

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 従来とは異なる指標で、分離機能層の微視的な表面積を制御することで、有機化合物に対する阻止性能と透水性とを何れも良好にすることができる複合半透膜、及びこれを用いたスパイラル型膜エレメントを提供することを目的とする。本発明の複合半透膜1は、多孔性支持体1bと、前記多孔性支持体1b上にポリアミド系樹脂で形成された分離機能層1aとを備え、前記分離機能層1aは、水中において原子間力顕微鏡(AFM)で $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の領域を測定した際の表面粗さ R_a が $90 \sim 150\text{nm}$ であることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：複合半透膜、及びスパイラル型膜エレメント

技術分野

[0001] 本発明は、多孔性支持体と分離機能層とを備える複合半透膜、及びこれを用いたスパイラル型膜エレメント（以下、「膜エレメント」と略称する場合がある）に関する。

背景技術

[0002] 複合半透膜は、その濾過性能や処理方法に応じてRO（逆浸透）膜、NF（ナノ濾過）膜、FO（正浸透）膜などと呼ばれ、超純水製造、海水淡水化、かん水の脱塩処理、排水の再利用処理などに用いることができる。近年、特に海外において、飲用水の製造に使用する複合半透膜として、除草剤や臭味成分などの有機化合物（例えば、分子量150～250）に対する阻止性能や、これを除去する際の透水性の良好な複合半透膜に対する要求が高まっている。

[0003] 現在、脱塩処理に使用されるRO膜よりも無機塩類が透過し易い、部分脱塩ルーズ型と呼ばれるNF膜が市販されており、上記のような飲用水製造の用途への適用が検討されている。しかし、市販されている部分脱塩ルーズ型NF膜は、除草剤や臭味成分などの有機化合物に対する阻止性能が良好でも透水性が不十分であったり、或いは透水性が良好でも当該有機化合物に対する阻止性能が不十分であるという問題があった。

[0004] つまり、当該有機化合物に対する阻止性能と透水性とは、トレードオフの関係にあり、特に飲用水製造の用途では、処理量が大きいため、省エネルギー化が重要であるにもかかわらず、阻止性能と透水性とを両立させた複合半透膜が得られにくいというのが現状であった。

[0005] 一方、工業的によく利用される複合半透膜としては、例えば、多官能アミン成分と多官能酸ハライド成分とを反応させてなるポリアミド系樹脂を含むスキン層が、分離機能層として多孔性支持体の表面に形成されている複合半

透膜が知られている。また、このような複合半透膜について、分離機能層に微細な凹凸を設けて表面積を増加させることで、阻止性能を維持しながら、透水性を向上させる方法が知られている。

- [0006] 例えば、特許文献1では、多官能アミン成分を含む溶液Aと、多官能酸ハライド成分を含む溶液Bとを接触させて、微多孔性支持体上にスキン層を形成する際に、溶液A又は溶液Bに、溶解度パラメーターが $8 \sim 14$ (cal / cm^3)^{1/2}の化合物を存在させることで、スキン層の平均面粗さが55nm以上である複合逆浸透膜を製造する方法が開示されている。この文献において、スキン層の平均面粗さは、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて大気中で測定した値を使って算出されたものであるといえる。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平9-85068号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、本発明者らの検討によると、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて大気中で測定した表面粗さでは、特に分離機能層の微細な凹凸の大きさが一定以上の場合に、透水性との相関性が得られにくいことが判明した。つまり、実際に膜分離に使用される状態での分離機能層の微細な凹凸の大きさは、大気中で測定した分離機能層の表面粗さと異なる傾向があり、これを指標として、分離機能層の微細な凹凸の大きさ (即ち、微視的な表面積) を制御して透水性を改善する方法には限界があることが判明した。

- [0009] そこで、本発明の目的は、従来とは異なる指標で、分離機能層の微視的な表面積を制御することで、有機化合物に対する阻止性能と透水性とを何れも良好にすることができる複合半透膜、及びこれを用いたスパイラル型膜エレメント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、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、水中において原子間力顕微鏡（AFM）で測定した際の表面粗さ R_a を指標とすることで、分離機能層の微細な凹凸の大きさを精度よく制御でき、これが所定の範囲であると、有機化合物に対する阻止性能と透水性とを何れも良好にすることができることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、以下の態様を含むものである。

[0011] [1] 多孔性支持体と、前記多孔性支持体上にポリアミド系樹脂で形成された分離機能層とを備える複合半透膜であって、

前記分離機能層は、水中において原子間力顕微鏡（AFM）で $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の領域を測定した際の表面粗さ R_a が $90 \sim 150\text{nm}$ である、複合半透膜。

[0012] 本発明の複合半透膜によると、水中において測定された表面粗さ R_a を指標とすることで、実際に膜分離に使用される状態に近い状態での分離機能層の微細な凹凸の大きさを測定でき、これを所定の範囲に制御することで、有機化合物に対する阻止性能を低下させずに、微視的な表面積を増加させることにより透水性を向上させることができる。つまり、図1に示すように、大気中における複合半透膜1の多孔性支持体1b上に形成された分離機能層1aは、実際に膜分離に使用される状態と比較して、分離機能層1aの微細な凹凸が倒れた状態又は潰れた状態として観察される傾向があり、水中において測定された表面粗さ R_a を指標とすることで、実際に膜分離に使用される状態に近い状態での分離機能層の微細な凹凸の大きさを、より正確に測定できるようになる。

[0013] [2] 前記ポリアミド系樹脂は、*m*-フェニレンジアミンに由来する構成成分を含む、[1]に記載の複合半透膜。

[0014] ポリアミド系樹脂が *m*-フェニレンジアミンに由来する構成成分を含むことにより、ベンゼン環が緻密に配置される構造となり易く、有機化合物に対する阻止率が一定以上になるように調整し易くなる。

[0015] [3] 前記分離機能層は、前記表面粗さ R_a と、大気中において原子

間力顕微鏡（AFM）で $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ の領域を測定した際の表面粗さ $R_a 2$ との比： $R = R_a 1 / R_a 2$ が1.6以上である、[1]又は[2]に記載の複合半透膜。

