

(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
2014 年 10 月 30 日(30.10.2014)



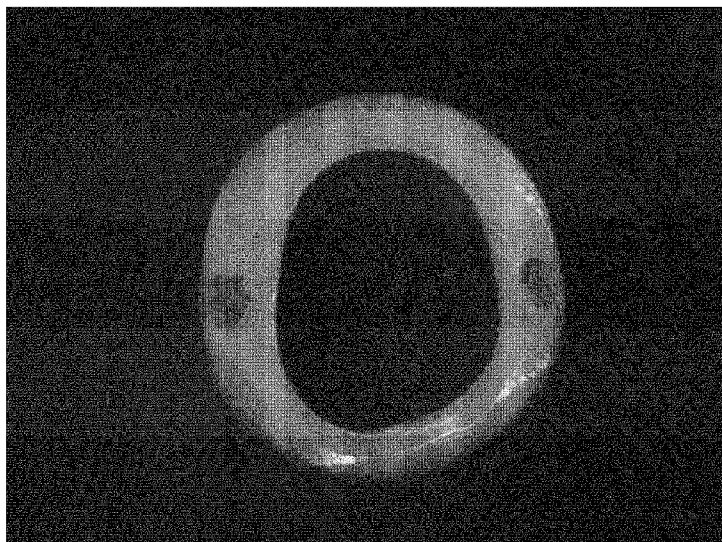
(10) 国際公開番号
WO 2014/175281 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 69/08 (2006.01) **D01D 5/24** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/061325
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 22 日(22.04.2014)
- (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 2013-090707 2013 年 4 月 23 日(23.04.2013) JP
- (71) 出願人: **N O K 株式会社(NOK CORPORATION)**
[JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門一丁目 1 2
ー 1 5 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 近藤 正崇(**KONDO Masataka**); 〒4371507
静岡県菊川市赤土 2 0 0 0 **N O K 株式会社内**
Shizuoka (JP). 波形 和彦(**NAMIGATA Kazuhiko**);
〒4371507 静岡県菊川市赤土 2 0 0 0 **N O K**
株式会社内 Shizuoka (JP). 佐藤 孝利(**SATO**
Takatoshi); 〒4371507 静岡県菊川市赤土 2 0 0 0
N O K 株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 吉田 俊夫, 外(**YOSHIDA Toshio et al.**);
〒1410021 東京都品川区上大崎一丁目 1 ー 4
- (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, LT, 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, 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: PROCESS FOR MANUFACTURING FIBER-REINFORCED POROUS HOLLOW FIBER MEMBRANE

(54) 発明の名称: 繊維強化多孔質中空糸膜の製造方法



(57) Abstract: A process for manufacturing a fiber-reinforced porous hollow fiber membrane, comprising: using a triple annular nozzle which includes an inside nozzle, an intermediate nozzle and an outside nozzle in this order; introducing a core liquid into the inside nozzle, both a reinforcing fiber and a spinning dope into the intermediate nozzle and a spinning dope into the outside nozzle; and conducting wet spinning or dry-wet spinning. This process can yield a fiber-reinforced porous hollow fiber membrane in which the reinforcing fiber is completely buried in the hollow fiber membrane and which exhibits an improved mechanical strength without deterioration in the functions inherent in a porous hollow fiber membrane.

(57) 要約: 内側ノズル、中側ノズルおよび外側ノズルの順に三重の環を構成している三重環状ノズルの内側ノズルに芯液を、中側ノズルに補強繊維および紡糸原液を、さらに外側ノズルに紡糸原液をそれぞれ導入して湿式紡糸または乾湿式紡糸を行うことにより繊維強化多孔質中空糸膜を製造する。この製造方法により、補強繊維を中空糸膜中に完全に埋没させた多孔質中空糸膜であって、多孔質中空糸膜本来の機能を損なうことなく機械的強度を向上せしめた繊維強化多孔質中空糸膜を得ることができる。



