

(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
2022年5月27日(27.05.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/107795 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 65/06 (2006.01) **B08B 3/10** (2006.01)
B01D 71/26 (2006.01) **C11D 7/26** (2006.01)
B01D 71/64 (2006.01) **C11D 7/50** (2006.01)

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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/042185

(22) 国際出願日: 2021年11月17日(17.11.2021)

(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 2020-190859 2020年11月17日(17.11.2020) JP

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(71) 出願人: 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中丸子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 平野 勲 (HIRANO Isao); 〒2110012 神奈川県川崎市中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外 (TAZAKI Akira et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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,

(54) Title: FILM CLEANING SOLUTION AND METHOD FOR CLEANING FILM

(54) 発明の名称: 膜洗浄液および膜の洗浄方法

(57) Abstract: A film cleaning solution which contains a solvent and a metal removing agent, wherein: two or more kinds of solvents are contained; and the distance between the Hansen solubility parameter of this film cleaning solution and the Hansen solubility parameter of dimethylacetamide is 1.0 or less.

(57) 要約: 溶媒と金属除去剤とを含有する膜洗浄液であって、2種以上の溶媒を含み、膜洗浄液のハンセン溶解度パラメーターと、ジメチルアセトアミドのハンセン溶解度パラメーターとの距離が、1.0以下である、膜洗浄液。



WO 2022/107795 A1

明 細 書

発明の名称：膜洗浄液および膜の洗浄方法

技術分野

[0001] 本発明は、膜洗浄液および膜の洗浄方法に関する。

本願は、2020年11月17日に日本に出願された、特願2020-190859号に基づき優先権主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、種々の膜がフィルタ等の用途で使用されている。

該膜の洗浄には、汚れの種類に応じて、種々の洗浄液が選択される。

該膜の汚れとして例えば、金属不純物の除去については、塩酸等の酸によって洗浄するのが一般的である。また、有機物汚れに関しては、該有機物を除去可能な溶媒を含む洗浄液が選択される。

[0003] 例えば、特許文献1には、ポリイミド系樹脂膜の洗浄液であって、該膜の材料に由来する汚れ（有機物残渣）を洗浄する洗浄液として、ヒドロキシ脂肪族カルボン酸エステル、脂肪族カルボン酸エステル、鎖状又は環状ケトン、アルキレングリコールモノアルキルエーテル及びアルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、並びにこれらの溶媒以外の非プロトン性極性溶媒からなる群より選択される少なくとも1つの溶媒を含む洗浄液が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2017-202479号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に示すポリイミド系樹脂膜洗浄液のように、膜の材料に由来する有機物残渣を洗浄する場合、膜の材質によって膜洗浄液を使い分けるのが一般的である。

例えば、ポリイミド等の極性を有する樹脂製の膜については、一般的に、ジメチルアセトアミド（DMAc）等の極性溶媒を含有する洗浄液を用いて洗浄される。一方で、ポリエチレン等の極性を有さない樹脂製の膜については、一般的に、炭化水素系溶媒等の非極性溶媒を含有する洗浄液を用いて洗浄される。

[0006] 一方で、被洗浄物である膜に求められる要求が高まることに伴い、膜洗浄液についても、要求される洗浄性能が高まっている。

具体的には、膜の材料に由来する有機物残渣や、樹脂を合成する際に使用する金属触媒由来等の金属不純物を、膜の材質によらずに洗浄することのできる膜洗浄液が求められる。また、金属不純物については、膜の閉塞（目詰まり）の原因となるカルシウムについての除去性が高い膜洗浄液が求められる。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、膜の材質によらずに、有機物残渣及び金属不純物をいずれも除去することのできる膜洗浄液、並びに、膜の洗浄方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題を解決するために、膜洗浄液のハンセン溶解度パラメーター及び金属除去剤に着目して鋭意研究を重ねた。その結果、膜洗浄液のハンセン溶解度パラメーターを、ポリイミド系の膜の洗浄に一般的に用いられるDMAcのハンセン溶解度パラメーターに近づけつつ、金属除去剤を含有させることにより、ポリイミド系の膜のみではなく、ポリイミド系の膜とは性質が大きく異なるポリエチレン系の膜に対しても良好な洗浄性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のものを採用する。

[0009] 本発明の第1の態様は、溶媒と金属除去剤とを含有する膜洗浄液であって、2種以上の溶媒を含み、前記膜洗浄液のハンセン溶解度パラメーターと、ジメチルアセトアミドのハンセン溶解度パラメーターとの距離（以下単に「HSP距離」ともいう）が、1.0以下である、膜洗浄液である。

[0010] 本発明の第2の態様は、前記第1の態様に係る膜洗浄液を、膜に接触させることにより、前記膜を洗浄する、膜の洗浄方法である。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、膜の材質によらずに、有機物残渣及び金属不純物をいずれも除去することのできる膜洗浄液、並びに、膜の洗浄方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] (膜洗浄液)

本実施形態の膜洗浄液は、2種以上の溶媒と、金属除去剤とを含有する。

[0013] <溶媒>

本実施形態の膜洗浄液は、2種以上の溶媒を含有する。

該溶媒としては、本実施形態の膜洗浄液におけるHSP距離が1.0以下となるように、公知の有機溶媒の中から適宜選択できる。該溶媒として、具体的には、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アルコール系溶媒、ニトリル系溶媒、アミド系溶媒、エーテル系溶媒、スルホキシド系溶媒、スルホン系溶媒等の極性溶媒；炭化水素系溶媒等の非極性溶媒が挙げられる。

有機溶媒の中には、後述するように、構造中に上記各溶媒を特徴づける官能基を複数種含む有機溶媒も存在するが、その場合は、当該有機溶媒が有する官能基を含むいずれの溶媒種にも該当するものとする。例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテルは、上記分類中のアルコール系溶媒、エーテル系溶媒のいずれにも該当するものとする。

[0014] <<ケトン系溶媒>>

ケトン系溶媒は、構造中に $C-C(=O)-C$ を含む有機溶媒である。

ケトン系溶媒として、具体的には、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノ

ン、メチルナフチルケトン、メチルアミルケトン（2-ヘプタノン）等が挙げられる。

また、ケトン系溶媒としては、環状のケトン系溶媒であってもよい。該環状のケトン系溶媒として、具体的には、シクロヘキサノン（CH）、メチルシクロヘキサノン、イソホロン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジヒドロレボグルコセノン（シレン）等が挙げられる。

[0015] 《エステル系溶媒》

エステル系溶媒は、構造中にC-C(=O)-O-Cを含む有機溶媒である。

エステル系溶媒として、具体的には、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシ

ペンチルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート等が挙げられる。

また、エステル系溶媒としては、環状のエステル系溶媒（ラクトン系溶媒）であってもよい。ラクトン系溶媒として、具体的には、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等が挙げられる。

[0016] 《アルコール系溶媒》

アルコール系溶媒は、構造中にアルコール性ヒドロキシ基を含む有機溶媒である。

「アルコール性ヒドロキシ基」は、脂肪族炭化水素基の炭素原子に結合したヒドロキシ基を意味する。

アルコール系溶媒として、具体的には、2-プロパノール（イソプロピルアルコール）、1-ブタノール（*n*-ブタノール）、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール（PG）、ジプロピレングリコール等が挙げられる。

