

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年10月6日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/158992 A1

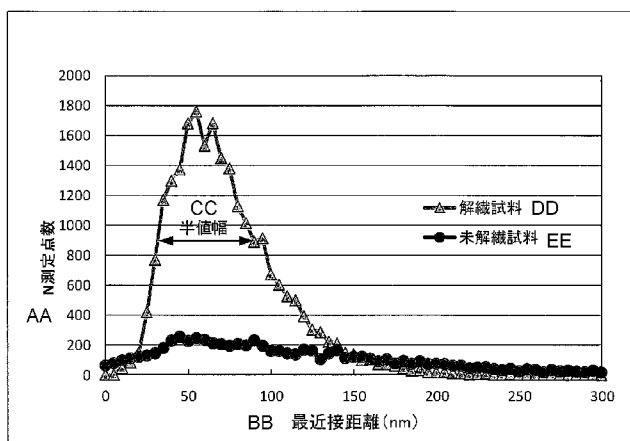
- (51) 国際特許分類:
B01D 71/56 (2006.01) **B01D 71/02** (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/060216
- (22) 国際出願日: 2016年3月29日(29.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-073462 2015年3月31日(31.03.2015) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人信州大学(SHINSHU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市旭三丁目1番1号 Nagano (JP).
- (72) 発明者: 遠藤 守信(ENDO, Morinobu); 〒3808553 長野県長野市若里四丁目17番1号 国立大学法人信州大学工学部内 Nagano (JP). 野口 徹(NOGUCHI, Toru); 〒3808553 長野県長野市若里四丁目17番1号 国立大学法人信州大学工学部内 Nagano (JP). 犬飼 茂樹(INUKAI, Shigeki); 〒3808553 長野県長野市若里四丁目17番1号 国立大学法人信州大学工学部内 Nagano (JP).
- (74) 代理人: 布施 行夫, 外(FUSE, Yukio et al.); 〒1010064 東京都千代田区猿樂町二丁目8番16号 平田ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: REVERSE OSMOSIS COMPOSITE MEMBRANE AND METHOD FOR MANUFACTURING REVERSE OSMOSIS COMPOSITE MEMBRANE

(54) 発明の名称: 逆浸透複合膜及び逆浸透複合膜の製造方法

[図3]



AA N number of measurement points
BB Closest distance
CC Half width
DD Defibrated sample
EE Non-defibrated sample

(57) Abstract: A reverse osmosis composite membrane 100, having a reverse osmosis membrane 104 provided on a porous support body 102, said membrane 104 containing a crosslinked polyamide and carbon nanotubes 110. The carbon nanotubes 110 contained in the reverse osmosis membrane 104 have been defibrated in the crosslinked polyamide. The distribution of the closest distances between carbon nanotubes 110 in the reverse osmosis membrane 104 has a peak within the range of the thickness of the reverse osmosis membrane, and the half-width of the peak is equal to or less than the thickness of the reverse osmosis membrane 104.

(57) 要約: 逆浸透複合膜100は、多孔性支持体102上に、架橋ポリアミドとカーボンナノチューブ110を含む逆浸透膜104を設けている。逆浸透膜104は、架橋ポリアミド中に解繊されたカーボンナノチューブ110を含む。逆浸透膜104におけるカーボンナノチューブ110の最近接距離の分布が逆浸透膜の厚さの範囲内でピークを有し、ピークの半値幅が逆浸透膜104の厚さ以下である。

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：逆浸透複合膜及び逆浸透複合膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブを用いた逆浸透複合膜及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 世界的な水不足と水の汚染に対応するため、逆浸透膜（RO膜）を用いた水処理技術が注目されている。その中でも1 nm以下の孔径により塩分などのイオン成分も除去できる芳香族ポリアミドを用いた逆浸透膜が海水淡水化プラントで最も普及している。

[0003] 逆浸透膜を利用した水処理は、逆浸透膜への汚れの付着によって透過流束や脱塩性能（NaCl阻止率）が経時的に低下する。そのため、逆浸透膜を定期的に洗浄し、透過流束や脱塩性能を回復しなければならない。洗浄方法としては、酸化力のある次亜塩素酸塩や活性塩素を含む水溶液による洗浄がタンパク質成分等の分解除去、殺菌性及び滅菌性に優れているため、逆浸透膜の洗浄に望まれる。

[0004] しかしながら、芳香族ポリアミドを用いた逆浸透膜は、酸化力のある塩素に対する耐性が低く、塩素に接触した部分が劣化するため、酸化性塩素を用いた洗浄により、洗浄の前後において脱塩性能が極端に低下するという課題がある。

[0005] また、カーボンナノチューブを用いた逆浸透膜も提案されている（非特許文献1～3）。しかしながら、いずれの提案も現在市販されている逆浸透膜の性能に及ぶものでは無く、耐塩素性の飛躍的な向上も認められない。

先行技術文献

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Hee Joong Kim、外7名、「High-Performance Reverse Osmosis CNT/Polyamide Nanocomposite Membrane by Controlled Interfacial Inte

rations」、ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 2819–2829

非特許文献2: Hee Dae Lee、外3名、「Experimental Evidence of Rapid Water Transport through Carbon Nanotubes Embedded in Polymeric Desalination Membranes」Small, Volume 10, Issue 13, pages 2653–2660, July 9, 2014

非特許文献3: Haiyang Zhao、外5名、「Improving the performance of polyamide reverse osmosis membrane by incorporation of modified multi-walled carbon nanotubes」Journal of Membrane Science, 450, 2014, 249–256

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] そこで、本発明の目的は、耐塩素性に優れた逆浸透複合膜及び逆浸透複合膜の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] [適用例1]

本適用例に係る逆浸透複合膜は、

多孔性支持体上に、架橋ポリアミドとカーボンナノチューブとを含む逆浸透膜を設けた逆浸透複合膜であって、

前記逆浸透膜は、架橋ポリアミド中に解繊されたカーボンナノチューブを含み、

前記逆浸透膜におけるカーボンナノチューブの最近接距離の分布が前記逆浸透膜の厚さの範囲内でピークを有し、前記ピークの半値幅が前記逆浸透膜の厚さ以下であることを特徴とする。

[0009] [適用例2]

本適用例に係る逆浸透複合膜において、

前記解繊されたカーボンナノチューブが架橋ポリアミドを介して連続する三次元構造を形成することができる。

[0010] [適用例3]

本適用例に係る逆浸透複合膜において、
前記架橋ポリアミドは、架橋芳香族ポリアミドであって、
前記逆浸透膜は、カーボンナノチューブを覆う分子配向した架橋芳香族ポリアミドを含むことができる。

[0011] [適用例 4]

本適用例に係る逆浸透複合膜において、
前記逆浸透膜は、カーボンナノチューブの含有量が 5 質量%以上 30 質量%以下であることができる。

[0012] [適用例 5]

本適用例に係る逆浸透複合膜において、
前記分布が正規分布であることができる。

[0013] [適用例 6]

本適用例に係る逆浸透複合膜において、
前記カーボンナノチューブの平均直径が、5 nm 以上 30 nm 以下であることができる。

[0014] [適用例 7]

本適用例に係る逆浸透複合膜において、
分子配向した前記架橋芳香族ポリアミドは、前記カーボンナノチューブの表面に層を形成し、前記層の厚みが、1 nm 以上 50 nm 以下であることができる。

[0015] [適用例 8]

本適用例に係る逆浸透複合膜において、
前記逆浸透複合膜は、
pH 7、温度 23℃、濃度 2,000 ppm の NaCl 水溶液を操作圧力 1.55 MPa で供給したときの透過流束が $0.8 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以上で、NaCl 阻止率が 95% 以上であり、
pH 9 ± 0.5 、温度 23℃、濃度 200 ppm の次亜塩素酸ナトリウム水溶液中に 24 時間浸漬した後の NaCl 阻止率の低下率が 10% 未満であ

ることができる。

[0016] [適用例 9]

本適用例に係る逆浸透複合膜において、
濃度 200 ppm のウシ血清アルブミンを含む水溶液に 72 時間接触後の
透過流束の低下率が 35 % 未満であることができる。

[0017] [適用例 10]

本適用例に係る逆浸透複合膜の製造方法は、
カーボンナノチューブ、水およびアミン成分を含む混合液を多孔性支持体
に接触させた後、前記多孔性支持体に付着した前記混合液中のアミン成分を
架橋反応させることによって逆浸透複合膜を製造する方法において、
前記カーボンナノチューブを含む水溶液を流動させながら加圧して圧縮し
た後、圧力を解放または減圧して当該水溶液を元の体積に復元させること
によって前記カーボンナノチューブを混合する工程を経て前記混合液を作製
することを特徴とする。

[0018] [適用例 11]

本適用例に係る逆浸透複合膜の製造方法において、
前記混合液が、アミン成分が 1.0 質量%以上 3.0 質量%以下で、カー
ボンナノチューブが 0.11 質量%以上 1.3 質量%以下であることができる。

[0019] [適用例 12]

本適用例に係る逆浸透複合膜の製造方法において、
前記アミン成分は、芳香族アミンであることができる。

[0020] [適用例 13]

本適用例に係る逆浸透複合膜の製造方法において、
前記カーボンナノチューブを含む水溶液は、界面活性剤をさらに含むこ
とができる。

発明の効果

[0021] 本発明に係る逆浸透複合膜によれば、酸化性塩素を含む水溶液による洗浄

が可能となる。また、本発明に係る逆浸透複合膜の製造方法よれば、酸化性塩素を含む水溶液による洗浄が可能な逆浸透複合膜を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]図1は、逆浸透複合膜100を模式的に示す縦断面図である。

[図2]図2は、走査型電子顕微鏡で観察した逆浸透膜104の平滑面を模式的に示す平面図である。

[図3]図3は、カーボンナノチューブの最近接距離の分布を示すグラフである。

[図4]図4は、逆浸透膜104におけるカーボンナノチューブ110を模式的に示す図である。

[図5]図5は、透過流束－NaCl阻止率のグラフである。

[図6]図6は、塩素濃度×浸漬時間に対する、NaCl阻止率と透過流束のグラフである。

[図7]図7は、実施例1の逆浸透複合膜100の割断面の走査型電子顕微鏡による写真である。

[図8]図8は、実施例1の逆浸透複合膜100のカーボンナノチューブ110の透過型電子顕微鏡による写真である。

[図9]図9は、カーボンナノチューブを含まない逆浸透膜における架橋芳香族ポリアミドの透過型電子顕微鏡写真である。

[図10]図10は、比較例2の逆浸透複合膜の写真である。

[図11]図11は、図10の一部を拡大した写真である。

[図12]図12は、濃度200ppmのウシ血清アルブミンを含む水溶液に96時間接触したときの透過流束の変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

[0024] A. 逆浸透複合膜

本発明の一実施の形態に係る逆浸透複合膜は、多孔性支持体上に、架橋ポ

リアミドとカーボンナノチューブとを含む逆浸透膜を設けた逆浸透複合膜である。逆浸透膜は、架橋ポリアミド中に解繊されたカーボンナノチューブを含み、逆浸透膜におけるカーボンナノチューブの最近接距離の分布が逆浸透膜の厚さの範囲内でピークを有し、そのピークの半値幅が逆浸透膜の厚さ以下であることを特徴とする。

[0025] 図1は、逆浸透複合膜100を模式的に示す縦断面図である。

[0026] 逆浸透複合膜100は、多孔性支持体102上に逆浸透膜104が設けられる。多孔性支持体102は、少なくとも一方の面を逆浸透膜104によって覆われる。逆浸透膜104は、架橋ポリアミド120（以下、架橋芳香族ポリアミドの例について説明するが、これに限られるものではない）とカーボンナノチューブ110とを含む。逆浸透膜104の表面（顕微鏡観察）は、全体が架橋芳香族ポリアミド120によって覆われている。

