

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年3月5日 (05.03.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/028192 A1

- (51) 国際特許分類: *C02F 1/28* (2006.01) *B01J 20/06* (2006.01) 1番4戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/002342 (74) 代理人: 岡田数彦 (OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目10番1号九段勤業ビル6階岡田国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2008年8月28日 (28.08.2008) (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2007-223181 2007年8月29日 (29.08.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 戸田工業株式会社 (TODA KOGYO CORPORATION) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 Hiroshima (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松井敏樹 (MAT-SUI, Toshiki) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 美藤真 (BITO, Shin) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 博多俊之 (HAKATA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒7390652 広島県大竹市明治新開
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: ADSORBENT AGENT

(54) 発明の名称: 吸着剤

(57) Abstract: Disclosed is an adsorbent agent which can adsorb and remove ions including a fluorine ion, a phosphorus ion, an arsenic ion, a selenium ion and a chromium ion in a solution, which can maintain its shape in water at a high level and therefore can be packed in a column or the like upon use, and which can be used repeatedly by the desorption/regeneration thereof. Specifically disclosed is an adsorbent agent capable of adsorbing a toxic ion contained in water, which comprises a composite granule composed of a water-containing iron oxide particle containing at least one member selected from Zr, Ce, Hf, La and Y and an organic polymer resin selected from at least one ethylene-vinyl alcohol copolymer resin or polyvinyl acetal resin, and which has an average grain size of 0.3 to 3.0 mm, a pore volume of 0.1 to 0.5 cm³/g and a compressive strength of 3 to 20 N, wherein the water-containing iron oxide particle has an average primary particle diameter of 0.01 to 0.5 μm and contains Zr, Ce, Hf, La and Y in the total amount of 3.0 to 30 wt%, and wherein the organic polymer resin is contained in an amount of 3.0 to 10 wt%.

(57) 要約: 本発明は、溶液中のフッ素やリン、ヒ素、セレン、クロムを含有するイオンを吸着除去するものであり、水中での形状維持性が高いため、カラムなどに充填して使用でき、さらに、脱離・再生によって繰り返し使用できる吸着剤を提供する。Zr、Ce、Hf、La、Yから選ばれる1種以上を含有する含水酸化鉄粒子と、エチレンビニルアルコール共重合樹脂又はポリビニルアセタール樹脂の一種以上から選ばれる有機高分子樹脂との複合造粒物からなる吸着剤であって、該吸着剤の平均粒径が0.3~3.0mmであって、細孔容積が0.1~0.5cm³/gであって、圧縮強度が3~20Nであり、前記含水酸化鉄粒子の平均一次粒子径が0.01~0.5μmであってZr、Ce、Hf、La、Yの含有量が3.0~30wt%であり、前記有機高分子樹脂の含有量が3.0~10wt%である水中の有害イオンを吸着する吸着剤である。

明 細 書

吸着剤

技術分野

[0001] 本発明は、排水、地下水などの水溶液中の有害なイオンを吸着する環境浄化用の吸着剤である。具体的には、フッ素、リン、ヒ素、セレンなどを含む有害なイオンを吸着するものである。

背景技術

[0002] 近年、環境汚染、富栄養化の問題から、飲料水、工業用水、工業廃水、下水道処理水、環境水中のリン、ヒ素、フッ素イオン等の環境基準が強化され、それらを除去する技術が求められている。

[0003] フッ素は、金属精錬、ガラス、電子材料工業等からの排水に多く含まれることが多い。フッ素の人体への影響が懸念されており、過剰に摂取すると、斑状歯、骨硬化症、甲状腺障害等の慢性フッ素中毒症を引き起こすことが知られている。

[0004] リンは富栄養化の原因物質の一つであり、閉鎖水域で規制が強まっている。また、枯渇が危惧されている元素であり、排水中から回収し、再利用する技術が求められている。

[0005] ヒ素は、非鉄金属精錬工業の排水や、地熱発電所の熱排水、また特定地域の地下水等に含まれている。ヒ素の毒性については昔から知られているが、生体への蓄積性があり、慢性中毒、体重減少、知覚傷害、肝臓障害、皮膚沈着、皮膚がんなどを発症すると言われている。

[0006] これらの有害イオンの除去および回収は、地球環境保護のために、今後も一層強化されと考えられ、そのための経済的、効率的な除去技術が求められている。

[0007] しかしながら、水溶液から有害イオンを除去・回収する環境技術が数多く提案されているが、ごく微量存在する有害イオンなどを環境に負荷を与えずに、経済的で満足できる除去性能を有する材料は現在のところ見当たらない

