミンが好ましい。

[0051] 3級アミン化合物の水溶液に接触させ、第4級アンモニウム基を導入することにより、すでに第3級アミノ基が導入された膜の表面に影響を与えることなく、表面より内部に存在する膜中の残余のハロゲノアルキル基を置換させる。その方法は陰イオン交換膜の製造における第4級アンモニウム基導入の常法に従えば良い。

[0052] 以上の方法により、図1（b）に記載された本発明における陰イオン交換膜表面を製造することができる。本発明は第3級アミノ基を有する層および第4級アンモニウム基を有する層の複層からなる陰イオン交換膜であるが、それぞれの膜を形成することなく製造することができることから、製造コストの低減を可能としている。

[0053] <本発明の陰イオン交換膜>

上記本発明の陰イオン交換膜の製造方法により、官能基として第3級アミノ基および第4級アンモニウム基を有する陰イオン交換膜であって、該官能基として第3級アミノ基および第4級アンモニウム基を有する陰イオン交換

膜表面をX線光電子分光法で測定した際の第4級アンモニウム基に対する第3級アミノ基の強度比が1.0以上である陰イオン交換膜を得ることができる。

さらに本発明の陰イオン交換膜は、電気抵抗が $1.5\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上 $3.0\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下、好ましくは $1.8\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上 $2.5\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下、より好ましくは $2.1\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上 $2.4\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である。海水の濃縮試験における塩素イオン(Cl^-)の濃度が $3.2\ \text{mol/L}$ 以上、好ましくは $3.8\ \text{mol/L}$ 以上であり、硫酸イオン(SO_4^{2-})の濃度が $20 \times 10^{-3}\ \text{N}$ 以下、好ましくは $15 \times 10^{-3}\ \text{N}$ 以下である。

すなわち、本発明の陰イオン交換膜は、3級アミノ基を含む表面層を形成することで高い選択性を有しており、また、3級アミノ基を含む表面層を極薄層にすることで電気抵抗が小さいという性質を兼ね備えている。

実施例

[0054] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0055] (実施例1)

クロルメチルスチレン85質量部、ジビニルベンゼン5.7質量部、エチルビニルベンゼン4.3質量部、ラジカル重合開始剤としてジ-tert-ブチルパーオキシド4質量部及び塩化水素ガスの補足剤として、スチレンオキサイド3質量部を加えてペースト状の重合性組成物を得た。

[0056] 次いで、基材であるポリエチレン製二軸延伸多孔性フィルム（厚さ $100\ \mu\text{m}$ 、空隙率46%、平均細孔径 $0.13\ \mu\text{m}$ ）に上記した重合性組成物を塗布し、重合性組成物を基材に導入する工程を実施した。

[0057] 次いで、重合性組成物を導入した基材の両面をポリエステルフィルムからなる剥離材で被覆すると共にローラに巻き取った後、重合を行った。重合温度のパターンは、 20°C から 50°C まで30分かけて昇温し、 50°C を20分間保持し、次いで 130°C まで80分かけて昇温し、 130°C を4時間保持し、陰イオン交換基導入用原膜を製造する工程を実施した。

[0058] 次いで、陰イオン交換基導入用原膜から剥離フィルムを剥ぎとるが、この時、前記原膜両面の剥離材を完全に剥がすのではなく、片面には剥離材を付けたままにした。この片側のみ剥離材で覆われた陰イオン交換基導入用原膜を0.05 mol/Lジメチルアミン水溶液に、8時間、34℃で浸漬し、剥離材で覆われていない面における表面のクロロメチル基の塩素をジメチルアミンで置換することにより、第3級アミノ基を導入する工程を実施した。その後、1.0 mol/L塩酸水溶液および純水を用いて第3級アミノ基導入後の原膜の洗浄を行った。

[0059] 次いで、片面を覆っているポリエステルフィルムを取り除いた後、陰イオン交換基導入用原膜を再度ローラに巻き取り、0.01 mol/L水酸化ナトリウム水溶液に、10時間、60℃で浸漬し、アルカリ性水溶液で処理する工程を実施した。その後、純水を用いてアルカリ性水溶液処理後の原膜の洗浄を行った。

