

(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
2018年4月26日(26.04.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/074127 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 15/013 (2006.01) *B01J 41/05* (2017.01)
B01D 61/02 (2006.01) *B01J 41/14* (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) *B01J 47/028* (2017.01)
B01J 39/05 (2017.01) *C08F 8/00* (2006.01)
B01J 39/20 (2006.01) *C08F 12/00* (2006.01)

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/033646

(22) 国際出願日: 2017年9月19日(19.09.2017)

(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 2016-206085 2016年10月20日(20.10.2016) JP

(71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER
INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都
中野区中野四丁目 1 0 番 1 号 Tokyo (JP).

(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).

(72) 発明者: 横井 生憲(YOKOI, Ikunori); 〒1640001
東京都中野区中野四丁目 1 0 番 1 号 栗田工業株
式会社内 Tokyo (JP). 井出 吉昭(IDE, Yoshiaki);
〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 0 番 1
号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(74) 代理人: 重野 剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.);
〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目 5 番 1
0 号日伸ビル9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, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: AQUEOUS HYDROGEN PEROXIDE PURIFICATION METHOD AND PURIFICATION DEVICE

(54) 発明の名称: 過酸化水素水溶液の精製方法および精製装置

(57) Abstract: An aqueous hydrogen peroxide purification method for subjecting aqueous hydrogen peroxide to a reverse osmosis membrane separation treatment using a high-pressure reverse osmosis membrane separation device 3, wherein the high-pressure reverse osmosis membrane has a fine skin layer on the membrane surface thereof, when compared to low-pressure or ultra-low-pressure reverse osmosis membranes, and as a result, the amount of water which passes through the membrane per unit of applied pressure is low, and the removal rate of TOC and boron is high. Furthermore, it is preferable to subject the water which has passed through the high-pressure reverse osmosis membrane to an ion exchange treatment using an ion exchange device comprising two or more columns and filled with a gel-type strong ion exchange resin.

(57) 要約: 過酸化水素水溶液を、高圧型逆浸透膜分離装置3で逆浸透膜分離処理する過酸化水素水溶液の精製方法。高圧型逆浸透膜は、低圧型または超低圧型の逆浸透膜に比べて膜表面に緻密なスキン層があるため、単位操作圧力あたりの膜透過水量は低いものの、TOCとホウ素の除去率は高い。高圧型逆浸透膜透過水は、更にゲル型強イオン交換樹脂を充填した、2塔以上からなるイオン交換装置でイオン交換処理することが好ましい。

WO 2018/074127 A1

明 細 書

発明の名称： 過酸化水素水溶液の精製方法および精製装置

技術分野

[0001] 本発明は、過酸化水素水溶液の精製方法および精製装置に係る。詳しくは、本発明は、イオン交換処理では除去しにくい過酸化水素水溶液中の全有機炭素（Total Organic Carbon；TOC）とホウ素を効率よく除去する精製方法と精製装置に関する。

背景技術

[0002] 過酸化水素水溶液は、一般的にアントラセン誘導体の自動酸化（アントラキノン自動酸化法）により、次のようにして製造されている。

2-エチルアントラヒドロキノンもしくは2-アミルアントラヒドロキノンを溶媒に溶解し、空気中の酸素と混合するとアントラヒドロキノンが酸化されてアントラキノンと過酸化水素が生じる。生成した過酸化水素をイオン交換水を用いて抽出し、アントラキノンと過酸化水素を分離する。得られた抽出液を減圧蒸留することにより30～60重量％濃度の過酸化水素水溶液を得る。副生成物であるアントラキノンはニッケルまたはパラジウム触媒による水素還元でアントラヒドロキノンに戻され再利用される。

[0003] 減圧蒸留で得られた30～60重量％の過酸化水素水溶液は必ずしも純度が高いとは限らず、含有する金属不純物で過酸化水素が分解してしまう。

[0004] 特許文献1では、過酸化水素水溶液に安定剤（過酸化水素分解抑制剤）を添加して、過酸化水素の分解を抑制している。

安定剤としては、リン酸塩、ピロリン酸塩、錫酸塩などの無機キレート剤や、エチレンジアミンテトラメチレンなどのホスホン酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸などの有機キレート剤があり、減圧蒸留で得られた30～60重量％過酸化水素数溶液中にmg/Lオーダーで添加されている。

[0005] 電子部品の製造工程で洗浄薬液等として使用される高純度の過酸化水素水

溶液は、このように安定剤が添加された30～60重量%の過酸化水素水溶液を精製して得られる。

[0006] 電子部品の製造工程で洗浄薬液として使用する場合、過酸化水素水溶液に求められる品質は、金属濃度が10ng/L未満、TOC濃度が10mg/L未満である。この要求水質を達成するために、安定剤が添加された30～60重量%の過酸化水素水溶液を、吸着樹脂、イオン交換樹脂、キレート樹脂、更にこれらに逆浸透膜、限外濾過膜、精密濾過膜などを組み合わせて精製することが行われている（例えば特許文献1，2）。

[0007] 過酸化水素水溶液の精製に逆浸透膜を用いる場合、過酸化水素水溶液は塩類濃度が低いものであるため、逆浸透膜としては、超純水等の製造におけると同様に、標準運転圧力1.47MPaの低圧逆浸透膜や標準運転圧力0.75MPaの超低圧逆浸透膜が用いられている。例えば、特許文献1には、用いる逆浸透膜の操作圧力について0.49～1.5MPaと記載されている。許文献2には、逆浸透膜の操作圧力は1.5MPa以下で0.5～1.0MPaの範囲が好ましいと記載されている。

[0008] ウェーハと半導体の製造工程で洗浄に使用する薬液の不純物として、有機物濃度のより一層の低減が求められている。

[0009] 洗浄に使用される超純水中の有機物濃度は全有機炭素（TOC；Total Organic Carbon）として1μg/L以下で管理されているが、薬液の30～35重量%の過酸化水素水溶液中のTOCは超純水に比べて1000倍以上も高いmg/Lオーダーで管理されている。このため、過酸化水素水溶液中のTOCが洗浄液中のTOC濃度を高める原因となっている。

[0010] 例えば、主に微粒子除去を目的として用いられるアンモニア水と30～35重量%の過酸化水素水溶液と超純水を混合したSC1（Standard Clean 1）洗浄液においては、30～35重量%の過酸化水素水溶液は超純水により容積比として1/3～1/10程度にしか希釈されないため、洗浄に使用する直前のSC1洗浄液中のTOC濃度は、超純水以外の、

過酸化水素水溶液等の薬液からの持ち込みで量で決定される。

[0011] 主に金属除去を目的として用いられる塩酸と30～35重量%の過酸化水素水溶液と超純水を混合したSC2 (Standard Clean 2) 洗浄液においても、30～35重量%の過酸化水素水溶液は超純水により容積比として1/5～1/10程度にしか希釈されないため、洗浄に使用する直前のSC2洗浄液中のTOC濃度もまた、過酸化水素水溶液等の超純水以外の薬液からの持ち込み量で決定される。

[0012] 本発明において、過酸化水素水溶液の精製に用いる高压型逆浸透膜分離装置は、従来、海水淡水化プラントに用いられているものであり、塩分濃度の高い海水を逆浸透膜処理するために膜面有効圧力（1次側圧力と2次側圧力との差）を5.52MPa程度の高压として使用されている。本願出願人は、海水淡水化用高压型逆浸透膜分離装置を、超純水製造装置の一次純水システムや、ホウ素含有水の処理に利用することを提案した（特許文献3～5）。従来、高压型逆浸透膜分離装置を過酸化水素水溶液の精製に用いる提案はなされていない。

[0013] 特許文献1：特開平11-139811号公報

特許文献2：特開2012-188318号公報

特許文献3：特開2012-245439号公報

特許文献4：特開2015-20131号公報

特許文献5：特開2015-196113号公報

[0014] 最近の高機能ウェーハや高機能半導体の製造工程においては、洗浄液中の有機物に起因する歩留まり低下が不定期に起きる問題が顕在化している。

[0015] この問題は洗浄液中の過酸化水素水溶液中のTOC濃度が管理濃度以下であるものの製造Lot毎でばらつくことにある。このばらつきは、従来の過酸化水素水溶液のイオン交換処理や、これと逆浸透膜分離処理との組み合わせによる精製処理では、過酸化水素水溶液中のTOCとホウ素を十分に除去し得ないことに起因する。

発明の概要

[0016] 本発明は、過酸化水素水溶液中のＴＯＣとホウ素を効率的に除去して安定にかつ高純度に過酸化水素水溶液を精製する精製方法と精製装置を提供することを課題とする。

[0017] 本発明者は、過酸化水素水溶液を高圧型逆浸透膜分離装置を用いて処理することにより、過酸化水素水溶液中のＴＯＣ及びホウ素を効率的に除去して安定にかつ高純度に精製することができることを見出した。

[0018] 高圧型逆浸透膜は、従来、海水淡水化に用いられているが、高圧型逆浸透膜は低圧型または超低圧型の逆浸透膜に比べて膜表面に緻密なスキン層があるため、単位操作圧力あたりの膜透過水量は低いものの、ＴＯＣとホウ素の除去率は高いものであることから、高圧型逆浸透膜分離装置を用いて過酸化水素水溶液を高度に精製することができる。