- 。
- [0008] 従来、水溶液中の有害イオン等の除去には、生物学的な方法、物理化学的な方法、凝集法、晶析法などが行われているが、操作の簡便性からは物理化学的な手法の一つである吸着・イオン交換法が有利である。
- [0009] フッ素イオンを除去する方法としては、被処理液中にカルシウム塩を添加して難溶性のフッ化カルシウムの沈殿を生成する方法があるが、フッ化カルシウムは溶解度が高く、20 mg/l 程度以下の高度処理は技術的に難しいという問題点がある。
- [0010] ヒ素イオンを除去する技術として、凝集沈殿法、吸着法、石灰軟化法、生物濃縮法、逆浸透法や電気浸透法などの方法が提案されている。中でも、鉄塩やアルミニウム塩を使用する凝集沈降および清澄ろ過により砒酸を含む沈殿を分離する方法が広く用いられている。しかし、この凝集沈殿法では、多量の鉄塩やアルミニウム塩を多量に添加する必要があり、またヒ素を取り込んだ凝集フロックが沈降沈殿するまでに長時間要するという問題点があった。
- 。
- [0011] また、フッ素イオンの吸着除去する方法としては、強塩基性アニオン交換樹脂を用いる方法やアルミニウム塩型キレート樹脂を用いる方法（特許文献1）、粉末状活性アルミナに吸着させ分離させる方法（特許文献2）がある。さらに、リン、ヒ素、フッ素イオンの吸着剤としては、ジルコニウムを陽イオン交換樹脂に捕捉させたZr担持イオン交換樹脂（特許文献3）、チタン、ジルコニウムおよびズズの含水亜酸鉄塩、水和酸化物と樹脂との混合硬化物（特許文献4～6）、希土類元素含水酸化物と高分子樹脂からなる成形物（特許文献7～9）、ジルコニウムと鉄との水和酸化物などの無機イオン吸着体と有機高分子樹脂とからなる多孔性成形体（特許文献10）などが知られている。
- [0012] さらに、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、セリウムを含有する含水酸化鉄粒子からなる吸着剤（特許文献11）も開示されている。
- [0013] 飲料水、排水、地下水中のリン、ヒ素、フッ素、セレンなどの有害イオン

を環境基準値以下まで吸着除去できるものであり、殊に、低濃度であっても効率よく、環境に大きな負荷を与えずに、経済的に吸着除去できる吸着剤は未だに提供されていない。

[0014] 即ち、特許文献 1 には、強塩基性アニオン交換樹脂を用いたフッ素イオンの除去方法が記載されているが、共存イオンがある場合にフッ化物イオンに対する選択性が低く、除去効率が著しく低下するという問題がある。

[0015] 特許文献 2 には、粉末状活性アルミナにフッ素化合物を吸着させ分離する方法が記載されているが、低濃度のフッ素の場合は十分に吸着しないという欠点があり、吸着後も高分子凝集剤を用いてスラッジ化して回収する必要がある、操作が複雑という問題もあった。

[0016] 特許文献 3 には、Zr 担持イオン交換樹脂からなるフッ素イオン吸着剤が記載されているが、フッ素イオンの低 pH 酸性領域での吸着操作に伴い、ジルコニウムが大量に溶出するため、繰り返し使用すると著しく性能が劣化するという問題があった。

[0017] 前出特許文献 4、5 には、チタン、ジルコニウムおよびズズの含水亜酸鉄塩、水和酸化物と樹脂との混合硬化物からなるリン酸イオン吸着剤が記載されているが、リン酸イオンの吸着性能も十分でなく、吸着速度も遅かった。また、特許文献 6 には、チタン、ジルコニウムおよびズズの含水亜酸鉄塩と樹脂との混合硬化物からなるフッ素イオン吸着剤が記載されているが、フッ素イオンの吸着性能も十分でなく、さらにジルコニウムの含水亜酸鉄塩の場合は、低 pH 酸性領域での吸着操作に伴い、ジルコニウムが溶出して繰り返し性能が顕著に低下するという問題があった。

[0018] 特許文献 7～9 には、希土類元素含水酸化物と高分子樹脂との成形物からなるフッ素、ヒ素吸着剤が記載されているが、微粉末を高分子担体中に固定するため、希土類元素含水酸化物の有効表面積が減少するので、十分な吸着性能が得られないという欠点があった。また、有機溶媒を使うために、造粒コストが高くなるという問題もあった。さらに、特許文献 7、9 のフッ素吸着剤では、低 pH 領域でのフッ素イオンの吸着操作に伴って、ジルコニウム

、セリウムが溶出して吸着性能が低下するという問題があった。

[0019] 特許文献10には、ジルコニウムと鉄との水和酸化物などの無機イオン吸着体と有機高分子樹脂を含んでなる多孔性成形体からなる有害イオン吸着剤について記載されているが、微粉末を高分子担体中に固定するため、無機イオン吸着体の有効表面積が減少するので、十分な吸着性能が得られにくかった。また、低pH酸性領域での吸着操作に伴い、ジルコニウムやセリウムなどが溶出して繰り返し性能が低下するという問題があった。

[0020] 特許文献11には、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、セリウムを含有する含水酸化鉄粒子からなるリン、フッ素イオン吸着剤について記載されているが、リン、フッ素イオンの吸着性能は高いものの、低pH領域での吸着操作に伴って、ジルコニウムやセリウムが溶出するという問題があった。

