

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年7月5日 (05.07.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/074751 A1

(51) 国際特許分類:

C02F 1/62 (2006.01) C07C 67/62 (2006.01)
C02F 1/02 (2006.01) C07C 69/54 (2006.01)
C02F 1/56 (2006.01) F23G 7/04 (2006.01)
C07C 67/56 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/325708

(22) 国際出願日: 2006年12月25日 (25.12.2006)

(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 2005-372603

2005年12月26日 (26.12.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419
東京都港区西新橋1丁目14-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木村 幸治 (KIMURA, Kouji) [JP/JP]; 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23 東亜合成株式会社 生産技術研究所内 Aichi (JP). 鈴木 日和 (SUZUKI, Hiyori) [JP/JP]; 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23 T O A エンジニアリング株式会社内 Aichi (JP). 小山 正伸 (KOYAMA, Masanobu) [JP/JP]; 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23 東亜合成株式会社 名古屋工場内 Aichi (JP).

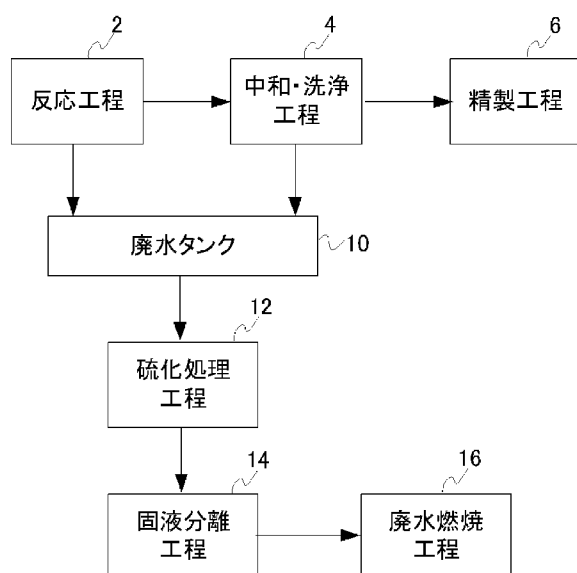
(74) 代理人: 高畑 靖世 (TAKAHATA, Yasuyo); 〒1700013 東京都豊島区東池袋3丁目1番4号 メゾンサンシャイン 1004号 Tokyo (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR TREATING WASTEWATER

(54) 発明の名称: 廃水の処理方法



- 2 REACTION STEP
4 NEUTRALIZATION/CLEANING STEP
6 PURIFICATION STEP
10 WASTEWATER TANK
12 SULFURATION STEP
14 SOLID-LIQUID SEPARATION STEP
16 WASTEWATER COMBUSTION STEP

(57) Abstract: Disclosed is a method for treating wastewater containing a water-soluble polymerizable organic acid or a polymerization product thereof and polyvalent metal ions. Specifically, a sulfide and/or hydrosulfide of an alkali metal is added into the wastewater, thereby converting the polyvalent metal ions into a sulfide, and then a flocculating agent or a filter aid is added thereto for forming a sludge containing the sulfide of the polyvalent metal. After that, the sludge is dehydrated by a solid-liquid separator, thereby separating the sulfide of the polyvalent metal from the wastewater.

(57) 要約: 本発明により、水溶性の重合性有機酸又はその重合物と多価金属イオンを含む廃水の処理方法であって、前記廃水にアルカリ金属の硫化物及び/又は水硫化物を添加して多価金属イオンを硫化物にした後、凝集剤又はろ過助剤を添加して前記多価金属の硫化物を含むスラッジを形成させ、次いで前記スラッジを固液分離機にて脱水することにより廃水から前記多価金属の硫化物を分離する廃水の処理方法が開示される。

WO 2007/074751 A1



KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

廃水の処理方法

技術分野

- [0001] 本発明は、水溶性の重合性有機酸及び／又はその重合物と、多価金属イオンとを少なくとも含有する廃水に硫化剤を添加し、多価金属イオンを硫化物として除去する廃水の処理方法、及びこの廃水の処理方法を組み込んだアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 一般に、アクリル酸又はメタクリル酸(以下、両者を(メタ)アクリル酸と略記する)のエステルは、硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の強酸性触媒の存在下、アルコールと(メタ)アクリル酸とを縮合させて製造される。この反応は、副生する縮合水を系外に除去しながら進められる。反応終了後には、残存する触媒と(メタ)アクリル酸とを除去する目的で、アルカリ水、塩水、蒸留水等による反応生成液の洗浄が行われる。
- [0003] 反応生成液の洗浄により発生する洗浄廃水には水溶性有機化合物が多く含まれており、化学的酸素要求量(COD)が高い。従って、洗浄廃水に含まれる水溶性有機化合物を燃焼させる酸化分解処理を施した後、処理水を河川に放流している。
- [0004] (メタ)アクリル酸とアルコールとの縮合反応の際には、(メタ)アクリル酸の重合防止を目的として、反応液に金属化合物が重合防止剤として添加される場合がある。金属化合物からなる重合防止剤を使用する場合、前記洗浄廃水に当該金属イオンが溶解している。この場合は、燃焼・放流による廃水処理では処理できない。重合防止剤として添加される金属化合物は銅化合物が多く、具体的には塩化第二銅、硫酸銅である。
- [0005] 銅化合物等は水質汚濁防止法による環境基準が定められており、燃焼処理のみでは、燃焼後に放流する廃水の当該金属濃度を法に定める基準以下とすることは困難である。
- [0006] 金属化合物を含有する廃水から金属を除去する従来技術としては、例えばエッチ

