

(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  
2015年6月18日(18.06.2015)



(10) 国際公開番号  
**WO 2015/087635 A1**

- (51) 国際特許分類:  
**B01D 67/00** (2006.01) **B01D 71/56** (2006.01)  
**B01D 69/02** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/078873
- (22) 国際出願日: 2014年10月30日(30.10.2014)
- (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 2013-255320 2013年12月10日(10.12.2013) JP
- (71) 出願人: 学校法人 中央大学(CHUO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1920393 東京都八王子市東中野7-4-2-1 Tokyo (JP). 富士電機株式会社(FUJIELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 山村 寛(YAMAMURA Hiroshi); 〒1128551 東京都文京区春日1-13-27 中央大学後楽園キャンパス内 Tokyo (JP). 糸川 和芳(ITO KAWA Kazuyoshi); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 中田 栄寿(NAKADA Eiju); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 井上 公平(INOUE Kohei); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎

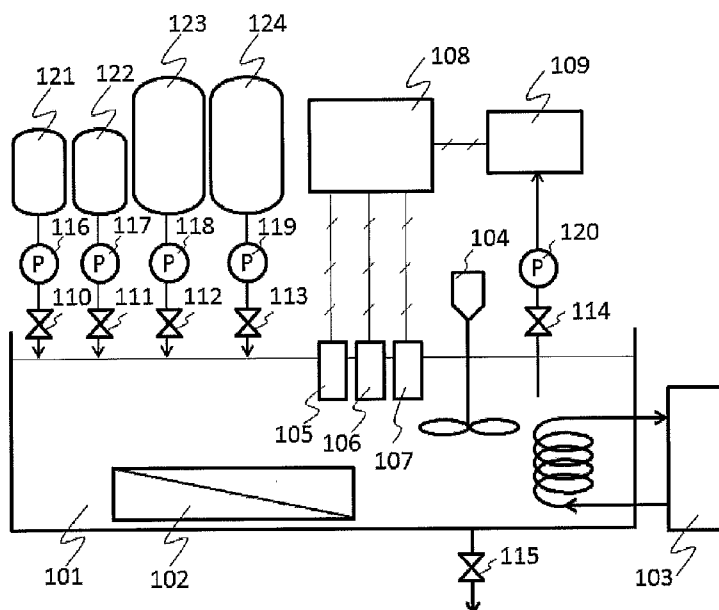
区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 松井 茂, 外(MATSUI Shigeru et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座八丁目16番5号 銀座中央ビル2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (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: METHOD FOR MODIFYING ORGANIC MEMBRANE, MODIFIED ORGANIC MEMBRANE, AND MODIFICATION DEVICE

(54) 発明の名称: 有機膜の改質方法、改質有機膜、及び改質装置



(57) Abstract: Provided are: a method for modifying an organic membrane, the method being capable of deciding the timing of termination of the modification through a calculation of the degree of progress; a modified membrane obtained by the method; and a modification device for practicing the method. The modification method comprises bringing an organic membrane having a desalting function into contact with an oxidizing aqueous solution containing an oxidizing agent to thereby change the desalting performance and/or permeability of the organic membrane. In the method, the oxidizing aqueous solution is analyzed for oxidation-reduction potential (V) and oxidizing-agent concentration (mol/L), and the product (V·mol/L) of the oxidation-reduction potential and the oxidizing-agent concentration is time-integrated to calculate the integrated value of the product (V·mol·hr/L). After detecting the integrated value having reached a given value, the modification is terminated.

(57) 要約:

[続葉有]



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

進行度を算出して改質処理終了の時機を決めることができるようにした有機膜の改質方法、該方法によって得られる改質膜、及び該方法を実施するための改質処理装置を提供する。脱塩機能を有する有機膜を、酸化剤を含有する酸化性水溶液に接触させることにより該有機膜の脱塩性能、又は/及び、透過性能を変更する改質処理方法において、前記酸化性水溶液の酸化還元電位 (V) と酸化剤濃度 (mol/L) を測定し、該酸化還元電位と該酸化剤濃度の乗算値 (V・mol/L) を時間積分して積算乗算値 (V・mol・hr/L) を算出し、該積算乗算値が所定値に達したことを検知して、改質処理を終了させる。

## 明 細 書

**発明の名称：有機膜の改質方法、改質有機膜、及び改質装置**

### 技術分野

[0001] 本発明は、各種の造水設備や超純水、用水の製造に用いられる有機膜の改質処理方法、改質膜、及び改質処理装置に関する。

### 背景技術

[0002] 海水の淡水化や廃水の浄化処理において、原水からイオン、懸濁物質等の不純物を分離する様々な分離膜が用いられている。分離膜は、断面構造によって、対称膜と非対称膜に分類される。海水淡水化や超純水製造・電力用の用水設備などに用いられる脱塩用逆浸透膜は非対称膜に属する。逆浸透膜の表面はスキン層と呼ばれる緻密な薄い層（機能層）で、その他の大部分はこのスキン層を支える支持層で構成されている。スキン層には孔径0.1～1 nmの通路が存在し、水分子は通過できるが、孔径よりも大きいイオンや分子は阻止される。海水淡水化では、この原理を利用して海水から真水を得ている。

[0003] 海水淡水化では塩濃度の高い海水側を加圧する必要がある。海水側と真水側が等圧の場合、拡散の原理に従って、海水側から真水側に移動する水分子の数よりも、真水側から海水側に移動する水分子の数が多くなるためである。また、水分子がスキン層の微細な通路を通過する際に流体力学的な抵抗も受けるため、より多くの真水を得ようとすれば、海水側により高い圧力をかける必要がある。

[0004] 逆浸透膜の素材として、酢酸セルロース、芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリスルホンなどが、単独でもしくは複合材として用いられている。酢酸セルロースは、最初に逆浸透膜用に開発された素材であるが、最近では操作圧の低い芳香族ポリアミドが海水淡水化や超純水製造・電力用の用水設備など、多様な分野で使用されている。

