

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5925409号
(P5925409)

(45) 発行日 平成28年5月25日(2016.5.25)

(24) 登録日 平成28年4月28日(2016.4.28)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8J 9/28	(2006.01)	CO8J 9/28	C F C
BO1D 69/10	(2006.01)	BO1D 69/10	
BO1D 69/12	(2006.01)	BO1D 69/12	
BO1D 71/46	(2006.01)	BO1D 71/46	

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-242653 (P2009-242653)	(73) 特許権者	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22) 出願日	平成21年10月21日 (2009.10.21)	(74) 代理人	110000729 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
(65) 公開番号	特開2010-121122 (P2010-121122A)	(72) 発明者	原田 憲章 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
(43) 公開日	平成22年6月3日 (2010.6.3)	(72) 発明者	廣 敦 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
審査請求日	平成23年12月5日 (2011.12.5)	(72) 発明者	石井 勝視 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
審判番号	不服2014-19145 (P2014-19145/J1)		
審判請求日	平成26年9月25日 (2014.9.25)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-273466 (P2008-273466)		
(32) 優先日	平成20年10月23日 (2008.10.23)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱硬化性樹脂多孔シートの製造方法、熱硬化性樹脂多孔シート、及びそれを用いた複合半透膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱硬化性樹脂、硬化剤、及びポロゲンを含む熱硬化性樹脂組成物の硬化体からなる円筒状又は円柱状樹脂ブロックを作製する工程、該樹脂ブロックの表面を所定厚みで切削して長尺状の熱硬化性樹脂シートを作製する工程、及び熱硬化性樹脂シート中のポロゲンを除去する工程を含み、

前記熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂であり、

前記エポキシ樹脂は、エポキシ当量が100以上異なる2種以上のエポキシ樹脂を混合して含む熱硬化性樹脂多孔シートの製造方法。

【請求項 2】

円筒状又は円柱状樹脂ブロックの円筒軸又は円柱軸を中心に回転させながら前記切削を行う請求項1記載の熱硬化性樹脂多孔シートの製造方法。

【請求項 3】

エポキシ樹脂と硬化剤の組み合わせが、芳香族エポキシ樹脂と脂環族アミン硬化剤の組み合わせ、又は脂環族エポキシ樹脂と芳香族アミン硬化剤の組み合わせである請求項1又は2記載の熱硬化性樹脂多孔シートの製造方法。

【請求項 4】

ポロゲンの含有量は、エポキシ樹脂、硬化剤、及びポロゲンの総重量に対して40~80重量%である請求項1~3のいずれかに記載の熱硬化性樹脂多孔シートの製造方法。

【請求項 5】

10

20

ポロゲンの含有量は、エポキシ樹脂、硬化剤、及びポロゲンの総重量に対して60～70重量%である請求項1～3のいずれかに記載の熱硬化性樹脂多孔シートの製造方法。

【請求項6】

エポキシ樹脂、硬化剤、及びポロゲンを含むエポキシ樹脂組成物を15～150で硬化させ、さらに50～160でポストキュアを行って硬化体を作製する請求項1～5のいずれかに記載の熱硬化性樹脂多孔シートの製造方法。

【請求項7】

熱硬化性樹脂シート中のポロゲンを除去した後に、得られた熱硬化性樹脂多孔シートを乾燥処理する工程を含む請求項1～6のいずれかに記載の熱硬化性樹脂多孔シートの製造方法。

10

【請求項8】

ポロゲンが、ポリエチレングリコールである請求項1～7のいずれかに記載の熱硬化性樹脂多孔シートの製造方法。

【請求項9】

ポロゲンが、分子量500以下のポリプロピレングリコールである請求項1～7のいずれかに記載の熱硬化性樹脂多孔シートの製造方法。

【請求項10】

円筒状又は円柱状樹脂ブロックの幅(軸方向の長さ)が、20～200cmである請求項1～9のいずれかに記載の熱硬化性樹脂多孔シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱硬化性樹脂多孔シート及びその製造方法に関する。また、本発明は、スキン層とこれを支持する熱硬化性樹脂多孔シートとからなる複合半透膜に関する。かかる熱硬化性樹脂多孔シートは、分離膜又は複合半透膜の支持体として好適に用いられる。また、かかる複合半透膜は、超純水の製造、かん水または海水の脱塩などに好適であり、また染色排水や電着塗料排水などの公害発生原因である汚れなどから、その中に含まれる汚染源あるいは有効物質を除去・回収し、排水のクローズ化に寄与することができる。また、食品用途などで有効成分の濃縮、浄水や下水用途等での有害成分の除去などの高度処理に用いることができる。

30

【背景技術】

【0002】

現在、複合半透膜としては、多官能芳香族アミンと多官能芳香族酸ハロゲン化物との界面重合によって得られるポリアミドからなるスキン層が多孔性支持体上に形成されたものが提案されている(特許文献1)。また、多官能芳香族アミンと多官能脂環式酸ハロゲン化物との界面重合によって得られるポリアミドからなるスキン層が多孔性支持体上に形成されたものも提案されている(特許文献2)。

【0003】

前記多孔性支持体としては、例えば、基材の表面に実質的に分離機能を有する微多孔層が形成されたものが挙げられる。基材としては、例えば、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミドなどを素材とする織布、不織布、メッシュ状ネット、及び発泡焼結シートなどが挙げられる。また、微多孔層の形成材料としては、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンのようなポリアリールエーテルスルホン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデンなど種々のものが挙げられ、特に化学的、機械的、熱的に安定である点からポリスルホン、ポリアリールエーテルスルホンが好ましく用いられている。