[0060] 次いで、トリメチルアミン5質量%及びアセトン25質量%を含む水溶液を用いて、16時間、30℃で4級化反応を行い、膜中の残余のクロロメチル基の塩素をトリメチルアミンで置換することにより、第4級アンモニウム基を導入する工程を実施した。その後、1.0 mol/L塩酸水溶液および純水を用いて第4級アンモニウム基導入後の原膜の洗浄を行った。

[0061] (実施例2～4および比較例1)

実施例1におけるアルカリ性水溶液で処理する工程における処理時間を0分(未処理)、10分、1時間、および6時間に変更した以外は、実施例1と同様に陰イオン交換膜を製造し、それぞれ比較例1、実施例2、実施例3、および実施例4とした。

[0062] 図2は上記実施例1～4および比較例1の陰イオン交換膜の表面について、アルカリ性水溶液処理の各時間別のX線光電子分光法(XPS)を用いて測定されたN1sスペクトル(以下、「XPSスペクトル」とする。)を示す。XPSはアルバック・ファイ株式会社製のXPS測定装置『PHI5000 VersaProbe III』を用いて測定した。X線源には単色化し

た $\text{Al-K}\alpha$ 線を用い、光電子取出角は 45° とした。

[0063] XPS スペクトルにおける 400 eV および 402.5 eV のピークは、それぞれ第3級アミノ基および第4級アンモニウム基に由来しており、ピーク面積の積分強度がそれぞれの強度を反映している。アルカリ性水溶液の処理時間が大きくなるにしたがい、第3級アミノ基に由来する 400 eV 付近の強度は大きくなるが、第4級アンモニウム基に由来する 402.5 eV 付近の強度は小さくなる。ここで、アルカリ性水溶液の処理時間が10分である実施例2の前記強度比は1.0以上であった。詳細には、実施例4及び実施例1は、後述する実施例6及び実施例8とアルカリ性水溶液処理時間が同一であり、表1に示すように、前記強度比が実施例4（実施例6）は3.8、実施例1（実施例8）は6.5であった。そして、アルカリ性水溶液処理が未処理である比較例1の前記強度比は0.4であった。

[0064] 図3は実施例1の陰イオン交換膜について、エッチング未実施の最表面、エッチング深さ3 nm および24 nm におけるデプスプロファイリングを行ったXPS スペクトルを示す。XPS はサーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製のXPS 測定装置『ESCALAB 220 i XL』を用いて測定した。X線源には単色化した $\text{Al-K}\alpha$ 線を用い、光電子取出角は 90° とした。なお、エッチングイオンとしてはAr ガスクラスターイオンを用い、エッチングレートは 2.7 nm/min (LDPE 換算) とした。最表面およびエッチング深さ3 nm における第4級アンモニウム基に対する第3級アミノ基の強度比は1.0よりも大きい、エッチング深さ24 nm における第4級アンモニウム基に対する第3級アミノ基の強度比は1.0未満であった。したがって、実施例1の陰イオン交換膜では最表面から内部への距離が24 nm 以上の深さにおいて、第3級アミノ基はほとんど導入されていないことが明らかである。

[0065] 図4は後述する実施例5の陰イオン交換膜表面の第4級アンモニウム基導入工程前後のXPS スペクトルの変化を示し、それぞれの数値は強度を反映するピーク面積の積算値を表す。第4級アンモニウム基導入工程前の図4（

a) においては、第4級アンモニウム基に対する第3級アミノ基の強度比は $2.7 (3.0 / 1.1 = 2.7)$ であり、第4級アンモニウム基導入工程後の図4 (b) における前記強度比は $1.8 (2.7 / 1.5 = 1.8)$ であった。したがって、実施例1の陰イオン交換膜の表面では、第4級アンモニウム基導入工程により、第4級アンモニウム基が一部導入されるが、第3級アミノ基が第4級アンモニウム基に置換されることは少ないと考えられる。

