

(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
2017年2月2日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/017994 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 65/06 (2006.01) C11D 3/28 (2006.01)
B01D 71/56 (2006.01) C11D 3/32 (2006.01)
C11D 1/22 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059149
 - (22) 国際出願日: 2016年3月23日(23.03.2016)
 - (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 2015-147779 2015年7月27日(27.07.2015) JP
 - (71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 石井 一輝(ISHII, Kazuki); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 川勝 孝博(KAWAKATSU, Takahiro); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 重野 剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号 日伸ビル9階 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: REVERSE OSMOSIS MEMBRANE CLEANING AGENT, CLEANING LIQUID, AND CLEANING METHOD

(54) 発明の名称: 逆浸透膜用洗浄剤、洗浄液、および洗浄方法

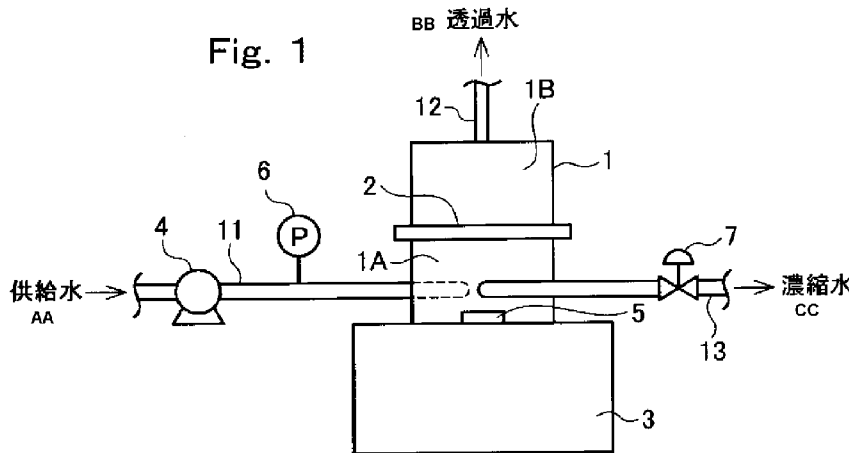


FIG. 1:
AA Supply water
BB Permeated water
CC Concentrated water

(57) Abstract: This reverse osmosis (RO) membrane cleaning agent, which effectively removes contaminants that cannot be sufficiently removed by conventional cleaning agents when an RO membrane used to treat water, in particular an aromatic polyamide-based RO membrane, becomes contaminated, and the performance thereof in terms of the permeation flux, differential pressure, salt rejection rate, and the like is reduced, includes an aliphatic amide and/or an aromatic amide. Also provided is a method in which the cleaning agent or a cleaning liquid is used to clean a RO membrane. The aliphatic amide and/or the aromatic amide, and in particular a water-soluble aliphatic amide and/or an aromatic amide having a comparatively low molecular weight exhibit/exhibits an excellent cleaning effect with respect to contaminants adhered to an aromatic polyamide-based RO membrane.

(57) 要約: 水処理に使用されたRO膜、特に芳香族ポリアミド系RO膜が汚染して透過流速や差圧、脱

塩率などの性能が低下した際に、従来の洗浄剤では十分に除去することができない汚染物質を効果的に除去するRO膜用洗浄剤は、脂肪族アミド及び/又は芳香族アミドを含む。この洗浄剤又は洗浄液を用いてRO膜を洗浄する方法。脂肪族アミド及び/又は芳香族アミド、特に水溶性で比較的分子量の小さい脂肪族アミド及び/又は芳香族アミドは、芳香族ポリアミド系RO膜に付着した汚染物質に対して高い洗浄効果を与える。

WO 2017/017994 A1

明 細 書

発明の名称：逆浸透膜用洗浄剤、洗浄液、および洗浄方法

技術分野

[0001] 本発明は、水処理分野で使用された逆浸透（RO）膜、特に芳香族ポリアミド系RO膜が汚染して、透過流束や差圧、脱塩率などの性能が低下した際に、その性能を効果的に回復させるRO膜用洗浄剤及び洗浄剤と、これを用いたRO膜の洗浄方法に関する。

背景技術

[0002] 全世界的な水供給量不足の対策として、RO膜システムを用いた海水、かん水の淡水化や排水回収が行われている。RO膜システムにおいて、RO膜は無機物や有機物などの種々の汚染物質により汚染される。RO膜の汚染による脱塩率、差圧、透過流束といった性能低下が問題となっている。汚染したRO膜の性能を効果的に回復させる洗浄技術の開発が望まれている。

[0003] 水処理用RO膜としては、低圧運転が可能で、脱塩性能に優れる芳香族ポリアミド系のRO膜が広く使われるようになってきている。芳香族ポリアミド系RO膜は、塩素に対する耐性が低いため、酢酸セルロース系のRO膜のように、運転条件下で塩素と接触させる処理を行うことができず、微生物や有機物による汚染が酢酸セルロース系のRO膜よりも起こりやすいという課題がある。アルカリに対する耐性は、芳香族ポリアミド系RO膜の方が酢酸セルロース系RO膜よりも高く、pH10以上のアルカリ条件での洗浄を行うことが可能である。

[0004] 耐アルカリ性の芳香族ポリアミドRO膜に対して、従来から知られている微生物や有機物などの膜汚染物質に有効な洗浄剤として、以下のものがある（非特許文献1）。

- ・ アルカリ剤（水酸化ナトリウムなど）
- ・ 界面活性剤（ラウリル硫酸ナトリウムなど）
- ・ キレート剤（EDTAなど）

- [0005] RO膜の汚染が激しいと、上記のような薬剤では十分に洗浄を行えない場合がある。
- [0006] 例えば、排水回収系や海水淡水化設備における無機物や有機物を多く含む原水の処理にRO膜を用いた場合、RO膜に無機物および有機物を含む汚染物質が付着する。このような付着物の場合、上記洗浄薬剤を用いても洗浄効果が不十分な場合がある。特に、高分子のポリアルキレングリコール、ノニオン系界面活性剤、糖類や蛋白質を含む給水をRO膜で処理すると、これらのTOC成分が膜に付着し、膜の性能が徐々に低下していく。上記従来の洗浄薬剤でこのRO膜の性能を回復させることは極めて困難である。
- [0007] 次亜塩素酸ナトリウムは、微生物や有機物に対して強力な薬剤であるが、芳香族ポリアミド系RO膜は、塩素に対する耐性が低いため、次亜塩素酸ナトリウムは芳香族ポリアミド系RO膜の洗浄には使用されていない。塩素系殺菌剤を用いる場合には、還元剤を用いて遊離塩素を還元した後にRO膜に供給することが知られている（特許文献1）。
- [0008] RO膜用の洗浄剤成分として、エタノールやエチレングリコールモノメチルエーテル等の有機溶媒を用いる事例はいくつか挙げられる。例えば、特許文献2には、エタノールやメタノールなどといった親水性有機溶媒と界面活性剤を組み合わせた洗浄方法が記載されている。エタノールやメタノールは引火点が低く、実用的ではない。
- [0009] 特許文献3には、エチレングリコールのアルキルエーテル類を用いた洗浄剤が記載されている。エチレングリコールのアルキルエーテル類は親水基と疎水基を有し、一価アルコールに近い構造を有するため、有害性が高い。エチレングリコールのアルキルエーテル類は刺激臭が強いため、PRT R（環境汚染排出移動登録）法にも指定されており、作業環境評価値も5 mg/L以下と、使用濃度を高くできない。
- [0010] 特許文献4には、ポリオールを洗浄剤とする際に、有機溶媒として一価アルコール、エーテル、ケトンおよびアミドを併用することができる旨記載されている。特許文献4では、具体的な例としてホルムアミドしか言及してお

