

(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9月1日(01.09.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/136304 A1

- (51) 国際特許分類:  
*B01D 71/56* (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)  
*B01D 61/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/050710
- (22) 国際出願日: 2016年1月12日(12.01.2016)
- (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 2015-034048 2015年2月24日(24.02.2015) JP  
特願 2015-034342 2015年2月24日(24.02.2015) JP
- (71) 出願人: オルガノ株式会社(ORGANO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂1丁目2番8号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉川 浩(YOSHIKAWA Hiro); 〒1368631 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 中村 勇規(NAKAMURA Yuki); 〒1368631 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所 (YKI PATENT ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目3番12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, 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: METHOD FOR MODIFYING REVERSE OSMOSIS MEMBRANE, REVERSE OSMOSIS MEMBRANE, TREATMENT METHOD FOR BORON-CONTAINING WATER, AND METHOD FOR OPERATING SEPARATION MEMBRANE

(54) 発明の名称: 逆浸透膜の改質方法、逆浸透膜、ホウ素含有水の処理方法、および分離膜の運転方法

(57) Abstract: Provided is a method for modifying a reverse osmosis membrane for the purpose of improving the quality of water permeated through the reverse osmosis membrane, while suppressing deterioration of the reverse osmosis membrane. A method for modifying a reverse osmosis membrane, wherein: a bromine-based oxidant or a reaction product of a bromine compound and a chlorine-based oxidant and a sulfamic acid compound are brought into contact with a polyamide-based reverse osmosis membrane; or alternatively, a reaction product of a sulfamic acid compound and a bromine-based oxidant or a reaction product of a bromine compound and a chlorine-based oxidant is brought into contact with a polyamide-based reverse osmosis membrane.

(57) 要約: 逆浸透膜の劣化を抑制しつつ、逆浸透膜の透過水質を改善するための逆浸透膜の改質方法を提供する。ポリアミド系の逆浸透膜に、臭素系酸化剤、もしくは臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物とを接触させる、または、臭素系酸化剤、もしくは臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物との反応生成物を接触させる逆浸透膜の改質方法である。



WO 2016/136304 A1

## 明 細 書

発明の名称：

逆浸透膜の改質方法、逆浸透膜、ホウ素含有水の処理方法、および分離膜の運転方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミド系の逆浸透膜の改質方法、その改質方法により改質された逆浸透膜、その逆浸透膜を用いるホウ素含有水の処理方法、および分離膜の運転方法に関する。

### 背景技術

[0002] 逆浸透膜（RO膜）の透過水質改善等のための改質方法は数多く存在する。その中でも、逆浸透膜に臭素を含む遊離塩素を所定の時間接触させて性能を改善する方法がある。

[0003] 例えば、特許文献1には、ポリアミドスキン層を有する逆浸透膜エレメントを搭載した膜分離装置において、逆浸透膜エレメントを膜分離装置内の圧力容器に充填した後、前記逆浸透膜エレメントに臭素を含む遊離塩素水溶液を接触させる逆浸透膜エレメントの処理方法が記載されている。

[0004] しかし、特許文献1の方法では、一時的な水質改善はできるが、臭素を含む遊離塩素水溶液を長期的に通水すると、逆浸透膜が劣化し、水質が低下する。

[0005] また、逆浸透膜（RO膜）やナノろ過膜（NF膜）等のポリアミド系の分離膜の運転において、例えばスライム抑制を目的として各種の臭素系酸化剤を使用した場合、臭素系酸化剤が分離膜に流入する場合がある。臭素系酸化剤としては、次亜塩素酸等の酸化剤と臭化物イオンの反応物、次亜臭素酸等が挙げられる。しかし、これらの臭素系酸化剤は、被処理水のpHが低いほど、分離膜の透過水量を低下させ易いという問題が知られている（非特許文献1参照）。

### 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2003-088730号公報

## 非特許文献

[0007] 非特許文献1：Desalination 280(2011)80-86

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、逆浸透膜の劣化を抑制しつつ、逆浸透膜の透過水質を改善するための逆浸透膜の改質方法、その改質方法により改質された逆浸透膜、および、その逆浸透膜を用いるホウ素含有水の処理方法を提供することにある。

[0009] また、本発明の目的は、分離膜に臭素系酸化剤が接触しても透過水量の低下が抑制され、安定的に分離膜装置を運転する分離膜の運転方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、ポリアミド系の逆浸透膜に、臭素系酸化剤、もしくは臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物とを接触させる、または、臭素系酸化剤、もしくは臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物との反応生成物を接触させる逆浸透膜の改質方法である。

[0011] 本発明は、ポリアミド系の逆浸透膜に、臭素とスルファミン酸化合物との混合物を接触させる、または、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物を接触させる逆浸透膜の改質方法である。

[0012] 前記逆浸透膜の改質方法において、前記臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物が、水、アルカリおよびスルファミン酸化合物を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加して反応させる工程を含む方法により得られたものであることが好ましい。

[0013] 前記逆浸透膜の改質方法において、前記接触が、pH 4～6.5の範囲で

行われることが好ましい。

[0014] 前記逆浸透膜の改質方法において、前記ポリアミド系の逆浸透膜が、塩素系酸化剤で塩素処理されたものであることが好ましい。

[0015] 前記逆浸透膜の改質方法において、前記接触が、pH 5.5以上で行われることが好ましい。

[0016] 本発明は、前記逆浸透膜の改質方法により改質された逆浸透膜である。

[0017] 本発明は、前記逆浸透膜の改質方法により改質された逆浸透膜を用いてホウ素含有水を逆浸透膜処理するホウ素含有水の処理方法である。

[0018] また、本発明は、塩素系酸化剤で塩素処理されたポリアミド系の分離膜に臭素系酸化剤を接触させる分離膜の運転方法である。

[0019] 前記分離膜の運転方法において、前記分離膜に臭素系酸化剤を接触させる際の被処理水のpHが5.5以上であることが好ましい。

[0020] 前記分離膜の運転方法において、前記臭素系酸化剤が、臭素系酸化剤、もしくは臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物とを含有する、または、臭素系酸化剤、もしくは臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物との反応生成物を含有することが好ましい。

[0021] 前記分離膜の運転方法において、前記臭素系酸化剤が、臭素とスルファミン酸化合物との混合物を含有する、または、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物を含有することが好ましい。

[0022] 前記分離膜の運転方法において、前記臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物が、水、アルカリおよびスルファミン酸化合物を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加して反応させる工程を含む方法により得られたものであることが好ましい。

### 発明の効果

[0023] 本発明では、逆浸透膜の劣化を抑制しつつ、逆浸透膜の透過水質を改善するための逆浸透膜の改質方法、その改質方法により改質された逆浸透膜、および、その逆浸透膜を用いるホウ素含有水の処理方法を提供することができ

る。

[0024] また、本発明の分離膜の運転方法では、分離膜に予め塩素処理が施されることで、その後、分離膜に臭素系酸化剤が接触しても透過水量の低下が抑制され、安定的に分離膜装置を運転することができる。

### 発明を実施するための形態

[0025] 本発明の実施の形態について以下説明する。本実施形態は本発明を実施する一例であって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

[0026] <逆浸透膜の改質方法および逆浸透膜>

本発明の実施形態に係る逆浸透膜の改質方法は、ポリアミド系の逆浸透膜に、臭素系酸化剤、もしくは臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物とを接触させる、または、臭素系酸化剤、もしくは臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物との反応生成物を接触させる方法である。また、本発明の実施形態に係る逆浸透膜は、この逆浸透膜の改質方法により改質された逆浸透膜である。ここで、本明細書における逆浸透膜の「改質」とは、透過水質の改善および透過水質の改善（すなわち阻止率の向上）を指す場合もあり、透過水量の低下の抑制および透過水質の低下の抑制（すなわち阻止率の低下の抑制）を指す場合もある。