[0019] 本発明は以下を要旨とする。

[0020] [１] 過酸化水素水溶液を逆浸透膜分離処理して精製する方法において、該逆浸透膜分離処理を高圧型逆浸透膜分離装置を用いて行うことを特徴とする過酸化水素水溶液の精製方法。

[0021] [２] [１]において、前記高圧型逆浸透膜装置が、有効圧力２．０ＭＰa、温度２５℃における純水の透過流束が０．６～１．３ｍ^３/ｍ^２/ｄaｙで、ＮaＣl除去率が９９．５％以上の特性を有するものであることを特徴とする過酸化水素水溶液の精製方法。

[0022] [３] [１]または[２]において、前記逆浸透膜分離処理の透過水を、さらにイオン交換樹脂に接触させるイオン交換処理を行うことを特徴とする過酸化水素水溶液の精製方法。

[0023] [４] [３]において、前記イオン交換処理が、前記透過水を、第１のゲル型Ｈ形強カチオン交換樹脂、ゲル型塩形強アニオン交換樹脂、および第２のゲル型Ｈ形強カチオン交換樹脂に順次接触させる処理であることを特徴とする過酸化水素水溶液の精製方法。

[0024] [５] [４]において、前記第１のゲル型Ｈ形強カチオン交換樹脂が、架橋度９％以上のＨ形強カチオン交換樹脂、または、下記（a）および（b）

の工程を経て製造されたH形強カチオン交換樹脂であり、前記第2のゲル型H形強カチオン交換樹脂が、架橋度6%以下のH形強カチオン交換樹脂、架橋度9%以上のH形強カチオン交換樹脂、または、下記(a)および(b)の工程を経て製造されたH形強カチオン交換樹脂であることを特徴とする過酸化水素水溶液の精製方法。

(a) モノビニル芳香族モノマーと、架橋性芳香族モノマー中の非重合性の不純物含有量が3重量%以下である架橋性芳香族モノマーとを、ラジカル重合開始剤を全モノマー重量に対して0.05重量%以上、5重量%以下で用い、かつ該ラジカル重合開始剤として少なくとも過酸化ベンゾゾイルおよびt-ブチルパーオキシベンゾエートを用い、重合温度を70℃以上、250℃以下にして共重合させて架橋共重合体を得る工程

(b) 該架橋共重合体をスルホン化する工程

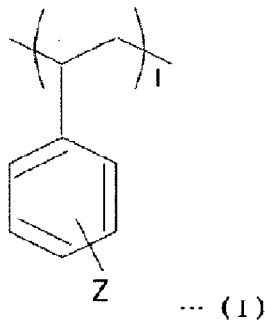
[0025] [6] [4] または [5] において、前記ゲル型塩形強アニオン交換樹脂が、下記(c)、(d)、(e)、(f)および(g)の工程を経て製造された塩形強アニオン交換樹脂であることを特徴とする過酸化水素水溶液の精製方法。

(c) モノビニル芳香族モノマーと架橋性芳香族モノマーとを共重合させて架橋共重合体を得る工程

(d) (c) 工程における重合温度を18℃以上、250℃以下に調整し、該架橋性芳香族モノマーの架橋性芳香族モノマー含有量(純度)を57重量%以上とすることで、化学式(1)で示される溶出性化合物の含有量を、モノビニル芳香族モノマーと架橋性芳香族モノマーとの架橋共重合体1gに対して400μg以下とする工程

[0026]

[化1]

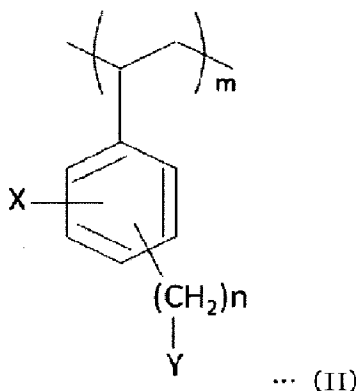


式 (I) 中、Z は水素原子またはアルキル基を示す。l は自然数を示す。

[0027] (e) 該溶出性化合物の含有量が架橋重合体 1 g に対して $400 \mu\text{g}$ 以下の架橋共重合体を、フリーデル・クラフツ反応触媒を架橋共重合体の重量に対して 0.001 ~ 0.7 倍量使用することによりハロアルキル化する工程

(f) ハロアルキル化架橋共重合体を、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、ジエチルエーテル、メチラール、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、およびトリクロロエタンからなる群より選ばれる少なくとも一つの溶媒により洗浄することにより、ハロアルキル化された架橋重合体から、化学式 (II) で示される溶出性化合物を除去する工程

[0028] [化2]



式 (II) 中、X は水素原子、ハロゲン原子、またはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基を示す。Y はハロゲン原子を示す。m、n はそれぞれ独立に自然数を示す。

[0029] (g) 該溶出性化合物が除去されたハロアルキル化架橋重合体をアミン化合

物と反応させる工程

[0030] [7] 過酸化水素水溶液を逆浸透膜分離装置に通水して精製する装置において、該逆浸透膜分離装置が高圧型逆浸透膜分離装置であることを特徴とする過酸化水素水溶液の精製装置。

[0031] [8] [7] において、前記高圧型逆浸透膜装置が、有効圧力 2.0 MPa、温度 25℃における純水の透過流束が 0.6～1.3 m³/m²/day で、NaCl 除去率が 99.5%以上の特性を有するものであることを特徴とする過酸化水素水溶液の精製装置。

[0032] [9] [7] または [8] において、前記逆浸透膜分離装置の透過水が通水されるイオン交換装置を有することを特徴とする過酸化水素水溶液の精製装置。

[0033] [10] [9] において、前記イオン交換装置は、第1のゲル型H形強カチオン交換樹脂塔、ゲル型塩形強アニオン交換樹脂塔、および第2のゲル型H形強カチオン交換樹脂塔と、前記透過水を該第1のゲル型H形強カチオン交換樹脂塔、該ゲル型塩形強アニオン交換樹脂塔、および該第2のゲル型H形強カチオン交換樹脂塔に順次通水する手段とを有することを特徴とする過酸化水素水溶液の精製装置。

[0034] [11] [10] において、前記第1のゲル型H形強カチオン交換樹脂塔に充填されたゲル型H形強カチオン交換樹脂が、架橋度9%以上のH形強カチオン交換樹脂、または、下記(a)および(b)の工程を経て製造されたH形強カチオン交換樹脂であり、前記第2のゲル型H形強カチオン交換樹脂塔に充填されたゲル型H形強カチオン交換樹脂が、架橋度6%以下のH形強カチオン交換樹脂、架橋度9%以上のH形強カチオン交換樹脂、または、下記(a)および(b)の工程を経て製造されたH形強カチオン交換樹脂であることを特徴とする過酸化水素水溶液の精製装置。

(a) モノビニル芳香族モノマーと、架橋性芳香族モノマー中の非重合性の不純物含有量が3重量%以下である架橋性芳香族モノマーとを、ラジカル重合開始剤を全モノマー重量に対して0.05重量%以上、5重量%以下で用

い、かつ該ラジカル重合開始剤として少なくとも過酸化ベンゾゾイルおよび
 t-ブチルパーオキシベンゾエートを用い、重合温度を70℃以上、250
 ℃以下にして共重合させて架橋共重合体を得る工程

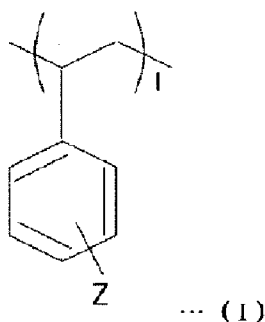
(b) 該架橋共重合体をスルホン化する工程

[0035] [12] [10] または [11] において、前記ゲル型塩形強アニオン交
 換樹脂塔に充填されたゲル型塩形強アニオン交換樹脂が、下記(c)、(d)
)、(e)、(f)および(g)の工程を経て製造された塩形強アニオン交
 換樹脂であることを特徴とする過酸化水素水溶液の精製装置。

(c) モノビニル芳香族モノマーと架橋性芳香族モノマーとを共重合させて
 架橋共重合体を得る工程

(d) (c) 工程における重合温度を18℃以上、250℃以下に調整し、
 該架橋性芳香族モノマーの架橋性芳香族モノマー含有量(純度)を57重量
 %以上とすることで、化学式(1)で示される溶出性化合物の含有量を、モ
 ノビニル芳香族モノマーと架橋性芳香族モノマーとの架橋共重合体1gに対
 して400μg以下とする工程

[0036] [化3]



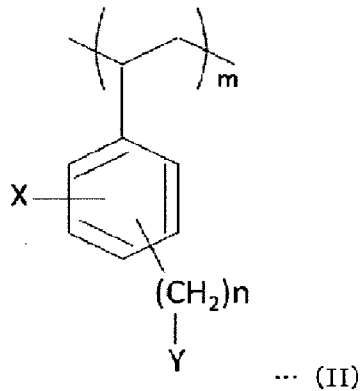
式(1)中、Zは水素原子またはアルキル基を示す。lは自然数を示す。

[0037] (e) 該溶出性化合物の含有量が架橋重合体1gに対して400μg以下の
 架橋共重合体を、フリーデル・クラフツ反応触媒を架橋共重合体の重量に対
 して0.001~0.7倍量使用することによりハロアルキル化する工程

