(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
2013 年 11 月 28 日(28.11.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/176111 A1

(51) 国際特許分類:
C02F 1/62 (2006.01) *C22B 15/00* (2006.01)
C02F 1/46 (2006.01) *C25B 1/16* (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01) *C25B 1/26* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/064040

(22) 国際出願日: 2013 年 5 月 21 日(21.05.2013)

(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 2012-118368 2012 年 5 月 24 日(24.05.2012) JP

(71) 出願人: ｗｉｎｇ株式会社(SWING CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088470 東京都港区港南一丁目７番１８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小林　琢也(KOBAYASHI, Takuya); 〒1088470 東京都港区港南一丁目７番１８号　ｗｉｎｇ株式会社内 Tokyo (JP). 小林　厚史(KOBAYASHI, Atsushi); 〒1088470 東京都港区港南一丁目７番１８号　ｗｉｎｇ株式会社内 Tokyo (JP). 加納　一憲(KANO, Kazunori); 〒1088470 東京都港区港南一丁目７番１８号　ｗｉｎｇ株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木　利宏(SUZUKI, Toshihiro); 〒1088470 東京都港区港南一丁目７番１８号　ｗｉｎｇ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 渡邉　勇，外(WATANABE, Isamu et al.); 〒1600023 東京都新宿区西新宿７丁目５番８号　ＧＯＷＡ西新宿４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, IS, KE, KG, KM, 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, 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.

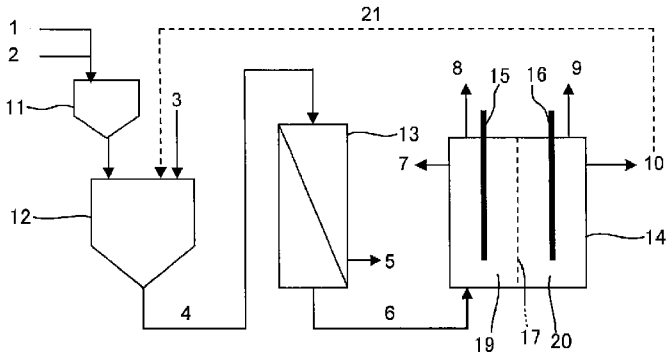
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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**: PROCESSING METHOD AND APPARATUS FOR COPPER CHLORIDE-CONTAINING ACIDIC WASTE LIQUIDS

(54) 発明の名称 : 塩化銅含有酸性廃液の処理方法及び装置



(57) **Abstract**: The present invention pertains to a processing method and apparatus for neutralizing copper chloride-containing acidic waste liquids containing copper ions in high concentrations, said copper chloride-containing acidic waste liquids including renewed waste liquid from a plating bath solution for manufacturing electrolytic copper foil, and etching waste liquid produced when etching copper printed circuit boards with a cupric chloride etchant, and then removing and recovering copper from the resulting solution. The present invention is a processing method in which: a copper chloride-containing acidic waste liquid is poured into and mixed with a solution of sodium hydroxide or a carbonate having a volume at least sufficient to neutralize the copper chloride-containing acidic waste liquid, generating a suspension containing solids composed mainly of copper oxide; and then the solids composed mainly of copper oxide are removed from the suspension and recovered. High-concentration brine generated after the solids have been separated is lead into an anode chamber of an electrolytic bath equipped with a diaphragm, and electrolyzed.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/176111 A1

本発明は、銅プリント基板を塩化第二銅エッチング液でエッチングする際に生じるエッチング廃液、電解銅箔製造におけるメッキ浴液の更新廃液などの高濃度の銅イオンを含有する塩化銅含有酸性廃液を中和処理し、溶液中から銅を除去して回収する処理方法及び装置に関するものである。　本発明は、塩化銅含有酸性廃液を、当該塩化銅含有酸性廃液に対して中和当量以上の液量のナトリウムの水酸化物または炭酸塩の溶液中に注加して混合し、酸化銅を主成分とする固形物を含有する懸濁液を生成し、当該懸濁液中から酸化銅を主成分とする固形物を分離して回収する処理方法であって、当該固形物を分離した後に発生する高濃度食塩水を隔膜を備えた電解槽の陽極室に導いて電解する。

明　細　書

発明の名称 ： 塩化銅含有酸性廃液の処理方法及び装置

技術分野

[0001] 本発明は、塩化銅含有酸性廃液の処理・回収法に関し、更に詳細には、例えば銅プリント基板を塩化第二銅エッチング液でエッチングする際に生じるエッチング廃液、電解銅箔製造におけるメッキ浴液の更新廃液、多層プリント基板を生産する際の積層工程において基板表面の粗化処理で発生するエッチング廃液などの高濃度の銅イオンを含有する塩化銅含有酸性廃液を中和処理し、溶液中から銅を除去して回収する処理方法及び装置に関する。また、本発明は、上記塩化銅含有酸性廃液より銅を除去した後に発生する高濃度塩水の処理方法及び装置に関する。

背景技術

[0002] 銅イオンを高濃度で含有する酸性の廃液としては、銅プリント基板を塩化第二銅エッチング液でエッチングする際に生じるエッチング廃液、電解銅箔製造におけるメッキ浴液の更新廃液、多層プリント基板を生産する際の積層工程において基板表面の粗化処理で発生するエッチング廃液などが知られている。これら銅イオンを高濃度で含有する酸性の廃液のうち、銅プリント基板を塩化第二銅エッチング液でエッチングする際に生じるエッチング廃液は銅濃度が５～２０質量％（以下、単に「％」で示す）程度と高い一方で、共存する塩化物イオン濃度も通常５～３０％と高い。

[0003] このような塩化銅含有酸性廃液を対象にした銅の回収処理方法として、本発明者らは、先に、特許第４１９９８２１号（特許文献１）にて銅含有酸性廃液と酸化剤を混合した後、混合液をアルカリ剤溶液に添加することで、酸化銅を効率よく回収できる方法を提案した。この方法によれば、銅含有酸性廃液と酸化剤の混合液をアルカリ剤溶液中に滴下することで、酸化銅を主成分とする固形物が得られる。すなわちこの方法によれば、銅含有酸性廃液を酸化剤と共に、少量ずつアルカリ剤溶液に混合することで、適切な希釈効果

を得ながら銅含有酸性廃液を中和し、銅含有酸性廃液に含まれる銅イオンを酸化し、酸化銅とすることができる。

[0004] 特許文献１の方法は高濃度の塩化銅含有酸性廃液を希釈することなく処理できる特長がある。しかしながら、処理対象の塩化銅含有酸性廃液には、その性質上、塩化物イオンが高濃度に含まれており、塩化銅含有酸性廃液を処理し、生成した固形成分を分離除去した後には高濃度塩水が発生する。