[0027] 逆浸透膜104は、架橋芳香族ポリアミド120中に、解繊されたカーボンナノチューブ110を含む。架橋芳香族ポリアミド120がマトリクスとなり、隣接する解繊されたカーボンナノチューブ110の間が架橋芳香族ポリアミド120で満たされている。通常、カーボンナノチューブの原料は、分子間力により互いに接触した集合体の状態にあり凝集塊を形成しているが、この凝集塊から後述する工程によりカーボンナノチューブを解きほぐし、カーボンナノチューブ110は架橋芳香族ポリアミド120内で分散した解繊された状態にされる。架橋芳香族ポリアミド120中でカーボンナノチューブ110が解繊されていることは、逆浸透膜104におけるカーボンナノチューブ110の最近接距離の分布によって確認することができる。

[0028] カーボンナノチューブの最近接距離は、走査型電子顕微鏡観察にて、測定することができる。具体的には、逆浸透複合膜100の表面に沿ってクライオミクロトーム法により切断（例えば図1の左側に示す矢印の位置で切断）して逆浸透膜104の表面を平滑面とした薄膜状の試験片を切り出し、この試験片の平滑面（逆浸透膜104）を走査型電子顕微鏡で観察する。

[0029] 図2は、走査型電子顕微鏡で観察した逆浸透膜104の平滑面を模式的に

示す平面図である。図2に示すように、逆浸透膜104の平滑面を走査型電子顕微鏡で観察すると、架橋芳香族ポリアミド120の中に点在するカーボンナノチューブ110の切断部が見える。図2では、カーボンナノチューブ110の切断部は、黒点で示した。逆浸透膜104においては、カーボンナノチューブの最近接距離は、カーボンナノチューブ表面の間隔ではなく、カーボンナノチューブの切断面の中心間の距離として測定する。

[0030] 図2を用いて具体的に最近接距離の測定方法を説明する。

まず、図2のような走査型電子顕微鏡で撮影した逆浸透膜104の平滑面の画像をコンピュータに取り込む。

[0031] 次に、測定者は、コンピュータの画面上にこの画像を表示し、所定面積（測定面積441平方マイクロメートル）にある図2において黒点で示される所定数（20,000）のカーボンナノチューブ110の切断部ごとに画像上の座標を取得する。

[0032] 次に、近接する所定数の黒点の座標を取得したら、各黒点に最も近い距離にある他の黒点を見出し、その2点間の距離を黒点ごとに求める。例えば、図2におけるカーボンナノチューブ110aの周囲にある複数の黒点の内、カーボンナノチューブ110aの座標に最も近接する位置にある黒点はカーボンナノチューブ110bの座標となり、この2点間の距離がカーボンナノチューブ110aにおける最近接距離Lである。この2点間の距離から最近接距離Lを求める作業を黒点ごとに行う。なお、画像における黒点の座標から最も近い他の黒点の座標を見出す作業、2点間の距離を測定する作業、および最近接距離Lを求める作業は、コンピュータで自動的に解析・処理してもよい。

[0033] この測定結果からカーボンナノチューブ110の最近接距離の分布を、横軸を最近接距離（nm）、縦軸を測定点数（頻度）としてプロットしたグラフとして作成する。試験片における測定面積は441平方マイクロメートル、測定点数は20,000である。試験片における測定面積が200平方マイクロメートル以上、測定点数が10,000以上であって、近接するカー

ボンナノチューブ 110 を漏れなく測定すれば、カーボンナノチューブ 110 が解繊されているかを判断可能な分布を得ることができるが、測定面積が 400 平方マイクロメートル以上、測定点数が 20,000 以上あれば好適である。

[0034] 本発明では、逆浸透膜 104 におけるカーボンナノチューブ 110 が解繊されているということは、逆浸透膜 104 におけるカーボンナノチューブ 110 の最近接距離の分布が逆浸透膜 104 の厚さの範囲内でピークを示し、そのピークの半値幅が逆浸透膜 104 の厚さ以下になるということである。

[0035] 図 3 を用いてカーボンナノチューブの最近接距離の分布について説明する。図 3 は、カーボンナノチューブの最近接距離の分布を示すグラフであり、解繊されたカーボンナノチューブを測定した一例である。測定に用いたカーボンナノチューブが解繊した試料（解繊試料）は、後述する実施例 1 の条件で作製した逆浸透膜から切り出した試験片である。図 3 に示すように、解繊しているカーボンナノチューブの最近接距離の分布は三角印で示すように逆浸透膜の厚さ（例えば 100 nm）の範囲内でピークを有する。そして、このピークの半値幅は逆浸透膜の厚さ以下になっている。また、解繊しているカーボンナノチューブの最近接距離の分布は、正規分布である。カーボンナノチューブが十分解繊されておらず、カーボンナノチューブの凝集塊を含む場合には図 3 に丸印で示すように逆浸透膜の厚さの範囲内で明確なピークを有しておらず、正規分布も示さない。図 3 に示す例では凝集塊を含みカーボンナノチューブが未解繊の試料（未解繊試料）は、後述する比較例 2 の条件で作製した逆浸透膜から切り出した試験片である。なお、凝集塊（本願明細書では凝集塊の最大径が 50 nm 以上のものをいう）の内部におけるカーボンナノチューブの間隔は測定できない。クライオミクロトーム法により切断した場合に、凝集塊を避けて逆浸透膜 104 が切断されるため、平滑面上に凝集塊を確認できないからである。

[0036] 図 3 の測定結果は、図 1 に示すように逆浸透膜 104 の表面を平滑面とした薄膜状の試験片を切り出して行ったものであるが、逆浸透膜 104 の膜厚

方向で切断して断面を測定しても、基本的に同じような分布になる。カーボンナノチューブ 110 は 3 次元的にほぼ等方に分布しているからである。

[0037] 解繊したカーボンナノチューブを含む逆浸透膜では、カーボンナノチューブが比較的高い濃度（高い配合割合）で分散しているので、カーボンナノチューブの最近接距離が逆浸透膜の厚さより大きくなることはほとんどない。カーボンナノチューブの最近接距離はほとんど逆浸透膜の膜厚以下となるため、最近接距離の分布におけるピークの半値幅は逆浸透膜の膜厚以下となり、ピークの位置も逆浸透膜の厚さの範囲内になる。

[0038] また、カーボンナノチューブが解繊していない場合は、凝集塊が生じているので、凝集塊がない箇所ではカーボンナノチューブの濃度は低くカーボンナノチューブは広く分散している。このため、最近接距離が逆浸透膜の膜厚以上のものもたくさん存在し、図 3 の未解繊試料のような広がった分布となり、最近接距離が逆浸透膜の膜厚以下になる測定点の数も少ない。

[0039] 逆浸透膜におけるカーボンナノチューブの最近接距離の分布は、図 3 のような正規分布であることができる。逆浸透膜におけるカーボンナノチューブが解繊されていると、最近接距離の分布のばらつきが小さくなり、カーボンナノチューブの最近接距離の分布が正規分布を示すからである。ここで正規分布とは、正規分布に近似した分布も含むものとする。また、逆浸透膜におけるカーボンナノチューブの最近接距離の分布は、ポアソン分布またはローレンツ分布であってもよい。

[0040] 実施例のサンプルを測定した経験から、カーボンナノチューブが解繊したサンプルは最近接距離が平均 20 nm 以上 80 nm 以下、標準偏差 σ が 20 nm 以上 75 nm 以下で正規分布を示すことがわかっている。

[0041] 図 3 に示すようなカーボンナノチューブの最近接距離の分布を示すグラフは、逆浸透膜におけるカーボンナノチューブの濃度が高いとピークがより左側に現れ、逆にカーボンナノチューブの濃度が低いとピークがより右側に現れる。

[0042] 次に、三次元構造について説明する。図 1 に示すように、逆浸透膜 104

中では、解繊されたカーボンナノチューブ 110 が架橋芳香族ポリアミドを介して三次元構造を形成することができる。三次元構造とは、逆浸透膜 104 の架橋芳香族ポリアミドの中で、分散したカーボンナノチューブ 110 が互いに交差する部分で架橋芳香族ポリアミドを介して接続されて三次元に連続する構造をいう。つまり、三次元構造は、カーボンナノチューブ 110 が三次元的に広がる網状に形成された構造であるということもできる。三次元構造におけるカーボンナノチューブ 110 の表面には架橋芳香族ポリアミドが付着しており、カーボンナノチューブ 110 同士が接続する部分では、カーボンナノチューブ 110 同士が自身に付着した架橋芳香族ポリアミドの厚さ分だけ離れて近接している。この三次元構造は、解繊された多数のカーボンナノチューブ 110 が逆浸透膜 104 の全体に分散することで、膜の全体に立体的な連続構造を形成する。

[0043] 次に、分子配向について説明する。図 4 は、逆浸透膜 104 におけるカーボンナノチューブ 110 を模式的に示す図である。逆浸透膜 104 におけるカーボンナノチューブ 110 は、その表面を覆う分子配向した架橋芳香族ポリアミド層 112 を含むことができる。解繊したカーボンナノチューブ 110 に接触しまたは近接した架橋芳香族ポリアミドが分子配向すると考えられる。分子配向した架橋芳香族ポリアミド層 112 がカーボンナノチューブ 110 を覆うように形成されることで、架橋芳香族ポリアミド層 112 がカーボンナノチューブ 110 によって力学的に補強され、カーボンナノチューブ 110 に対する架橋芳香族ポリアミド層 112 の剥離強度も向上する。さらに、カーボンナノチューブ 110 の含有量が多くなれば、カーボンナノチューブ 110 に接触しまたは近接し分子配向した架橋芳香族ポリアミド層 112 は、互いに接近しまたは重なり合う。そして、分子配向した架橋芳香族ポリアミド層 112 の逆浸透膜 104 全体の中で占める体積が増加し、その結果、逆浸透膜 104 における力学的強度および耐薬品性が向上する。その結果として、逆浸透複合膜 100（図 1）が高い脱塩性能を有しながら剥離耐性および耐酸化性を増強することができる。ここで、剥離耐性とは、カーボ

ンナノチューブ 110 から架橋芳香族ポリアミド層 112 が剥がれにくいということであり、耐酸化性とは、酸化性塩素によって劣化しにくいということであって耐塩素性のことである。架橋芳香族ポリアミド層 112 が逆浸透膜 104 中でカーボンナノチューブと必ず隣接した状態となるためには、例えば平均直径が 5 nm 以上 30 nm 以下のカーボンナノチューブ 110 であれば 10 質量%以上の含有量が望ましい。

[0044] カーボンナノチューブが、このような含有量の下であれば、逆浸透膜 104 中において、隣接する架橋芳香族ポリアミド層 112 の間にある分子配向していない架橋芳香族ポリアミドがわずかに残っていたとしても、分子配向していない部分と、分子配向している架橋芳香族ポリアミド層 112 とは、一体化しているので力学的に補強されており、膜全体として比較的高い耐塩素性を備えることができると考えられる。

[0045] 架橋芳香族ポリアミド層 112 の分子配向は、逆浸透膜 104 を透過型電子顕微鏡で電子線回析分析することで確認できる。

[0046] 以上の説明から明らかなように、カーボンナノチューブ 110 の最近接距離 L が逆浸透膜 104 の厚さの範囲内でピークを有する (図 3) ということは、逆浸透膜 104 のいずれの場所でもカーボンナノチューブ 110 同士が近接して配置されているということである。近接して配置されたカーボンナノチューブ 110 同士は分子配向した架橋芳香族ポリアミド層 112 (図 4) によって連結されて逆浸透膜 104 中に高い力学的強度を有する三次元構造を形成する。カーボンナノチューブ 110 の周囲を覆う架橋芳香族ポリアミド層 112 は、カーボンナノチューブ 110 に対し高い剥離耐性を有していると考えられる。そして、カーボンナノチューブ 110 と共に分子配向した架橋芳香族ポリアミド層 112 が逆浸透膜 104 のほぼ全体に存在するため、架橋芳香族ポリアミドによる脱塩性能を有したまま、耐酸化性 (耐塩素性) が増強される。