(f) ハロアルキル化架橋共重合体を、ベンゼン、トルエン、キシレン、ア
 セトン、ジエチルエーテル、メチラール、ジクロロメタン、クロロホルム、

ジクロロエタン、およびトリクロロエタンからなる群より選ばれる少なくとも一つの溶媒により洗浄することにより、ハロアルキル化された架橋重合体から、化学式 (II) で示される溶出性化合物を除去する工程

[0038] [化4]



式 (II) 中、Xは水素原子、ハロゲン原子、またはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基を示す。Yはハロゲン原子を示す。m、nはそれぞれ独立に自然数を示す。

[0039] (g) 該溶出性化合物が除去されたハロアルキル化架橋重合体をアミン化合物と反応させる工程

発明の効果

[0040] 本発明によれば、高圧型逆浸透膜分離装置を用いて、過酸化水素水溶液中の金属のみならずT O C及びホウ素を高度に除去することができ、要求が厳しい高純度の過酸化水素水溶液をL o tによらず、安定かつ確実に製造することが可能になる。

[0041] 本発明によれば、例えば、逆浸透膜分離装置とイオン交換装置を組み合わせ、過酸化水素水溶液を精製する場合、高圧型逆浸透膜分離装置による処理を行う。これにより、T O Cのみならず金属イオンを高度に除去した高純度の透過水を得ることができ、この透過水を処理するイオン交換装置の負荷を軽減し、装置全体での処理コストを削減することができる。

図面の簡単な説明

[0042] [図1] F i g . 1 は本発明の過酸化水素水溶液の精製装置の実施の形態の一例

を示す系統図である。

[図2] F i g s . 2 a , 2 b は本発明に好適なイオン交換装置の実施の形態を示す系統図である。

発明を実施するための形態

[0043] 以下に、図面を参照して本発明の過酸化水素水溶液の精製方法および精製装置について詳細に説明する。以下の記載は本発明の実施形態の一例であって、本発明はその要旨を超えない限り、以下の記載に限定されるものではない。

[0044] F i g . 1 は、本発明の過酸化水素水溶液の精製装置の実施の形態を示す系統図である。

[0045] F i g . 1 の過酸化水素水溶液の精製装置は、未精製過酸化水素水溶液を熱交換器 1、精密濾過膜分離装置 2 及び高圧型逆浸透膜分離装置 3 に順次通水して精製するものである。

[0046] 熱交換器 1 は、前述の減圧蒸留等により得られた 5 ～ 25℃ の未精製過酸化水素水溶液を処理開始前と比較して温度を上昇させないように調整するものである。これにより、過酸化水素の自己分解による逆浸透膜の酸化劣化を抑制することができる。精密濾過膜分離装置 2 は、過酸化水素水溶液中の微粒子等の不純物を除去するためのものである。

高圧型逆浸透膜分離装置 3 の詳細については、以下に説明する。

[0047] 本発明では、高圧型逆浸透膜分離装置 3 の透過水を、さらにゲル型強イオン交換樹脂に接触させるイオン交換処理を 2 段以上行って処理することが好ましい。イオン交換処理は、第 1 のゲル型 H 形強カチオン交換樹脂、ゲル型塩形強アニオン交換樹脂、および第 2 のゲル型 H 形強カチオン交換樹脂に順次接触させる処理であることが好ましい。

[0048] このようなイオン交換処理では、第 1 のゲル型 H 形強カチオン交換樹脂による処理で、高圧型逆浸透膜透過水中のカチオン性の金属イオン不純物が除去され、次いでゲル型塩形強アニオン交換樹脂による処理で、アニオン性の金属不純物や塩素イオン、硫酸イオンが除去され、更に、第 2 のゲル型 H 形

強カチオン交換樹脂による処理で、前段のゲル型塩形強アニオン交換樹脂中に不純物として含まれる微量の Na^+ 、 K^+ 、 Al^{3+} などの金属イオン不純物などを高度に除去することができる。

[0049] [過酸化水素水溶液]

精製対象の過酸化水素水溶液としては、前述のアントラキノン自動酸化法や、水素と酸素を直接反応させる直接合成法など、公知の製造法によって製造された工業用過酸化水素水溶液が挙げられる。過酸化水素水溶液の過酸化水素濃度は70重量%以下であれば特に制限されない。日本国内においては、工業用過酸化水素水溶液は工業用規格で過酸化水素濃度35重量%、45重量%、60重量%と定められており、通常はそのいずれかの濃度である。

[0050] 過酸化水素水溶液は、前述の通り、リン酸塩、ピロリン酸塩、錫酸塩などの無機キレート剤や、エチレンジアミンテトラメチレンなどのホスホン酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸などの有機キレート剤といった安定剤の1種または2種以上を含んでいてもよい。過酸化水素水溶液中の安定剤は、通常、高圧型逆浸透膜分離装置による処理でその大半が除去される。

[0051] [高圧型逆浸透膜分離装置]

過酸化水素水溶液の逆浸透膜分離処理に用いる高圧型逆浸透膜分離装置は、従来、海水淡水化に用いられている逆浸透膜分離装置である。高圧逆浸透膜は、従来の過酸化水素水溶液の精製に用いられている低圧または超低圧逆浸透膜に比べて膜表面のスキン層が緻密となっている。そのため、高圧型逆浸透膜は低圧型または超低圧型逆浸透膜に比べて単位操作圧力当たりの膜透過水量は低いものの有機物やホウ素の除去率が高い。

[0052] 高圧型逆浸透膜分離装置は、上述の通り、単位操作圧力当たりの膜透過水量は低く、本発明においては、有効圧力2.0MPa、温度25℃における純水の透過流束が $0.6 \sim 1.3 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ で、NaCl除去率99.5%以上の特性を有するものを好適に用いる。有効圧力とは平均操作圧力から浸透圧差と二次側圧力とを差し引いた膜に働く有効な圧力である。Na

Cl⁻除去率はNaCl濃度32000mg/LのNaCl水溶液に対する25℃、有効圧力2.0MPaでの除去率である。平均操作圧力は、膜の一次側における膜供給水の圧力（運転圧力）と濃縮水の圧力（濃縮水出口圧力）の平均値で、以下式により表される。

$$\text{平均操作圧力} = (\text{運転圧力} + \text{濃縮水出口圧力}) / 2$$

[0053] 高圧型逆浸透膜は、低圧または超低圧型逆浸透膜に比べて膜表面のスキン層が緻密となっているため、高圧型逆浸透膜は低圧型または超低圧型逆浸透膜に比べて単位操作圧力当りの膜透過水量は低いもののTOC除去率やホウ素除去率は極端に高い。

[0054] 本発明で用いる高圧型逆浸透膜分離装置は芳香族ポリアミド系の膜であることが好ましい。高圧型逆浸透膜の膜形状は、特に限定されるものではなく、例えばスパイラル型、中空子型等、4インチRO膜、8インチRO膜、16インチRO膜などのいずれでもよい。

[0055] 本発明においては、このような高圧型逆浸透膜分離装置に、過酸化水素水溶液を操作圧力0.5～3.0MPa、好ましくは1.0MPa以上、水回収率50～90%で通水して逆浸透膜分離処理することが好ましい。これらの値は、過酸化水素水溶液の塩類濃度等によって変化する。

[0056] [イオン交換装置]

高圧型逆浸透膜分離装置により過酸化水素水溶液を処理して得られた透過水は、更にイオン交換装置で処理することが好ましい。イオン交換装置は、ゲル型強イオン交換樹脂を充填した、2塔以上からなるイオン交換装置が好ましい。特に制限はないが、ゲル型塩形強アニオン交換樹脂塔の前後にゲル型H形強カチオン交換樹脂塔を設けたイオン交換装置が好ましい。

[0057] 以下に、本発明に好適なイオン交換装置について、Figs. 2a, 2bを参照して説明する。

[0058] Fig. 2aに示すイオン交換装置は、高圧逆浸透膜透過水を、第1のゲル型H形強カチオン交換樹脂塔（以下「第1H塔」と称す場合がある。）11、ゲル型塩形強アニオン交換樹脂塔（以下「OH塔」と称す場合がある。

） 12、第2のゲル型H形強カチオン交換樹脂塔（以下「第2H塔」と称す場合がある）13の順で通水して精製過酸化水素水溶液を得るものである。

[0059] Fig. 2bに示すイオン交換装置は、Fig. 2aのイオン交換装置における塩形ゲル型強アニオン交換樹脂塔として、第1のゲル型塩形強アニオン交換樹脂塔（以下「第1OH塔」と称す場合がある。）12Aと第2のゲル型塩形強アニオン交換樹脂塔（以下「第2OH塔」と称す場合がある。）12Bとを直列2段に配置したものである。

[0060] 各イオン交換樹脂塔は、1段に設けられるものに限らず、2段以上の多段に設けられていてもよい。

[0061] 高圧逆浸透膜透過水を第1のゲル型H形強カチオン交換樹脂、ゲル型塩形強アニオン交換樹脂、および第2のゲル型H形強カチオン交換樹脂の順で接触させて処理するものであればよく、各イオン交換樹脂は異なる塔に充填されている形態に限定されず、2以上のイオン交換樹脂が同一の塔内に通水性の仕切板を介して積層されていてもよい。