ング廃水の処理技術がある。特許文献1には、酸化剤を使用してエッチング廃水に含まれる銅イオンを酸化物にした後、概酸化物を回収する方法が開示されている。また、特許文献2には、硫化ナトリウムを用い、硫化銅を回収するエッチング廃液の処理方法が開示されている。

- [0007] しかしながら、これら文献中には、前記エッチング廃液中に水溶性有機化合物が含まれているとは、記載されていない。これらの文献に記載されている処理方法を(メタ)アクリル酸エステル生成反応液等の洗浄廃水に適用することは困難である。これらの洗浄廃水には重合性有機酸及び／又はそれらの重合物を含む。その結果、金属酸化物や硫化物が洗浄排水中に安定に分散した状態で存在しており、これらを沈殿させて洗浄廃水から分離させることは困難である。

特許文献1:特開2003-213346号公報(請求項1)

特許文献2:特開平6-16421号公報(請求項1)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] 水溶性の重合性有機酸等を多く含む廃水の中では、多価金属イオンの酸化物や硫化物の固体粒子は安定な分散状態で廃水中に存在している。従って、この廃水の処理においては、廃水から当該多価金属イオンを除去することは困難になっている。

- [0009] 本発明の目的は、水溶性の重合性有機酸及び／又はこれらの重合物と多価金属イオンとを少なくとも含む廃水から多価金属イオンを効率よく除去する廃水の処理方法、及びこの廃水の処理方法を組み込んだ(メタ)アクリル酸エステル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] 本発明者らは、水溶性の重合性有機酸と多価金属イオンとを少なくとも含む廃水から多価金属の回収と多価金属を回収した後の廃水の燃焼処理方法の開発を目的にして鋭意検討した。その結果、硫化剤を廃水に添加して多価金属イオンを硫化物として不溶化させると、これら多価金属を水溶性の重合性有機酸等を含む廃水から簡単に分離できることを見出した。更に、この硫化剤を添加した廃水に凝集剤又はろ過助剤を添加すると、高濃度の多価金属硫化物を含むスラッジを廃水から沈殿分離

できることを見出した。この方法でスラッジを分離した廃水中の多価金属イオンの濃度は低いので、この廃水を燃焼処理した後、放流することが可能であることも見出した。本発明は上記知見に基づき完成するに到ったものである。

[0011] 上記課題を解決する本発明は、以下に記載するものである。

[0012] [1] 水溶性の重合性有機酸及び／又はその重合物と多価金属イオンとを含む廃水の処理方法であって、前記廃水にアルカリ金属の硫化物及び／又は水硫化物を添加した後、生成した前記多価金属の硫化物を分離することを特徴とする廃水の処理方法。

[0013] [2] アルカリ金属の硫化物及び／又は水硫化物が硫化ナトリウム及び／又は水硫化ナトリウムである[1]に記載の廃水の処理方法。

[0014] [3] 水溶性の重合性有機酸がアクリル酸又はメタクリル酸である[1]に記載の廃水の処理方法。

[0015] [4] 多価金属イオンが銅イオンである[1]に記載の廃水の処理方法。

[0016] [5] アルカリ金属の硫化物及び／又は水硫化物の添加量が銅イオンに対して等モル以上である[4]に記載の廃水の処理方法。

[0017] [6] アルカリ金属の硫化物及び／又は水硫化物を廃水の酸化還元電位が0mV以下となるように添加する[1]に記載の廃水の処理方法。

[0018] [7] 廃水がpH7～13に調整されたものである[1]に記載の廃水の処理方法。

[0019] [8] 水溶性の重合性有機酸及び／又はその重合物と多価金属イオンとを含む廃水の処理方法であって、前記廃水にアルカリ金属の硫化物及び／又は水硫化物を添加して多価金属イオンを硫化物にした後、凝集剤又はろ過助剤を添加して前記多価金属の硫化物を含むスラッジを形成させ、次いで前記スラッジを固液分離機にて脱水することにより廃水から前記多価金属の硫化物を分離する廃水の処理方法。

[0020] [9] 凝集剤がノニオン性及び／又はアニオン性有機系凝集剤である[8]に記載の廃水の処理方法。

[0021] [10] アクリル酸又はメタクリル酸とアルコールとを溶剤中強酸性触媒及び重合防止剤の銅イオンの存在下に反応させてアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを含む反応生成液を得る工程と、前記反応生成液を洗浄水で洗浄し、アクリル酸エ

ステル又はメタクリル酸エステルを含む有機層と銅イオンを含む洗浄廃水とに分離する工程と、前記洗浄廃水の処理工程と、を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法であって、前記洗浄廃水の処理工程が、前記洗浄廃水にアルカリ金属の硫化物及び／又は水硫化物を加えて硫化銅を生成させた後、凝集剤を添加し、硫化銅を含むスラッジを凝集分離させる工程であるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法。