[0017] 《ニトリル系溶媒》

ニトリル系溶媒は、構造中にニトリル基を含む有機溶媒である。

ニトリル系溶媒として、具体的には、アセトニトリル、プロピオニトリル

、バレロニトリル、ブチロニトリル等が挙げられる。

[0018] 《アミド系溶媒》

アミド系溶媒は、構造中にアミド基を含む有機溶媒である。

アミド系溶媒として、具体的には、ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルホルムアミド、テトラメチル尿素等の鎖状のアミド系溶媒；ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルピロリドン、1-エチル-2-ピロリドン、1-ブチル-2-ピロリドン等の環状のアミド（ラクタム）系溶媒などが挙げられる。

[0019] 《エーテル系溶媒》

エーテル系溶媒は、構造中にC-O-Cを含む有機溶媒である。

エーテル系溶媒として、具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル（EGME）、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノエチルエーテル（PGEE）、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジイソプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。

[0020] 《スルホキシド系溶媒》

スルホキシド系溶媒は、構造中にスルフィニル基-S(=O)-を含む有機溶媒である。

スルホキシド系溶媒として、具体的には、ジメチルスルホキシド（DMSO）等が挙げられる。

[0021] 《スルホン系溶媒》

スルホン系溶媒は、構造中にスルホニル基-S(=O)₂-を含む有機溶媒である。

スルホン系溶媒として、具体的には、スルホラン等が挙げられる。

[0022] 《炭化水素系溶媒》

炭化水素系溶媒は、ハロゲン化されていてもよい炭化水素からなり、ハロ

ゲン原子以外の置換基を有さない炭化水素溶媒である。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

炭化水素系溶媒として、具体的には、*n*－ノナン、*n*－デカン、*n*－ウンデカン、*n*－ドデカン、*n*－トリデカン、*n*－テトラデカン、*n*－ペンタデカン、*n*－ヘキサデカン等が挙げられる。

[0023] 本実施形態の膜洗浄液における２種以上の溶媒としては、上記の中でも、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アルコール系溶媒及びエーテル系溶媒からなる群より選択される２種以上の溶媒の混合溶媒であることが好ましい。

なお、本明細書において、２種以上の溶媒とは、２種の化合物が含まれていればよく、分類が同一である２種以上の溶媒であってもよい。すなわち、２種以上の溶媒が、分類がいずれもケトン系溶媒である１－オクタノンとシクロヘキサノンとの混合溶媒であってもよい。

[0024] <金属除去剤>

本実施形態の膜洗浄液における金属除去剤として、具体的には、金属キレート剤、有機酸等が挙げられる。

[0025] <<金属キレート剤>>

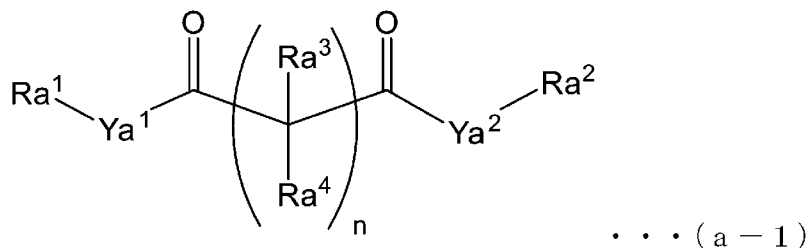
本実施形態の膜洗浄液における金属キレート剤として、具体的には、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸等のアミノカルボン酸系キレート剤；１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)等のホスホン酸系キレート剤；下記一般式（*a*－１）で表される化合物（*A*１）（以下、単に「化合物（*A*１）」ともいう）等が挙げられる。

本実施形態における金属キレート剤としては、上記の中でも、下記一般式（*a*－１）で表される化合物（*A*１）が好ましい。

[0026] ・化合物（*A*１）

本実施形態の膜洗浄液における化合物（*A*１）は、下記一般式（*a*－１）で表される化合物である。

[0027] [化1]



[式中、 Ra^1 及び Ra^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～3のアルキル基である。 Ra^3 及び Ra^4 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。 Ya^1 及び Ya^2 は、それぞれ独立に、単結合、 -O- 、 -S- 又は $\text{-N(Ra}^5\text{)-}$ である。 Ra^5 は、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。 n は0～3の整数である。]

[0028] 前記式($a-1$)中、 $\text{Ra}^1 \sim \text{Ra}^5$ の炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。

前記式($a-1$)中、 Ra^1 及び Ra^2 は、それぞれ独立に、メチル基又はエチル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

Ra^3 及び Ra^4 は、それぞれ水素原子であることが好ましい。

Ya^1 は、単結合又は -O- であることが好ましく、単結合であることがより好ましい。

Ya^2 は、単結合又は -O- であることが好ましく、単結合であることがより好ましい。

n は、1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。

[0029] 化合物(A1)としては、上記の中でも、アセチルアセトン(AcAc)であることが好ましい。

[0030] 金属キレート剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0031] 《有機酸》

本実施形態の膜洗浄液における有機酸としては、乳酸(LA)、クエン酸、リンゴ酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、2-ニトロフェニル酢酸、2-エチル

ヘキサン酸、ドデカン酸などのカルボン酸；アスコルビン酸、グルクロン酸等の糖酸；メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸；ビス（2-エチルヘキシル）リン酸のようなリン酸エステル及びリン酸等が挙げられる。

[0032] 本実施形態の膜洗浄液における有機酸としては、上記の中でも、カルボン酸であることが好ましく、乳酸、クエン酸、及びリンゴ酸等のヒドロキシ酸であることがより好ましく、乳酸であることがさらに好ましい。

[0033] 有機酸は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0034] 本実施形態の膜洗浄液は、金属除去剤を2種以上含有することが好ましい。

より具体的には、本実施形態の膜洗浄液は、上述した金属キレート剤及び有機酸からなる群より選択される2種以上の金属除去剤を含有することが好ましく、上述した化合物（A1）及び有機酸からなる群より選択される2種以上の金属除去剤を含有することがより好ましく、上述した化合物（A1）及びカルボン酸からなる群より選択される2種以上の金属除去剤を含有することがさらに好ましい。

[0035] 本実施形態の膜洗浄液は、上記の中でも、上述した金属キレート剤及び有機酸を含有することが好ましく、上述した化合物（A1）及び有機酸を含有することがより好ましく、上述した化合物（A1）及びカルボン酸を含有することがさらに好ましい。

[0036] 本実施形態の膜洗浄液は、本発明の効果を損なわない範囲で、上述した溶媒及び金属除去剤以外の任意成分を含有してもよい。

該任意成分としては、例えば、pH調整剤、界面活性剤等が挙げられる。

[0037] [膜洗浄液のハンセン溶解度パラメーター]

本実施形態の膜洗浄液は、上述した2種以上の溶媒と金属除去剤とを含有し、膜洗浄液のハンセン溶解度パラメーターと、ジメチルアセトアミドのハンセン溶解度パラメーターとの距離が、1.0以下である。