[0005] 塩化銅エッチング廃液の場合、塩化銅エッチング廃液には約２００～３００ｇ／Ｌの塩化物イオンが含まれている。この塩化銅エッチング廃液を特許文献１の方法で処理した場合、酸化銅スラリーの上澄液には約１００ｇ／Ｌの塩化物イオンが含まれる場合がある。これは食塩濃度に換算すると約１７０ｇ／Ｌになる。

本処理で発生した上澄液は、残留する銅などの金属類は数ｍｇ／Ｌ未満になるまで回収除去されており、金属類に関しては簡単なｐＨ調整をすることで放流基準を満たすことができる。しかし、日本国内では事業所からの排水について塩化物イオンに関する基準はないものの、上澄液には上述したように高濃度塩水が含まれるため、希釈などの適切な処理がなければ設備の腐食や放流先の環境変化の原因となり得る。また、海外では事業所からの放流水に対し例えば塩化物イオン濃度が規制されている場合も多く、適切な処理がされない場合放流できないことも起こりうる。したがって、塩化銅エッチング廃液の処理後に発生する高濃度塩水を適切に処理することが求められる場合がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第４１９９８２１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上述の事情に鑑みなされたもので、塩化銅含有酸性廃液を処理

して銅を酸化銅として効率よく回収するとともに、塩化銅含有酸性廃液の処理後に発生する高濃度塩水を処理し排出可能な処理水とすることができる塩化銅含有酸性廃液の処理方法及び装置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

[0008] 上述の目的を達成するため、本発明の塩化銅含有酸性廃液の処理方法は、塩化銅含有酸性廃液を、当該塩化銅含有酸性廃液に対して中和当量以上の液量のナトリウムの水酸化物または炭酸塩の溶液中に注加して混合し、酸化銅を主成分とする固形物を含有する懸濁液を生成し、当該懸濁液中から酸化銅を主成分とする固形物を分離して回収する処理方法であって、当該固形物を分離した後に発生する高濃度食塩水を隔膜を備えた電解槽の陽極室に導いて電解することを特徴とする。

[0009] 本発明の塩化銅含有酸性廃液の処理方法によれば、銅を酸化銅として回収し、固液分離後の高濃度食塩水を隔膜を備えた電解槽で電解することにより、再利用可能な水酸化ナトリウムを生成するとともに、塩濃度を低減し処理水をそのまま排出することができる。

[0010] 本発明の好ましい態様によれば、前記隔膜はイオン交換膜からなり、前記電解槽の陰極室で発生する水酸化ナトリウム溶液を塩化銅含有酸性廃液の中和処理に用いることを特徴とする。

電解槽の隔膜にイオン交換膜を用いることにより、再利用可能な水酸化ナトリウム溶液を生成し、生成した水酸化ナトリウムを塩化銅含有酸性廃液の中和処理に用いることができる。

[0011] 本発明の好ましい態様によれば、前記隔膜は多孔質膜からなり、前記電解槽の陰極室で発生する水酸化ナトリウム溶液を塩化銅含有酸性廃液の中和処理に用いることを特徴とする。

電解槽の隔膜に多孔質膜を用いることにより、再利用可能な水酸化ナトリウム溶液を生成し、生成した水酸化ナトリウムを塩化銅含有酸性廃液の中和処理に用いることができる。

[0012] 本発明の塩化銅含有酸性廃液の処理方法は、塩化銅含有酸性廃液を、当該

塩化銅含有酸性廃液に対して中和当量以上の液量のナトリウムの水酸化物または炭酸塩の溶液中に注加して混合し、酸化銅を主成分とする固形物を含有する懸濁液を生成し、当該懸濁液中から酸化銅を主成分とする固形物を分離して回収する処理方法であって、当該固形物を分離した後に発生する高濃度食塩水を無隔膜電解槽に導いて電解することを特徴とする。

[0013] 本発明の塩化銅含有酸性廃液の処理方法によれば、銅を酸化銅として回収し、さらに高濃度食塩水を電解することにより、再利用可能な次亜塩素酸ナトリウム溶液を生成するとともに、塩濃度を低減し処理水をそのまま排出することができる。

[0014] 本発明の好ましい態様によれば、前記無隔膜電解槽において、陽極付近で生成した塩素ガスと陰極付近で生成した水酸化ナトリウムとを反応させ、次亜塩素酸ナトリウム溶液を生成することを特徴とする。

無隔膜電解槽を用いて電解することにより、再利用可能な次亜塩素酸ナトリウムを生成することができる。

[0015] 本発明の塩化銅含有酸性廃液の処理装置は、塩化銅含有酸性廃液を、当該塩化銅含有酸性廃液に対して中和当量以上の液量のナトリウムの水酸化物または炭酸塩の溶液中に注加して混合し、酸化銅を主成分とする固形物を含有する懸濁液を生成する混合反応槽と、前記懸濁液より酸化銅を主成分とする固形物と高濃度食塩水を分離する固液分離装置と、隔膜によって分離された陽極室と陰極室とを有した電解槽とを備え、前記固液分離装置において固形物を分離した後に発生する高濃度食塩水を前記電解槽の陽極室に導いて電解するようにしたことを特徴とする。

本発明の塩化銅含有酸性廃液の処理装置によれば、銅を酸化銅として回収し、再利用可能な水酸化ナトリウムを生成するとともに、塩濃度を低減し処理水をそのまま排出することができる。

[0016] 本発明の好ましい態様によれば、前記隔膜はイオン交換膜からなり、前記電解槽の陰極室で発生する水酸化ナトリウム溶液を前記混合反応槽に供給する配管を備えたことを特徴とする。

このような構成の処理装置を用いることにより、生成した水酸化ナトリウム溶液を廃液の処理に再利用することができる。

本発明の好ましい態様によれば、前記隔膜は多孔質膜からなり、前記電解槽の陰極室で発生する水酸化ナトリウム溶液を前記混合反応槽に供給する配管を備えたことを特徴とする。

このような構成の処理装置を用いることにより、生成した水酸化ナトリウム溶液を廃液の処理に再利用することができる。

[0017] 本発明の塩化銅含有酸性廃液の処理装置は、塩化銅含有酸性廃液を、当該塩化銅含有酸性廃液に対して中和当量以上の液量のナトリウムの水酸化物または炭酸塩の溶液中に注加して混合し、酸化銅を主成分とする固形物を含有する懸濁液を生成する混合反応槽と、前記懸濁液より酸化銅を主成分とする固形物と高濃度食塩水を分離する固液分離装置と、前記固液分離装置において固形物を分離した後に発生する高濃度食塩水を電解する無隔膜電解槽とを備えたことを特徴とする。

