

(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5月18日(18.05.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/081857 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 20/06 (2006.01) C01G 49/02 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/004812
- (22) 国際出願日: 2016年11月4日(04.11.2016)
- (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 2015-220647 2015年11月10日(10.11.2015) JP
- (71) 出願人: 高橋金属株式会社(TAKAHASHI METAL INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5260105 滋賀県長浜市細江町864番地4 Shiga (JP). 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 廣川 載泰(HIROKAWA, Toshiyasu); 〒5260105 滋賀県長浜市細江町864番地4 高橋金属株式会社内 Shiga (JP). 野一色 剛(NOISHIKI, Tsuyoshi); 〒5260105 滋賀県長浜市細江町864番地4 高橋金属株式会社内 Shiga (JP). 木村 信夫(KIMURA, Nobuo); 〒1008165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号日本曹達株式会社内 Tokyo (JP). 天池 正登(AMAIKE, Masato); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 千葉研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 廣田 雅紀(HIROTA, Masanori); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目2番19号アドレシビル6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, DJ, 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, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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: ADSORPTION-MEMBER SUPPORT BODY

(54) 発明の名称: 吸着材担持体

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an adsorption-member support body for supporting a microparticle dispersion that principally comprises an iron oxyhydroxide, said support body allowing adsorption to be conducted in a high-efficiency manner and the adsorption member to be easy to separate. In this adsorbent-member support body, particles principally comprising an iron oxyhydroxide are supported on a porous support, and the adsorbent-member support body has a BET specific surface area of 50 m²/g or greater. β-iron oxyhydroxide is preferable as the iron oxyhydroxide. The average crystallite diameter of the particles is preferably 10 nm or less, and the true density of the particles is preferably 2 g/cm³ or more.

(57) 要約: 高い吸着効率と、吸着材の容易な分離とを両立させることのできる、オキシ水酸化鉄を主成分とする微粒子分散体を担持した吸着材担持体を提供することを目的とする。本発明の吸着材担持体は、オキシ水酸化鉄を主成分とする粒子を多孔質の支持体に担持してなる、BET比表面積が50 m²/g以上の吸着材担持体である。前記オキシ水酸化鉄としては、β-オキシ水酸化鉄が好ましく、前記粒子の平均結晶子径は10 nm以下が好ましく、真密度は2 g/cm³以上であることが好ましい。



WO 2017/081857 A1

明 細 書

発明の名称：吸着材担持体

技術分野

[0001] 本発明は、オキシ水酸化鉄を主成分とする粒子を多孔質の支持体に担持してなる吸着材に関する。

本願は、2015年11月10日に出願された日本国特許出願第2015-220647号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 各種の排水から、環境や人体に有害性を有する物質を除去し浄化するため、あるいは希少金属等の有用物質を回収するために、吸着材や、それを用いた吸着方法、吸着物質の脱着・回収方法等が盛んに研究されている。

例えば、リンは肥料成分として、また化学工業にも不可欠の成分であるが、日本においてはほぼ100%を輸入に頼っている。一方で排水中に多量のリンが含まれる場合は、富栄養化の原因となるため、このような排水を排出することは環境に好ましくない。これらの問題を一挙に解決するために、排水中に含まれるリン酸等のリン化合物の除去および回収が注目されている。

リン化合物やその他の陰イオンを効率的に吸着、回収できる吸着材として、オキシ水酸化鉄(FeOOH)からなるものが開発されており、特許文献1、2、3等に記載されている。

[0003] これらのオキシ水酸化鉄からなる吸着材は、マイクロメートルからナノメートル単位の微細粒子とすれば、比表面積が大きくなり吸着性能が優れたものとなる。しかしそのまま吸着材として用いるには困難な場合もあり、解決法として、支持体に担持して使用することが考えられる。

この用途に関して、特許文献4には、角形スポンジ状粒状物と発泡合成樹脂小球を充填した処理層に、水酸化鉄微粒子等の吸着材を混合した原水を上向流で通水する、水中のリンの除去方法が記載されている。この方法はリンの脱着や吸着材の反復使用には適していない。

特許文献5には、ゼオライトに鉄イオンを水酸化鉄として担持させたリン酸イオン除去剤が記載されている。

特許文献6には、合成樹脂フォームのキャビティ中に平均粒径0.5～2mmのオキシ水酸化鉄が充填された形で製造された吸着材が記載されている。

特許文献7には、微結晶質の水酸化鉄系物質を、合成樹脂製の連通多孔性成形体に担持させた陰イオン吸着材が記載されている。具体的には径1 μ m以上の水酸化鉄系物質粒子およびポリマー等のバインダーを含む液中に、成形体を浸漬後、乾燥させることにより担持させている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-124239号公報

特許文献2：WO2006/088083号パンフレット

特許文献3：特開2011-235222号公報

特許文献4：特開平8-89951号公報

特許文献5：特開平10-192845号公報

特許文献6：特開2005-320548号公報

特許文献7：特開2005-270933号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 吸着材は通常、多孔質の粒状形態で用いられており、多孔質にすることで吸着量を増大させることができる。しかしながら、吸着対象物質が多孔質の細孔内に達する過程が律速となるため、十分な吸着を達成するには時間がかかり、必ずしも実用的ではなかった。

また、微粒子分散体を吸着材として用いようとする、回収や反復使用が容易でない。そこで本発明者は、高い吸着効率と、吸着材の容易な分離とを両立させることのできる、微粒子分散体を担持した吸着材担持体を提供する

ことを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した。その結果、特定のオキシ水酸化鉄を主成分とする微粒子の分散液は、多孔質材料に、必ずしも他のバインダー等を用いずとも容易に担持させることができ、この担持体は回収が容易でありながら高い吸着効率を発揮することを見出した。本発明は以上の知見を基に完成されたものである。