[0062] 高圧逆浸透膜透過水を、第1H塔11、OH塔12（あるいは第1OH塔12Aおよび第2OH塔12B）、第2H塔13に順次通水して精製するに当たり、第1H塔11に充填する第1のゲル型H形強カチオン交換樹脂として、架橋度9%以上のH形強カチオン交換樹脂（以下「高架橋樹脂」と称す場合がある。）、または、下記（a）および（b）の工程を経て製造されたH形強カチオン交換樹脂（以下「（a）～（b）樹脂」と称す場合がある。）を用い、第2H塔13に充填する第2のゲル型H形強カチオン交換樹脂として、架橋度6%以下のH形強カチオン交換樹脂（以下「低架橋樹脂」と称す場合がある。）、架橋度9%以上の高架橋樹脂、または、（a）～（b）樹脂を用い、OH塔12（第1OH塔12Aおよび／または第2OH塔12B）に充填するゲル型塩形強アニオン交換樹脂として、下記（c）、（d）、（e）、（f）および（g）の工程を経て製造された塩形強アニオン交換樹脂（以下「（c）～（g）樹脂」と称す場合がある）を用いることが好ましい。

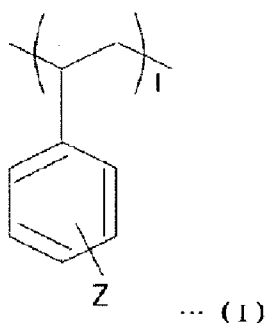
[0063] (a) モノビニル芳香族モノマーと、架橋性芳香族モノマー中の非重合性の不純物含有量が3重量%以下である架橋性芳香族モノマーとを、ラジカル重合開始剤を全モノマー重量に対して0.05重量%以上、5重量%以下で用い、かつ該ラジカル重合開始剤として少なくとも過酸化ベンゾゾイルおよび t -ブチルパーオキシベンゾエートを用い、重合温度を70℃以上、250℃以下にして共重合させて架橋共重合体を得る工程

(b) 該架橋共重合体をスルホン化する工程

[0064] (c) モノビニル芳香族モノマーと架橋性芳香族モノマーとを共重合させて架橋共重合体を得る工程

(d) (c) 工程における重合温度を18℃以上、250℃以下に調整し、該架橋性芳香族モノマーの架橋性芳香族モノマー含有量（純度）を57重量%以上とすることで、化学式(1)で示される溶出性化合物の含有量を、モノビニル芳香族モノマーと架橋性芳香族モノマーとの架橋共重合体1gに対して400 μ g以下とする工程

[0065] [化5]



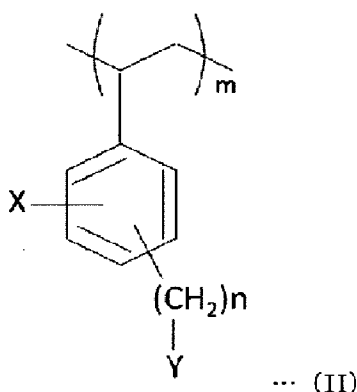
式(1)中、Zは水素原子またはアルキル基を示す。lは自然数を示す。

[0066] (e) 該溶出性化合物の含有量が架橋重合体1gに対して400 μ g以下の架橋共重合体を、フリーデル・クラフツ反応触媒を架橋共重合体の重量に対して0.001~0.7倍量使用することによりハロアルキル化する工程

(f) ハロアルキル化架橋共重合体を、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、ジエチルエーテル、メチラール、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、およびトリクロロエタンからなる群より選ばれる少なくとも

も一つの溶媒により洗浄することにより、ハロアルキル化された架橋重合体から、化学式 (II) で示される溶出性化合物を除去する工程

[0067] [化6]



式 (II) 中、Xは水素原子、ハロゲン原子、またはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基を示す。Yはハロゲン原子を示す。m、nはそれぞれ独立に自然数を示す。

[0068] (g) 該溶出性化合物が除去されたハロアルキル化架橋重合体をアミン化合物と反応させる工程

[0069] イオン交換樹脂として、ゲル型樹脂を用いるのは、以下の理由による。

イオン交換樹脂には、ゲル型とポラス型とがあるが、ゲル型の方がポラス型よりも表面積が小さく、過酸化水素水溶液の精製において過酸化水素に対する耐酸化性が高く、精製純度および精製安定性を上げることができ、好ましい。

[0070] 「架橋度」とは、イオン交換樹脂の製造に用いるモノビニル芳香族モノマーと架橋剤である架橋性芳香族モノマーの重量の合計に対する架橋性芳香族モノマーの重量割合を意味し、当該分野において使われている定義と同様である。

架橋性芳香族モノマーの使用量が多い程、樹脂の鎖状構造が架橋されて網目構造部分の多い密な樹脂となり、架橋性芳香族モノマーの使用量が少ないと網目の大きい樹脂が得られる。

市販のイオン交換樹脂の架橋度は4～20%程度であり、通常の水処理に

は、イオンを除去しやすい領域である架橋度 8 % 程度の樹脂が標準架橋樹脂として使用されている。このため、特許文献 2 でも用いるイオン交換樹脂の架橋度は 6 ~ 10、好ましくは 7 ~ 9 とされている。

[0071] <高架橋樹脂>

第 1 H 塔 1 1 の第 1 のゲル型 H 形強カチオン交換樹脂および／または第 2 H 塔 1 3 の第 2 のゲル型 H 形強カチオン交換樹脂に用いられる架橋度 9 % 以上のゲル型 H 形強カチオン交換樹脂は、過酸化水素に対する耐酸化性に優れ、低溶出性の樹脂であるため、これを例えば第 1 H 塔 1 1 に用いることにより、溶出物による後段の O H 塔 1 2（第 1 O H 塔 1 2 A，第 2 O H 塔 1 2 B）の負荷を低減して精製処理を安定化させることができる。

従って、第 1 H 塔 1 1 には、このような高架橋樹脂を充填することが好ましい。

第 2 H 塔 1 3 に高架橋樹脂を用いた場合は、第 2 H 塔 1 3 でも高い耐酸化性を得ることができる。

[0072] 高架橋樹脂の架橋度は 9 % 以上、好ましくは 9 % を超え、耐酸化性と処理効率のバランスから、より好ましくは 10 ~ 20 %、特に好ましくは 11 ~ 16 % である。架橋度が 12 % 以上であれば、特に耐酸化性、耐溶出性に優れる。

[0073] <低架橋樹脂>

第 2 H 塔 1 3 に用いられる架橋度 6 % 以下のゲル型 H 形強カチオン交換樹脂は、標準架橋樹脂よりも除去効率、洗浄効率が高く、前段の O H 塔 1 2（第 1 O H 塔 1 2 A，第 2 O H 塔 1 2 B）から溶出する T O C（アミン等）を効率的に除去することができるため、第 2 H 塔 1 3 に充填するゲル型 H 形強カチオン交換樹脂として適している。

[0074] 低架橋樹脂の架橋度は 6 % 以下、好ましくは 6 % 未満、例えば 5 % 以下であり、その下限については、市販のイオン交換樹脂の架橋度の下限が 4 % 程度であることにより、通常 4 % 程度である。

[0075] 低架橋樹脂は、下記（i）の超純水通水試験における $\Delta T O C$ が $20 \mu g$

／L以下であることが好ましい。

[0076] (i) 超純水通水試験

- 1) 空の測定カラム単体に、測定対象の低架橋樹脂量に対して 50 h r^{-1} の空間速度 (Space Velocity; SV) で超純水を通水し、通水 1 時間後の該測定カラム単体出口水の TOC 濃度 (TOC_0) を分析する。
- 2) 上記 1) の測定カラムに、測定対象の低架橋樹脂を充填後、該低架橋樹脂を充填した測定カラムに、該低架橋樹脂量に対して 50 h r^{-1} の SV で超純水を通水し、通水 1 時間後の該測定カラム出口水の TOC 濃度 (TOC_1) を分析する。
- 3) 上記 1), 2) の分析結果から、下記式で ΔTOC を算出する。

$$\Delta \text{TOC} = \text{TOC}_1 - \text{TOC}_0$$

[0077] 上記の (i) 超純水通水試験で使用する超純水の水質は、抵抗率； $18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、TOC； $2 \mu\text{g/L}$ 以下、シリカ； $0.1 \mu\text{g/L}$ 以下、 $\phi 50 \text{ nm}$ 以上微粒子； 5 個/mL 以下、金属； 1 ng/L 以下、アニオン； 1 ng/L 以下である。

[0078] 上記 (i) 超純水通水試験による ΔTOC が $20 \mu\text{g/L}$ 以下の低架橋樹脂であれば、樹脂からの TOC の溶出量が少なく、このような低架橋樹脂を後段の第 2 H 塔 13 に充填して用いることにより、高純度過酸化水素水溶液を安定に得ることができる。

[0079] < (a) ~ (b) 樹脂 >

(a) ~ (b) 樹脂は、前述の (a) および (b) の工程を経て製造されたものであり、樹脂からの TOC の溶出量が少なく、このような (a) ~ (b) 樹脂を第 1 H 塔 11 および／または第 2 H 塔 12 に充填して用いることにより、高純度過酸化水素水溶液を安定に得ることができる。

[0080] (a) の工程で用いるモノビニル芳香族モノマーとしては、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレンなどのアルキル置換スチレン、またはブロモスチレンなどのハロゲン置換スチレンなどの 1 種または 2 種以上が挙げられる。好ましくはスチレン或いはスチレンを主体とするモノマーである。