らず、またその剤の併用及び単独使用による具体的な洗浄効果については何ら言及されていない。さらに、特許文献4は、ポリオール溶媒としての記述にすぎず、アルカリ条件で使用することについても何ら言及されていない。

[0011] 特許文献5には、酸及び腐食抑制剤と、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド基及び／又はウレア基を含有する化合物を含む水処理用殺菌剤が記載されている。特許文献6には、酸、腐食抑制剤、およびアスパラギン等の分子内にアミノ基を有する有機酸を含む水処理用殺菌剤が記載されている。特許文献5，6は、いずれも殺菌剤であり、膜の洗浄を目的としたものではない。アミドや有機酸は酸や腐食抑制剤の安定剤として用いられているものであり、これらの成分自体の洗浄効果については何ら記載されていない。

[0012] 特許文献1：特開平9-57067号公報

特許文献2：特開昭58-8502号公報

特許文献3：特開昭55-51406号公報

特許文献4：国際公開WO2004/076040号パンフレット

特許文献5：特開2004-244345号公報

特許文献6：特開2004-82021号公報

[0013] 非特許文献1：「膜の劣化とファウリング対策 膜汚染防止・洗浄法からトラブルシューティングまで」（NTS発行）p142 2008

発明の概要

[0014] 本発明は、水処理に使用されたRO膜、特に芳香族ポリアミド系RO膜が汚染して透過流束や差圧、脱塩率などの性能が低下した際に、従来の洗浄剤では十分に除去することができない汚染物質を効果的に除去することができるRO膜用洗浄剤及び洗浄液と、これを用いたRO膜の洗浄方法を提供することを課題とする。

[0015] 本発明者らは、様々な汚染RO膜を入手・作成し、有効な洗浄剤成分について鋭意検討した結果、脂肪族アミド及び／又は芳香族アミド、特に水溶性で比較的分子量の小さい脂肪族アミド及び／又は芳香族アミドが、芳香族ポ

- [0024] [6] [1] ないし [5] のいずれかにおいて、アルカリ条件下で使用されることを特徴とする逆浸透膜用洗浄剤。
- [0025] [7] [1] ないし [6] のいずれかにおいて、更に N 含有飽和複素環を有する化合物を含むことを特徴とする逆浸透膜用洗浄剤。
- [0026] [8] [1] ないし [7] のいずれかにおいて、更にアニオン系界面活性剤を含むことを特徴とする逆浸透膜用洗浄剤。
- [0027] [9] [1] ないし [8] のいずれかにおいて、更に分散剤を含むことを特徴とする逆浸透膜用洗浄剤。
- [0028] [10] [1] ないし [9] のいずれかに記載の逆浸透膜用洗浄剤を含む逆浸透膜用洗浄液。
- [0029] [11] [10] において、pH 8 以上のアルカリ性であることを特徴とする逆浸透膜用洗浄液。
- [0030] [12] [1] ないし [9] のいずれかに記載の逆浸透膜用洗浄剤、あるいは [10] 又は [11] に記載の逆浸透膜用洗浄液を用いることを特徴とする逆浸透膜の洗浄方法。
- [0031] [13] [12] において、前記逆浸透膜が芳香族ポリアミド系逆浸透膜であることを特徴とする逆浸透膜の洗浄方法。
- [0032] [14] [12] 又は [13] において、前記逆浸透膜が海水淡水化あるいは排水処理に使用されたものであることを特徴とする逆浸透膜の洗浄方法。

発明の効果

- [0033] 本発明によれば、水処理に使用された RO 膜、特に芳香族ポリアミド系 RO 膜が汚染して透過流束や差圧、脱塩率などの性能が低下した際に、従来の洗浄剤では十分に除去することができない汚染物質を効果的に除去することができる。

図面の簡単な説明

- [0034] [図1]実施例で用いた平膜試験装置の構成を示す模式図である。
[図2]図1の平膜試験装置の密閉容器の構造を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0035] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0036] [作用機構]

本発明による作用機構の詳細は明らかではないが、以下の通り考えられる。

洗浄時のアルカリ条件における剥離効果、加水分解効果に加えて、脂肪族アミド及び／又は芳香族アミド（以下「アミド化合物」と称す場合がある。）の汚染物質への浸透・剥離効果、更にはアニオン系界面活性剤を併用した場合のアニオン系界面活性剤による汚染物質への浸透・剥離効果、分散剤を併用した場合の分散剤による無機物の分散・キレート効果、N含有飽和複素環を有する化合物（以下「N含有飽和複素環化合物」と称す場合がある。）を併用した場合のN含有飽和複素環化合物の汚染物質への浸透・親水化効果を付与すること、特にアミド化合物とアニオン系界面活性剤を併用した場合の浸透・剥離効果の向上効果により、これらが相乗的に作用してアルカリ洗浄効果を向上させることができる。

[0037] アミド化合物の浸透・剥離効果に対する作用機構は明らかでないが、アミド化合物のアミド結合部位が、RO膜のポリアミド結合、特に芳香族ポリアミドのアミド結合と類似構造を持つことから、膜表面と汚染物質の間に浸透し、汚染物質に対して膜表面と同様、親和性を有するため、それが汚染物質の剥離を促すと考えられる。

[0038] [RO膜]

本発明において、洗浄対象となるRO膜は、芳香族ポリアミド系RO膜等のポリアミド系RO膜であってもよく、酢酸セルロース系RO膜であってもよい。本発明は、特に、芳香族ポリアミド系RO膜の洗浄に有効である。本発明は、海水淡水化あるいは排水処理に使用され、様々な汚染物質で汚染されているために、従来の洗浄剤では十分な洗浄効果を得ることができないRO膜に特に有効である。

[0039] [RO膜用洗浄剤]

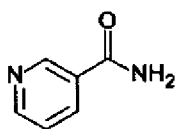
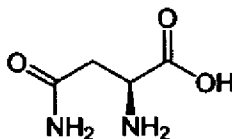
く、具体的には、ピリジル基、イミダゾリル基、インドリル基、チアゾリル基、トリアジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基等が挙げられる。芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、インデニル基等の芳香族炭化水素基が挙げられる。N含有複素環基や芳香族基は、置換基としてカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) やアミノ基 ($-\text{NH}_2$)、アミノカルボニル基 ($-\text{CONH}_2$)、ヒドロキシ基 ($-\text{OH}$)、アルキル基 ($-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) 等を有していてもよい。

[0046] $R_{1,2}$ のアルキル基が有していてもよい置換基としては、カルボキシル基 ($-\text{COOH}$)、アミノ基 ($-\text{NH}_2$)、ヒドロキシ基 ($-\text{OH}$) 等が挙げられる。

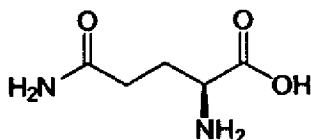
[0047] アミド化合物としては、具体的には以下のようなものが挙げられる。

[0048]

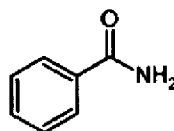
[化3]

ニコチンアミド (ビタミンB₃)