[0007] すなわち、本発明は、以下の発明に関する。

- (1) オキシ水酸化鉄を主成分とする粒子を多孔質の支持体に担持してなる、BET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の吸着材担持体。
- (2) 前記オキシ水酸化鉄が β -オキシ水酸化鉄である、(1)に記載の吸着材担持体。
- (3) 前記粒子の平均結晶子径が 10 nm 以下である、(1)又は(2)に記載の吸着材担持体。
- (4) 真密度が $2\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上である、(1)～(3)のいずれかに記載の吸着材担持体。
- (5) オキシ水酸化鉄を主成分とする粒子が総量の60質量%以上を占める、(1)～(4)のいずれかに記載の吸着材担持体。
- (6) 陰イオン吸着材担持体である、(1)～(5)のいずれかに記載の吸着材担持体。
- (7) さらにバインダーを含有し、該バインダーが $\text{pH } 2.5 \sim 12.5$ の範囲で安定である、(6)に記載の吸着材担持体。
- (8) バインダーが鉄、ジルコニウム、チタンおよびスズから選ばれる少なくとも1種の金属の化合物である、(7)に記載の陰イオン吸着材担持体。
- (9) バインダーがポリオレフィン系樹脂である、(7)に記載の陰イオン吸着材担持体。
- (10) 前記多孔質の支持体がポリオレフィン系樹脂からなるものである、(6)～(9)のいずれかに記載の陰イオン吸着材担持体。

(11) 塩酸でpHを3.5に調整したリン換算濃度400mg/Lのリン酸二水素カリウム水溶液150mL中に、オキシ水酸化鉄1gを含有する前記陰イオン吸着材担持体を投入し、室温で攪拌して行う回分式の吸着試験において、24時間後にオキシ水酸化鉄1g当たりのリン換算吸着量が25mg以上である、(6)～(10)のいずれかに記載の陰イオン吸着材担持体。

(12) 塩酸でpHを3.5に調整したリン換算濃度400mg/Lのリン酸二水素カリウム水溶液150mL中に、オキシ水酸化鉄1gを含有する前記陰イオン吸着材担持体を投入し、室温で攪拌して行う回分式の試験において、1時間後のpHに対し、24時間後のpHが0.3以上上昇することを特徴とする、(6)～(11)のいずれかに記載の陰イオン吸着材担持体。

(13) オキシ水酸化鉄を主成分とする粒子を溶媒中で平均粒径d50が0.2μm以下となるまで粉砕したものを含有する分散液を、多孔質の支持体へ含浸させた後、乾燥することを含む吸着材担持体の製造方法。

(14) オキシ水酸化鉄を主成分とする平均粒径d50が5μm以上である粒子と、バインダーとが、溶媒に分散してなる分散液を、多孔質の支持体へ含浸させた後、乾燥することを含む吸着材担持体の製造方法。

(15) 前記バインダーが、オキシ水酸化鉄を主成分とする平均粒径d50が0.2μm以下である粒子を含む、(14)に記載の吸着材担持体の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明の吸着材を使用することにより、吸着速度及び吸着効率が優れ、しかも吸着後の回収及び反復使用が容易な吸着材が得られる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]参考例1で得られたオキシ水酸化鉄結晶のTEM像を示す図である。

[図2]粉末B、及び粉末Bの10μmメッシュ分級品の粒度分布を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] (吸着材担持体)

本発明の吸着材担持体は、オキシ水酸化鉄を主成分とする粒子を、多孔質の支持体に担持してなる吸着材担持体であって、BET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものである。

ここで「粒子」とは、オキシ水酸化鉄を主成分とする成分が、吸着材担持体中において連続的ではなく断続的に存在し、多孔質の支持体によって該存在状態が維持されていることを意味するものであって、粒子自体の形状を限定するものではない。また「担持してなる」とは、吸着材担持体の状態を表現するものであって、製造方法を限定するものではない。

[0011] 本発明の吸着材担持体は、比表面積が大きい方が好ましい。具体的には、BET比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

[0012] オキシ水酸化鉄は、陰イオンに対する吸着性に優れている。

本発明の吸着材担持体における、オキシ水酸化鉄を主成分とする粒子は、オキシ水酸化鉄の含有率が99質量%以上であり、鉄化合物以外の物質の含有率は1質量%以下であることが好ましい。オキシ水酸化鉄の含有率が実質的に100質量%であるものが最も好ましい。

オキシ水酸化鉄には、結晶構造の相違によって、 α 型、 β 型、 γ 型、非晶質型等がある。これらのうち、 β -オキシ水酸化鉄が、吸着性能の点で特に優れており、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、フッ化物イオン等の吸着材に適している。また安定なナノ分散液を形成しやすい点でナノ分散液の原料としても適している。

β -オキシ水酸化鉄は、一般に、水酸基の一部が塩化物イオンにより置換されている。製造または使用の過程で水と接触すると、この塩化物イオンが除去されて小型の空孔が残る。この空孔がフッ素等の陰イオンの吸着に関与すると考えられており、さらに本発明における効率的な陰イオン吸着もこの空孔に由来する特徴であると考えられる。

本発明の吸着材担持体におけるオキシ水酸化鉄が、比表面積が大きく、陰イオン吸着効率が高い点で、 β -オキシ水酸化鉄が好ましい。

[0013] 前記のオキシ水酸化鉄を主成分とする粒子は、平均結晶子径が10nm以下であることが好ましく、3nm以下であることがより好ましい。

この平均結晶子径が小さいほど、水中でリン酸吸着材として使用する場合はリン酸吸着速度が高いことが、本発明者らにより明らかにされた。

平均結晶子径Dは、X線回折でβ-オキシ水酸化鉄に特徴的な $2\theta = 35^\circ$ 付近の回折線から、下記のシェラーの式を用いて計算される。

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta$$

ただし、βは装置に起因する機械幅を補正した真の回折ピークの半値幅、Kはシェラ一定数、λはX線の波長である。

このような、平均結晶子径が3nm以下であるβ-オキシ水酸化鉄を主成分とする粒子は、後述のように、固体状のβ-オキシ水酸化鉄を湿式粉砕することにより得ることができる。

[0014] 本発明の吸着材担持体は、支持体の種類にもよるが、真密度が 2 g/cm^3 以上であることが好ましい。真密度は、例えば、JIS Z 8807に準拠した方法により測定することができる。多孔質の支持体は低密度であって、β-オキシ水酸化鉄を主成分とする粒子を一定量以上これに担持することにより、真密度を上記範囲とすることができる。

より具体的には、本発明の吸着材担持体は、β-オキシ水酸化鉄を主成分とする粒子が、吸着材担持体総量の60質量%以上を占めることが好ましい。

本発明の吸着材担持体を上記いずれかの範囲とすることにより、高効率の吸着を達成することができる。

[0015] (製造方法)