[0016] 比： $R = R_a 1 / R_a 2$ が1.6以上であると、大気中において測定した値との隔たりがある程度大きくなるため、前記表面粗さ $R_a 1$ を指標とすることが、より有効となる。すなわち、水中において測定された表面粗さ $R_a 1$ を指標とすることで、大気中において測定する場合と比較して、実際に膜分離に使用される状態に近い状態での分離機能層の微細な凹凸の大きさをより適切に測定できるようになる。

[0017] [4] アトラジンの阻止率が95.0%以上である、[1]～[3]いずれか1項に記載の複合半透膜。

[0018] このようなアトラジンの阻止率とすることによって、除草剤や臭味成分などの有機化合物（例えば、分子量150～250）に対する阻止性能を十分なものとすることができる。

[0019] [5] 河川水をモデルとした模擬水を用いて評価した際の透水性が9.0LMH/bar以上である、[1]～[4]いずれか1項に記載の複合半透膜。

[0020] 当該模擬水に対する透水性がこの範囲であると、トレードオフの関係にある、有機化合物に対する阻止性能と透水性とを、両立させ易くなる。

[0021] [6] [1]～[5]いずれか1項に記載の複合半透膜を有する、スパイラル型膜エレメント。

[0022] 本発明のスパイラル型膜エレメントによると、以上のような本発明の複合半透膜を有するため、従来とは異なる指標で、分離機能層の微視的な表面積を制御することで、有機化合物に対する阻止性能と透水性とを何れも良好にすることができるスパイラル型膜エレメントを提供することができる。

発明の効果

[0023] 本発明によると、従来とは異なる指標で、分離機能層の微視的な表面積を制御することで、有機化合物に対する阻止性能と透水性とを何れも良好にす

ることができる複合半透膜、及びスパイラル型膜エレメントを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]大気中における複合半透膜の分離機能層と、水中における複合半透膜の分離機能層との違いを模式的に示す概念図である。

[図2]スパイラル型膜エレメントの一例を示す、一部を切り欠いた斜視図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

[0026] (複合半透膜)

本発明の複合半透膜は、多孔性支持体と、前記多孔性支持体上にポリアミド系樹脂で形成された分離機能層とを備える複合半透膜であって、前記分離機能層は、水中において原子間力顕微鏡 (AFM) で $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ の領域を測定した際の表面粗さ R_a が $90 \sim 150\ \text{nm}$ であることを特徴とする。

[0027] 分離機能層としては、分離対象となる溶質のサイズ等に応じて、例えば、1価の無機イオン、1価の有機イオン、2価の無機イオン、2価の有機イオン、分子量 $100 \sim 150$ の有機化合物、分子量 $150 \sim 250$ の有機化合物、分子量 250 を超える有機化合物などを分離可能な分離機能層が挙げられる。これらの何れについても、水中において測定された表面粗さ R_a を指標とすることで、実際に膜分離に使用される状態に近い状態での分離機能層の微細な凹凸の大きさを測定でき、これを所定の範囲に制御することで、阻止性能を低下させずに、微視的な表面積を増加させることにより透水性を向上させることができる。

[0028] 特に、近年、海外において、飲用水の製造に使用する複合半透膜として、除草剤や臭味成分などの有機化合物 (例えば、分子量 $150 \sim 250$) に対する阻止性能や、これを除去する際の透水性の良好な複合半透膜に対する要求が高まっており、本発明の複合半透膜は、このような有機化合物を除去す

る用途の分離膜として特に有効である。

[0029] 分離機能層の形成材料としては、界面重合によって分離機能層を形成することができ、その際に分離機能層の微細な凹凸の大きさを制御することができるポリアミド系樹脂が使用される。ポリアミド系樹脂で形成された分離機能層としては、特に、多官能アミン成分と多官能酸ハロゲン成分とを重合して得られるポリアミド系樹脂を含む分離機能層であることが好ましい。

[0030] 多官能アミン成分とは、2以上の反応性アミノ基を有する多官能アミンであり、芳香族、脂肪族及び脂環式の多官能アミンが挙げられる。

[0031] 芳香族多官能アミンとしては、例えば、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*o*-フェニレンジアミン、1, 3, 5-トリアミノベンゼン、1, 2, 4-トリアミノベンゼン、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、*N*, *N*'-ジメチル-*m*-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノアニソール、アミドール、キシリレンジアミン等が挙げられる。

[0032] 脂肪族多官能アミンとしては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、*n*-フェニル-エチレンジアミン等が挙げられる。

[0033] 脂環式多官能アミンとしては、例えば、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、4-アミノメチルピペラジン等が挙げられる。

[0034] これらの多官能アミンは1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。高塩阻止性能の分離機能層を得るためには、芳香族多官能アミンを用いることが好ましい。

[0035] 特に、分子量150~250の有機化合物に対する阻止率が一定以上になるように調整し易いという観点から、多官能アミン成分として、*m*-フェニレンジアミンを使用することが好ましく、多官能アミン成分中に20~100モル%使用することが好ましく、50~100モル%がより好ましく、1

00モル%が最も好ましい。これにより、*m*-フェニレンジアミンに由来する構成成分を含むポリアミド系樹脂により、分離機能層を形成することができる。

[0036] 多官能酸ハライド成分とは、反応性カルボニル基を2個以上有する多官能酸ハライドである。多官能酸ハライドとしては、芳香族、脂肪族及び脂環式の多官能酸ハライドが挙げられる。

[0037] 芳香族多官能酸ハライドとしては、例えば、トリメシン酸トリクロライド、テレフタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド、ビフェニルジカルボン酸ジクロライド、ナフタレンジカルボン酸ジクロライド、ベンゼントリスルホン酸トリクロライド、ベンゼンジスルホン酸ジクロライド、クロロスルホンルベンゼンジカルボン酸ジクロライド等が挙げられる。