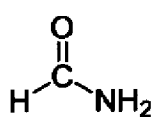
L-アスパラギン



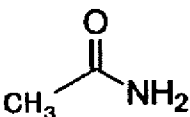
L-グルタミン



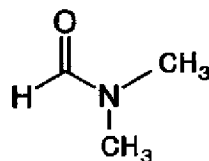
ベンズアミド



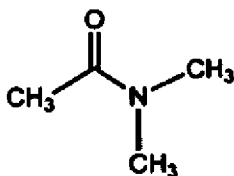
ホルムアミド



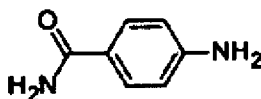
アセトアミド



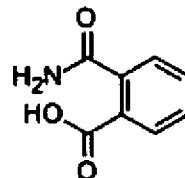
N,N-ジメチルホルムアミド



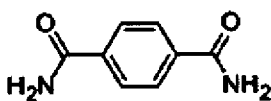
N,N-ジメチルアセトアミド



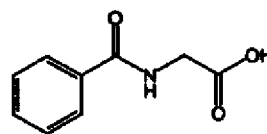
p-アミノベンズアミド



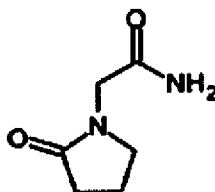
フタルアミド酸



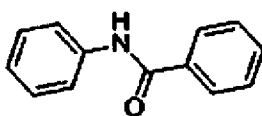
テレフタルアミド



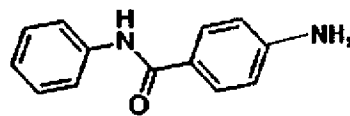
馬尿酸



ピラセタム



ベンズアニリド



p-アミノベンズアニリド

[0049] これらのアミド化合物のうち、特に、脂肪族アミドとしては、アスパラギン、グルタミン、ホルムアミド、アセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドが好ましい。芳香族アミドとしては、

ニコチンアミド、ベンズアミド、アミノベンズアミド、フタルアミド、馬尿酸が好ましい。

[0050] アミド化合物は、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。

[0051] <その他の成分>

本発明のRO膜用洗浄剤には、アミド化合物以外に、RO膜の洗浄に必要なアルカリ剤や洗浄薬剤、溶媒が含有されていてもよい。

[0052] 本発明のRO膜用洗浄剤に用いるアルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物を用いることができる。

[0053] 洗浄薬剤としては、界面活性剤、分散剤などを挙げることができる。

[0054] 界面活性剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ドデシル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩等のアニオン系界面活性剤、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどのポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルのようなノニオン系界面活性剤などを挙げることができる。

[0055] これらのうち、特に分散効果の面でアニオン系界面活性剤が好ましい。

[0056] 分散剤としては、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、グリコールエーテルジアミン四酢酸(EGTA)、ポリリン酸、ホスホノブタントリカルボン酸(PBTC)、ホスホン酸、ポリマレイン酸、クエン酸、シュウ酸、グルコン酸およびそれらの塩などのキレート剤が挙げられる。

[0057] これらはいずれも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。

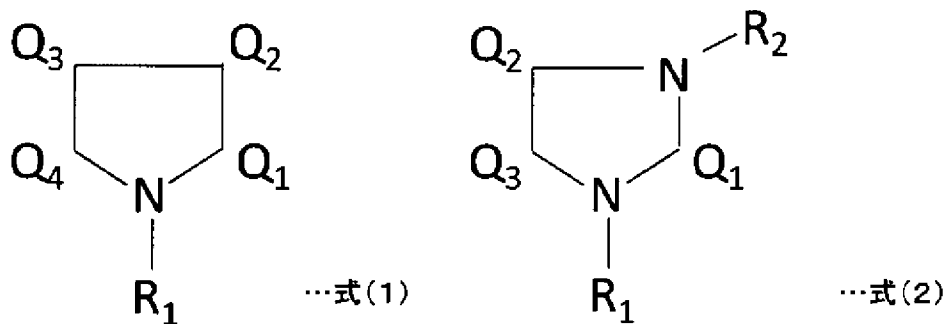
[0058] 本発明の逆浸透膜用洗浄剤は、更にN含有飽和複素環化合物を含有してもよい。

[0059] N含有飽和複素環化合物が有するN含有飽和複素環としては、環の構成原子として窒素原子を有する飽和の複素環であればよく、特に制限はない。N含有飽和複素環としては、好ましくは5員環又は6員環、より好ましくは5員環である。N含有飽和複素環としては、例えば、ピロリジン環、ピロリド

ン環、イミダゾリジン環、イミダゾリジノン環などの5員環、ピペリジン環、ピペラジン環等の6員環等が挙げられる。

[0060] N含有飽和複素環化合物としては、特にその洗浄効果の面から、下記式(1)で表されるピロリジン及びその誘導体、下記式(2)で表されるイミダゾリジン及びその誘導体が好ましい。式(1)はピロリジン環とピロリドン環を包含する。式(2)はイミダゾリジン環とイミダゾリジノン環を包含する。

[0061] [化4]



[0062] 式(1)中、 R_1 、 R_2 は各々独立に水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1~4の炭化水素基を表す。 $Q_1 \sim Q_4$ は各々独立に2個の水素原子、酸素原子、水素原子と任意の置換基、或いは2個の任意の置換基を表す。

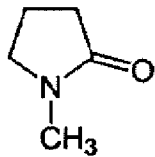
[0063] 「置換基」とは水素原子以外の官能基又は原子であり、ハロゲン原子も置換基に含まれる。

[0064] 式(1)、(2)において、 R_1 、 R_2 の炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。アルキル基としては、メチル基($-\text{CH}_3$)、エチル基($-\text{CH}_2\text{CH}_3$)等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基($-\text{CH}=\text{CH}_2$)等が挙げられる。これらの炭化水素基が有していてもよい置換基としては、アミノカルボニル基、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。例えば、メチル基にアミノカルボニル基が置換した基として、アミノカルボニルメチル基($-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$)等が挙げられる。

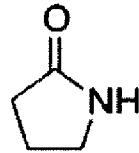
[0065] $Q_1 \sim Q_4$ の任意の置換基としては、カルボキシル基 ($-\text{COOH}$)、アミノ基 ($-\text{NH}_2$)、ヒドロキシ基 ($-\text{OH}$)、ハロゲン原子等が挙げられる。

[0066] N含有飽和複素環化合物としては、具体的には、以下の化合物が挙げられる。

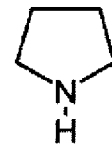
[0067] [化5]



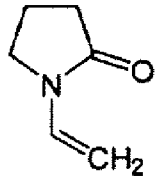
N-メチル-2-ピロリドン



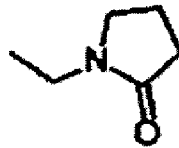
2-ピロリドン



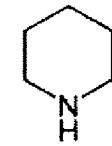
ピロリジン



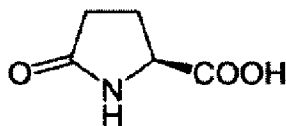
N-ビニル-2-ピロリドン



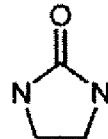
1-エチル-2-ピロリドン



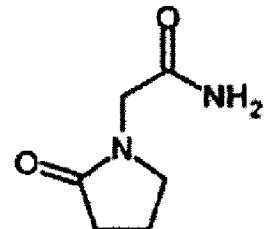
ピペリジン



L-ピログルタミン酸



2-イミダゾリジノン



ピラセタム

[0068] これらのN含有飽和複素環化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0069] 溶媒としては、エタノールなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールなどのポリオール類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン類、アセトンなどのケトン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類などを挙げることができる。