本発明の吸着材担持体は、その製造方法において特に限定されないが、β-オキシ水酸化鉄を主成分とする粒子の原料としては、β-オキシ水酸化鉄を主成分とする固形成分を一定の粒度に粉砕した粒子と、溶媒とからなる分散液を用いることが好ましい。

[0016] 該分散液の製造方法としては、例えば、溶媒中で湿式粉砕してそのまま分

散させる方法(製造法A)が挙げられる。この方法では、平均粒径 d_{50} が $0.2\mu\text{m}$ 以下となるまで粉砕することが好ましい。平均粒径は $0.02\sim 0.2\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.05\sim 0.15\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。また d_{90} が $1\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、粒径が $0.01\sim 1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

[0017] また前記湿式粉砕により得られる粒子においては、結晶の形状は粒状である。ここで粒状とは、針状あるいは板状ではないということを意味し、より具体的には、結晶の長径／短径の比が3以下である。

以上で用いる溶媒としては、水または水を主成分とする溶液を用いて、水性分散液とすることが最も容易であり好ましい。

[0018] 一方、有機溶媒等の他の溶媒を要する場合には、水性分散液から溶媒置換により有機溶媒等の他の溶媒中における分散液とすることもできる。例えば、限外濾過膜中で水性分散液に溶媒を混合しながら溶媒交換を行うことにより、該溶媒への分散液を得ることができる。また、水性分散液に水よりも沸点の高い溶媒を混合しロータリーエバポレーター等で水を除去することにより、該溶媒への分散液を得ることができる。

以上の方法で得られる分散液は、さらに吸着材担持体の製造が容易である点から、ナノ分散液であることが好ましい。ナノ分散液とは、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のいわゆるナノ粒子が液相中に分散してなる分散液で、静置や通常の遠心操作によって粒子が沈降しないものをいう。

以上の各分散液を原料として本発明の吸着材担持体を製造する場合は、必ずしもバインダーは必要ではない。

[0019] 該分散液の製造方法としては、また、例えば、乾式粉砕により得られた粒子を溶媒中に分散させる方法(製造法B)が挙げられる。この方法では、平均粒径 d_{50} を $5\mu\text{m}$ 以上とする場合に好ましい。この場合、平均粒径は $70\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この分散液を原料として本発明の吸着材担持体を製造する場合は、バインダーを併用するか、またはバインダーに代えて、前記の溶媒中で湿式粉砕してそのまま分散させてなる分散液を併用す

るのが好ましい。

[0020] 次いで、前記分散液を、支持体の原料に混合分散させた後にこれから成形を行う方法、あるいは固形の支持体に外部から添加する方法により、担持させることができる。これらにより、吸着性能に優れ、しかも回収、脱着等の操作が容易な吸着材の製造が可能である。

[0021] 支持体の原料に混合分散させた後にこれから成形を行う方法を用いる場合、支持体の原料としては各種の樹脂を用い、前記分散液としては、この樹脂に対して相溶性を有する溶媒に微粒子を分散させたものを用いるのが好ましい。

[0022] 固形の支持体に外部から前記分散液を添加する方法を用いる場合、前記分散液に、支持体を浸漬したのち、支持体を乾燥させる方法が好ましい。

前記分散液の溶媒は特に限定されず、水、各種の有機溶媒、これらの混合物、あるいは以上の液体に必要な応じて例えばバインダー、界面活性剤、消泡剤等の添加剤を溶解させた溶液、が挙げられる。

前記分散液として、 β -オキシ水酸化鉄を主成分とする粒子を溶媒中で平均粒径 d_{50} が $0.2 \mu\text{m}$ 以下となるまで粉砕してなる分散液を用いた場合には、該粒子自体がバインダーと同様の効果を有するため、バインダーは必ずしも要しない。

この方法は、操作が容易であり、しかも β -オキシ水酸化鉄を主成分とする粒子が支持体表面に担持されて効率的な吸着および脱着が可能となる点で好ましい。

[0023] 前記の β -オキシ水酸化鉄を主成分とする固体としては、鉄化合物含有溶液を塩基と反応させ pH 9 以下で沈殿物を生成させる工程を含む方法により得られる乾燥ゲルが好ましい。

前記の鉄化合物としては、鉄塩、特に 3 価の鉄塩が好ましい。具体的には、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、硝酸第二鉄等を挙げることができ、この中で特に塩化第二鉄が好ましい。

前記の塩基は、酸性の鉄化合物水溶液を中和しオキシ水酸化鉄を含む沈殿

を生成させるために使用する。具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニア、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム等を挙げることができ、この中で特に水酸化ナトリウムが好ましい。

沈殿物の精製の際のpHは、pH3.3～6の範囲に調整することがより好ましい。

以上の方法で得られたオキシ水酸化鉄を主成分とする沈殿物は、濾別して回収することができ、これを乾燥すれば乾燥ゲルとなる。

[0024] さらに以上の工程の後に、沈殿物を乾燥させる工程、および該乾燥物を水と接触させた後、乾燥させる工程を実施することが好ましい。

沈殿物を乾燥させる工程は、120℃以下で行うことが好ましく、100～120℃で行うことがより好ましい。乾燥温度は、低温では時間を要し効率的な製造に適しない。また高温では陰イオン吸着サイトが少なくなる傾向があり、さらに高温では酸化鉄に変化するので好ましくない。乾燥は、空气中、真空中、または不活性ガス中で行うことができる。

乾燥物を水と接触させる工程では、塩化ナトリウム等の不純物が溶出して後に細孔を残し、比表面積が増大するとともに陰イオン吸着サイトも増加すると考えられる。

乾燥物を水と接触させた後、水を除去して、再度乾燥させる。この乾燥工程も上記と同様の条件で行うことが好ましい。

以上の方法により得られる乾燥ゲルは、 β -オキシ水酸化鉄を主成分として含む。

[0025] 本発明の吸着材担持体は、気相中で、例えば排ガス中の有害物質等を吸着するために使用することもできるが、液相中で使用することが好ましい。

一般に、液相中で吸着材を使用する場合、液体に含まれる成分が拡散により細孔中に達するには時間を要するため、吸着平衡に達するのには時間を要する。一方吸着材を微粒子として液中に分散させれば速やかに吸着平衡に達するが、微粒子の分離、回収に問題がある。本発明の吸着材担持体は、これ