本発明の塩化銅含有酸性廃液の処理装置によれば、銅を酸化銅として回収し、電解槽において有用な物質を生成するとともに、塩濃度を低減し処理水をそのまま排出することができる。

[0018] 本発明の好ましい態様によれば、前記無隔膜電解槽において、陽極付近で生成した塩素ガスと陰極付近で生成した水酸化ナトリウムとを反応させ、次亜塩素酸ナトリウム溶液を生成することを特徴とする。

無隔膜電解槽において、再利用可能な次亜塩素酸ナトリウムを生成することができる。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、これまでの処理技術では複塩の生成などにより処理が困難であった、銅イオンの含有濃度が５～２０％という高濃度の塩化銅含有酸性廃液を希釈することなく直接処理することができ、銅成分として酸化銅を主成分とする生成物を回収することができる。同時に固形生成物を分離した後に残る高濃度塩水を隔膜を備えた電解槽で電解処理することで排水中の塩

濃度の低減と塩化銅含有酸性廃液の処理に必要な水酸化ナトリウムを回収することが可能となる。また、高濃度塩水を無隔膜電解槽で処理した場合には、排水中の塩濃度を低くすることができるとともに次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造することが可能となり、発生した塩水を有効に活用できる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の塩化銅含有酸性廃液の処理方法を実施する処理装置の一態様を示す模式図である。

[図2]本発明の塩化銅含有酸性廃液の処理方法を実施する処理装置の別の一態様を示す模式図である。

[図3]実施例１における塩化銅エッチング廃液と水酸化ナトリウム水溶液の中和曲線を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明の塩化銅含有酸性廃液からの銅の回収方法（以下、「本発明の回収方法」という）による処理プロセスでは、処理対象の塩化銅含有酸性廃液の中和当量に対して過剰量のナトリウムの水酸化物または炭酸塩の溶液（以下アルカリ性溶液ともいう）が供給された混合反応槽中に、塩化銅含有酸性廃液を徐々に注加し、酸化銅を主成分とする固形物を含有する懸濁液を生成させるというものである。

[0022] 本発明の回収方法においては、基本的に塩化銅含有酸性廃液とアルカリ性溶液の中和を、中和点よりアルカリ側で実施することが重要である。従って、本発明の回収方法を実施するには、アルカリ性溶液が過剰の状態、例えば、中和当量に対して１．２倍程度となるように、アルカリ性溶液が過剰な状態で中和を行うことが必要であり、アルカリ性溶液中に、塩化銅含有酸性廃液（および酸化剤）を徐々に、十分に撹拌しつつ加えていく必要がある。また、反応中は常にアルカリ性溶液が中和当量より過剰にあることが必要である。

[0023] 従って、本発明の回収方法を実施するに当たっては、処理する塩化銅含有酸性廃液や、使用するアルカリ性溶液について予め実験を行い、処理すべき

塩化銅含有酸性廃液量に対しアルカリ性溶液量を調べておくことが好ましい。

[0024] 本発明の回収方法で処理対象となる塩化銅含有酸性廃液は、銅と塩素をイオン状態で含有する酸性廃液であり、銅イオン濃度や塩化物イオン濃度は特に制約されない。本発明の回収方法で特に好適に処理できる塩化銅含有酸性廃液の具体例として、銅プリント基板を塩化第二銅エッチング液でエッチングする際に生じるエッチング廃液が挙げられる。

[0025] また、本発明の回収方法でのアルカリ性溶液の調製に利用されるアルカリ剤としては、ナトリウムの水酸化物または炭酸塩を使用することができ、その形態としては、固体状でも液体状でもよい。これは、ナトリウムの水酸化物または炭酸塩で塩化銅含有酸性廃液を処理すると反応終了後に高濃度食塩水を生成するので、この高濃度食塩水を電解処理することにより生成される物質を水酸化ナトリウムや次亜塩素酸ナトリウムの原料として利用することができるためである。

[0026] ナトリウムの水酸化物や炭酸塩として、固体状のアルカリ（例えば粒状の水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウム）を使用する場合は、廃液量の増加を抑制できる利点がある。固体状のアルカリ剤を用いる場合、固体状のアルカリ剤を水等で予め溶解させてから混合反応槽に供給しても良く、混合反応槽内に固体状のまま供給して混合反応槽で溶解させても良い。また、高濃度食塩水の電解処理により発生する水酸化ナトリウム溶液を利用することも可能である。

更に、固体状のアルカリ剤を溶解させる水としては固液分離により固形物から分離される分離液、分離された固形物の洗浄処理で生じる洗浄処理排水等を用いることもできる。一方、アルカリ剤としてアルカリ性溶液を用いる場合は、使用するアルカリ剤の量の調整制御が容易である点や、薬剤の補充が容易であり、溶解操作が不要であるなどの取り扱い面での利点がある。

[0027] 塩化銅含有酸性廃液を酸化剤とともにアルカリ剤に添加すると、塩化銅含有酸性廃液中の銅イオンから酸化銅を主成分とする沈殿物が生成する。反応

終了後、この沈殿物は洗浄工程に移送される。塩化銅含有酸性廃液には銅イオンの他に塩化物イオンが含まれる。このため、塩化銅含有酸性廃液をナトリウムの水酸化物や炭酸塩の溶液に添加すると、塩化銅含有酸性廃液中のアニオン（塩化物イオン）がアルカリ性溶液中のナトリウムイオンと反応して食塩を形成する。

[0028] 本反応において、ナトリウムイオンと塩化物イオンから生成する食塩は溶解性のため、反応終了時点において食塩は酸化銅を含む沈殿物のスラリー中に溶解状態で存在する。酸化銅は有価物なので回収するが、このままスラリーを乾燥するだけでは酸化銅に食塩が残留し、回収した酸化銅の品質低下の原因となる。

回収した酸化銅から食塩を含む不純物を除去するため、酸化銅のスラリーは洗浄工程に移送し、不純物を洗浄する。この工程では、上述した食塩を高濃度に含む廃液が発生する。一般に塩化銅含有酸性廃液は高濃度のアニオンを含むため、洗浄工程で発生する廃液の塩濃度も高くなる。

[0029] 例えば、塩化銅エッチング廃液の場合、廃液には約２００～３００ｇ／Ｌの塩化物イオンが含まれている。この塩化銅エッチング廃液を本反応で処理した場合、酸化銅スラリーの上澄液には約１００ｇ／Ｌの塩化物イオンが含まれる場合がある。これは食塩濃度に換算すると約１７０ｇ／Ｌになる。従って、酸化銅スラリーの洗浄工程において、酸化銅スラリーより上澄液を分離すると約１７０ｇ／Ｌの食塩水が発生することになる。