[0047] 逆浸透膜 104 は、カーボンナノチューブ 110 の凝集塊をほとんど含まないことが望ましい。逆浸透膜 104 中に凝集塊があると、凝集塊の部分が

構造上の欠陥となって膜の強度を損なうことになる。また、多数の凝集塊を有する逆浸透膜 104 では、凝集塊と隣接する凝集塊との間にはカーボンナノチューブ 110 が存在しない架橋芳香族ポリアミドだけの領域、特に分子配向していない架橋芳香族ポリアミドの領域が広く存在するため、酸化性塩素による洗浄で劣化しやすい。さらに、多数の凝集塊を有する逆浸透膜 104 では、凝集塊の内部に架橋芳香族ポリアミドが入り込まないため、脱塩性能が損なわれる。

[0048] 図 1 に示す逆浸透膜 104 は、カーボンナノチューブ 110 の含有量が 5 質量%以上 30 質量%以下であることができる。さらに、逆浸透膜 104 は、カーボンナノチューブ 110 の含有量が 10 質量%以上 30 質量%以下であることができ、特に 12.5 質量%以上 30 質量%以下であることができる。逆浸透膜 104 におけるカーボンナノチューブ 110 の含有量が 5 質量%以上であることで逆浸透膜 104 の全体に三次元構造を形成することができる。逆浸透膜 104 におけるカーボンナノチューブ 110 の含有量が特に 12.5 質量%以上であることで、最近接距離 L はほとんどが逆浸透膜 104 の膜厚以下となる。また、逆浸透膜 104 におけるカーボンナノチューブ 110 の含有量が 30 質量%以下であることでカーボンナノチューブ 110 を芳香族ポリアミドで覆うことができる。

[0049] 逆浸透膜 104 の厚みは、50 nm 以上 1000 nm 以下であることができ、さらに 100 nm 以上 500 nm 以下であることができる。逆浸透膜 104 の厚さが 50 nm であればカーボンナノチューブ 110 の三次元構造を形成することができ、1000 nm 以下であれば実用的な透過流束が得られると推測される。

[0050] 逆浸透複合膜 100 は、カーボンナノチューブ 110 の三次元構造による補強効果により耐圧性に優れるため、比較的高い操作圧力でも使用することができる。操作圧力を高くできることは透過流束を高くすることに貢献する。

[0051] 逆浸透複合膜 100 によって分離する溶液の種類としては、例えば、高濃

度かん水、海水、濃縮海水（淡水化）などがある。

[0052] 逆浸透複合膜100についての、透過流束、NaCl阻止率、透過流束の増加率、及びNaCl阻止率の低下率については後述する。

[0053] A-1. カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブは、平均直径（繊維径）が5nm以上30nm以下であることができる。市販されている逆浸透複合膜の厚さが100nm以上500nm以下であるため、カーボンナノチューブは30nm以下の細いものが好ましく、後述する解繊の工程における取り扱いやすさからカーボンナノチューブは5nm以上のものが好ましい。

[0054] なお、本発明の詳細な説明においてカーボンナノチューブの平均直径及び平均長さは、電子顕微鏡による例えば5,000倍の撮像（カーボンナノチューブのサイズによって適宜倍率は変更できる）から200箇所以上の直径及び長さを計測し、その算術平均値として計算して得ることができる。

[0055] カーボンナノチューブは、その表面における液体との反応性を向上させるために、例えば酸化処理することもできる。

[0056] カーボンナノチューブは、炭素六角網面のグラファイトの1枚面（グラフェンシート）を巻いて筒状にした形状を有するいわゆるカーボンナノチューブであることができ、多層カーボンナノチューブ（MWCNT：マルチウォールカーボンナノチューブ）であることができる。

[0057] 平均直径が5nm以上30nm以下のカーボンナノチューブとしては、例えばナノシル（Nanocyl）社のNC-7000などを挙げることができる。

[0058] また、部分的にカーボンナノチューブの構造を有する炭素材料も使用することができる。なお、カーボンナノチューブという名称の他にグラファイトフィブリルナノチューブ、気相成長炭素繊維といった名称で称されることもある。

[0059] カーボンナノチューブは、気相成長法によって得ることができる。気相成長法は、触媒気相合成法（Catalytic Chemical Vapor Deposition：CCVD

）とも呼ばれ、炭化水素等のガスを金属系触媒の存在下で気相熱分解させてカーボンナノチューブを製造する方法である。より詳細に気相成長法を説明すると、例えば、ベンゼン、トルエン等の有機化合物を原料とし、フェロセン、ニッケルセン等の有機遷移金属化合物を金属系触媒として用い、これらをキャリアーガスとともに高温例えば400℃以上1000℃以下の反応温度に設定された反応炉に導入し、浮遊状態あるいは反応炉壁にカーボンナノチューブを生成させる浮遊流動反応法（Floating Reaction Method）や、あらかじめアルミナ、酸化マグネシウム等のセラミックス上に担持された金属含有粒子を炭素含有化合物と高温で接触させてカーボンナノチューブを基板上に生成させる触媒担持反応法（Substrate Reaction Method）等を用いることができる。

[0060] 平均直径が5 nm以上30 nm以下のカーボンナノチューブは触媒担持反応法によって得ることができ、平均直径が30 nmを超え110 nm以下のカーボンナノチューブは浮遊流動反応法によって得ることができる。

[0061] カーボンナノチューブの直径は、例えば金属含有粒子の大きさや反応時間などで調節することができる。平均直径が5 nm以上30 nm以下のカーボンナノチューブは、窒素吸着比表面積が10 m²/g以上500 m²/g以下であることができ、さらに100 m²/g以上350 m²/g以下であることができ、特に、150 m²/g以上300 m²/g以下であることができる。

[0062] A-2. ポリアミド

ポリアミドは、芳香族系のポリアミドであることができる。逆浸透膜におけるポリアミドは、架橋体である。

[0063] 芳香族系ポリアミドは、芳香族アミン成分を含む。芳香族系ポリアミドは、全芳香族系ポリアミドであることができる。芳香族アミンとしては、*m*-フェニレンジアミン、*p*-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, 4-ジアミノアニソール、アミドール、キシリレンジアミン、*N*-メチル-*m*-フェニレンジアミンおよび*N*-メチル-

p-フェニレンジアミンからなる群から選択される少なくとも一つの芳香族多官能アミンが好ましく、これらは単独で用いてもよく若しくは2種類以上併用してもよい。

[0064] 架橋芳香族ポリアミドは、 COO^- 、 NH_4^+ 、及び COOH からなる群から選択される官能基を有することができる。

[0065] 逆浸透膜は、カーボンナノチューブを覆う分子配向した架橋芳香族ポリアミドを含むことができる。架橋芳香族ポリアミドは、図4に示すように、カーボンナノチューブ110の表面を覆う架橋芳香族ポリアミド層112を形成する。少なくともカーボンナノチューブ110の表面に隣接する架橋芳香族ポリアミド層112は、その層内で分子配向する。分子配向は、架橋芳香族ポリアミドの微結晶あるいは高分子鎖が一定方向に配列することであり、本明細書では分子配向の傾向を示すものをも含む。分子配向は、例えば、透過型電子顕微鏡における電子線回析法によって確認することができる。電子線回析法によってハローパターンが現れると分子配向しておらず、分子配向がある場合にはハローパターンが分離し環状でないパターンとなり、分子配向が顕著な場合にはスポットが現れる。本明細書では電子線回析法によって分離して環状でないパターンが現れるものも分子配向しているとする。

[0066] 図4において、カーボンナノチューブ110の直径はD1であり、架橋芳香族ポリアミド層112の厚さがD2である。分子配向している架橋芳香族ポリアミド層112は、カーボンナノチューブ110の表面に1nm以上50nm以下の厚さD2を有することができる。架橋芳香族ポリアミド層112は、カーボンナノチューブ110の π 電子と架橋芳香族ポリアミドの π 電子間の π - π 相互作用に起因して分子配向すると考えられる。カーボンナノチューブ110の周囲に付着した架橋芳香族ポリアミド層112は、酸化性塩素を含む水溶液による洗浄に対して高い耐性を備える。

[0067] A-3. 多孔性支持体

図1に示す多孔性支持体102は、逆浸透膜104に力学的強度を与えるために設けられる。多孔性支持体102は、実質的には分離性能を有さなく

てもよい。

[0068] 多孔性支持体 102 は、表面から裏面にわたって微細な孔を有する。多孔性支持体 102 としては、ポリスルホン、酢酸セルロース、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホンなどを用いることができる。ポリスルホンは化学的、機械的、熱的に安定性の高いため、多孔性支持体 102 に好適である。

[0069] A-4. 透過流束と NaCl 阻止率

逆浸透複合膜は、酸化性塩素を含む水溶液による洗浄後も、高い透過流束と高い NaCl 阻止率を維持することができる。酸化性塩素を含む水溶液による洗浄によって逆浸透膜の架橋芳香族ポリアミドが損傷を受けにくく、カーボンナノチューブの周囲にある架橋芳香族ポリアミド層がカーボンナノチューブの表面から脱落しにくいためである。

[0070] 逆浸透膜が酸化性塩素を含む水溶液による洗浄後も高い NaCl 阻止率を維持するのは、カーボンナノチューブが、解繊された状態で、かつ架橋芳香族ポリアミドを介して形成する三次元構造を含む逆浸透膜であるからと考えられる。また、カーボンナノチューブを覆う分子配向した架橋芳香族ポリアミドを含む逆浸透膜であることも理由と考えられる。

[0071] 逆浸透複合膜は、pH 7、温度 23℃、濃度 2,000 ppm の NaCl 水溶液を操作圧力 1.55 MPa で供給したときの透過流束が $0.8 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以上で、NaCl 阻止率が 95% 以上であることができる。さらに NaCl 阻止率が 95% 以上 99.9% 以下であることができる。逆浸透膜の透過流束と NaCl 阻止率は、例えば、有効面積 140 cm^2 のクロスフローテストセル装置 (TOSC Co., Ltd., SEPA CF II) を用いて測定できる。

[0072] 逆浸透複合膜は、pH 9 ± 0.5 、温度 23℃、濃度 200 ppm の次亜塩素酸ナトリウム水溶液中に 24 時間浸漬した後の NaCl 阻止率の低下率が 10% 未満であることができ、さらに NaCl 阻止率の低下率が 0% 以上 10% 未満であることができる。

[0073] また、NaCl 阻止率の低下率 R_r (%) は、塩素洗浄する前の NaCl 阻止率 R_1 に対する塩素洗浄した後の NaCl 阻止率 R_2 の低下した割合であり、 $R_r = 100 \cdot (R_1 - R_2) / R_1$ で得ることができる。NaCl 阻止率 R_2 の低下率が 10% 未満であれば、逆浸透膜の劣化が少ないと考えられる。

[0074] A-5. 耐汚染性

逆浸透複合膜は、架橋芳香族ポリアミドが、分子配向し、カーボンナノチューブが、解繊された状態で、かつ三次元構造を形成することによって、濃度 200 ppm のウシ血清アルブミンを含む水溶液に 72 時間接触後の透過流束の低下率が 10% 以上 40% 未満であることができ、さらに 10% 以上 35% 未満であることができる。

[0075] 逆浸透複合膜は、例えば、スパイラル、チューブラー、プレート・アンド・フレームのモジュールに組み込んで、また中空糸は束ねた上でモジュールに組み込んで使用することができる。

[0076] B. 逆浸透複合膜の製造方法

本発明の一実施の形態に係る逆浸透複合膜の製造方法は、カーボンナノチューブ、水およびアミン成分を含む混合液を多孔性支持体に接触させた後、前記多孔性支持体に付着した前記混合液中のアミン成分を架橋反応させることによって逆浸透複合膜を製造する方法において、前記カーボンナノチューブ、水およびアミン成分を含む前記混合液を、前記カーボンナノチューブを含む水溶液を流動させながら加圧し減圧することによって前記カーボンナノチューブを混合する工程を経て作製することを特徴とする。

[0077] 混合液を得る工程は、例えば、アミン成分を含む第 1 水溶液と解繊されたカーボンナノチューブを含む第 2 水溶液とを混合して、アミン成分とカーボンナノチューブとを含む第 3 水溶液を得る工程を含むことができる。