WO 2014/175281 A1



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： 繊維強化多孔質中空糸膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、繊維強化多孔質中空糸膜の製造方法に関する。さらに詳しくは、機械的強度にすぐれた繊維強化多孔質中空糸膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 多孔質中空糸膜は、膜口過による浄水処理、廃水処理、除湿あるいは加湿を行う際などさまざまな分野で用いられている。

[0003] 膜口過による浄水処理や廃水処理は、これまでの凝集沈殿の口過方式と比較し、運転の維持や管理が容易であり、処理水質も良好であることから、近年水処理分野で幅広く用いられている。例えば活性汚泥処理と膜分離処理を組み合わせたメンブレンリアクター法〔MBR〕の膜分離処理に用いられる膜としては、高強度、耐久性、耐薬品性が要求されることから、特許文献1～2に記載されている熱誘起相分離法によって調製されるポリフッ化ビニリデン〔PVDF〕膜が使用されることが多い。

[0004] しかしながら、熱誘起相分離法によって調製されるPVDF膜は、強度が8～22MPa程度であり、またこのうち実用されているものは11MPa程度のものが多いというように、ある程度の強度は示すものの、非溶媒誘起相分離法で調製された膜と比較して、必ずしも十分な強度を有しているものとはいえない。また、熱誘起相分離法は工程が複雑であり、多くの溶剤を用いた洗浄が必要であることから高コストで環境にやさしいものとはいえないといった側面を有する。

[0005] 一方、非溶媒誘起相分離法を用いて調製されるポリスルホンやPVDF等を樹脂ケース内に接着剤を用いて固定した構造の膜モジュール(膜面積約10～100m²)も廃水処理や浄水処理に多く使用されている。このような膜モジュールには毎分数10L～数100Lといった量の水が供給されて使用される。その際、定期的に流量回復を目的とした薬品洗浄や揺動洗浄などが施されることから、使用

時あるいは洗浄時に中空糸膜が破断する場合がある。

[0006] また、中空糸膜方式で除湿あるいは加湿を行う方法は、メンテナンス不要であるばかりではなく、駆動に電源を必要としないなど多くの利点を有している。このような除湿膜あるいは加湿膜としては、ポリイミド、ポリスルホン、ポリフェニルスルホンといった膜形成性樹脂材料が用いられている(例えば特許文献3)。これらの材料を用いた除湿膜は、多くの産業分野で用いられているものの、多孔質であるために膜の絶対強度が弱く、用途によっては多量の気体を流して使用されるために、使用時に中空糸膜が破断するというおそれがある。一方、加湿膜についても、近年では燃料電池スタックの隔膜の加湿に多く用いられているが、この場合にも例えば車載用途において4000NL/分程度の多量の空気が流れることから、その機械的強度との関係で中空糸膜切れといったおそれがある。

[0007] このような多孔質中空糸膜の中空糸膜切れを防止し、機械的強度を向上させる手段として補強繊維を中空糸膜中に埋没させた多孔質膜が提案されている(特許文献4)。ここで、補強繊維を中空糸膜中に埋没させるに当り、二重環状ノズルの外側ノズルより紡糸原液とともに補強繊維を押し出して多孔質中空糸膜を製造した場合には、ノズルから吐出された紡糸原液が凝固して膜になる過程において、補強繊維が中空糸膜の外側に移動する傾向がみられ、部分的に中空糸膜内に埋没されず補強が不十分な部位が生じることから強度にバラツキを生じ、使用時あるいは洗浄時に糸切れが発生するおそれもある。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特許第5, 062, 798号公報
特許文献2：特開2008-105016号公報
特許文献3：特開2004-290751号公報
特許文献4：特開2002-166141号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明の目的は、補強繊維を中空糸膜中に完全に埋没させた多孔質中空糸膜であって、多孔質中空糸膜本来の機能を損なうことなく機械的強度を向上せしめた繊維強化多孔質中空糸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