[0070] 本発明のRO膜用洗浄剤は、アミド化合物と、アルカリ剤、洗浄薬剤等が予め混合された1剤型であってもよく、これらの一部が別の薬剤として供給

される2剤型、或いはそれ以上の剤型であってもよい。

[0071] 本発明のRO膜用洗浄剤を水で希釈して調製される本発明のRO膜用洗浄液についても、1剤型であっても、2剤型、或いはそれ以上の剤型であってもよい。2剤型、或いはそれ以上の剤型の場合、例えば、アミド化合物を含む洗浄液でRO膜を洗浄した後、他の洗浄薬剤を含む洗浄液で洗浄するようにしてもよい。

[0072] 本発明のRO膜用洗浄剤は、水、好ましくは純水で5～100重量倍程度に希釈したときに、後述の本発明のRO膜用洗浄液に好適な各薬剤の濃度となるように、それぞれの薬剤濃度がRO膜用洗浄液における薬剤濃度の5～100重量倍程度となるように調製される。

[0073] 本発明のRO膜用洗浄剤は、水溶液、あるいは全てもしくはその一部が粉末、固形物として調製される。

[0074] [洗浄液]

本発明のRO膜用洗浄液は、本発明のRO膜用洗浄剤を水で希釈してなる水溶液である。本発明のRO膜用洗浄液は、本発明のRO膜用洗浄剤を水で希釈すると共に、更に、必要に応じて、アルカリ剤、洗浄薬剤、他の溶媒等を添加して所定の濃度に調整したものであってもよい。

[0075] 本発明のRO膜用洗浄液は、本発明のRO膜用洗浄剤を経ることなく、直接、所定の薬剤濃度に調製されたものであってもよい。

[0076] 本発明のRO膜用洗浄液中のアミド化合物の濃度は、用いるアミド化合物の種類、洗浄液のpHや、その他の洗浄薬剤の併用の有無、その種類と濃度などによっても異なるが、0.1～10重量%、特に0.5～5重量%程度とすることが好ましい。アミド化合物濃度が上記下限より低いと、アミド化合物を用いることによるRO膜の洗浄効果を十分に得ることができない。アミド化合物濃度が上記上限より高くても洗浄効果が低下するおそれがある上、洗浄廃液の窒素含有量を不必要に上昇させてしまう。

[0077] 本発明のRO膜用洗浄液は、その洗浄効果の面で、アルカリ又は酸性に調整して用いることが好ましい。アルカリとする場合には、pHが8以上、特

に10～14であることが好ましい。

[0078] 洗浄液のpHが8未満であると、洗浄により膜の透過性を十分に回復させることができない場合がある。洗浄液のpHは高い方が洗浄効果に優れるが、高過ぎると、洗浄液としての取り扱い性が悪くなり、RO膜が劣化する危険性が高くなる。洗浄液のpHは好ましくは14以下、より好ましくは11以上13以下である。

[0079] RO膜用洗浄液を酸性とする場合には、pH4以下、好ましくは1～3とすることが好ましい。この範囲であれば、十分な洗浄効果が得られる。

[0080] 本発明のRO膜用洗浄液は、アルカリ剤又は酸性薬剤の添加により、上記好適pHとなるように調製される。

[0081] 本発明のRO膜用洗浄液を酢酸セルロース膜の洗浄に適用する場合には、pHを8未満とすることが好ましく、界面活性剤と併用して洗浄剤とすることができる。

[0082] 本発明のRO膜用洗浄液が界面活性剤を含む場合、本発明のRO膜用洗浄液中の界面活性剤濃度は、100～10000mg/Lであることが好ましく、特に300～5000mg/Lであることが好ましい。本発明のRO膜用洗浄液中の界面活性剤濃度が低過ぎると界面活性剤による分散効果、洗浄作用の向上効果を十分に得ることができない。本発明のRO膜用洗浄液中の界面活性剤濃度が高過ぎるとむしろ界面活性剤の会合が強くなって洗浄効果を低下させるおそれがある。

[0083] 本発明のRO膜用洗浄液が分散剤を含む場合、本発明のRO膜用洗浄液中の分散剤濃度は、100～20000mg/Lであることが好ましく、特に1000～10000mg/Lであることが好ましい。本発明のRO膜用洗浄液中の分散剤濃度が低過ぎると分散剤による分散、洗浄効果を十分に得ることができない。本発明のRO膜用洗浄液中の分散剤濃度が高過ぎると、濃度に対して洗浄効果が上がらなくなる。

[0084] 本発明のRO膜用洗浄液中がN含有飽和複素環化合物を含む場合、RO膜洗浄液中のN含有飽和複素環化合物の濃度は、0.1～10重量%、特に0

、5～5重量%程度とすることが好ましい。N含有飽和複素環化合物濃度が上記下限より低いと、N含有飽和複素環化合物を用いることによるRO膜の洗浄効果を十分に得ることができない。N含有飽和複素環化合物濃度が上記上限より高くても洗浄効果が低下するおそれがある上、洗浄廃液の窒素含有量を不必要に上昇させてしまう。

[0085] <RO膜用洗浄剤及びRO膜用洗浄液の製造方法>

本発明のRO膜用洗浄剤は、水にアミド化合物と、必要に応じて配合されるアルカリ剤、酸性薬剤、洗浄薬剤、その他の溶媒等を混合して調製される。本発明のRO膜用洗浄剤は、全てもしくはその一部が粉末、固形物として調製されても良い。

[0086] 本発明のRO膜用洗浄液は、このようにして製造された本発明のRO膜用洗浄剤を水、好ましくは純水で希釈し、必要に応じて、アルカリ剤、洗浄薬剤、他の溶媒等を添加して製造される。本発明のRO膜用洗浄液は本発明のRO膜用洗浄剤を経ることなく、直接上記と同様の方法で製造することもできる。

[0087] <洗浄方法>

本発明のRO膜用洗浄液を用いてRO膜を洗浄する方法としては、この洗浄液にRO膜を接触させればよく、特に制限はない。通常、RO膜モジュールの原水側に洗浄液を導入して静置する浸漬洗浄が行われる。この浸漬洗浄の前及び／又は後に洗浄液を循環する循環洗浄を行ってもよい。

[0088] 本発明のRO膜用洗浄剤、及びRO膜用洗浄液が、2剤型或いはそれ以上の剤型の場合、これらを混合して洗浄に用いてもよく、別々の剤を用いて、順次洗浄を行うようにしてもよい。例えば、アミド化合物を含有する洗浄液で洗浄した後、その他の薬剤を含む洗浄液で洗浄してもよい。

[0089] 本発明のRO膜用洗浄液による洗浄の前後で、他の洗浄、例えば、アルカリ水溶液や酸水溶液を用いる洗浄を行う場合も、通常の場合、上記と同様の浸漬洗浄、或いは浸漬洗浄と循環洗浄が採用される。