[0066] 図5は比較例1の陰イオン交換膜表面の第4級アンモニウム基導入工程前後のXPSスペクトルの変化を示し、それぞれの数値は強度を反映するピーク面積の積算値を表す。第4級アンモニウム基導入工程前の図5 (a) においては、第4級アンモニウム基に対する第3級アミノ基の強度比は $1.5 (1.6 / 1.1 = 1.5)$ であったが、第4級アンモニウム基導入工程後の図4 (b) における前記強度比は $0.4 (1.1 / 2.5 = 0.4)$ であった。したがって、アルカリ性水溶液で処理する工程を実施しない場合、第3級アミノ基の多くが第4級アンモニウム基に置換されることは明らかである。

[0067] (実施例5～11および比較例1)

実施例1におけるアルカリ性水溶液で処理する工程における処理時間を0分(未処理)、4時間、6時間、8時間、10時間、12時間、16時間および24時間に変更した以外は、実施例1と同様に陰イオン交換膜を製造し、それぞれ比較例1、実施例5、実施例6(実施例4と同じ)、実施例7、実施例8(実施例1と同じ)、実施例9、実施例10および実施例11とした。

[0068] 実施例5～11および比較例1の陰イオン交換膜を用い、以下の電気抵抗試験および海水濃縮試験を行った。

[0069] <電気抵抗試験>

白金黒電極を有する2室セル中にイオン交換膜を挟み、イオン交換膜の両側に 0.5 mol/L-NaCl 水溶液を満たし、交流ブリッジ(周波数1

000サイクル/秒)により25℃における電極間の抵抗を測定し、該電極間抵抗とイオン交換膜を設置しない場合の電極間抵抗との差により膜抵抗($\Omega \cdot \text{cm}^2$)を求めた。なお、上記測定に使用するイオン交換膜は、予め0.5 mol/L-NaCl水溶液中で平衡にしたものを用いた。

[0070] <海水濃縮試験>

小型電気透析装置(通電膜面積100 cm^2)に、陽イオン交換膜CIMS(株式会社アストム製)を対に使用し、試料の陰イオン交換膜の第3級アミノ基等が導入された側を脱塩室に向くように組付けた。運転条件は、脱塩室に25℃の海水を流速6 $\text{cm}/\text{秒}$ で流し、濃縮室を3.5 mol/LのNaCl水溶液を満たして、電流密度3 A/dm^2 で5時間以上(濃縮室の濃度変化がなくなるまで)電気透析を行い、濃縮室の塩素イオン(Cl^-)および硫酸イオン(SO_4^{2-})の濃度を測定した。

[0071] 表1は、実施例5～11および比較例1のアルカリ性水溶液処理時間ごとの電気抵抗試験および海水を用いた濃縮試験の結果を示す。また、第4級アンモニウム基に対する第3級アミノ基の強度比の結果も示す。

[0072] 電気抵抗については、アルカリ性水溶液の処理時間が4～24時間(実施例5～11)までは2.0～2.6($\Omega \cdot \text{cm}^2$)であり、比較例1の2.0($\Omega \cdot \text{cm}^2$)とほぼ同等であった。表1には記載していないが、さらに前記処理時間が増加するにしたがい、電気抵抗が大きくなった。

[0073] 海水を用いた濃縮試験について、1価の塩素イオン(Cl^-)の濃度は、アルカリ性水溶液の処理時間が4～24時間(実施例5～11)において、3.78～3.85(mol/L)であり、比較例1の3.70(mol/L)とほぼ同等であり、前記処理時間による大きな変化はなかった。2価の硫酸イオン(SO_4^{2-})の濃度は、アルカリ性水溶液の処理時間が4時間(実施例5)でさえ、比較例1に対して43%($16.3/38.3=0.43$)低減した濃度の値を示し、さらに、前記処理時間が増加するにしたがって硫酸イオンの濃度は低減し、処理時間が16時間(実施例10)で14%($5.5/38.3=0.14$)、24時間(実施例11)で13%($5.0/38.3=0.13$)