- [0010] かかる本発明の目的は、内側ノズル、中側ノズルおよび外側ノズルの順に三重の環を構成している三重環状ノズルの内側ノズルに芯液を、中側ノズルに補強繊維および紡糸原液を、さらに外側ノズルに紡糸原液をそれぞれ導入して湿式紡糸または乾湿式紡糸を行い、繊維強化多孔質中空糸膜を製造する方法によって達成される。

発明の効果

- [0011] 二重環状ノズルを用いて紡糸した場合には、紡糸原液とともに吐出された補強繊維は中空糸膜状物の外側に移動してしまい、外側ノズルから吐出された紡糸原液が凝固して膜を形成する過程において、補強繊維が部分的に中空糸膜内に埋没されず補強が不十分な部位が生じる場合があるが、本発明方法では三重環状ノズルを用いて、中側ノズルより押し出された補強繊維の外側にさらに外側ノズルより紡糸原液が吐出されることから、多孔質中空糸膜の膜内部に補強繊維を完全に埋め込んだ状態で中空糸膜を製造することができ、高強度の中空糸膜を得ることができるといった効果を奏する。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1]実施例1で得られた補強繊維埋没多孔質中空糸膜の拡大断面写真である
[図2]比較例4で得られた補強繊維埋没多孔質中空糸膜の拡大断面写真である

発明を実施するための形態

- [0013] 三重環状ノズルとしては、従来から用いられている公知のもの、すなわち所望の中空糸膜サイズに応じた径を有する内側ノズル、中側ノズルおよび外側ノズルの順に三重の環を構成しているものであれば特に制限なく用いることができる。なお、補強繊維を多孔質中空糸膜の機能層(被処理物接触側)で

はない側の中空糸膜表面からみて中空糸膜膜厚の90%を超えない位置に配置させることにより、透過性能、分離性能を高く保ちつつ力学的特性をさらに向上させることができることから、好ましくはかかる中空糸膜を紡糸し得る内径、外径を有する内側ノズル、中側ノズルおよび外側ノズルを有する三重環状ノズルが選択される。

[0014] 繊維強化多孔質中空糸膜は、三重環状ノズルの内側ノズルに芯液を、中側ノズルに補強繊維および紡糸原液を、さらに外側ノズルに紡糸原液をそれぞれ導入して湿式紡糸または乾湿式紡糸を行うことにより製造される。

[0015] 芯液としては、膜形成性樹脂の非溶媒、例えば水、ポリビニルピロリドン水溶液などが用いられる。紡糸原液のポリマーとしては、公知の中空糸膜形成材料(ポリマー)のいずれも用いることができ、例えば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、再生セルロースまたはこれらの混合物等のセルロース系材料、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアラミド樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂等の疎水性ポリマーが挙げられる。また、膜形成性樹脂の可溶性溶媒としてはアルコールやジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン性極性溶媒が好んで用いられる。

[0016] 紡糸原液は、中側ノズルおよび外側ノズルの両方に導入されるが、それぞれ用いられる紡糸原液は同種のもの、異種のもののいずれであってもかまわない。

[0017] 中側ノズルに紡糸原液とともに導入される補強繊維としては、従来用いられている補強材として用いられている繊維材料であれば特に制限なく用いることができ、例えばモノフィラメント、マルチフィラメント、紡績糸などが、具体的にはポリプロピレン、ポリエチレン、フッ素樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアクリロニトリル、ポリフェニレンサルファイド、塩化ビニル、各種セルロース、ポリ乳酸、ポリビ

ニルアルコール、ポリアミド、ポリイミド、アラミドなどを原料とする天然または合成繊維、ステンレス、銅などの金属繊維、ガラス繊維、炭素繊維などの少なくとも一種が挙げられ、好ましくはポリエチレンテレフタレート繊維が用いられる。

[0018] かかる補強繊維は、紡糸原液とともに中側ノズルに導入される。補強繊維の中側ノズルへの導入は、紡糸原液が供給される箇所より紡糸原液とともに行う方法、あるいは三重管状ノズルに、中側ノズル内に補強繊維を導入し得る状態で補強繊維導入パイプを装備したものをを用いて行う方法など中側ノズル内に補強繊維を導入し得る方法であれば任意の方法を用いることができる。