40

【0004】

これら複合半透膜は、造水プラントなどをはじめ各種水処理におけるより安定した運転性や簡易な操作性および膜寿命の長期化による低コストの追求から、各種の酸化剤、特に塩素による洗浄に耐えうる耐薬品性が求められている。

【0005】

50

前記複合半透膜は、実用的な耐薬品性を有するが、いずれも定常的あるいは間欠的な塩素殺菌に対して長期的に耐え得る耐薬品性を有しているとはいえない。このため、より高い耐薬品性と実用レベルの透水性及び塩阻止性を合わせ持つ複合半透膜、特に耐薬品性に優れる多孔性支持体の開発が望まれている。

【0006】

一方、ダイオキシンやP C B (ポリ塩化ビフェニル)などの平面分子構造を有する物質を選択的に見分けることが可能で、背圧が低く、大量処理が可能な分離媒体であるエポキシ樹脂硬化物多孔体が開発されている(特許文献3)。該エポキシ樹脂硬化物多孔体は、柱状の三次元分岐構造からなる非粒子凝集型の多孔体であって、多孔体の空孔率が20~80%、平均孔径が0.5~50μmであることを特徴としている。

10

【0007】

前記エポキシ樹脂硬化物多孔体は、エポキシ樹脂及び硬化剤をポロゲン(細孔形成剤)に溶解して混合溶液を調製し、該混合溶液を基材上に塗布した後に加熱して、架橋反応によって三次元分岐構造を形成し、次いでポロゲンを除去することにより製造される。該製造方法の場合、多孔体表面には孔のない樹脂皮膜が形成されやすく、分離媒体として用いるために該樹脂皮膜を除去する必要があり、製造工程が煩雑になるという問題があった。

【0008】

一方、機械的物性の低下を伴わず、多大な設備投資を必要とすることなく改質P T F Eフィルムを製造しうる方法を提供することを目的として、ポリテトラフルオロエチレン粉末の塊状成形物を改質した後、これを切削して長尺フィルムとする改質ポリテトラフルオロエチレンフィルムの製造方法が提案されている(特許文献4)。

20

【0009】

また、フッ素樹脂を主成分とする樹脂組成物を円柱状又は円筒状成形体に成形し、該成形体をスカイプ加工によりシート状体を成形する工程を含むスクロール型圧縮機用チップシールの製造方法が提案されている(特許文献5)。

【0010】

また、ポリテトラフルオロエチレン粉末を圧縮成形して円筒状の予備圧縮成形体を作製し、該予備圧縮成形体をマンドレルにより水平に懸架し焼成することにより焼成多孔質成形体を作製し、その後、該焼成多孔質成形体を切削加工する焼成ポリテトラフルオロエチレン多孔質シートの製造方法が提案されている(特許文献6)。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開平2-187135号公報

【特許文献2】特開昭61-42308号公報

【特許文献3】国際公開第2006/073173号パンフレット

【特許文献4】特開2004-338208号公報

【特許文献5】特開2000-240579号公報

【特許文献6】特開2001-341138号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、表面に樹脂皮膜がない長尺状の熱硬化性樹脂多孔シートを容易に製造する方法及び該方法により製造される熱硬化性樹脂多孔シートを提供することにある。また、耐薬品性に優れ、実用的な透水性及び塩阻止性を有する複合半透膜を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、下記方法により目的とする多孔性支持体を容易に製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

50

【0014】

本発明は、熱硬化性樹脂、硬化剤、及びポロゲンを含む熱硬化性樹脂組成物の硬化体からなる円筒状又は円柱状樹脂ブロックを作製する工程、該樹脂ブロックの表面を所定厚みで切削して長尺状の熱硬化性樹脂シートを作製する工程、及び熱硬化性樹脂シート中のポロゲンを除去する工程を含む熱硬化性樹脂多孔シートの製造方法、に関する。

【0015】

上記方法によると、表面に樹脂皮膜がなく、長尺状の熱硬化性樹脂多孔シートを容易に作製することができる。

【0016】

前記切削を行う際には、円筒状又は円柱状樹脂ブロックの円筒軸又は円柱軸を中心に回転させながら切削を行うことが好ましい。

10

【0017】

ポロゲンは熱硬化性樹脂シートを作製した後に除去することが必要である。それにより平滑で連続的な熱硬化性樹脂多孔シートを得ることができる。樹脂ブロックからポロゲンを除去した後に切削する方法は、樹脂ブロックが脆くなると共に、切削時に孔に不具合が生じる場合があるため平滑で連続的な熱硬化性樹脂多孔シートを得ることが難しい。

【0018】

本発明の製造方法においては、熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂を用いることが好ましい。エポキシ樹脂多孔シートは、エポキシ樹脂の架橋体からなるため耐薬品性に優れており、また連続する三次元網目状骨格により高い空孔率を有するにもかかわらず高強度（高耐圧）である。

20

【0019】

本発明の製造方法においては、ポロゲンとして、ポリエチレングリコールを用いることが好ましい。

【0020】

本発明の製造方法により得られる熱硬化性樹脂多孔シートは、連通する空孔を有するものである。熱硬化性樹脂多孔シートの平均孔径は、透水性、塩阻止性、及び当該シート表面に均一なスキン層を形成する観点から $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0021】

また、本発明は、前記熱硬化性樹脂多孔シートの表面にスキン層が形成されている複合半透膜、に関する。スキン層は、実用的な透水性及び塩阻止性を得るために、ポリアミド系樹脂を含む材料により形成されていることが好ましい。

30

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】円筒状樹脂ブロックをスライサーを用いてスライスする工程を示す概略図