[0022] [11] アクリル酸又はメタクリル酸とアルコールとを溶剤中強酸性触媒及び重合防止剤の銅イオンの存在下に反応させてアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを含む反応生成液を得る工程と、前記反応生成液を洗浄水で洗浄し、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを含む有機層と銅イオンを含む洗浄廃水とに分離する工程と、前記洗浄廃水の処理工程と、を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法であって、前記洗浄廃水の処理工程が、前記洗浄廃水にアルカリ金属の硫化物及び／又は水硫化物を加えて硫化銅を生成させた後、ろ過助剤を添加し、硫化銅を含むスラッジを共沈分離させる工程であるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法。

[0023] [12] 洗浄廃水から硫化銅を含むスラッジを分離して得られる処理廃水を燃焼処理する[10]又は[11]に記載のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法。

発明の効果

[0024] 本発明方法によれば、水溶性の重合性有機酸及び／又はその重合物と多価金属イオンとを含む廃水に硫化剤を添加することにより、廃水から多価金属イオンを硫化物として簡単に除去できる。上記方法に於いて、硫化剤と凝集剤又はろ過助剤とを併用する場合には、廃水中に分散する多価金属の硫化物を凝集させ、スラッジとして分離することが可能で、廃水から容易に多価金属イオンを除去できる。

[0025] 本発明によれば、廃水に含まれる多価金属イオンが硫化物として回収でき、再利用が可能である。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]図1は、本発明の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法を示す工程図である。

符号の説明

- [0027] 2 反応工程
- 4 中和・洗浄工程
- 6 精製工程
- 10 廃水タンク
- 12 硫化処理工程
- 14 固液分離工程
- 16 廃水燃焼工程

発明を実施するための最良の形態

- [0028] 本発明は、水溶性の重合性有機酸及び／又はその重合物と、多価金属イオンとを含む廃水の処理方法である。
- [0029] 本発明は、廃水中の水溶性の重合性有機酸及び／又はその重合物を種々の割合で含む廃液に適用できる。重合性有機酸が(メタ)アクリル酸の場合には、(メタ)アクリル酸ナトリウム換算の全有機体炭素(以下、TOCという)として、排水中に1～15質量%含むものに好ましく適用できる。
- [0030] 重合性有機酸としては、(メタ)アクリル酸、シュウ酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸、桂皮酸、2-フェニルアクリル酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、アコニット酸、グルタコン酸等、及びこれらの重合性有機酸の多塩基酸変性物等を挙げることができる。本発明は、これらの中でも、(メタ)アクリル酸を含有する廃水に好ましく適用できる方法である。
- [0031] 多価金属イオンとしては、銅イオン、鉄イオン、カドミウムイオン、鉛イオン、水銀イオン、亜鉛イオン等を挙げることができる。本発明は、これらの中でも、銅イオンを含む廃水に好ましく適用できる方法である。
- [0032] 本発明においては、硫化剤として、アルカリ金属の硫化物及び／又は水硫化物を使用する。アルカリ金属としては、ナトリウム及びカリウムが好ましい。具体的な化合物としては、硫化ナトリウム、水硫化ナトリウム、硫化カリウム等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて使用することが可能である。
- [0033] 硫化剤の添加量は、各硫化剤の合計量として、廃水に含まれる金属イオンと等モ

ル以上が好ましく、1.0～2.0倍モル量がより好ましい。なお、廃水に添加する硫化剤は水溶液、固体のいずれも使用できる。

[0034] 廃水に含まれる金属濃度が不明である場合には、硫化剤の添加量は、酸化還元電位により管理することが望ましい。その場合、多価金属イオンを完全に硫化物に変換するため、廃水の酸化還元電位が0mV以下になるまで、アルカリ金属の硫化物及び／又は水硫化物を添加することが好ましい。

[0035] 硫化水素の発生を防止するため、廃水のpHは硫化剤の添加前に予め7～13調整しておくことが好ましく、8～12に調整しておくことがより好ましい。

[0036] 上記廃水に、硫化剤を添加した後、ろ過、遠心分離等の公知の手段を用いて廃水から多価金属イオンの硫化物を分離できる。

[0037] 水溶性の重合性有機酸及び／又はその重合物を含む廃水中では、これらを含まない廃水中と比較して、金属硫化物の粒子がより安定にコロイド状態で分散している。かかる廃水においては、金属硫化物を沈殿させて廃水から分離させることが難しい場合がある。この場合は、凝集剤を使用することにより、金属硫化物のフロックを形成させることができる。あるいは、ろ過助剤を使用することにより金属硫化物の粒子をろ過助剤と共沈させた後、廃水からスラッジとして分離させることが可能である。

[0038] 凝集剤としては、例えば、硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化第二鉄、ポリ塩化鉄等の無機系凝集剤；ポリ(メタ)アクリル酸ナトリウム及び(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリルアミド共重合体等のアニオン性有機系凝集剤；ポリアクリルアミド等のノニオン性有機系凝集剤を挙げることができる。ノニオン性有機系凝集剤としては、(メタ)アクリルアミドに少量(5モル%以下)の(メタ)アクリル酸を共重合したものであっても良い。

[0039] これらの中でも、凝集性に優れる点で、アニオン性、又はノニオン性有機系凝集剤を使用することが好ましい。なお、カチオン性有機系凝集剤は、アニオン性又はノニオン性有機系凝集剤に比較して凝集性に劣る。