[0078] B-1. 第 3 水溶液を得る工程

第 1 水溶液は、水とアミン成分を含む。アミン成分としては、上記 A-2 で説明した芳香族アミンから少なくとも 1 種を選択できる。

[0079] 第 2 水溶液は、水とカーボンナノチューブを含む。第 2 水溶液は、カーボ

ンナノチューブが解繊された状態で水溶液の全体に均一に分散して存在することができる。第2水溶液は、第1混合工程と第2混合工程とから得られる。

[0080] 第1混合工程は、容器内に入れた所定量の水とカーボンナノチューブとを手作業で攪拌し、あるいは公知の攪拌機で攪拌することができる。第1混合工程で得られた水溶液は、水中にカーボンナノチューブが粒子状に単独で分布した状態である。従来の逆浸透膜に用いているカーボンナノチューブは、超音波攪拌機などで攪拌されてものであるため、水溶液中に凝集塊が細分化された凝集塊として存在しており、解繊されていない。第1混合工程後、水溶液に対して次の第2混合工程を実施する。

[0081] 第2混合工程は、第1混合工程で得られたカーボンナノチューブを含む水溶液を流動しながら加圧して水溶液を圧縮した後、水溶液の圧力を解放または減圧して水溶液を元の体積に復元させる工程を含む。第2混合工程は、複数回繰り返される。第2混合工程は、例えば3本ロールを用いることができる。各ロールのロール間隔（ニップ）は0.001mm以上0.01mm以下とすることができる。ここでは3本ロールを用いているが、ロールの数は特に限定されるものではなく、複数本のロール、例えば、2本ロールを用いてもよく、その場合には、同様のロール間隔で混練することができる。

[0082] 第2混合工程は、ロールの回転比が1.2以上9.0以下であることができ、さらに3.0以上9.0未満であることができる。ロールの回転比が大きければ、水溶液に剪断力が大きくなり、カーボンナノチューブ同士を引き離す力として作用するからである。ここでいうロールの回転比は、隣り合うロールの回転比である。

[0083] 第2混合工程は、ロールの周速が0.1m/s以上2.0m/s以下であることができ、さらに0.1m/s以上1.5m/s以下であることができる。ロールの周速が大きければ水溶液であっても弾性を利用した混練が可能となるからである。ここでいうロールの周速は、ロールの表面の速度である。

[0084] ロールに供給された水溶液は、ロール間の非常に狭いニップに入り込み、ロールの回転比によって流動しながら加圧され、所定体積が順次ニップに供給され、ニップで圧縮されて体積が減少する。その後、水溶液は、ニップを抜けると、圧力が解放または減圧されて元の体積に復元される。そして、この体積の復元に伴って、カーボンナノチューブは大きく流動し、凝集したカーボンナノチューブがほぐれる。この一連の工程を複数回繰り返し行うことにより、水溶液中のカーボンナノチューブの解繊は進み、第2水溶液を得ることができる。第2混合工程は、例えば、3分間以上10分間以下行うことができる。第2混合工程は、例えば、一連の工程を1回としたとき、10回以上30回以下行うことができる。

[0085] また、第2混合工程は、第1混合工程で得られた水溶液の温度を0℃以上60℃以下の範囲で行うことができ、さらに、第2混合工程は、第1混合工程で得られた水溶液の温度を15℃以上50℃以下の範囲で行うことができる。第2混合工程は、水の有する体積弾性率を利用して行うものであるため、なるべく低温で行う方が好ましい。体積弾性率は、ヤング率と比例関係にあり、圧縮率の逆数である。ヤング率は温度の上昇とともに減少し、圧縮率は温度上昇に伴い増加する為、体積弾性率も温度の上昇に伴い減少するからである。したがって、水溶液の温度は、60℃以下とすることができ、さらに50℃以下とすることができ、さらに15℃以上であることができる。ロールの温度が低いと、例えば、ロールにおける結露の問題が発生するからである。

[0086] 第2混合工程は、3本ロールなどのロールによる混練に限らず、水溶液の体積を圧縮させた後に復元させることができる混練方法であれば、他の方法を採用することができる。例えば、水溶液を加圧して流動させながら圧縮し、キャビテーションや乱流を発生させた後、急激に減圧する分散装置を用いることができる。

[0087] 第2混合工程において得られた剪断力により、水に高い剪断力が作用し、凝集していたカーボンナノチューブがロールに繰り返し通されることによ

て徐々に相互に分離し、解繊され、水溶液中に分散され、カーボンナノチューブの分散性および分散安定性（カーボンナノチューブが再凝集しにくいこと）に優れる。

[0088] また、第2水溶液は、カーボンナノチューブの解繊した状態を維持するために、さらに界面活性剤を含むことができる。界面活性剤としては、イオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤が挙げられる。例えば、イオン性のアニオン界面活性剤としては、硫酸エステル型、リン酸エステル型、スルホン酸型等が挙げられ、カチオン界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩型等が挙げられる。また、両性界面活性剤として、アルキルベタイン型、アミドベタイン型、アミノオキサイド型等が挙げられる。さらに、非イオン性界面活性剤として、脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。

[0089] 第3水溶液は、第1水溶液と解繊されたカーボンナノチューブを含む第2水溶液とを混合して得ることができる。第3水溶液は、芳香族アミンが1.0質量%以上3.0質量%以下でカーボンナノチューブが0.11質量%以上1.3質量%以下に調整される。第3水溶液における芳香族アミンが1.0質量%未満であると架橋密度が十分でなく脱塩率が得られにくくなり、3.0質量%を超えると未反応の残留アミンが増え膜から溶出の懸念が高まるため、この範囲にすることが好ましい。また、第3水溶液におけるカーボンナノチューブが0.11質量%未満であるとポリアミド全体に三次元構造が形成されないため耐塩素性が得られにくくなり、1.3質量%を超えると支持膜から架橋芳香族ポリアミド膜の剥離を生じやすくなるため、この範囲にすることが好ましい。

[0090] B-2. 逆浸透複合膜を得る工程

逆浸透複合膜を得る工程は、上記のようにして得られた第3水溶液を多孔性支持体に接触させた後、多孔性支持体に付着した第3水溶液中の芳香族アミンを架橋反応させる。

[0091] 第3水溶液は、多孔性支持体に塗布し、含浸させることで接触させる。そ

ののち架橋剤を含む溶液を第3水溶液の上にさらに塗布し、加熱処理して両者の界面で重縮合反応を起こさせて架橋して逆浸透膜を形成する。こうして、上記「A. 逆浸透複合膜」で説明した逆浸透複合膜を作成できる。

[0092] 架橋剤としては、例えば、トリメシン酸クロライド、テレフタル酸クロライド、イソフタル酸クロライド、ビフェニルジカルボン酸クロライドなどの酸クロライド成分を含む有機溶媒溶液を用いることができる。

[0093] 逆浸透複合膜の用途は、逆浸透膜が優れた耐塩素性を有するので、例えば、海水、灌漑水脱塩の前処理、食品洗浄水滅菌処理工程、工業用水、家庭用水の前処理滅菌工程などがある。また、逆浸透複合膜の用途は、逆浸透膜が耐汚染性に優れるため、例えば、食品工業排水処理、産業プロセス排水処理、活性汚泥処理水のRO前処理などがある。

[0094] 本発明は、本願に記載の特徴や効果を有する範囲で一部の構成を省略したり、各実施形態や変形例を組み合わせたりしてもよい。

[0095] 本発明は、実施の形態で説明した構成と実質的に同一の構成（機能、方法および結果が同一の構成、あるいは目的および効果が同一の構成）を含む。また、本発明は、実施の形態で説明した構成の本質的でない部分を置き換えた構成を含む。また、本発明は、実施の形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成又は同一の目的を達成することができる構成を含む。また、本発明は、実施の形態で説明した構成に公知技術を付加した構成を含む。

実施例

[0096] 以下、本発明の実施例について述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0097] (1) 実施例1のサンプルの作製

(1-1) 多孔性支持体の作製

ポリスルホン13質量%のN,N-ジメチルホルムアミド溶液（以下「A液」）と、ポリスルホン20質量%のN,N-ジメチルホルムアミド溶液（以下「B液」）と、を各溶媒および溶質の混合物を攪拌しながら90℃で2時間加熱保持することで調製した。

[0098] 調製した各液はそれぞれ室温まで冷却し、別々の押出機に供給して高精度濾過した。その後、濾過した各液は二重スリットダイを介し、ポリエチレンテレフタレート繊維からなる長繊維不織布（糸径：1デシテックス、厚み：約 $90\mu\text{m}$ 、通気度： $1.3\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ ）上にA液を $110\mu\text{m}$ の厚みで、B液を $90\mu\text{m}$ の厚みで同時にキャストし、2.8秒後に純水中に浸漬して5分間洗浄することによって多孔性支持体を得た。

[0099] (1-2) 第3水溶液の作製

m-フェニレンジアミン10gに蒸留水478gを加え、マグネティックスターラーを用いて攪拌混合して得た第1水溶液488gと、解繊されたカーボンナノチューブを含む第2水溶液12gとを、マグネティックスターラーを用いて攪拌して混合し、m-フェニレンジアミンが2.0質量%でカーボンナノチューブが0.4質量%の第3水溶液500gを得た。

[0100] ここで、第2水溶液は、カーボンナノチューブを含む水溶液を流動しながら加圧し減圧することによってカーボンナノチューブを均一に混合する工程を経て作製する。具体的には、第2水溶液は、蒸留水10gに、純水に対して、2gの多層カーボンナノチューブ（ナノシル社製Nanocyl-7000、平均直径10nm（平均直径は、走査型電子顕微鏡の撮像を用いて200か所以上の測定値を算術平均した値））を手作業で攪拌（第1混合工程）した後、ロール直径が50mmの3本ロール（株式会社長瀬スクリーン印刷研究所製EXAKT M-50 I）（ロール温度25以上40℃以下）に投入して、3分以上10分間以下混練（第2混合工程）して得た。ロール間隔は0.001mm以上0.01mm未満、ロール速度比は $V1=1$ 、 $V2=1.8$ 、 $V3=3.3$ 、ロール速度 $V3$ は周速 $1.2\text{m}/\text{s}$ であった。

[0101] (1-3) 逆浸透複合膜の作製

400cm^2 多孔性支持体を、第3水溶液中に2分間浸漬した後、膜面が鉛直になるようにゆっくりと引き上げた。エアーノズルから窒素を吹き付け支持膜表面から余分な水溶液を取り除いた後、トリメシン酸クロリド0.1質

量%を含む25℃のn-ヘキサン溶液50mlを膜表面が完全に濡れるように塗布した。1分間静置した後、膜から余分な溶液を除去するために膜面を1分間鉛直に保持して液切りした。その後、45℃の水で2分間洗浄することで、実施例1の逆浸透膜複合膜を得た。

[0102] (1-4) カーボンナノチューブ含有量の測定

逆浸透膜内のカーボンナノチューブ含有量の測定には、SII EXSTAR 6000熱分析装置TG/DTA6200を用いた。アルミナパンに逆浸透複合膜をサンプリングし、昇温速度10°C/min、空気雰囲気下でポリアミドとカーボンナノチューブの熱分解開始温度の違いを利用し、カーボンナノチューブ含有量を評価した。実施例1の逆浸透膜には、カーボンナノチューブが15.5質量%含まれていた。

[0103] (2) 実施例2のサンプルの作製

上記(1-2)の第3水溶液の作製工程以外は実施例1と同様にして実施例2のサンプルを作製した。実施例2では、m-フェニレンジアミン10gに蒸留水481gを加え、マグネティックスターラーを用いて攪拌混合して得た第1水溶液491gと、解繊されたカーボンナノチューブを含む第2水溶液(第2水溶液は実施例1と同じ)9gとを、マグネティックスターラーを用いて攪拌混合し、m-フェニレンジアミンが2.0質量%でカーボンナノチューブが0.3質量%の第3水溶液500gを得た。