[0027] 本発明の実施形態に係る逆浸透膜の改質方法は、ポリアミド系の逆浸透膜への給水等の中に、改質剤として「臭素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」とを存在させてポリアミド系の逆浸透膜に接触させる方法、または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」と「スルファミン酸化合物」とを存在させてポリアミド系の逆浸透膜に接触させる方法である。これにより、給水等の中で、次亜臭素酸安定化組成物が生成すると考えられる。

[0028] また、本発明の実施形態に係る逆浸透膜の改質方法は、ポリアミド系の逆浸透膜への給水等の中に、改質剤として「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」である次亜臭素酸安定化組成物を存在させてポリアミド系の逆浸透膜に接触させる方法、または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物と、の反応生成物」である次亜臭素酸安定

化組成物を存在させてポリアミド系の逆浸透膜に接触させる方法である。

[0029] 具体的には本発明の実施形態に係る逆浸透膜の改質方法は、ポリアミド系の逆浸透膜への給水等の中に、例えば、「臭素」、「塩化臭素」、「次亜臭素酸」または「臭化ナトリウムと次亜塩素酸との反応物」と、「スルファミン酸化合物」と、を存在させてポリアミド系の逆浸透膜に接触させる方法である。

[0030] また、本発明の実施形態に係る逆浸透膜の改質方法は、ポリアミド系の逆浸透膜への給水等の中に、例えば、「臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」、「塩化臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」、または「臭化ナトリウムと次亜塩素酸との反応物と、スルファミン酸化合物と、の反応生成物」である次亜臭素酸安定化組成物を存在させてポリアミド系の逆浸透膜に接触させる方法である。なお、「臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」として、どのような化合物が生じているかは明らかではないが、次亜臭素酸安定化化合物である「ブロモスルファミン酸」が生成していると考えられる。

[0031] これらの方法により、逆浸透膜の劣化を抑制しつつ、逆浸透膜の阻止率を向上させ、透過水質を改善することができる。次亜臭素酸安定化組成物がポリアミド系の逆浸透膜を劣化させることがほとんどないため、一時的な水質改善ではなく、上記改質剤を含む水を長期的にポリアミド系の逆浸透膜に通水して接触しても、逆浸透膜の劣化が抑制され、逆浸透膜の阻止率の低下、すなわち水質の低下が抑制される。

[0032] 本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法では、例えば、ポリアミド系の逆浸透膜を備える逆浸透膜装置の運転の際に、逆浸透膜への給水中に、「臭素系酸化剤」または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」と、「スルファミン酸化合物」とを葉注ポンプ等により注入すればよい。「臭素系酸化剤」または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」と、「スルファミン酸化合物」とは別々に給水中に添加してもよく、または、原液同士で混合させてから給水中に添加してもよい。また、例えば、「臭素系酸化剤」または「臭素化

合物と塩素系酸化剤との反応物」と、「スルファミン酸化合物」とを添加した水中に、ポリアミド系の逆浸透膜を所定の時間、浸漬して接触させてもよい。

[0033] また、例えば、ポリアミド系の逆浸透膜への給水中に、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」、または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物と、の反応生成物」を薬注ポンプ等により注入してもよい。また、例えば、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」、または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物と、の反応生成物」を添加した水中に、ポリアミド系の逆浸透膜を所定の時間、浸漬して接触させてもよい。

[0034] 改質剤による改質は、例えば、ポリアミド系の逆浸透膜を備える逆浸透膜装置の運転の際に逆浸透膜への給水中に、上記改質剤を連続的または間欠的に添加してもよいし、逆浸透膜の阻止率が低下した場合に、逆浸透膜への給水中に上記改質剤を連続的または間欠的に添加したり、改質剤を含む水中に逆浸透膜を浸漬してもよい。

[0035] 逆浸透膜への改質剤の接触は、常圧条件下、加圧条件下または減圧条件下で行えばよいが、逆浸透膜装置を停止しなくても改質を行うことができる、逆浸透膜の改質を確実に行うことができる等の点から、加圧条件下で行うことが好ましい。逆浸透膜への改質剤の接触は、例えば、0.1 MPa～8.0 MPaの範囲の加圧条件下で行うことが好ましい。

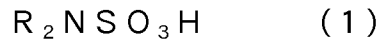
[0036] 逆浸透膜への改質剤の接触は、例えば、5℃～35℃の範囲の温度条件下で行えばよい。

[0037] 「臭素系酸化剤」または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」の当量に対する「スルファミン酸化合物」の当量の比は、1以上であることが好ましく、1以上2以下の範囲であることがより好ましい。「臭素系酸化剤」または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」の当量に対する「スルファミン酸化合物」の当量の比が1未満であると、逆浸透膜を劣化させる可能性があり、2を超えると、製造コストが増加する場合がある。

- [0038] 逆浸透膜に接触する有効ハロゲン濃度は有効塩素濃度換算で、0.01～100mg/Lであることが好ましい。0.01mg/L未満であると、十分な改質効果を得ることができない場合があり、100mg/Lより多いと、逆浸透膜の劣化、配管等の腐食を引き起こす可能性がある。
- [0039] 臭素系酸化剤としては、臭素（液体臭素）、塩化臭素、臭素酸、臭素酸塩、次亜臭素酸等が挙げられる。
- [0040] これらのうち、臭素を用いた「臭素とスルファミン酸化合物（臭素とスルファミン酸化合物の混合物）」または「臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」の製剤は、「次亜塩素酸と臭素化合物とスルファミン酸」の製剤および「塩化臭素とスルファミン酸」の製剤等に比べて、塩化物イオンが少なく、ポリアミド系の逆浸透膜をより劣化させず、配管等の金属材料の腐食を引き起こす可能性が低いため、より好ましい。
- [0041] すなわち、本発明の実施形態に係る逆浸透膜の改質方法は、ポリアミド系の逆浸透膜に、臭素とスルファミン酸化合物とを接触させる（臭素とスルファミン酸化合物の混合物を接触させる）、または、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物を接触させることが好ましい。
- [0042] 臭素化合物としては、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、臭化アンモニウムおよび臭化水素酸等が挙げられる。これらのうち、製剤コスト等の点から、臭化ナトリウムが好ましい。
- [0043] 塩素系酸化剤としては、例えば、塩素ガス、二酸化塩素、次亜塩素酸またはその塩、亜塩素酸またはその塩、塩素酸またはその塩、過塩素酸またはその塩、塩素化イソシアヌル酸またはその塩等が挙げられる。これらのうち、塩としては、例えば、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム等の次亜塩素酸アルカリ金属塩、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸バリウム等の次亜塩素酸アルカリ土類金属塩、亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カリウム等の亜塩素酸アルカリ金属塩、亜塩素酸バリウム等の亜塩素酸アルカリ土類金属塩、亜塩素酸ニッケル等の他の亜塩素酸金属塩、塩素酸アンモニウム、塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム等の塩素酸アルカリ金属塩、塩素酸カルシウ

ム、塩素酸バリウム等の塩素酸アルカリ土類金属塩等が挙げられる。これらの塩素系酸化剤は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。塩素系酸化剤としては、取り扱い性等の点から、次亜塩素酸ナトリウムを用いるのが好ましい。

[0044] スルファミン酸化合物は、以下の一般式(1)で示される化合物である。



(式中、Rは独立して水素原子または炭素数1～8のアルキル基である。)

[0045] スルファミン酸化合物としては、例えば、2個のR基の両方が水素原子であるスルファミン酸(アミド硫酸)の他に、N-メチルスルファミン酸、N-エチルスルファミン酸、N-プロピルスルファミン酸、N-イソプロピルスルファミン酸、N-ブチルスルファミン酸等の2個のR基の一方が水素原子であり、他方が炭素数1～8のアルキル基であるスルファミン酸化合物、N,N-ジメチルスルファミン酸、N,N-ジエチルスルファミン酸、N,N-ジプロピルスルファミン酸、N,N-ジブチルスルファミン酸、N-メチル-N-エチルスルファミン酸、N-メチル-N-プロピルスルファミン酸等の2個のR基の両方が炭素数1～8のアルキル基であるスルファミン酸化合物、N-フェニルスルファミン酸等の2個のR基の一方が水素原子であり、他方が炭素数6～10のアリール基であるスルファミン酸化合物、またはこれらの塩等が挙げられる。スルファミン酸塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩、マンガン塩、銅塩、亜鉛塩、鉄塩、コバルト塩、ニッケル塩等の他の金属塩、アンモニウム塩およびグアニジン塩等が挙げられる。スルファミン酸化合物およびこれらの塩は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。スルファミン酸化合物としては、環境負荷等の点から、スルファミン酸(アミド硫酸)を用いるのが好ましい。