[0040] 有機系凝集剤の添加量としては、1～100mg/Lとすることが好ましく、2～30mg/Lとすることがより好ましい。

[0041] 有機系凝集剤の分子量は、50万～3000万が好ましく、100万～2000万がより好

ましい。

- [0042] 凝集剤には市販品を使用することもでき、例えばアロンブロックA-101、同A-104、同A-106(以上、東亜合成株式会社製)、ダイヤブロックAP350M、同AP825B、同AP825C、同AP784、同AP805C、同AP410C、同AP771C(以上、ダイヤニトリックス社製)等のアニオン性有機系凝集剤;アロンブロックN-101、同N-107、同N-207(以上、東亜合成株式会社製)、ダイヤブロックNP800(ダイヤニトリックス社製)等のノニオン性有機系凝集剤を挙げることができる。
- [0043] ろ過助剤としては、例えばラヂオライト(昭和化学社製)、セライト(Jhons-Manille社製)等の珪藻土系ろ過助剤;ロカヘルプ(三井金属工業社製)等のパーライト系ろ過助剤等を挙げることができる。
- [0044] ろ液中の銅濃度の低減効果は、ろ過助剤を用いる場合よりもアニオン性又はノニオン性有機系凝集剤を用いる場合の方が高い。従って、水溶性の重合性有機酸又はその重合物と多価金属イオンとを含む廃水の処理にはアニオン性又はノニオン性有機系凝集剤を使用する方が好ましい。
- [0045] 金属硫化物の粒子が安定に分散する廃水中の水溶性の重合性有機酸又はその重合物の濃度は、およそ0.5~200g/L程度である。
- [0046] 以下、本発明の廃水処理方法を組込んだ(メタ)アクリル酸エステル製造方法の一例につき、図1の工程図を参照して説明する。
- [0047] 図1中、反応工程2においては、(メタ)アクリル酸と原料アルコールとの縮合反応を行う。(メタ)アクリル酸とアルコールとの反応を行う反応器には、ヒータと攪拌機が取り付けられていることが好ましい。
- [0048] 反応器の内部には、予め原料の(メタ)アクリル酸、原料アルコール、触媒、反応溶媒(トルエン)、重合防止剤、次亜リン酸及び/又は次亜リン酸ナトリウム、活性炭等が収納される。触媒はパラトルエンスルホン酸と硫酸、重合防止剤は塩化第二銅又は硫酸銅が例示される。これらの成分を含む反応液は、攪拌機で攪拌されながらヒータにより加熱される。
- [0049] 原料アルコールは、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、アルキレングリコールのアルキルエーテル、ア

ルキレンオキサイド変性フェノール、アルキレンオキサイド変性ノニルフェノール、アルキレンオキサイド変性p-クミルフェノール、アルキレンオキサイド変性2-エチルヘキサノール等の1価アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリス-（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、トリシクロデカンメチロール、アルキレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリシクロデカンジメチロール、グリセリン、ジグリセリン、アルキレンオキサイド変性ビスフェノールS、アルキレンオキサイド変性ビスフェノールF、アルキレンオキサイド変性ビスフェノールA、アルキレンオキサイド変性グリセリン、アルキレンオキサイド変性ジグリセリン、アルキレンオキサイド変性トリメチロールプロパン、アルキレンオキサイド変性ジトリメチロールプロパン、アルキレンオキサイド変性ペンタエリスリトール、アルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトール、アルキレンオキサイド変性ネオペンチルグリコール、ポリエステル等の多価アルコールである。前記アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドが挙げられる。

[0050] (メタ)アクリル酸とアルコールは反応器内で触媒の存在下加熱されることにより脱水縮合し、(メタ)アクリル酸エステルが生成する。(メタ)アクリル酸とアルコールの縮合反応により副生する水は、溶剤のトルエンと共沸して反応器の上部から排出され、精留塔に送られる。その後、精留塔内を精留されながら上昇し、精留塔の塔頂から留出される。

[0051] 精留塔の塔頂から留出される共沸ガス(水とトルエン)はコンデンサに送られ、コンデンサで凝縮される。水とトルエンの凝縮した混合液は、コンデンサから分離器に送られる。水とトルエンは互いに難溶であるので、分離器内で2層に分離される。

[0052] 分離器内で分離された上層のトルエンは、精留塔の塔頂側に戻されて精留塔内を還流する。分離器内で分離された下層の水は分離器の底から取り出され、廃水タンク10に送られる。

[0053] 反応終了後、反応器内の(メタ)アクリル酸エステルを含む反応生成液は、中和・洗浄工程4に送られる。

[0054] 中和・洗浄工程4においては、中和槽内の反応生成液にアルカリ水が加えられ攪

拌される。この操作により、反応生成液に含まれる(メタ)アクリル酸、触媒等が中和されると共に、二量化した(メタ)アクリル酸の分解が行われる。その後、中和槽内の溶液は静置される。この静置操作により、中和槽内の溶液はトルエン、(メタ)アクリル酸エステルを含む有機層と、(メタ)アクリル酸ナトリウム、原料アルコール、銅イオン、触媒塩等を含むアルカリ水層とに分離される。その後、中和槽の下端からアルカリ水層が排出され、廃水タンク10に洗浄廃水として貯留される。