らの問題を同時に解決する目的を有するものであるから、液相中で使用するのに特に適している。

上記の液相としては、吸着材担持体以外の部分が均一な液相であれば問題なく使用可能であり、例えば有機溶媒溶液も用いることができるが、有害物質の除去、有用物質の回収等を目的として、水溶液中で使用する方が好ましい。

本発明の吸着材担持体は、特に、陰イオン吸着材に適している。さらにフッ素及びリン酸吸着材に適しており、中でもリン酸吸着材に適している。

[0026] 本発明の吸着材担持体の製造に当たっては、吸着材と担体とを結合するためのバインダーは必ずしも必要ないが、結合をより強固にして長期反復使用に耐えるものとするために、バインダーを併用してもよい。特に、 β -オキシ水酸化鉄を主成分とする粒子の平均粒径 d_{50} が $5\ \mu\text{m}$ 以上である場合には、バインダーを併用することが好ましい。

バインダーは、陰イオン吸着材担持体として使用するにあたって不都合がないよう、 $\text{pH } 2.5 \sim \text{pH } 12.5$ の範囲で安定であることが好ましく、 $\text{pH } 1 \sim 14$ の範囲で安定であることがより好ましい。

またバインダーは、吸着材の表面を覆うことによって吸着性能を低下させるものであってはならない。

バインダーの材質は、以上の条件に合致すれば特に限定されないが、例えば無機化合物を用いることができる。無機化合物は一般に粒子状の形状をとるため、吸着材の表面を覆うことが少なく、バインダーに適している。

[0027] オキシ水酸化鉄を主成分とする粒子、特に平均粒径 d_{50} が $5\ \mu\text{m}$ 以上である粒子の質量と、バインダーの質量との比は、 $7 : 3 \sim 10 : 0$ であることが好ましい。

[0028] 前記無機化合物としては、ジルコニウム、チタン及びスズから選ばれる金属の化合物が例示される。特に、上掲の金属の酸化物又は水酸化物が好ましい。

このうち特に、酸化ジルコニウムからなる分散液が好ましい。酸化ジルコ

ニウム分散液をバインダーとして用いると、オキシ水酸化鉄を主成分とする粒子が、支持体表面部のみならず、支持体中の細孔にまで担持され、これによって本吸着材担持体の吸着効率は非常に高いものとなる。

この場合、オキシ水酸化鉄を主成分とする粒子と、酸化ジルコニウムとの質量比は、8 : 2 ~ 9.5 : 0.5 が好ましい。酸化ジルコニウムをさらに多くしても、吸着効率がさらに高まるものではなく、費用の点から見てもこの範囲であることが好ましい。

[0029] 一方、バインダーはポリオレフィン系樹脂であってもよい。樹脂には、吸着材の表面を覆う恐れがあるものもあるが、ポリオレフィン系樹脂は、疎水性であるため、このような恐れがない。また吸着材担持体の製造が容易である点から、ポリオレフィン系樹脂は、エマルジョン形態であることが好ましい。

ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン（直鎖状低密度ポリエチレン等の低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等）、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン又はプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体、さらにエチレン又はプロピレンと（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、スチレン等の不飽和単量体との共重合体等が例示される。

[0030] 本発明の吸着材担持体に用いる支持体は、多孔質であれば特に限定されないが、陰イオン吸着材担持体として使用するにあたって不都合がないよう、特に pH 2.5 ~ pH 12.5 の範囲で安定であることが好ましく、pH 1 ~ 14 の範囲で安定であることがより好ましい。

[0031] 本発明の吸着材担持体に用いる支持体は、また、加工が容易である点から、多孔質高分子材料であることが好ましい。

溶媒として水のみを用いる場合でも、多孔質高分子材料としては、親水性か疎水性かに関わりなく使用することができる。高分子材料として具体的には、セルロース等の天然高分子、セルロース誘導体等の半合成高分子、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ポ

リ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリイミド等の合成高分子を挙げることができる。

このうち、ポリオレフィン系樹脂が特に好ましい。既述のように、ポリオレフィン系樹脂は疎水性であるため、吸着材の表面を覆って吸着性能を低下させることがない。

またこれらの材料を多孔質にする方法としては、相分離法、発泡法、融着法、抽出法、化学処理法、延伸法等の各種方法を用いることができる。

[0032] 支持体の形状は、特に限定されないが、スポンジ状、シート状、粒子状等が例示され、これらから用途に応じて適宜選択される。このうちスポンジ状のものは、具体的な形状（角形、球形等）は特に限定されないが、担持体製造時に吸着材が内部に容易に担持され、かつ使用時に吸着対象液が内部まで短時間で達するという点で、寸法が小さい方が好ましい。また同じ意味から、シート状または粒子状である方がより好ましく、該シートの厚さまたは該粒子の直径は5 mm以下とするのが好ましい。また以上の各形状から複数のものを組み合わせて使用してもよい。

支持体としては予め上記の各形状にしておいてもよいが、担持体を製造後に切断して特定の形状あるいは寸法を有するものに調製してもよい。

[0033] 本発明の吸着材担持体は、分散液と同様に、吸着速度が高い特徴を有する。

この吸着速度は、次のような回分式吸着試験により測定できる。

塩酸でpHを一定に調整したリン換算濃度400 mg/Lのリン酸二水素カリウム水溶液150 mLを準備する。この中に吸着材1 gを投入し、室温で攪拌する。一定時間後に水溶液をサンプリングしてリン酸イオン濃度を測定し、吸着量を求める。

また以上の試験において、経時的にリン酸イオン吸着量を求め、経時変化がなくなった時点での吸着量により、最終的吸着量を見積もることができる。より簡便には、24時間後の吸着量により最終的吸着量を見積もることが

できる。

本発明の吸着材担持体は、この方法において、水溶液のpHを3.5に調整した場合、24時間後にリン換算吸着量が25mg以上、好ましくは30mg以上となる。

[0034] また本発明の吸着材担持体は、水中で陰イオン吸着材として使用する過程で、pHが顕著に上昇することを特徴とする。これは、具体的には次の方法で示される。

塩酸でpHを一定に調整したリン換算濃度400mg/Lのリン酸二水素カリウム水溶液150mLを準備する。この中に吸着材担持体1gを投入し、室温で攪拌する。一定時間後に水溶液をサンプリングしてpHを測定する。