【図2】実施例4で得られた複合半透膜の断面のSEM写真（2万倍）

【図3-1】実施例5で得られた複合半透膜の断面のSEM写真（800倍）

【図3-2】実施例5で得られた複合半透膜の断面のSEM写真（4000倍）

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明の熱硬化性樹脂多孔シートの製造方法は、熱硬化性樹脂、硬化剤、及びポロゲンを含む熱硬化性樹脂組成物の硬化体からなる円筒状又は円柱状樹脂ブロックを作製する工程、該樹脂ブロックの表面を所定厚みで切削して長尺状の熱硬化性樹脂シートを作製する工程、及び熱硬化性樹脂シート中のポロゲンを除去する工程を含む。

40

【0024】

本発明で使用できる熱硬化性樹脂としては、硬化剤とポロゲンを用いて多孔体を形成可能なものが挙げられる。例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂（ユリア樹脂）、アルキド樹脂、不飽和ポリエスチレン樹脂、ポリウレタン、熱硬化性ポリイミド、シリコーン樹脂、及びジアリルフタレート樹脂などが挙げられ、特にエポキシ樹脂を好ましく用いることができる。

50

【0025】

以下、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である場合を例にして本発明の製造方法を説明する。

【0026】

エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、及びテトラキス(ヒドロキシフェニル)エタンベースなどのポリフェニルベースエポキシ樹脂、フルオレン含有エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、複素芳香環(例えば、トリアジン環など)を含有するエポキシ樹脂などの芳香族エポキシ樹脂；脂肪族グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、脂肪族グリシジルエステル型エポキシ樹脂、脂環族グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、脂環族グリシジルエステル型エポキシ樹脂などの非芳香族エポキシ樹脂が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0027】

これらのうち、均一な三次元網目状骨格と均一な空孔を形成するため、また耐薬品性や膜強度を確保するために、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、フルオレン含有エポキシ樹脂、及びトリグリシジルイソシアヌレートからなる群より選択される少なくとも1種の芳香族エポキシ樹脂；脂環族グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、及び脂環族グリシジルエステル型エポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の脂環族エポキシ樹脂を用いることが好ましい。特に、エポキシ当量が6000以下で、融点が170以下であるビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、フルオレン含有エポキシ樹脂、及びトリグリシジルイソシアヌレートからなる群より選択される少なくとも1種の芳香族エポキシ樹脂；エポキシ当量が6000以下で、融点が170以下である脂環族グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、及び脂環族グリシジルエステル型エポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の脂環族エポキシ樹脂を用いることが好ましい。

20

【0028】

30

硬化剤としては、例えば、芳香族アミン(例えば、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノメチルベンゼンなど)、芳香族酸無水物(例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸など)、フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、複素芳香環含有アミン(例えば、トリアジン環含有アミンなど)などの芳香族硬化剤；脂肪族アミン類(例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペニタミン、イミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、1,3,6-トリスアミノメチルヘキサン、ポリメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ポリエーテルジアミンなど)、脂環族アミン類(イソホロンジアミン、メンタンジアミン、N-アミノエチルピベラジン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカンアダクト、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、これらの変性品など)、ポリアミン類とダイマー酸からなる脂肪族ポリアミドアミンなどの非芳香族硬化剤が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0029】

これらのうち、均一な三次元網目状骨格と均一な空孔を形成するため、また膜強度と弾性率を確保するために、分子内に一級アミンを2つ以上有するメタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、及びジアミノジフェニルスルホンからなる群より選択される少なくとも1種の芳香族アミン硬化剤；分子内に一級アミンを2つ以上有するビス(4-

50

アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、及びビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンからなる群より選択される少なくとも1種の脂環族アミン硬化剤を用いることが好ましい。

【0030】

また、エポキシ樹脂と硬化剤の組み合わせとしては、芳香族エポキシ樹脂と脂環族アミン硬化剤の組み合わせ、又は脂環族エポキシ樹脂と芳香族アミン硬化剤の組み合わせが好ましい。これらの組み合わせにより、得られるエポキシ樹脂多孔シートの耐熱性が高くなり、複合半透膜の多孔性支持体として好適に用いられる。

【0031】

ポロゲンとは、エポキシ樹脂及び硬化剤を溶かすことができ、かつエポキシ樹脂と硬化剤が重合した後、反応誘起相分離を生ぜしめることが可能な溶剤をいい、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのグリコール類、及びポリオキシエチレンモノメチルエーテル、ポリオキシエチレンジメチルエーテルなどのエーテル類などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0032】

これらのうち、均一な三次元網目状骨格と均一な空孔を形成するために、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、分子量600以下のポリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンモノメチルエーテル、及びポリオキシエチレンジメチルエーテルを用いることが好ましく、特に分子量200以下のポリエチレングリコール、分子量500以下のポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンモノメチルエーテル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いることが好ましい。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0033】

また、個々のエポキシ樹脂又は硬化剤と常温で不溶又は難溶であっても、エポキシ樹脂と硬化剤との反応物が可溶となる溶剤についてはポロゲンとして使用可能である。このようなポロゲンとしては、例えば臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社製「エピコート5058」)などが挙げられる。

【0034】

エポキシ樹脂多孔シートの空孔率、平均孔径、孔径分布などは、使用するエポキシ樹脂、硬化剤、ポロゲンなどの原料の種類や配合比率、及び反応誘起相分離時における加熱温度や加熱時間などの反応条件により変化するため、目的とする空孔率、平均孔径、孔径分布を得るために系の相図を作成して最適な条件を選択することが好ましい。また、相分離時におけるエポキシ樹脂架橋体の分子量、分子量分布、系の粘度、架橋反応速度などを制御することにより、エポキシ樹脂架橋体とポロゲンとの共連続構造を特定の状態で固定し、安定した多孔構造を得ることができる。