[0055] 廃水タンク10に貯留された洗浄廃水は、上述した反応工程の分離器で分離された下層の水とともに硫化処理工程12に送られる。硫化処理工程では、洗浄廃水及び下層の水に硫化ナトリウム及び／又は水硫化ナトリウムが添加されて攪拌される。この操作により、洗浄廃水に含まれる銅イオンが硫化物に変換される。

[0056] その後、所望により凝集剤又はろ過助剤が添加され、攪拌された後、硫化銅の微粒子を含むスラッジが沈殿させられる。

[0057] 固液分離工程14において、沈殿したスラッジは固液分離機に送られ、脱水処理される。

[0058] (メタ)アクリル酸ナトリウム、原料アルコール等の有機化合物を含むスラッジの上澄み液と、固液分離機16から排出された排出液は、廃水燃焼工程16に送られる。排出液は廃水燃焼炉で排出液中に含まれる有機化合物が燃焼され、酸化分解処理される。

[0059] 一方、中和・洗浄工程4でアルカリ水層と分離された有機層は、精製工程6に送られる。精製工程6において、有機層の脱溶剤処理、ろ過が行われ、(メタ)アクリル酸エステルが得られる。

[0060] なお、上記説明においては、副生した水の共沸溶媒としてトルエンを使用する場合を示したが、水に不溶又は難溶であって水と共沸混合物を形成する溶媒をトルエンに代えて使用することも可能である。この様な溶媒としては、ベンゼン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、メチルクロロホルム、ジイソプロピルエーテル等が例示される。

[0061] スラッジの脱水処理に使用する固液分離機としては、真空ろ過機、フィルタープレス、ベルトプレス、スクリーンプレス、遠心脱水機等が挙げられる。脱水率の高さと保

守が容易であることから、金属硫化物を含むスラッジの脱水にはフィルタープレス、ベルトプレスが最も適している。

[0062] 上記説明においては、反応生成液の洗浄にアルカリ水を用いる場合を例にして説明したが、反応生成液の洗浄には蒸留水やNaCl溶液等を使用することもできる。これらを用いる洗浄により発生する廃水の処理を行う場合も、アルカリ水と同様にして処理できる。

[0063] 本発明の廃水処理方法を用いて製造できる(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、ペンタエリスリトール・トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール・テトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール・ペンタ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール・ヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール・トリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール・テトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール・ペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール・ヘキサ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン・トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン・テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパン・トリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパン・テトラ(メタ)アクリレート、アルキレンオキサイド変性トリメチロールプロパン・トリ(メタ)アクリレート、アルキレンオキサイド変性ビスフェノールA・ジ(メタ)アクリレート、アルキレンオキサイド変性ノニルフェノール・モノ(メタ)アクリレート、アルキレンオキサイド変性p-クミルフェノール・モノ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらの(メタ)アクリル酸エステルの製造時に生じる各廃水は、単独であるいは混合して硫化処理工程、固液分離工程、廃水燃焼工程を行うことが可能である。

実施例

[0064] 実施例1～4及び比較例1、2に記載するアクリル酸エステルを製造し、得られた反応生成液を洗浄して下記組成の各洗浄廃水(pH8～10)を得た。各洗浄廃水について、実施例1～4及び比較例1、2に記載する廃水の処理を行った。

[0065] [洗浄廃水の組成]

TOC(アクリル酸ナトリウム換算) 5～7質量%

塩化銅 0.1～0.4質量%

硫酸ナトリウム 8～14質量%

水酸化ナトリウム 0.5～1.0質量%

使用した凝集剤A又はBは試作品であり、その詳細は、以下のとおりである。

(凝集剤A) アクリルアミド・アクリル酸ナトリウム共重合体からなるアニオン系凝集剤、アクリル酸ナトリウム27質量%、平均分子量約1300万、白色粉末、嵩比重0.65g/cc

(凝集剤B) アクリルアミド・アクリル酸ナトリウム共重合体からなるノニオン系凝集剤、アクリル酸ナトリウム3質量%、平均分子量約1100万、白色粉末、嵩比重0.65g/cc

実施例1

以下の1)及び2)に記載の方法で脱水縮合反応(エステル化反応)を行った後、反応生成液を中和・水洗した。

1)ペンタエリスリトール29質量部(以下「部」と略す)、アクリル酸73部、触媒として硫酸2部、重合禁止剤として塩化銅0.4部を使用し、有機溶媒としてトルエンを70部使用し、反応液全体を15tにした。反応液を加熱してエステル化反応を行い、ペンタエリスリトールのトリ、テトラ、ペンタ及びヘキサアクリレートの混合物を得た。

2)ジペンタエリスリトール36部、アクリル酸73部、触媒として硫酸3部、重合禁止剤として塩化銅0.8部を使用し、有機溶媒としてトルエンを60部使用し、反応液全体を15tにした。反応液を加熱してエステル化反応を行い、ジペンタエリスリトールのトリ、テトラ、ペンタ及びヘキサアクリレートの混合物を得た。

[0066] 得られた各種アクリレート混合物を含む反応生成液を洗浄水で洗浄し、それぞれの洗浄廃水を得た。洗浄水は100g/Lの水酸化ナトリウム水溶液、及び水道水を使用した。