[0021] 特許文献1：特開昭57-107287号公報

特許文献2：特開2002-86160号公報

特許文献3：特開平5-115777号公報

特許文献4：特開昭56-118734号公報

特許文献5：特開昭57-50543号公報

特許文献6：特開平10-296077号公報

特許文献7：特開2005-28312号公報

特許文献8：特開2005-288363号公報

特許文献9：特開2007-21436号公報

特許文献10：特開2007-14826号公報

特許文献11：特開2006-305551号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0022] 上記の実情を鑑み、本発明の目的は、上記の問題点を解決し、飲料水、排水、地下水中のリン、ヒ素、フッ素、セレンなどの有害イオンを環境基準値以下まで吸着除去でき、殊に、低濃度であっても効率よく、環境に大きな負荷を与えずに、経済的に吸着除去できる吸着剤を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0023] 前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。即ち、本発明は、ジルコニウム、セリウム、ハフニウム、ランタン、イットリウムから選ばれる１種以上を含有する含水酸化鉄粒子と、エチレンビニルアルコール共重合樹脂又はポリビニルアセタール樹脂の一種以上から選ばれる有機高分子樹脂との複合造粒物からなる吸着剤であって、該吸着剤の平均粒径が $0.3 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であって、細孔容積が $0.1 \sim 0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ であって、圧縮強度が $3 \sim 20 \text{ N}$ であり、前記含水酸化鉄粒子の平均一次粒子径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であってジルコニウム、セリウム、ハフニウム、ランタンおよびイットリウムの含有量の総計が $3.0 \sim 30 \text{ wt}\%$ であり、吸着剤中の前記有機高分子樹脂の含有量が $3.0 \sim 10 \text{ wt}\%$ であることを特徴とする水中の有害イオンを吸着する吸着剤である（本発明１）。
- [0024] また、本発明は、吸着剤のＢＥＴ比表面積が $30 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ である本発明１記載の吸着剤である（本発明２）。
- [0025] また、含水酸化鉄粒子が $\alpha\text{-FeO(OH)}$ 及び／又は $\gamma\text{-FeO(OH)}$ である本発明１、２記載の吸着剤である（本発明３）。
- [0026] また、本発明は、エチレンビニルアルコール共重合樹脂のエチレン組成が $25 \sim 35 \text{ mol}\%$ である本発明１～３のいずれかに記載の吸着剤である（本発明４）。
- [0027] また、本発明は、ポリビニルアセタール樹脂のビニルアルコール組成が $12 \sim 25 \text{ wt}\%$ 、平均重合度が $600 \sim 1000$ である本発明１～３のいずれかに記載の吸着剤である（本発明５）。
- [0028] また、本発明は、有害イオンが、フッ素、リン、ヒ素、セレンから選ばれる１種以上のイオンである本発明１～５のいずれかに記載の吸着剤である（本発明６）。
- [0029] また、本発明は、吸着剤のフッ素吸着容量が $10 \sim 30 \text{ mg}/\text{g}$ である本発明６に記載の吸着剤である（本発明７）。

発明の効果

- [0030] 本発明に係る吸着剤は、広い濃度範囲のフッ素、リン、ヒ素、セレン等からなる有害イオン等を吸着・捕捉できるので、飲料水、排水、地下水における処理剤・有害イオン吸着剤として好適である。
- [0031] また、本発明に係る吸着剤は、従来のジルコニウム系およびセリウム系吸着剤の欠点であった低pH領域での有害イオンの吸着に伴うジルコニウムおよびセリウムの溶出性が顕著に抑制されるようになり、カラムや固定層に充填して再生・繰り返し使用する場合には、寿命が延びて経済的である。
- [0032] さらに、本発明に係る吸着剤は、カラムや固定層に充填して再生・繰り返し使用する場合においても、形状保持性が高く水中で崩壊することがない。
- [0033] 本発明に係る吸着剤は無害な元素または化合物から構成されているので、該吸着剤自体を埋め立て処分した場合も、環境への負荷も小さい。

図面の簡単な説明

- [0034] [図1] リンの吸着等温線を示すグラフである。
- [図2] フッ素の吸着等温線を示すグラフである。
- [図3] セレンの吸着等温線を示すグラフである。
- [図4] ヒ素の吸着等温線を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

- [0035] 本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。本発明に係る吸着剤は、含水酸化鉄粒子と樹脂成分とから構成された組成物である。
- [0036] 本発明に係る吸着剤の平均粒径は0.3～3.0mmである。平均粒径が0.3mm未満の場合は、カラムなどに充填して使用する際に圧力損失が高くなり、装置の設計が困難となる。3.0mmを超える場合は、有害イオンとの接触効率が悪くなり、吸着剤の使用量の増加や有害イオン処理装置の能力低下に繋がり好ましくない。さらに、低pH領域で有害イオンを吸着する際に、含水酸化鉄粒子に含有されるジルコニウム、セリウム、ハフニウム、ランタン、イットリウムの元素が溶出しやすくなる。形状は特に制限されるものではないが、球状、円柱状、中空を有する円柱状、粒状などである。好ましい平均粒径は0.3～2.5mmである。