[0104] 上記(1-4)と同様に実施例2のサンプルの測定を行った。実施例2の逆浸透膜には、カーボンナノチューブが12.5質量%含まれていた。

[0105] (3) 実施例3のサンプルの作製

上記(1-2)の第3水溶液の作製工程以外は実施例1と同様にして実施例3のサンプルを作製した。実施例3では、m-フェニレンジアミン10gに蒸留水476.5gを加え、マグネティックスターラーを用いて攪拌混合して得た第1水溶液486.5gと、解繊されたカーボンナノチューブを含む第2水溶液(第2水溶液は実施例1と同じ)13.5gとを、マグネティックスターラーを用いて攪拌混合し、m-フェニレンジアミンが2.0質量

%でカーボンナノチューブが0.45質量%の第3水溶液500gを得た。

[0106] 上記(1-4)と同様に実施例3のサンプルの測定を行った。実施例3の逆浸透膜には、カーボンナノチューブが17.5質量%含まれていた。

[0107] (4) 実施例4のサンプルの作製

上記(1-2)の第3水溶液の作製工程以外は実施例1と同様にして実施例4のサンプルを作製した。実施例4では、m-フェニレンジアミン10gに蒸留水475gを加え、マグネティックスターラーを用いて攪拌混合して得た第1水溶液485gと、解繊されたカーボンナノチューブを含む第2水溶液(第2水溶液は実施例1と同じ)15gとを、マグネティックスターラーを用いて攪拌混合し、m-フェニレンジアミンが2.0質量%でカーボンナノチューブが0.5質量%の第3水溶液500gを得た。

[0108] 上記(1-4)と同様に実施例4のサンプルの測定を行った。実施例4の逆浸透膜には、カーボンナノチューブが20.0質量%含まれていた。

[0109] (5) 実施例5のサンプルの作製

上記(1-2)の第3水溶液の作製工程以外は実施例1と同様にして実施例5のサンプルを作製した。実施例5では、m-フェニレンジアミン10gに蒸留水486.7gを加え、マグネティックスターラーを用いて攪拌混合して得た第1水溶液496.7gと、解繊されたカーボンナノチューブを含む第2水溶液(第2水溶液は実施例1と同じ)3.3gとを、マグネティックスターラーを用いて攪拌混合し、m-フェニレンジアミンが2.0質量%でカーボンナノチューブが0.11質量%の第3水溶液500gを得た。

[0110] 上記(1-4)と同様に実施例5のサンプルの測定を行った。実施例5の逆浸透膜には、カーボンナノチューブが5.0質量%含まれていた。

[0111] (6) 実施例6のサンプルの作製

上記(1-2)の第3水溶液の作製工程以外は実施例1と同様にして実施例6のサンプルを作製した。実施例6では、m-フェニレンジアミン10gに蒸留水484gを加え、マグネティックスターラーを用いて攪拌混合して得た第1水溶液494gと、解繊されたカーボンナノチューブを含む第2水溶

液（第2水溶液は実施例1と同じ）6gとを、マグネティックスターラーを用いて攪拌混合し、m-フェニレンジアミンが2.0質量%でカーボンナノチューブが0.2質量%の第3水溶液500gを得た。

[0112] 上記（1-4）と同様に実施例6のサンプルの測定を行った。実施例6の逆浸透膜には、カーボンナノチューブが9.0質量%含まれていた。

[0113] （7）透過流束及びNaCl阻止率の測定

pH7、温度23℃、濃度2,000ppmのNaCl水溶液をクロスフローテストセル装置（TOSC Co., Ltd., SEPA CFII）を用いて操作圧力1.55で実施例1乃至6の逆浸透膜複合膜に供給し、4時間に渡ってろ過処理を行った。供給水およびろ過処理によって得られた透過水の電気伝導度を堀場社製電気伝導率計（ES-71）で測定し、実用塩分を得た。この実用塩分を換算して得られるNaCl濃度から、次の式によりNaCl阻止率（%）を求めた。

[0114] $\text{NaCl 阻止率 (\%)} = 100 \times \{1 - (\text{透過水中の NaCl 濃度} / \text{供給水中の NaCl 濃度})\}$ 。

[0115] また、24時間の上記ろ過処理により得られた透過水量を、膜面1平方メートルあたり、1日あたり、操作圧力1MPaあたりの透水量（立方メートル）に換算し、透過流束（ $\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ ）として求めた。

[0116] その結果を、表1及び図5のグラフに示した。図5において、横軸が透過流束（Permeate flux（ $\text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ ））であり、縦軸がNaCl阻止率（Rejection rate（%））である。

[0117] 比較例として、上記第3水溶液と同じポリアミド濃度（カーボンナノチューブを含まない）で製作したポリアミド単体の逆浸透複合膜（比較例1）と、市販品の東レ社製RO膜PMHA（製品名）と、非特許文献1、2の逆浸透複合膜と、を同じ条件で測定した値を表1及び図5に示した。図5において、白抜き丸で示した点が実施例1、星印で示した点が比較例1、白抜きひし形で示した点が非特許文献1（Kim et al.）、白抜き四角形で示した点が非特許文献2（Lee et al.）、三角で示した点が非特

許文献3（Z h a o e t a l . ）の測定値である。

[0118] [表1]

	CNT含有量 (wt%)	NaCl阻止率 (%)	透過流束 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ d MPa}$)
実施例1	15.5	99.8	1.4
実施例2	12.5	99.8	1.1
実施例3	17.5	99.8	1.25
実施例4	20.0	99.8	1.3
実施例5	5.0	99.8	0.9
実施例6	9.0	99.8	1.0
比較例1	0.0	99.8	0.7
非特許文献1		98.5	0.69
非特許文献2		95.7	0.82
非特許文献3		90.0	0.42

[0119] （8）耐塩素性

上記（7）で使用した実施例1乃至6、及び市販品の逆浸透複合膜を、 $\text{pH } 9 \pm 0.5$ 、温度 23°C 、濃度 200 ppm の次亜塩素酸ナトリウム水溶液中に24時間浸漬した後、透過流束及びNaCl阻止を上記（7）と同様に測定した。その測定結果を用いて、 $100 \times (\text{浸漬後の測定値}) / (\text{浸漬前の測定値})$ で計算し、NaCl阻止率と透過流束の変化を図6に示した。

[0120] 図6において、横軸が塩素濃度×浸漬時間（Active Chlorine Capacity ($\text{ppm} \cdot \text{h}$ ））であり、左縦軸がNaCl阻止率（測定値は実線）（Normalized Rejection）であり、右縦軸が透過流束（測定値は破線）（Normalized Flux）である。図6において、塗りつぶしたひし形で示した点が実施例1－4、塗りつぶした四角で示した点が実施例5、×で示した点が実施例6、塗りつぶした丸で示した点が比較例1、塗りつぶした三角で示した点が市販品である。各測定結果は、測定開始時点（ $0 \text{ ppm} \cdot \text{h}$ ）のNaCl阻止率及び透過流束が100%である。

[0121] 実施例1乃至4の逆浸透複合膜は、測定開始（ $0 \text{ ppm} \cdot \text{h}$ ）から24時間後の測定終了（ $4800 \text{ ppm} \cdot \text{h}$ ）まで透過流束もNaCl阻止率も変化がなく、したがって、透過流束の増加率が0%、NaCl阻止率の低下率

が0%のままであった。

[0122] また、上記（7）の結果から、実施例1の逆浸透複合膜は、市販品の逆浸透複合膜の透過流束には及ばないものの、非特許文献1～3の逆浸透複合膜よりも高い透過流束及びNaCl阻止率を有していた。非特許文献1～3の逆浸透複合膜は、カーボンナノチューブを解繊しておらず、カーボンナノチューブが凝集した微細な粒子の状態であるために、NaCl阻止率が低かったと考えられる。

[0123] また、上記（8）の結果から、実施例1乃至4の逆浸透複合膜は、耐塩素性に優れ、塩素を使用した洗浄後も洗浄前のNaCl阻止率及び透過流束を維持できた。実施例5，6の逆浸透複合膜は、比較例1及び市販品より耐塩素性に優れ、塩素を使用した洗浄後も洗浄前のNaCl阻止率から低下することを抑えると共に、透過流束の上昇を抑えることができた。

[0124] （9）電子顕微鏡観察

図7は、実施例1の逆浸透複合膜100の切断面の走査型電子顕微鏡による写真である。多孔性支持体102の表面を逆浸透膜104が覆っていた。逆浸透膜104の厚さは約100nmであった。図7に示すように、逆浸透膜104の中にはカーボンナノチューブ110の三次元構造が確認できた。具体的には、切断面においてカーボンナノチューブ110（カーボンナノチューブ110を覆った架橋芳香族ポリアミド層112を介して）が連続した網状の構造を有していた。また、実施例1の逆浸透膜の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、カーボンナノチューブの凝集塊は見当たらなかった。

[0125] 図8は、実施例1の逆浸透複合膜100のカーボンナノチューブ110の透過型電子顕微鏡による写真である。カーボンナノチューブ110は図の左右方向に延び、カーボンナノチューブ110の周囲（上下）に架橋芳香族ポリアミド層112が形成されていた。架橋芳香族ポリアミド層112を電子線回折分析した写真を白枠で囲った部分に示した。架橋芳香族ポリアミド層112は、分子配向していた。架橋芳香族ポリアミド層112は、カーボン

ナノチューブ 1 1 0 の π 電子と架橋芳香族ポリアミドの π 電子間の $\pi - \pi$ 相互作用に起因して分子配向すると考えられる。また、図 8 によれば、三次元構造を形成したカーボンナノチューブ 1 1 0 の表面は約 5 nm の厚さの架橋芳香族ポリアミド層 1 1 2 に覆われていた。

[0126] また、比較のため、カーボンナノチューブを含まない逆浸透膜である比較例 1 における架橋芳香族ポリアミドの透過型電子顕微鏡写真を図 9 に示す。白枠で囲った部分は、電子線回折分析結果であり、架橋芳香族ポリアミドは分子配向していなかった。

[0127] 実施例 1 のサンプルについて、カーボンナノチューブの最近接距離を測定し、図 3 に示す。実施例 1 の逆浸透複合膜の表面に沿ってクライオミクロトーム法により切断して逆浸透膜の表面を平滑面とした薄膜状の試験片を切り出し、この試験片の平滑面（逆浸透膜）を走査型電子顕微鏡で観察した。走査型電子顕微鏡像中のカーボンナノチューブの 1 本 1 本に複数の観測点（繊維の中心軸付近に沿った点）を取り、隣接するカーボンナノチューブの観測点における最も近接する位置にある観測点の間の距離を最近接距離として測定した。図 3 は、この測定結果を、横軸を最近接距離（nm）、縦軸を測定点数（頻度）として塗りつぶした三角印でプロットしたグラフである。試験片における測定面積は 4 4 1 平方マイクロメートル、測定点数は 2 0, 0 0 0 であった。

[0128] 図 3 に示すように、最近接距離の頻度を示すグラフは、逆浸透膜の膜厚（1 0 0 nm）の範囲内でピーク（6 0 nm 付近）を有し、そのピークの半値幅（6 0 nm）が逆浸透膜の厚さ（1 0 0 nm）以下であり、正規分布を示した。

[0129] （1 0）比較例 2 のサンプル作製と観察

比較例 2 では、カーボンナノチューブ 2. 0 g に蒸留水 4 7 7. 6 g、界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム 0. 4 g を加え、マグネティックスターラーを用いて 3 0 分間混合攪拌した。この溶液を超音波処理浴で 6 時間超音波処理を行って第 2 水溶液を得た。超音波処理後の第 2 水溶液に、m -

フェニレンジアミン 10 g を加え、マグネティックスターラーを用いて攪拌混合し、 m -フェニレンジアミンが 2.0 質量%、カーボンナノチューブが 0.4 質量%、界面活性剤 0.08 質量%の第 3 水溶液 500 g を得た。第 3 水溶液の作製工程以外は実施例 1 と同様にして比較例 2 の逆浸透複合膜のサンプルを作製した。