[0005] 逆浸透膜を長時間使用すると、微生物や有機物、難溶性無機物の付着によ

ってスキン層が目詰まりし、膜を透過する水の量（透過流束）が減少する。操作圧を高めることによって透過流束は維持できるが、動力コストが増えてしまう。このため、逆浸透膜に有機物が付着しないよう液中に極少量の次亜塩素酸ナトリウムを混入しておくか、定期的に次亜塩素酸ナトリウム水溶液で洗浄する必要がある。しかしながら、次亜塩素酸ナトリウムには芳香族ポリアミドを分解する性質があり、逆浸透膜の洗浄を繰り返すと、スキン層の微小流路が拡がり、脱塩性能が低下してしまう。

[0006] 海水淡水化では、海水に含まれる約 3.5% の塩分濃度を少なくとも 0.05% 以下まで落とす必要があり、また溶解性蒸発残留物の基準値も達成するなど高い性能が求められ、このレベルより低くなると海水淡水化用の逆浸透膜として利用できなくなり、定期的な交換は避けられない。気候変動の目に見える影響で深刻化する水不足に対応し、飲料水を確保する方法として、海水淡水化設備は世界中で増加傾向にあり、逆浸透膜は世界中で大量に使われているため、ランニングコストや廃棄物の問題は深刻化している。

[0007] 海水淡水化に利用できなくなった逆浸透膜は、その利用を海水淡水化用に限定すると、濾過性能が低下し、用水の基準値を満たさないが、適正な再生処理を施せば、他の用途へ転用することができる場合がある。例えば、ナノフィルターと呼ばれる利用法では、分子量数百～数千までの分子を分離できればよい。ウルトラフィルターと呼ばれる利用法では、分子量数千～数万までの分子や固形物を分離できればよい。さらに、マイクロフィルターと呼ばれる利用法では直径数ミリまでの固形物を分離できればよい。

[0008] 特許文献 1 では、ボイラー供給水の脱塩用として耐用期間が切れた逆浸透膜をアルカリ溶液、もしくは pH の高い海水に接触させることにより部分的に加水分解して多孔質の膜を作製し、油分離装置として利用する技術が記載されている。

[0009] 特許文献 2 では、スキン層を酸化剤（塩素、又は次亜塩素、オゾン、第 4 級アンモニア塩等）で酸化処理する事により、分離膜のスキン層を除去する逆浸透膜の改質処理技術が提案されている。

[0010] 特許文献3では、酸化剤の性状を250～500mVの酸化還元電位を示すもので規定し、90%以上の脱塩率を保持するように酸化・親水化処理することで透水性と耐汚染性を向上するとの方法が記載されている。

[0011] 特許文献4、5では、有機膜のうち、酢酸セルロース膜において、アルカリ水溶液・アルコールに接触させることにより、分離膜のNaClの脱塩率（阻止率）を低下させて、中水生成用分離膜を得る事が記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0012] 特許文献1：特公昭52-43629号公報

特許文献2：特開2005-34723号公報

特許文献3：特開2005-270794号公報

特許文献4：特許第5222869号公報

特許文献5：特許第5222886号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0013] ある目的で使用されていた有機分離膜を他用途で再利用する場合、新しい利用目的に合わせて、脱塩率や透過流束などの特性を再調整することになる。例えば、逆浸透膜をナノフィルターとして利用する場合、改質処理によって孔径を数nm程度広げることになるが、平均孔径が目標値から外れると用を成さないうえ、孔径分布の幅の広がりも分別能力の低下と見做される場合がある。また、一般的に逆浸透膜のスキン層の厚みは数百nm程度で、化学的に削る量には上限があり、過剰に改質処理するとスキン層が消失して支持層が露出してしまふ。スキン層と支持層とでは孔径が桁で違うので、支持層が露出すると脱塩率は一気に下がってしまう。また、逆浸透膜の製造法にも依存するが、スキン層内の孔径や孔密度に関して深さ方向に傾斜分布（外表面は非常に緻密だが、支持層に近づくにつれて粗大化していく分布）していると、スキン層を削るほど脱塩率が増えていくが、分離サイズの目標が非常

に厳格に定められている場合は、スキン層削り量の許容誤差も厳密に設定されている。

[0014] ここで、従来技術として知られている逆浸透膜の次亜塩素酸ナトリウム洗浄は脱塩率を低下させずに有機物汚染を除去することを目標としているので、処理条件も要求される制御性も大きく異なっている。この場合は、スキン層を削らないことが理想になっている。ただし、改質対象になっている分離膜は、何処かで使用され汚れが付着していることを前提にしているので、前処理として上記の汚染除去を実施する場合もある。しかし、これは脱塩率そのものを調整する改質工程とは別物である。

[0015] 一方、有機分離膜を他用途で再利用するために改質処理を行う場合、分離サイズが目標値に達するように、スキン層の削り量が一定の範囲になるようにする必要がある。しかしながら、有機分離膜の改質処理は、その条件を設定し難く、目標とする分離サイズの有機膜を製造することが難しいという問題があった。

[0016] したがって、本発明の目的は、有機分離膜を他用途で再利用するために再生する際、目標とする脱塩率等を達成するように改質処理液の管理項目を定め、この管理項目を測定するための手段を設けて、測定値から改質反応の進行度を算出し改質処理終了の時機を決めることができるようにした有機膜の改質方法、該方法によって得られる改質膜、及び該方法を実施するための改質処理装置を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0017] 上記目的を達成するため、本発明の有機膜の改質方法は、脱塩機能を有する有機膜を酸化性水溶液に接触させることにより有機膜の脱塩性能、又は/及び、透過性能を変更する改質処理方法において、前記酸化性水溶液の酸化還元電位（V）を測定し、酸化還元電位と酸化剤濃度の乗算値（ $V \cdot \text{mol/L}$ ）を時間積分して積算乗算値（ $V \cdot \text{mol} \cdot \text{hr/L}$ ）を算出し、積算乗算値が所定値に達したことを検知して、改質処理を終了させることを特徴とする。

[0018] 本発明の有機膜の改質方法においては、酸化還元電位（V）と酸化剤濃度（mol/L）の時間積分値が $0.03 \sim 3 \text{ V} \cdot \text{mol} \cdot \text{hr} / \text{L}$ の範囲から選ばれる値に達した時に前記改質処理を終了させることが好ましい。