[0046] 本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法において、さらにアルカリを存在させてもよい。アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水

酸化アルカリ等が挙げられる。低温時の製品安定性等の点から、水酸化ナトリウムと水酸化カリウムとを併用してもよい。また、アルカリは、固形でなく、水溶液として用いてもよい。

[0047] 本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法は、逆浸透膜として昨今主流であるポリアミド系高分子膜に適用することができる。ポリアミド系高分子膜は、酸化剤に対する耐性が比較的強く、遊離塩素等をポリアミド系高分子膜に連続的に接触させると、膜性能の著しい低下が起こる。しかしながら、本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法ではポリアミド高分子膜においても、このような著しい膜性能の低下はほとんど起こらない。

[0048] 本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法において、ポリアミド系の逆浸透膜への上記改質剤の接触が、pH 3超、8未満の範囲で行われることが好ましく、pH 4～6.5の範囲で行われることがより好ましい。ポリアミド系の逆浸透膜への上記改質剤の接触がpH 3以下で行われると、ポリアミド系の逆浸透膜への上記改質剤の接触が長期的に行われた場合に逆浸透膜の劣化が起こり、阻止率が低下する場合があります。8以上で行われると、改質効果が不十分な場合がある。特に、pH 4～6.5の範囲で接触が行われると、逆浸透膜の劣化を抑制しつつ、逆浸透膜の透過水質を十分に改善することができる。改質剤の接触を上記pH範囲で行うために、例えば、逆浸透膜への給水のpHを上記範囲に維持すればよく、または、逆浸透膜の浸漬液のpHを上記範囲に維持すればよい。

[0049] ポリアミド系の逆浸透膜を備える逆浸透膜装置において、逆浸透膜への給水のpH 5.5以上でスケールが発生する場合には、スケール抑制のために分散剤を臭素系酸化剤または次亜臭素酸安定化組成物と併用してもよい。分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、ホスホン酸等が挙げられる。分散剤の給水への添加量は、例えば、RO濃縮水中の濃度として0.1～1,000mg/Lの範囲である。

[0050] また、分散剤を使用せずにスケールの発生を抑制するためには、例えば、RO濃縮水中のシリカ濃度を溶解度以下に、カルシウムスケールの指標であ

るランゲリア指数を0以下になるように、逆浸透膜装置の回収率等の運転条件を調整することが挙げられる。

[0051] 本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法において、逆浸透膜として、塩素系酸化剤で塩素処理されたものであることが好ましい。すなわち、塩素系酸化剤で塩素処理されたポリアミド系の逆浸透膜に、改質剤として、臭素系酸化剤、もしくは臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物とを接触させる、または、臭素系酸化剤、もしくは臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物との反応生成物を接触させる。

[0052] 本発明の実施形態に係る逆浸透膜の改質方法は、ポリアミド系の逆浸透膜への給水または洗浄水等の中に、塩素系酸化剤を存在させて接触させた後、改質剤を存在させて接触させる方法である。塩素系酸化剤で塩素処理されたポリアミド系の逆浸透膜への給水等の中に、改質剤を存在させて接触させてもよい。

[0053] これらの方法により、ポリアミド系の分離膜に予め塩素系酸化剤を十分接触させて塩素処理し、さらに改質剤を接触させることにより、分離膜の劣化を抑制しつつ、透過水量および透過水質が改善される。

[0054] 逆浸透膜への塩素系酸化剤および改質剤の接触は、常圧条件下、加圧条件下または減圧条件下で行えばよいが、逆浸透膜の改質を確実に行うことができる等の点から、加圧条件下で行うことが好ましい。逆浸透膜への塩素系酸化剤および改質剤の接触は、例えば、0.1MPa~10MPaの範囲の加圧条件下で行うことが好ましい。

[0055] 逆浸透膜への塩素系酸化剤および改質剤の接触は、例えば、0℃~100℃の範囲の温度条件下で行えばよい。

[0056] 逆浸透膜への塩素系酸化剤の接触は、有効塩素濃度  $[mg-Cl/L]$  × 時間  $[hr]$  の値として、0.1~1000  $mg-Cl/L \cdot hr$  であることが好ましい。0.1  $mg-Cl/L \cdot hr$  未満であると、膜に対して十分な塩素処理効果が得られず、1000  $mg-Cl/L \cdot hr$  を超えると、膜を劣化させる場合がある。

- [0057] 塩素系酸化剤が接触する際の被処理水のpHは4～13の範囲であることが好ましく、6～12の範囲であることがより好ましい。pH4未満である場合は、透過水量が低下する場合があります、pH13を超えると、逆浸透膜が劣化する場合があります。
- [0058] 塩素系酸化剤で塩素処理された逆浸透膜へ改質剤が接触する際の被処理水のpHは5.5以上であることが好ましく、6.0以上であることがより好ましく、pH6.5～10の範囲であることがさらに好ましい。塩素系酸化剤で塩素処理されたポリアミド系の逆浸透膜への改質剤の接触がpH5.5未満で行われると、pH5.5未満である場合は、あらかじめ逆浸透膜に塩素処理を施していても、改質剤による透過水量低下の影響を受ける場合がある。pH10を超えると、透過水量が増加しすぎる場合がある。
- [0059] 本実施形態に係る分離膜の改質方法において、改質剤は、「次亜臭素酸安定化組成物」である。「次亜臭素酸安定化組成物」は、逆浸透膜の阻止率への悪影響が小さく、塩素処理された逆浸透膜に連続的に添加しても、改質効果が高い。
- [0060] 本発明の実施形態に係る逆浸透膜の改質方法は、例えば、ポリアミド系の逆浸透膜への給水等の中に、塩素系酸化剤を存在させて接触させた後、改質剤として、「臭素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」とを存在させてポリアミド系の逆浸透膜に接触させる方法、または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」と「スルファミン酸化合物」とを存在させてポリアミド系の逆浸透膜に接触させる方法である。これにより、給水等の中で、次亜臭素酸安定化組成物が生成すると考えられる。
- [0061] また、本発明の実施形態に係る逆浸透膜の改質方法は、例えば、ポリアミド系の逆浸透膜への給水等の中に、塩素系酸化剤を存在させて接触させた後、改質剤として、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」である次亜臭素酸安定化組成物を存在させてポリアミド系の逆浸透膜に接触させる方法、または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物と、の反応生成物」である次亜臭素酸安定化組成物を存在させて

ポリアミド系の逆浸透膜に接触させる方法である。

[0062] 具体的には本発明の実施形態に係る逆浸透膜の改質方法は、例えば、ポリアミド系の逆浸透膜への給水等の中に、塩素系酸化剤を存在させて接触させた後、改質剤として、「臭素」、「塩化臭素」または「臭化ナトリウムと次亜塩素酸との反応物」と、「スルファミン酸化合物」と、を存在させてポリアミド系の逆浸透膜に接触させる方法である。

[0063] また、本発明の実施形態に係る逆浸透膜の改質方法は、例えば、ポリアミド系の逆浸透膜への給水等の中に、塩素系酸化剤を存在させて接触させた後、改質剤として、「臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」、「塩化臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」、または「臭化ナトリウムと次亜塩素酸との反応物と、スルファミン酸化合物と、の反応生成物」である次亜臭素酸安定化組成物を存在させてポリアミド系の逆浸透膜に接触させる方法である。