[0030] 上述したように、洗浄工程で発生した高濃度塩水をそのまま放流することは種々の問題の原因となり得るので、高濃度塩水を処理し、さらには有効活用するため、本発明では発生した高濃度食塩水を電解処理する。電解槽としては様々な形態が提案されているが、食塩水を電解できる方式の電解槽であれば特に限定されず、電解処理後の生成物の利用形態に応じて選定することが好ましい。

[0031] 本発明の一つの形態として、洗浄工程にイオン交換膜を隔膜として用いた電解槽を組み合わせた場合、高濃度食塩水は陽極室に供給され電解処理され

る。陽極室では食塩水中のナトリウムイオンはイオン交換膜を通過し、陰極側へ移動する。一方、塩化物イオンは隔膜を通過せず、陽極で酸化され塩素ガスとして放出される。このため、陽極室からは食塩濃度が低下した処理水が排出される。

[0032] 陰極室には純水が供給され、水素イオンは陰極で還元され水素ガスとなり水酸化物イオンが存在することになる。水酸化物イオンは隔膜を通過しないため、陰極室に移動したナトリウムイオンの存在下液性がアルカリ性となる。陰極室全体としては、水素ガスが発生し水酸化ナトリウム溶液が排出される。

陰極室で発生した水酸化ナトリウム溶液は、塩化銅含有酸性廃液の処理反応に利用できるので、アルカリ剤購入費用の低減効果も期待できる。

[0033] 本発明の別の形態として、多孔質膜を隔膜とした電解槽を組み合わせた場合、高濃度食塩水は陽極室に供給され電解処理される。陽極室では高濃度食塩水中の塩化物イオンが塩素ガスに酸化される。また、陽極室に供給された高濃度食塩水は多孔質膜を通過し、陰極室に移動する。陰極室では流入した食塩水中の水が陰極で還元され、水素ガスと水酸化物イオンが生成する。従って陰極室全体では、水素ガスが発生し、水酸化ナトリウム溶液が排出される。

[0034] ここで、多孔質膜電解槽の陰極室から排出される水酸化ナトリウム溶液には食塩が含まれている。このため、多孔質膜電解槽で回収した水酸化ナトリウム溶液を本発明における塩化銅含有酸性廃液とアルカリ剤の反応に用いる場合、食塩の分離操作が必要となる場合がある。

[0035] イオン交換膜電解槽と多孔質膜電解槽は、高濃度食塩水を電解した場合、いずれも陽極室から塩素ガス、陰極室から水素ガスが発生する。これらをそのまま放出することは危険なため、例えば発生した塩素ガスと水素ガスを混合・燃焼する設備を設け、塩酸として回収することが可能である。工場排水の処理ではｐＨ調整が必要となる場合も多く、回収した塩酸をｐＨ調整の用途に用いれば、工場内の使用薬品量の削減に寄与することができる。

[0036] 本発明の他の形態として、隔膜を持たない電解槽を用いることも可能である。無隔膜電解槽では、供給された高濃度食塩水が電解され、陽極では塩化物イオンが塩素ガスに酸化される。一方、陰極では水が還元され、水素ガスと水酸化物イオンが生成し、水酸化ナトリウム溶液が生成する。無隔膜電解槽では隔膜がないため、隔膜電解槽とは異なり陽極付近で発生した塩素ガスと陰極付近で発生した水酸化ナトリウムが以下の反応式のように反応し、次亜塩素酸ナトリウムを生成する。

$$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$$

[0037] 生成した次亜塩素酸ナトリウムは殺菌剤として利用できるため、例えば工場内から放流される放流水中の微生物の殺菌や配管内の生物付着の抑制等に利用できる。

このように、銅回収工程から排出される高濃度食塩水の電解処理においては、生成物の再利用の形態に応じて電解方式を任意に選択することが可能である。

[0038] 以上のことを踏まえ、プリント基板製造工程から排出される塩化銅エッチング廃液とアルカリ性溶液として水酸化ナトリウム水溶液を用いる場合を例にとり、塩化銅含有酸性廃液の処理について以下に説明する。

[0039] 本発明の回収方法による処理プロセスにおいては、まず、処理すべき塩化銅エッチング廃液の中和当量を超える量の水酸化ナトリウム水溶液を準備し、混合反応槽に入れる。次いで、塩化銅エッチング廃液を、混合反応槽中に少量ずつ注加して行く。この注加は、連続的でも間欠的でもかまわないが、好ましくは間欠的に行う。

[0040] 本発明の回収方法において、水酸化ナトリウム水溶液と塩化銅エッチング廃液の混合では、塩化銅エッチング廃液中の銅イオンは、最初に水酸化銅に変化するが、次いで酸化剤の存在下、速やかに酸化銅へ変化する。

[0041] なお、反応中に塩化銅エッチング廃液の注加量が、混合反応槽内の水酸化ナトリウム水溶液の中和当量を超えると、混合反応槽内の懸濁液のｐＨが７未満となり、銅がCu^{2+}の形態で再溶解し、処理水中の銅濃度が上昇する。

本発明の目的の一つは、塩化銅エッチング廃液からの銅の除去・回収であるため、このような現象は好ましくない。そのため、塩化銅エッチング廃液の注加、混合に当たり、反応系内において、一時的にでもまた部分的にでもｐＨが中和点より酸性側にならないよう管理することも重要である。具体的には、反応中、混合反応槽のｐＨを測定し、反応中の液のｐＨ値を７より高く、好ましくは８以上に維持するよう管理することで、銅がCu^{2+}の形態で再溶解することを抑制することが望ましい。

[0042] 本発明の回収方法を実施するための中和、回収処理装置（以下、「本発明の回収装置」と略称する）としては、アルカリ性溶液の供給手段、塩化銅含有酸性廃液の注加手段および混合手段を有し、アルカリ性溶液と塩化銅含有酸性廃液とを反応させてアルカリ性懸濁液を生成する混合反応槽と；当該アルカリ性懸濁液より酸化銅を主成分とする固形物と高濃度食塩水とを分離する固液分離装置と；当該高濃度食塩水を陽極室に導く配管、イオン交換膜からなる隔膜、陰極室で生成する水酸化ナトリウム水溶液を当該混合反応槽に導く配管を有した電解槽と；を備えた装置が挙げられる。