[0067] 中和・水洗後の洗浄廃水として、1)の反応で得られた洗浄廃水20質量%、及び2)の反応で得られた洗浄廃水80質量%を混合したものを使用した。

[0068] 得られた上記洗浄廃水の1L(Cu;5mmol～25mmol ※各反応毎で、使用する塩化銅の量処理水に幅があり、さらに廃液を抽出すタイミングによりこれらの値に幅があるため、変動する。)を20質量%水酸化ナトリウム水溶液にてpH12とした。次いで、4.5質量%水酸化ナトリウム溶液を約30ml(25mmol)添加して廃水の酸化還

元電位を0mVとした。更に、凝集剤Aの水溶液を、固形分として廃水に対して30mg/Lとなるように添加して混合後、静置した。この際の廃水のSV30(30分静置後の固形分容積)は20%であった。

[0069] その後、ろ紙(5C)を用いて廃水を吸引ろ過し、固形分を分離した。ろ過性は良好で、ろ液には硫化銅のSS(懸濁物質)は確認されず、ろ液中の銅濃度は1mg/Lであった。

[0070] なお、本条件でパイロット試験(洗浄廃水200L)を実施したところ、フィルタープレス、ベルトプレスともに良好な結果を得た。ろ液の銅濃度は0.5mg/Lで、含水率が50%の良好な硫化銅スラッジが得られた。

[0071] 実施例2

以下の1)及び2)の方法でエステル化反応を行った後、反応液を中和・水洗した。

1)トリメチロールプロパン32部、アクリル酸73部、触媒としてp-トルエンスルホン酸2部、重合禁止剤として塩化銅0.1部を使用し、有機溶媒としてトルエンを100部使用し、反応液が全体で15tとなる量を使用した。反応液を加熱してエステル化反応を行い、トリメチロールプロパンのトリアクリレートを得た。

2)ジトリメチロールプロパン63部、アクリル酸80部、触媒としてp-トルエンスルホン酸5部、重合禁止剤として塩化銅0.2部を使用し、有機溶媒としてトルエンを80部使用し、反応液を全体で15tとした。反応液を加熱してエステル化反応を行い、ジトリメチロールプロパンのトリ及びテトラアクリレートの混合物を得た。

[0072] 得られた各種アクリレート混合物を含む反応生成液を洗浄水で洗浄し、洗浄廃水を得た。洗浄水は100g/Lの水酸化ナトリウム水溶液、及び水道水を使用した。

[0073] 中和・水洗後の洗浄廃水として、1)の反応の得られた洗浄廃水40質量%及び2)の反応の得られた洗浄廃水60質量%を混合したものを使用した。

[0074] 得られた上記洗浄廃水について、凝集剤Bを使用した以外は実施例1と同様にして廃水処理を行った。廃水のSV30は17%であった。

[0075] その後、ろ紙(5C)を用いて廃水を吸引ろ過し、固液分離した。ろ過性は良好で、ろ液には硫化銅のSSは確認されなかった。ろ液中の銅濃度は2mg/Lであった。

[0076] 実施例3

アルキレンオキサイド変性トリメチロールプロパン120部、アクリル酸100部、触媒としてp-トルエンスルホン酸6部、重合禁止剤として塩化銅0.2部を使用し、有機溶媒としてトルエン200部を使用し、反応液が全体で15tとなる量を使用した。反応液を加熱してエステル化反応を行い、アルキレンオキサイド変性トリメチロールプロパン・トリアクリレートを製造した後、反応液を中和・水洗し、洗浄廃水を得た。洗浄水は50g/Lの水酸化ナトリウム水溶液、及び水道水を使用した。

[0077] 中和・水洗後の洗浄廃水として、上記の反応の得られた洗浄廃水100質量%を使用した。

[0078] 得られた上記洗浄廃水に、8.3質量%硫化ナトリウム溶液を廃水1Lに対して約25ml添加し、廃水の酸化還元電位を-30mVとした。

[0079] 凝集剤Aを固形分で廃水に対して30mg/Lとなるよう添加し、混合静置した。SV30は20%であった。

[0080] その後、ろ紙(5C)を用いて廃水を吸引ろ過し、固形分を分離した。ろ過性は良好で、ろ液には硫化銅のSSは確認されなかった。ろ液中の銅濃度は2mg/Lであった。

[0081] 実施例4

実施例1と同じ洗浄廃水1L(Cu;5mmol~25mmol)を20質量%水酸化ナトリウム溶液にてpH12とした。次いで、4.5質量%水硫化ナトリウム溶液を約30ml(25mmol)添加して廃水の酸化還元電位を0mVとした。

[0082] 得られた硫化銅を含む廃水のSV30を測定したところ、70%であり、上澄みにも多量のSSが浮遊していた。

[0083] ろ紙(5C)を用いて廃水の固液分離を実施したところ、ろ過性は実施例1~3のレベルではなかったが良好であった。ろ液には多量のSSが残留していた。ろ液の銅濃度は、320mg/Lであった。

[0084] ろ過助剤(昭和化学社製、ラヂオライト#200)を硫化処理後の硫化銅を含む廃水に対して0.1%添加し、攪拌した後、ろ過によりろ過助剤を分離したところ、ろ液にSSは確認されず、ろ液中の銅濃度は7mg/Lであった。