[0064] 本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法では、例えば、ポリアミド系の逆浸透膜を備える逆浸透膜装置の運転の際に、ポリアミド系の逆浸透膜への給水等の中に、塩素系酸化剤を薬注ポンプ等により注入した後、改質剤として、「臭素系酸化剤」または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」と、「スルファミン酸化合物」とを薬注ポンプ等により注入すればよい。「臭素系酸化剤」または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」と、「スルファミン酸化合物」とは別々に給水等の中に添加してもよく、または、原液同士で混合させてから給水等の中に添加してもよい。また、例えば、塩素系酸化剤または改質剤を添加した水中に、ポリアミド系の逆浸透膜を所定の時間、浸漬して接触させてもよい。

[0065] また、例えば、ポリアミド系の逆浸透膜への給水等の中に、塩素系酸化剤を薬注ポンプ等により注入した後、改質剤として、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」、または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物と、の反応生成物」を薬注ポンプ等により注入してもよい。また、例えば、塩素系酸化剤または改質剤を添加した水中

に、ポリアミド系の逆浸透膜を所定の時間、浸漬して接触させてもよい。

[0066] 塩素系酸化剤または改質剤による改質は、例えば、ポリアミド系の逆浸透膜を備える逆浸透膜装置の運転の際に逆浸透膜への給水等の中に、塩素系酸化剤または上記改質剤を連続的または間欠的に添加すればよい。

[0067] 臭素系酸化剤、臭素化合物、塩素系酸化剤およびスルファミン酸化合物については、上述した通りである。

[0068] 臭素系酸化剤のうち、臭素を用いた「臭素とスルファミン酸化合物」または「臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」の製剤は、「次亜塩素酸と臭素化合物とスルファミン酸」の製剤および「塩化臭素とスルファミン酸」の製剤等に比べて、塩化物イオンが少なく、ポリアミド系の逆浸透膜をより劣化させず、RO透過水等の膜透過水への有効ハロゲンのリーク量がより少ないため、逆浸透膜用スライム抑制剤としてはより好ましい。また、配管等の金属材料の腐食を引き起こす可能性が低いため、より好ましい。

[0069] すなわち、本発明の実施形態に係る逆浸透膜の改質方法は、ポリアミド系の逆浸透膜に、塩素系酸化剤を存在させて接触させた後、改質剤として、臭素とスルファミン酸化合物とを接触させる、または、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物を接触させることが好ましい。

[0070] 本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法により改質されたポリアミド系の逆浸透膜を備える逆浸透膜装置の用途としては、例えば、海水淡水化、排水回収等が挙げられる。特に、本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法により改質されたポリアミド系の逆浸透膜を用いてホウ素含有水を逆浸透膜処理することが好ましい。本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法によりポリアミド系の逆浸透膜を改質することにより、ホウ素の阻止率が著しく向上する。

[0071] <分離膜の運転方法>

本発明の実施形態に係る分離膜の運転方法は、塩素系酸化剤で塩素処理されたポリアミド系の分離膜に臭素系酸化剤を接触させる方法である。

[0072] 本発明の実施形態に係る分離膜の運転方法は、ポリアミド系の分離膜への給水または洗浄水等の中に、塩素系酸化剤を存在させて接触させた後、臭素

系酸化剤を存在させて接触させる方法である。塩素系酸化剤で塩素処理されたポリアミド系の分離膜への給水等の中に、臭素系酸化剤を存在させて接触させてもよい。また、本実施形態に関わる分離膜の運転方法は、事前に塩素系酸化剤を接触させた分離膜を使用して、現場で臭素系酸化剤を接触させてもよいし、現場で分離膜に塩素系酸化剤を接触させた後に、臭素系酸化剤を接触させてもよい。

[0073] これらの方法により、ポリアミド系の分離膜に予め塩素系酸化剤を十分接触させて塩素処理することで、分離膜に臭素系酸化剤が接触しても透過水量の低下が抑制され、安定的に分離膜装置を運転することができる。分離膜に予め塩素系酸化剤を接触させることで分離膜材質内に塩素が導入される。塩素が導入された膜では、臭素が導入されにくくなるため、一般的に透過水量低下を引き起こす臭素系酸化剤の影響を受け難くなると推測される。

[0074] 分離膜への塩素系酸化剤および臭素系酸化剤の接触は、常圧条件下、加圧条件下または減圧条件下で行えばよいが、分離膜の塩素処理を確実に行うことができる、処理水を製造しながら接触処理を行うことができる等の点から、加圧条件下で行うことが好ましい。分離膜への塩素系酸化剤および臭素系酸化剤の接触は、例えば、0.1 MPa～10 MPaの範囲の加圧条件下で行うことが好ましい。

[0075] 分離膜への塩素系酸化剤および臭素系酸化剤の接触は、例えば、0℃～100℃の範囲の温度条件下で行えばよい。

[0076] 分離膜への塩素系酸化剤の接触は、有効塩素濃度  $[mg-Cl/L]$  × 時間  $[hr]$  の値として、0.1～1000  $mg-Cl/L \cdot hr$  であることが好ましい。0.1  $mg-Cl/L \cdot hr$  未満であると、膜に対して十分な塩素処理効果が得られず、1000  $mg-Cl/L \cdot hr$  を超えると、膜を劣化させる場合がある。

[0077] 分離膜に接触する臭素系酸化剤による有効ハロゲン濃度は有効塩素濃度換算で、0.01～100  $mg/L$  であることが好ましい。0.01  $mg/L$  未満であると、十分なスライム抑制効果等を得ることができない場合があり

、100mg/Lより多いと、分離膜の劣化、配管等の腐食を引き起こす可能性がある。

[0078] 塩素系酸化剤が接触する際の被処理水のpHは4～13の範囲であることが好ましく、6～12の範囲であることがより好ましい。pH4未満である場合は、透過水量が低下する場合があります、pH13を超えると、分離膜が劣化する場合があります。

[0079] 臭素系酸化剤が接触する際の被処理水のpHは5.5以上であることが好ましく、6.0以上であることがより好ましく、pH6.5～10の範囲であることがさらに好ましい。pH5.5未満である場合は、あらかじめ分離膜に塩素処理を施していても、臭素系酸化剤による透過水量低下の影響を受ける場合がある。pH10を超えると、透過水量が増加しすぎる場合がある。

[0080] 本実施形態に係る分離膜の運転方法において、臭素系酸化剤としては、特に制限はない。臭素系酸化剤としては、「次亜臭素酸塩」等や、「塩素系酸化剤と臭化物イオンとの反応生成物」、「次亜臭素酸安定化組成物」等が挙げられるが、好ましくは「次亜臭素酸安定化組成物」である。「次亜臭素酸安定化組成物」は、分離膜の阻止率への悪影響が小さく、塩素処理された分離膜に連続的に添加しても、長期間安定して運転することができる。

[0081] 例えば、ポリアミド系の分離膜への給水等の中に、塩素系酸化剤を存在させて接触させた後、「臭素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」とを存在させてポリアミド系の分離膜に接触させる、または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」と「スルファミン酸化合物」とを存在させてポリアミド系の分離膜に接触させる。これにより、給水等の中で、次亜臭素酸安定化組成物が生成すると考えられる。

[0082] また、例えば、ポリアミド系の分離膜への給水等の中に、塩素系酸化剤を存在させて接触させた後、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」である次亜臭素酸安定化組成物を存在させてポリアミド系の分離膜に接触させる、または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファ

ミン酸化合物と、の反応生成物」である次亜臭素酸安定化組成物を存在させてポリアミド系の分離膜に接触させてもよい。

[0083] 具体的には本発明の実施形態に係る分離膜の運転方法は、例えば、ポリアミド系の分離膜への給水等の中に、塩素系酸化剤を存在させて接触させた後、「臭素」、「塩化臭素」または「臭化ナトリウムと次亜塩素酸との反応物」と、「スルファミン酸化合物」と、を存在させてポリアミド系の分離膜に接触させる方法である。