[0038] 本実施形態の膜洗浄液は、本実施形態の膜洗浄液のハンセン溶解度パラメーターと、ジメチルアセトアミドのハンセン溶解度パラメーターとの距離（H S P 距離）が、1.0以下であり、0.8以下であることが好ましく、0.5以下であることがより好ましい。

[0039] 本実施形態の膜洗浄液は、本実施形態の膜洗浄液のH S P 距離が、上記の好ましい値以下であれば、膜の材質によらずに、有機物残渣及び金属不純物をいずれも、より良好に除去することができる。

[0040] ここで、「ハンセン溶解度パラメーター」とは、数値定数として理論的に計算され、溶媒材料が特定の溶質を溶解させる能力を予測するのに有用なツールである。

ハンセン溶解度パラメーターは、実験的に及び理論的に誘導された下記3つのハンセン溶解度パラメーター（ δ_d （分散力項）、 δ_p （極性項）及び δ_h （水素結合項））を組み合わせることにより、材料の全体的な強度及び選択性の尺度とすることができる。ハンセン溶解度パラメーターの単位は、 $\text{MP a}^{0.5}$ 又は $(\text{J} / \text{c c})^{0.5}$ で付与される。

- ・ δ_d : 分子間の分散力に由来するエネルギー
- ・ δ_p : 分子間の極性力に由来するエネルギー
- ・ δ_h : 分子間の水素結合力に由来するエネルギー

[0041] 「ハンセン溶解度パラメーター」は、例えば、「M o l e c u l a r M o d e l i n g P r o」ソフトウェア、v e r s i o n 5.1.9 (C h e m S W, F a i r f i e l d C A, www.chemsw.com) 又はD y n a c o m p S o f t w a r eからのH a n s e n S o l u b i l i t yにより計算することができる。

[0042] なお、本実施形態の膜洗浄液は混合物であるため、本実施形態の膜洗浄液のハンセン溶解度パラメーターは以下のように求めることができる。

例えば、溶媒 S^1 （ δ_{ds1} 、 δ_{ps1} 、 δ_{hs1} ）、溶媒 S^2 （ δ_{ds2} 、 δ_{ps2} 、 δ_{hs2} ）、金属除去剤 B^1 （ δ_{dB1} 、 δ_{pB1} 、 δ_{hB1} ）、及び、金属除去剤 B^2 （ δ_{dB2} 、 δ_{pB2} 、 δ_{hB2} ）からなる膜洗浄液C Sであって、溶媒 S^1 の配合量が a

、溶媒 S^2 の配合量が b 、金属除去剤 B^1 の配合量が c 、及び、金属除去剤 B^2 の配合量が d である場合、膜洗浄液 CS の δ_{dcs} （分散力項）、 δ_{pcs} （極性項）及び δ_{hcs} （水素結合項）は、以下の式により計算される。なお、 $a + b + c + d = 100$ である。

$$\delta_{dcs} = (\delta_{ds1} \times a + \delta_{ds2} \times b + \delta_{dB1} \times c + \delta_{dB2} \times d) / 100$$

$$\delta_{pcs} = (\delta_{ps1} \times a + \delta_{ps2} \times b + \delta_{pB1} \times c + \delta_{pB2} \times d) / 100$$

$$\delta_{hcs} = (\delta_{hs1} \times a + \delta_{hs2} \times b + \delta_{hB1} \times c + \delta_{hB2} \times d) / 100$$

[0043] 膜洗浄液 CS （本実施形態の膜洗浄液）のハンセン溶解度パラメーターと、ジメチルアセトアミドのハンセン溶解度パラメーターとの距離（ HSP 距離）は、以下の式（１）により計算される。

$$HSP \text{ 距離} = \{4 (\delta_{dcs} - \delta_{dDMAc})^2 + (\delta_{pcs} - \delta_{pDMAc})^2 + (\delta_{hcs} - \delta_{hDMAc})^2\}^{0.5} \dots (1)$$

なお、ジメチルアセトアミドの分散力項（ δ_{dDMAc} ）は16.8、極性項（ δ_{pDMAc} ）は11.5、水素結合項（ δ_{hDMAc} ）は9.4の値を用いる。

[0044] 本実施形態の膜洗浄液における HSP 距離は、例えば、ジメチルアセトアミドの分散力項（ δ_{dDMAc} ）、極性項（ δ_{pDMAc} ）、及び水素結合項（ δ_{hDMAc} ）の値に近い溶媒もしくは金属除去剤を採用すること、又は各成分の組み合わせによって制御することができる。

[0045] <第1の膜洗浄液>

第1実施形態の膜洗浄液は、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アルコール系溶媒及びエーテル系溶媒からなる群より選択される2種以上の溶媒の混合溶媒と、金属除去剤とを含有する。

[0046] 該混合溶媒としては、ケトン系溶媒及びエステル系溶媒からなる群より選択される1種以上の溶媒（以下、「溶媒 $S1$ 」ともいう）と、アルコール系溶媒及びエーテル系溶媒からなる群より選択される1種以上の溶媒（以下、「溶媒 $S2$ 」ともいう）との混合溶媒であることがより好ましく、エステル系溶媒と、エーテル系溶媒との混合溶媒であることがさらに好ましく、ラクトン系溶媒とエーテル系溶媒との混合溶媒であることが特に好ましい。

[0047] 例えば、本実施形態の膜洗浄液における2種以上の溶媒が、溶媒S1と溶媒S2との混合溶媒である場合、溶媒S1と溶媒S2との混合比率（溶媒S1：溶媒S2）は、質量比で20：80～80：20が好ましく、30：70～70：30がより好ましく、40：60～60：40がさらに好ましい。

[0048] 本実施形態の膜洗浄液における2種以上の溶媒の好適な組み合わせとしては、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、及び γ -バレロラクトンからなる群より選択される1種以上の溶媒と、EGME、PGME、及びPGEEからなる群より選択される1種以上の溶媒との混合溶媒；ジヒドロレボグルコセノン（シレン）と、PGとの混合溶媒等が挙げられる。

その中でも、該溶媒としては、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、及び γ -バレロラクトンからなる群より選択される1種以上の溶媒と、EGME、PGME、及びPGEEからなる群より選択される1種以上の溶媒との混合溶媒であることが好ましく、 γ -ブチロラクトンと、PGMEとの混合溶媒であることがより好ましい。

[0049] 本実施形態の膜洗浄液における金属除去剤として、具体的には、金属キレート剤、有機酸等が挙げられ、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0050] 本実施形態の膜洗浄液における混合溶媒及び金属除去剤の含有量は、上述したHSP距離が1.0以下となるように適宜選択される。

本実施形態の膜洗浄液における混合溶媒の含有量は、膜洗浄液全量100質量%に対して、90～99.5質量%が好ましく、95～99質量%がより好ましい。

また、本実施形態の膜洗浄液における金属除去剤の含有量は、膜洗浄液全量100質量%に対して、0.1～10質量%が好ましく、0.5～10質量%がより好ましく、0.5～5質量%がさらに好ましく、1～5質量%が特に好ましい。