38.3 = 0.13) となり、24 時間でほぼ一定の値となった。

したがって、本発明の陰イオン交換膜は、アルカリ性水溶液処理時間を 4 ～ 24 時間行った場合において、1 価の塩素イオン (Cl^-) の透過量に対し、2 価の硫酸イオン (SO_4^{2-}) の透過量を大きく低減する、1 価陰イオンの選択透過性に優れることが明らかとなった。

[0074] [表1]

アルカリ性水溶液処理時間ごとの電気抵抗試験および海水濃縮試験の結果

	アルカリ性 水溶液処理 (時間)	電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	第3級アミノ基／ 第4級アンモニウム基 強度比	塩素イオンの濃度 (mol/L)	硫酸イオンの濃度 ($\times 10^{-3} \text{ N}$)
比較例1	0	2.0	0.4	3.70	38.3
実施例5	4	2.1	1.8	3.78	16.3
実施例6	6	2.2	3.8	3.83	12.7
実施例7	8	2.2	4.5	3.85	11.5
実施例8	10	2.3	6.5	3.81	9.1
実施例9	12	2.3	6.8	3.81	6.3
実施例10	16	2.5	7.4	3.82	5.5
実施例11	24	2.6	11.3	3.82	5.0

請求の範囲

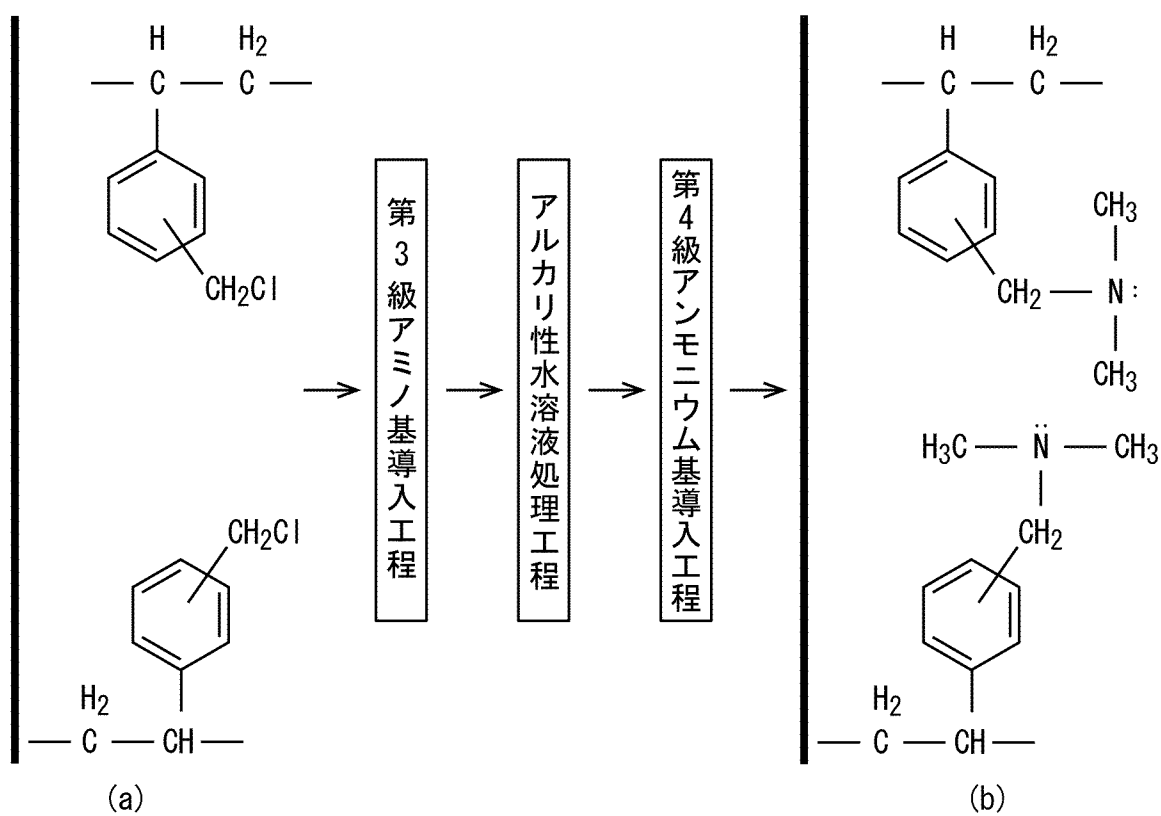
- [請求項1] 官能基として第3級アミノ基および第4級アンモニウム基を有する陰イオン交換膜であって、該官能基として第3級アミノ基および第4級アンモニウム基を有する陰イオン交換膜表面をX線光電子分光法で測定した際の第4級アンモニウム基に対する第3級アミノ基の強度比が1.0以上であることを特徴とする陰イオン交換膜。
- [請求項2] 前記第4級アンモニウム基に対する第3級アミノ基の強度比が1.0以上7.0以下である請求項1記載の陰イオン交換膜。
- [請求項3] 前記第4級アンモニウム基に対する第3級アミノ基の強度比が1.0以上である範囲が、膜表面から内部への距離が25nm以下の深さである、請求項1または2に記載の陰イオン交換膜。
- [請求項4] 前記第3級アミノ基がジメチルアミノ基である請求項1から3のいずれか一項に記載の陰イオン交換膜。
- [請求項5] 官能基として第3級アミノ基および第4級アンモニウム基を有する陰イオン交換膜であって、該官能基として第3級アミノ基および第4級アンモニウム基を有する陰イオン交換膜表面をX線光電子分光法で測定した際の第4級アンモニウム基に対する第3級アミノ基の強度比が1.0以上である陰イオン交換膜の製造方法であって、以下の工程、
- (I) イオン交換基導入原膜用の重合性組成物を基材に導入する工程、
 - (II) 前記基材を加熱して、前記重合性組成物を重合することにより、イオン交換基導入原膜を製造する工程、
 - (III) 前記イオン交換基導入原膜に第3級アミノ基を導入する工程、
 - (IV) 前記第3級アミノ基を導入したイオン交換基導入原膜を50～70℃のアルカリ性水溶液で処理する工程、
 - (V) 前記アルカリ性水溶液で処理後のイオン交換基導入原膜に第