[0084] また、本発明の実施形態に係る分離膜の運転方法は、例えば、ポリアミド系の分離膜への給水等の中に、塩素系酸化剤を存在させて接触させた後、「臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」、「塩化臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」、または「臭化ナトリウムと次亜塩素酸との反応物と、スルファミン酸化合物と、の反応生成物」である次亜臭素酸安定化組成物を存在させてポリアミド系の分離膜に接触させる方法である。

[0085] 本実施形態に係る分離膜の運転方法では、例えば、ポリアミド系の分離膜を備える分離膜装置の運転の際に、分離膜への給水等の中に、塩素系酸化剤を薬注ポンプ等により注入した後、「臭素系酸化剤」または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」と、「スルファミン酸化合物」とを薬注ポンプ等により注入すればよい。「臭素系酸化剤」または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」と、「スルファミン酸化合物」とは別々に給水中に添加してもよく、または、原液同士で混合させてから給水中に添加してもよい。

[0086] また、例えば、ポリアミド系の分離膜への給水等の中に、塩素系酸化剤を薬注ポンプ等により注入した後、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」、または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物と、の反応生成物」を薬注ポンプ等により注入してもよい。

[0087] 「臭素系酸化剤」または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」の当量に対する「スルファミン酸化合物」の当量の比は、1以上であることが好ましく、1以上2以下の範囲であることがより好ましい。「臭素系酸化剤」または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」の当量に対する「スルファミ

ン酸化合物」の当量の比が1未満であると、分離膜を劣化させる可能性があり、2を超えると、製造コストが増加する場合がある。

[0088] 臭素系酸化剤、臭素化合物、塩素系酸化剤およびスルファミン酸化合物については、上述した通りである。

[0089] 臭素系酸化剤のうち、臭素を用いた「臭素とスルファミン酸化合物」または「臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」の製剤は、「次亜塩素酸と臭素化合物とスルファミン酸」の製剤および「塩化臭素とスルファミン酸」の製剤等に比べて、塩化物イオンが少なく、ポリアミド系の分離膜をより劣化させず、RO透過水等の膜透過水への有効ハロゲンのリーク量がより少ないため、分離膜用スライム抑制剤としてはより好ましい。また、配管等の金属材料の腐食を引き起こす可能性が低いため、より好ましい。

[0090] すなわち、本発明の実施形態に係る分離膜の運転方法は、ポリアミド系の分離膜への給水等の中に、塩素系酸化剤を存在させて接触させた後、ポリアミド系の分離膜に臭素とスルファミン酸化合物とを接触させる、または、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物を接触させることが好ましい。

[0091] 本実施形態に係る分離膜の運転方法において、臭素系酸化剤とともにさらにアルカリを存在させてもよい。アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ等が挙げられる。低温時の製品安定性等の点から、水酸化ナトリウムと水酸化カリウムとを併用してもよい。また、アルカリは、固形でなく、水溶液として用いてもよい。

[0092] 分離膜としては、逆浸透膜（RO膜）、ナノろ過膜（NF膜）、精密ろ過膜（MF膜）、限外ろ過膜（UF膜）等が挙げられる。これらのうち、特に逆浸透膜（RO膜）に、本発明の実施形態に係る分離膜の運転方法を好適に適用することができる。また、逆浸透膜として昨今主流であるポリアミド系高分子膜に本発明の実施形態に係る分離膜の運転方法を好適に適用することができる。ポリアミド系高分子膜は、臭素系酸化剤に接触すると透過水量の低下を起こし易く、例えば、臭化物イオン存在下で、遊離塩素等を添加すると、水中で次亜臭素酸塩が生成され、これがポリアミド系高分子膜に一時的

にでも接触すると、透過水量の著しい低下が起こる。しかしながら、本実施形態に係る分離膜の運転方法ではポリアミド系高分子膜においても、このような著しい膜性能の低下はほとんど起こらない。

[0093] ポリアミド系の逆浸透膜を備える逆浸透膜装置において、逆浸透膜への給水のpH5.5以上でスケールが発生する場合には、スケール抑制のために分散剤を臭素系酸化剤または次亜臭素酸安定化組成物と併用してもよい。分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、ホスホン酸等が挙げられる。分散剤の給水への添加量は、例えば、RO濃縮水中の濃度として0.1~1,000mg/Lの範囲である。

[0094] また、分散剤を使用せずにスケールの発生を抑制するためには、例えば、RO濃縮水中のシリカ濃度を溶解度以下に、カルシウムスケールの指標であるランゲリア指数を0以下になるように、逆浸透膜装置の回収率等の運転条件を調整することが挙げられる。

[0095] <改質剤組成物>

本実施形態に係る逆浸透膜の改質方法および分離膜の運転方法で用いられる改質剤組成物は、「臭素系酸化剤」または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」と、「スルファミン酸化合物」とを含有するものであり、さらにアルカリを含有してもよい。

[0096] また、本実施形態に係る改質剤組成物は、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」、または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物と、の反応生成物」を含有するものであり、さらにアルカリを含有してもよい。

[0097] 臭素系酸化剤、臭素化合物、塩素系酸化剤およびスルファミン酸化合物については、上述した通りである。

[0098] 本実施形態に係る改質剤組成物としては、ポリアミド系逆浸透膜等をより劣化させず、RO透過水への有効ハロゲンのリーク量がより少ないため、臭素と、スルファミン酸化合物とを含有するもの（臭素とスルファミン酸化合物の混合物を含有するもの）、例えば、臭素とスルファミン酸化合物とアル

カリと水との混合物、または、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物を含有するもの、例えば、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物と、アルカリと、水との混合物が好ましい。

[0099] 本実施形態に係る改質剤組成物は、次亜塩素酸や、臭素を含む遊離塩素等の改質剤と比較すると、ポリアミド系の逆浸透膜等の改質効果を有しながらも、次亜塩素酸や、臭素を含む遊離塩素のような著しい膜劣化をほとんど引き起こすことがない。通常の使用濃度では、膜劣化への影響は実質的に無視することができる。このため、ポリアミド系の逆浸透膜等の改質剤としては最適である。

[0100] 本実施形態に係る改質剤組成物は、次亜塩素酸や、臭素を含む遊離塩素等とは異なり、逆浸透膜等をほとんど透過しないため、処理水水質への影響がほとんどない。また、次亜塩素酸等と同様に現場で濃度を測定することができるため、より正確な濃度管理が可能である。

[0101] 組成物のpHは、例えば、13.0超であり、13.2超であることがより好ましい。組成物のpHが13.0以下であると組成物中の有効ハロゲンが不安定になる場合がある。

[0102] 改質剤組成物中の臭素酸濃度は、5mg/kg未満であることが好ましい。改質剤組成物中の臭素酸濃度が5mg/kg以上であると、RO透過水等の臭素酸イオンの濃度が高くなる場合がある。

[0103] <改質剤組成物の製造方法>

本実施形態に係る改質剤組成物は、臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを混合する、または臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物とを混合することにより得られ、さらにアルカリを混合してもよい。

[0104] 臭素と、スルファミン酸化合物とを含有する改質剤組成物、または、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物を含有する改質剤組成物の製造方法としては、水、アルカリおよびスルファミン酸化合物を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加して反応させる工程、または、水、アルカリおよ

びスルファミン酸化合物を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加する工程を含むことが好ましい。不活性ガス雰囲気下で添加して反応させる、または、不活性ガス雰囲気下で添加することにより、組成物中の臭素酸イオン濃度が低くなり、RO透過水等中の臭素酸イオン濃度が低くなる。

[0105] 用いる不活性ガスとしては限定されないが、製造等の面から窒素およびアルゴンのうち少なくとも1つが好ましく、特に製造コスト等の面から窒素が好ましい。

[0106] 臭素の添加の際の反応器内の酸素濃度は6%以下が好ましいが、4%以下がより好ましく、2%以下がさらに好ましく、1%以下が特に好ましい。臭素の反応の際の反応器内の酸素濃度が6%を超えると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する場合がある。