[0019] 補強繊維の導入は、好ましくは内側ノズル外周面に沿って行われる。これは、ノズルから吐出された紡糸原液が芯液と接触して芯液の非溶媒と紡糸原液の溶媒が交換されて膜化する過程において、紡糸原液中の補強繊維が膜の外周側に押し出される傾向にあり、その影響による補強繊維の膜の外周への露出を抑制することを目的としている。また、補強繊維は、中間ノズルに均一に分散させた状態でも用いられるが、部分的、例えば中間ノズルの一部または対称位置に複数本を挿入するようにしてもよい(図1参照)。

[0020] 紡糸にあたっては、各ノズルから吐出される芯液、紡糸原液の吐出時の圧力は同じ圧力でも構わないが、好ましくは補強繊維が中空糸膜外へ露出することを防止するため、外側ノズルに導入された紡糸原液に対する押出圧力が中側ノズルに導入された紡糸原液に対する押出圧力よりも高く設定される。

[0021] 多孔質中空糸膜は、湿式紡糸または乾湿式紡糸法によって紡糸された多孔質中空糸膜状物を凝固液を用いた凝固、洗浄、乾燥を行うことによって製造される。

実施例

[0022] 次に、実施例について本発明を説明する。

[0023] 実施例1

内径0.5mm、外径0.7mmの内側ノズル、内径2mmの外側ノズルおよびこれらに

挟まれている内径1mm、外径1.125mmの中側ノズルよりなる三重管状ノズルの中側ノズルより、内側ノズルから芯液としての水を流出させながら、補強繊維としてのポリエチレンテレフタレートマルチフィラメント(糸繊度110デシテックス/24フィラメント；破断強度6N)2本および紡糸原液を、紡糸原液の供給速度に対してポリエチレンテレフタレートマルチフィラメントの供給速度が同程度となるような供給割合で、中間ノズルの円周上対称位置となる2箇所供給し、また外側ノズルからは紡糸原液のみを吐出させ、空走空間を経て、これを水温50℃の水(凝固液)中で凝固させ、乾湿式紡糸により補強繊維埋没中空糸膜状物を得た。

[0024] ここで、紡糸原液としては、ポリフェニルスルホン20重量%、ジメチルホルムアミド65重量%、ポリビニルピロリドン15重量%からなるものが用いられ、また補強繊維の中側ノズルへの導入は、三重管状ノズルに、中側ノズル内に補強繊維を導入し得る状態で補強繊維導入パイプを装備したものをを用いて行われた。また、外側ノズル中の紡糸原液の押出圧力は0.4MPa、中側ノズル中の紡糸原液の押出圧力は0.4MPaであった。

[0025] 補強繊維埋没中空糸膜状物は121℃、1時間の高圧滅菌処理を行った後、庫内温度40℃の恒温槽内に入れて乾燥処理を行うことにより、補強繊維埋没多孔質ポリフェニルスルホン中空糸膜を得た。得られた補強繊維埋没多孔質中空糸膜の拡大断面写真(×175)は図1に示され、補強繊維が完全に中空糸膜膜厚内に埋没していることが確認された。

[0026] 得られた多孔質ポリフェニルスルホン中空糸膜は、外径1000 μ m、内径500 μ mであり、25℃における水蒸気透過速度は0.28g/cm²/分/MPa、純水透過速度は0ml/cm²/時間/MPa、空気透過速度は0ml/cm²/分/MPaであった。また、標線間距離50mm、試験速度毎分20mmで引張試験を行い、破断応力を算出したところ58MPaであった。

[0027] 実施例2

実施例1において、紡糸原液としてポリフェニルスルホンの代わりにポリスルホンと同量(20重量%)用いて調製されたものが用いられた。得られた多

孔質ポリスルホン中空糸膜は、外径1000 μ m、内径500 μ mであり、25℃における水蒸気透過速度は0.23g/cm²/分/MPa、純水透過速度は0ml/cm²/時間/MPa、空気透過速度は0ml/cm²/分/MPaであった。また、標線間距離50mm、試験速度毎分20mmで引張試験を行い、破断応力を算出したところ57MPaであった。