[0038] 脂肪族多官能酸ハライドとしては、例えば、プロパンジカルボン酸ジクロライド、ブタンジカルボン酸ジクロライド、ペンタンジカルボン酸ジクロライド、プロパントリカルボン酸トリクロライド、ブタントリカルボン酸トリクロライド、ペンタントリカルボン酸トリクロライド、グルタリルハライド、アジポイルハライド等が挙げられる。

[0039] 脂環式多官能酸ハライドとしては、例えば、シクロプロパントリカルボン酸トリクロライド、シクロブタンテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロペンタントリカルボン酸トリクロライド、シクロペンタンテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロヘキサントリカルボン酸トリクロライド、テトラヒドロフランテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロペンタンジカルボン酸ジクロライド、シクロブタンジカルボン酸ジクロライド、シクロヘキサンジカルボン酸ジクロライド、テトラヒドロフランジカルボン酸ジクロライド等が挙げられる。

[0040] これら多官能酸ハライドは1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。高塩阻止性能の分離機能層を得るためには、芳香族多官能酸ハライドを用いることが好ましい。また、多官能酸ハライド成分の少なくとも一部に3価以上の多官能酸ハライドを用いて、架橋構造を形成するのが好ましい。

- [0041] 特に、分子量150～250の有機化合物に対する阻止率が一定以上になるように調整し易いという観点から、多官能酸ハライド成分として、トリメシン酸トリクロライドを使用することが好ましく、多官能酸ハライド成分中に20～100モル%使用することが好ましく、50～100モル%がより好ましく、100モル%が最も好ましい。これにより、トリメシン酸トリクロライドに由来する構成成分を含むポリアミド系樹脂により、分離機能層を形成することができる。
- [0042] また、ポリアミド系樹脂を含む分離機能層の性能を向上させるために、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸などのポリマー、ソルビトール、グリセリンなどの多価アルコールなどを共重合させてもよい。
- [0043] 分離機能層を支持する多孔性支持体は、分離機能層を支持しうるものであれば特に限定されず、通常、平均孔径10～500 Å程度の微孔を有する限外濾過膜が好ましく用いられる。多孔性支持体の形成材料としては、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンのようなポリアリールエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリフッ化ビニリデンなど種々のものをあげることができるが、特に化学的、機械的、熱的に安定である点からポリスルホン、ポリアリールエーテルスルホンが好ましく用いられる。
- [0044] かかる多孔性支持体の厚さは、通常約25～125 μm、好ましくは約40～75 μmであるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。なお、多孔性支持体は織布、不織布等の基材による裏打ちにて補強されているものが好ましい。
- [0045] ポリアミド系樹脂を含む分離機能層を多孔性支持体の表面に形成する方法は特に制限されず、あらゆる公知の手法を用いることができる。例えば、界面縮合法、相分離法、薄膜塗布法などが挙げられる。界面縮合法とは、具体的に、多官能アミン成分を含有するアミン水溶液と、多官能酸ハライド成分を含有する有機溶液とを接触させて界面重合させることにより分離機能層を形成し、該分離機能層を多孔性支持体上に載置する方法や、多孔性支持体上

での前記界面重合によりポリアミド系樹脂の分離機能層を多孔性支持体上に直接形成する方法である。かかる界面縮合法の条件等の詳細は、特開昭58-24303号公報、特開平1-180208号公報等に記載されており、それらの公知技術を適宜採用することができる。

[0046] 多孔性支持体上に形成した分離機能層は、微細な凹凸を有しており、凹凸の大きさの程度は、水中において原子間力顕微鏡（AFM）で $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ の領域を測定した際の表面粗さ R_a1 を指標として、測定することができる。

[0047] 本発明では、阻止性能を維持しながら、透水性を向上せる観点から、表面粗さ R_a1 が、 90nm 以上であることが好ましく、 95nm 以上であることがより好ましく、 100nm 以上であることが更に好ましく、 105nm 以上であることが特に好ましい。

[0048] また、欠陥の発生防止、耐久性などの観点から、表面粗さ R_a1 が、 150nm 以下であることが好ましく、 140nm 以下であることがより好ましく、 130nm 以下であることが更に好ましく、 125nm 以下であることが特に好ましい。

[0049] また、分離機能層の微細な凹凸の大きさの程度は、大気中において原子間力顕微鏡（AFM）で $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ の領域を測定した際の表面粗さ R_a2 によっても、ある程度知ることができるが、その場合と比較して、水中において測定された表面粗さ R_a1 を指標とする方が、実際に膜分離に使用される状態に近い状態での分離機能層の微細な凹凸の大きさをより適切に測定できるようになる。

[0050] このため、比： $R = R_a1 / R_a2$ が大きくなるほど、水中において測定した値 R_a1 と、大気中において測定した値 R_a2 との隔たりが大きくなることを意味している。従って、好ましくは比： $R = R_a1 / R_a2$ が1.6以上、より好ましくは1.7以上であると、より好ましくは1.8以上であると、本発明において表面粗さ R_a1 を指標として表面粗さを制御することが、より有効となる。なお、比： $R = R_a1 / R_a2$ が大きくなり過ぎると

、水中と大気中での凹凸の変形が大きくなり過ぎるため、比： $R = R_{a1} / R_{a2}$ は、好ましくは3.0以下であり、より好ましくは2.5以下であり、更に好ましくは2.0以下である。

[0051] 本明細書において、水中において測定した表面粗さ R_{a1} と、大気中において測定した表面粗さ R_{a2} とは、下記式（数1）で定義される平面面粗さ R_a を意味している。

[0052] [数1]

平均面粗さ： R_a

$$R_a = \frac{1}{S} \int_0^a \int_0^b |f(x, y) - z_0| dx dy$$

[0053] 平面面粗さは、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて測定した値を使って算出することができる。平均面粗さ（ R_a ）はJIS B0601で定義されている中心線平均粗さ R_a を、測定面に対して適用できるように三次元に拡張したもので、基準面から指定面までの偏差の絶対値を平均した値である。ここで測定面とは全測定データの示す面をいい、指定面とは粗さ計測の対象となる面で、測定面のうちクリップで指定した特定の部分（指定領域は $5 \mu m \times 5 \mu m$ ）をいい、基準面とは指定面の高さの平均値を Z_0 とするとき、 $Z = Z_0$ で表される平面をいう。