- [0037] なお、本発明に係る吸着剤は、造粒の核となるような第3成分を加えて、含水酸化鉄粒子と樹脂成分を核の周囲に複合化して形成することで吸着剤成分の使用量を低減することも可能である。
- [0038] 本発明に係る吸着剤の表面は、含水酸化鉄粒子と樹脂成分により形成されるが、形成された表面が完全に樹脂成分で覆われてしまうと、含水酸化鉄粒子の吸着機能が発現せず、また、樹脂成分が少なすぎると水中で吸着剤としての使用時に造粒品が崩壊して、含水酸化鉄粒子が放出されて回収が困難となる。また、処理後の水質に吸着剤が混入する可能性があり、本発明の目的を達成できない。
- [0039] 本発明に係る吸着剤の細孔容積は $0.1 \sim 0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。細孔容積が $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満の場合は、吸着剤内部への有害イオンを含む水溶液の浸透が十分でなく、結果的に有害イオンの吸着容量が小さくなってしまう。 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ を超える場合は、有害イオンの吸着容量は高いが、吸着剤の強度が低くなってしまうので、カラムなどに充填して再生・繰り返し使用すると、微粉化して充填層内が目詰まりしてしまう。好ましい細孔容積は $0.12 \sim 0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。
- [0040] 本発明に係る吸着剤の圧縮強度は $3 \sim 20 \text{ N}$ である。圧縮強度が 3 N 未満の場合は、カラムなどに充填して再生・繰り返し使用すると、微粉化又は崩壊して充填層内が目詰まりしてしまう。圧縮強度が 20 N を超える場合は、結果的に樹脂成分が過剰な状態となっているため、含水酸化鉄粒子による有害イオンの吸着を阻害され、吸着容量が極端に低下してしまう。より好ましくは $3 \sim 18 \text{ N}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 15 \text{ N}$ である。
- [0041] 本発明に係る吸着剤のBET比表面積値は $30 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。BET比表面積値が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、有害イオンと吸着剤の接触面積が小さくなるので好ましくない。 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合には、有害イオンの吸着には問題ないが、結着剤としての樹脂成分が過少な状態となっており、吸着剤の強度が不足して、カラムなどに充填して再生・繰り返し使用すると、微粉化して充填層内が目詰まりしたり、使用中に崩壊してしま

ったりするので好ましくない。より好ましくは $40 \sim 180 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0042] 本発明に係る吸着剤において、エチレンビニルアルコール共重合樹脂又はポリビニルアセタール樹脂の含有量は前記吸着剤に対して $3.0 \sim 10 \text{ wt} \%$ である。これらの樹脂含有量が $3.0 \text{ wt} \%$ 未満の場合は、有害イオンの吸着容量は高いが、樹脂による含水酸化鉄粒子間の結合強度が低くなってしまいうので、カラムなどに充填して再生・繰り返し使用すると、微粉化又は崩壊して充填層内が目詰まりしてしまう。 $10 \text{ wt} \%$ を超える場合は、吸着剤の強度は高いが、含水酸化鉄粒子表面を樹脂成分によって完全に覆ってしまうために、含水酸化鉄粒子による有害イオンの吸着を阻害し、吸着容量が極端に低下してしまう。さらに、含水酸化鉄粒子に含有されるジルコニウム、セリウム、ハフニウム、ランタン、イットリウムの元素が、低 pH 領域での有害イオン吸着時に溶出しやすくなる。より好ましくは $3.5 \sim 10 \text{ wt} \%$ 、さらに好ましくは $4.0 \sim 9.0 \text{ wt} \%$ である。

[0043] 本発明に係る吸着剤の炭素含有量は $2.0 \sim 9.0 \text{ wt} \%$ が好ましい。炭素量の大部分は樹脂中の炭素に起因したものであるため、 $2.0 \text{ wt} \%$ 未満の場合、樹脂による結着力が小さくなり、炭素量が $9.0 \text{ wt} \%$ を超えると含水酸化鉄粒子による吸着機能が低下する。より好ましい炭素含有量は $2.4 \sim 9.0 \text{ wt} \%$ 、さらに好ましくは $2.5 \sim 8.5 \text{ wt} \%$ である。

[0044] 本発明に係る吸着剤のフッ素吸着容量は $10 \sim 30 \text{ mg/g}$ が好ましい。フッ素の吸着容量が 10 mg/g 未満の場合には、有害イオンの吸着容量が小さいので好ましくない。また、フッ素吸着容量が 30 mg/g を超えるためには、ジルコニウム、セリウム、ハフニウム、ランタン、イットリウムなどの元素を多量に添加する必要があるが、これらの元素の原料単価が高いため、多量に使用することで、吸着剤の製造コストも高くなり、経済的でない。好ましくは $15 \sim 30 \text{ mg/g}$ である。

[0045] 次に、本発明に係る吸着剤を構成する含水酸化鉄粒子について述べる。

[0046] 本発明における含水酸化鉄粒子は、例えば、 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (ゲータイト)、 $\beta\text{-FeO(OH)}$ (アカゲナイト)、 $\gamma\text{-FeO(OH)}$ (レッ

ピドクロサイト)等であり、好ましくは $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (ゲータイト)、 $\gamma\text{-FeO(OH)}$ (レップドクロサイト)であり、より好ましくは $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (ゲータイト)である。

[0047] 本発明における含水酸化鉄粒子の炭素含有量は0.1~1.5wt%が好ましい。0.1wt%未満の場合には、有害イオンの吸着が十分とはいえない。1.5wt%を超える場合には、量産時の効率(生産性)が悪くなる点と、使用時に若干炭酸ガスが発生するために好ましくはない。含水酸化鉄粒子の炭素含有量はより好ましくは0.1~1.2wt%であり、さらにより好ましくは0.2~1.0wt%である。

[0048] 本発明における含水酸化鉄粒子の粒子形状は針状、紡錘状、粒状、板状等特に限定されるものではない。また、吸着剤の色相は概ね黄色から黄褐色である。

[0049] 本発明における含水酸化鉄粒子の平均一次粒子径(長軸径)は0.01~0.5 μm である。平均一次粒子径が0.5 μm を超える場合は、含水酸化鉄粒子の表面積が小さくなり、有害イオンとの接触効率が低下するので好ましくない。0.01 μm 未満の場合には、有害イオンの吸着には問題ないが、吸着剤としての適切な強度を得るために、有機高分子樹脂の添加量を増やす必要があり、それに伴って有害イオン吸着時に含水酸化鉄粒子に含有されるジルコニウム、セリウム、ハフニウム、ランタン、イットリウムの元素が溶出しやすくなる。好ましくは0.02~0.4 μm 、さらに好ましくは0.03~0.3 μm である。