[0028] 実施例 3

実施例 1 において、紡糸原液としてポリエーテルイミド20重量%、ジメチルアセトアミド80重量%からなるものが用いられた。得られた多孔質ポリエーテルイミド中空糸膜は、外径1000 μ m、内径500 μ mであり、25℃における水蒸気透過速度は0.36g/cm²/分/MPa、純水透過速度は0ml/cm²/時間/MPa、空気透過速度は0ml/cm²/分/MPaであった。また、標線間距離50mm、試験速度毎分20mmで引張試験を行い、破断応力を算出したところ57MPaであった。

[0029] 比較例 1

実施例 1 において、内径0.4mm、外径0.6mmの内側ノズルおよび内径1.15mmの外側ノズルよりなる二重管状ノズルの内側ノズルから芯液としての水を流出させながら、補強繊維を用いることなく紡糸原液を外側ノズルからを吐出させ、空走空間を経て、これを水温50℃の水(凝固液)中で凝固させ、乾湿式紡糸により補強繊維埋没中空糸膜状物を得た。これを乾燥処理して得られた多孔質ポリフェニルスルホン中空糸膜は、外径1000 μ m、内径700 μ mであり、25℃における水蒸気透過速度は0.28g/cm²/分/MPa、純水透過速度は0ml/cm²/時間/MPa、空気透過速度は0ml/cm²/分/MPaであった。また、標線間距離50mm、試験速度毎分20mmで引張試験を行い、破断応力を算出したところ8.5MPaであった。

[0030] 比較例 2

比較例 1 において、紡糸原液として実施例 2 で用いられた紡糸原液を用いたところ、得られた多孔質ポリスルホン中空糸膜は、外径1000 μ m、内径700 μ mであり、25℃における水蒸気透過速度は0.23g/cm²/分/MPa、純水透過速度は0ml/cm²/時間/MPa、空気透過速度は0ml/cm²/分/MPaであった。また、標線間距離50mm、試験速度毎分20mmで引張試験を行い、破断応力を算出したところ8

.1MPaであった。

[0031] 比較例 3

比較例 1 において、紡糸原液として実施例 3 で用いられた紡糸原液を用いたところ、得られた多孔質ポリエーテルイミド中空糸膜は、外径 $1000\mu\text{m}$ 、内径 $700\mu\text{m}$ であり、 25°C における水蒸気透過速度は $0.36\text{g}/\text{cm}^2/\text{分}/\text{MPa}$ 、純水透過速度は $0\text{ml}/\text{cm}^2/\text{時間}/\text{MPa}$ 、空気透過速度は $0\text{ml}/\text{cm}^2/\text{分}/\text{MPa}$ であった。また、標線間距離 50mm 、試験速度毎分 20mm で引張試験を行い、破断応力を算出したところ 8.0MPa であった。

[0032] 比較例 4

実施例 3 において、内側ノズルおよび外側ノズルよりなる二重管状ノズルの内側ノズルから芯液としての水を流出させながら、補強繊維としてのポリエチレンテレフタレートマルチフィラメント(糸繊度 $110\text{デシテックス}/24\text{フィラメント}$)および紡糸原液を外側ノズルからを吐出させ、これを水温 50°C の水(凝固液)中で凝固させ、乾湿式紡糸により補強繊維埋没中空糸膜状物を得た。これを乾燥して得られた補強繊維埋没多孔質ポリエーテルイミド中空糸膜の拡大断面写真($\times 175$)は図 2 に示され、補強繊維の一部が中空糸の外側に露出してしまっていることが確認された。