[0054] 大気中において測定した表面粗さ R_{a2} を調整可能な複合半透膜の製造方法は、特開平9-85068号公報、特開平7-8770号公報などに説明されているが、このような製造方法に準じて、本発明においても、水中において測定した表面粗さ R_{a1} を確認しながら、表面粗さ R_{a1} を調整することが可能である。

[0055] 特に、多孔性支持体上に、多官能アミン成分を含む溶液Aを被覆する工程、及び多官能酸ハロゲン成分を含む溶液Bを上記溶液A相と接触させる工程を含む手段により、ポリアミド系スキン層（分離機能層）を形成して複合半透膜を製造する方法において、前記溶液Aにアルカノールアミン化合物、アルキルケトン化合物、アルキルエステル化合物等の界面調整剤を添加するこ

とが好ましい。

- [0056] アルカノールアミン化合物としては、エタノールアミン、メタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミンなどが挙げられ、モノアルカノールアミン、ジアルカノールアミン、トリアルカノールアミンの何れでもよい。また、アルカノールアミン化合物の窒素原子に結合する水素原子が、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基などで置換されていてもよい。なかでも、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが好ましく、モノエタノールアミン、トリエタノールアミンがより好ましい。
- [0057] アルキルケトン化合物としてはアセトン、ジイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、アルキルエステル化合物としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等が挙げられる。
- [0058] 界面調整剤の濃度としては、上記のような表面粗さ $R_a 1$ を有する複合半透膜を製造する観点から、前記溶液 A 中に 0.1 ~ 10.0 質量% が好ましく、1.0 ~ 5.0 質量% がより好ましい。
- [0059] 表面粗さ $R_a 1$ は、前記溶液 A と溶液 B の溶解度パラメーターの差や、前記溶液 A 及び / 又は溶液 B に添加する化合物の溶解度パラメーターによっても調整することができる。上記のような表面粗さ $R_a 1$ を有する複合半透膜を製造する場合、前記溶液 A、溶液 B 及び微多孔性支持体から選ばれる少なくとも一つに、溶解度パラメーターが $8 \sim 17 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ の化合物を存在させることが好ましい。
- [0060] 溶解度パラメーター調整剤としては、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノールのアルコール、エチルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン等の窒素化合物等が挙げられる。また、使用する多官能アミン成分や多官能酸ハロゲン成分の種類や濃度によっても、溶解度パラメーターを調整することが可能である。
- [0061] なお、複合半透膜の塩阻止性、水透過性、及び耐酸化剤性等を向上させるために、従来公知の各種処理を施してもよい。

[0062] (スパイラル型膜エレメント)

本発明のスパイラル型膜エレメントは、以上で説明したような複合半透膜を有することを特徴とするものであり、複合半透膜以外の部分については、従来の膜エレメントの構成を何れも採用することができる。

[0063] 本発明のスパイラル型膜エレメントは、例えば、図2に示すように、有孔の中心管5と、その中心管5に巻回され分離膜1を含む巻回体Rと、を備えるものである。

[0064] 図2に示す例では、対向する分離膜1の間に透過側流路材3が介在する複数の膜リーフLと、膜リーフL同士の間介在する供給側流路材2と、膜リーフL及び供給側流路材2を巻回した有孔の中心管5と、供給側流路と透過側流路との混合を防止する封止部12と、を備えている。この場合、膜リーフL内の透過側流路は、透過側流路材3（透過側スペーサともいう）によって形成することができる。

[0065] 分離膜1の表面に凹凸又は溝などを設けて、供給側流路及び／又は透過側流路を分離膜1自体に形成することも可能であり、その場合、供給側流路材2及び／又は透過側流路材3を省略することが可能である。

[0066] 図2には、封止部が両端封止部と外周側封止部12とを含む例を示している。封止部のうち、両端封止部は、膜リーフLの軸心方向A1の両側における二辺端部を接着剤で封止したものである。外周側封止部12は、膜リーフLの外周側先端の端部を接着剤で封止したものである。対向する分離膜1と両端封止部と外周側封止部12とで囲まれた領域が透過側流路となり、これが中心管5の開孔5aと連通する構造となっている。

[0067] また、有孔の中心管5と膜リーフLの両端封止部の基端側とを接着剤で封止した中央側封止部を有することが好ましい。このような中央側封止部を介して、膜リーフL及び供給側流路材2が中心管5に巻回された巻回体Rを有している。なお、接着剤としては、特に限定されるものではなく、例えばウレタン系接着剤、エポキシ系接着剤等、従来公知のいずれの接着剤も使用することができる。

- [0068] 膜エレメントの巻回体Rの上流側には、シールキャリア等の機能を有する第1端部部材10を設けてもよく、下流側にはアンチテレスコープ材等の機能を有する第2端部部材20を設けてもよい。
- [0069] 一般的な8インチ径のスパイラル型膜エレメントにおいては、膜リーフレは15～30組程度巻回される。膜エレメントを使用する際は、圧力容器（ベッセル）内に收容され、供給液7は膜エレメントの一方の端面側から供給される。供給された供給液7は、供給側流路材2に沿って中心管5の軸心方向A1に平行な方向に流れ、膜エレメントの他方の端面側から濃縮液9として排出される。また、供給液7が供給側流路材2に沿って流れる過程で分離膜1を透過した透過液8は、透過側流路材3に沿って流動した後に、開孔5aから中心管5の内部に流れ込み、この中心管5の端部から排出される。
- [0070] 供給側流路材2は一般に、膜面に流体を満遍なく供給するための間隙を確保する役割を有する。このような供給側流路材2は、例えばネット、編み物、凹凸加工シートなどを用いることができ、最大厚さが0.1～3mm程度のものを適宜必要に応じて用いることができる。また、流路材を分離膜1の両面に設置する場合、供給液側には供給側流路材2、透過液側には透過側流路材3として、異なる流路材を用いることが一般的である。供給側流路材2では目が粗く厚いネット状の流路材を用いる一方で、透過側流路材3では目の細かい織物や編物の流路材を用いることが好ましい。
- [0071] 透過側流路材3は、海水淡水化や排水処理等の用途において、RO膜やNF膜を用いる場合に、膜リーフレにおいて対向する分離膜1の間に介在するように設けられる。この透過側流路材3には膜にかかる圧力を膜背面から支えるとともに、透過液8の流路を確保することが求められる。
- [0072] このような機能を確保するために、トリコット編物により透過側流路材3が形成されていることが好ましく、編物形成後に樹脂含浸補強又は融着処理されたトリコット編物であることがより好ましい。
- [0073] 分離膜1としては、前述した本発明の複合半透膜が用いられる。即ち、本発明のスパイラル型膜エレメントは、多孔性支持体と、前記多孔性支持体上