[0085] 比較例1

実施例1と同様にして得た洗浄廃水を硫酸でpH7とした後、廃水1Lに対して8質量%炭酸水素ナトリウム溶液を約80ml添加した。その後、水酸化銅の生成を促進すべく70℃まで加温して1時間放置した。

[0086] 処理後の溶液は青緑色の水酸化銅のSSを多量に含む溶液となった。

[0087] ついで本液に凝集剤Aを固形分で廃水に対して30mg/Lとなるように添加して攪拌後、静置した。この際のSV30は100%で沈降性は確認できなかった。

[0088] その後、上記凝集剤を添加した洗浄廃水をろ紙5Cにて吸引ろ過して固液分離を試みた。しかし、ろ過性が悪く、且つ得られたろ液も緑がかったSSが確認された。ろ液中の銅濃度を測定すると、420mg/Lであった。

[0089] 高分子凝集剤として、カチオン系高分子凝集剤アロンフロックC-512L(東亜合成株式会社製、平均分子量約350万)、アロンフロックC-525L(東亜合成株式会社製、平均分子量約500万)を使用してそれぞれ同じ操作を行ったが凝集剤Aの場合と同様の結果となり、ろ液中の銅濃度の低減は困難であった。

[0090] 比較例2

実施例1と同様にして得た洗浄廃水1Lに、酸化剤として12質量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液50mlを添加し、銅イオンを酸化銅とした。酸化剤の投入により廃水の粘度が上昇した。凝集剤Aを添加しても酸化銅が凝集せず、粘調な溶液となった。