[0019] 本発明の有機膜の改質方法によれば、前記酸化性水溶液の酸化還元電位を一定に保ち、下記の式（1）によって求められる処理時間から、改質処理の終了時刻を決定することが好ましい。

[0020] [数1]

酸化還元電位(V) × 酸化剤濃度(mol/L) × 処理時間(hr)

$$= [\text{目標脱塩率}(\%) - \text{初期脱塩率}(\%)] / \text{反応速度定数} \cdots \cdots (1)$$

[0021] 本発明の有機膜の改質方法によれば、有機膜をアミド系樹脂とし、水素イオン濃度をpH 6～13とし、液温を10～40℃とし、前記酸化剤を次亜塩素酸として、改質処理する場合、前記反応速度定数として $20 \sim 150 \% \cdot \text{L} / \text{V} \cdot \text{mol} \cdot \text{hr}$ を前記の式（1）に代入して、改質処理の終了時刻を決定することが好ましい。

[0022] 本発明の有機膜の改質方法においては、前記有機膜を、オゾン、過酸化水素、塩素、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、臭素、次亜臭素酸、亜臭素酸、臭素酸、過臭素酸、ヨウ素、次亜ヨウ素酸、亜ヨウ素酸、ヨウ素酸、過ヨウ素酸、過マンガン酸、重クロム酸から選ばれた酸化剤もしくは界面活性剤のうちから1つ、又は2つ以上を含む水溶液に接触させることが好ましい。

[0023] 本発明の有機膜の改質方法においては、塩基性水溶液、酸性水溶液、50 ppm以下の低濃度次亜塩素酸水溶液のうちいずれか一つ、又は二種以上の組み合わせで洗浄した後、前記改質処理を行い、最後に水洗することが好ましい。

[0024] 本発明の有機膜の1つは、前記改質方法によって得られ、透過流束が $5 \sim 70 \text{ m} / \text{day}$ であることを特徴とする。

[0025] 本発明の有機膜のもう1つは、前記改質方法によって得られ、中心線平均

粗さが10～200nmであることを特徴とする。

[0026] 本発明の有機膜の改質装置は、脱塩機能を有する有機膜を酸化性水溶液に接触させて脱塩性能、又は/及び、透過性能を変更するための改質処理装置において、前記酸化性水溶液の酸化還元電位を測定するための酸化還元電位計を備え、酸化還元電位（V）と酸化剤濃度（mol/L）の乗算値（V・mol/L）を算出し、該乗算値を時間積分した積算乗算値（V・mol・hr/L）によって改質反応の進行度を解析し、改質処理を終了させる制御手段を有することを特徴とする。

[0027] 本発明の有機膜改質装置は、更に、水素イオン濃度計と、温度計と、前記酸化剤の添加装置と、pH調整装置と、温度調整装置とを備え、前記酸化還元電位計によって求められる酸化還元電位が一定になるように、pH調整装置及び温度調整装置によって水素イオン濃度及び前記温度を調整し、前記の式（1）から求められる処理時間によって、改質処理の終了時刻を決定する手段を有することが好ましい。

[0028] 本発明の有機膜改質装置の1つにおいては、有機膜に酸化性水溶液を接触させる手段が、液相攪拌式かつ回分式の装置とすることが好ましい。

[0029] あるいは、本発明の有機膜改質装置のもう1つにおいては、有機膜に酸化性水溶液を接触させる手段が、液循環式かつ流通式の装置とすることが好ましい。

## 発明の効果

[0030] 本発明の有機膜の改質方法によれば、有機膜の脱塩性能、又は/及び、透過性能を変更する改質処理方法において、前記酸化性水溶液の酸化還元電位（V）を測定し、酸化還元電位と酸化剤濃度の乗算値（V・mol/L）を時間積分して積算乗算値（V・mol・hr/L）を算出し、積算乗算値が所定値に達したことを検知して、改質処理を終了させることにより、スキン層等の削り量を一定にして、所望の特性を有する有機膜を安定して製造することが可能となる。

[0031] 本発明の有機膜の1つは、上記改質方法によって、透過流束が5～70m/

dayに調整されているので、膜ろ過のランニングコスト低減が可能な有機膜を提供することができる。

[0032] 本発明の有機膜のもう一つは、上記改質方法によって、中心線平均粗さが10～200nmになるように調整されているので、原水に含まれる難溶性成分や高分子の溶質、コロイド、微小固形物などが膜に沈着し難いという効果をもたらすことができる。

[0033] 本発明の有機膜の改質装置によれば、酸化性水溶液の酸化還元電位を測定するための酸化還元電位計を備え、前記酸化還元電位計によって測定された酸化還元電位(V)と、酸化剤濃度(mol/L)の乗算値( $V \cdot \text{mol/L}$ )を算出し、該乗算値を時間積分した積算乗算値( $V \cdot \text{mol} \cdot \text{hr/L}$ )によって改質反応の進行度を解析し、改質処理を終了させる制御手段を有するので、スキン層等の削り量を一定にして、所望の特性を有する有機膜を安定して製造することが可能となる。

### 図面の簡単な説明

[0034] [図1]本発明の液相攪拌式かつ回分式の有機膜改質装置の概略図である。

[図2]本発明の液循環式かつ流通式有機膜改質装置の概略図である。

[図3]本発明の一実施形態における、塩化ナトリウムの脱塩率(%)と、酸化還元電位(V)×酸化剤濃度(mol/L)×処理時間(hr)の関係を示す図表である。

### 発明を実施するための形態

[0035] 本発明は、脱塩機能を有する有機膜を酸化性水溶液に接触させることにより該有機膜の脱塩性能、又は/及び、透過性能を変更する改質処理方法において、前記酸化性水溶液の酸化還元電位(V)を測定し、該酸化還元電位と該酸化剤濃度の乗算値( $V \cdot \text{mol/L}$ )を時間積分して積算乗算値( $V \cdot \text{mol} \cdot \text{hr/L}$ )を算出し、該積算乗算値が所定値に達したことを検知して、改質処理を終了させる有機膜の改質方法と、この改質方法を実施するための装置を提供する。