[0050] 本発明における含水酸化鉄粒子のBET比表面積値は40~300 m^2/g が好ましく、より好ましくは50~300 m^2/g である、さらに好ましくは80~250 m^2/g である。BET比表面積値が40 m^2/g 未満の場合には、有害イオンと含水酸化鉄粒子の接触面積が小さくなるので好ましくない。300 m^2/g を超える場合には、有害イオンの吸着には問題ないが、工業的に生産するには困難であり、凝集が激しいなど取扱いにおいても困難である。

- [0051] 本発明における含水酸化鉄粒子は、ジルコニウム、セリウム、ハフニウム、ランタン、イットリウムから選ばれる１種以上の元素を含水酸化鉄粒子に対して３．０～３０ｗｔ％含有する。好ましくは３．０～２８ｗｔ％、より好ましくは５．０～２５ｗｔ％である。これらの元素を含水酸化鉄に含有させることによって有害イオンの吸着能が著しく向上する。ジルコニウム、セリウム、ハフニウム、ランタン、イットリウムの含有量が３．０ｗｔ％未満の場合は、これらの元素を含有させた効果が見られない。また、３０ｗｔ％を超える含有量にした場合、含有量を増やした効果が現れず、コスト高に繋がり好ましくない。
- [0052] 次に、本発明における含水酸化鉄粒子の製造法について述べる。
- [0053] 本発明における含水酸化鉄粒子は、鉄原料と少なくとも炭酸アルカリを含むアルカリ原料とを混合し、反応溶液のｐＨを６．０～１０．０に制御して酸化反応を行って得ることができる。
- [0054] 本発明における含水酸化鉄粒子の鉄原料としては、硫酸第一鉄水溶液、塩化第一鉄水溶液等を使用することができる。
- [0055] アルカリ原料は、炭酸アルカリ水溶液としては炭酸ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液、炭酸アンモニウム水溶液等であり、水酸化アルカリ水溶液として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を使用することができる。
- [0056] 炭酸アルカリ水溶液、又は炭酸アルカリと水酸化アルカリとの混合水溶液の使用量は、第一鉄塩水溶液中の全Ｆｅに対する当量比として１．３～３．５、好ましくは１．５～２．５である。１．３未満の場合には、マグネタイト（フェライト）が混在することがあり、３．５を越えるとコスト高の傾向となり工業的に好ましくない。なお、マグネタイト（フェライト）が混在すると吸着性能が低下して好ましくない。
- [0057] 反応時のｐＨは６．０～１０．０が好ましい。ｐＨが６．０未満の場合には、含水酸化鉄に含まれる炭素量が０．１ｗｔ％以下となり、有害イオンの吸着能が低下し、吸着剤として好ましくない。ｐＨ１０．０を越える場合は、炭素量は０．１ｗｔ％以上となる場合も有るが、有害イオンの吸着能が低

く、含水酸化鉄粒子として好ましくない。

[0058] 反応温度は、通常、含水酸化鉄粒子が生成する 80℃以下の温度で行えば良い。80℃を超える場合には、 Fe^{2+} を含有するマグネタイト粒子が混在して好ましくない。なお、前述のようにマグネタイト（フェライト）が混在すると吸着性能が低下して好ましくない。

[0059] 酸化反応の前に窒素吹き込みによる脱炭酸反応を伴う熟成を行い、炭素含有量を調整してもよい。

[0060] 前記含水酸化鉄粒子の生成反応における酸化手段は、酸素含有ガス（例えば空気）を液中に通気することにより行う。

[0061] 本発明におけるジルコニウムを含有する含水酸化鉄粒子を製造する際は、前記反応において、ジルコニウム原料を添加して混合、熟成すればよい。ジルコニウム原料としては、硫酸ジルコニウムなどの 4 価のジルコニウム塩である。

[0062] 本発明におけるハフニウムを含有する含水酸化鉄粒子を製造する際は、前記反応において、ハフニウム原料を添加して混合、熟成すればよい。ハフニウム原料としては、硫酸ハフニウムなどの 4 価のハフニウム塩である。また、ハフニウムは硫酸ジルコニウムなどのジルコニウム塩に不純物として含まれていることもある。

[0063] 本発明におけるセリウムを含有する含水酸化鉄粒子を製造する際は、前記反応において、セリウム原料を添加して混合、熟成すればよい。セリウム原料としては、硫酸第二セリウムなどの 4 価のセリウム塩である。

[0064] 本発明におけるランタンを含有する含水酸化鉄粒子を製造する際は、前記反応において、ランタン原料を添加して混合、熟成すればよい。ランタン原料としては、硫酸ランタンなどの 3 価のランタン塩である。

[0065] 本発明におけるイットリウムを含有する含水酸化鉄粒子を製造する際は、前記反応において、イットリウム原料を添加して混合、熟成すればよい。イットリウム原料としては、硫酸イットリウムなどの 3 価のイットリウム塩である。