[0051] <第2の膜洗浄液>

第2実施形態の膜洗浄液は、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アルコール系溶媒及びエーテル系溶媒からなる群より選択される2種以上の溶媒の混合溶媒と、上述した金属キレート剤と、上述した有機酸とを含有する。

[0052] 本実施形態の膜洗浄液における2種以上の溶媒の好適な組み合わせとしては、上述した第1実施形態の膜洗浄液における2種以上の溶媒の好適な組み合わせと同様である。

[0053] 本実施形態の膜洗浄液における金属キレート剤としては、化合物(A1)であることが好ましく、アセチルアセトン(AcAc)であることがより好ましい。

[0054] 本実施形態の膜洗浄液における有機酸としては、カルボン酸であることが好ましく、乳酸、クエン酸、及びリンゴ酸等のヒドロキシ酸であることがより好ましく、乳酸であることがさらに好ましい。

[0055] 混合溶媒、金属キレート剤及び有機酸の含有量は、上述したHSP距離が1.0以下となるように適宜選択される。

本実施形態の膜洗浄液における混合溶媒の含有量は、膜洗浄液全量100質量%に対して、90～99.5質量%が好ましく、95～99質量%がより好ましい。

[0056] 本実施形態の膜洗浄液における金属キレート剤の含有量は、膜洗浄液全量に対して、0.1～9質量%が好ましく、0.5～9質量%がより好ましく、0.5～5質量%がさらに好ましい。

[0057] 金属キレート剤中の化合物(A1)の割合は、金属キレート剤の総質量に対し、50質量%以上が好ましく、75質量%以上がより好ましく、100質量%であってもよい。

[0058] 本実施形態の膜洗浄液における有機酸の含有量は、膜洗浄液全量100質量%に対して、0.1～9質量%が好ましく、0.5～9質量%がより好ましく、0.5～5質量%がさらに好ましい。

[0059] 有機酸中のカルボン酸の割合は、有機酸の総質量に対し、50質量%以上が好ましく、75質量%以上がより好ましく、100質量%であってもよい。

。

[0060] 第1実施形態の膜洗浄液及び第2実施形態の膜洗浄液は、上述した任意線分を必要に応じてさらに含有してもよい。

[0061] 本実施形態の膜洗浄液は、膜を洗浄するのに有用な洗浄液である。

該膜の形態、形状は、特に限定されるものではなく、例えば、平膜、中空糸膜、管状膜、スパイラル膜、薄膜（フィルム）等が挙げられる。

また、該膜の材質も、特に限定されるものではなく、例えば、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリイミド、ポリビニルアルコール、酢酸セルロース系、フッ素ポリマー、セラミック等が挙げられる。

本実施形態の膜洗浄液は、特にポリオレフィン（特に、ポリエチレン）及びポリイミドを含有する膜を洗浄するのに有用な洗浄液である。すなわち、本実施形態の膜洗浄液は、ポリオレフィン樹脂膜洗浄液（特に、ポリエチレン樹脂膜洗浄液）、又は、ポリイミド系樹脂膜洗浄液であることが好ましい。ここで、ポリイミド系樹脂膜とは、ポリアミド酸及びポリイミドからなる群より選択される1種以上の樹脂を含有する膜を意味する。

[0062] 以上説明した本実施形態の膜洗浄液は、2種以上の溶媒と金属除去剤とを含有し、膜洗浄液のハンセン溶解度パラメーターと、ジメチルアセトアミドのハンセン溶解度パラメーターとの距離が、1.0以下である。

本実施形態の膜洗浄液は、膜洗浄液全体のハンセン溶解度パラメーターを、ポリイミド系の膜の洗浄に一般的に用いられるDMAcに近づけるように調整させているため、ポリイミド系の膜の洗浄性が良好である。

また、本実施形態の膜洗浄液は、理由は定かではないが、膜洗浄液全体のハンセン溶解度パラメーターをDMAcに近づけるように調整しつつ、金属除去剤を含有することにより、極性を有するポリイミド系の膜とは性質が大きく異なる、非極性のポリエチレン系の膜に対しても良好な洗浄性を有する。加えて、金属除去剤を含有するため、金属不純物の除去性に優れる。

したがって、本実施形態の膜洗浄液によれば、ポリイミド系又はこれと性

質が大きく異なるポリエチレン系の膜等、膜の材質によらずに、有機物残渣及び金属不純物をいずれも除去することができる。

[0063] (膜の洗浄方法)

本実施形態の膜の洗浄方法は、上述した膜洗浄液を、膜に接触させることにより、前記膜を洗浄する、膜の洗浄方法である。

膜については、上述した膜洗浄液において説明した膜と同様のものが挙げられる。

[0064] 上述した膜洗浄液を、膜に接触させることにより、膜を洗浄する洗浄工程として、より具体的には、膜を上述した膜洗浄液に浸漬させる方法や、膜に上述した膜洗浄液を噴射する方法が挙げられる。

洗浄工程は、1回のみ行ってもよく、複数回行ってもよい。

また、洗浄工程において、上述した膜洗浄液を加温してもよく、室温（例えば、23℃）で洗浄を行ってもよい。

[0065] 本実施形態の膜の洗浄方法は、上記洗浄工程で洗浄された膜を乾燥する乾燥工程を含んでもよい。乾燥工程として、具体的には、室温で風乾する方法；洗浄された膜を恒温槽に入れ、加温する方法；真空乾燥する方法等公知の方法が制限されることなく適用できる。

[0066] 以上説明した本実施形態の膜の洗浄方法によれば、上述した膜洗浄液が用いられているため、膜の材質によらずに、有機物残渣及び金属不純物をいずれも容易に除去することができる。

[0067] また、本実施形態の膜の洗浄方法において、上述した膜洗浄液を、膜に接触させることにより、前記膜を洗浄する工程（以下、「洗浄工程A」ともいう）の前又は後に、前記膜洗浄液とは異なる膜洗浄液に、前記膜を接触させることにより、前記膜を洗浄する工程（以下、「洗浄工程B」ともいう）を有してもよい。

すなわち、本実施形態の膜の洗浄方法は、（i）上述した膜洗浄液とは異なる膜洗浄液を、膜に接触させることにより、前記膜を洗浄する工程と、前記洗浄した膜に、上述した膜洗浄液を接触させることにより、前記膜を洗浄

する工程とを有するものでもよく、(i i) 上述した膜洗浄液を、膜に接触させることにより、前記膜を洗浄する工程と、前記洗浄した膜に、前記膜洗浄液とは異なる膜洗浄液を、前記膜に接触させることにより、前記膜を洗浄する工程とを有するものでもよく、(i i i) 上述した膜洗浄液とは異なる膜洗浄液を、膜に接触させることにより、前記膜を洗浄する工程と、前記洗浄した膜に上述した膜洗浄液を接触させることにより、前記膜を洗浄する工程と、さらに、前記洗浄した膜に、上述した膜洗浄液とは異なる膜洗浄液を、膜に接触させることにより、前記膜を洗浄する工程とを有するものでもよい。