- [0081] 架橋性芳香族モノマーとしては、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルトルエンなどの1種または2種以上が挙げられる。好ましくはジビニルベンゼンである。
- [0082] 架橋性芳香族モノマーの使用量は、当該(a)～(b)樹脂を第1H塔11に用いるか、第2H塔13に用いるかによって異なる。第1H塔11に用いる場合は、高架橋樹脂が得られるように、架橋性芳香族モノマーの使用量は全モノマー重量に対する重量割合で9%以上、特に10～20%、とりわけ11～16%とすることがことが好ましい。第2H塔13に用いる場合は、上記の高架橋樹脂となる使用量であるか、低架橋樹脂が得られるように、架橋性芳香族モノマーの使用量は全モノマー重量に対する重量割合で6%以下、特に4～6%とすることが好ましい。
- [0083] (a)～(b)樹脂の架橋度は、9%以上あるいは6%以下に限定されるものではなく4～20%の範囲で幅広く設定することができる。
- [0084] ラジカル重合開始剤としては、過酸化ジベンゾイル、過酸化ラウロイル、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリルなどが得られるが、少なくとも、過酸化ベンゾイルおよび*t*-ブチルパーオキシベンゾエートを用いる。
- [0085] 重合様式は、特に限定されるものではなく、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等の種々の様式で重合を行うことができる。均一なビーズ状の共重合体を得られる懸濁重合法が好ましく採用される。懸濁重合法は、一般にこの種の共重合体の製造に使用される溶媒、分散安定剤等を用い、公知の反応条件を選択して行うことができる。
- [0086] 共重合反応における重合温度は、70℃以上、250℃以下、好ましくは150℃以下、更に好ましくは140℃以下である。重合温度が高すぎると解重合が併発し重合完結度がかえって低下する。重合温度が低すぎると重合完結度が不十分となる。

重合雰囲気は、空気下もしくは不活性ガス下で実施可能である。不活性ガスとしては窒素、二酸化炭素、アルゴン等が使用できる。

[0087] (b) の工程のスルホン化は常法に従って行うことができる。

[0088] このようにして得られる (a) ~ (b) 樹脂は、通常、前述の (i) 超純水通水試験による ΔTOC が $5 \mu g/L$ 以下の低溶出性のものである。

[0089] <ゲル型塩形強アニオン交換樹脂>

OH塔12 (第1OH塔12A, 第2OH塔12B) に充填するゲル型塩形強アニオン交換樹脂の塩形の種類や塩形への製法については特に制限はない。塩形としては炭酸塩形、重炭酸塩形、ハロゲン (F, Cl, Br) 形、硫酸形等が挙げられる。好ましくは重炭酸塩形、炭酸塩形である。

[0090] このゲル型塩形強アニオン交換樹脂は、前述の (c) ~ (g) 樹脂であることが、樹脂からの溶出量が少なく、高純度過酸化水素水溶液を安定に得ることができるため、好ましい。

[0091] (c) の工程で用いるモノビニル芳香族モノマーとしては、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレンなどのアルキル置換スチレン、またはブロモスチレンなどのハロゲン置換スチレンなどの1種または2種以上が挙げられる。好ましくはスチレン或いはスチレンを主体とするモノマーである。

[0092] 架橋性芳香族系モノマーとしては、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルトルエンなどの1種または2種以上が挙げられる。好ましくはジビニルベンゼンである。

[0093] 架橋性芳香族モノマーの使用量は、好適な架橋度の (c) ~ (g) 樹脂が得られるような割合であればよい。

[0094] モノビニル芳香族モノマーと架橋性芳香族モノマーとの共重合反応は、ラジカル重合開始剤を用いて公知の技術に基づいて行うことができる。

ラジカル重合開始剤としては、過酸化ジベンゾイル、過酸化ラウロイル、 t -ブチルヒドロパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等の1種又は2種以上が用いられる。ラジカル重合開始剤は、通常、全モノマー重量に対して0.05重量%以上、5重量%以下で用いられる。

[0095] 重合様式は、特に限定されるものではなく、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等の種々の様式で重合を行うことができる。このうち均一なビーズ状の共

重合体が得られる懸濁重合法が好ましく採用される。懸濁重合法は、一般にこの種の共重合体の製造に使用される溶媒、分散安定剤等を用い、公知の反応条件を選択して行うことができる。

[0096] 共重合反応における重合温度は、通常、室温（約18℃～25℃）以上、好ましくは40℃以上、さらに好ましくは70℃以上であり、通常250℃以下、好ましくは150℃以下、更に好ましくは140℃以下である。重合温度が高すぎると解重合が併発し重合完結度がかえって低下する。重合温度が低すぎると重合完結度が不十分となる。

重合雰囲気は、空気下もしくは不活性ガス下で実施可能である。不活性ガスとしては窒素、二酸化炭素、アルゴン等が使用できる。

[0097] (d)の工程における前記式(1)で示される溶出性化合物（以下「溶出性化合物(1)」と称す場合がある。）のZのアルキル基は炭素数1～8のアルキル基であり、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基であり、さらに好ましくはメチル基、エチル基である。

[0098] (e)の工程のハロアルキル化に供する架橋共重合体中の溶出性化合物(1)の含有量が、過酸化水素水溶液1gに対して400μgより多いと、不純物の残存や分解物の発生が抑制された、溶出物の少ないアニオン交換樹脂を得ることができない。溶出性化合物(1)の含有量は少ない程好ましく、好ましくは過酸化水素水溶液1gに対して30μg以下、より好ましくは200μg以下であり、通常その下限は50μg程度である。

[0099] (d)工程は、特に、(c)工程における重合条件を調整することにより、(c)工程と同時に行われる。例えば、(c)工程における重合温度を18℃以上、250℃以下に調整することにより、重合の完結度を高めて、溶出性化合物(1)が低減された架橋共重合体を得ることができる。架橋性芳香族モノマー、例えば、ジビニルベンゼン中には、ジエチルベンゼン等の非重合性の不純物が存在し、これが溶出性化合物(1)の生成の原因となることから、重合に用いる架橋性芳香族モノマーとして、当該架橋性芳香族モノマー含有量（純度）が57重量%以上というような、特定のグレードを選択し

て使用することで溶出性化合物（I）含有量の少ない架橋共重合体を得ることができる。

[0100] 架橋性芳香族モノマーの架橋性芳香族モノマー含有量（純度）は、特に好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは80重量%以上である。架橋性芳香族モノマー中の非重合性の不純物含有量は、モノマー重量当り通常5重量%以下、好ましくは3重量%以下、更に好ましくは1重量%以下である。架橋性芳香族モノマーの不純物含有量が多すぎると、重合時に不純物に対する連鎖移動反応を起こしやすくなるため、重合終了後のポリマー中に残存する溶出性オリゴマー（ポリスチレン）の量が増加することがあり、溶出性化合物（I）含有量の少ない架橋共重合体を得ることができない。

[0101] 重合後、得られた架橋共重合体を洗浄することによって溶出性化合物（I）を除去して、溶出性化合物含有量が低減された架橋共重合体を得ることができる。

[0102] （e）の架橋共重合体をハロアルキル化する工程は、（d）工程で得られた架橋共重合体を、膨潤状態で、フリーデル・クラフツ反応触媒の存在下、ハロアルキル化剤を反応させてハロアルキル化する工程である。

[0103] 架橋共重合体を膨潤させるには、膨潤溶媒、例えばジクロロエタンを使用することができる。十分にハロメチル化を進行させるために、架橋共重合体はハロアルキル化剤のみにより膨潤させるのが好ましい。

[0104] フリーデル・クラフツ反応触媒としては、塩化亜鉛、塩化鉄（III）、塩化スズ（IV）、塩化アルミニウム等のルイス酸触媒が挙げられる。これらの触媒は1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

[0105] ハロアルキル化剤を反応試薬としてだけではなく共重合体の膨潤溶媒として作用させるには、共重合体との親和性が高いものを用いることが好ましい。このようなハロアルキル化剤としては、例えば、クロロメチルメチルエーテル、塩化メチレン、ビス（クロロメチル）エーテル、ポリ塩化ビニル、ビス（クロロメチル）ベンゼン等のハロゲン化合物が挙げられる。これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。より好ましい

ハロアルキル化剤はクロロメチルメチルエーテルである。本発明におけるハロアルキル化は、好ましくはクロロメチル化である。

[0106] (e) 工程におけるハロアルキル基導入率は、モノビニル芳香族モノマーが100モル%ハロアルキル化されたと仮定したときの理論上のハロゲン含有率に対して80%以下、好ましくは75%以下、更に好ましくは70%以下とすることが好ましい。このハロアルキル基導入率（モノビニル芳香族モノマーが100モル%ハロアルキル化されたと仮定したときの理論上のハロゲン含有率に対する導入されたハロゲン原子の割合の百分率）を高くすると、導入時において、架橋共重合体の主鎖が切れたり、過剰に導入されたハロアルキル基が、導入後に遊離して不純物の原因となる。ハロアルキル基導入率を制限することにより、不純物の生成を抑制して溶出物の少ないアニオン交換樹脂を得ることができる。

[0107] ハロアルキル基の導入量を抑えることにより、ハロアルキル化工程での副反応も低減するので、溶出性のオリゴマーも発生しにくくなる。また、発生する副生物も、従来処方と比べて後工程で洗浄除去されにくい物質が少なくなる。その結果、溶出物量が著しく少ないアニオン交換樹脂を得ることができる。