[0043] 本発明の回収装置の一態様を図１に模式的に示す。図１に示すように、本発明の回収装置は、塩化銅含有酸性廃液１と酸化剤２とを混合する混合槽１１と、塩化銅含有酸性廃液１と酸化剤２の混合液とアルカリ性溶液３とを混合して反応させる混合反応槽１２と、混合反応槽１２における反応終了後のアルカリ性懸濁液４が供給される固液分離装置１３と、固液分離装置１３で発生した高濃度食塩水６が供給される電解槽１４とを備えている。

[0044] 図１に示す本発明の回収装置では、塩化銅含有酸性廃液１と酸化剤２とは、混合槽１１に供給されて混合槽１１内で混合される。そして、塩化銅含有酸性廃液１と酸化剤２との混合液は、アルカリ性溶液３が供給された混合反応槽１２に少量ずつ注加される。混合反応槽１２においてアルカリ性溶液３と塩化銅含有酸性廃液とが反応してアルカリ性懸濁液が生成される。反応終了後、アルカリ性懸濁液４は固液分離装置１３に移送され、固液分離装置１３において固液分離後、酸化銅を主成分とする酸化銅スラリー５が回収され

る。一方、固液分離装置１３で発生した高濃度食塩水６は電解槽１４に供給される。

[0045] 電解槽１４には隔膜１７が設けられており、電解槽１４内は隔膜１７によって陽極室１９と陰極室２０とに２分されている。隔膜１７はイオン交換膜または多孔質膜を利用することができる。そして、陽極室１９には陽極１５が配設され、陰極室２０には陰極１６が配設されている。

隔膜１７にイオン交換膜を用いた場合、高濃度食塩水は陽極室１９に供給され電解処理される。陽極室１９では食塩水中のナトリウムイオンはイオン交換膜を通過し、陰極室２０へ移動する。一方、塩化物イオンは隔膜１７を通過せず、陽極１５で酸化され塩素ガス８として放出される。このため、陽極室１９からは食塩濃度が低下した脱塩処理水（低濃度食塩水）７が排出される。陰極室２０では水が還元され、水素ガス９と水酸化ナトリウム溶液１０が排出される。水酸化ナトリウム溶液１０は、点線で示すように水酸化ナトリウム溶液返送配管２１を介して混合反応槽１２に供給することも可能である。

[0046] 隔膜１７に多孔質膜を用いた場合、高濃度食塩水は陽極室１９に供給され電解処理される。陽極室１９では塩化物イオンが酸化され塩素ガス８が発生する。また、陽極室１９に供給された高濃度食塩水は多孔質膜を通過し、陰極室２０へ流入する。陰極室２０では流入した食塩水中の水が還元され、水素ガス９と水酸化ナトリウム溶液１０が排出される。なお、多孔質膜を用いた場合、排出される水酸化ナトリウム溶液１０には食塩が含まれる。従って、必要に応じて水酸化ナトリウム溶液１０の脱塩設備を設けることが望ましい。

[0047] また、本発明の回収装置の別の態様としては、アルカリ性溶液の供給手段、塩化銅含有酸性廃液の注加手段および混合手段を有し、アルカリ性溶液と塩化銅含有酸性廃液とを反応させてアルカリ性懸濁液を生成する混合反応槽と；当該アルカリ性懸濁液より酸化銅を主成分とする固形物と高濃度食塩水とを分離する固液分離装置と；当該高濃度食塩水を供給する配管を有した電

解槽と；を備えた装置が挙げられる。

[0048] このような本発明の回収装置の別の一態様を図２に模式的に示す。図２に示す態様においては、高濃度食塩水を電解処理する電解槽は、隔膜を持たない無隔膜電解槽１８から構成されている。

図２に示す本発明の回収装置では、塩化銅含有酸性廃液１と酸化剤２とは、混合槽１１に供給されて混合槽１１内で混合される。そして、塩化銅含有酸性廃液１と酸化剤２との混合液は、アルカリ性溶液３が供給された混合反応槽１２に少量ずつ注加される。混合反応槽１２においてアルカリ性溶液３と塩化銅含有酸性廃液とが反応してアルカリ性懸濁液が生成される。反応終了後、アルカリ性懸濁液４は固液分離装置１３に移送され、固液分離装置１３において固液分離後、酸化銅を主成分とする酸化銅スラリー５が回収される。一方、固液分離装置１３で発生した高濃度食塩水６は無隔膜電解槽１８に供給される。

[0049] 無隔膜電解槽１８には高濃度食塩水６が供給される。無隔膜電解槽１８の陽極１５では塩化物イオンが酸化され塩素ガス８が発生する。また、陰極１６では水が還元され、水素ガス９と水酸化ナトリウム溶液１０が生成する。無隔膜電解槽１８には隔膜がないため、陽極１５付近で生成した塩素ガス８と陰極１６付近で生成した水酸化ナトリウムが反応し、次亜塩素酸ナトリウムが生成する。無隔膜電解槽１８の内部はアルカリ条件下のため、無隔膜電解槽１８からはアルカリ性の次亜塩素酸ナトリウム溶液２１が排出される。

[0050] 以上説明した本発明の回収方法では、塩化銅含有酸性廃液をアルカリ剤に注加することで、酸化銅を主成分とする生成物を得ることができる。また、生成した酸化銅の洗浄工程に電解設備を備えることで、酸化銅の洗浄工程で発生する高濃度食塩水を水酸化ナトリウム溶液または次亜塩素酸ナトリウムの原料として有効に利用することが可能となる。

[0051] 次に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。

＜実施例１＞

実施例１では、塩化銅含有酸性廃液として塩化銅エッチング廃液、アルカリ性溶液として水酸化ナトリウム水溶液を用いた。処理終了（反応終了）時点の混合反応槽内のｐＨ値を７より高くするため、使用する２５重量％水酸化ナトリウム水溶液をｐＨ７に中和するのに必要な塩化銅エッチング廃液量に対し、塩化銅エッチング廃液の積算の注加量が０．８当量となる量の塩化銅エッチング廃液を最終的に混合反応槽に供給することとした。また、水酸化ナトリウム水溶液を中和するために必要な塩化銅エッチング廃液の混合反応槽への注加操作は、８回に分けて行った。