本発明の吸着材担持体は、この方法において、水溶液のpHを3.5に調整した場合、1時間後の水溶液のpHに対して24時間後の水溶液のpHが0.3以上上昇する。

ところが、本発明の吸着材担持体の材料として用いられるβ-オキシ水酸化鉄は、粉碎等をしていない状態では、吸着材として使用してもほとんど水溶液のpHの変化をもたらさない。

[0035] これらの原因は、次のように推察される。粉碎等の処理をしていないβ-オキシ水酸化鉄では、水酸基がリン酸イオンのような大きな陰イオンの容易に到達し得ない細孔中にある。このような細孔は、特に塩素イオンが離脱することにより形成されるものである。一方、本発明の吸着材担持体は、このような細孔構造が破壊されているため、リン酸イオンも容易に該水酸基の近傍に到達する。

粉碎等の処理をしていないβ-オキシ水酸化鉄でも、大型の空孔があるため、吸着速度は遅いもののリン酸イオンの吸着は可能である。

本発明の吸着材担持体においては、これに続き、吸着された陰イオンが水酸基と交換され、吸着材に該陰イオンが直接結合した形に変化し、それとともに、水酸基は水酸イオンとして水中に放出されるため、水溶液のpHは上

昇する。しかし粉碎等の処理をしていない β -オキシ水酸化鉄では、このような置換は起こらず、従ってpHの上昇も起こらないものと推察される。

さらに本発明に用いられる β -オキシ水酸化鉄中における塩素イオンの含有量は、0.5質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましい。

以上により、本発明の吸着材担持体は、陰イオンを単に吸着するのみでなく、その後陰イオンは吸着材担持体に結合して容易に解離しない状態となるため、高い吸着効率を発揮するものと考えられる。

実施例

[0036] 次に、本発明の実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

[0037] 測定方法

(粉末X線回折)

X線回折(XRD)パターンは、X線回折装置Ultima IV(リガク社製)を用いて測定した。測定にはCuK α 管球を使用した。平均結晶子径はXRDよりシェラーの式に従って算出した。

(比表面積)

比表面積測定装置MacrosorbHM 1210(マウンテック社製)を使用して、ガス吸着法により比表面積を測定した。

(TEM観察)

試料のTEM(透過電子顕微鏡)観察は、透過型電子顕微鏡JEM 2010F(JEOL社製、加速電圧200kV)を用いて行った。

(オキシ水酸化鉄中の塩素イオンの含有量)

オキシ水酸化鉄試料を3M硫酸に溶解した後、アルカリ溶液で希釈して鉄分を沈殿させ、フィルターでろ過してろ液を回収し、イオンクロマトグラフ法(日本ダイオネクス社製DX-500型)により定量した。

(分散液の粒度分布)

ミクロン単位の分散液の粒子径に関しては、レーザ回折/散乱式粒度分布

測定装置LA-920（堀場製作所製）を使用して、体積基準の累積50%粒子径（D50）、及び体積基準の累積90%粒子径（D90）を測定した。

ナノ分散液の粒子径、粒度分布、累積50%粒子径（D50）、及び累積90%粒子径（D90）は、動的光散乱粒度分布測定装置ゼータサイザーナノS（スペクトリス社製）を使用して測定した。

（真密度）

Heガス置換法による真密度測定（乾式密度計：アキュピック1340TC、島津製作所・マイクロメリテックス社製）を行った。

[0038] 参考例1（オキシ水酸化鉄の製造）

塩化第二鉄（ FeCl_3 ）水溶液に、室温でpH6以下に調整しながら水酸化ナトリウム（ NaOH ）水溶液を滴下し、 NaOH の最終添加量を $\text{NaOH}/\text{FeCl}_3$ （モル比）=2.75として反応させ、オキシ水酸化鉄の粒子懸濁液を得た。得られた懸濁液中の粒子の平均粒子径d50は $17\mu\text{m}$ であった。

懸濁液を濾別後、空气中 120°C で乾燥し、イオン交換水で洗浄し、さらに空气中 120°C で乾燥し、オキシ水酸化鉄の粉末（粉末A）を得た。

以上により得られたオキシ水酸化物粉末（粉末A）の粒子径は 0.25mm ～ 5mm であった。X線回折により、結晶構造は β -オキシ水酸化鉄であり、平均結晶子径は 5nm であることを確認した。

透過電子顕微鏡（TEM）観察での様子を図1に示す。結晶形状はほとんどがアスペクト比1：3以下の粒状であった。TEM観察による結晶子径は $5\sim 10\text{nm}$ 、個々の結晶は粒状であり、これらが凝結して粒子を形成していた。

また比表面積は $280\text{m}^2/\text{g}$ 、塩素イオン含有量は、5.8wt%であった。

[0039] 参考例2（オキシ水酸化鉄吸着材粒子の製造）

オキシ水酸化鉄粉末（粉末A）をピンミルで乾式粉碎し、図2に示す粒度分布の粉末（粉末B）を得た。粉末Bの粒子径範囲は $0.6\sim 300\mu\text{m}$ 、

平均粒子径 $26.5 \mu\text{m}$ であった。

[0040] 参考例 3 ($10 \mu\text{m}$ アンダーを除去した粒子の製造)

粉末 B を篩目 $10 \mu\text{m}$ のナイロンメッシュで包み、イオン交換水に入れ、十分に洗浄して粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下を除去し、粒子径範囲 $8 \sim 300 \mu\text{m}$ 、平均粒子径 $40.3 \mu\text{m}$ の粉末 (粉末 C) を得た。

以上の粉末 B、粉末 C (メッシュ残存物) 及びメッシュ通過品 (上記の除去分) の粒径分布を図 2 に示した。

[0041] 参考例 4 (オキシ水酸化鉄のナノ分散液の製造)

粉末 B をイオン交換水中に固形分濃度 10 質量% となるように混合した後、ビーズミル (ジルコニアビーズ、ビーズ径 1mm) で 30 分間粗粉碎し懸濁液とした。これをさらに、ビーズミル (ジルコニアビーズ、ビーズ径 0.1mm) で 60 分間粉碎し、分散液 D を得た。この粉碎により、茶色に懸濁していた液が黒色で透明なナノ分散液 D へ変化した。