[0108] 具体的なハロアルキル基導入方法は以下の通りである。

ハロアルキル化剤の使用量は、架橋共重合体の架橋度、その他の条件により広い範囲から選ばれるが、少なくとも架橋共重合体を十分に膨潤させる量が好ましく、架橋共重合体に対して、通常1重量倍以上、好ましくは2重量倍以上であり、通常50重量倍以下、好ましくは20重量倍以下である。

[0109] フリーデル・クラフツ反応触媒の使用量は通常架橋共重合体の重量に対して0.001～7倍量、好ましくは0.1～0.7倍量、更に好ましくは0.1～0.7倍量である。

[0110] 架橋共重合体へのハロアルキル基導入率を80%以下とするための手段としては、反応温度を低くする、活性の低い触媒を用いる、触媒添加量を少なくする等の手段が挙げられる。架橋共重合体とハロアルキル化剤との反応に

影響を与える主因子としては、反応温度、フリーデル・クラフツ反応触媒の活性（種類）およびその添加量、ハロアルキル化剤添加量等が挙げられるため、これらの条件を調整することによりハロアルキル基導入率を制御することができる。

[0111] 反応温度は、用いるフリーデル・クラフツ反応触媒の種類によっても異なるが、通常0～55℃である。好ましい反応温度の範囲は、使用するハロアルキル化剤、フリーデル・クラフツ反応触媒によって異なる。例えばハロアルキル化剤にクロロメチルメチルエーテルを用い、フリーデル・クラフツ反応触媒に塩化亜鉛を用いた場合には、好ましい反応温度は通常30℃以上、好ましくは35℃以上であり、通常50℃以下、好ましくは45℃以下である。この際、反応時間等を適宜選択することにより、過度のハロアルキル基導入を抑制することができる。

[0112] ハロアルキル基導入反応では、後架橋反応も同時に進行している。後架橋反応により最終製品の強度を確保する意味もあるので、ハロアルキル基導入反応の時間はある程度確保するほうがよい。ハロアルキル化の反応時間は好ましくは30分以上、より好ましくは3時間以上、更に好ましくは5時間以上である。ハロアルキル化の反応時間は好ましくは24時間以下、更に好ましくは12時間以下、さらに好ましくは9時間以下である。

[0113] (f)の工程は、ハロアルキル化された架橋共重合体（ハロアルキル化架橋共重合体）を前述の特定の溶媒で洗浄することにより、前記(II)で示される溶出性化合物（以下「溶出性化合物(II)」と称す場合がある。）を除去する処理を行って、ハロアルキル化架橋共重合体1gに対して、溶出性化合物(II)の含有量が好ましくは400μg以下、より好ましくは100μg以下、特に好ましくは50μg以下、とりわけ好ましくは30μg以下となるように、ハロアルキル化架橋共重合体を精製する工程である。溶出性化合物(II)含有量が多いと、不純物の残存や分解物の発生が抑制された、溶出物の少ないアニオン交換樹脂を得ることができない。溶出性化合物(II)の含有量は少ない程好ましいが、通常その下限は30μg程度である。

[0114] 式 (II) において、X のハロゲン原子で置換されていても良いアルキル基は、通常炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又はハロアルキル基であり、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ハロメチル基、ハロエチル基、ハロプロピル基、ハロブチル基であり、さらに好ましくは、メチル基、エチル基、ハロメチル基、ハロエチル基である。

n は通常 1 以上であり、通常 8 以下、好ましくは 4 以下、さらに好ましくは 2 以下である。

[0115] 前述の溶媒による洗浄方法は、ハロアルキル化架橋共重合体をカラムに詰めて溶媒を通水するカラム方式か、或いはバッチ洗浄法で行うことができる。

[0116] 洗浄温度は、通常室温 (20℃) 以上、好ましくは 30℃ 以上、更に好ましくは 50℃ 以上、特に好ましくは 90℃ 以上で、通常 150℃ 以下、好ましくは 130℃ 以下、更に好ましくは 120℃ 以下である。洗浄温度が高すぎると重合体の分解やハロアルキル基脱落を併発する。洗浄温度が低すぎると洗浄効率が低下する。

[0117] 溶媒との接触時間は、通常 5 分以上、好ましくは架橋共重合体が 80% 以上膨潤する時間以上であり、通常 4 時間以下である。接触時間が短すぎると洗浄効率が低下し、接触時間が長すぎると生産性が低下する。

[0118] (g) の工程は、溶出性化合物 (II) が除去されたハロアルキル化架橋共重合体にアミン化合物を反応させることにより、アミノ基を導入してアニオン交換樹脂を製造する工程である。アミノ基の導入は公知の技術で容易に実施することができる。

例えば、ハロアルキル化架橋共重合体を溶媒中に懸濁し、トリメチルアミンやジメチルエタノールアミンと反応させる方法が挙げられる。

[0119] この導入反応の際に用いられる溶媒としては、例えば水、トルエン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジクロロエタン等が単独で、あるいは混合して用いられる。

[0120] その後は公知の方法によって塩形を各種の形に変えることによって、OH

塔 2（第 1 OH 塔 2 A，第 2 OH 塔 2 B）に充填する塩形強アニオン交換樹脂を得ることができる。

[0121] このようにして得られる（c）～（g）樹脂を塩形にした塩形強アニオン交換樹脂は、通常、前述の（i）超純水通水試験による ΔTOC が $20 \mu\text{g/L}$ 以下の低溶出性のものである。

[0122] <樹脂塔構成例>

イオン交換装置の具体例としては、例えば以下の樹脂塔構成のものが挙げられる。

構成例 1：高架橋樹脂塔→ゲル型塩形強アニオン交換樹脂塔→低架橋樹脂塔で順次処理するもの

構成例 2：高架橋樹脂塔→ゲル型塩形強アニオン交換樹脂塔→高架橋樹脂塔で順次処理するもの

[0123] 前述の通り、前段の第 1 H 塔 1 1 に、耐酸化性に優れた高架橋樹脂を充填することにより、第 1 H 塔 1 1 からの溶出量を低減して、後段の OH 塔 1 2（第 1 OH 塔 1 2 A，第 2 OH 塔 1 2 B）の負荷を軽減することができる。

後段の第 2 H 塔 1 3 に低架橋樹脂を用いる構成例 1 であれば、後段の第 2 H 塔 1 3 において、前段の OH 塔 1 2（第 1 OH 塔 1 2 A，第 2 OH 塔 1 2 B）のゲル型塩形強アニオン交換樹脂から溶出する TOC（アミン等）をこの第 2 H 塔 1 3 において、効率的に除去すると共に、更に効率的に洗浄して再生することができる。

後段の第 2 H 塔 1 3 に高架橋樹脂を用いる構成例 2 であれば、この第 2 H 塔 1 3 においても耐酸化性を十分に高いものとして溶出量を低減することができる。

[0124] 上記構成例 1，2 のいずれであっても、ゲル型塩形強アニオン交換樹脂とゲル型 H 形強カチオン交換樹脂により高圧型逆浸透膜透過水中の金属イオン等の不純物を高度にイオン交換除去した上で、樹脂からの TOC の溶出を防止して、高純度過酸化水素水溶液を安定に得ることができる。

[0125] 樹脂塔への樹脂充填量や通水条件には特に制限はなく、精製前過酸化水素

水溶液の不純物濃度に応じて、ゲル型塩形強アニオン交換樹脂とゲル型H形強カチオン交換樹脂の充填量（容積比）や空間速度（SV）をバランスよく設計することが好ましい。

実施例

[0126] 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。

[0127] 以下の実施例および比較例では、TOC約15mg/Lの35重量%工業用過酸化水素水溶液（pH中性）の精製処理を行った。

[0128] [実施例1]

下記仕様の高圧型逆浸透膜分離装置に工業用過酸化水素水溶液を、水温25℃、操作圧力2.0MPaで通水し、水回収率70%で処理した。なお、ホウ素濃度は100μg/Lに調整した。

[0129] <高圧型逆浸透膜分離装置>

高圧型逆浸透膜：日東電工（株）製 芳香族ポリアミド系逆浸透膜「SWC4+」

有効圧力2.0MPa、温度25℃における純水透過流束：0.78m³/m²/day

有効圧力2.0MPa、温度25℃におけるNaCl除去率（NaCl濃度32000mg/L）：99.8%

[0130] 高圧型逆浸透膜分離装置の給水（入口水）のTOC濃度と得られた透過水のTOC濃度をオフラインTOC計（島津製作所（株）製 TOC-V CPH）で測定した。結果を表1に示した。

[0131] [比較例1]

高圧型逆浸透膜の代りに、低圧逆浸透膜（日東電工（株）製「ES-20」）を用い、操作圧力0.5MPaで通水したこと以外は、実施例1と同条件で処理し、同様に逆浸透膜給水と得られた透過水のTOC濃度を測定した。結果を表1に示した。

[0132]

[表1]

	TOC[mg/L]	
	給水	透過水
実施例1	15.0	1.0
比較例1	14.9	7.5

[0133] 表1より以下のことが分かる。

膜表面に緻密なスキン層がありTOC除去率の高い高圧型逆浸透膜分離装置で処理することにより、TOCを効率よく除去できる。

実施例1における高圧型逆浸透膜分離装置の透過水中のホウ素濃度は、約 $8\mu\text{g/L}$ にまで低減でき、後段のイオン交換装置の負荷を低減できた。一方、比較例1における低圧逆浸透膜装置の透過水中のホウ素濃度は、約 $70\mu\text{g/L}$ であった。