にポリアミド系樹脂で形成された分離機能層とを備える複合半透膜であって、前記分離機能層は、水中において原子間力顕微鏡（AFM）で $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ の領域を測定した際の表面粗さRa1が $90\sim 150\text{nm}$ である複合半透膜を有することを特徴とする。

[0074] 一般的なスパイラル型膜エレメントの場合、巻回体Rの外周には、外装材15を備えている。外装材15としては、特に限定されず、各種シート、フィルム、テープ等が挙げられ、必要に応じて、補強のために繊維補強樹脂（FRP）などが使用される。繊維補強樹脂の形成方法としては、繊維に硬化性樹脂を含浸させたロービングを使用して、これを巻回体Rの外周に巻き付ける方法が好ましい。

[0075] （用途）

複合半透膜は、分離対象となる溶質のサイズ等に応じて、RO（逆浸透）膜、NF（ナノ濾過）膜、部分脱塩ルーズ型NF膜、選択性分離型NF膜と呼ばれる場合があり、本発明の複合半透膜は、いずれのタイプの分離膜にも適用可能である。特に、近年、海外において、飲用水の製造に使用する複合半透膜として、除草剤や臭味成分などの有機化合物（例えば、分子量 $150\sim 250$ ）に対する阻止性能や、これを除去する際の透水性の良好な複合半透膜に対する要求が高まっており、本発明の複合半透膜は、このような有機化合物を除去する用途の分離膜として特に有効である。

[0076] スパイラル型分離膜エレメントとしての用途も同様であるが、その他の用途にも用いることができる。例えば超純水の製造、かん水または海水の脱塩などに好適であり、また染色排水や電着塗料排水などの公害発生原因である汚れなどから、その中に含まれる汚染源あるいは有効物質を除去・回収し、排水のクローズ化に寄与することができる。また、食品用途などで有効成分の濃縮、浄水や下水用途等での有害成分の除去などの高度処理に用いることができる。また、油田やシェールガス田などにおける排水処理にも用いることができる。

実施例

[0077] 以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例によりなんら限定されるものではない。なお、実施例等では、以下の方法により、物性等を測定し、又は評価した。本発明における物性値等は、具体的には以下の方法で測定される値である。

[0078] (1) 大気中でのAFM測定による表面粗さ $R_a 2$

作製した複合半透膜については、乾燥工程後に得られた複合半透膜を用いて測定をした。また、市販品については、エレメントを水洗し、エレメントから複合半透膜を取り出した後、 25°C で12時間以上乾燥させた複合半透膜を用いて測定をした。

[0079] 前記式(数1)で定義される表面粗さ R_a は、原子間力顕微鏡(AFM)(日立ハイテクサイエンス社製、AFM5300E)を用いて測定した値を使って算出した。また、平均面粗さ(R_a)はJIS B0601で定義されている中心線平均粗さ R_a を、測定面に対して適用できるように三次元に拡張したもので、基準面から指定面までの偏差の絶対値を平均した値である。ここで測定面とは全測定データの示す面をいい、指定面とは粗さ計測の対象となる面で、測定面のうちクリップで指定した特定の部分(指定領域は $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$)をいい、基準面とは指定面の高さの平均値を Z_0 とするとき、 $Z = Z_0$ で表される平面をいう。大気中でのAFM測定は、各々3個のサンプルについて行ない、表面粗さ $R_a 2$ の平均値を求めた。

[0080] (2) 水中でのAFM測定による表面粗さ $R_a 1$

作製した複合半透膜については、乾燥工程後に得られた複合半透膜を親水化後、超純水に浸漬した膜を用いて測定をした。また、市販品については、エレメントを水洗し、エレメントから複合半透膜を取り出した後、超純水に浸漬した複合半透膜を用いて測定をした。

[0081] 上記(1)の大気中でのAFM測定を行なう代わりに、次のようにして水中でAFM測定を行なうこと以外は、同じ方法で原子間力顕微鏡(AFM)(日立ハイテクサイエンス社製、AFM5300E)を用いて表面形状の測定を行なった。

[0082] 超純水に浸漬した状態のサンプルを、そのまま湿潤状態を維持した状態で、液中測定用ホルダーにサンプルを設置し、液中ホルダーに超純水を満たして、AFM測定を行った。水中でのAFM測定は、各々3個のサンプルについて行ない、表面粗さRa1の平均値を求めた。

[0083] なお、表面粗さRa1と、大気中において測定した際の表面粗さRa2との比Rは、 $R = Ra1 / Ra2$ により求めた。

[0084] (3) アトラジン阻止率の評価

作製した平膜状の複合半透膜を所定の形状、サイズに切断し、平膜評価用のクロスフローテストシステムのセル（有効膜表面積：44.2cm²）にセットした。そして、操作圧力0.5MPa、温度25℃、及びpH6.5にて、複合半透膜に濃度1ppmのアトラジン水溶液を30分間透過させた後、アトラジン阻止率を測定した。アトラジン阻止率は、GC/MS分析装置（Agilent社製、Agilent5975MSD）にて供給液及び透過液の濃度測定を行い、その測定結果から下記式により算出した。