[0033] この多孔質ポリエーテルイミド中空糸膜は、外径 $1000\mu\text{m}$ 、内径 $700\mu\text{m}$ であり、 25°C における水蒸気透過速度は $0.36\text{g}/\text{cm}^2/\text{分}/\text{MPa}$ 、純水透過速度は $0\text{ml}/\text{cm}^2/\text{時間}/\text{MPa}$ 、空気透過速度は $0\text{ml}/\text{cm}^2/\text{分}/\text{MPa}$ であった。また、標線間距離 50mm 、試験速度毎分 20mm で引張試験を行い、破断応力を算出したところ、 $8.0\sim 27.0\text{MPa}$ というように補強なし程度の強度から完全補強時の強度の半分程度まで箇所によりムラがみられた。

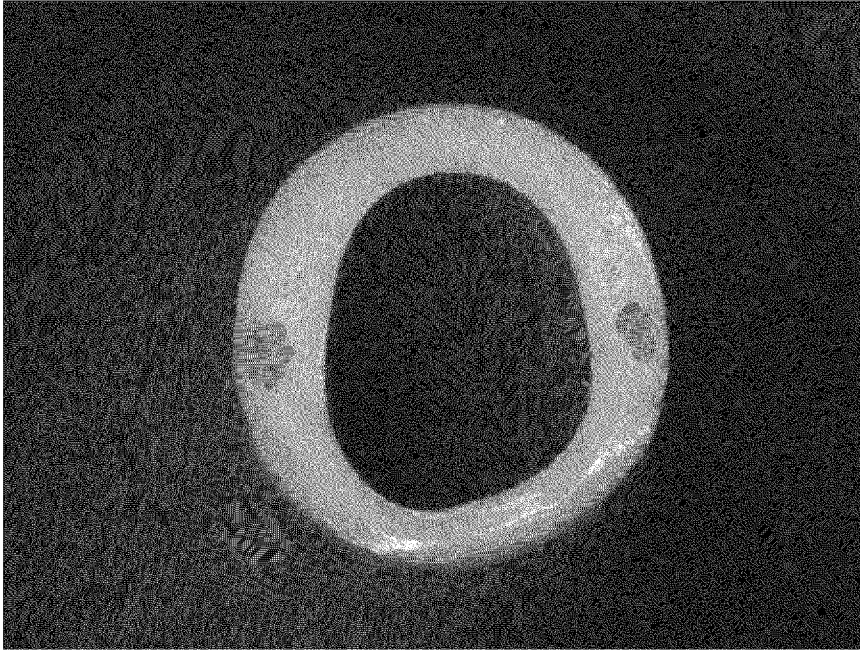
産業上の利用可能性

[0034] 得られた繊維強化多孔質中空糸膜は、高荷重や長期使用での糸切れを抑制することができることから、膜口過による浄水処理、下廃水処理、除湿あるいは加湿を行う際などさまざまな分野で有効に用いられる。