ナノ分散液 D の pH は 2.8 、平均粒子径 d_{50} は $0.15 \mu\text{m}$ 、 d_{90} は $0.27 \mu\text{m}$ 、等電点は pH 7.1 であった。

また本分散液 D を 50°C で乾燥した粉末の結晶構造は β -オキシ水酸化鉄、結晶子径は 2nm で、比表面積は $285 \text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0042] 実施例 1 ~ 4 (吸着材担持体の製造)

下記の各支持体に、下記の各分散液を室温で含浸させ取り出して約 50°C で乾燥させる工程を反復することにより、吸着材担持体を作製した。

なお、以下の実施例 3 及び 4 において用いられる分散液 E は、粒径 $60 \sim 100 \text{nm}$ 、pH 2.2 、固形分濃度 10 質量% のジルコニア (ZrO_2) のナノ分散液であり、バインダーとして用いた。

<支持体>

- ・支持体 1 : 高分子製連続気孔スポンジ、 1cm 角、気孔率 90%
- ・支持体 2 : ポリオレフィン製吸水シート、厚み 2mm 、吸水率 1000%

<吸着材担持体の作製>

(実施例 1)

支持体 1 に分散液 D を含浸・乾燥させ、担持体中のオキシ水酸化鉄含有量 78.0 wt % の担持体 1 を製造した。

(実施例 2)

支持体 2 に分散液 D を含浸・乾燥させ、さらに 1 cm 角に切断し、担持体中のオキシ水酸化鉄含有量 78.1 wt % の担持体 2 を製造した。

(実施例 3)

分散液 D と分散液 E を固形分質量比オキシ水酸化鉄：ジルコニア = 80 : 20 で混合した液を調製し、支持体 2 に本混合分散液を含浸・乾燥させ、さらに 1 cm 角に切断し、担持体中のオキシ水酸化鉄含有量 76.1 wt % の担持体) を製造した。

(実施例 4)

粉末 C を分散液 E に加えて混合し、固形分質量比オキシ水酸化鉄：ジルコニア = 80 : 20 の分散液を調製し、支持体 1 に本分散液を含浸・乾燥させ、担持体中のオキシ水酸化鉄含有量 82.5 wt % の担持体 4 を製造した。

以上の各担持体につき真密度および比表面積を測定した。その結果を表 1 に示す。

[0043] 試験例 1 (リン酸吸着試験)

リン酸二水素カリウムをイオン交換水に溶解し、塩酸により pH を 3.5 に調整し、リン換算濃度 400 mg / L の試験液 G を調製した。

試験液 G の 150 mL に、担持体 1 ~ 4 の各担持体の、オキシ水酸化鉄 1 g を含有する量を浸漬し、室温で攪拌し吸着試験を行った。所定の時間後に液を採取し、フィルタシリンジで固形分と分離し、溶液中のリン濃度を ICP (誘導結合プラズマ法) により分析し、リン吸着量を算出した。同時に pH を測定した。結果を表 1 に示す。

[0044]

[表1]

【表 1】

表 1. リン酸吸着試験結果

吸着材	FeOOH : ZrO ₂ 固形分質量比	担持体中の FeOOH 含有 量 wt%	担持体 の 真密度 g/cm ³	担持体 の 比表面積 cm ² /g	時間 hr	FeOOH 質量 当たりのリン吸着量 mg-P/g	pH
担持体 1	100:0	78.0	2.92	147	0	0	3.4
					1	11.3	3.1
					2	15.2	3.2
					24	33.2	3.5
担持体 2	100:0	78.1	2.94	124	0	0	3.4
					1	10.5	3.2
					2	15.2	3.3
					24	34.2	3.6
担持体 3	80:20	76.1	2.87	105	0	0	3.5
					1	20.5	3.2
					2	27.8	3.2
					24	43.5	4.2
担持体 4	80:20	82.5	3.03	152	0	0	3.5
					1	18.5	3.2
					2	27.8	3.4
					24	36.1	4.0

[0045] 以上から、本発明の吸着材担持体は、リン酸の吸着速度と吸着量が優れていることがわかった。またリン酸の吸着に伴ってpHが上昇する特徴が示された。

[0046] 試験例 2（耐アルカリ性試験）

担持体 1～4 を pH 2.5 の塩酸水中および pH 12.5 の水酸化ナトリウム水中に各 1 週間浸漬後、水洗、乾燥し外観検査を行った。全ての担持体で、試験前後での変化は見られなかった。