[0052] ＜予備試験＞

処理の前に、処理する予定の塩化銅エッチング廃液量に対する必要最低限の２５重量％水酸化ナトリウム水溶液の量を求めるため、中和処理試験を行った。２５重量％水酸化ナトリウム水溶液に塩化銅エッチング廃液を少量ずつ添加し、塩化銅エッチング廃液の添加量に対するｐＨを測定したところ、図３に示すような中和曲線が得られた。図３において、横軸は２５重量％水酸化ナトリウム水溶液からなるアルカリ性溶液１ｍ^{3}あたりの塩化銅エッチング廃液の添加量（ｍ^3）を示し、縦軸はｐＨを示す。図３より１ｍ^{3}の２５重量％水酸化ナトリウム水溶液を中和してｐＨ７とするための塩化銅エッチング廃液量を求めると、図３中の太い点線で示すように約１．１５ｍ^{3}であった。この結果より、本実施例で使用する塩化銅エッチング廃液と２５重量％水酸化ナトリウム水溶液を混合してｐＨ７とするための混合比率は、容積比で１．１５：１であるとした。

[0053] ＜処理操作＞

予備試験の結果に従い、２リットル（Ｌ）のビーカーに２５重量％水酸化ナトリウム水溶液を５００ｍＬ添加し、マグネティックスターラーで撹拌しながら、加熱した。水酸化ナトリウム水溶液の温度が８０℃に達した後、塩化銅エッチング廃液５８ｍＬと３０ｗｔ％過酸化水素水１２ｍＬとを混合し、この混合液を２リットルのビーカー内を撹拌しながら、３分間かけて水酸化ナトリウム水溶液に添加した。混合液の注加終了後は、２リットルのビー

カーを撹拌しながら３分間放置した。その後、再び、塩化銅エッチング廃液５８ｍＬと３０ｗｔ％過酸化水素水１２ｍＬとの混合液を２リットルのビーカーに注加し、３分間放置する操作を計８回繰り返した。この８回の注加操作中、２リットルのビーカーは常時撹拌し、ビーカー中の反応液の温度を、８０～９０℃に維持した。

[0054] ８回目の注加操作が終了した後、撹拌を更に３０分間継続し、反応を終了した。以上の操作により、やや褐色を帯びた黒色の固形物を含む懸濁液を生成した。この懸濁液を約１２時間放置した後、上澄液を分離した。黒色固形物はＸ線結晶回折分析により酸化銅であることが確認された。

得られた上澄液は約７００ｍＬであった。これを分析したところ、ｐＨが１２、塩化物イオン濃度が約１２０ｇ／Ｌであった。上澄液の電気分解には、イオン交換膜を備え電極面積が５０ｃｍ^{2}の電解槽を用いた。ここに電極間に電流密度が１５Ａ／ｄｍ^{2}の条件で電圧をかけ、陽極室に上澄液を１時間当たり１６５ｍＬの流量で供給した。その結果、陰極室からは３０ｗｔ％の水酸化ナトリウム水溶液が総量で約１１８ｍＬ回収された。一方、陽極室からは塩化物イオン濃度が１１８ｇ／Ｌである食塩水が約５８０ｍＬ回収された。

また、陽極室からは塩素ガスが約２０ｇ発生した。本試験では発生した塩素ガスは水に吸収させたが、陰極室から発生した水素ガスと混合・燃焼させることで塩酸として回収することができる。

このような結果より、塩化銅エッチング廃液の処理反応に再利用できる水酸化ナトリウム水溶液を上澄液の電解処理で回収できることを確認した。

[0055] ＜実施例２＞

実施例２では、実施例１と同じ条件で塩化銅エッチング廃液を合計４６４ｍＬ処理した。さらに実施例１の場合と同様に、得られた黒色固形物を含む懸濁液を約１２時間放置した後、上澄液を分離した。得られた上澄液７００ｍＬを分析したところ、ｐＨが１２、塩化物イオン濃度が約１２０ｇ／Ｌであった。

上澄液の電気分解には、電極面積が５０ｃｍ^{2}の無隔膜電解槽を用いた。ここに、電極間に電流密度が１５Ａ／ｄｍ^{2}の条件で電圧をかけ、電解槽に上澄液を１時間当たり１６５ｍＬの流量で供給した。その結果、電解槽からの流出水には有効塩素濃度約３８ｇ／Ｌの次亜塩素酸ナトリウム溶液を生成した。

この結果より、塩化銅エッチング廃液処理から発生する高濃度食塩水を無隔膜電解することで次亜塩素酸ナトリウム溶液を回収することができた。

[0056] 本発明によれば、塩化銅含有酸性廃液を処理するに当たり発生する高濃度食塩水を電解することで、塩化銅含有酸性廃液の処理のために必要となる水酸化ナトリウム溶液を製造・回収することができると同時に、排水中の塩化物イオン濃度を低減することが可能となる。

また、無隔膜電解を用いることで水酸化ナトリウム溶液の代わりに次亜塩素酸ナトリウム溶液を回収することができる。この場合、排水中の総塩素量としては変わらないものの、殺菌や酸化剤の用途があれば、有効に活用することが可能となる。

[0057] これまで本発明の実施形態について説明したが、本発明は上述の実施形態に限定されず、その技術思想の範囲内において、種々の異なる形態で実施されてよいことは勿論である。

産業上の利用可能性

[0058] 本発明は、例えば銅プリント基板を塩化第二銅エッチング液でエッチングする際に生じるエッチング廃液、電解銅箔製造におけるメッキ浴液の更新廃液、多層プリント基板を生産する際の積層工程において基板表面の粗化処理で発生するエッチング廃液などの高濃度の銅イオンを含有する塩化銅含有酸性廃液を中和処理し、溶液中から銅を除去して回収する処理方法に利用可能である。また、本発明は、上記塩化銅含有酸性廃液より銅を除去した後に発生する高濃度塩水の処理方法に利用可能である。

符号の説明

[0059] 1 塩化銅含有酸性廃液

２　酸化剤

３　アルカリ性溶液

４　アルカリ性懸濁液

５　酸化銅スラリー

６　高濃度食塩水

７　脱塩処理水（低濃度食塩水）

８　塩素ガス

９　水素ガス

１０　水酸化ナトリウム溶液

１１　混合槽

１２　混合反応槽

１３　固液分離装置

１４　電解槽

１５　陽極

１６　陰極

１７　隔膜

１８　無隔膜電解槽

１９　陽極室

２０　陰極室

２１　次亜塩素酸ナトリウム溶液

請求の範囲

[請求項1] 塩化銅含有酸性廃液を、当該塩化銅含有酸性廃液に対して中和当量以上の液量のナトリウムの水酸化物または炭酸塩の溶液中に注加して混合し、酸化銅を主成分とする固形物を含有する懸濁液を生成し、当該懸濁液中から酸化銅を主成分とする固形物を分離して回収する処理方法であって、当該固形物を分離した後に発生する高濃度食塩水を隔膜を備えた電解槽の陽極室に導いて電解することを特徴とする塩化銅含有酸性廃液の処理方法。