[0090] 本発明のRO膜用洗浄液以外の洗浄液による洗浄として、本発明のRO膜

用洗浄液による洗浄後に、アミド化合物を含まないアルカリ水溶液による洗浄を行うことができる。アルカリ水溶液のアルカリ剤としては、本発明のRO膜用洗浄液に用いるアルカリ剤として前記したものをを用いることができる。アルカリ水溶液のpHは、洗浄効果と取り扱い性の面から、pH10以上、特にpH11～13であることが好ましい。

[0091] 本発明のRO膜用洗浄液以外の洗浄液による洗浄として、スケールや金属コロイド除去に有効な酸洗浄を行ってもよい。酸洗浄には、塩酸、硝酸、クエン酸、シュウ酸などの酸の1種又は2種以上を含む水溶液を用いることができる。酸水溶液のpHは、洗浄効果と取り扱い性の面から、pH4以下、特にpH1～3であることが好ましい。

[0092] 本発明のRO膜用洗浄液、その他の洗浄液による浸漬洗浄時間には特に制限はなく、目的とする膜性能の回復率が得られる程度であればよい。浸漬洗浄時間は通常2～24時間程度である。浸漬洗浄の前後で循環洗浄を行う場合、循環洗浄時間には特に制限はなく、目的とする膜性能の回復率が得られる程度であればよい。循環洗浄時間は通常0.5～3時間程度である。

[0093] 本発明のRO膜用洗浄液による洗浄と、アルカリ水溶液及び／又は酸水溶液による洗浄とを組み合わせる場合、その洗浄手順には特に制限はない。酸水溶液による酸洗浄は、本発明のRO膜用洗浄液による洗浄の前に行うと、スケール成分の除去に有効である。

[0094] 上記の洗浄液による洗浄後は、通常、純水等の高純度水を通水して仕上げ洗浄を行う。その後、RO膜システムの運転を再開する。

実施例

[0095] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0096] 以下の実施例及び比較例では、図1、2に示す平膜試験装置を用いてRO膜の洗浄効果を調べた。

[0097] この平膜試験装置において、RO膜供給水は、配管11より高圧ポンプ4で、密閉容器1のRO膜をセットした平膜セル2の下側の原水室1Aに供給される。図2に示すように、密閉容器1は、原水室1A側の下ケース1aと

、透過水室 1 B 側の上ケース 1 b とで構成され、下ケース 1 a と上ケース 1 b との間に、平膜セル 2 が Oリング 8 を介して固定されている。平膜セル 2 は RO 膜 2 A の透過水側が多孔質支持板 2 B で支持された構成とされている。平膜セル 2 の下側の原水室 1 A 内はスターラー 3 で攪拌子 5 を回転させることにより攪拌される。RO 膜透過水は平膜セル 2 の上側の透過水室 1 B を経て配管 1 2 より取り出される。濃縮水は配管 1 3 より取り出される。密閉容器 1 内の圧力は、給水配管 1 1 に設けた圧力計 6 と、濃縮水取出配管 1 3 に設けた圧力調整バルブ 7 により調整される。

[0098] 洗浄試験はいずれも 25℃で行った。

RO 膜の透過流束、脱塩率は、それぞれ下記式より算出した。

透過流束 $[\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ = 透過水流量 $[\text{m}^3 / \text{day}]$ / 膜面積 $[\text{m}^2]$ × 温度換算係数 $[-]$

脱塩率 $[\%]$ = $(1 - \text{透過水電気伝導度} [\text{mS}/\text{m}] / \text{濃縮水電気伝導度} [\text{mS}/\text{m}]) \times 100$

[0099] [実施例 1-1、比較例 1-1~4]

以下の洗浄液を用いて、以下に示す洗浄試験を行った。

[0100] <洗浄液>

実施例 1 : 2 重量%のニコチンアミドと、1500 mg/L のドデシル硫酸ナトリウムと、5000 mg/L のグルコン酸ナトリウムを含む、pH 12 の水酸化ナトリウム水溶液

比較例 1-1 : pH 12 の水酸化ナトリウム水溶液

比較例 1-2 : 2 重量%のプロピレングリコールと、1500 mg/L のドデシル硫酸ナトリウムと、5000 mg/L のグルコン酸ナトリウムを含む、pH 12 の水酸化ナトリウム水溶液

比較例 1-3 : 2 重量%のエタノールと、1500 mg/L のドデシル硫酸ナトリウムと、5000 mg/L のグルコン酸ナトリウムを含む、pH 12 の水酸化ナトリウム水溶液

比較例 1-4 : 1 重量%のジエチレングリコールモノメチルエーテルと、

1500 mg/L のドデシル硫酸ナトリウムと、5000 mg/L のグルコン酸ナトリウムを含む、pH 12 の水酸化ナトリウム水溶液

[0101] <試験方法>

東レ社製 芳香族ポリアミド系 RO 膜「TM-820A」（新膜、透過流束 $0.6 \text{ [m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ ）を海水淡水化 RO システムにおける RO 装置に装填し、3 年間運転した。運転後の膜を RO 装置から取り出して解体し、汚染膜の平膜試料を入手した。この平膜試料を円形に切り取り、同サイズの膜を装填できる、図 1, 2 に示す平膜試験装置に設置して、以下の手順で試験を行った。

[0102] (1) 洗浄前の汚染膜に 1.55 MPa で純水を通水して洗浄前の汚染膜の純水の透過流束を求めた。次いで、 2000 mg/L 塩化ナトリウム水溶液を同条件で通水して脱塩率を求めた。

(2) その後、各洗浄液を供給して洗浄を行った。洗浄操作は、いずれも、2 時間の循環洗浄 → 15 時間の浸漬洗浄 → 2 時間の循環洗浄の順で行った。循環洗浄時の運転圧力は 0.2 MPa とした。

(3) その後、上記 (1) と同様に、洗浄後の純水の透過流束と脱塩率を求めた。

(4) 下記式で回復率を算出した。

$$\text{回復率} [-] = (\text{洗浄後の透過流束}) / (\text{新膜の透過流束})$$

[0103] 結果を表 1 に示す。表中、「DEGME」はジエチレングリコールモノメチルエーテルを示し、「SDS」はドデシル硫酸ナトリウムを示し、「GANa」はグルコン酸ナトリウムを示す。

[0104]

[表1]

	洗浄液		透過流束[m ³ /(m ² ·day)]		回復率 [-]
	pH	洗浄液成分	洗浄前	洗浄後	
実施例 I - 1	12	ニコチンアミド+NaOH +SDS+GANa	0.308	0.488	0.81
比較例 I - 1	12	NaOH	0.327	0.387	0.65
比較例 I - 2	12	プロピレングリコール+NaOH +SDS+GANa	0.336	0.447	0.75
比較例 I - 3	12	イタノール+NaOH +SDS+GANa	0.347	0.441	0.74
比較例 I - 4	12	DEGME+NaOH +SDS+GANa	0.343	0.414	0.69

[0105] 表1より、ニコチンアミドを用いた実施例I-1の洗浄液は、他の洗浄液よりも洗浄効果が優れていることが分かる。

[0106] 実施例I-1及び比較例I-1～4において、いずれも洗浄後のRO膜の脱塩率は洗浄前のRO膜の脱塩率とほぼ同等で、98～99%程度であった。

[0107] [実施例II-1～5及び実施例III-1～8、比較例II-1～7及び比較例II I-1～7]