4 級アンモニウム基を導入する工程、
を含むことを特徴とする陰イオン交換膜の製造方法。

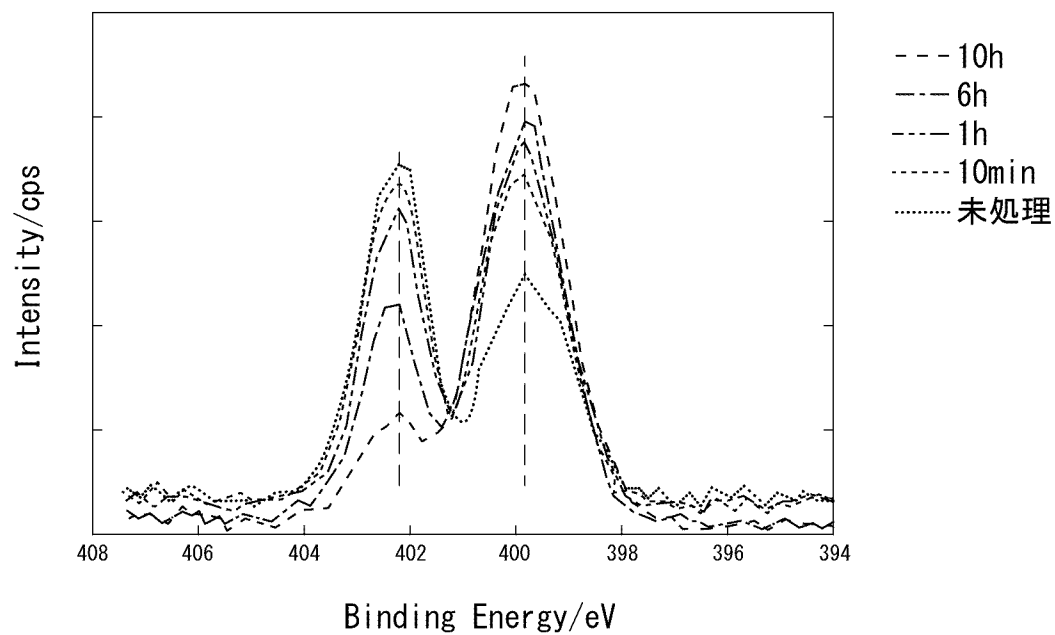
[請求項6] 前記（ⅠⅤ）の工程におけるアルカリ性水溶液の 25℃における pH が 10～14 である請求項 5 記載の陰イオン交換膜の製造方法。