(i i i) において、膜に上述した膜洗浄液を接触させることにより、前記膜を洗浄する工程の前及び後の洗浄工程における上述した膜洗浄液とは異なる膜洗浄液は、それぞれ同一であっても、異なってもよい。

[0068] ・洗浄工程 B

洗浄工程 B における上述した膜洗浄液とは異なる膜洗浄液を、膜に接触させることにより、前記膜を洗浄する方法としては、上述した洗浄工程 A における方法と同様の方法が挙げられる。

洗浄工程 B は、洗浄工程 A の前又は後に、1 回のみ行ってもよく、複数回行ってもよい。

[0069] ・上述した膜洗浄液とは異なる膜洗浄液

本実施形態の膜の洗浄方法の洗浄工程 B における上述した膜洗浄液とは異なる膜洗浄液（以下、「膜洗浄液 B」ともいう）として、具体的には、溶媒を含有し、金除去剤を含有しない膜洗浄液が挙げられる。また、膜洗浄液 B として、典型的には、溶媒のみからなる膜洗浄液が挙げられる。

[0070] ・膜洗浄液 B

膜洗浄液 B における溶媒として、具体的には、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アルコール系溶媒、ニトリル系溶媒、アミド系溶媒、エーテル系溶媒、スルホキシド系溶媒、スルホン系溶媒等の極性溶媒；炭化水素系溶媒等の非極性溶媒が挙げられ、具体的には、上述した膜洗浄液における溶媒と同様

のものが挙げられる。

[0071] 膜洗浄液Bは、上記の中でも、アルコール系溶媒を含有することが好ましく、炭素原子数1～5のアルコール系溶媒を含有することがより好ましく、2-プロパノール（イソプロピルアルコール）を含有することがさらに好ましい。

すなわち、一実施形態としては、上述した膜洗浄液を、膜に接触させることにより、前記膜を洗浄する工程と、上述した膜洗浄液を、膜に接触させることにより、前記膜を洗浄する工程の前又は後に、アルコール系溶媒（好ましくは、2-プロパノール）に、前記膜を接触させることにより、前記膜を洗浄する工程とを有する、膜の洗浄方法である。

[0072] 本実施形態の膜の洗浄方法は、上記洗浄工程A又は洗浄工程Bで洗浄された膜を乾燥する乾燥工程を含んでいてもよい。乾燥工程として、具体的には、室温で風乾する方法；洗浄された膜を恒温槽に入れ、加温する方法；真空乾燥する方法等公知の方法が制限されることなく適用できる。

[0073] 以上説明した本実施形態の膜の洗浄方法によれば、上述した洗浄工程Aに加えて、さらに洗浄工程Bを有する膜の洗浄方法であるため、上述した洗浄工程Aのみ有する膜の洗浄方法に比べて、膜に付着した有機物残渣及び金属不純物をより除去することができる。

実施例

[0074] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0075] （膜洗浄液の調製）

表1に示す組成比にて各成分を混合し、各例の膜洗浄液を得た。

なお、表中の略語は、以下の化合物を表すものである。

n-B A：n-ブタノール

P G M E：プロピレングリコールモノメチルエーテル

P G M E A：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

D M A c：ジメチルアセトアミド

DMSO：ジメチルスルホキシド

CH：シクロヘキサノン

GBL： γ -ブチロラクトン

LA：乳酸

AcAc：アセチルアセトン

[0076] また、表1の（ ）内の数値は、配合量（質量％）である。

[0077] [表1]

	溶媒		金属除去剤	
比較例1	n-BA (100)		—	
比較例2	PGME (70)	PGMEA (30)	—	
比較例3	DMAc (90)	PGME (10)	—	
比較例4	DMSO (45)	PGMEA (55)	—	
比較例5	DMSO (44.55)	PGMEA (54.45)	LA (1.0)	
比較例6	DMSO (41.96)	PGMEA (47.95)	CH (9.99)	LA (0.10)
比較例7	DMSO (41.58)	PGMEA (47.52)	CH (9.90)	LA (1.00)
実施例1	GBL (47.04)	PGME (50.96)	LA (1)	AcAc (1)

[0078] [HSP距離の算出]

(実施例1)

実施例1の膜洗浄液の各成分のハンセン溶解度パラメーターは、「Molecular Modeling Pro」ソフトウェア，version 5.1.9 (ChemSW, Fairfield CA, www.chemsw.com) を用いて算出した。各成分のハンセン溶解度パラメーターを以下に示す。

[0079] GBLの分散力項 (δ_{dGBL}) は18、極性項 (δ_{pGBL}) は16.6、水素結合項 (δ_{hGBL}) は7.4の値を用いた。

PGMEの分散力項 (δ_{dPGME}) は15.6、極性項 (δ_{pPGME}) は6.3、水素結合項 (δ_{hPGME}) は11.6の値を用いた。

L Aの分散力項 (δ_{dLA}) は17、極性項 (δ_{pLA}) は8.3、水素結合項 (δ_{hLA}) は28.4の値を用いた。

A c A cの分散力項 (δ_{dAcAc}) は16.1、極性項 (δ_{pAcAc}) は10、水素結合項 (δ_{hAcAc}) は6.2の値を用いた。

[0080] 実施例1の膜洗浄液の分散力項 (δ_{dt})、極性項 (δ_{pt})、及び水素結合項 (δ_{ht}) は以下のように求めた。

$$\delta_{dt} = (\delta_{dGBL} \times 47.04 + \delta_{dPGME} \times 50.96 + \delta_{dLA} \times 1 + \delta_{dAcAc} \times 1) / 100$$

$$\delta_{pt} = (\delta_{pGBL} \times 47.04 + \delta_{pPGME} \times 50.96 + \delta_{pLA} \times 1 + \delta_{pAcAc} \times 1) / 100$$

$$\delta_{ht} = (\delta_{hGBL} \times 47.04 + \delta_{hPGME} \times 50.96 + \delta_{hLA} \times 1 + \delta_{hAcAc} \times 1) / 100$$

[0081] また、実施例1の膜洗浄液のハンセン溶解度パラメーターと、ジメチルアセトアミドのハンセン溶解度パラメーターとの距離 (HSP距離) は、以下の式 (1t) により計算した。

$$\text{HSP距離} = \{4(\delta_{dt} - \delta_{dDMAc})^2 + (\delta_{pt} - \delta_{pDMAc})^2 + (\delta_{ht} - \delta_{hDMAc})^2\}^{0.5} \dots (1t)$$

なお、ジメチルアセトアミドの分散力項 (δ_{dDMAc}) は16.8、極性項 (δ_{pDMAc}) は11.5、水素結合項 (δ_{hDMAc}) は9.4の値を用いた。

[0082] (比較例1～7)

上記実施例1と同様の方法で、比較例1～7の各膜洗浄液のハンセン溶解度パラメーター、及び、比較例1～7の膜洗浄液のハンセン溶解度パラメーターと、ジメチルアセトアミドのハンセン溶解度パラメーターとの距離を求めた。