以下の洗浄液を用いて、以下に示す洗浄試験を行った。

[0108] <洗浄液>

実施例II-1：2重量%のニコチンアミドを含む、pH12の水酸化ナトリウム水溶液

実施例II-2：4重量%のニコチンアミドを含む、pH12の水酸化ナトリウム水溶液

実施例II-3：2重量%のニコチンアミドと、2重量%のN-メチル-2-ピロリドンを含む、pH12の水酸化ナトリウム水溶液

実施例II-4：1重量%のベンズアミドを含む、pH12の水酸化ナトリウム水溶液

実施例II-5：2重量%のp-アミノベンズアミドと、2重量%のクエン酸を含む、pH2.6の水溶液

- [0109] 比較例II-1 : pH 12の水酸化ナトリウム水溶液
- 比較例II-2 : 2重量%のニコチン酸を含む、pH 12の水酸化ナトリウム水溶液
- 比較例II-3 : 2重量%の安息香酸を含む、pH 12の水酸化ナトリウム水溶液
- 比較例II-4 : 2重量%のエタノールを含む、pH 12の水酸化ナトリウム水溶液
- 比較例II-5 : 2重量%のアセトンを含む、pH 12の水酸化ナトリウム水溶液
- 比較例II-6 : 2重量%のプロピレングリコールを含む、pH 12の水酸化ナトリウム水溶液
- 比較例II-7 : pH 2.6のクエン酸(2重量%)水溶液
- [0110] 実施例III-1 : 2重量%のニコチンアミドと、1500mg/Lのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む、pH 12の水酸化ナトリウム水溶液
- 実施例III-2 : 2重量%のアスパラギンと、1500mg/Lのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む、pH 12の水酸化ナトリウム水溶液
- 実施例III-3 : 2重量%のホルムアミドと、1500mg/Lのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む、pH 12の水酸化ナトリウム水溶液
- 実施例III-4 : 2重量%のN,N-ジメチルアセトアミドと、1500mg/Lのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む、pH 12の水酸化ナトリウム水溶液
- 実施例III-5 : 2重量%のN,N-ジメチルアセトアミドと、2重量%のピペリジンと、1500mg/Lのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む、pH 12の水酸化ナトリウム水溶液
- 実施例III-6 : 2重量%のピラセタムと、1500mg/Lのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む、pH 12の水酸化ナトリウム水溶液
- 実施例III-7 : 0.5重量%のp-アミノベンズアミドと、1500mg

／Lのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む、pH 12の水酸化ナトリウム水溶液

実施例III-8：2重量%のフタルアミド酸と、1500mg／Lのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む、pH 12の水酸化ナトリウム水溶液

[0111] 比較例III-1：1500mg／Lのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む、pH 12の水酸化ナトリウム水溶液

比較例III-2：2重量%のエタノールと、1500mg／Lのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む、pH 12の水酸化ナトリウム水溶液

比較例III-3：2重量%のイソプロパノールと、1500mg／Lのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む、pH 12の水酸化ナトリウム水溶液

比較例III-4：2重量%のプロピレングリコールと、1500mg／Lのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む、pH 12の水酸化ナトリウム水溶液

比較例III-5：2重量%のエチレングリコールと、1500mg／Lのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む、pH 12の水酸化ナトリウム水溶液

比較例III-6：2重量%のジエチレングリコールモノメチルエーテルと、1500mg／Lのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む、pH 12の水酸化ナトリウム水溶液

比較例III-7：2重量%のモノエタノールアミンと、1500mg／Lのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む、pH 12の水酸化ナトリウム水溶液

[0112] <試験方法>

日東電工社製 芳香族ポリアミド系RO膜「ES-20」（新膜）から平膜を円形に切り取り、同サイズの膜を装填できる図1、2に示す平膜試験装置に設置し、以下の手順で洗浄試験を行った。

[0113] (1) 新膜に0.75 MPaで純水を24時間通水して新膜の純水の透過流束を求めた。次いで、500 mg/L塩化ナトリウム水溶液を同条件で通水して脱塩率を求めた。

(2) 次いで、非イオン性界面活性剤を含む水溶液(200 mg/LセミクリーンKG(横浜油脂工業)水溶液)を0.75 MPaで3日間通水して汚染膜を作成した。この汚染膜について、上記(1)と同様に、純水の透過流束と脱塩率を求めた。

(3) その後、各洗浄液を供給して洗浄を行った。洗浄操作は、いずれも、2時間の循環洗浄→15時間の浸漬洗浄→2時間の循環洗浄の順で行った。循環洗浄時の運転圧力は0.2 MPaとした。

(4) その後、上記(1)と同様に、純水の透過流束と脱塩率を求めた。

(5) 下記式で回復率を算出した。

$$\text{回復率} [-] = (\text{洗浄後の透過流束}) / (\text{新膜の透過流束})$$

[0114] 結果を表2, 3に示す。表2, 3中、「DEGME」はジエチレングリコールモノメチルエーテルを示し、「SDBS」はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを示す。

[0115]

[表2]

	洗浄液		透過流束[m ³ /(m ² ·day)]			回復率 [-]
	pH	洗浄液成分	新膜	汚染後	洗浄後	
実施例Ⅱ-1	12	2%ニコチンアミド+NaOH	1.42	0.68	1.30	0.92
実施例Ⅱ-2	12	4%ニコチンアミド+NaOH	1.39	0.60	1.40	1.01
実施例Ⅱ-3	12	2%ニコチンアミド +2%N-メチル-2-ピロリドン+NaOH	1.30	0.61	1.26	0.97
実施例Ⅱ-4	12	1%ベンズアミド+NaOH	1.39	0.67	1.20	0.86
実施例Ⅱ-5	2.6	2%p-アミノベンズアミド+クエン酸	1.50	0.73	0.90	0.60
比較例Ⅱ-1	12	NaOH	1.32	0.67	0.97	0.73
比較例Ⅱ-2	12	2%ニコチン酸+NaOH	1.32	0.75	1.04	0.79
比較例Ⅱ-3	12	2%安息香酸+NaOH	1.33	0.56	0.98	0.74
比較例Ⅱ-4	12	2%エタノール+NaOH	1.49	0.71	1.14	0.77
比較例Ⅱ-5	12	2%アセトン+NaOH	1.60	0.71	1.20	0.75
比較例Ⅱ-6	12	2%プロピレングリコール+NaOH	1.56	0.72	1.21	0.78
比較例Ⅱ-7	2.6	クエン酸	1.53	0.69	0.74	0.48

[0116]

[表3]

	洗浄液		透過流束[m ³ /(m ² ・day)]			回復率 [-]
	pH	洗浄液成分	新膜	汚染後	洗浄後	
実施例Ⅲ-1	12	2%ニコチンアミド+SDBS+NaOH	1.35	0.66	1.29	0.96
実施例Ⅲ-2	12	2%アスパラギン+SDBS+NaOH	1.36	0.66	1.23	0.90
実施例Ⅲ-3	12	2%ホルムアミド+SDBS+NaOH	1.51	0.71	1.31	0.87
実施例Ⅲ-4	12	2%N,N-ジメチルアセトアミド +SDBS+NaOH	1.52	0.75	1.33	0.88
実施例Ⅲ-5	12	2%N,N-ジメチルアセトアミド+2%ピペリジン +SEBS+NaOH	1.51	0.69	1.44	0.95
実施例Ⅲ-6	12	2%ピラセタム+SDBS+NaOH	1.49	0.69	1.36	0.91
実施例Ⅲ-7	12	0.5%p-アミノ安息アミド +SDBS+NaOH	1.43	0.71	1.23	0.86
実施例Ⅲ-8	12	2%フタルアミド酸+SDBS+NaOH	1.45	0.71	1.20	0.83
比較例Ⅲ-1	12	SDBS+NaOH	1.25	0.60	0.99	0.79
比較例Ⅲ-2	12	2%イタノール+SDBS+NaOH	1.58	0.71	1.25	0.79
比較例Ⅲ-3	12	2%イソプロパノール+SDBS+NaOH	1.68	0.75	1.25	0.74
比較例Ⅲ-4	12	2%プロピレングリコール +SDBS+NaOH	1.26	0.58	1.03	0.82
比較例Ⅲ-5	12	2%エチレングリコール +SDBS+NaOH	1.30	0.54	1.07	0.82
比較例Ⅲ-6	12	2%DEGME+SDBS+NaOH	1.26	0.60	1.02	0.81
比較例Ⅲ-7	12	2%モイタノールアミン +SDBS+NaOH	1.30	0.57	1.01	0.78