[請求項7] 前記（ⅠⅤ）の工程におけるアルカリ性水溶液の処理時間が 4～24 時間である請求項 5 又は 6 記載の陰イオン交換膜の製造方法。

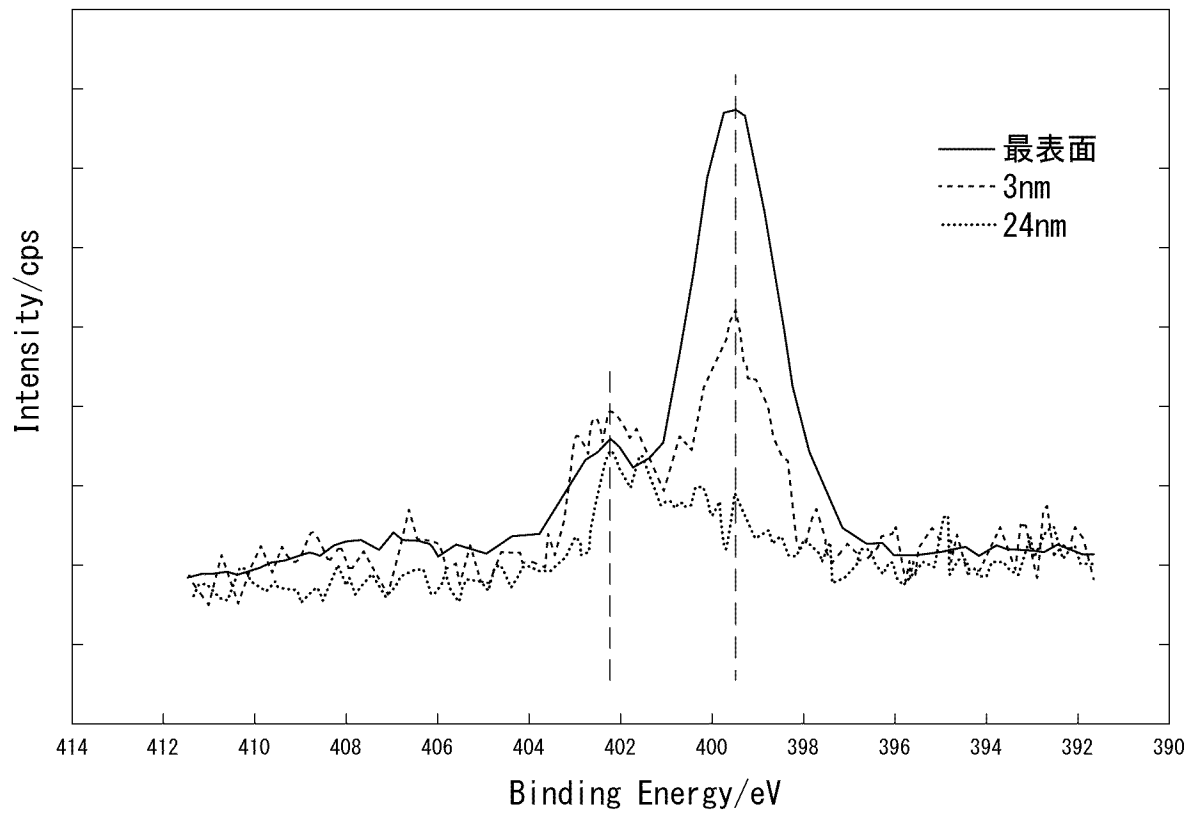
[図1]