[0036] ここで、脱塩機能を有する有機膜とは、例えば、酢酸セルロース、又は芳

香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリスルホンなどの材料からなり、スキン層と呼ばれる緻密な薄い層とこれを支える支持層から構成され、水分子は通過するが、孔径よりも大きいイオンや分子は透過を阻止する機能を備えた有機膜のことを意味する。このような有機膜は、例えば、海水淡水化や浄水器などに用いられている。また、その分離機能に注目して、一般には逆浸透膜、正浸透膜あるいはナノフィルター膜などと呼ばれている。本発明では、これらの有機膜のいずれにも適用することができる。

[0037] 上記有機膜の形態は、特に限定されないが、例えば、中空糸膜形状、又はスパイラル膜形状、チューブラー膜形状に成型されたものが好ましく使用される。中空糸膜とは、直径3～7 mm程度の太さで中が空洞の糸状に成型された膜のことである。また、スパイラル膜とは、1枚のろ過膜を、強度を保つための不織布などと重ね合わせ、2つ折りにして袋状に接着した後、縦一直線に切れ目を入れた集水管で袋の口を挟み、これを芯にしてロールケーキ状に巻いた膜のことである。また、チューブラー膜とは、中空円筒状で中空糸膜より太い、直径が最大数センチメートルの膜のことである。

[0038] 本発明において、有機膜の性能は、例えば、脱塩率と透過流束によって評価することができる。

[0039] ここで、脱塩率は、有機膜による塩の分離機能に関わる指標のことで、下記式(2)で定義される。

[0040] [数2]

$$\text{脱塩率(\%)} = [1 - (\text{透過水の塩濃度} / \text{原水の塩濃度})] \times 100 \quad \cdots \cdots (2)$$

[0041] また、透過流束は、有機膜を透過する単位面積あたりの流量のことで、下記式(3)で定義される。

[0042] [数3]

$$\text{透過流束(m/day)} = \text{透過液量(m}^3\text{/day)} / \text{膜面積(m}^2\text{)} \quad \cdots \cdots (3)$$

[0043] 本発明で用いる酸化性水溶液としては、上記有機膜を化学反応によって削ることが可能な酸化剤を含有する水溶液が用いられる。該酸化剤としては、例えば、オゾン、過酸化水素、塩素、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩

素酸、臭素、次亜臭素酸、亜臭素酸、臭素酸、過臭素酸、ヨウ素、次亜ヨウ素酸、亜ヨウ素酸、ヨウ素酸、過ヨウ素酸、過マンガン酸、重クロム酸から選ばれた酸化剤、もしくは界面活性剤のうちから1つ、又は2つ以上が好ましく用いられる。

[0044] 本発明では、酸化還元電位を測定し、酸化性水溶液の酸化力を表す指標として用いる。酸化還元電位は、酸化反応に関わる3要素（酸化剤の種類、水素イオン濃度、温度）を、1つに纏めた指標になっており、後述する改質処理時間の計算が容易になる。通常、酸化還元電位は、作用電極と参照電極が複合した1体型のセンサと電位差計からなる、市販の酸化還元電位測定器によって測定でき、水素の標準電極電位0Vとする絶対値がデジタルで表示される。本発明の実施例では、東亜DKK製HM-31Pを使用した。

[0045] 本発明における酸化剤濃度（mol/L）とは、溶液1L当たりの酸化剤の原子、分子、イオンのモル数から求められるモル濃度のことである。

[0046] 本発明では、酸化剤の濃度として、改質処理を始める前の、当初の調整した濃度を適用することができる。また、改質処理中に、定期的に処理槽から酸化性水溶液をサンプリングし、例えば、滴定装置、高速液体クロマトグラフ、ICP発光分析等によって酸化剤の濃度を測定して、経時的に測定された濃度を適用することもできる。

[0047] 本発明では、改質処理の終了時刻を正確に求めるため、酸化還元電位の測定を自動化し、高頻度で測定することが好ましい。測定した酸化還元電位と、酸化剤濃度の乗算値を時間積分し、積算乗算値が所定値に達した時に、酸化性水溶液を純水に置換することで改質処理を終了させる。ここで、所定の積算乗算値とは、有機膜が改質処理によって目標とする脱塩率になるまでに要する積算乗算値のことを意味し、予備試験によってその値を決めておく必要がある。酸化還元電位と酸化剤濃度の積算乗算値は改質反応の進行度に比例する。改質処理中に酸化剤が消費されることにより、酸化還元電位や酸化剤濃度が低下し、改質反応が遅くなったとしても、その影響が酸化還元電位と酸化剤濃度の積算乗算値に反映されるため、処理時間決定において問題は

生じない。

[0048] 本発明においては、酸化還元電位（V）と酸化剤濃度（mol/L）の時間積分値が、 $0.03 \sim 3 \text{ V} \cdot \text{mol} \cdot \text{hr} / \text{L}$ の範囲から選ばれる値に達した時に改質処理を終了させることが好ましい。上記時間積分値が $0.03 \text{ V} \cdot \text{mol} \cdot \text{hr} / \text{L}$ 未満では、改質が不十分となり、所望の特性が得にくくなる。一方、上記時間積分値が $3 \text{ V} \cdot \text{mol} \cdot \text{hr} / \text{L}$ を超えると、一般に厚さ数百nm程度であるスキン層が、急速に消失して支持層が露出しやすくなり、脱塩率が一気に低下してしまうので、脱塩率や透過率を制御しにくくなる。

[0049] 本発明では、定期的に酸化還元電位を測定することにより、フィードバック制御により、酸化還元電位を一定に保つこともできる。この場合、目標脱塩率を達成するために要する処理時間は、前記式（1）で算出できる。前記式（1）の反応速度定数は予備試験で求めておく。脱塩率の低下量は、酸化還元電位×酸化剤濃度×処理時間に比例するので、直線プロットの傾きが反応速度定数になる。