[0091] SV30の測定では沈降性は確認されなかった。ろ紙(5C)を用いて吸引ろ過を行ったが、固液分離を行うことができなかった。

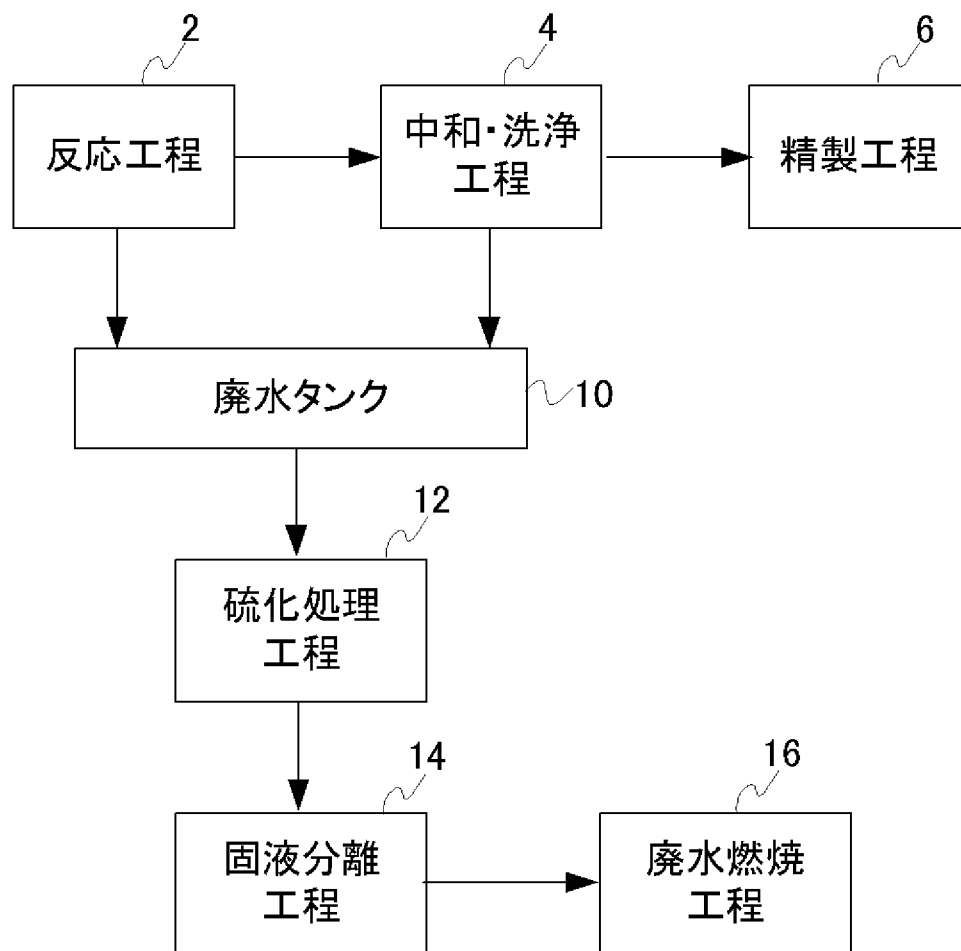
請求の範囲

- [1] 水溶性の重合性有機酸及び／又はその重合物と多価金属イオンとを含む廃水の処理方法であって、前記廃水にアルカリ金属の硫化物及び／又は水硫化物を添加した後、生成した前記多価金属の硫化物を分離することを特徴とする廃水の処理方法。
- [2] アルカリ金属の硫化物及び／又は水硫化物が硫化ナトリウム及び／又は水硫化ナトリウムである請求の範囲第1項に記載の廃水の処理方法。
- [3] 水溶性の重合性有機酸がアクリル酸又はメタクリル酸である請求の範囲第1項に記載の廃水の処理方法。
- [4] 多価金属イオンが銅イオンである請求の範囲第1項に記載の廃水の処理方法。
- [5] アルカリ金属の硫化物及び／又は水硫化物の添加量が銅イオンに対して等モル以上である請求の範囲第4項に記載の廃水の処理方法。
- [6] アルカリ金属の硫化物及び／又は水硫化物を廃水の酸化還元電位が0mV以下となるように添加する請求の範囲第1項に記載の廃水の処理方法。
- [7] 廃水がpH7～13に調整されたものである請求の範囲第1項に記載の廃水の処理方法。
- [8] 水溶性の重合性有機酸又はその重合物と多価金属イオンとを含む廃水の処理方法であって、前記廃水にアルカリ金属の硫化物及び／又は水硫化物を添加して多価金属イオンを硫化物にした後、凝集剤又はろ過助剤を添加して前記多価金属の硫化物を含むスラッジを形成させ、次いで前記スラッジを固液分離機にて脱水することにより廃水から前記多価金属の硫化物を分離する廃水の処理方法。
- [9] 凝集剤がノニオン性及び／又はアニオン性有機系凝集剤である請求の範囲第8項に記載の廃水の処理方法。
- [10] アクリル酸又はメタクリル酸とアルコールとを溶剤中強酸性触媒及び重合防止剤の銅イオンの存在下に反応させてアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを含む反応生成液を得る工程と、前記反応生成液を洗浄水で洗浄し、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを含む有機層と銅イオンを含む洗浄廃水とに分離する工程と、前記洗浄廃水の処理工程と、を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル

の製造方法であって、前記洗浄廃水の処理工程が、前記洗浄廃水にアルカリ金属の硫化物及び／又は水硫化物を加えて硫化銅を生成させた後、凝集剤を添加し、硫化銅を含むスラッジを凝集分離させる工程であるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法。

- [11] アクリル酸又はメタクリル酸とアルコールとを溶剤中強酸性触媒及び重合防止剤の銅イオンの存在下に反応させてアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを含む反応生成液を得る工程と、前記反応生成液を洗浄水で洗浄し、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを含む有機層と銅イオンを含む洗浄廃水とに分離する工程と、前記洗浄廃水の処理工程と、を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法であって、前記洗浄廃水の処理工程が、前記洗浄廃水にアルカリ金属の硫化物及び／又は水硫化物を加えて硫化銅を生成させた後、ろ過助剤を添加し、硫化銅を含むスラッジを共沈分離させる工程であるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法。
- [12] 洗浄廃水から硫化銅を含むスラッジを分離して得られる処理廃水を燃焼処理する請求の範囲第10項又は第11項に記載のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/325708

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/62(2006.01)i, C02F1/02(2006.01)i, C02F1/56(2006.01)i, C07C67/56(2006.01)i, C07C67/62(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, F23G7/04(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)

C02F1/62, C02F1/02, C02F1/56, C07C67/56, C07C67/62, C07C69/54, F23G7/04

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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 61-33291 A (Kurita Water Industries Ltd.), 17 February, 1986 (17.02.86), Page 2, lower right column, lines 7 to 10; page 3, upper right column, lines 1 to 13; table 2 (Family: none)	1, 2

☐ 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 March, 2007 (26.03.07)

Date of mailing of the international search report
03 April, 2007 (03.04.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/325708

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 is not novel because of JP 61-33291 A (Kurita Water Industries Ltd.), 17 February, 1986 (17.02.86), page 2, lower right column, lines 7-10, page 3, upper right column, lines 1-13, and table 2. Consequently, there is no technical feature common to the inventions of claims 1-12.

This international application therefore contains 8 inventions; namely the invention of claim 1, the invention of claim 3, the invention of claim 4, the invention of claim 6, the invention of claim 7, the invention of claim 8, the invention of claim 10, and the invention of claim 11.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 2

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C02F1/62(2006.01)i, C02F1/02(2006.01)i, C02F1/56(2006.01)i, C07C67/56(2006.01)i, C07C67/62(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, F23G7/04(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. C02F1/62, C02F1/02, C02F1/56, C07C67/56, C07C67/62, C07C69/54, F23G7/04			
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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 1 9 7 1 - 2 0 0 7 年 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 請求の範囲の番号
X	JP 6 1 - 3 3 2 9 1 A（栗田工業株式会社）1 9 8 6 . 0 2 . 1 7 , 第 2 頁右下欄 7 - 1 0 行、第 3 頁右上欄第 1 - 1 3 行、表 - 2（パ テントファミリーなし）		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 3 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 0 3 . 0 4 . 2 0 0 7	
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） 小久保 勝伊 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1	4 D 9 8 3 1

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

JP 6 1 - 3 3 2 9 1 A（栗田工業株式会社）1 9 8 6 . 0 2 . 1 7，第2頁右下欄7 - 1 0行、第3頁右上欄第1 - 1 3行、表 - 2から、請求の範囲1に係る発明は新規性が認められない。請求の範囲1 - 1 2に係る発明は、共通の技術的特徴が認められない。

この出願には、請求の範囲1、3、4、6、7、8、1 0、1 1に係る発明の計8個の発明が記載されている。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1， 2

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。