<アトラジン阻止率>

阻止率（%） = $(1 - (\text{膜透過液中のアトラジン濃度} / \text{供給液中のアトラジン濃度})) \times 100$

[0085] (4) 模擬水を用いた透水性の評価

作製した平膜状の複合半透膜を所定の形状、サイズに切断し、平膜評価用のクロスフローテストシステムのセル（有効膜表面積：44.2cm²）にセットした。そして、透水量が25LMH（Lm⁻²h⁻¹）になるように圧力を調整し、温度25℃、及びpH6.5にて、複合半透膜に濃度500ppmの以下組成の河川水をモデルとした模擬水を30分間透過させた。その際の30分経過時の圧力（30分経過後の圧力）を用いて、下記の式により透水性を求めた。

<透水性>

透水性（LMH/bar） = $25 \text{ LMH} / (25 \text{ LMHを出すのに要した圧力})$

<河川水をモデルとした模擬水の組成>

50Lの純水中に、塩化ナトリウム (NaCl) 2.50g、硝酸ナトリウム (NaNO₃) 0.27g、ケイ酸ナトリウム (SiO₂Na₂O) 0.73g、硫酸ナトリウム (Na₂SO₄) 9.10g、塩化マグネシウム六水和物 (MgCl₂ · 6H₂O) 5.33g、硫酸マグネシウム七水和物 (MgSO₄ · 7H₂O) 5.83g、塩化カルシウム (CaCl₂) 7.33g、塩化カリウム (KCl) 0.33gを含む、濃度500ppmの組成物。

[0086] (実施例1)

m-フェニレンジアミン (MPD) 2.5質量%、ドデシル硫酸ナトリウム0.1質量%、トリエチルアミン2.6質量%、界面調整剤としてのモノエタノールアミン1.7重量%、水酸化ナトリウム0.03質量%、カンファースルホン酸6質量%、硝酸マグネシウム1.5重量%及びイソプロピルアルコール4質量%を含有するアミン水溶液を、ポリエステル不織布上に形成されたポリスルホン多孔性支持体上に塗布し、その後、余分なアミン水溶液を除去することにより水溶液被覆層を形成した。

[0087] 次に、水溶液被覆層の表面を、トリメチン酸クロライド (TMC) 0.2質量%、及び2-メチル-2-ブタノール0.2質量%をナフテン系溶媒 (エクソンモービル社製、Exxonol D40) に溶解させた酸クロライド溶液中に7秒間浸した。その後、水溶液被覆層表面の余分な溶液を除去し、20秒間風乾し、さらに140℃の熱風乾燥機中で3分間保持して、多孔性のポリスルホン支持層の上にポリアミド樹脂を含む分離機能層を形成し、不織布基材、ポリスルホン多孔性支持体、及びポリアミド分離機能層がこの順に配置されてなる複合半透膜を作製した。その評価結果を表1に示す。

[0088] (実施例2)

実施例1において、界面調整剤としてのモノエタノールアミンをジエタノールアミンに変更した以外は、実施例1と同じ条件で複合半透膜を作製した。その評価結果を表1に示す。

[0089] (実施例3)

実施例 1 において、界面調整剤としてのモノエタノールアミンをトリエタノールアミンに変更した以外は、実施例 1 と同じ条件で複合半透膜を作製した。その評価結果を表 1 に示す。

[0090] (実施例 4)

実施例 1 において、界面調整剤としてのモノエタノールアミンの含有量を 2.0 質量%に変更した以外は、実施例 1 と同じ条件複合半透膜を作製した。その評価結果を表 1 に示す。

[0091] (比較例 1)

実施例 1 において、界面調整剤としてのモノエタノールアミンを使用せずに他の成分は同じ濃度になるようにアミン水溶液を調製した以外は、実施例 1 と同じ条件で複合半透膜を作製した。その評価結果を表 1 に示す。

[0092] (比較例 2)

市販の NF 膜エレメント (Dupont 社製、NF90-400) を分解して取り出した複合半透膜を使用した。その評価結果を表 1 に示す。

[0093] (比較例 3)

市販の NF 膜エレメント (Dupont 社製、NF270-400) を分解して取り出した複合半透膜を使用した。その評価結果を表 1 に示す。

[0094] [表1]

| | 界面調整剤 | 含有量 (質量%) | 水中AFM :Ra1 (nm) | 大気中AFM :Ra2 (nm) | 比: R=Ra1/Ra2 (-) | アトラジン 阻止率 (%) | 透水性 (LMH/bar) |
|-------|-------------|--------------|-----------------------|------------------------|------------------------|---------------------|------------------|
| 実施例 1 | モノエタノールアミン | 1.7 | 111 | 62 | 1.78 | 95.8 | 10.5 |
| 実施例 2 | ジエタノールアミン | 1.7 | 91 | 54 | 1.69 | 96.2 | 9.1 |
| 実施例 3 | トリエタノールアミン | 1.7 | 120 | 64 | 1.88 | 95.4 | 10.7 |
| 実施例 4 | モノエタノールアミン | 2.0 | 125 | 65 | 1.92 | 95.2 | 10.9 |
| 比較例 1 | なし | 0 | 80 | 96 | 0.83 | 96.5 | 7.7 |
| 比較例 2 | (NF90-400) | | 52 | 31 | 1.67 | 95.5 | 7.9 |
| 比較例 3 | (NF270-400) | | 2 | 2 | 1.04 | 76.4 | 11.7 |

[0095] 表 1 の結果が示すように、水中において原子間力顕微鏡 (AFM) で測定した表面粗さ Ra1 と、大気中で測定した表面粗さ Ra2 とは、一致してお

らず、両者の比は大きく変動している。

[0096] そして、表面粗さ $R_a 1$ が一定以上の実施例 1～4 では、アトラジンの阻止率を 95.0%以上に維持しながら、高い透水性が得られた。特に、比較例 1 と実施例 2 とを比較すると、大気中で測定した表面粗さ $R_a 2$ がより大きい比較例 1 と比べて、水中で測定した表面粗さ $R_a 1$ がより大きい実施例 2 の方が、より高い透水性が得られる結果となった。