[0117] 表2, 3より明らかのように、アミド化合物を用いることにより、高い洗浄効果を得ることができる。実施例II-1~5のように、アニオン系界面活性剤を併用しなくても、アニオン系界面活性剤を用いた比較例II-2よりも優れた洗浄効果が得られる。

[0118] 実施例II-5と比較例II-7との比較から分かるように、酸性の洗浄剤との併用でも洗浄効果を高めることができる。

[0119] 実施例III-1~8のように、更にアニオン系界面活性剤を併用することでより洗浄効果が向上する傾向にある。

[0120] 実施例II-3や実施例III-5のように、N含有飽和複素環化合物を併用することで、アミド化合物の浸透・剥離作用とN含有飽和複素環化合物の浸透・親水化作用で、同様に良好な洗浄効果が得られる。

- [0121] 特に、ニコチンアミドを用いた洗浄液は洗浄効果が高い。
- [0122] これらの結果から、アミド構造を有するアミド化合物を用いることにより、他の成分（プロピレングリコール、ジエチレングリコール、モノエタノールアミン等）を含む洗浄液よりも高い洗浄効果が得られることが分かる。
- [0123] 実施例II-1～5及び実施例III-1～8、比較例III-1～7及び比較例II-1～7のいずれも、新膜、汚染、及び洗浄後のRO膜の脱塩率はほぼ同等で97～99%であり、本発明による洗浄で脱塩率の低下は殆どないことが確認された。
- [0124] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。
- 本出願は、2015年7月27日付で出願された日本特許出願2015-147779に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

- [0125]
- 1 容器
 - 2 平膜セル
 - 2A RO膜
 - 2B 多孔質支持板
 - 3 スターラー
 - 4 高圧ポンプ
 - 5 攪拌子
 - 6 圧力計
 - 7 圧力調整バルブ
 - 8 Oリング

されることを特徴とする逆浸透膜用洗浄剤。

[請求項7] 請求項1ないし6のいずれか1項において、更にN含有飽和複素環を有する化合物を含むことを特徴とする逆浸透膜用洗浄剤。

[請求項8] 請求項1ないし7のいずれか1項において、更にアニオン系界面活性剤を含むことを特徴とする逆浸透膜用洗浄剤。

[請求項9] 請求項1ないし8のいずれか1項において、更に分散剤を含むことを特徴とする逆浸透膜用洗浄剤。

[請求項10] 請求項1ないし9のいずれか1項に記載の逆浸透膜用洗浄剤を含む逆浸透膜用洗浄液。

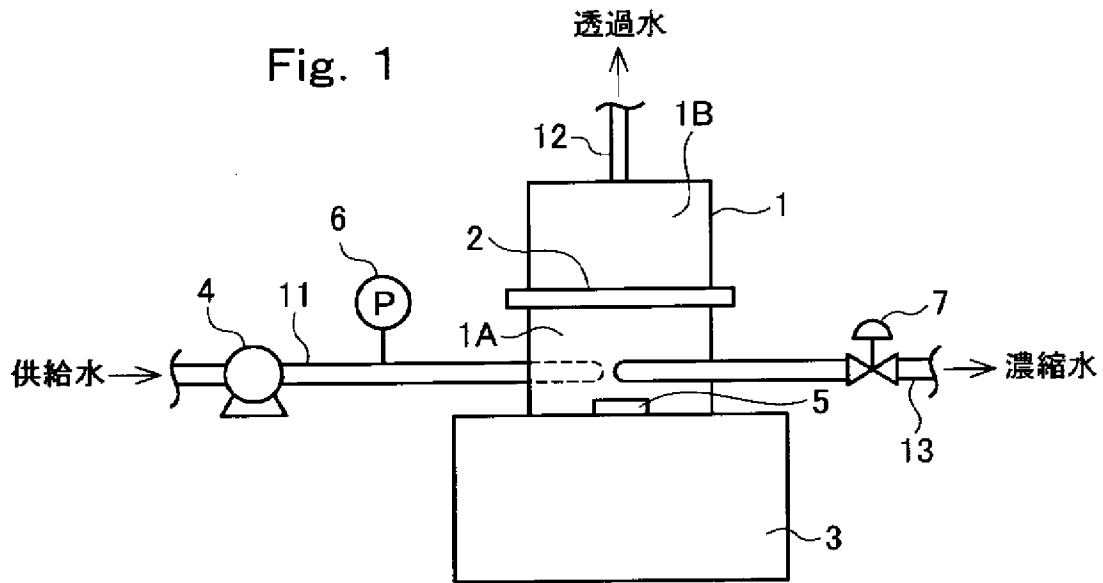
[請求項11] 請求項10において、pH8以上のアルカリ性であることを特徴とする逆浸透膜用洗浄液。

[請求項12] 請求項1ないし9のいずれか1項に記載の逆浸透膜用洗浄剤、あるいは請求項10又は11に記載の逆浸透膜用洗浄液を用いることを特徴とする逆浸透膜の洗浄方法。

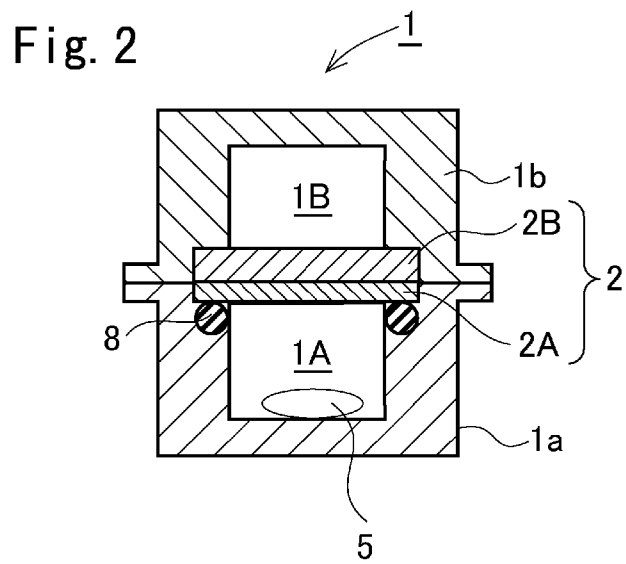
[請求項13] 請求項12において、前記逆浸透膜が芳香族ポリアミド系逆浸透膜であることを特徴とする逆浸透膜の洗浄方法。