[0107] 臭素の添加率は、組成物全体の量に対して25重量%以下であることが好ましく、1重量%以上20重量%以下であることがより好ましい。臭素の添加率が組成物全体の量に対して25重量%を超えると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する場合がある。1重量%未満であると、改質効果が劣る場合がある。

[0108] 臭素添加の際の反応温度は、0℃以上25℃以下の範囲に制御することが好ましいが、製造コスト等の面から、0℃以上15℃以下の範囲に制御することがより好ましい。臭素添加の際の反応温度が25℃を超えると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する場合があり、0℃未満であると、凍結する場合がある。

## 実施例

[0109] 以下、実施例および比較例を挙げ、本発明をより具体的に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0110] [次亜臭素酸安定化組成物1の調製]

窒素雰囲気下で、液体臭素：16.9重量%（wt%）、スルファミン酸：10.7重量%、水酸化ナトリウム：12.9重量%、水酸化カリウム：3.94重量%、水：残分を混合して、次亜臭素酸安定化組成物1を調製し

た。次亜臭素酸安定化組成物1のpHは14、有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）は7.5重量%であった。次亜臭素酸安定化組成物1の詳細な調製方法は以下の通りである。

[0111] 反応容器内の酸素濃度が1%に維持されるように、窒素ガスの流量をマスフローコントローラでコントロールしながら連続注入で封入した2Lの4つ口フラスコに1436gの水、361gの水酸化ナトリウムを加え混合し、次いで300gのスルファミン酸を加え混合した後、反応液の温度が0~15℃になるように冷却を維持しながら、473gの液体臭素を加え、さらに48%水酸化カリウム溶液230gを加え、組成物全体の量に対する重量比でスルファミン酸10.7%、臭素16.9%、臭素の当量に対するスルファミン酸の当量比が1.04である、目的の組成物を得た。生じた溶液のpHは、ガラス電極法にて測定したところ、14であった。生じた溶液の臭素含有率は、臭素をヨウ化カリウムによりヨウ素に転換後、チオ硫酸ナトリウムを用いて酸化還元滴定する方法により測定したところ16.9%であり、理論含有率（16.9%）の100.0%であった。また、臭素反応の際の反応容器内の酸素濃度は、株式会社ジコー製の「酸素モニタJKO-02LJDI1」を用いて測定した。なお、臭素酸濃度は5mg/kg未満であった。

[0112] <実施例1、比較例1, 2>

上記で調製した次亜臭素酸安定化組成物1（実施例1）、次亜塩素酸（比較例1）、次亜臭素酸（臭化ナトリウムと次亜塩素酸の混合物）（比較例2）を改質剤としてそれぞれ用いて、ポリアミド系高分子逆浸透膜（日東電工（株）製「ES20」、φ75mmの平膜、NaCl阻止率=95%に低下させたもの）の改質を行った。改質は、この逆浸透膜を備える逆浸透膜装置に、操作圧0.75MPaで、上記改質剤を1ppm添加した水をpH=5、25±1℃で24時間通水して実施した。その後、操作圧0.75MPaで、500ppmの塩化ナトリウム（NaCl）と、1ppmの上記改質剤とを添加した水を、pH=7、25±1℃でCT（Concentrati

on Time) 値 = 1000 [ppm・h] となるまで連続通水した。原水および透過水の導電率を測定し、下記のNaCl 阻止率を算出した。CT 値は下記の通り算出した。結果を表1に示す。なお、比較例2では、改質剤として、臭化ナトリウム：15重量%、12%次亜塩素酸ナトリウム水溶液：42.4重量%を水中に別々に添加した。

$$\text{NaCl 阻止率 [\%]} = (100 - [\text{透過水導電率} / \text{給水導電率}] \times 100)$$

$$\text{CT 値 [ppm・h]} = (\text{遊離塩素濃度}) \times (\text{接触時間})$$

[0113] [表1]

	改質剤	改質前 NaCl 阻止率[%]	改質後 NaCl 阻止率[%]	改質後 CT 値 = 1000ppm・h 通水後 NaCl 阻止率[%] (すべて連続添加)
比較例1	次亜塩素酸	95	99	85
比較例2	次亜臭素酸	95	99	90
実施例1	次亜臭素酸 安定化組成物	95	99	99

[0114] このように、実施例1の次亜臭素酸安定化組成物1を改質剤として用いることにより、逆浸透膜の劣化を抑制しつつ、逆浸透膜の透過水質を改善することができた。比較例1の次亜塩素酸、比較例2の臭素を含む遊離塩素を用いた場合は、一時的な水質改善はできるが、長期的に通水すると、逆浸透膜が劣化し、NaCl 阻止率が低下した。

[0115] <実施例2>

上記で調製した次亜臭素酸安定化組成物1を改質剤として用いて実施例1と同様の条件で改質および連続通水を行い、逆浸透膜への給水のpHの影響を調べた。結果を表2に示す。

[0116]

[表2]

pH	改質前 NaCl 阻止率[%]	改質後 NaCl 阻止率[%]	改質後 CT 値 =1000ppm・h 通水後 NaCl 阻止率[%] (すべて連続添加)
8.0	95	96	96
6.5	95	99	99
6.0	95	99	99
4.5	95	99	99
4.0	95	99	99
3.0	95	99	97

[0117] このように、pH=3では、改質によりNaCl阻止率が向上したが、改質後CT値=1000 [ppm・h]となるまで連続通水すると、NaCl阻止率がわずかに低下した。pH=8.0では、改質によるNaCl阻止率の向上は小さかったが、連続通水によるNaCl阻止率の低下は起こらなかった。pH4~6.5の範囲では、改質によりNaCl阻止率が向上し、改質後CT値=1000 [ppm・h]となるまで連続通水してもNaCl阻止率の低下は起こらなかった。これより、ポリアミド系の逆浸透膜への改質剤の接触が、pH3超、8未満の範囲で行われることが好ましく、pH4~6.5の範囲で行われることがより好ましいことがわかった。

[0118] <実施例3>

下記の条件でホウ素含有水の逆浸透膜処理を行った後、実施例1と同様の方法で逆浸透膜処理を行い、引き続きホウ素含有水の逆浸透膜処理を行った。結果を表3に示す。

[0119] (実験条件)

上記で調製した次亜臭素酸安定化組成物1を改質剤として用いて、ポリアミド系高分子逆浸透膜(日東電工(株)製「SWC5」8インチエレメント、ホウ素阻止率=78%に低下させたもの)の改質を行った。改質は、この逆浸透膜を備える逆浸透膜装置に、操作圧6.0MPaで、上記改質剤を4ppm添加した水をpH=6.5、 $24 \pm 1^\circ\text{C}$ で300時間通水して実施した。その後、操作圧6.0MPaで、4ppmのホウ素と、4ppmの上記

改質剤とを添加した水を、pH=7、24±1℃で通水した。原水、濃縮水および透過水のハウ素濃度を、ICP発光分光分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製、SPS3100）によって、ICP発光分光分析法で測定し、下記のハウ素阻止率を算出した。結果を表3に示す。

$$\text{ハウ素阻止率 [\%]} = 100 - [\text{透過水ハウ素濃度} \div \{ (\text{給水ハウ素濃度} + \text{濃縮水ハウ素濃度}) \div 2 \} \times 100]$$

[0120] [表3]

	改質剤	改質前 ハウ素阻止率[%]	改質後 ハウ素阻止率[%]
実施例 3	次亜臭素酸安定化 組成物	78	96

[0121] このように、次亜臭素酸安定化組成物1を用いて逆浸透膜を改質したところ、ハウ素の阻止率が向上した。

[0122] <実施例4>

上記で調製した次亜臭素酸安定化組成物1を改質剤として用いて、ポリアミド系高分子逆浸透膜（日東電工（株）製「ES15」、NaCl阻止率=98.5%に低下させたもの）の改質を行った。超純水に上記改質剤を1ppm添加し、pHを7に調整した水に逆浸透膜を、25±1℃で72時間浸漬して実施した。その後、操作圧0.75MPaで、500ppmの塩化ナトリウム（NaCl）溶液を、pH=7、25±1℃で通水した。原水および透過水の導電率を測定し、下記のNaCl阻止率を算出した。結果を表4に示す。

$$\text{NaCl 阻止率 [\%]} = (100 - [\text{透過水導電率} / \text{給水導電率}] \times 100)$$

[0123] [表4]