[請求項2] 前記隔膜はイオン交換膜からなり、前記電解槽の陰極室で発生する水酸化ナトリウム溶液を塩化銅含有酸性廃液の中和処理に用いることを特徴とする請求項１記載の塩化銅含有酸性廃液の処理方法。

[請求項3] 前記隔膜は多孔質膜からなり、前記電解槽の陰極室で発生する水酸化ナトリウム溶液を塩化銅含有酸性廃液の中和処理に用いることを特徴とする請求項１記載の塩化銅含有酸性廃液の処理方法。

[請求項4] 塩化銅含有酸性廃液を、当該塩化銅含有酸性廃液に対して中和当量以上の液量のナトリウムの水酸化物または炭酸塩の溶液中に注加して混合し、酸化銅を主成分とする固形物を含有する懸濁液を生成し、当該懸濁液中から酸化銅を主成分とする固形物を分離して回収する処理方法であって、当該固形物を分離した後に発生する高濃度食塩水を無隔膜電解槽に導いて電解することを特徴とする塩化銅含有酸性廃液の処理方法。

[請求項5] 前記無隔膜電解槽において、陽極付近で生成した塩素ガスと陰極付近で生成した水酸化ナトリウムとを反応させ、次亜塩素酸ナトリウム溶液を生成することを特徴とする請求項４記載の塩化銅含有酸性廃液の処理方法。

[請求項6] 塩化銅含有酸性廃液を、当該塩化銅含有酸性廃液に対して中和当量以上の液量のナトリウムの水酸化物または炭酸塩の溶液中に注加して混合し、酸化銅を主成分とする固形物を含有する懸濁液を生成する混

合反応槽と、

前記懸濁液より酸化銅を主成分とする固形物と高濃度食塩水を分離する固液分離装置と、

隔膜によって分離された陽極室と陰極室とを有した電解槽とを備え、

前記固液分離装置において固形物を分離した後に発生する高濃度食塩水を前記電解槽の陽極室に導いて電解するようにしたことを特徴とする塩化銅含有酸性廃液の処理装置。

[請求項7] 前記隔膜はイオン交換膜からなり、前記電解槽の陰極室で発生する水酸化ナトリウム溶液を前記混合反応槽に供給する配管を備えたことを特徴とする請求項６記載の塩化銅含有酸性廃液の処理装置。

[請求項8] 前記隔膜は多孔質膜からなり、前記電解槽の陰極室で発生する水酸化ナトリウム溶液を前記混合反応槽に供給する配管を備えたことを特徴とする請求項６記載の塩化銅含有酸性廃液の処理装置。

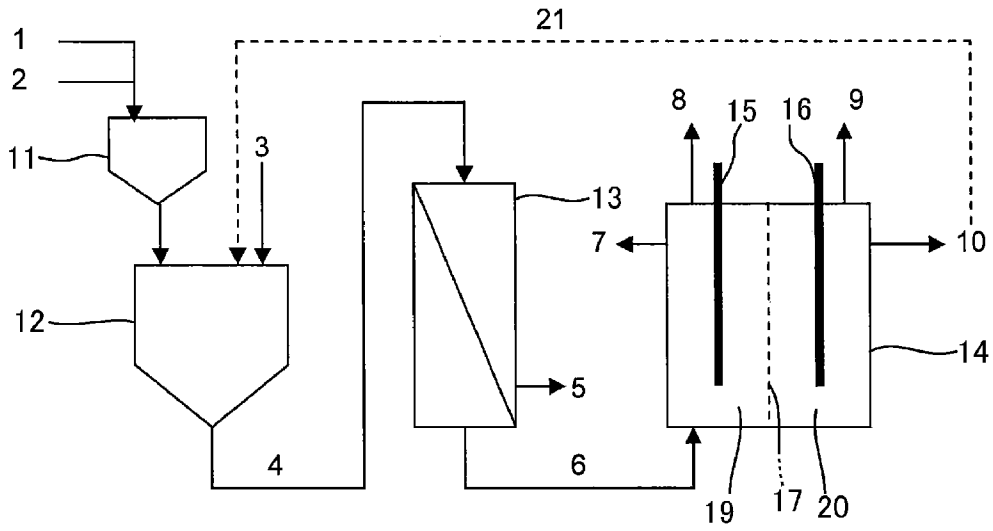
[請求項9] 塩化銅含有酸性廃液を、当該塩化銅含有酸性廃液に対して中和当量以上の液量のナトリウムの水酸化物または炭酸塩の溶液中に注加して混合し、酸化銅を主成分とする固形物を含有する懸濁液を生成する混合反応槽と、

前記懸濁液より酸化銅を主成分とする固形物と高濃度食塩水を分離する固液分離装置と、

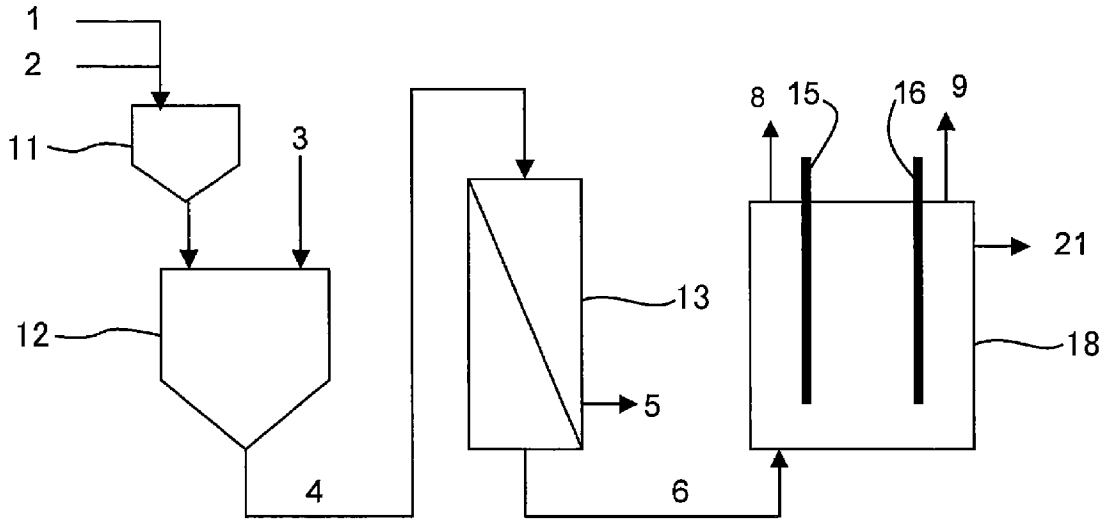
前記固液分離装置において固形物を分離した後に発生する高濃度食塩水を電解する無隔膜電解槽とを備えたことを特徴とする塩化銅含有酸性廃液の処理装置。