【0035】

また、エポキシ樹脂多孔シートを構成する全炭素原子に対する芳香環由来の炭素原子比率が0.1~0.65の範囲になるように、エポキシ樹脂及び硬化剤の種類と配合割合を決定することが好ましい。上記値が0.1未満の場合には、エポキシ樹脂多孔シートの特性である分離媒体の平面構造の認識性が低下する傾向にある。一方、0.65を超える場合には、均一な三次元網目状骨格を形成することが困難になる。

【0036】

また、エポキシ樹脂に対する硬化剤の配合割合は、エポキシ基1当量に対して硬化剤当量が0.6~1.5であることが好ましい。硬化剤当量が0.6未満の場合には、硬化体の架橋密度が低くなり、耐熱性、耐溶剤性などが低下する傾向にある。一方、1.5を超える場合には、未反応の硬化剤が残留したり、架橋密度の向上を阻害する傾向にある。なお、本発明では、上述した硬化剤の他に、目的とする多孔構造を得るために、溶液中に硬

10

20

30

40

50

化促進剤を添加してもよい。硬化促進剤としては、公知のものを使用することができ、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどの三級アミン、2-フェノール-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェノール-4,5-ジヒドロキシイミダゾールなどのイミダゾール類などが挙げられる。

【0037】

エポキシ樹脂多孔シートの平均孔径を0.01~0.4μmに調整するためには、エポキシ樹脂、硬化剤、及びポロゲンの総重量に対してポロゲンを40~80重量%用いることが好ましい。ポロゲンの量が40重量%未満の場合には平均孔径が小さくなりすぎたり、空孔が形成されなくなる傾向にある。一方、ポロゲンの量が80重量%を超える場合には平均孔径が大きくなりすぎるため、複合半透膜を製造する際に均一なスキン層を多孔体上に形成することができなくなったり、塩阻止率が著しく低下する傾向にある。そのため、エポキシ樹脂多孔シートの平均孔径は、0.05~0.2μmであることがより好ましい。そのためにはポロゲンを60~70重量%用いることがより好ましく、特に好ましくは60~65重量%である。

【0038】

また、エポキシ樹脂多孔シートの平均孔径を0.01~0.4μmに調整する方法として、エポキシ当量の異なる2種以上のエポキシ樹脂を混合して用いる方法も好適である。その際、エポキシ当量の差は100以上であり、常温で液状のエポキシ樹脂と固形のエポキシ樹脂を混合して用いることが好ましい。

【0039】

また、エポキシ樹脂多孔シートの平均孔径は、全体のエポキシ当量とポロゲンの割合、硬化温度などの諸条件を適宜設定することにより目的の範囲に調整できる。

【0040】

円筒状又は円柱状樹脂ブロックは、例えば、前記エポキシ樹脂組成物を円筒状又は円柱状モールド内に充填し、その後、必要により加熱してエポキシ樹脂を三次元架橋させることにより作製することができる。その際に、エポキシ樹脂架橋体とポロゲンとの相分離により共連続構造が形成される。また、円柱状モールドを用いて円柱状樹脂ブロックを作製し、その後中心部を打ち抜いて円筒状樹脂ブロックを作製してもよい。

【0041】

エポキシ樹脂組成物を硬化させる際の温度及び時間は、エポキシ樹脂及び硬化剤の種類によって変わるが、通常温度は15~150程度、時間は10分~72時間程度である。特に均一な孔形成のためには室温で硬化させることが好ましく、硬化初期温度は20~40程度、硬化時間は1~48時間であることが好ましい。硬化処理後、エポキシ樹脂架橋体の架橋度を高めるためにポストキュア(後処理)を行ってもよい。ポストキュアの条件は特に制限されないが、温度は室温又は50~160程度であり、時間は2~48時間程度である。

【0042】

円筒状樹脂ブロックの厚さは特に制限されないが、エポキシ樹脂多孔シートの製造効率の観点から5cm以上であることが好ましく、より好ましくは10cm以上である。円柱状樹脂ブロックの直径は特に制限されないが、エポキシ樹脂多孔シートの製造効率の観点から30cm以上であることが好ましく、より好ましくは40~150cmである。また、ブロックの幅(軸方向の長さ)は、目的とするエポキシ樹脂多孔シートの大きさを考慮して適宜設定することができるが、通常20~200cmであり、取扱いやすさの観点から30~150cmであることが好ましく、50~120cmであることがより好ましい。

【0043】

その後、円筒状又は円柱状樹脂ブロックを円筒軸又は円柱軸を中心に回転させながら該ブロックの表面を所定厚みで切削して長尺状のエポキシ樹脂シートを作製する。

【0044】

図1は、円筒状樹脂ブロック1をスライサー2を用いてスライスする工程を示す概略図

10

20

30

40

50

である。スライス時のライン速度は、例えば 2 ~ 5 0 m / m i n 程度である。

【 0 0 4 5 】

エポキシ樹脂シート 4 の厚さは特に制限されないが、強度及び扱い易さの観点から 5 0 ~ 5 0 0 μm であることが好ましく、より好ましくは 1 0 0 ~ 2 0 0 μm である。

【 0 0 4 6 】

また、エポキシ樹脂シート 4 の長さは特に制限されないが、エポキシ樹脂多孔シートの製造効率の観点から 1 0 0 m 以上であることが好ましく、より好ましくは 1 0 0 0 m 以上である。