[0050] この場合、酸化還元電位は、水素イオン濃度及び温度によって変動するため、水素イオン濃度計と、温度計と、pH調整装置と、温度調整装置とを設け、酸化還元電位が一定になるように、pH調整装置及び温度調整装置によって水素イオン濃度及び前記温度を調整することが好ましい。

[0051] また、本発明の好ましい態様においては、改質処理中に、定期的に処理槽から酸化性水溶液をサンプリングし、例えば、滴定装置、高速液体クロマトグラフ、ICP発光分析等によって酸化剤の濃度を測定すると共に、酸化剤の添加装置を設け、前記酸化剤濃度が一定になるように酸化剤を添加するようにしてもよい。この態様によれば、酸化還元電位だけでなく、酸化剤濃度も正確に一定に保つことが可能となるので、より正確な改質処理を行うことができる。

[0052] 本発明では、改質処理に先立ち、有機物などの汚染を除去するために、前洗浄を行うことが望ましい。前洗浄液には、塩酸などの酸性溶液や、水酸化ナトリウムなどの塩基性溶液、濃度50ppm以下の次亜塩素酸ナトリウム

水溶液が適する。前洗浄の段階で有機膜が削れると、改質処理時間を正確に決定できなくなるので、脱塩率を変化させない前洗浄条件を選択する。また、改質処理の後には、有機膜表面に酸化剤が残留しないように、水洗する必要がある。水洗が足りないと、酸化反応が止まらず、目標よりも低い脱塩率の有機膜になってしまう。

[0053] 本発明は、有機膜に存在する分子通路の径を拡げ、透過流束を増大させることができる。一般に逆浸透膜の透過流束は  $2 \text{ m}^3/\text{day}$  以下であるが、 $0.03 \sim 3 \text{ V} \cdot \text{mol} \cdot \text{hr}/\text{L}$  の範囲で改質処理して、透過流束  $5 \sim 70 \text{ m}^3/\text{day}$  の改質有機膜を得ることができる。この改質処理によって、海水淡水化で使用された逆浸透膜を、中水処理膜として再利用することができる。

[0054] 本発明の改質処理によって有機膜の表面が削れ、中心線平均粗さ  $10 \sim 200 \text{ nm}$  の改質有機膜を得ることができる。ここで、中心線平均粗さは、原子間力顕微鏡等の装置で測定した粗さ曲線を中心線から折り返し、その粗さ曲線と中心線によって得られた面積を測定区間の長さで割った値として定義する。

[0055] 前記の有機膜の改質方法によれば、改質処理による逆浸透膜の孔径増加を精密に制御することができるので、イオン種によって水和イオン半径が異なることを利用して、イオン種の分別又は組成比の制御が可能になる。例えば、海水淡水化膜を改質して、マグネシウムやカルシウムなどの2価イオンを透過させない分離膜として再利用することができる。更に、逆浸透膜の孔径を拡げれば、分子量数百～数千までの分子を分離するナノフィルター、又は分子量数千～数万までの分子や固形物を分離するウルトラフィルターとして再利用することができる。

[0056] 次に、本発明の改質処理装置について説明する。

[0057] 図1に、液相攪拌式かつ回分式の改質処理装置の概略を示す。酸化性水溶液を満たした薬液槽101に、有機膜モジュール102を浸漬し、改質処理を行う。薬液槽101には温度調節器103が取り付けられており、液温を所定の温度に保つことができる。また、薬液槽101には攪拌機104が取

り付けられており、槽内の温度、酸化剤の濃度が均一になるように十分攪拌することができる。

[0058] 薬液槽 101 には、酸化還元電位測定器 105 と、温度計 106 と、pH 測定器 107 が取り付けられており、これらの測定データは、制御器 108 に送られる。

[0059] また、バルブ 114 を介して、酸化性水溶液をサンプリングするポンプ 120 が接続されており、制御器 108 の指示によってバルブ 114 が定期的に関き、サンプリングした液が、酸化剤濃度測定器 109 に送られるようになっている。この酸化剤濃度測定器 109 は、酸化剤濃度を測定し、その情報を制御器 108 に伝送する。酸化剤濃度測定器としては、例えば自動滴定装置、高速液体クロマトグラフ、ICP 発光分析等を用いることができる。

[0060] また、薬液槽 101 には、pH 調整剤の供給タンク 121 が、ポンプ 116、バルブ 110 を介して接続されている。また、酸化剤の供給タンク 122 が、ポンプ 117、バルブ 111 を介して接続されている。また、酸化性水溶液の供給タンク 123 が、ポンプ 118、バルブ 112 を介して接続されている。更に、純水の供給タンク 124 が、ポンプ 119、バルブ 113 を介して接続されている。

[0061] ポンプ 116～119 及びバルブ 110～113 は、いずれも制御器 108 に接続されており、制御器 108 によって動作が制御されるようになっている。

[0062] また、薬液槽 101 には、ドレインバルブ 115 が設けられており、ドレインバルブ 115 を開くことによって酸化性水溶液を排水することができる。

[0063] この装置では、改質処理を次の手順で実施する。酸化性水溶液の供給タンク 123 から酸化性水溶液を供給し、薬液槽 101 を酸化性水溶液で満たす。薬液の酸化還元電位及び温度、pH が安定して改質準備が整うと、有機膜モジュール 102 を薬液槽 101 に浸漬して、改質処理を開始する。制御器 108 は、酸化還元電位測定器 105 で測定された酸化還元電位と、酸化剤

濃度測定器 109 で測定された酸化剤濃度を乗算し、浸漬開始時刻を始点とする積算乗算値を算出する。積算乗算値が、所定の値に達すると、（目標脱塩率に到達すると）、制御器 108 の指令によって、薬液槽 101 から有機膜モジュール 102 が取り出され、図示しない水洗槽に移される。有機膜モジュール 102 を水洗することによって、改質反応が停止する。また、改質反応が停止は、ドレインバルブ 115 から酸化性水溶液を全量抜き取り、供給タンク 124 から純水を供給して、有機膜モジュール 102 を洗浄する方法であってもよい。