従って、不純物除去率の高い高圧型逆浸透膜分離装置を適用することで、後段のイオン交換装置のイオン交換能の低下を抑制することができ、再生不良や処理時間の低下の頻度を下げる（再生頻度の低減）ことができることが分かる。

[0134] このように、本発明によれば、逆浸透膜装置を用いた過酸化水素水溶液の精製において、適用する逆浸透膜の条件を明確にすることで、過酸化水素水溶液中のTOC濃度を効率よく、大幅に低減することができ、製造コストを削減することができる。

[0135] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2016年10月20日付で出願された日本特許出願2016-206085に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

- [0136] 1 熱交換器
2 精密濾過膜分離装置
3 高圧型逆浸透膜分離装置

- 1 1 第1のゲル型H形強カチオン交換樹脂塔（第1 H塔）
- 1 2 ゲル型塩形強アニオン交換樹脂塔（O H塔）
- 1 2 A 第1のゲル型塩形強アニオン交換樹脂塔（第1 O H塔）
- 1 2 B 第2のゲル型塩形強アニオン交換樹脂塔（第2 O H塔）
- 1 3 第2のゲル型H形強カチオン交換樹脂塔（第2 H塔）

請求の範囲

- [請求項1] 過酸化水素水溶液を逆浸透膜分離処理して精製する方法において、該逆浸透膜分離処理を高圧型逆浸透膜分離装置を用いて行うことを特徴とする過酸化水素水溶液の精製方法。
- [請求項2] 請求項1において、前記高圧型逆浸透膜装置が、有効圧力2.0 MPa、温度25℃における純水の透過流束が0.6～1.3 m³/m²/dayで、NaCl除去率が99.5%以上の特性を有するものであることを特徴とする過酸化水素水溶液の精製方法。
- [請求項3] 請求項1または2において、前記逆浸透膜分離処理の透過水を、さらにイオン交換樹脂に接触させるイオン交換処理を行うことを特徴とする過酸化水素水溶液の精製方法。
- [請求項4] 請求項3において、前記イオン交換処理が、前記透過水を、第1のゲル型H形強カチオン交換樹脂、ゲル型塩形強アニオン交換樹脂、および第2のゲル型H形強カチオン交換樹脂に順次接触させる処理であることを特徴とする過酸化水素水溶液の精製方法。
- [請求項5] 請求項4において、前記第1のゲル型H形強カチオン交換樹脂が、架橋度9%以上のH形強カチオン交換樹脂、または、下記（a）および（b）の工程を経て製造されたH形強カチオン交換樹脂であり、
前記第2のゲル型H形強カチオン交換樹脂が、架橋度6%以下のH形強カチオン交換樹脂、架橋度9%以上のH形強カチオン交換樹脂、または、下記（a）および（b）の工程を経て製造されたH形強カチオン交換樹脂であることを特徴とする過酸化水素水溶液の精製方法。
（a）モノビニル芳香族モノマーと、架橋性芳香族モノマー中の非重合性の不純物含有量が3重量%以下である架橋性芳香族モノマーとを、ラジカル重合開始剤を全モノマー重量に対して0.05重量%以上、5重量%以下で用い、かつ該ラジカル重合開始剤として少なくとも過酸化ベンゾゾイルおよびt-ブチルパーオキシベンゾエートを用い、重合温度を70℃以上、250℃以下にして共重合させて架橋共重

合体を得る工程

(b) 該架橋共重合体をスルホン化する工程

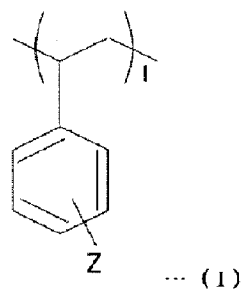
[請求項6]

請求項4または5において、前記ゲル型塩形強アニオン交換樹脂が、下記(c)、(d)、(e)、(f)および(g)の工程を経て製造された塩形強アニオン交換樹脂であることを特徴とする過酸化水素水溶液の精製方法。

(c) モノビニル芳香族モノマーと架橋性芳香族モノマーとを共重合させて架橋共重合体を得る工程

(d) (c) 工程における重合温度を18℃以上、250℃以下に調整し、該架橋性芳香族モノマーの架橋性芳香族モノマー含有量(純度)を57重量%以上とすることで、化学式(1)で示される溶出性化合物の含有量を、モノビニル芳香族モノマーと架橋性芳香族モノマーとの架橋共重合体1gに対して400μg以下とする工程

[化1]



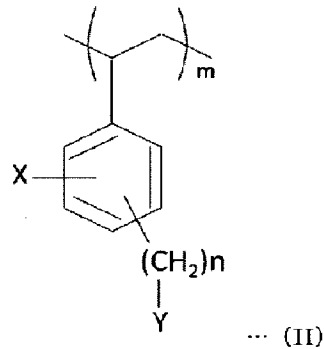
式(1)中、Zは水素原子またはアルキル基を示す。Iは自然数を示す。

(e) 該溶出性化合物の含有量が架橋重合体1gに対して400μg以下の架橋共重合体を、フリーデル・クラフツ反応触媒を架橋共重合体の重量に対して0.001~0.7倍量使用することによりハロアルキル化する工程

(f) ハロアルキル化架橋共重合体を、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、ジエチルエーテル、メチラール、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、およびトリクロロエタンからなる群よ

り選ばれる少なくとも一つの溶媒により洗浄することにより、ハロアルキル化された架橋重合体から、化学式 (II) で示される溶出性化合物を除去する工程

[化2]



式 (II) 中、Xは水素原子、ハロゲン原子、またはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基を示す。Yはハロゲン原子を示す。
m、nはそれぞれ独立に自然数を示す。

(g) 該溶出性化合物が除去されたハロアルキル化架橋重合体をアミン化合物と反応させる工程

[請求項7] 過酸化水素水溶液を逆浸透膜分離装置に通水して精製する装置において、該逆浸透膜分離装置が高圧型逆浸透膜分離装置であることを特徴とする過酸化水素水溶液の精製装置。

[請求項8] 請求項7において、前記高圧型逆浸透膜装置が、有効圧力2.0 MPa、温度25℃における純水の透過流束が0.6～1.3 m³/m²/dayで、NaCl除去率が99.5%以上の特性を有するものであることを特徴とする過酸化水素水溶液の精製装置。

[請求項9] 請求項7または8において、前記逆浸透膜分離装置の透過水が通水されるイオン交換装置を有することを特徴とする過酸化水素水溶液の精製装置。

[請求項10] 請求項9において、前記イオン交換装置は、第1のゲル型H形強カチオン交換樹脂塔、ゲル型塩形強アニオン交換樹脂塔、および第2のゲル型H形強カチオン交換樹脂塔と、前記透過水を該第1のゲル型H

形強カチオン交換樹脂塔、該ゲル型塩形強アニオン交換樹脂塔、および該第2のゲル型H形強カチオン交換樹脂塔に順次通水する手段とを有することを特徴とする過酸化水素水溶液の精製装置。

[請求項11]

請求項10において、前記第1のゲル型H形強カチオン交換樹脂塔に充填されたゲル型H形強カチオン交換樹脂が、架橋度9%以上のH形強カチオン交換樹脂、または、下記(a)および(b)の工程を経て製造されたH形強カチオン交換樹脂であり、

前記第2のゲル型H形強カチオン交換樹脂塔に充填されたゲル型H形強カチオン交換樹脂が、架橋度6%以下のH形強カチオン交換樹脂、架橋度9%以上のH形強カチオン交換樹脂、または、下記(a)および(b)の工程を経て製造されたH形強カチオン交換樹脂であることを特徴とする過酸化水素水溶液の精製装置。

(a) モノビニル芳香族モノマーと、架橋性芳香族モノマー中の非重合性の不純物含有量が3重量%以下である架橋性芳香族モノマーとを、ラジカル重合開始剤を全モノマー重量に対して0.05重量%以上、5重量%以下で用い、かつ該ラジカル重合開始剤として少なくとも過酸化ベンゾゾイルおよびt-ブチルパーオキシベンゾエートを用い、重合温度を70℃以上、250℃以下にして共重合させて架橋共重合体を得る工程

(b) 該架橋共重合体をスルホン化する工程

[請求項12]

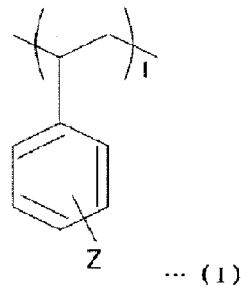
請求項10または11において、前記ゲル型塩形強アニオン交換樹脂塔に充填されたゲル型塩形強アニオン交換樹脂が、下記(c)、(d)、(e)、(f)および(g)の工程を経て製造された塩形強アニオン交換樹脂であることを特徴とする過酸化水素水溶液の精製装置。

(c) モノビニル芳香族モノマーと架橋性芳香族モノマーとを共重合させて架橋共重合体を得る工程

(d) (c) 工程における重合温度を18℃以上、250℃以下に調

整し、該架橋性芳香族モノマーの架橋性芳香族モノマー含有量（純度）を57重量％以上とすることで、化学式（I）で示される溶出性化合物の含有量を、モノビニル芳香族モノマーと架橋性芳香族モノマーとの架橋共重合体1gに対して400 μ g以下とする工程