【 0 0 4 7 】

その後、エポキシ樹脂シート中のポロゲンを除去して連通する空孔を有するエポキシ樹脂多孔シートを形成する。 10

【 0 0 4 8 】

エポキシ樹脂シートからポロゲンを除去するために用いられる溶剤としては、例えば、水、 D M F (N , N - ジメチルホルムアミド) 、 D M S O (ジメチルスルホキシド) 、 T H F (テトラヒドロフラン) 、及びこれらの混合溶剤などが挙げられ、ポロゲンの種類に応じて適宜選択する。また、水や二酸化炭素などの超臨界流体も好ましく用いることができる。

【 0 0 4 9 】

ポロゲンを除去した後にエポキシ樹脂多孔シートを乾燥処理等してもよい。乾燥条件は特に制限されないが、温度は通常 4 0 ~ 1 2 0 度程度であり、 5 0 ~ 8 0 度程度が好ましく、乾燥時間は 3 分 ~ 3 時間程度である。 20

【 0 0 5 0 】

エポキシ樹脂多孔シートの表面にスキン層を形成して複合半透膜を製造する場合、エポキシ樹脂多孔シートの表面にスキン層を形成する前に、エポキシ樹脂多孔体のスキン層を形成する表面側に大気圧プラズマ処理又はアルコール処理を施しておいてもよい。エポキシ樹脂多孔シートのスキン層を形成する表面側に大気圧プラズマ処理又はアルコール処理を施して該表面を表面改質 (例えは、親水性の向上、表面粗さの増大など) しておくことにより、エポキシ樹脂多孔シートとスキン層の密着性が向上し、スキン層浮き (エポキシ樹脂多孔シートとスキン層の間に水が浸入するなどして、スキン層が半円状に膨らむ現象) が生じ難い複合半透膜を製造することができる。 30

【 0 0 5 1 】

前記大気圧プラズマ処理は、窒素ガス、アンモニアガス、又はヘリウム、アルゴンなどの希ガスの存在雰囲気下において、 0 . 1 ~ 5 W s e c / c m ² 程度の放電強度で行うことが好ましい。また、前記アルコール処理は、メチルアルコール、エチルアルコール、 n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、又は t - プチルアルコールなどの 1 価アルコールを 0 . 1 ~ 9 0 重量 % 含む水溶液を塗布するか、または該水溶液中に浸漬して行うことが好ましい。

【 0 0 5 2 】

エポキシ樹脂多孔シートの厚さは特に制限されないが、強度の点から 2 0 ~ 1 0 0 0 μm 程度であり、複合半透膜の多孔性支持体として用いる場合には、実用的な透水性及び塩阻止性などの観点から 5 0 ~ 2 5 0 μm 程度であることが好ましく、 8 0 ~ 1 5 0 μm であることがより好ましい。また、エポキシ樹脂多孔シートは織布、不織布などで裏面を補強してもよい。 40

【 0 0 5 3 】

エポキシ樹脂多孔シートは、複合半透膜の多孔性支持体として用いる場合には、水銀圧入法による平均孔径が 0 . 0 1 ~ 0 . 4 μm であることが好ましく、より好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 2 μm である。平均孔径が大きすぎると均一なスキン層を形成し難く、小さすぎると複合半透膜の性能が損なわれる傾向にある。また、空孔率は 2 0 ~ 8 0 % であることが好ましく、より好ましくは 3 0 ~ 6 0 % である。

【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

50

以下、前記エポキシ樹脂多孔シートの表面にスキン層が形成されている複合半透膜の製造方法について説明する。

【0055】

スキン層を形成する材料は特に制限されず、例えば、酢酸セルロール、エチルセルロース、ポリエーテル、ポリエステル、及びポリアミドなどが挙げられる。

【0056】

本発明においては、多官能アミン成分と多官能酸ハロゲン成分とを重合してなるポリアミド系樹脂を含むスキン層を好ましく用いることができる。

【0057】

多官能アミン成分とは、2以上の反応性アミノ基を有する多官能アミンであり、芳香族、脂肪族、及び脂環式の多官能アミンが挙げられる。

【0058】

芳香族多官能アミンとしては、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、1,3,5-トリアミノベンゼン、1,2,4-トリアミノベンゼン、3,5-ジアミノ安息香酸、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、N,N'-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノアニソール、アミドール、キシリレンジアミン等が挙げられる。

【0059】

脂肪族多官能アミンとしては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、n-フェニル-エチレンジアミン等が挙げられる。

【0060】

脂環式多官能アミンとしては、例えば、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、4-アミノメチルピペラジン等が挙げられる。

【0061】

これらの多官能アミンは1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。高塩阻止性能のスキン層を得るためには、芳香族多官能アミンを用いることが好ましい。

【0062】

多官能酸ハライド成分とは、反応性カルボニル基を2個以上有する多官能酸ハライドである。

【0063】

多官能酸ハライドとしては、芳香族、脂肪族、及び脂環式の多官能酸ハライドが挙げられる。

【0064】

芳香族多官能酸ハライドとしては、例えば、トリメシン酸トリクロライド、テレフタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド、ビフェニルジカルボン酸ジクロライド、ナフタレンジカルボン酸ジクロライド、ベンゼントリスルホン酸トリクロライド、ベンゼンジスルホン酸ジクロライド、クロロスルホニルベンゼンジカルボン酸ジクロライド等が挙げられる。

【0065】

脂肪族多官能酸ハライドとしては、例えば、プロパンジカルボン酸ジクロライド、ブタンジカルボン酸ジクロライド、ペンタンジカルボン酸ジクロライド、プロパントリカルボン酸トリクロライド、ブタントリカルボン酸トリクロライド、ペンタントリカルボン酸トリクロライド、グルタリルハライド、アジポイルハライド等が挙げられる。