[0064] また、改質反応の進行に伴い、酸化還元電位や、酸化剤濃度が変動するが、この装置では、それらを一定に保ちながら、改質反応を進めることもできる。その場合には、酸化還元電位測定器 105 で測定された酸化還元電位と、温度計 106 によって測定された温度と、pH 測定器 107 によって測定された pH とに基づいて、酸化還元電位が所定の値に保たれるように、pH 調整剤の供給タンク 121 から、ポンプ 116、バルブ 110 を介して、pH 調整剤が添加される。また、酸化剤濃度測定器 109 で測定された酸化剤濃度に基づいて、酸化剤の供給タンク 122 から、ポンプ 117、バルブ 111 を介して、酸化剤が添加される。

[0065] こうして、酸化還元電位及び酸化剤濃度を一定に保った場合には、前記式（1）によって求められる処理時間によって、改質処理の終了時刻を決定することができる。

[0066] なお、上記実施形態では、酸化剤濃度測定器 109 を設けて、酸化還元電位測定器 105 で測定された酸化還元電位と、酸化剤濃度測定器 109 で測定された酸化剤濃度を乗算するようにしているが、酸化剤濃度測定器 109 を設けず、改質処理の開始時の酸化剤濃度を適用して、酸化還元電位測定器 105 で測定された酸化還元電位と、酸化剤濃度とを乗算してもよい。

[0067] 図 2 に、液循環式かつ流通式の改質処理装置の概略を示す。図中、図 1 と実質的に同一部分には同符号を付して、その説明を省略することにする。

[0068] この改質装置では、薬液槽 101 から、ポンプ 225 を介して、酸化性水

溶液が汲み上げられ、通水容器に収容された有機膜モジュール102に通水されて、改質処理がなされるようになっている。有機膜モジュール102に通水された酸化性水溶液は、薬液槽101に戻され、再びポンプ225で汲み上げられて、循環するようになっている。

[0069] なお、図2中の226、227、228は流量計であり、229、230は圧力計である。流量計226は、酸化性水溶液の供給ラインの流量を測定し、圧力計229は、同供給ラインの圧力を測定する。流量計227は、透過水ラインの流量を測定し、流量計228は、濃縮水ラインの流量を測定し、圧力計230は、膜出口の圧力を測定する。

[0070] この改質装置においては、上記流量計226、227、228や、圧力計229、230によって、有機膜モジュール102に通水される酸化性水溶液の表面線速度を制御しつつ、改質反応を行うことができる。

[0071] なお、改質反応の停止は、前記図1の改質装置と同様にして行うことができる。

## 実施例

[0072] (試験1)

図2の装置によって、淡水化処理に用いられたポリアミド系のスキン層を有する脱塩率90%の逆浸透膜(DOW社製:SW30-2540)を、次亜塩素酸ナトリウムを酸化剤とする0.05質量%の酸化性水溶液に液温25℃で接触させて改質した。

[0073] 逆浸透膜を改質した後、3.5%塩化ナトリウム水溶液を原水とする逆浸透圧法による脱塩試験によって脱塩率を測定した。原水に6MPaの圧力を加えて得られる透過水の塩濃度を東亜DKK社製のCM-11P装置によって測定した電気伝導度から求め、原水の塩濃度と透過水の塩濃度を式(2)に代入して脱塩率を算出し、結果を表1に示した。

[0074]

[表1]

| 脱塩率(%)                    |        | 処理時間(hr) |      |      |      |      |      |
|---------------------------|--------|----------|------|------|------|------|------|
|                           |        | 10       | 30   | 60   | 120  | 180  | 240  |
| 酸化還元電位×酸化剤濃度<br>(V・mol/L) | 0.0040 | 86.7     | 79.8 | 71.0 | 52.0 | 30.1 | 10.5 |
|                           | 0.0049 | 86.0     | 78.1 | 65.2 | 42.1 | 18.1 | —    |
|                           | 0.0061 | 85.0     | 74.8 | 61.1 | 31.0 | —    | —    |

[0075] 表1のデータを用い、酸化還元電位×酸化剤濃度×処理時間に対して、脱塩率をプロットすると、図3が得られる。図3に示される直線関係は式(1)が成立することを示している。この改質処理の反応速度定数は  $8.2\% \cdot L / V \cdot mol \cdot hr$  である。

[0076] (試験2)

淡水化処理用いられたポリアミド系のスキン層を有する脱塩率90%の逆浸透膜(DOW社製:SW30-2540)を、次亜塩素酸ナトリウムを酸化剤とする0.05質量%の酸化性水溶液をpH9に調整して酸化還元電位を736mVとし、液温25℃で60hr改質処理した。

[0077] この改質処理後に、実施例1と同じ逆浸透圧法による脱塩試験を実施して、脱塩率を求めた。透過流束は、改質膜の透過水量を計測し、式(3)から算出した。また、改質膜の中心線平均粗さをアサイラムテクノロジー社製の原子間力顕微鏡MFP-3D-SAによって測定した。

[0078] また、この改質膜の耐薬品性を評価するため、50ppmの次亜塩素酸ナトリウム水溶液で24hr洗浄した後、脱塩率を再度評価して、その変化率を調べた。

[0079] さらに、この改質膜で下水濾過処理を30日間行った後、純水の透過係数( $10^{-9} \cdot m^3 / m^2 \cdot s \cdot Pa$ )を評価した。ここで、透過係数とは透過流束を濾過時の操作圧力で割った値のことである。

[0080] (比較例)

市販のナノフィルター(NF)膜から、試験2の改質膜とほぼ同じ脱塩率と透過流量を有する有機膜を選択し、試験2と同じ方法によって、中心線平均粗さ、耐薬品性の評価、下水濾過処理30日後の透過係数を測定した。

[0081] 表2に、試験2で得られた脱塩率65.2%の改質膜と、比較例で選択した初期脱塩率64.9%の低圧逆浸透膜（≡NF膜）の性能比較を示す。改質膜の中心線平均粗さは15nmであり、低圧逆浸透膜の6nmと比べて、表面は粗い。耐薬品性を比較すると、50ppmの次亜塩素酸ナトリウム水溶液の24hr洗浄によって、改質膜の脱塩率は0.3%減少に留まるが、低圧逆浸透膜の脱塩率は1.8%減少する。脱塩率変化率の小さい改質膜の方が、薬品耐性が高いと言える。