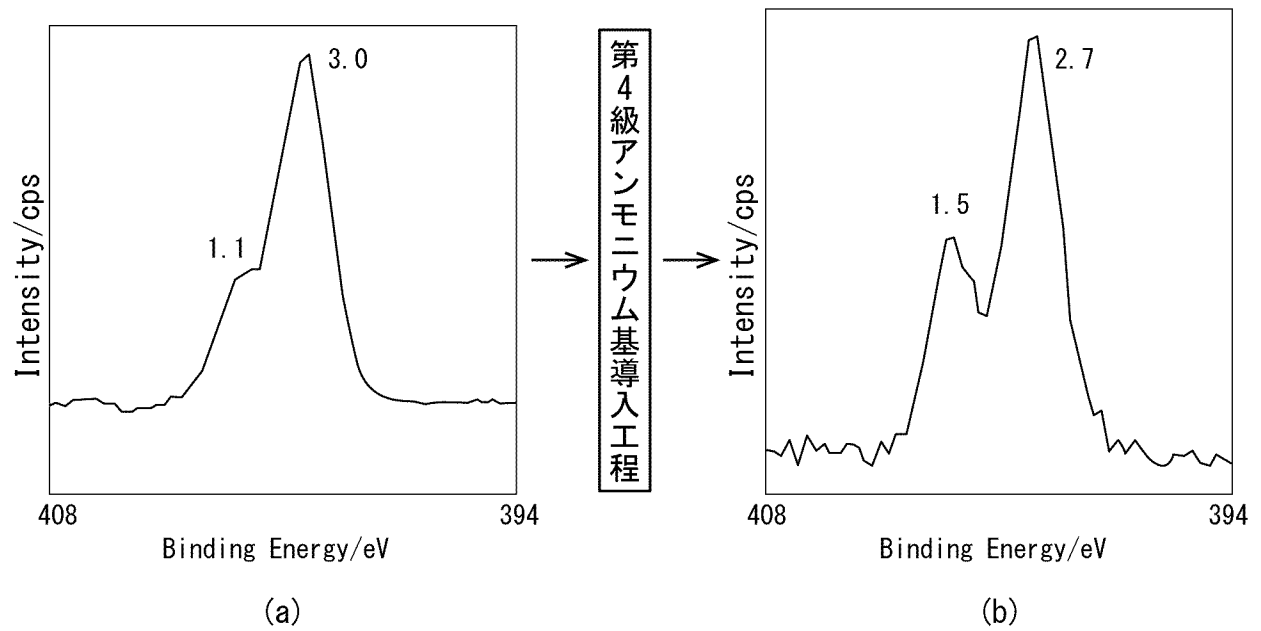
[図2]



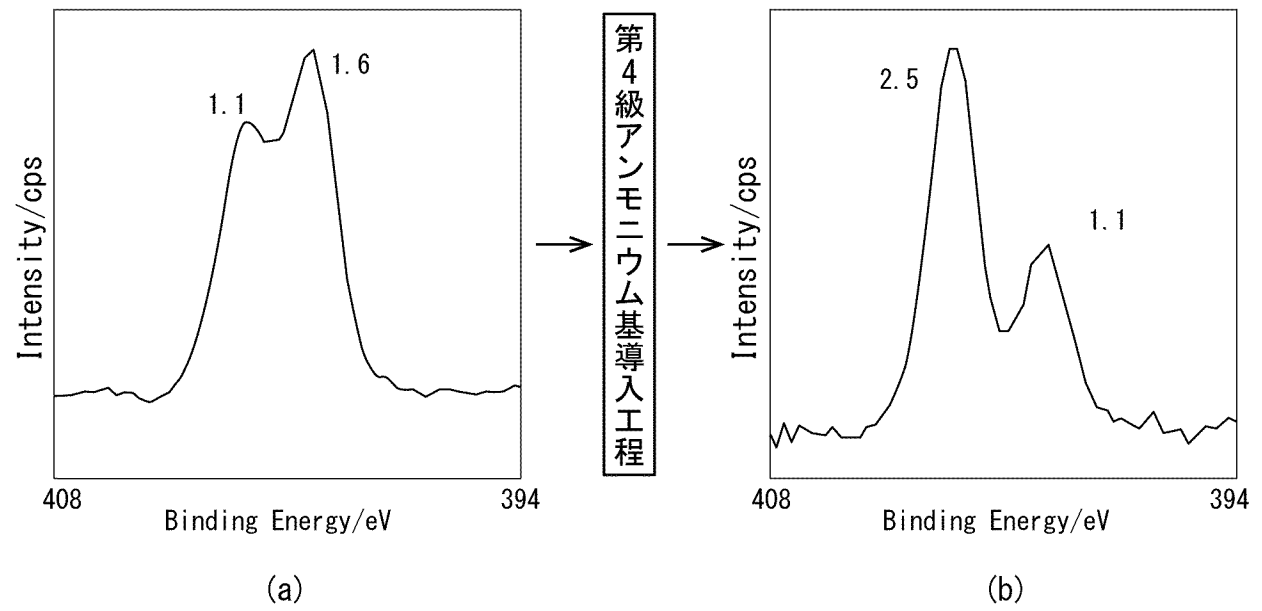
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/031828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 41/14(2006.01)i; **B01D 61/46**(2006.01)i; **B01D 71/82**(2006.01)i; **B01J 47/12**(2017.01)i; **C08J 5/22**(2006.01)i
FI: B01J41/14; B01D61/46 500; B01D71/82 500; B01J47/12; C08J5/22 104