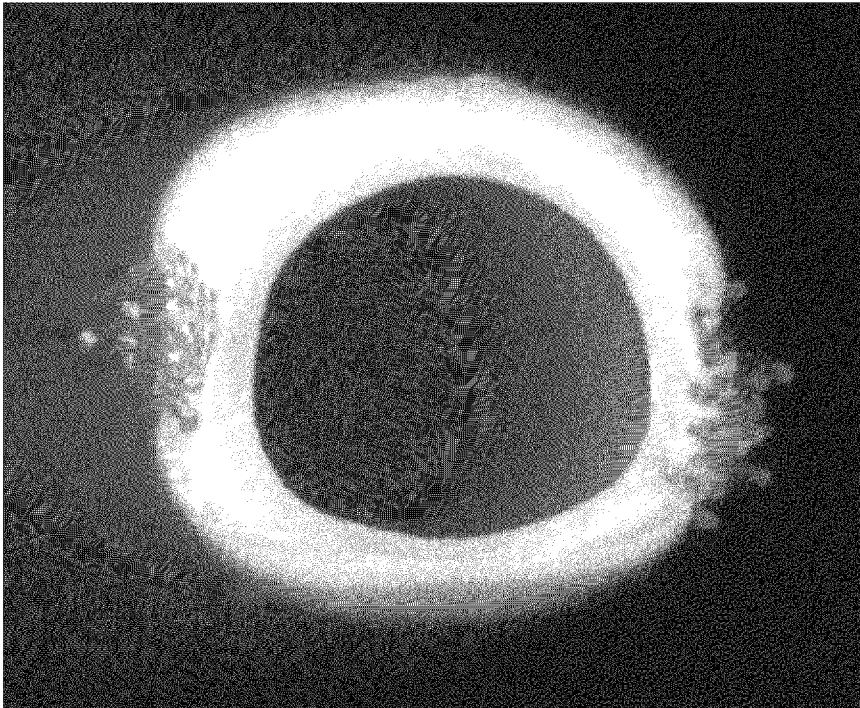
請求の範囲

- [請求項1] 内側ノズル、中側ノズルおよび外側ノズルの順に三重の環を構成している三重環状ノズルの内側ノズルに芯液を、中側ノズルに補強繊維および紡糸原液を、さらに外側ノズルに紡糸原液をそれぞれ導入して、湿式紡糸または乾湿式紡糸を行うことを特徴とする繊維強化多孔質中空糸膜の製造方法。
- [請求項2] 内側ノズル外周面に沿って補強繊維の導入が行われる請求項1記載の繊維強化多孔質中空糸膜の製造方法。
- [請求項3] 外側ノズル中の紡糸原液に対する押出圧力を中側ノズル中の紡糸原液に対する押出圧力よりも高くして、紡糸が行われる請求項1記載の繊維強化多孔質中空糸膜の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D69/08(2006.01)i, D01D5/24(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)

B01D69/08, D01D5/24

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/142279 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 November 2009 (26.11.2009), paragraph [0031] & JP 5341760 B & US 2011/0114553 A1 & EP 2301654 A1 & CA 2724984 A & CN 102036741 A	1-3
Y	JP 2003-245528 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 September 2003 (02.09.2003), claims; paragraphs [0005] to [0008], [0029]; fig. 1 to 6 (Family: none)	1-3
A	JP 2003-236351 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 August 2003 (26.08.2003), examples (Family: none)	1-3

☒ 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
16 July, 2014 (16.07.14)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2014 (29.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061325

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 53-132478 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 18 November 1978 (18.11.1978), entire text; all drawings (Family: none)	1-3
A	JP 11-319519 A (Nitto Denko Corp.), 24 November 1999 (24.11.1999), entire text; all drawings (Family: none)	1-3
A	JP 2012-530594 A (BL Technologies, Inc.), 06 December 2012 (06.12.2012), entire text; all drawings & US 2012/0097604 A1 & EP 2448658 A1 & WO 2010/148517 A1 & AU 2010265772 A1 & CN 102665878 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D69/08(2006.01)i, D01D5/24(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（I P C））

Int.Cl. B01D69/08, D01D5/24

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2009/142279 A1（三菱レイヨン株式会社）2009. 11. 26, [0 0 3 1] & JP 5341760 B & US 2011/0114553 A1 & EP 2301654 A1 & CA 2724984 A & CN 102036741 A	1-3
Y	JP 2003-245528 A（三菱レイヨン株式会社）2003. 09. 02, 特許請求の範囲、[0 0 0 5]-[0 0 0 8][0 0 2 9]、図1-6 (ファミリーなし)	1-3

☒ 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

1 6 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号1 0 0 - 8 9 1 5
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

4 D

3 9 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

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
A	JP 2003-236351 A (三菱レイヨン株式会社) 2003. 08. 26, 実施例 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 53-132478 A (旭化成工業株式会社) 1978. 11. 18, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 11-319519 A (日東電工株式会社) 1999. 11. 24, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2012-530594 A (ビーエル・テクノロジーズ・インコーポレイテ ッド) 2012. 12. 06, 全文、全図 & US 2012/0097604 A1 & EP 2448658 A1 & WO 2010/148517 A1 & AU 2010265772 A1 & CN 102665878 A	1-3