[0082] 一方、下水濾過処理を30日後の透過係数の測定から、改質膜の方が透過性能の低下が少なく、堆積物（ファウリング）付着に耐性が見られる。

[0083] [表2]

| 項目                                                                                               | 実施例   | 比較例    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------|
|                                                                                                  | 改質有機膜 | 低圧逆浸透膜 |
| 脱塩率 (%)                                                                                          | 65.2  | 64.9   |
| 中心線平均粗さ:Ra(nm)                                                                                   | 15    | 6      |
| 耐薬品性試験後の脱塩率 (%)                                                                                  | 64.2  | 60.8   |
| 純粋透過性能<br>( $\times 10^{-9} \text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 25°C)          | 58.9  | 56.8   |
| 30day運転後の純粋透過性能<br>( $\times 10^{-9} \text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 25°C) | 48.7  | 33.2   |

## 符号の説明

- [0084] 101：薬液槽  
 102：有機膜モジュール  
 103：温度調節器  
 104：攪拌機  
 105：酸化還元電位測定器  
 106：温度計  
 107：pH測定器

- 108 : 制御器
- 109 : 酸化剤濃度測定器
- 110～115 : バルブ
- 116～120、225 : ポンプ
- 121 : pH調整剤の供給タンク
- 122 : 酸化剤の供給タンク
- 123 : 酸化性水溶液の供給タンク
- 124 : 純水の供給タンク
- 226、227、228 : 流量計
- 229、230 : 圧力計

## 請求の範囲

[請求項1] 脱塩機能を有する有機膜を、酸化剤を含有する酸化性水溶液に接触させることにより該有機膜の脱塩性能、又は/及び、透過性能を変更する改質処理方法において、前記酸化性水溶液の酸化還元電位（V）を測定し、該酸化還元電位と酸化剤濃度の乗算値（ $V \cdot \text{mol/L}$ ）を時間積分して積算乗算値（ $V \cdot \text{mol} \cdot \text{hr/L}$ ）を算出し、該積算乗算値が所定値に達したことを検知して、改質処理を終了させることを特徴とする有機膜の改質方法。

[請求項2] 前記有機膜の改質処理において、酸化還元電位（V）と酸化剤濃度（ $\text{mol/L}$ ）の時間積分値が $0.03 \sim 3 V \cdot \text{mol} \cdot \text{hr/L}$ の範囲から選ばれる値に達した時に前記改質処理を終了させる請求項1に記載の有機膜の改質方法。

[請求項3] 前記有機膜の改質処理において、前記酸化性水溶液の酸化還元電位を一定に保ち、下記の式（1）によって求められる処理時間から、改質処理の終了時刻を決定する請求項1又は2に記載の有機膜の改質方法。

[数1]

酸化還元電位(V) × 酸化剤濃度(mol/L) × 処理時間(hr)

$$= [\text{目標脱塩率}(\%) - \text{初期脱塩率}(\%)] / \text{反応速度定数} \cdots \cdots (1)$$

[請求項4] 前記有機膜をアミド系樹脂とし、前記酸化剤を次亜塩素酸とし、水素イオン濃度をpH6～13とし、液温を10～40℃として、前記反応速度定数として $20 \sim 150 \% \cdot \text{L} / V \cdot \text{mol} \cdot \text{hr}$ を前記関係式（1）に代入して処理時間を求め、改質処理の終了時刻を決定する請求項3に記載の有機膜の改質方法。

[請求項5] 前記酸化性水溶液として、オゾン、過酸化水素、塩素、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、臭素、次亜臭素酸、亜臭素酸、臭素酸、過臭素酸、ヨウ素、次亜ヨウ素酸、亜ヨウ素酸、ヨウ素酸、過ヨウ素酸、過マンガン酸、重クロム酸から選ばれた酸化剤、もしくは界

面活性剤のうちから1つ、又は2つ以上を含む水溶液を用いる、請求項1～4のいずれか1項に記載の有機膜の改質方法。

[請求項6] 塩基性水溶液、酸性水溶液、50ppm以下の低濃度次亜塩素酸水溶液のうちいずれか一つ、又は二種以上の組み合わせで洗浄した後、前記改質処理を行い、最後に水洗する、請求項1～5のいずれか1項に記載の有機膜の改質方法。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の有機膜の改質方法によって得られ、透過流束が5～70m/dayであることを特徴とする改質有機膜。

[請求項8] 請求項1～6のいずれか1項に記載の有機膜の改質方法によって得られ、前記有機膜表面の中心線平均粗さが10～200nmであることを特徴とする改質有機膜。

[請求項9] 脱塩機能を有する有機膜を、酸化剤を含有する酸化性水溶液に接触させて、該有機膜の脱塩性能、又は/及び、透過性能を変更するための改質処理装置において、前記酸化性水溶液の酸化還元電位を測定するための酸化還元電位計を備え、

前記酸化還元電位計によって測定された酸化還元電位(V)と、酸化剤濃度(mol/L)の乗算値( $V \cdot \text{mol/L}$ )を算出し、該乗算値を時間積分した積算乗算値( $V \cdot \text{mol} \cdot \text{hr/L}$ )によって改質反応の進行度を解析し、改質処理を終了させる制御手段を有することを特徴とする有機膜の改質装置。

[請求項10] 更に、水素イオン濃度計と、温度計と、pH調整装置と、温度調整装置とを備え、前記酸化還元電位計によって求められる酸化還元電位が一定になるように、前記pH調整装置及び前記温度調整装置によって水素イオン濃度及び温度を調整し、前記制御手段が、下記の式(1)によって求められる処理時間から、改質処理の終了時刻を決定する請求項9に記載の有機膜の改質装置。

[数1]

酸化還元電位(V) × 酸化剤濃度(mol/L) × 処理時間(hr)