- [0066] 次に、本発明に係る吸着剤を構成する樹脂成分について述べる。
- [0067] 本発明に係る吸着剤の樹脂成分は、エチレンビニルアルコール共重合樹脂又はポリビニルアセタール樹脂を使用することができる。これらの樹脂は、適度の親水性を有しながら、耐水性及び耐薬品性（耐酸性、耐アルカリ性）を兼ね備えたものである。さらに、本発明における含水酸化鉄粒子との相性が優れており、少量の添加量で吸着剤の必要強度が得られ、含水酸化鉄粒子が有する有害イオンの吸着特性を十分に発揮させることができる。その他の樹脂を使用して吸着剤を調製すると、必要強度を得るために樹脂の添加量が増えて有害イオンの吸着性能が顕著に低下したり、ジルコニウム、セリウム、ハフニウム、ランタン、イットリウムの元素が溶解しやすくする。あるいは、有害イオンの吸着性能は問題ないものの耐水性や耐薬品性に劣るものしか得られない。
- [0068] 本発明に係る吸着剤のエチレンビニルアルコール共重合樹脂のエチレン組成は25～35mol%であることが望ましい。エチレン組成が25mol%未満の場合は耐水性が低下し、35mol%を超える場合は親水性の低下に伴い必要強度を得るための樹脂添加量が増えてしまう。
- [0069] 本発明に係る吸着剤のポリビニルアセタール樹脂のビニルアルコール組成は12～25wt%であることが望ましい。ビニルアルコール組成が12wt%未満の場合は耐水性が低下し、25wt%を超える場合は親水性の低下に伴い必要強度を得るための樹脂添加量が増えてしまう。ポリビニルアセタール樹脂のビニルアルコール組成は15～25wt%がより好ましい。
- [0070] 本発明に係る吸着剤のポリビニルアセタール樹脂の平均重合度は600～1000であることが望ましい。平均重合度が600未満の場合は耐水性が悪くなり、1000を超える場合は、アルコールなどの溶媒で溶解した際の溶液粘度が高くなってしまい、含水酸化鉄粒子との混合・複合化時の均一性が悪くなり、吸着剤の強度が低下する傾向がある。
- [0071] なお、本発明の効果を損なわない限りにおいて、上記のエチレンビニルアルコール共重合樹脂およびポリビニルアセタール樹脂は、他の共重合成分を

有していてもよい。また、これらの樹脂に他の樹脂を配合した混合物であってもよい。さらに、これらの樹脂は一部架橋された構造であってもよい。

[0072] 次に、本発明に係る吸着剤の製造法について述べる。

[0073] 含水酸化鉄粒子と樹脂成分との混合・複合化は、含水酸化鉄粒子 100 重量部に対して、エチレンビニルアルコール共重合樹脂又はポリビニルアセタール樹脂を含む溶液を樹脂固形分換算で 3.0 重量部～12.0 重量部加え、混合、混練及び造粒をワンプロセスで行うか、混合、混練プロセスと、押し出しなどによる造粒を別プロセスで行うことができる。樹脂溶液の溶媒としては、水／アルコール混合液あるいはアルコールが好ましい。樹脂溶液の濃度としては 5～30 wt % が好ましい。必要に応じて、界面活性剤などの添加剤を加えてもよい。該樹脂含有量が 3.3 重量部未満の場合は、有害イオンの吸着容量は高いが、樹脂による含水酸化鉄粒子間の結合強度が低くなってしまうので、カラムなどに充填して再生・繰り返し使用すると、微粉化又は崩壊して充填層内が目詰まりしてしまう。16.5 重量部を超える場合は、吸着剤の強度は高いが、含水酸化鉄粒子表面を樹脂成分によって完全に覆ってしまうために、含水酸化鉄粒子による有害イオンの吸着を阻害し、吸着容量が極端に低下してしまう。

[0074] 混合、混練及び造粒をワンプロセスで行う乾式装置としては、攪拌混合造粒機、流動層造粒機などがある。また、含水酸化鉄粒子と樹脂成分をスラリー化して、湿式の噴霧造粒機や真空凍結造粒機を使用することも可能である。混合及び混練を行う装置としては、リボンミキサー、ニーダ、パグミル、サンドミル、ヘンシシエルミキサーなどの固定容器型、コンクリートミキサーなどの回転容器型、ロールミルなどのロール型混練機を用いることができる。造粒プロセスを行う装置としては、転動造粒機、押出し造粒機、破碎造粒機、ロールプレス圧縮造粒機、タブレッティング圧縮造粒機などが挙げられる。

[0075] 含水酸化鉄粒子と樹脂成分と混合・複合化した吸着剤は、続いて乾燥処理を行い、吸着剤中の水又は／及びアルコール溶媒を十分に取り除く。乾燥温

度は40～120℃、好ましくは60～100℃、さらに好ましくは60～90℃である。40℃未満の場合は、乾燥に長時間要するので効率的でない。120℃を超える場合は、吸着剤の吸着性能が低下してしまうので好ましくない。

[0076] なお、本発明に係る吸着剤は、造粒の核となるような第3成分を加えて、含水酸化鉄粒子と樹脂成分を核の周囲に複合化して形成することでこれらの使用量を低減することも可能である。第3成分としては0.1～2mm程度の所望のサイズのセラミックビーズや樹脂製のビーズまたは円柱などのその他の形状のものをを用いることができる。その複合化の方法は、含水酸化鉄粒子と樹脂成分の総量が100重量部に対して、第3成分を50～2000重量部添加し、攪拌混合造粒機などの装置を用いて高速混合、分散及び造粒をワンプロセスで行うとよい。