	改質剤	改質前 NaCl 阻止率[%]	改質後 NaCl 阻止率[%]
実施例 4	次亜臭素酸安定化 組成物	98.5	99.3

[0124] このように、浸漬条件下においても、次亜臭素酸安定化組成物により、逆浸透膜の改質が起こることを確認した。

[0125] [塩素処理の有無と改質剤通水時の透過水量低下の関係]

予め塩素系酸化剤を接触させた分離膜と、塩素系酸化剤を接触させていない分離膜における、改質剤通水時の、透過水量の挙動について比較した。

[0126] (塩素処理条件)

・RO膜：ポリアミド系高分子逆浸透膜（水温：25℃、運転圧力：0.75 MPaの条件において、2000 mg/LのNaCl溶液の導電率阻止率が95%以上）

・塩素処理条件：純水に次亜塩素酸ナトリウムを有効塩素として10 mg-CL/L添加し、pH10に調整し、圧力0.75 MPa、水温25℃にて1hr通水

[0127] (改質剤通水条件)

・試験装置：平膜試験装置

・分離膜：ポリアミド系高分子逆浸透膜（水温：25℃、運転圧力：0.75 MPaの条件において、2000 mg/LのNaCl溶液の導電率阻止率が95%以上）、またはこれに上記塩素処理を施した逆浸透膜

・運転圧力：0.75 MPa

・原水：相模原井水（導電率240 μS/cm）

・試験水pH：6.5

・薬剤：上記で調製した次亜臭素酸安定化組成物1を、有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）として1 mg/Lとなるように添加

[0128] (評価方法)

・分離膜の透過水量への影響：120hr通水後の透過水量保持率（%）

（ $[\text{改質剤通水120hr後の透過水量} / \text{改質剤通水前の透過水量}] \times 100$ ）

[0129] <実施例5>

上記塩素処理を事前に施した分離膜に改質剤である次亜臭素酸安定化組成

物 1 を上記条件で通水した。結果を表 5 に示す。

[0130] <実施例 6 >

塩素処理を事前に施していない上記分離膜を使用した以外は、実施例 5 と同じ条件で通水した。結果を表 5 に示す。

[0131] [表5]

RO 膜への改質剤による透過水量低下に対する事前塩素処理の影響

	事前塩素処理の有無	pH 6.5 にて改質剤を 120hr 通水後の透過水量保持率(%, 対改質剤通水前)
実施例 5	あり	85
実施例 6	なし	69

[0132] 実施例 6 では、改質剤を通水したのち、透過水量が初期値の 70% 未満に低下したが、実施例 5 では 80% 以上の透過水量を保持した。

[0133] [改質剤通水時の pH の影響]

(改質剤通水条件)

- ・試験装置：平膜試験装置
- ・分離膜：ポリアミド系高分子逆浸透膜（水温：25℃、運転圧力：0.75 MPa の条件において、2000 mg/L の NaCl 溶液の導電率阻止率が 95% 以上）
- ・運転圧力：0.75 MPa
- ・原水：相模原井水（導電率 240 μS/cm）
- ・試験水 pH：5.0～8.0
- ・薬剤：上記で調製した次亜臭素酸安定化組成物 1 を、有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）として 1 mg/L となるように添加

[0134] (評価方法)

- ・分離膜の透過水量への影響：120hr 通水後の透過水量保持率 (%)
 
$$\left( \frac{[\text{改質剤通水 120hr 後の透過水量}]}{[\text{改質剤通水前の透過水量}]} \times 100 \right)$$

[0135] <実施例 7～10 >

事前に塩素処理を施した上記分離膜に、pH 5.0～8.0 の条件で次亜

臭素酸安定化組成物 1 を通水した。結果を表 6 に示す。

[0136] <実施例 1 1 ~ 1 4 >

事前に塩素処理を施していない上記分離膜に、pH 5. 0 ~ 8. 0 の条件で次亜臭素酸安定化組成物 1 を通水した。結果を表 6 に示す。

[0137] [表6]

RO 膜への改質剤接触時の pH の影響

	事前塩素処理の有無	改質剤通水時の pH	改質剤を 120hr 通水後の透過水量保持率 (%、対改質剤通水前)
実施例 7	あり	5.0	54
実施例 8	あり	5.5	67
実施例 9	あり	6.5	>95
実施例 10	あり	8.0	>95
実施例 11	なし	5.0	45
実施例 12	なし	5.5	50
実施例 13	なし	6.5	69
実施例 14	なし	8.0	88

[0138] 分離膜に改質剤を接触させる際の被処理水の pH が 5. 5 以上であることが好ましく、6. 0 以上がより好ましいことがわかった。

[0139] [改質剤の種類の影響]

(試験条件)

- ・試験装置：平膜試験装置
- ・分離膜：ポリアミド系高分子逆浸透膜（2000 mg/L の NaCl 溶液における導電率阻止率が 95% 以上）に事前に塩素処理を施したもの
- ・運転圧力：0. 75 MPa
- ・原水：相模原井水（導電率 240  $\mu$ S/cm）
- ・試験水 pH：7. 0
- ・薬剤：上記で調製した次亜臭素酸安定化組成物 1 または下記次亜臭素酸安定化組成物 2 を、有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）として 10 mg/L となるように添加
- ・試験時間：64 日

[0140] (評価方法)

・試験前後でのRO膜における導電率阻止率 (%)

[0141] (次亜臭素酸安定化組成物 2)

臭化ナトリウム：11重量%、12%次亜塩素酸ナトリウム水溶液：50重量%、スルファミン酸ナトリウム：14重量%、水酸化ナトリウム：8重量%、水：残分を混合して、次亜臭素酸安定化組成物 2 を調製した。次亜臭素酸安定化組成物 2 の pH は 1.4、有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）は 6 重量%であった。次亜臭素酸安定化組成物 2 の組成物の詳細な調製方法は以下の通りである。

[0142] 反応容器に 17 g の水を入れ、11 g の臭化ナトリウムを加え攪拌して溶解させた後、50 g の 12%次亜塩素酸ナトリウム水溶液を加え混合し、次いで 14 g のスルファミン酸ナトリウムを加え攪拌して溶解させた後、8 g の水酸化ナトリウムを加え攪拌し溶解させて目的の組成物を得た。

[0143] <実施例 15>

次亜臭素酸安定化組成物 1 を通水し、試験前後での分離膜における導電率阻止率を測定した。結果を表 7 に示す。

[0144] <実施例 16>

次亜臭素酸安定化組成物 2 を通水し、試験前後での分離膜における導電率阻止率を測定した。結果を表 7 に示す。

[0145] [表7]

改質剤の種類の影響

	事前塩素処理の有無	改質剤	改質剤を通水後の導電率阻止率 (%)
実施例 15	あり	次亜臭素酸安定化組成物 1	97.3
実施例 16	あり	次亜臭素酸安定化組成物 2	93.8

[0146] 実施例 15, 16 共に、90%以上の導電率阻止率を保持したが、実施例 15の方がより高い阻止率を示した。

[0147] [塩素処理における塩素系酸化剤の分離膜への接触度の影響]

(試験条件)

- ・試験装置：平膜試験装置
- ・分離膜：ポリアミド系高分子逆浸透膜（水温：25℃、運転圧力：0.75 MPaの条件において、2000 mg/LのNaCl溶液の導電率阻止率が95%以上）
- ・運転圧力：0.75 MPa
- ・原水：超純水
- ・塩素系酸化剤：次亜塩素酸ナトリウム