[化3]

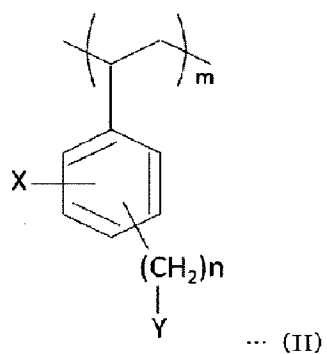


式（I）中、Zは水素原子またはアルキル基を示す。Iは自然数を示す。

（e）該溶出性化合物の含有量が架橋重合体1gに対して400 μ g以下の架橋共重合体を、フリーデル・クラフツ反応触媒を架橋共重合体の重量に対して0.001～0.7倍量使用することによりハロアルキル化する工程

（f）ハロアルキル化架橋共重合体を、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、ジエチルエーテル、メチラール、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、およびトリクロロエタンからなる群より選ばれる少なくとも一つの溶媒により洗浄することにより、ハロアルキル化された架橋重合体から、化学式（II）で示される溶出性化合物を除去する工程

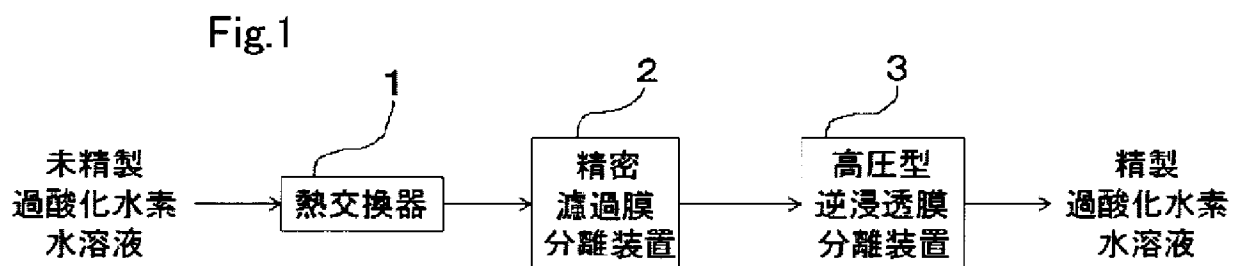
[化4]



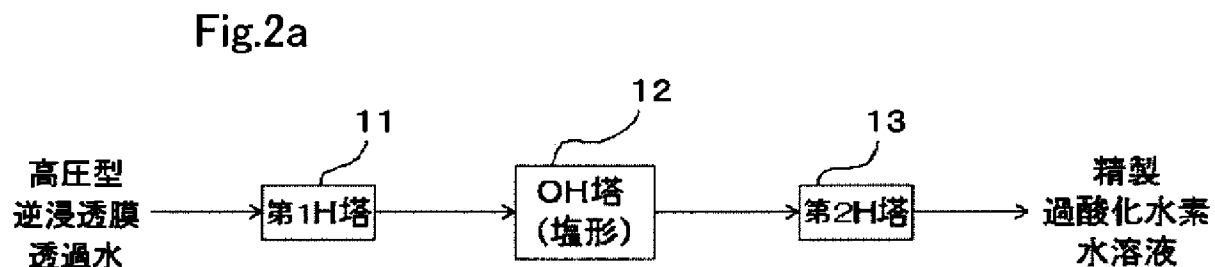
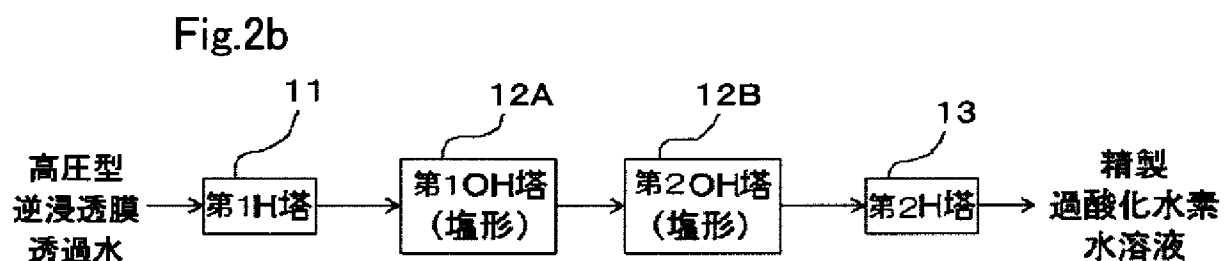
式 (II) 中、Xは水素原子、ハロゲン原子、またはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基を示す。Yはハロゲン原子を示す。
m、nはそれぞれ独立に自然数を示す。

(g) 該溶出性化合物が除去されたハロアルキル化架橋重合体をアミン化合物と反応させる工程

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/033646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01B15/013 (2006.01) i, B01D61/02 (2006.01) i, B01D69/02 (2006.01) i,
B01J39/05 (2017.01) i, B01J39/20 (2006.01) i, B01J41/05 (2017.01) i,
B01J41/14 (2006.01) i, B01J47/028 (2017.01) i, C08F8/00 (2006.01) i.
C08F12/00 (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)

Int.Cl. C01B15/013, B01D61/02, B01D69/02, B01J39/05, B01J39/20, B01J41/05,
B01J41/14, B01J47/028, C08F8/00, C08F12/00

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	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

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 Y	JP 2007-507411 A (SOLVAY) 29 March 2007, claims, paragraphs [0001]-[0018] & US 2007/0095755 A1, claims, paragraphs [0001]-[0041] & US 7473412 B2 & WO 2005/033005 A1 & EP 1520839 A1 & CN 1863731 A	1-3, 7-9 1-12
Y	JP 2012-188318 A (SANTOKU CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 04 October 2012, claims, paragraphs [0002]-[0100] (Family: none)	1-12

☒ 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
13 November 2017 (13.11.2017)

Date of mailing of the international search report
28 November 2017 (28.11.2017)

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/JP2017/033646

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-80207 A (SANTOKU CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 19 March 2002, claims, paragraphs [0002]-[0083] & US 2002/0020671 A1, claims, paragraphs [0002]-[0128] & EP 1167288 A2 & HK 1041680 A & KR 10-2001-0070774 A & CN 1330035 A & TW 288118 B & SG 115371 A & MY 129583 A	1-12
Y	JP 11-180704 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 06 July 1999, claims, paragraphs [0002]-[0038] & FR 2772740 A1	1-12
Y	WO 2008/129984 A1 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 30 October 2008, claims, paragraphs [0002]-[0266] & JP 2008-266443 A & JP 2008-264670 A & JP 2008-284545 A & JP 2008-285665 A & JP 2012-157864 A & US 2010/0130626 A1, claims, paragraphs [0003]-[0349] & US 2012/0220674 A1 & US 2012/0255911 A1 & CN 101663094 A & KR 10-2010-0015503 A & TW 200904532 A & TW 201417886 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B15/013(2006.01)i, B01D61/02(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i, B01J39/05(2017.01)i, B01J39/20(2006.01)i, B01J41/05(2017.01)i, B01J41/14(2006.01)i, B01J47/028(2017.01)i, C08F8/00(2006.01)i, C08F12/00(2006.01)i

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))

Int.Cl. C01B15/013, B01D61/02, B01D69/02, B01J39/05, B01J39/20, B01J41/05, B01J41/14, B01J47/028, C08F8/00, C08F12/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 Y	JP 2007-507411 A (ソルヴェイ) 2007.03.29, [特許請求の範囲], 段落[0001] - [0018] & US 2007/0095755 A1, 請求の範囲, 段落[0001]-[0041] & US 7473412 B2 & WO 2005/033005 A1 & EP 1520839 A1 & CN 1863731 A	1-3, 7-9 1-12
Y	JP 2012-188318 A (三徳化学工業株式会社) 2012.10.04, [特許請求の範囲], 段落 [0002] - [0100] (ファミリーなし)	1-12

☑ 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、一般的技術水準を示すもの
「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
「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

13.11.2017

国際調査報告の発送日

28.11.2017

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮崎 園子

4G

9277

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
Y	JP 2002-80207 A (三徳化学工業株式会社) 2002. 03. 19, [特許請求の範囲], 段落 [0002] - [0083] & US 2002/0020671 A1, 請求の範囲, 段落[0002]-[0128] & EP 1167288 A2 & HK 1041680 A & KR 10-2001-0070774 A & CN 1330035 A & TW 288118 B & SG 115371 A & MY 129583 A	1-12
Y	JP 11-180704 A (宇部興産株式会社) 1999. 07. 06, [特許請求の範囲], 段落 [0002] - [0038] & FR 2772740 A1	1-12
Y	WO 2008/129984 A1 (栗田工業株式会社) 2008. 10. 30, 請求の範囲, 段落 [0002]-[0266] & JP 2008-266443 A & JP 2008-264670 A & JP 2008-284545 A & JP 2008-285665 A & JP 2012-157864 A & US 2010/0130626 A1, 請求の範囲, 段落[0003]-[0349] & US 2012/0220674 A1 & US 2012/0255911 A1 & CN 101663094 A & KR 10-2010-0015503 A & TW 200904532 A & TW 201417886 A	1-12