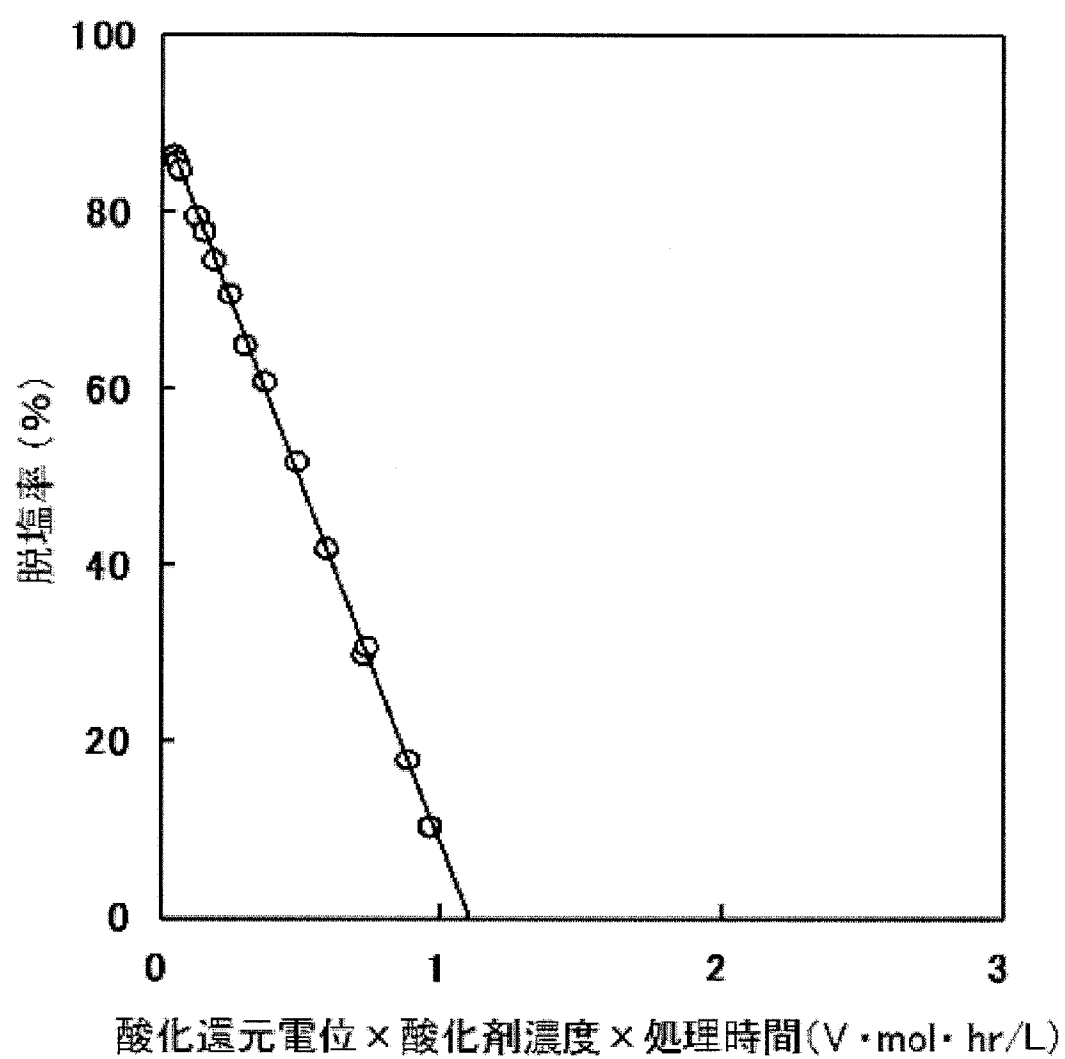
= [目標脱塩率(%) - 初期脱塩率(%)] / 反応速度定数 ..... (1)

[請求項11] 前記有機膜に前記酸化性水溶液を接触させる手段が、液相攪拌式かつ回分式である請求項9又は10に記載の有機膜の改質装置。

[請求項12] 前記有機膜に前記酸化性水溶液を接触させる手段が、液循環式かつ流通式である請求項9又は10に記載の有機膜の改質装置。



[図3]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/078873

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D67/00(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i, B01D71/56(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)

B01D67/00, B01D69/02, B01D71/56

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 | 1996-2015 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2015 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2015 |

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2005-34723 A (Yugen Kaisha MTC),<br>10 February 2005 (10.02.2005),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none)             | 1-12                  |
| Y         | JP 2005-270794 A (Kurita Water Industries Ltd.),<br>06 October 2005 (06.10.2005),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none) | 1-12                  |
| Y         | JP 2008-296188 A (Toray Industries, Inc.),<br>11 December 2008 (11.12.2008),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none)      | 1-12                  |

☒ 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  
26 January 2015 (26.01.15)

Date of mailing of the international search report  
03 February 2015 (03.02.15)

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/JP2014/078873

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 9-57076 A (Toray Industries, Inc.),<br>04 March 1997 (04.03.1997),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none)                                    | 1-12                  |
| Y         | JP 62-30599 A (Mitsubishi Heavy Industries,<br>Ltd.),<br>09 February 1987 (09.02.1987),<br>claims; page 3, upper right column; fig. 1<br>(Family: none) | 1-12                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D67/00(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i, B01D71/56(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. B01D67/00, B01D69/02, B01D71/56

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 5 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 5 年 |

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 2005-34723 A (有限会社エム・ディー・シー) 2005.02.10, 全文、<br>全図（ファミリーなし） | 1 - 1 2        |
| Y               | JP 2005-270794 A (栗田工業株式会社) 2005.10.06, 全文、全図（フ<br>ァミリーなし）     | 1 - 1 2        |
| Y               | JP 2008-296188 A (東レ株式会社) 2008.12.11, 全文、全図（ファ<br>ミリーなし）       | 1 - 1 2        |

☒ 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

2 6 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 2 . 2 0 1 5

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）

富永 正史

4 D

8 6 1 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<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 9-57076 A (東レ株式会社) 1997. 03. 04, 全文、全図 (ファミリーなし)                        | 1 - 1 2        |
| Y                     | JP 62-30599 A (三菱重工業株式会社) 1987. 02. 09, 特許請求の範囲、<br>3 頁右上欄、第 1 図 (ファミリーなし) | 1 - 1 2        |