[0130] 比較例 2 のサンプルを用いて上記 (7) と同様にして透過流束及び NaCl 阻止率の測定を行った。比較例 2 のサンプルは、透過流束が $8.3 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 、NaCl 阻止率は 25% であった。

[0131] 図 10 は比較例 2 のサンプル (200 mm × 200 mm) の全体を撮影した写真であり、図 11 は図 10 の一部を拡大した写真である。図 11 における多数の小さな黒点がカーボンナノチューブの凝集塊であり、目視でも確認できた。

[0132] 比較例 2 のサンプルについて、実施例 1 と同様にカーボンナノチューブの最近接距離を測定し、図 3 に塗りつぶした丸印でプロットしたグラフを作成した。図 3 に示すように、実施例 1 と比較例 2 は同じ量のカーボンナノチューブを含有しているにもかかわらず逆浸透膜の膜厚の範囲内では正規分布を示すピークが得られなかった。凝集塊の内部のカーボンナノチューブについては最近接距離を測定しなかった。

[0133] 比較例 2 の逆浸透複合膜は、カーボンナノチューブの凝集塊の部分が NaCl を阻止することなく水溶液を通すため、透過流速が高くなり、NaCl 阻止率が低下したと考えられる。凝集塊の部分にはほとんど架橋ポリアミドの膜が形成されていないと考えられる。カーボンナノチューブが解繊されていなければ逆浸透膜として機能し得ないことがわかった。

[0134] (11) 耐汚染性

実施例 1、比較例 1 及び市販品の逆浸透複合膜を、濃度 200 ppm のウシ血清アルブミンを含む水溶液に 96 時間接触したときの透過流束を測定した。図 12 では、測定開始時点 (0 h) の透過流束を 100% として経過時間における変化率を示した。

[0135] 図12において、塗りつぶしたひし形で示した点が実施例1、塗りつぶした三角で示した点が比較例1、塗りつぶした四角で示した点が市販品の透過流束の変化率の測定値である。

[0136] 実施例1の逆浸透複合膜は、20時間を超えたあたりから透過流束の変化が小さくなり、40時間を超えたあたりからほぼ横ばいであり、72時間後の透過流束の変化率が35%未満であり、耐汚染性に優れていた。

符号の説明

[0137] 100…逆浸透複合膜、102…多孔性支持体、104…逆浸透膜、110…カーボンナノチューブ、112…架橋芳香族ポリアミド層、120…架橋芳香族ポリアミド

請求の範囲

- [請求項1] 多孔性支持体上に、架橋ポリアミドとカーボンナノチューブとを含む逆浸透膜を設けた逆浸透複合膜であって、
- 前記逆浸透膜は、架橋ポリアミド中に解繊されたカーボンナノチューブを含み、
- 前記逆浸透膜におけるカーボンナノチューブの最近接距離の分布が前記逆浸透膜の厚さの範囲内でピークを有し、前記ピークの半値幅が前記逆浸透膜の厚さ以下である、逆浸透複合膜。
- [請求項2] 請求項1において、
- 前記解繊されたカーボンナノチューブが架橋ポリアミドを介して連続する三次元構造を形成する、逆浸透複合膜。
- [請求項3] 請求項1または2において、
- 前記架橋ポリアミドは、架橋芳香族ポリアミドであって、
- 前記逆浸透膜は、カーボンナノチューブを覆う分子配向した架橋芳香族ポリアミドを含む、逆浸透複合膜。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項において、
- 前記逆浸透膜は、カーボンナノチューブの含有量が5質量%以上30質量%以下である、逆浸透複合膜。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項において、
- 前記分布が正規分布である、逆浸透複合膜。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項において、
- 前記カーボンナノチューブの平均直径が、5nm以上30nm以下である、逆浸透複合膜。
- [請求項7] 請求項3において、
- 分子配向した前記架橋芳香族ポリアミドは、前記カーボンナノチューブの表面に層を形成し、前記層の厚みが、1nm以上50nm以下である、逆浸透複合膜。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項において、

前記逆浸透複合膜は、

pH 7、温度 23℃、濃度 2,000 ppm の NaCl 水溶液を操作圧力 1.55 MPa で供給したときの透過流束が $0.8 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以上で、NaCl 阻止率が 95% 以上であり、
pH 9 ± 0.5 、温度 23℃、濃度 200 ppm の次亜塩素酸ナトリウム水溶液中に 24 時間浸漬した後の NaCl 阻止率の低下率が 10% 未満である、逆浸透複合膜。

[請求項9] 請求項 1～8 のいずれか 1 項において、

濃度 200 ppm のウシ血清アルブミンを含む水溶液に 72 時間接触後の透過流束の低下率が 35% 未満である、逆浸透複合膜。

[請求項10] カーボンナノチューブ、水およびアミン成分を含む混合液を多孔性支持体に接触させた後、前記多孔性支持体に付着した前記混合液中のアミン成分を架橋反応させることによって逆浸透複合膜を製造する方法において、

前記カーボンナノチューブを含む水溶液を流動させながら加圧して圧縮した後、圧力を解放または減圧して当該水溶液を元の体積に還元させることによって前記カーボンナノチューブを混合する工程を経て前記混合液を作製する、逆浸透複合膜の製造方法。

[請求項11] 請求項 10 において、

前記混合液が、アミン成分が 1.0 質量% 以上 3.0 質量% 以下で、カーボンナノチューブが 0.11 質量% 以上 1.3 質量% 以下である、逆浸透複合膜の製造方法。

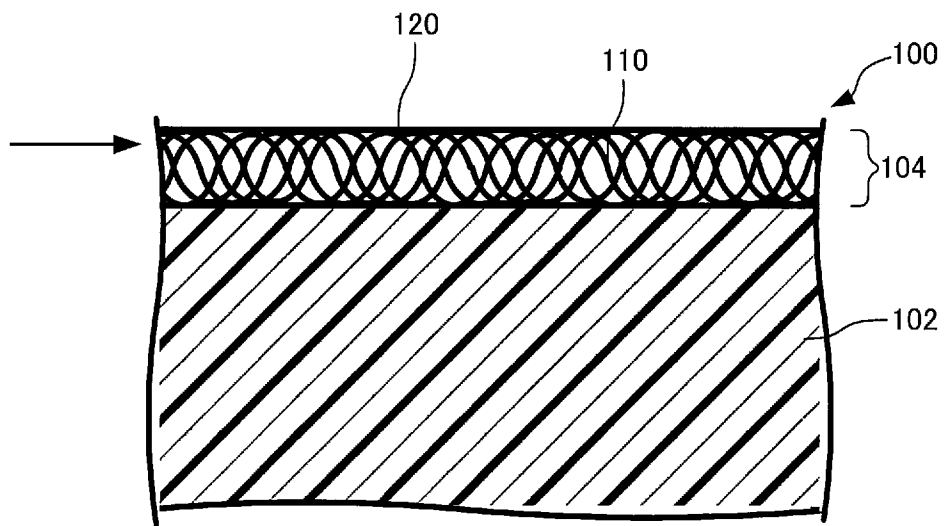
[請求項12] 請求項 10 または 11 において、

前記アミン成分は、芳香族アミンである、逆浸透複合膜の製造方法。

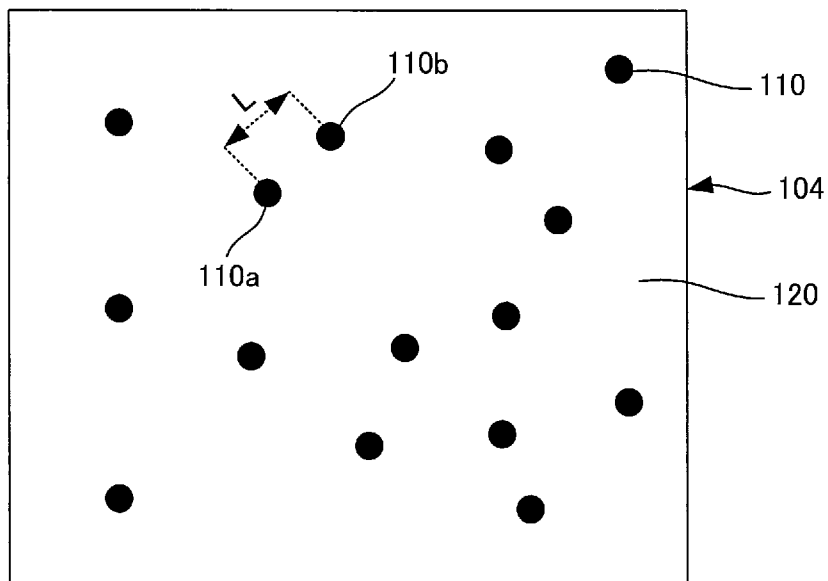
[請求項13] 請求項 10～12 のいずれか 1 項において、

前記カーボンナノチューブを含む水溶液は、界面活性剤をさらに含む、逆浸透複合膜の製造方法。

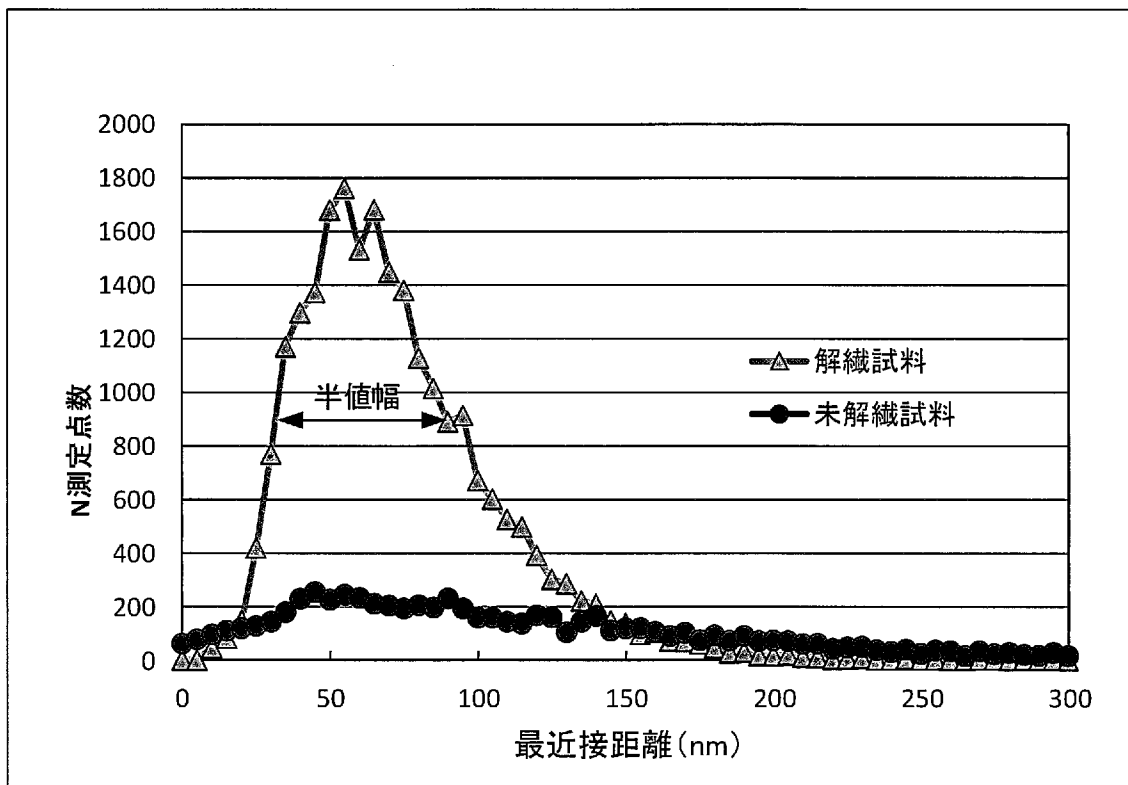
[図1]