【0066】

脂環式多官能酸ハライドとしては、例えば、シクロプロパントリカルボン酸トリクロライド、シクロブタンテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロペンタントリカルボン酸トリクロライド、シクロペンタンテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロヘキサントリカルボン酸トリクロライド、テトラハイドロフランテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロペンタンジカルボン酸ジクロライド、シクロブタンジカルボン酸ジクロライド、

10

20

30

40

50

シクロヘキサンジカルボン酸ジクロライド、テトラハイドロフランジカルボン酸ジクロライド等が挙げられる。

【0067】

これら多官能酸ハライドは1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。高塩阻止性能のスキン層を得るために、芳香族多官能酸ハライドを用いることが好ましい。また、多官能酸ハライド成分の少なくとも一部に3価以上の多官能酸ハライドを用いて、架橋構造を形成するのが好ましい。

【0068】

また、ポリアミド系樹脂を含むスキン層の性能を向上させるために、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸などのポリマー、ソルビトール、グリセリンなどの多価アルコールなどを共重合させてもよい。

【0069】

ポリアミド系樹脂を含むスキン層をエポキシ樹脂多孔シートの表面に形成する方法は特に制限されず、あらゆる公知の手法を用いることができる。例えば、界面重合法、相分離法、薄膜塗布法などが挙げられる。界面重合法とは、具体的に、多官能アミン成分を含有するアミン水溶液と、多官能酸ハライド成分を含有する有機溶液とを接触させて界面重合させることによりスキン層を形成し、該スキン層をエポキシ樹脂多孔シート上に載置する方法や、エポキシ樹脂多孔シート上の前記界面重合によりポリアミド系樹脂からなるスキン層をエポキシ樹脂多孔シート上に直接形成する方法である。かかる界面重合法の条件等の詳細は、特開昭58-24303号公報、特開平1-180208号公報等に記載されており、それらの公知技術を適宜採用することができる。

【0070】

本発明においては、多官能アミン成分を含むアミン水溶液からなる水溶液被覆層を多孔性支持体上に形成し、次いで多官能酸ハライド成分を含有する有機溶液と水溶液被覆層とを接触させて界面重合させることによりスキン層を形成する方法が好ましい。

【0071】

前記界面重合法において、アミン水溶液中の多官能アミン成分の濃度は特に制限されないが、0.1～5重量%であることが好ましく、より好ましくは1～4重量%である。多官能アミン成分の濃度が低すぎる場合にはスキン層にピンホール等の欠陥が生じやすくなり、また塩阻止性能が低下する傾向にある。一方、多官能アミン成分の濃度が高すぎる場合には、膜厚が厚くなりすぎて透過抵抗が大きくなつて透過流束が低下する傾向にある。

【0072】

前記有機溶液中の多官能酸ハライド成分の濃度は特に制限されないが、0.01～5重量%であることが好ましく、より好ましくは0.05～3重量%である。多官能酸ハライド成分の濃度が0.01重量%未満の場合には、未反応多官能アミン成分が残留しやすくなったり、スキン層にピンホール等の欠陥が生じやすくなつて塩阻止性能が低下する傾向にある。一方、多官能酸ハライド成分の濃度が5重量%を超える場合には、未反応多官能酸ハライド成分が残留しやすくなったり、膜厚が厚くなりすぎて透過抵抗が大きくなり、透過流束が低下する傾向にある。

【0073】

前記有機溶液に用いられる有機溶媒としては、水に対する溶解度が低く、多孔性支持体を劣化させず、多官能酸ハライド成分を溶解するものであれば特に限定されず、例えば、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、及びノナン等の飽和炭化水素、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン等のハロゲン置換炭化水素などを挙げることができる。好ましくは沸点が300以下、より好ましくは沸点が200以下の飽和炭化水素である。

【0074】

前記アミン水溶液や有機溶液には、製膜を容易にしたり、得られる複合半透膜の性能を向上させるための目的で各種の添加剤を加えることができる。前記添加剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、及びラウリル硫酸ナトリウム等の界面活性剤、重合により生成するハロゲン化水素を除去する水酸化ナト

10

20

30

40

50

リウム、リン酸三ナトリウム、及びトリエチルアミン等の塩基性化合物、アシル化触媒、特開平8-224452号公報記載の溶解度パラメータが8~14(c a l / cm^3)^{1/2}の化合物などが挙げられる。

【0075】

エポキシ樹脂多孔シート上に前記アミン水溶液を塗布してから前記有機溶液を塗布するまでの時間は、アミン水溶液の組成、粘度及びエポキシ樹脂多孔シートの表面の孔径にもよるが、180秒以下であることが好ましく、さらに好ましくは120秒以下である。前記溶液の塗布間隔が長すぎる場合には、アミン水溶液がエポキシ樹脂多孔シートの内部深くまで浸透・拡散し、未反応多官能アミン成分がエポキシ樹脂多孔シート中に大量に残存する恐れがある。また、エポキシ樹脂多孔シートの内部深くまで浸透した未反応多官能アミン成分は、その後の膜洗浄処理でも除去し難い傾向にある。なお、エポキシ樹脂多孔シート上に前記アミン水溶液を被覆した後、余分なアミン水溶液を除去してもよい。

【0076】

本発明においては、アミン水溶液からなる水溶液被覆層と有機溶液との接触後、エポキシ樹脂多孔シート上の過剰な有機溶液を除去し、エポキシ樹脂多孔シート上の形成膜を70以上で加熱乾燥してスキン層を形成することが好ましい。形成膜を加熱処理することによりその機械的強度や耐熱性等を高めることができる。加熱温度は70~200であることがより好ましく、特に好ましくは80~130である。加熱時間は30秒~10分程度が好ましく、より好ましくは40秒~7分程度である。