[0077] 次に、本発明に係る吸着剤を用いた水中の有害イオン（フッ素、リン、ヒ素、セレンの1種以上を含有するイオン）の処理方法について述べる。

[0078] 本発明に係る吸着剤では、フッ素、リン、ヒ素、セレンの有害なイオンを吸着することができる。

[0079] 本発明における有害イオン処理工程は、主に溶存している有害イオンの固定化・分離処理である。以下、本発明における有害イオンの処理工程について説明する。

[0080] 本発明において、有害イオンを含む被処理水と吸着剤を接触させる方法は、特に制限はないが、吸着剤である顆粒物や造粒物などの組成物が充填されたカラムや濾過槽に被処理水を流通させる方法、吸着剤成型品である中空の円柱状（ハニカムなど）成型物に被処理水を流通する方法などがある。

[0081] 吸着剤を接触させる際の水溶液の温度は、特に制限はなく、通常使用される温度範囲の5～80℃で、好ましくは10～50℃である。

[0082] 吸着剤を接触させる際の水溶液のpHは、対象となるイオンによって異なり、フッ素、セレンについてはpH3.0～6.0であり、リン、ヒ素についてはpH3.0～9.0とするのが好ましい。

[0083] また、本発明に係る吸着剤は、有害イオンを吸着処理した後、通常の処理方法、例えば、吸着剤カラムに水酸化ナトリウムなどの強アルカリ水溶液を通水して有害イオンを脱離・回収させ、続いて塩酸などの酸を用いて吸着剤を中和・活性化させるなどの処理により、脱離および再生させ、繰り返し使用することができる。

[0084] <作用>

本発明において重要な点は、本発明に係る吸着剤は、フッ素、リン、ヒ素、セレンを含む有害なイオンを低濃度から高濃度まで広範囲にわたって吸着でき、さらに低pH領域で有害イオンを吸着する操作を繰り返しても、吸着剤の強度を保持しながら、ジルコニウム、セリウム、ハフニウム、ランタン、イットリウムや鉄などの構成元素が容易に溶出することなく、有害イオンの吸着性能を維持できるという事実である。

[0085] 本発明に係る吸着剤が有害イオンに対して、高い吸着能を有する理由は未だ十分に明らかではないが、本発明に係る吸着剤は、出発原料として炭酸系のアルカリ原料を用いるとともに、含水酸化鉄粒子の反応時にpHを制御して得られているので、炭酸イオン由来の炭素が存在する表面状態となり、これが有害イオンの吸着サイトとして関与しているのではないかと考えている。また、本発明では、含水酸化鉄粒子の反応時にジルコニウム、セリウム、ハフニウム、ランタン、イットリウムの塩を添加させることによって、微視的に解析すると、含水酸化鉄とジルコニウム、セリウム、ハフニウム、ランタン、イットリウムの含水酸化物とが均一に複合化された複合粒子状態となっているため、両者の持つイオン吸着性能の相乗効果が得られるものと考えている。

[0086] 一般的には、ジルコニウム、ハフニウム、セリウムなどの含水酸化物は、フッ素などの有害イオンの吸着性能は非常に高いが、低pH領域で吸着させると、そのジルコニウムなどの元素が溶解してしまい、再生・繰り返し使用に伴い、吸着性能が劣化するという欠点があると言われている。しがしなから、本発明の吸着剤は、含水酸化鉄とジルコニウム、セリウム、ハフニウム

、ランタン、イットリウムの含水酸化物とが均一に複合化された粒子状態となっているため、含水酸化鉄粒子表面の水酸基によるpH緩衝効果によりジルコニウム、セリウム、ハフニウム、ランタン、イットリウムの溶出が抑制され、有害イオンの繰り返し吸着性が維持できると考えている。

[0087] また、本発明に係る吸着剤に含有されるエチレンビニルアルコール共重合樹脂又はポリビニルアセタール樹脂は、含水酸化鉄粒子の結着剤として吸着剤の強度を上げる役割を担っているが、その他に有害イオン水溶液と含水酸化鉄粒子との接触効率を上げるための吸着剤内部の細孔形成や、含水酸化鉄粒子からのジルコニウム、セリウム、ハフニウム、ランタン、イットリウムの溶出抑制にも大きく寄与していると考えている。これらの細孔形成やジルコニウムなどの溶出抑制には、樹脂の種類と添加量の選定が非常に重要である。すなわち、樹脂量が少なくても多くても、ジルコニウムなどの溶出量は低く抑えられず、適度な細孔容積も得られない。今回、エチレンビニルアルコール共重合樹脂又はポリビニルアセタール樹脂を用いることによって始めて、十分な強度を保ちながら、有害イオン水溶液の浸透に支障のない細孔容積量が形成でき、ジルコニウムなどの溶出量も極限までに抑えられる吸着剤の粉体特性を確立できたのである。

[0088] 本発明に係る吸着剤は、フッ素、リン、ヒ素及びセレンを含有するイオンに対して高い吸着能を有するとともに、イオンの吸着選択性を有しているので、他のアニオンなどの共存イオンを含有する場合であっても、高い吸着能を維持することができる。