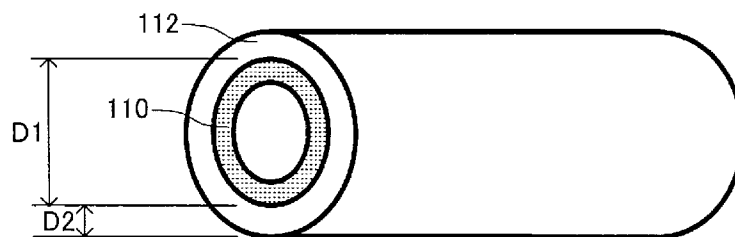
[図2]



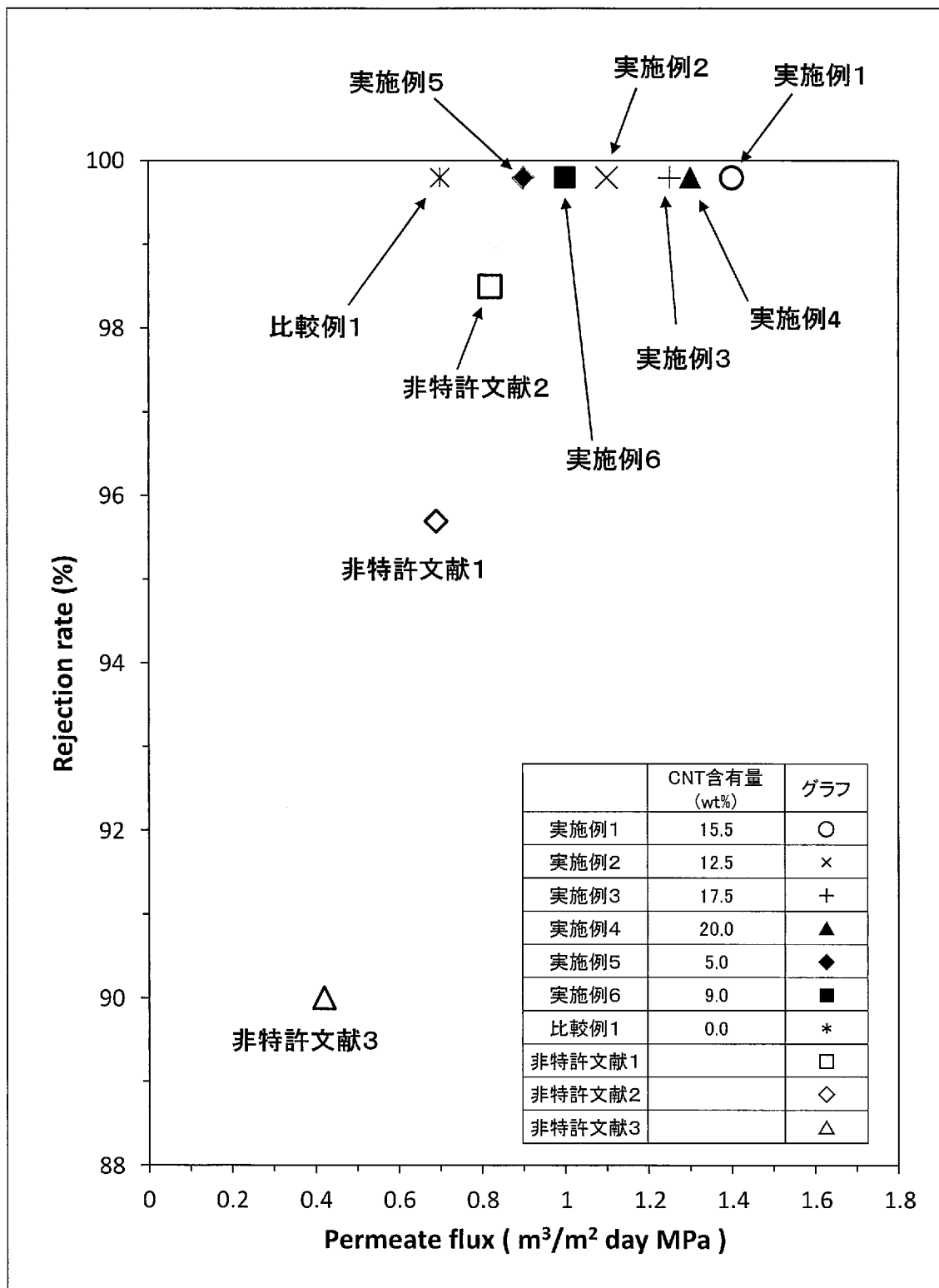
[図3]



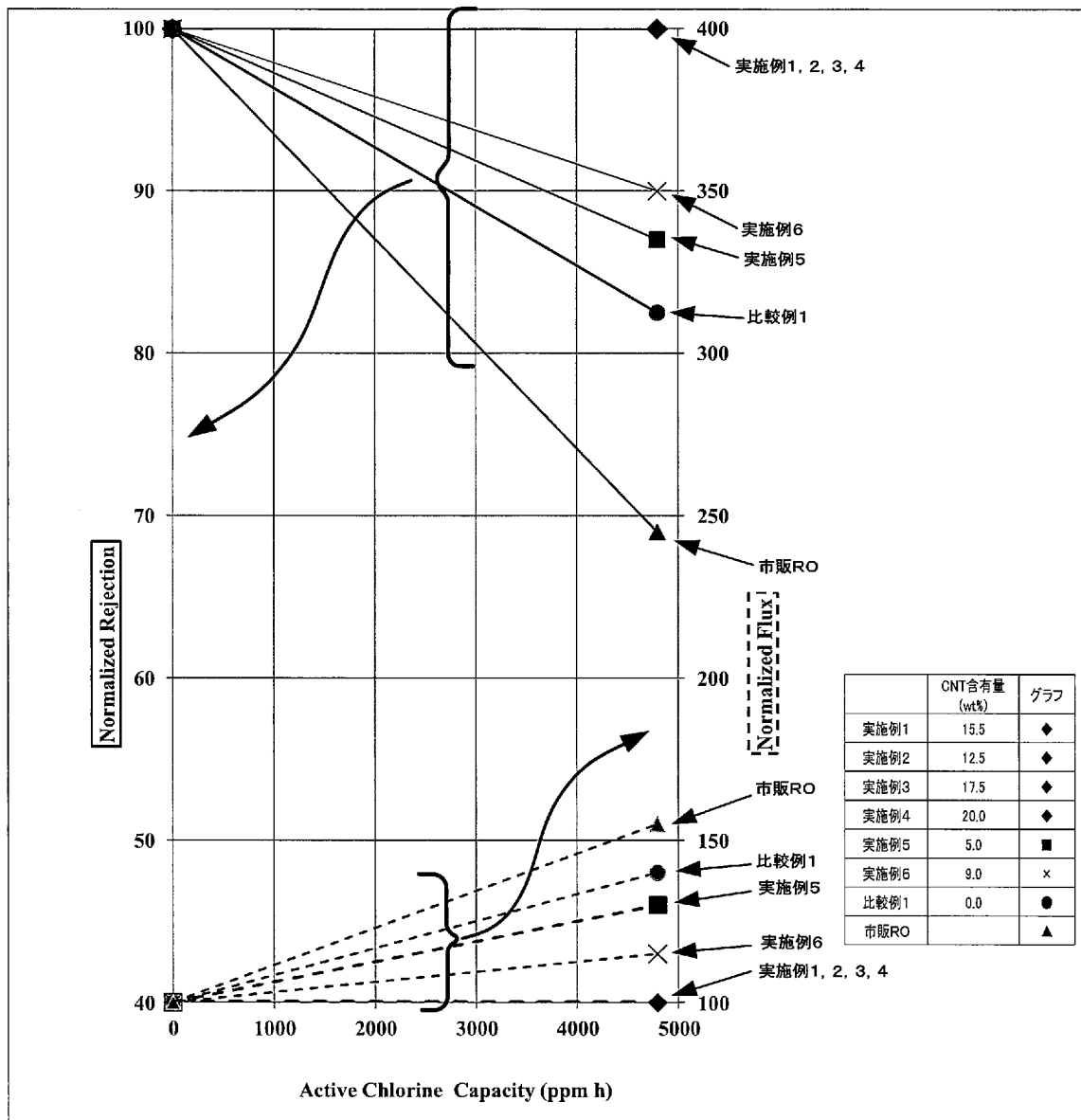
[図4]



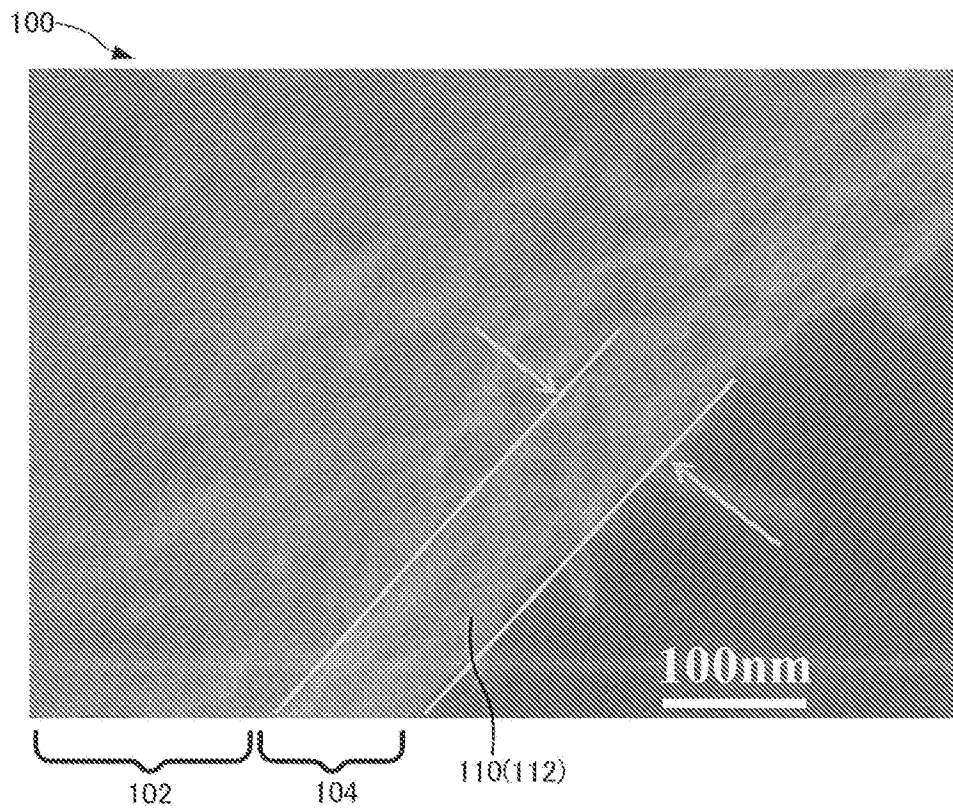
[図5]