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)

B01J41/00-41/20, B01J47/12, B01D61/00-71/82, C08J5/22, H01M8/1018-8/1088

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-173898 A (TOKUYAMA CORP) 06 August 2009 (2009-08-06)	1-2, 4
A	claim 1, paragraphs [0014]-[0109]	3, 5-7
X	JP 2019-98299 A (KURITA WATER IND LTD) 24 June 2019 (2019-06-24)	1, 4
A	claim 1, paragraphs [0021]-[0025]	2-3, 5-7
A	JP 2009-143975 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD) 02 July 2009 (2009-07-02)	1-7
A	JP 2-75352 A (BAYER AG) 15 March 1990 (1990-03-15)	1-7

☐ 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

22 September 2022

Date of mailing of the international search report

11 October 2022

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/JP2022/031828

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2009-173898	A	06 August 2009	(Family: none)	
JP	2019-98299	A	24 June 2019	WO 2019/111475	A1
				TW 201927408	A
JP	2009-143975	A	02 July 2009	(Family: none)	
JP	2-75352	A	15 March 1990	US 4988738	A
				DE 3824266	A1
				EP 351621	A1
				ES 2029098	T3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 41/14(2006.01)i; B01D 61/46(2006.01)i; B01D 71/82(2006.01)i; B01J 47/12(2017.01)i; C08J 5/22(2006.01)i FI: B01J41/14; B01D61/46 500; B01D71/82 500; B01J47/12; C08J5/22 104		
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）） B01J41/00-41/20, B01J47/12, B01D61/00-71/82, C08J5/22, H01M8/1018-8/1088		
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 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022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）		
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 A	JP 2009-173898 A（株式会社トクヤマ） 06.08.2009（2009 - 08 - 06） 請求項1, 段落0014-0109	1-2, 4 3, 5-7
X A	JP 2019-98299 A（栗田工業株式会社） 24.06.2019（2019 - 06 - 24） 請求項1, 段落0021-0025	1, 4 2-3, 5-7
A	JP 2009-143975 A（株式会社日本触媒） 02.07.2009（2009 - 07 - 02）	1-7
A	JP 2-75352 A（バイエル・アクチエンゲゼルシャフト） 15.03.1990（1990 - 03 - 15）	1-7
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ 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 “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 22.09.2022		国際調査報告の発送日 11.10.2022
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） 目代 博茂 4D 9630 電話番号 03-3581-1101 内線 3468

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/JP2022/031828

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2009-173898	A	06.08.2009	(ファミリーなし)			
JP	2019-98299	A	24.06.2019	WO	2019/111475	A1	
				TW	201927408	A	
JP	2009-143975	A	02.07.2009	(ファミリーなし)			
JP	2-75352	A	15.03.1990	US	4988738	A	
				DE	3824266	A1	
				EP	351621	A1	
				ES	2029098	T3	