[請求項10] 前記無隔膜電解槽において、陽極付近で生成した塩素ガスと陰極付近で生成した水酸化ナトリウムとを反応させ、次亜塩素酸ナトリウム溶液を生成することを特徴とする請求項９記載の塩化銅含有酸性廃液の処理装置。

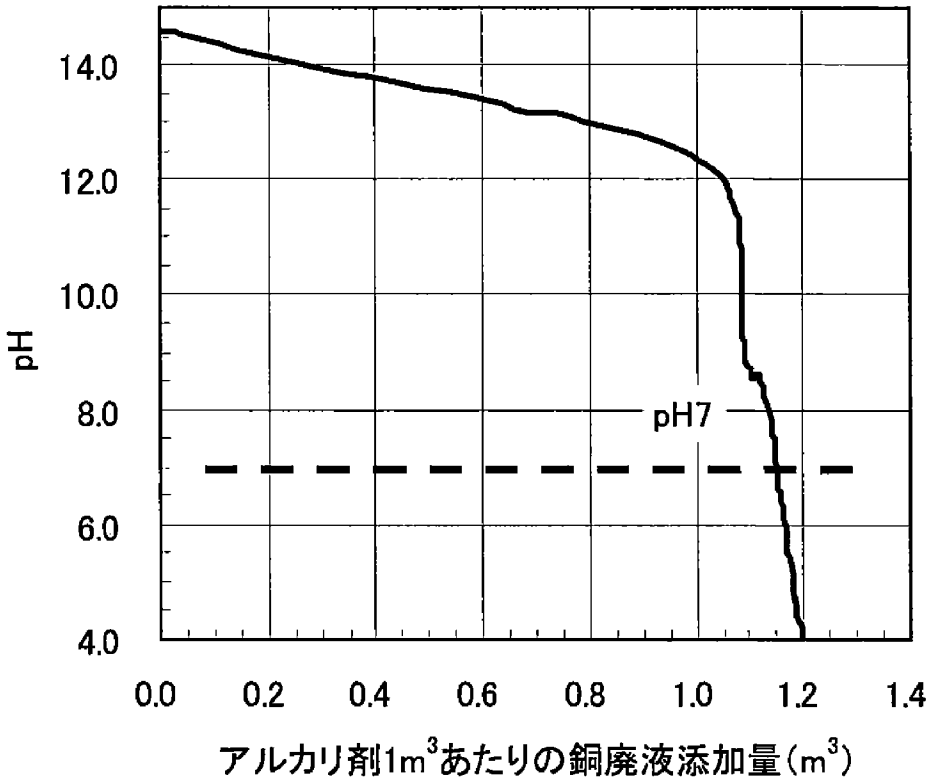
[図1]


21
1
2
11
3
13
8
15
16
9
7
10
12
14
5
4
6
19
17
20

[図2]


1
2
11
3
8
15
16
9
21
13
12
18
5
4
6

[図3]


14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
pH
pH7
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
アルカリ剤1m3あたりの銅廃液添加量(m3)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/064040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C02F1/62(2006.01)i, *C02F1/46*(2006.01)i, *C22B7/00*(2006.01)i, *C22B15/00*(2006.01)i, *C25B1/16*(2006.01)i, *C25B1/26*(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)
C02F1/00-1/78, C22B7/00, C22B1/00-15/08

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-59521 A (Ebara Engineering Service Co., Ltd.), 18 March 2010 (18.03.2010), claims; paragraphs [0001], [0022], [0048] to [0055], [0064] to [0070] (Family: none)	1-10

☒ 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	Date of mailing of the international search report
19 June, 2013 (19.06.13)	02 July, 2013 (02.07.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/064040

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 6-340990 A (De Nora Permelec S.p.A.), 13 December 1994 (13.12.1994), claims; paragraph [0001] & US 5534122 A & EP 611836 A1 & DE 69413431 C & DE 69413431 D & IT MI930257 A & NO 940460 A & PL 302212 A & BG 61848 B & BR 9400553 A & ZA 9400913 A & AT 171484 T & CA 2114756 A & IL 108487 D & RU 2136784 C & CN 1090891 A & BG 98451 A & IT MI930257 D0	1-3,6-8
Y	JP 2000-126773 A (Hitachi, Ltd.), 09 May 2000 (09.05.2000), claims; paragraphs [0001] to [0006] (Family: none)	4,5,9,10
A	JP 4-89315 A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), 23 March 1992 (23.03.1992), claims; Industrial Field of Invention; page 3, upper left column, lines 14 to 19 (Family: none)	1-10
A	JP 2010-180102 A (Tosoh Corp.), 19 August 2010 (19.08.2010), claims; paragraph [0001] (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６４０４０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C02F1/62(2006.01)i, C02F1/46(2006.01)i, C22B7/00(2006.01)i, C22B15/00(2006.01)i, C25B1/16(2006.01)i, C25B1/26(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C02F1/00-1/78, C22B7/00, C22B1/00-15/08

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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）

Thomson Innovation

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	JP 2010-59521 A (荏原エンジニアリングサービス株式会社) 2010.03.18, 特許請求の範囲、【０００１】、【００２２】、【００４８】－【００５５】、【００６４】－【００７０】（ファミリーなし）	1-10

☑　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 １９．０６．２０１３	国際調査報告の発送日 ０２．０７．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｄ　９８３１ 小久保　勝伊 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２１

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 6-340990 A（デ・ノラ・ペルメレク・ソチエタ・ペル・アツィオーニ）1994.12.13, 特許請求の範囲、【０００１】 & US 5534122 A & EP 611836 A1 & DE 69413431 C & DE 69413431 D & IT MI930257 A & NO 940460 A & PL 302212 A & BG 61848 B & BR 9400553 A & ZA 9400913 A & AT 171484 T & CA 2114756 A & IL 108487 D & RU 2136784 C & CN 1090891 A & BG 98451 A & IT MI930257 D0	1-3,6-8
Y	JP 2000-126773 A（株式会社日立製作所）2000.05.09, 特許請求の範囲、【０００１】－【０００６】（ファミリーなし）	4,5,9,10
A	JP 4-89315 A（東亜合成化学工業株式会社）1992.03.23, 特許請求の範囲、[産業上の利用分野]、第３頁左上欄１４－１９行（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2010-180102 A（東ソー株式会社）2010.08.19, 特許請求の範囲、【０００１】（ファミリーなし）	1-10