[0083] 各例の膜洗浄液のハンセン溶解度パラメーター、及び、各例の膜洗浄液のハンセン溶解度パラメーターと、ジメチルアセトアミドのハンセン溶解度パラメーターとの距離 (HSP距離) を、表2に示した。

[0084] [膜洗浄性の評価]

各例の膜洗浄液で洗浄した後の、ポリイミド系の多孔質膜（P I フィルム）及びポリエチレン系の多孔質膜（P E フィルム）について、不揮発性残留物（N V R）を測定することにより、各例の膜洗浄液の膜洗浄性を評価した。

不揮発性残留物（N V R）の質量が小さいほど、膜洗浄液の有機物残渣に対する洗浄性が高いことを意味する。

具体的な手順は、以下に示す通りである。

[0085] ・ P I フィルムの洗浄

特開 2 0 1 7 - 2 0 2 4 7 9 号公報の「＜参考例＞多孔質ポリイミドフィルムの形成」に記載の方法で、P I フィルムを作製した。該 P I フィルム 6 0 0 c m² を各例の膜洗浄液 8 0 0 g に浸漬し、攪拌して、取り出すという操作を 3 回繰り返した。次いで、該 P I フィルムをイソプロピルアルコール 8 0 0 c m³ に一日浸漬させた。次いで、イソプロピルアルコールが、1 0 0 c m³ 蒸発するまで加熱した。次いで、1 0 0 c m³ 蒸発させたイソプロピルアルコールを、予め電子天秤で秤量した白金皿に移し、該イソプロピルアルコールが完全に蒸発するまで加熱した。蒸発処理後に白金皿を秤量して、予め秤量した白金皿との重量差から、不揮発性残留物（N V R）の質量を測定した。その結果を、「P I N V R (m g / 6 0 0 c m²) 」として表 2 に示した。

[0086] ・ P E フィルムの洗浄

P E フィルム（帝人社製、商品名：ミライム、6 0 0 c m²）を用いたこと以外は、上記の P I フィルムの洗浄と同様の方法により、不揮発性残留物（N V R）の質量を測定した。その結果を、「P E N V R (m g / 6 0 0 c m²) 」として表 2 に示した。

[0087] ・ 参考例 1 について

参考例 1 として、P I フィルム及び P E フィルムをそれぞれ膜洗浄液で洗浄せずに、上記 P I フィルムの洗浄及び P E フィルムの洗浄と同様の手順を行い、「P I N V R (m g / 6 0 0 c m²) 」及び「P E N V R (m g /

600 cm²)」を測定した。その結果を表2に示した。

[0088] [表2]

	HSP				PI NVR (mg/600cm ²)	PE NVR (mg/600cm ²)
	δ_d	δ_p	δ_h	HSP距離		
参考例1	—	—	—	—	3.35	18.83
比較例1	15.80	3.70	6.30	8.63	2.98	2.02
比較例2	15.60	6.09	11.06	6.15	1.67	<0.18
比較例3	16.68	10.98	9.62	0.61	<0.18	7.04
比較例4	16.86	10.85	9.98	0.88	1.53	3.57
比較例5	16.99	10.41	9.52	1.31	3.94	11.07
比較例6	16.83	11.05	9.89	1.20	2.82	8.72
比較例7	16.84	10.43	10.16	1.16	2.57	9.67
実施例1	16.75	11.20	9.74	0.46	0.22	0.88

[0089] 表2に示す通り、実施例の膜洗浄液は、比較例の膜洗浄液に比べて、「PI NVR (mg/600 cm²)」及び「PE NVR (mg/600 cm²)」の値がいずれも低いことが確認できた。このことから、実施例の膜洗浄液は、膜の材質によらずに、有機物残渣を除去できることが確認できた。

[0090] [カルシウム除去性の評価]

特開2017-202479号公報の「＜参考例＞多孔質ポリイミドフィルムの形成」に記載の方法で、PIフィルムを作製した。該PIフィルムを、各例（実施例1、比較例1～3、5～7）の膜洗浄液にそれぞれ浸漬し、浸漬前後のカルシウムの量を、誘導結合プラズマ質量分析装置（アジレント・テクノロジー社製、商品名：ICP-MS 8900）を用いて測定した。

カルシウムの量が多いほど、膜洗浄液のカルシウム除去性が高いことを意味する。

具体的な手順は、以下に示す通りである。

[0091] 各例の膜洗浄液30gをそれぞれ用意し、上記誘導結合プラズマ質量分析装置を用いて、各例の膜洗浄液のカルシウムの量（PIフィルム浸漬前）をそれぞれ測定した。

[0092] 次に、PIフィルムを、上記各例の膜洗浄液800gにそれぞれ一日浸漬させた。

次いで、P I フィルムをそれぞれ取り出し、上記同様の方法により、各例の膜洗浄液のカルシウムの量をそれぞれ測定した。

[0093] P I フィルム浸漬前の膜洗浄液のカルシウムの量から、P I フィルム浸漬後の膜洗浄液のカルシウムの量を引いた値を「カルシウム量 (ppb)」として、表3に示した。

[0094] ・参考例2について

参考例2として、塩酸 (10% HCl) を用いたこと以外は、上記同様の方法により「カルシウム量 (ppb)」を測定した。その結果を表3に示した。

[0095] ・参考例3について

参考例3として、イソプロピルアルコール (IPA) を用いたこと以外は、上記同様の方法により「カルシウム量 (ppb)」を測定した。その結果を表3に示した。

[0096] [表3]

	カルシウム量 (ppb)
参考例2 (10% HCl)	3.68
参考例3 (IPA)	0.01
比較例1	0.03
比較例2	0.21
比較例3	0.36
比較例5	3.09
比較例6	0.00
比較例7	1.39
実施例1	6.07

[0097] 表3に示す通り、実施例の膜洗浄液は、比較例の膜洗浄液に比べて、カルシウム量が多く、P I フィルムに付着したカルシウムを、より膜洗浄液に含ませること、すなわち、P I フィルムから除去することができることが確認できた。

また、実施例の膜洗浄液は、膜の金属除去剤として一般的に用いられる塩

酸よりも、カルシウムの除去性に優れることが確認できた。

[0098] 《金属除去性の評価》

特開2017-202479号公報の「＜参考例＞多孔質ポリイミドフィルムの形成」に記載の方法で、PIフィルムを作製した。該PIフィルムを、上述した実施例1の膜洗浄液を用いて洗浄した際の金属除去性を評価した。

具体的な手順は、以下に示す通りである。

[0099] [金属抽出量の測定(1)]

該PIフィルム0.1m²を実施例1の膜洗浄液100cm³に1日、室温下(23℃)で浸漬した。次いで、膜洗浄液を全て抜き取り、OK73シンナー(東京応化工業製)で2回溶剤置換した後、OK73シンナー100cm³に1日室温下で浸漬した。次いで、PIフィルムを取り出し、OK73シンナーの金属量を誘導結合プラズマ質量分析装置(アジレント・テクノロジー社製、商品名:ICP-MS 8900)を用いて測定した。なお、計測した金属は、Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、As、Sr、Zr、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Ba、W、Au、Pbである。また、該PIフィルムにOK73シンナーを接触させる工程は、金属抽出量を測定するために必要な工程であり、PIフィルムを洗浄することを目的とした工程ではない。