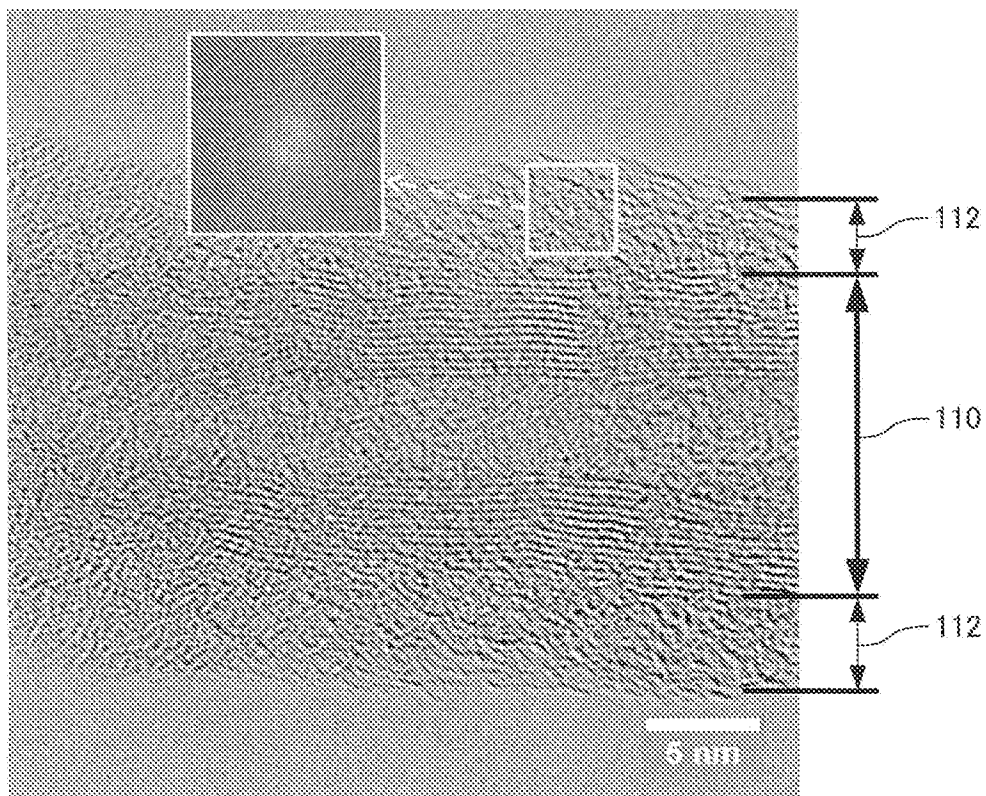
[図6]



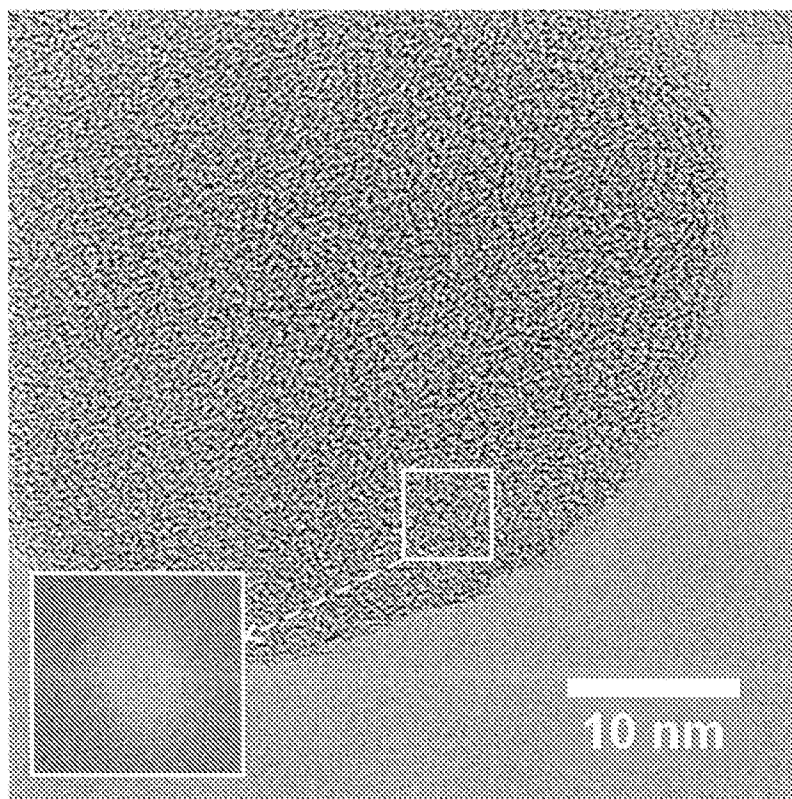
[図7]



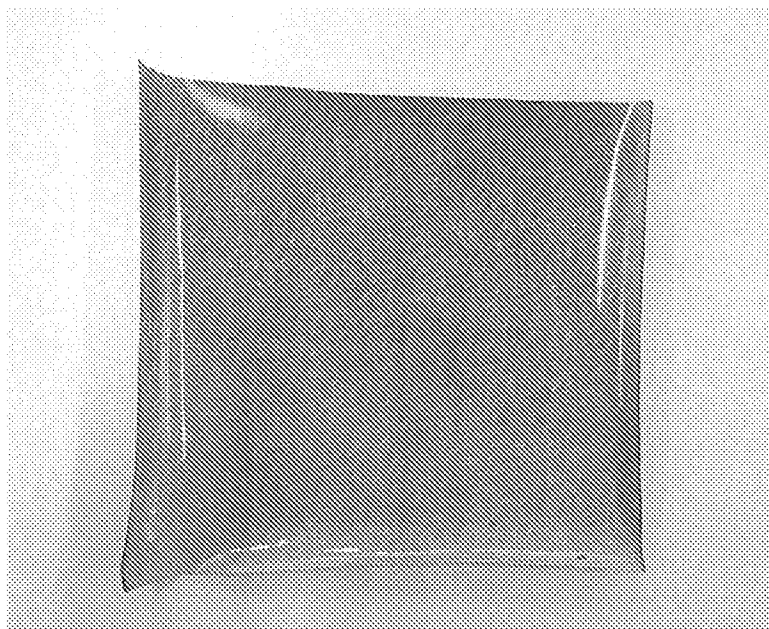
[図8]



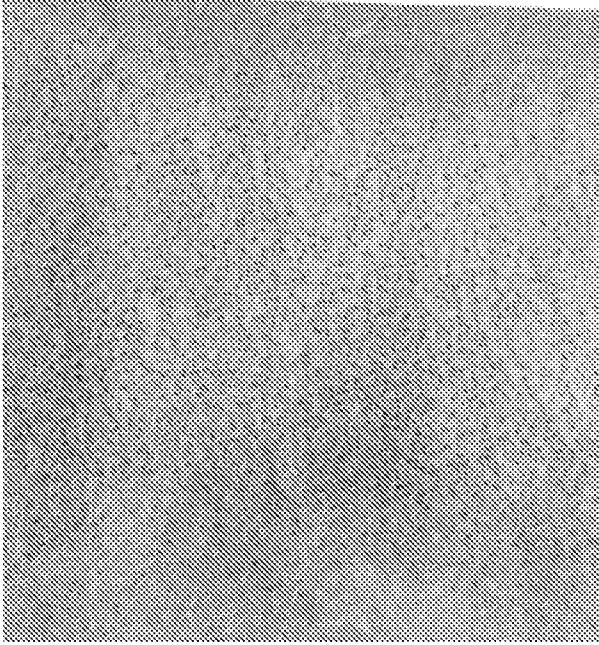
[図9]



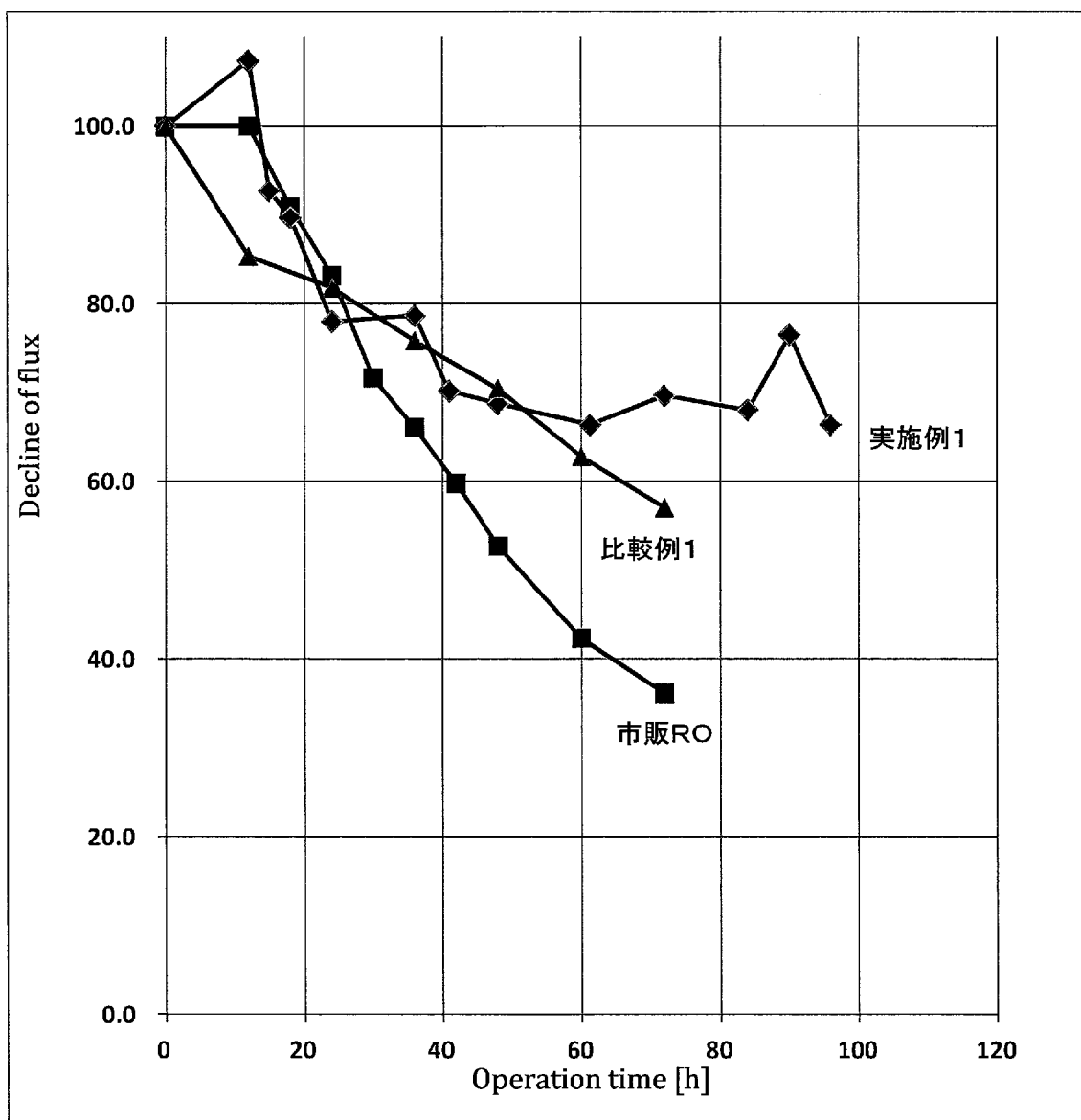
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D71/56(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/02(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)

B01D71/56, B01D69/12, B01D71/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2014-500131 A (General Electric Co.), 09 January 2014 (09.01.2014), claims; paragraphs [0031], [0032]; examples & WO 2012/047359 A1 claims; paragraphs [0030], [0031]; examples & US 2012/0080381 A1 & US 2012/0080380 A1 & EP 2621614 A1	1-9 10-13
X A	JP 2011-526834 A (Nanoasis Technologies, Inc.), 20 October 2011 (20.10.2011), claims; paragraphs [0036] to [0038]; examples & WO 2010/002805 A1 claims; paragraphs [0036] to [0038]; examples & US 2009/0321355 A1 & US 2010/0025330 A1 & EP 2303440 A1	1-5 6-13

☐ 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 June 2016 (13.06.16)

Date of mailing of the international search report
21 June 2016 (21.06.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01D71/56(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/02(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. B01D71/56, B01D69/12, B01D71/02

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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	JP 2014-500131 A（ゼネラル・エレクトリック・カンパニー） 2014.01.09, 特許請求の範囲, [0031], [0032], 実施例	1-9
A	& WO 2012/047359 A1, 特許請求の範囲, [0030], [0031], 実施例 & US 2012/0080381 A1 & US 2012/0080380 A1 & EP 2621614 A1	10-13
X	JP 2011-526834 A（ナノエイシス テクノロジーズ, インコーポレ イティド）2011.10.20, 特許請求の範囲, [0036]-[0038], 実施例	1-5
A	& WO 2010/002805 A1, 特許請求の範囲, [0036]-[0038], 実施例 & US 2009/0321355 A1 & US 2010/0025330 A1 & EP 2303440 A1	6-13

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

13.06.2016

国際調査報告の発送日

21.06.2016

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）

岩下 直人

4D

9841

電話番号 03-3581-1101 内線 3421