【0077】

エポキシ樹脂多孔シート上に形成したスキン層の厚みは特に制限されないが、通常0.05~2 μm 程度であり、好ましくは、0.1~1 μm である。

【0078】

本発明の複合半透膜はその形状になんら制限を受けるものではない。すなわち平膜状、あるいはスパイラルエレメント状など、考えられるあらゆる膜形状が可能である。また、複合半透膜の塩阻止性、透水性、及び耐酸化剤性等を向上させるために、従来公知の各種処理を施してもよい。ポリアミド系樹脂を含むスキン層を有する複合半透膜の塩阻止率は98%以上であることが好ましく、99%以上であることがより好ましい。また、透過流束が0.8 $\text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ 以上のものを好ましく用いることができる。

【0079】

また、本発明においては、加工性や保存性に優れているという観点から、乾燥タイプの複合半透膜としてもよい。乾燥処理を行う際に、半透膜はその形状になんら制限を受けるものではない。すなわち平膜状、あるいはスパイラル状など、考えられるあらゆる膜形状において乾燥処理を施すことが可能である。例えば、半透膜をスパイラル状に加工して膜ユニットを作製し、該膜ユニットを乾燥してドライスパイラルエレメントを作製してもよい。

【実施例】

【0080】

以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例によりなんら限定されるものではない。

【0081】

〔評価及び測定方法〕

(エポキシ樹脂多孔シートの空孔率及び平均孔径の測定)

エポキシ樹脂多孔シートの空孔率及び平均孔径は、水銀圧入法により、(株)島津製作所製オートポア9520型装置にて測定した。なお、平均孔径は、初期圧7kPaの条件のメディアン径を採用した。

【0082】

(透過流束及び塩阻止率の測定)

作製した平膜状の複合半透膜を所定の形状、サイズに切断し、平膜評価用のセルにセットする。約1500mg/LのNaClを含みかつNaOHを用いてpH6.5~7.5

10

20

30

40

50

に調整した水溶液を 25 で膜の供給側と透過側に 1.5 MPa の差圧を与えて膜に接触させる。この操作によって得られた透過水の透過速度および電導度を測定し、透過流束 (m³ / m² · d) および塩阻止率 (%) を算出した。塩阻止率は、NaCl 濃度と水溶液電導度の相関(検量線)を事前に作成し、それらを用いて下式により算出した。

$$\text{塩阻止率} (\%) = \{ 1 - (\text{透過液中の NaCl 濃度 [mg/L]}) / (\text{供給液中の NaCl 濃度 [mg/L]}) \} \times 100$$

【0083】

実施例 1

(エポキシ樹脂多孔シートの作製)

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)、エピコート 828 10) 13.9 重量部、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)、エピコート 1010) 93.2 重量部、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン 5.2 重量部、及びポリエチレングリコール 200(三洋化成(株)) 50.0 重量部を容器に入れ、スリーワンモーターを用いて 400 rpm で 15 分間攪拌してエポキシ樹脂組成物を得た。

調製したエポキシ樹脂組成物を円筒状モールド(外径 35 cm、内径 10.5 cm)内に高さ 30 cm まで充填して 25 で 12 時間室温硬化し、さらに 130 で 18 時間反応硬化させて円筒状樹脂ブロックを作製した。その後、該ブロックを円筒軸を中心に回転させながら切削装置(東芝機械社製)を用いて、その表面を厚さ 150 μm で連続的にスライスし、長尺状のエポキシ樹脂シート(長さ: 150 m)を得た。そして、エポキシ樹脂シートを水中に 12 時間浸漬してポリエチレングリコールを除去してエポキシ樹脂多孔シートを得た。その後、エポキシ樹脂多孔シートを 50 の乾燥機内で約 4 時間乾燥させた。乾燥後のエポキシ樹脂多孔シートの厚さは 145 μm であり、空孔率は 45%、平均孔径は 0.106 μm であった。

【0084】

(複合半透膜の製造)

m-フェニレンジアミン 3 重量%、トリエチルアミン 3 重量%、及びカンファースルホン酸 6 重量% を含有するアミン水溶液を前記エポキシ樹脂多孔シート上に塗布し、その後余分なアミン水溶液をワイピング除去することにより水溶液被覆層を形成した。次に、前記水溶液被覆層の表面にトリメシン酸クロライド 0.2 重量% を含有するイソオクタン溶液を塗布した。その後、余分な溶液を除去し、さらに 120 の熱風乾燥機内で 3 分間保持して、エポキシ樹脂多孔シート上にポリアミド系樹脂を含むスキン層を形成して複合半透膜を作製した。作製した複合半透膜を用いて上記透過試験を行った。透過試験の結果、塩阻止率は 99.0 (%)、透過流束は 0.9 (m³ / m² · d) であった。

【0085】

実施例 2

60 で 3 時間反応硬化させ、その後 130 で 15 時間反応硬化させて円筒状樹脂ブロックを作製した以外は実施例 1 と同様の方法でエポキシ樹脂多孔シートを作製した。乾燥後のエポキシ樹脂多孔シートの厚さは 148 μm であり、空孔率は 48%、平均孔径は 0.08 μm であった。該エポキシ樹脂多孔シートを用いた以外は実施例 1 と同様の方法で複合半透膜を作製し、上記透過試験を行った。透過試験の結果、塩阻止率及び透過流束は実施例 1 と同等であった。

【0086】

実施例 3

60 で 3 時間反応硬化させ、その後 130 で 13 時間反応硬化させ、さらに 160 で 2 時間反応硬化させて円筒状樹脂ブロックを作製した以外は実施例 1 と同様の方法でエポキシ樹脂多孔シートを作製した。乾燥後のエポキシ樹脂多孔シートの厚さは 141 μm であり、空孔率は 42%、平均孔径は 0.09 μm であった。該エポキシ樹脂多孔シートを用いた以外は実施例 1 と同様の方法で複合半透膜を作製し、上記透過試験を行った。透過試験の結果、塩阻止率及び透過流束は実施例 1 と同等であった。