また、ブランクとして、膜洗浄液では洗浄せず、該PIフィルム0.1m²をOK73シンナー(東京応化工業製)で2回洗浄した後、該PIフィルムをOK73シンナー100cm³に1日室温下で浸漬した後の金属量も測定した。

この場合、ブランクの金属量と比較して、測定される金属量が少ないほど、フィルムに残存する金属量が少ないことを意味し、金属の除去性が高いことを意味する。

それらの結果のうち、カルシウム量及び金属の合計量を表4に示した。

[0100]

[表4]

	カルシウム量 (ppb)	金属合計量 (ppb)
ブランク	0.164	15.992
実施例1	0.033	8.267

[0101] 表4に示す通り、実施例の膜洗浄液は、カルシウム量及び金属の合計量が少なく、P I フィルムに付着した金属を、より除去できることが確認できた。

[0102] [金属抽出量の測定(2)]

該P I フィルムを、上述した実施例1の膜洗浄液で洗浄する工程に加えて、イソプロピルアルコールで洗浄する工程を有する膜の洗浄方法について、金属除去性を評価した。

具体的な手順は、以下に示す通りである。

[0103] ・膜の洗浄方法Xの金属除去性の評価

膜の洗浄方法Xは、P I フィルムを実施例1の膜洗浄液で洗浄する工程と、実施例1の膜洗浄液で洗浄したP I フィルムをさらにイソプロピルアルコールで洗浄する工程とを有する。

具体的には、該P I フィルム0.1 m²を実施例1の膜洗浄液100 cm³に1日、室温下(23℃)で浸漬した。次いで、実施例1の膜洗浄液を全て抜き取り、さらに、イソプロピルアルコール100 cm³に浸漬し、攪拌して、取り出すという操作を4回繰り返した。次いで、イソプロピルアルコールを全て抜き取り、OK 73シンナー100 cm³に1日室温下で浸漬した。該P I フィルムを取り出し、OK 73シンナーの金属量を上記[金属抽出量の測定(1)]と同様の方法で測定した。

その結果のうち、カルシウム量及び金属の合計量を「膜の洗浄方法X」として、表5に示した。

[0104] ・膜の洗浄方法Yの金属除去性の評価

膜の洗浄方法Yは、P I フィルムをイソプロピルアルコールで洗浄する工

程と、イソプロピルアルコールで洗浄したP Iフィルムをさらに実施例1の膜洗浄液で洗浄する工程と、実施例1の膜洗浄液で洗浄したP Iフィルムをさらにイソプロピルアルコールで洗浄する工程とを有する。

具体的には、該P Iフィルム0.1 m²をイソプロピルアルコール100 cm³に浸漬し、攪拌して、取り出すという操作を4回繰り返した。次いで、該P Iフィルムを実施例1の膜洗浄液100 cm³に1日、室温下（23℃）で浸漬した。次いで、実施例1の膜洗浄液を全て抜き取り、さらに、イソプロピルアルコール100 cm³に浸漬し、攪拌して、取り出すという操作を4回繰り返した。次いで、イソプロピルアルコールを全て抜き取り、OK 73シンナー100 cm³に1日室温下で浸漬した。該P Iフィルムを取り出し、OK 73シンナーの金属量を上記〔金属抽出量の測定（1）〕と同様の方法で測定した。

その結果のうち、カルシウム量及び金属の合計量を「膜の洗浄方法Y」として、表5に示した。

[0105] [表5]

	カルシウム量 (ppb)	金属合計量 (ppb)
膜の洗浄方法X	0.021	0.742
膜の洗浄方法Y	0.011	0.376

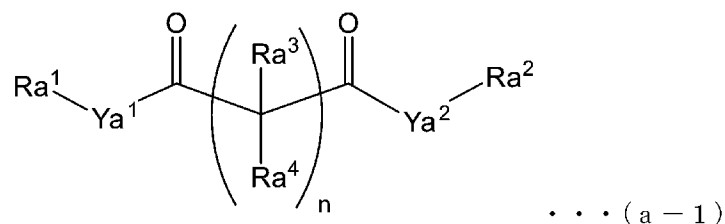
[0106] 表4及び表5に示す通り、実施例1の膜洗浄液を用いた膜の洗浄方法において、実施例1の膜洗浄液を用いた膜の洗浄工程の前、又は、前後に、さらに、イソプロピルアルコールでP Iフィルムを洗浄する工程を有することにより、P Iフィルムに付着した金属を、さらに除去できることが確認できた。

[0107] 以上、本発明の好ましい実施例を説明したが、本発明はこれら実施例に限定されることはない。本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。本発明は前述した説明によって限定されることはなく、添付のクレームの範囲によってのみ限定される。

請求の範囲

- [請求項1] 溶媒と金属除去剤とを含有する膜洗浄液であって、
2種以上の溶媒を含み、
前記膜洗浄液のハンセン溶解度パラメーターと、ジメチルアセトアミドのハンセン溶解度パラメーターとの距離が、1.0以下である、膜洗浄液。
- [請求項2] 前記膜洗浄液のハンセン溶解度パラメーターと、ジメチルアセトアミドのハンセン溶解度パラメーターとの距離が、0.5以下である、請求項1に記載の膜洗浄液。
- [請求項3] 前記金属除去剤を2種以上含む、請求項1又は2に記載の膜洗浄液。
- [請求項4] 前記金属除去剤は、下記一般式（a-1）で表される化合物（A1）を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の膜洗浄液。

[化1]



[式中、 Ra^1 及び Ra^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～3のアルキル基である。 Ra^3 及び Ra^4 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。 Ya^1 及び Ya^2 は、それぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{N}(\text{Ra}^5)-$ である。 Ra^5 は、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。 n は0～3の整数である。]

- [請求項5] 前記金属除去剤は、有機酸を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の膜洗浄液。
- [請求項6] 前記有機酸はカルボン酸である、請求項5に記載の膜洗浄液。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の膜洗浄液を、膜に接触させる

ことにより、前記膜を洗浄する、膜の洗浄方法。

[請求項8] 前記膜は、ポリイミド又はポリエチレンを含有する、請求項7に記載の膜の洗浄方法。

[請求項9] 請求項1～6のいずれか一項に記載の膜洗浄液を、膜に接触させることにより、前記膜を洗浄する工程の前又は後に、前記膜洗浄液とは異なる膜洗浄液に、前記膜を接触させることにより、前記膜を洗浄する工程を有する、請求項7に記載の膜の洗浄方法。

[請求項10] 前記膜洗浄液とは異なる前記膜洗浄液は、アルコール系溶媒を含有する、請求項9に記載の膜の洗浄方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/042185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 65/06(2006.01)i; **B01D 71/26**(2006.01)i; **B01D 71/64**(2006.01)i; **B08B 3/10**(2006.01)i; **C11D 7/26**(2006.01)i;
C11D 7/50(2006.01)i