[0148]（評価方法）

- ・試験前後での分離膜における導電率阻止率（%）

[0149] <実施例17>

分離膜への塩素系酸化剤の接触度を10 mg-CL/L×hrとした。結果を表8に示す。

[0150] <実施例18>

分離膜への塩素系酸化剤の接触度を1034 mg-CL/L×hrとした。結果を表8に示す。

[0151] [表8]

塩素処理における塩素系酸化剤の分離膜への接触度の影響

	塩素処理における塩素系酸化剤の接触度 (mg-CL/L×hr)	塩素処理後の導電率阻止率(%)
実施例 17	10	98.5
実施例 18	1034	<90

[0152] 導電率阻止率は、実施例17では90%以上であったが、実施例18では90%未満に低下した。

[0153] 以上の通り、分離膜に予め塩素処理が施されることで、その後、分離膜に改質剤が接触しても透過水量の低下が抑制され、安定的に分離膜装置を運転することができることがわかった。また、分離膜に予め塩素処理を施した後、改質剤を接触させることで、分離膜の劣化を抑制しつつ、透過水量および透過水質を改善することができることがわかった。

## 請求の範囲

- [請求項1]           ポリアミド系の逆浸透膜に、臭素系酸化剤、もしくは臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物とを接触させる、または、臭素系酸化剤、もしくは臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物との反応生成物を接触させることを特徴とする逆浸透膜の改質方法。
- [請求項2]           ポリアミド系の逆浸透膜に、臭素とスルファミン酸化合物との混合物を接触させる、または、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物を接触させることを特徴とする逆浸透膜の改質方法。
- [請求項3]           請求項2に記載の逆浸透膜の改質方法であって、  
前記臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物が、水、アルカリおよびスルファミン酸化合物を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加して反応させる工程を含む方法により得られたものであることを特徴とする逆浸透膜の改質方法。
- [請求項4]           請求項1～3のいずれか1項に記載の逆浸透膜の改質方法であって、  
、  
前記接触が、pH4～6.5の範囲で行われることを特徴とする逆浸透膜の改質方法。
- [請求項5]           請求項1～3のいずれか1項に記載の逆浸透膜の改質方法であって、  
、  
前記ポリアミド系の逆浸透膜が、塩素系酸化剤で塩素処理されたものであることを特徴とする逆浸透膜の改質方法。
- [請求項6]           請求項5に記載の逆浸透膜の改質方法であって、  
前記接触が、pH5.5以上で行われることを特徴とする逆浸透膜の改質方法。
- [請求項7]           請求項1～6のいずれか1項に記載の逆浸透膜の改質方法により改質されたことを特徴とする逆浸透膜。
- [請求項8]           請求項1～6のいずれか1項に記載の逆浸透膜の改質方法により改

質された逆浸透膜を用いてホウ素含有水を逆浸透膜処理することを特徴とするホウ素含有水の処理方法。

[請求項9] 塩素系酸化剤で塩素処理されたポリアミド系の分離膜に臭素系酸化剤を接触させることを特徴とする分離膜の運転方法。

[請求項10] 請求項9に記載の分離膜の運転方法であって、  
前記分離膜に臭素系酸化剤を接触させる際の被処理水のpHが5.5以上であることを特徴とする分離膜の運転方法。

[請求項11] 請求項9または10に記載の分離膜の運転方法であって、  
前記臭素系酸化剤が、臭素系酸化剤、もしくは臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物とを含有する、または、臭素系酸化剤、もしくは臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物との反応生成物を含有することを特徴とする分離膜の運転方法。

[請求項12] 請求項11に記載の分離膜の運転方法であって、  
前記臭素系酸化剤が、臭素とスルファミン酸化合物とを含有する、または、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物を含有することを特徴とする分離膜の運転方法。

[請求項13] 請求項12に記載の分離膜の運転方法であって、  
前記臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物が、水、アルカリおよびスルファミン酸化合物を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加して反応させる工程を含む方法により得られたものであることを特徴とする分離膜の運転方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2016/050710

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*B01D71/56(2006.01)i, B01D61/02(2006.01)i, C02F1/44(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, B01D61/02, C02F1/44

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 Y	JP 2005-537920 A (Biolab, Inc.), 15 December 2005 (15.12.2005), claims; paragraphs [0013], [0020], [0042] & US 2006/0032823 A1 claims; paragraphs [0018], [0037], [0065] & WO 2004/022491 A1 & EP 1534635 A1 & KR 10-2005-0083674 A	1, 2, 7 3-6, 8-13
Y	JP 2014-101251 A (Organo Corp.), 05 June 2014 (05.06.2014), claims; paragraph [0021] (Family: none)	3-6, 8, 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 10 March 2016 (10.03.16)	Date of mailing of the international search report 22 March 2016 (22.03.16)
---	--

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/JP2016/050710

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-88730 A (Nitto Denko Corp.), 25 March 2003 (25.03.2003), paragraphs [0012], [0061] & US 2003/0066805 A1 paragraphs [0020], [0054] & EP 1295631 A2	4-6, 8, 10-13
Y	JP 1-104310 A (Kurita Water Industries Ltd.), 21 April 1989 (21.04.1989), page 2, lower left column, lines 5 to 16 (Family: none)	5-6, 8-13
X Y	JP 2014-188473 A (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd.), 06 October 2014 (06.10.2014), claims; paragraphs [0029], [0044] (Family: none)	1, 2, 7 3-6, 8-13
P, X	WO 2015/029504 A1 (Organo Corp.), 05 March 2015 (05.03.2015), claims 13 to 15 & JP 2015-62889 A & TW 201512078 A	1-4, 7, 8
A	JP 2002-543048 A (Nalco Chemical Co.), 17 December 2002 (17.12.2002), & US 6123870 A & WO 2000/064806 A1 & EP 1194371 A1 & CN 1337919 A	1-13
A	JP 2009-84163 A (Kurita Water Industries Ltd.), 23 April 2009 (23.04.2009), & US 2010/0240535 A1 & WO 2009/041267 A1 & EP 2196092 A1 & KR 10-2010-0057847 A & CN 101801199 A	1-13

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, B01D61/02(2006.01)i, C02F1/44(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, B01D61/02, C02F1/44										
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 <table border="0"> <tr> <td>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									
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X Y	JP 2005-537920 A (バイオラブ、インコーポレーテッド) 2005. 12. 15, 特許請求の範囲、[0013][0020][0042] & US 2006/0032823 A1, 特許請求の範囲、[0018][0037][0065] & WO 2004/022491 A1 & EP 1534635 A1 & KR 10-2005-0083674 A	1, 2, 7 3-6, 8-13								
Y	JP 2014-101251 A (オルガノ株式会社) 2014. 06. 05, 特許請求の範囲、[0021] (ファミリーなし)	3-6, 8, 13								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 10. 03. 2016	国際調査報告の発送日 22. 03. 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) 池田 周士郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3421	4D 3909								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2003-88730 A (日東電工株式会社) 2003.03.25, [0012][0061] & US 2003/0066805 A1, [0020][0054] & EP 1295631 A2	4-6, 8, 10-13
Y	JP 1-104310 A (栗田工業株式会社) 1989.04.21, 第2頁左下欄5行~16行 (ファミリーなし)	5-6, 8-13
X Y	JP 2014-188473 A (株式会社神鋼環境ソリューション) 2014.10.06, 特許請求の範囲、[0029][0044] (ファミリーなし)	1, 2, 7 3-6, 8-13
P, X	WO 2015/029504 A1 (オルガノ株式会社) 2015.03.05, 請求項13-15 & JP 2015-62889 A & TW 201512078 A	1-4, 7, 8
A	JP 2002-543048 A (ナルコ ケミカル カンパニー) 2002.12.17, & US 6123870 A & WO 2000/064806 A1 & EP 1194371 A1 & CN 1337919 A	1-13
A	JP 2009-84163 A (栗田工業株式会社) 2009.04.23, & US 2010/0240535 A1 & WO 2009/041267 A1 & EP 2196092 A1 & KR 10-2010-0057847 A & CN 101801199 A	1-13