[0097] これに対して、界面調整剤を使用しない比較例 1 では、表面粗さ $R_a 1$ が一定未満となり、アトラジンの阻止率は高いものの、透水性が不十分となった。また、市販品を用いた比較例 2～3 では、表面粗さ $R_a 1$ が小さくなり、アトラジンの阻止率、又は透水性が不十分となった。

産業上の利用可能性

[0098] 本発明によると、従来とは異なる指標で、分離機能層の微視的な表面積を制御することで、有機化合物に対する阻止性能と透水性とを何れも良好にすることができる複合半透膜、及びスパイラル型膜エレメントを提供することができる。

[0099] このため、特に、近年、海外において、飲用水の製造に使用する複合半透膜として、除草剤や臭味成分などの有機化合物（例えば、分子量 150～250）に対する阻止性能や、これを除去する際の透水性の良好な複合半透膜に対する要求が高まっており、本発明の複合半透膜は、このような有機化合物を除去する用途の分離膜として特に有効である。

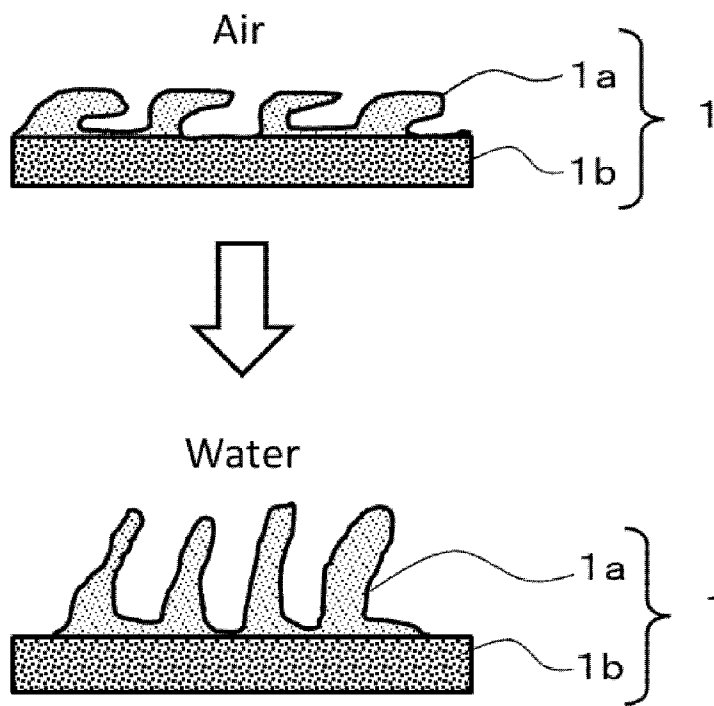
符号の説明

[0100] 1 : 分離膜
1 a : 分離機能層
1 b : 多孔性支持体
5 : 中心管
A 1 : 軸心方向
R : 巻回体

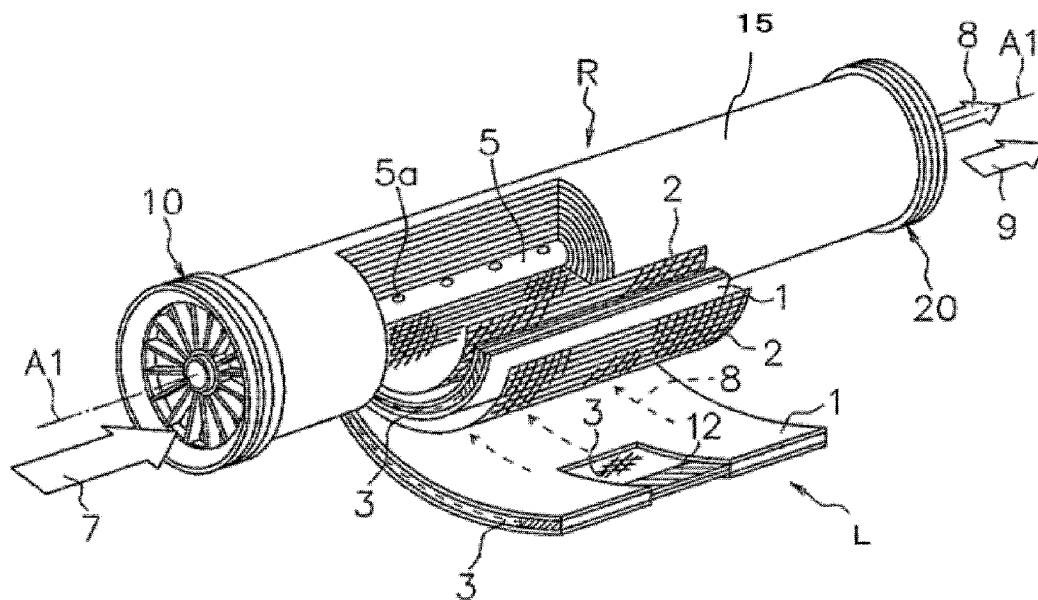
請求の範囲

- [請求項1] 多孔性支持体と、前記多孔性支持体上にポリアミド系樹脂で形成された分離機能層とを備える複合半透膜であって、
前記分離機能層は、水中において原子間力顕微鏡（AFM）で $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の領域を測定した際の表面粗さ $Ra1$ が $90 \sim 150\text{nm}$ である、複合半透膜。
- [請求項2] 前記ポリアミド系樹脂は、*m*-フェニレンジアミンに由来する構成成分を含む、請求項1に記載の複合半透膜。
- [請求項3] 前記分離機能層は、前記表面粗さ $Ra1$ と、大気中において原子間力顕微鏡（AFM）で $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の領域を測定した際の表面粗さ $Ra2$ との比： $R = Ra1 / Ra2$ が1.6以上である、請求項1に記載の複合半透膜。
- [請求項4] アトラジンの阻止率が95.0%以上である、請求項1に記載の複合半透膜。
- [請求項5] 河川水をモデルとした模擬水を用いて評価した際の透水性が $9.0\text{LMH} / \text{bar}$ 以上である、請求項4に記載の複合半透膜。
- [請求項6] 請求項1～5いずれか1項に記載の複合半透膜を有する、スパイラル型膜エレメント。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/028734