FI: B01D65/06; C11D7/50; C11D7/26; B01D71/64; B01D71/26; B08B3/10 Z

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)

B01D65/06; B01D71/26; B01D71/64; B08B3/10; C11D7/26; C11D7/50

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.
Y	JP 2017-202479 A (TOKYO OHKA KOGYO CO LTD) 16 November 2017 (2017-11-16) claims, paragraphs [0017]-[0023], [0108]-[0126]	1-10
Y	JP 2017-23976 A (KURITA WATER IND LTD) 02 February 2017 (2017-02-02) claims, paragraphs [0037]-[0069], [0073]-[0074]	1-10
Y	WO 2004/076040 A1 (KURITA WATER IND LTD) 10 September 2004 (2004-09-10) claims, p. 3, lines 10-19, p. 4, line 16 to p. 5, line 21, p. 13, line 24 to p. 14, line 9	1-10
Y	JP 2018-122206 A (KURITA WATER IND LTD) 09 August 2018 (2018-08-09) claims, paragraphs [0022], [0032]	9-10
A	YAMAMOTO, Hiroshi et al. Consideration of Hansen Solubility Parameters. Part 1. Hansen Solubility Parameters 50th anniversary conference. 2017, 1-13 table 1	1-10
A	YAMAMOTO, Hiroshi et al. Consideration of Hansen Solubility Parameters. Part 3. Hansen Solubility Parameters 50th anniversary conference. 2017, pp. 22-36 table 1	1-10

☒ 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

14 January 2022

Date of mailing of the international search report

25 January 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

International application No.

PCT/JP2021/042185**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-159062 A (KURITA WATER IND LTD) 22 June 2006 (2006-06-22) claims, paragraphs [0012]-[0019]	1-10
A	JP 60-204898 A (NITTO ELECTRIC IND CO) 16 October 1985 (1985-10-16) p. 2, upper right column, line 10 to p. 3, lower right column, line 9	1-10
A	JP 55-129106 A (NITTO ELECTRIC IND CO) 06 October 1980 (1980-10-06) claims, p. 2, lower left column, line 1 to p. 4, upper left column, line 19, tables	1-10
A	WO 2020/009207 A1 (FUJIFILM CORP) 09 January 2020 (2020-01-09) claims, paragraphs [0171]-[0182], [0284]-[0289], [0385]-[0386]	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/042185

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2017-202479	A	16 November 2017	US 2017/0321168 A1 claims, paragraphs [0027]-[0050], [0173]-[0205]	
JP	2017-23976	A	02 February 2017	US 2018/0257038 A1 claims, paragraphs [0053]-[0095], [0100]-[0103] WO 2017/017994 A1 EP 3329983 A1 CN 107735164 A KR 10-2018-0045859 A	
WO	2004/076040	A1	10 September 2004	US 2007/0015680 A1 claims, paragraphs [0009], [0014]-[0018], [0054] EP 1600204 A1 KR 10-2006-0002757 A CN 1524607 A	
JP	2018-122206	A	09 August 2018	(Family: none)	
JP	2006-159062	A	22 June 2006	WO 2006/061953 A1	
JP	60-204898	A	16 October 1985	(Family: none)	
JP	55-129106	A	06 October 1980	(Family: none)	
WO	2020/009207	A1	09 January 2020	TW 202005698 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01D 65/06(2006.01)i; B01D 71/26(2006.01)i; B01D 71/64(2006.01)i; B08B 3/10(2006.01)i; C11D 7/26(2006.01)i; C11D 7/50(2006.01)i FI: B01D65/06; C11D7/50; C11D7/26; B01D71/64; B01D71/26; B08B3/10 Z		
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）） B01D65/06; B01D71/26; B01D71/64; B08B3/10; C11D7/26; C11D7/50		
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
Y	JP 2017-202479 A（東京応化工業株式会社）16.11.2017（2017-11-16） 特許請求の範囲、段落0017-0023、0108-0126	1-10
Y	JP 2017-23976 A（栗田工業株式会社）02.02.2017（2017-02-02） 特許請求の範囲、段落0037-0069、0073-0074	1-10
Y	WO 2004/076040 A1（栗田工業株式会社）10.09.2004（2004-09-10） 請求の範囲、第3頁10-19行目、第4頁16行目-第5頁21行目、第13 頁24行目-第14頁9行目	1-10
Y	JP 2018-122206 A（栗田工業株式会社）09.08.2018（2018-08-09） 特許請求の範囲、段落0022、0032	9-10
A	YAMAMOTO, Hiroshi et al., Consideration of Hansen Solubility Parameters, Part 1, Hansen Solubility Parameters 50th anniversary conference, 2017, 1-13 Table 1	1-10
☒ 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、一般的な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 14.01.2022		国際調査報告の発送日 25.01.2022
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） 高橋 成典 4D 5806 電話番号 03-3581-1101 内線 3421

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
A	YAMAMOTO, Hiroshi et al., Consideration of Hansen Solubility Parameters. Part 3, Hansen Solubility Parameters 50th anniversary conference, 2017, p.22-36 Table 1	1-10
A	JP 2006-159062 A (栗田工業株式会社) 22.06.2006 (2006 - 06 - 22) 特許請求の範囲、段落 0 0 1 2 - 0 0 1 9	1-10
A	JP 60-204898 A (日東電気工業株式会社) 16.10.1985 (1985 - 10 - 16) 第 2 頁右上欄 1 0 行目 - 第 3 頁右下欄 9 行目	1-10
A	JP 55-129106 A (日東電気工業株式会社) 06.10.1980 (1980 - 10 - 06) 特許請求の範囲、第 2 頁左下欄 1 行目 - 第 4 頁左上欄 1 9 行目、表	1-10
A	WO 2020/009207 A1 (富士フイルム株式会社) 09.01.2020 (2020 - 01 - 09) 請求の範囲、段落 0 1 7 1 - 0 1 8 2、0 2 8 4 - 0 2 8 9、0 3 8 5 - 0 3 8 6	1-10

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/JP2021/042185

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-202479	A	16.11.2017	US 2017/0321168 A1 請求の範囲、段落 0 0 2 7 - 0 0 5 0、0 1 7 3 - 0 2 0 5	
JP	2017-23976	A	02.02.2017	US 2018/0257038 A1 請求の範囲、段落 0 0 5 3 - 0 0 9 5、0 1 0 0 - 0 1 0 3 WO 2017/017994 A1 EP 3329983 A1 CN 107735164 A KR 10-2018-0045859 A	
WO	2004/076040	A1	10.09.2004	US 2007/0015680 A1 請求の範囲、段落 0 0 0 9、0 0 1 4 - 0 0 1 8、 0 0 5 4 EP 1600204 A1 KR 10-2006-0002757 A CN 1524607 A	
JP	2018-122206	A	09.08.2018	(ファミリーなし)	
JP	2006-159062	A	22.06.2006	WO 2006/061953 A1	
JP	60-204898	A	16.10.1985	(ファミリーなし)	
JP	55-129106	A	06.10.1980	(ファミリーなし)	
WO	2020/009207	A1	09.01.2020	TW 202005698 A	