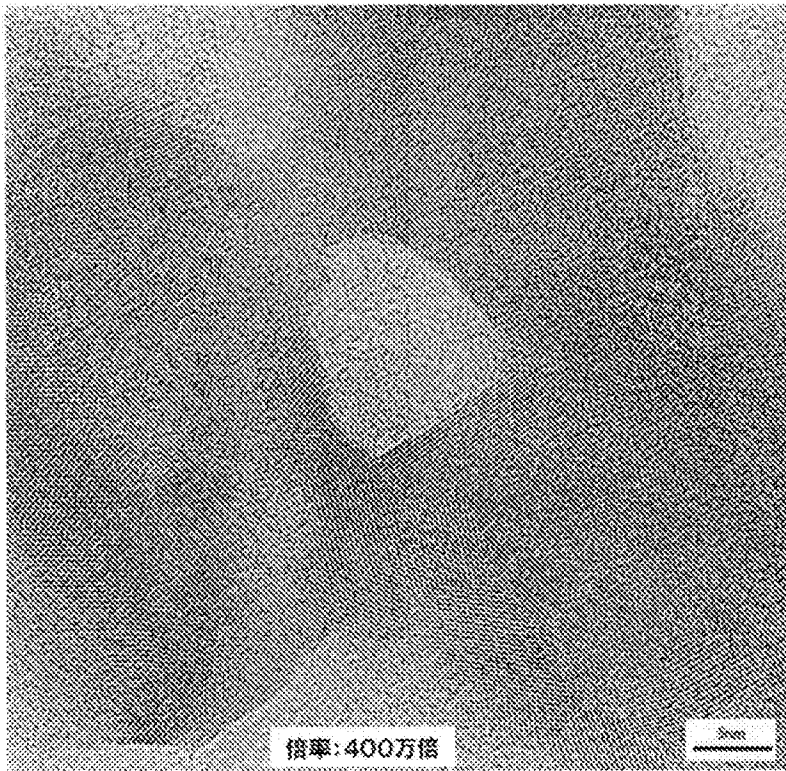
請求の範囲

- [請求項1] オキシ水酸化鉄を主成分とする粒子を多孔質の支持体に担持してなる、BET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の吸着材担持体。
- [請求項2] 前記オキシ水酸化鉄が β -オキシ水酸化鉄である、請求項1に記載の吸着材担持体。
- [請求項3] 前記粒子の平均結晶子径が 10 nm 以下である、請求項1又は2に記載の吸着材担持体。
- [請求項4] 真密度が $2\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上である、請求項1～3のいずれかに記載の吸着材担持体。
- [請求項5] オキシ水酸化鉄を主成分とする粒子が総量の60質量%以上を占める、請求項1～4のいずれかに記載の吸着材担持体。
- [請求項6] 陰イオン吸着材担持体である、請求項1～5のいずれかに記載の吸着材担持体。
- [請求項7] さらにバインダーを含有し、該バインダーが $\text{pH } 2.5 \sim 12.5$ の範囲で安定である、請求項6に記載の吸着材担持体。
- [請求項8] バインダーが鉄、ジルコニウム、チタンおよびスズから選ばれる少なくとも1種の金属の化合物である、請求項7に記載の陰イオン吸着材担持体。
- [請求項9] バインダーがポリオレフィン系樹脂である、請求項7に記載の陰イオン吸着材担持体。
- [請求項10] 前記多孔質の支持体がポリオレフィン系樹脂からなるものである、請求項6～9のいずれかに記載の陰イオン吸着材担持体。
- [請求項11] 塩酸で pH を3.5に調整したリン換算濃度 $400\text{ mg}/\text{L}$ のリン酸二水素カリウム水溶液 150 mL 中に、オキシ水酸化鉄 1 g を含有する前記陰イオン吸着材担持体を投入し、室温で攪拌して行う回分式の吸着試験において、24時間後にオキシ水酸化鉄 1 g 当たりのリン換算吸着量が 25 mg 以上である、請求項6～10のいずれかに記載の陰イオン吸着材担持体。

- [請求項12] 塩酸でpHを3.5に調整したリン換算濃度400mg/Lのリン酸二水素カリウム水溶液150mL中に、オキシ水酸化鉄1gを含有する前記陰イオン吸着材担持体を投入し、室温で攪拌して行う回分式の試験において、1時間後のpHに対し、24時間後のpHが0.3以上上昇することを特徴とする、請求項6～11のいずれかに記載の陰イオン吸着材担持体。
- [請求項13] オキシ水酸化鉄を主成分とする粒子を溶媒中で平均粒径d50が0.2μm以下となるまで粉砕したものを含有する分散液を、多孔質の支持体へ含浸させた後、乾燥することを含む吸着材担持体の製造方法。
- [請求項14] オキシ水酸化鉄を主成分とする平均粒径d50が5μm以上である粒子と、バインダーとが、溶媒に分散してなる分散液を、多孔質の支持体へ含浸させた後、乾燥することを含む吸着材担持体の製造方法。
- [請求項15] 前記バインダーが、オキシ水酸化鉄を主成分とする平均粒径d50が0.2μm以下である粒子を含む、請求項14に記載の吸着材担持体の製造方法。

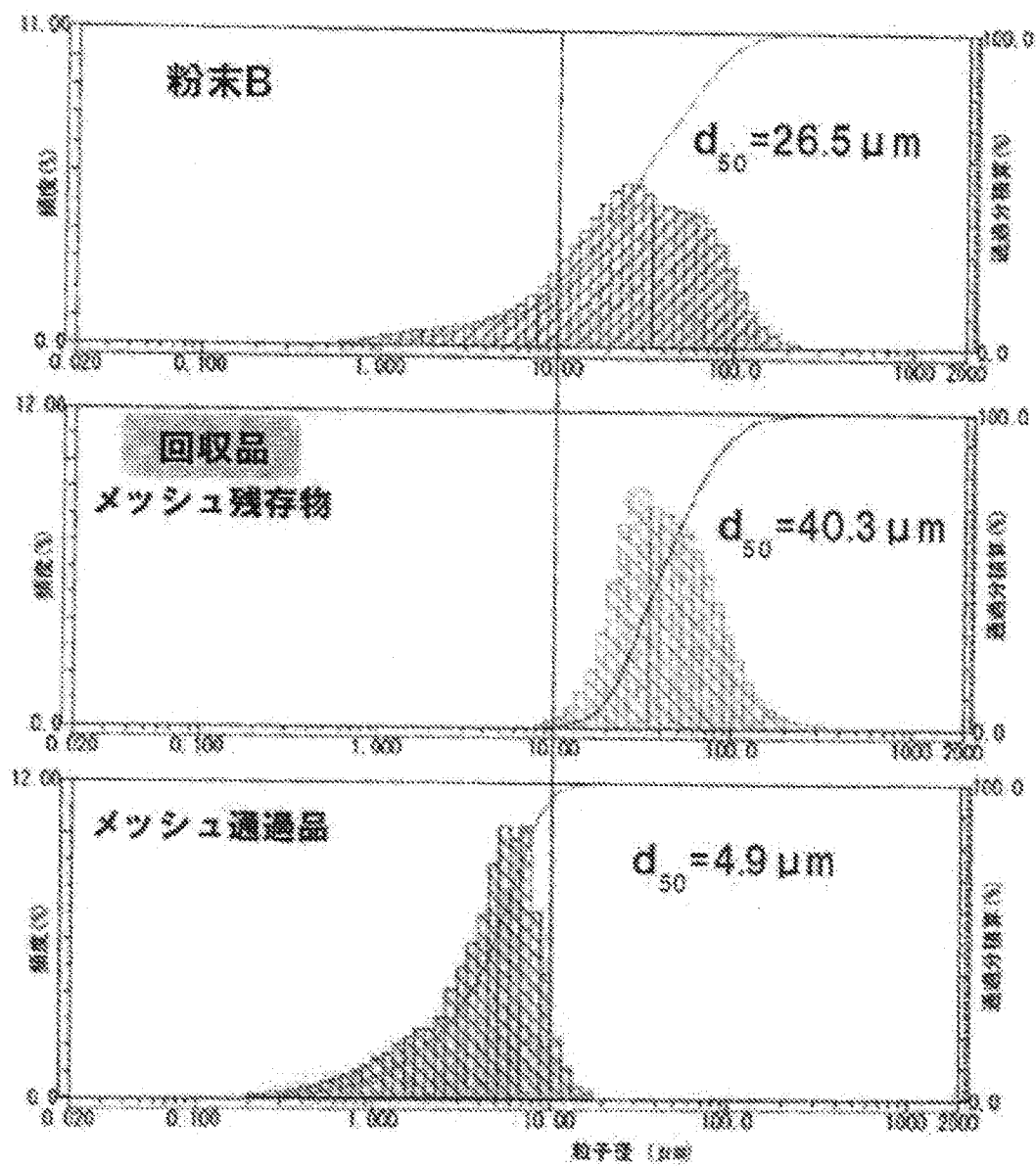
[図1]