[請求項14] 請求項12又は13において、前記逆浸透膜が海水淡水化あるいは排水処理に使用されたものであることを特徴とする逆浸透膜の洗浄方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/059149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D65/06(2006.01)i, B01D71/56(2006.01)i, C11D1/22(2006.01)i, C11D3/28(2006.01)i, C11D3/32(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)
B01D53/22, B01D61/00-71/82, C11D1/00-19/00, C11D3/28, C11D3/32

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)

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 2001-507750 A (Bayer AG.), 12 June 2001 (12.06.2001), claims 1 to 8; page 10, line 9 to page 17, line 15 & US 6387189 B1 columns 1 to 8 & WO 1998/030661 A1 & EP 970167 A1	1-2, 6-14 3-5
X	JP 2001-161811 A (Kabushiki Kaisha Aisei), 19 June 2001 (19.06.2001), claims 1 to 2; paragraphs [0002] to [0003], [0007] to [0021], [0029] to [0034], [0046] (Family: none)	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 25 May 2016 (25.05.16)	Date of mailing of the international search report 07 June 2016 (07.06.16)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059149

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2009/069296 A1 (Kao Corp.), 04 June 2009 (04.06.2009), paragraphs [0001] to [0002], [0007] to [0046] & JP 2009-149857 A & US 2010/0261631 A1 paragraphs [0002] to [0003], [0008] to [0053] & EP 2236594 A1 & CN 101878290 A	1-3, 6, 8-14 7 4-5
Y A	JP 1-503044 A (GAF Corp.), 19 October 1989 (19.10.1989), page 5, lower right column, line 2 to page 6, lower right column, line 5; page 7, lower right column, line 25 to page 8, upper left column, line 2 & US 5294644 A columns 1 to 3 & WO 1988/000184 A1 & EP 311632 A1	7 1-6, 8-14
Y	JP 2013-223835 A (Nitto Denko Corp.), 31 October 2013 (31.10.2013), paragraph [0002] & WO 2013/157188 A1	1-14
Y	JP 2009-247992 A (Organo Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009), paragraphs [0004] to [0005] (Family: none)	1-14
Y	JP 2004-244345 A (Toray Industries, Inc.), 02 September 2004 (02.09.2004), claims 1 to 10; paragraphs [0011] to [0016], [0036] to [0051] (Family: none)	1-14
Y	JP 2004-82021 A (Toray Industries, Inc.), 18 March 2004 (18.03.2004), claims 1 to 12; paragraphs [0009] to [0014], [0035] to [0039] (Family: none)	1-14
P,X	JP 2015-155534 A (Sumitomo Heavy Industries, Ltd.), 27 August 2015 (27.08.2015), claim 1; paragraphs [0001] to [0009], [0024] to [0026], [0048] to [0078] (Family: none)	1-14
A	JP 6-100898 A (Unilever N.V.), 12 April 1994 (12.04.1994), & EP 561464 A1 & CA 2091825 A1	1-14
A	JP 9-506661 A (The Procter & Gamble Co.), 30 June 1997 (30.06.1997), & US 5595681 A & WO 1995/016767 A1 & EP 734434 A1 & CN 1137287 A	1-14

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B01D65/06(2006.01)i, B01D71/56(2006.01)i, C11D1/22(2006.01)i, C11D3/28(2006.01)i, C11D3/32(2006.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B01D53/22, B01D61/00-71/82, C11D1/00-19/00, C11D3/28, C11D3/32</p>												
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>				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	
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											
<p>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)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">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</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="vertical-align: top;">X A</td> <td>JP 2001-507750 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 2001.06.12, 請求項 1-8, 第 10 頁第 9 行-第 17 頁第 15 行 & US 6387189 B1, cols. 1-8 & WO 1998/030661 A1 & EP 970167 A1</td> <td style="vertical-align: top;">1-2, 6-14 3-5</td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;">X</td> <td>JP 2001-161811 A (株式会社アイセイ) 2001.06.19, 請求項 1-2, [0002]-[0003], [0007]-[0021], [0029]-[0034], [0046] (ファミリーなし)</td> <td style="vertical-align: top;">1-13</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X A	JP 2001-507750 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 2001.06.12, 請求項 1-8, 第 10 頁第 9 行-第 17 頁第 15 行 & US 6387189 B1, cols. 1-8 & WO 1998/030661 A1 & EP 970167 A1	1-2, 6-14 3-5	X	JP 2001-161811 A (株式会社アイセイ) 2001.06.19, 請求項 1-2, [0002]-[0003], [0007]-[0021], [0029]-[0034], [0046] (ファミリーなし)	1-13
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号										
X A	JP 2001-507750 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 2001.06.12, 請求項 1-8, 第 10 頁第 9 行-第 17 頁第 15 行 & US 6387189 B1, cols. 1-8 & WO 1998/030661 A1 & EP 970167 A1	1-2, 6-14 3-5										
X	JP 2001-161811 A (株式会社アイセイ) 2001.06.19, 請求項 1-2, [0002]-[0003], [0007]-[0021], [0029]-[0034], [0046] (ファミリーなし)	1-13										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">2 5 . 0 5 . 2 0 1 6</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center;">0 7 . 0 6 . 2 0 1 6</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">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</p>		<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:70%;">特許庁審査官 (権限のある職員)</td> <td style="width:10%; text-align: center;">4 Q</td> <td style="width:20%; text-align: center;">5 5 7 6</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">中村 俊之</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>電話番号 03-3581-1101 内線</td> <td colspan="2" style="text-align: center;">3 4 6 8</td> </tr> </table>		特許庁審査官 (権限のある職員)	4 Q	5 5 7 6	中村 俊之			電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 6 8	
特許庁審査官 (権限のある職員)	4 Q	5 5 7 6										
中村 俊之												
電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 6 8											

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	WO 2009/069296 A1 (花王株式会社) 2009.06.04, [0001]-[0002], [0007]-[0046] & JP 2009-149857 A & US 2010/0261631 A1, [0002]-[0003], [0008]-[0053] & EP 2236594 A1 & CN 101878290 A	1-3, 6, 8-14 7 4-5
Y A	JP 1-503044 A (ジーエイエフ・コーポレーション) 1989.10.19, 第 5頁右下欄第2行-第6頁右下欄第5行, 第7頁右下欄第25行-第8 頁左上欄第2行 & US 5294644 A, cols. 1-3 & WO 1988/000184 A1 & EP 311632 A1	7 1-6, 8-14
Y	JP 2013-223835 A (日東電工株式会社) 2013.10.31, [0002] & WO 2013/157188 A1	1-14
Y	JP 2009-247992 A (オルガノ株式会社) 2009.10.29, [0004]-[0005] (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 2004-244345 A (東レ株式会社) 2004.09.02, 請求項 1-10, [0011]-[0016], [0036]-[0051] (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 2004-82021 A (東レ株式会社) 2004.03.18, 請求項 1-12, [0009]-[0014], [0035]-[0039] (ファミリーなし)	1-14
P, X	JP 2015-155534 A (住友重機械工業株式会社) 2015.08.27, 請求項 1, [0001]-[0009], [0024]-[0026], [0048]-[0078] (ファミリーな し)	1-14
A	JP 6-100898 A (ユニリーバー・ナムローゼ・ベンノートシャープ) 1994.04.12, & EP 561464 A1 & CA 2091825 A1	1-14
A	JP 9-506661 A (ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー) 1997.06.30, & US 5595681 A & WO 1995/016767 A1 & EP 734434 A1 & CN 1137287 A	1-14