10

20

30

40

50

【0087】

実施例4

(エポキシ樹脂多孔シートの作製)

5 Lのステンレス容器の内側に離型剤(ナガセケムテックス製、QZ-13)を薄く塗布し、該ステンレス容器を40~100℃に設定した乾燥機中で乾燥させた。ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)社製、商品名「jER827」)1094.6g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)社製、商品名「jER1001」)156.4g、及びビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)社製、商品名「jER1009」)312.8gをポリエチレングリコール(三洋化成(株)製、商品名「PEG200」)3087.2gに溶解させてエポキシ樹脂/ポリエチレングリコール溶液を調製した。そして、調製したエポキシ樹脂/ポリエチレングリコール溶液を前記ステンレス容器内に加えた。その後、4,4'-ジシクロヘキシリジアミン(DKSH社製、商品名「PACM-20」)349gを前記ステンレス容器内に加えた。スリーワンモータを用いて、アンカー翼で300rpmにて30分攪拌した。その後、真空盤(AZONE VZ型)を用いて、約0.1MPaにて泡がなくなるまで真空脱泡した。約2時間放置後、再度スリーワンモータを用いて約30分攪拌し、再度真空脱泡した。その後、25℃で24時間放置して硬化させた。次に、80℃に設定した熱風循環乾燥機で24時間二次硬化を行った。ステンレス容器からエポキシ樹脂ブロックを取り出し、切削旋盤装置(東芝機械社製)を用いて100~150μmの厚みでスライスしてエポキシ樹脂シートを得た。該エポキシ樹脂シートを純水中で水洗してポリエチレングリコールを除去し、その後、70℃で2分間、80℃で1分間、及び90℃で1分間乾燥してエポキシ樹脂多孔シートを作製した。その後、作製したエポキシ樹脂多孔シートをイソプロピルアルコール20wt%の水溶液に10分間浸漬して親水化処理を施した。

【0088】

(複合半透膜の製造)

親水化処理を施したエポキシ樹脂多孔シートを用いて実施例1と同様の方法で複合半透膜を作製した。作製した複合半透膜を用いて透過試験を行った。透過試験の結果、塩阻止率は99.5%、透過流束は0.9(m³/m²·d)であった。また、透過試験後の複合半透膜の断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真(2万倍)を図2に示す。エポキシ樹脂多孔シート上に欠陥なくスキン層が形成されていることがわかる。

【0089】

実施例5

ポリエチレングリコール(三洋化成(株)製、商品名「PEG200」)3087.2gの代わりに、ポリプロピレングリコール(日油(株)製、商品名「D-250」)を3355.7g用いた以外は実施例4と同様の方法で親水化処理を施したエポキシ樹脂多孔シートを作製した。親水化処理を施したエポキシ樹脂多孔シートを用いて実施例1と同様の方法で複合半透膜を作製した。作製した複合半透膜を用いて透過試験を行った。透過試験の結果、塩阻止率は99.3%、透過流束は0.9(m³/m²·d)であった。また、透過試験後の複合半透膜の断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真(800倍、4000倍)を図3-1及び3-2に示す。エポキシ樹脂多孔シート上に欠陥なくスキン層が形成されていることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0090】

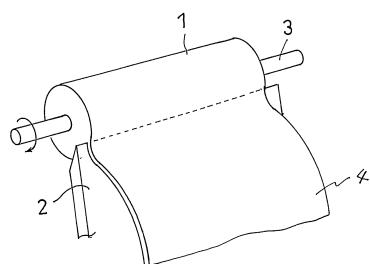
本発明の熱硬化性樹脂多孔シートは、分離膜又は複合半透膜の支持体として用いられる。また、本発明の複合半透膜は、超純水の製造、かん水または海水の脱塩などに用いられ、また染色排水や電着塗料排水などの公害発生原因である汚れなどから、その中に含まれる汚染源あるいは有効物質を除去・回収し、排水をクローズ化する際に用いられる。また、食品用途などで有効成分の濃縮や浄水、又は下水用途等での有害成分の除去などに用いられる。

【符号の説明】

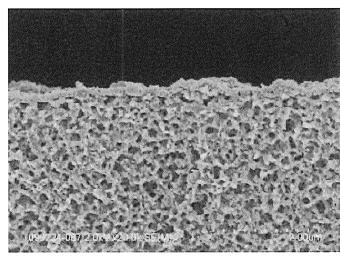
【0091】

- 1 : 円筒状樹脂ブロック
- 2 : スライサー
- 3 : 回転軸
- 4 : エポキシ樹脂シート

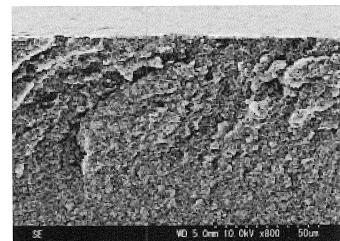
【図1】



【図2】



【図3-1】



【図3-2】



フロントページの続き

(72)発明者 川口 佳秀
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東电工株式会社内

(72)発明者 水池 敦子
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東电工株式会社内

(72)発明者 林 修
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東电工株式会社内

合議体

審判長 小野寺 務
審判官 柴田 昌弘
審判官 田口 昌浩

(56)参考文献 国際公開第2006/073173 (WO, A1)
特開2003-96229 (JP, A)
特許第5798714 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 9/28
B01D 69/10- 69/12
B01D 71/46