【図1】



[図2]

【図2】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/004812

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J20/06(2006.01)i, B01J20/28(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i, C01G49/02(2006.01)i, C02F1/28(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)

B01J20/06, B01J20/28, B01J20/30, C01G49/02, C02F1/28

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	JP 2005-320548 A (Lanxess Deutschland GmbH), 17 November 2005 (17.11.2005), claims; paragraphs [0018], [0022], [0042]; examples	1, 3-7, 9-10, 14
Y	& US 2005/0252863 A1 claims; paragraphs [0020], [0024], [0042]; examples & EP 1600424 A1 & CN 1704157 A	1-15
Y	JP 2011-235222 A (Takahashi Kinzoku Co., Ltd.), 24 November 2011 (24.11.2011), claims; paragraph [0010] (Family: none)	1-15

☒ 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
18 November 2016 (18.11.16)

Date of mailing of the international search report
06 December 2016 (06.12.16)

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/JP2016/004812

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 2013-133582 A (Kao Corp.), 08 July 2013 (08.07.2013), claims; paragraphs [0002], [0008], [0023], [0027]; examples (Family: none)	1-15
Y	JP 2004-509753 A (Bayer AG.), 02 April 2004 (02.04.2004), claims; paragraphs [0001], [0057] to [0059], [0079] & US 2002/0053547 A1 claims; paragraphs [0001], [0080] to [0082], [0102] & WO 2002/026633 A1 & EP 1334072 A1 & CN 1466550 A & KR 10-2007-0096004 A	8, 15
Y	JP 2007-117923 A (The University of Tokyo), 17 May 2007 (17.05.2007), claims; paragraphs [0013], [0019] to [0022]; examples (Family: none)	1-15
Y	JP 2005-270933 A (Nittetsu Mining Co., Ltd.), 06 October 2005 (06.10.2005), claims; paragraphs [0013], [0018] to [0023]; examples (Family: none)	1-15
Y	JP 2004-358396 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 24 December 2004 (24.12.2004), claims; paragraphs [0013], [0022], [0031]; examples & WO 2004/108603 A1 & CA 2523572 A claims; page 4, lines 13 to 24; page 10, line 21 to page 11, line 2; page 15, lines 10 to 15; examples & CN 1798704 A & AU 2004245399 A	1-15
Y	US 2004/0262225 A1 (NEW MEXICO STATE UNIVERSITY TECHNOLOGY TRANSFER CORP.), 30 December 2004 (30.12.2004), claims; examples (Family: none)	1-6, 11-12
Y	JP 10-192845 A (Shiga-Ken), 28 July 1998 (28.07.1998), claims; paragraph [0006]; experiment 7 (Family: none)	1-6, 11-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J20/06(2006.01)i, B01J20/28(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i, C01G49/02(2006.01)i, C02F1/28(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. B01J20/06, B01J20/28, B01J20/30, C01G49/02, C02F1/28

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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	JP 2005-320548 A (ランクセス ドイチュラント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2005.11.17, 特許請求の 範囲, 段落[0018], [0022], [0042], 実施例 & US 2005/0252863 A1, 特許請求の範囲, 段落[0020], [0024], [0042], 実施例 & EP 1600424 A1 & CN 1704157 A	1, 3-7, 9-10, 14 1-15
Y	JP 2011-235222 A (高橋金属株式会社) 2011.11.24, 特許請求の範 囲, 段落[0010] (ファミリーなし)	1-15

☑ 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 8 . 1 1 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 2 . 2 0 1 6

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)

松本 直子

4 D

9 5 4 6

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
Y	JP 2013-133582 A (花王株式会社) 2013. 07. 08, 特許請求の範囲, 段落[0002], [0008], [0023], [0027], 実施例 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2004-509753 A (バイエル アクチエンゲゼルシャフト) 2004. 04. 02, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0057]-[0059], [0079] & US 2002/0053547 A1, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0080]-[0082], [0102] & WO 2002/026633 A1 & EP 1334072 A1 & CN 1466550 A & KR 10-2007-0096004 A	8, 15
Y	JP 2007-117923 A (国立大学法人 東京大学) 2007. 05. 17, 特許請 求の範囲, 段落[0013], [0019]-[0022], 実施例 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2005-270933 A (日鉄鉱業株式会社) 2005. 10. 06, 特許請求の範 囲, 段落[0013], [0018]-[0023], 実施例 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2004-358396 A (新日鐵化学株式会社) 2004. 12. 24, 特許請求の 範囲, 段落[0013], [0022], [0031], 実施例 & WO 2004/108603 A1 & CA 2523572 A, 特許請求の範囲, 4 頁 13-24 行, 10 頁 21 行-11 頁 2 行, 15 頁 10-15 行, 実施例 & CN 1798704 A & AU 2004245399 A	1-15
Y	US 2004/0262225 A1 (NEW MEXICO STATE UNIVERSITY TECHNOLOGY TRANSFER CORPORATION) 2004. 12. 30, 特許請求の範囲, 実施例 (フ ァミリーなし)	1-6, 11-12
Y	JP 10-192845 A (滋賀県) 1998. 07. 28, 特許請求の範囲, 段落[0006], 実験 7 (ファミリーなし)	1-6, 11-12