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|--|--|
| <i>B01D 63/10</i> (2006.01)i; <i>B01D 69/00</i> (2006.01)i; <i>B01D 69/10</i> (2006.01)i; <i>B01D 69/12</i> (2006.01)i; <i>B01D 71/56</i> (2006.01)i; <i>B32B 3/24</i> (2006.01)i; <i>C02F 1/44</i> (2023.01)i FI: B01D69/12; B01D63/10; B01D69/10; B01D69/00; B01D71/56; C02F1/44 A; B32B3/24 Z | | |
| 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) B01D63/10; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/56; B32B3/24; C02F1/44 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023 | | |
| 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 9-271647 A (NITTO DENKO CORP) 21 October 1997 (1997-10-21) claims, paragraphs [0005], [0012], [0019], [0026], [0028]-[0044], [0046]-[0068] | 1-6 |
| Y | | 6 |
| X | JP 9-85068 A (NITTO DENKO CORP) 31 March 1997 (1997-03-31) claims, paragraphs [0005], [0015], [0028]-[0056], [0082]-[0111] | 1-5 |
| Y | | 6 |
| X | JP 10-137563 A (NITTO DENKO CORP) 26 May 1998 (1998-05-26) claims, paragraphs [0001], [0009]-[0029] | 1-5 |
| Y | | 6 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 06 October 2023 | | Date of mailing of the international search report 17 October 2023 |
| Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/028734

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|--|-----------|---|-----------------------------------|---|-----------------------------------|
| JP | 9-271647 | A | 21 October 1997 | US 6171497 B1 claims, column 2, lines 8-14, column 3, lines 60-65, column 4, lines 39-46, column 5, lines 18-39, column 6, line 4 to column 8, line 42, column 9, line 10 to column 12, line 14 EP 787525 A1 CN 1163793 A | |
| JP | 9-85068 | A | 31 March 1997 | US 5614099 A claims, column 2, lines 19-26, column 3, lines 40-45, column 5, line 16 to column 8, line 51, column 13, line 52 to column 17, line 53 EP 718030 A2 | |
| JP | 10-137563 | A | 26 May 1998 | (Family: none) | |

| <p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B01D 63/10(2006.01)i; B01D 69/00(2006.01)i; B01D 69/10(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i; B01D 71/56(2006.01)i; B32B 3/24(2006.01)i; C02F 1/44(2023.01)i FI: B01D69/12; B01D63/10; B01D69/10; B01D69/00; B01D71/56; C02F1/44 A; B32B3/24 Z</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|----------------|-----------------|-----------------------------------|----------------|--------------|--|--------------|-------------|--------------|---|---|---|-----|---|--|---|---|--|-----|---|--|---|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B01D63/10; B01D69/00; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/56; B32B3/24; C02F1/44</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p> | | | 日本国実用新案公報 | 1922 - 1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971 - 2023年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996 - 2023年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994 - 2023年 | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案公報 | 1922 - 1996年 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971 - 2023年 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996 - 2023年 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994 - 2023年 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 9-271647 A（日東電工株式会社）21.10.1997（1997-10-21） 特許請求の範囲、段落0005、0012、0019、0026、0028-0044、0046-0068</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 9-85068 A（日東電工株式会社）31.03.1997（1997-03-31） 特許請求の範囲、段落0005、0015、0028-0056、0082-0111</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 10-137563 A（日東電工株式会社）26.05.1998（1998-05-26） 特許請求の範囲、段落0001、0009-0029</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>6</td> </tr> </tbody> </table> | | | 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 9-271647 A（日東電工株式会社）21.10.1997（1997-10-21） 特許請求の範囲、段落0005、0012、0019、0026、0028-0044、0046-0068 | 1-6 | Y | | 6 | X | JP 9-85068 A（日東電工株式会社）31.03.1997（1997-03-31） 特許請求の範囲、段落0005、0015、0028-0056、0082-0111 | 1-5 | Y | | 6 | X | JP 10-137563 A（日東電工株式会社）26.05.1998（1998-05-26） 特許請求の範囲、段落0001、0009-0029 | 1-5 | Y | | 6 |
| 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 9-271647 A（日東電工株式会社）21.10.1997（1997-10-21） 特許請求の範囲、段落0005、0012、0019、0026、0028-0044、0046-0068 | 1-6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | | 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | JP 9-85068 A（日東電工株式会社）31.03.1997（1997-03-31） 特許請求の範囲、段落0005、0015、0028-0056、0082-0111 | 1-5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | | 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | JP 10-137563 A（日東電工株式会社）26.05.1998（1998-05-26） 特許請求の範囲、段落0001、0009-0029 | 1-5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | | 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p>06.10.2023</p> | <p>国際調査報告の発送日</p> <p>17.10.2023</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p> | <p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>高橋 成典 4D 5806</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3421</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/028734

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|----------------|------------|---|-----|
| JP 9-271647 A | 21.10.1997 | US 6171497 B1 請求の範囲、第2カラム8 -14行目、第3カラム6 0-65行目、第4カラム 39-46行目、第5カ ラム18-39行目、第6カ ラム4行目-第8カラム4 2行目、第9カラム10行 目-第12カラム14行目 EP 787525 A1 CN 1163793 A | |
| JP 9-85068 A | 31.03.1997 | US 5614099 A 請求の範囲、第2カラム1 9-26行目、第3カラム 40-45行目、第5カ ラム16行目-第8カラム5 1行目、第13カラム52 行目-第17カラム53行 目 EP 718030 A2 | |
| JP 10-137563 A | 26.05.1998 | (ファミリーなし) | |