本発明に係る吸着剤は、酸性領域から中性領域で有害イオンを吸着し、吸着後のフッ素、リン、ヒ素及びセレンを含有するイオンは、アルカリ領域にすることで容易に脱離・回収できるため、吸着剤として容易かつ経済的に再利用することが可能である。

実施例

[0089] 本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。

[0090] 本発明における含水酸化鉄粒子粉末の結晶相の同定は、「X線回折装置R

INT2500（理学電機（株）製）」（管球：Cu、管電圧：40kV、管電流：300mA、ゴニオメーター：広角ゴニオメーター、サンプリング幅：0.010°、走査速度：4.00°/min、発散スリット：1/2°、散乱スリット：1/2°、受光スリット：0.15mm）を使用して行った。

[0091] 本発明における含水酸化鉄粒子の粒子形状及び平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、吸着剤の平均粒径は、「レーザー回折式湿式粒度分布計（（株）堀場製作所製）」を用いて測定した。

[0092] 本発明における含水酸化鉄粒子及び吸着剤のBET比表面積値はBET法により測定した値で示した。

[0093] 本発明における含水酸化鉄粒子の鉄、ジルコニウム、セリウム、ハフニウム、ランタン、イットリウムの金属元素含有量の分析は、該粒子粉末を塩酸などで溶解し、「プラズマ発光分光分析装置（ICP）SPS4000（セイコー電子工業（株）製）」で測定して求めた。

[0094] 本発明における含水酸化鉄粒子粉末及び吸着剤の炭素含有量（重量%）は、「カーボン・サルファーアナライザー：EMIA-2200（（株）堀場製作所製）」により測定した。

[0095] 本発明に係る吸着剤の細孔容積は、「細孔分布測定装置トライスター3000（（株）島津製作所製）」を用いて測定した。

[0096] 本発明に係る吸着剤の圧縮強度は、「デジタルフォースゲージZP-500N（（株）イマダ製）」を用いて測定した。

[0097] ジルコニウム含有含水酸化鉄粒子の製造：粉末1

毎分650lの割合で窒素ガスを流すことによって非酸化性雰囲気に保持された900l反応容器中に、1.6mol/lの Na_2CO_3 水溶液620lを投入した後、 Fe^{2+} 370molの硫酸第一鉄と Zr^{4+} 83molの硫酸ジルコニウムを溶解させた混合溶液280l（ $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{FeSO}_4$ ；モル比0.37、 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ ；モル比0.083、 Zr/Fe 22.5mol%）を添加・混合し、温度40℃においてpH8.5のF

FeCO_3 と $\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$ を含む懸濁液を生成した。

[0098] 上記懸濁液中に、引き続き、毎分650 lの割合で窒素ガスを流しながら、温度40℃で60分間保持して熟成した後、毎分900 lの空気を当該懸濁液中に3時間通気して黄褐色沈澱粒子を生成させた。黄褐色沈澱粒子は、pH調整、濾別、水洗、乾燥、粉碎した。

[0099] 得られた黄褐色粒子粉末は、平均一次粒子径が0.12 μm 、BET比表面積が226 m^2/g の紡錘状を呈した粒子からなり、鉄の含有量(T-Fe)が41.2 wt%、ジルコニウムの含有量14.8 wt%、炭素量(T-C)が0.48 wt%であった。X線回折の結果、ゲータイト($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$)のみのピークが検出された。

[0100] 粉末2～11：

含水酸化鉄粒子の生成反応におけるアルカリ水溶液の種類、濃度及び使用量、第一鉄塩水溶液の濃度及び使用量、鉄置換原料の種類、濃度、使用量などを種々変化させた以外は、粉末1と同様にして含水酸化鉄粒子を生成した。

[0101] このとき得られた含水酸化鉄粒子の諸特性を表1に示す。

[0102]

[表1]

吸着剤粉末の特性											
	X線回折による 同定	電子顕微鏡による 粒子形状	BET 比表面積 (m^2/g)	T-Fe量 (wt%)	T-Ce量 (wt%)	T-Zr量 (wt%)	T-La量 (wt%)	T-Y量 (wt%)	T-Hf量 (wt%)	T-O量 (wt%)	平均 粒径 (μm)
粉末 1	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	紡錘状,不定形状	226	41.2	—	14.8	—	—	0.5	0.48	0.12
粉末 2	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	紡錘状	216	48.9	6.3	—	—	0.01	—	0.61	0.21
粉末 3	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	紡錘状	189	47.3	—	—	7.5	—	—	0.53	0.28
粉末 4	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	紡錘状	193	48.2	—	—	—	5.8	—	0.55	0.30
粉末 5	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	紡錘状	185	47.9	—	—	—	—	6.4	0.62	0.32
粉末 6	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	紡錘状,不定形状	220	31.5	—	25.9	—	—	—	1.00	0.08
粉末 7	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	紡錘状	202	54.5	—	4.0	—	—	—	0.23	0.10
粉末 8	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	紡錘状,不定形状	190	46.0	17.0	—	—	—	—	0.73	0.10
粉末 9	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	針状	28	41.5	5.6	—	—	—	—	0.10	0.80
粉末 10	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	紡錘状	153	57.2	—	2.3	—	—	—	0.75	0.18
粉末 11	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	紡錘状	160	58.9	—	—	—	—	—	0.24	0.12

[0103] 実施例 1 : 吸着剤の製造

容量 10 l の混練機「ニーダ (KDH-10 ; (株) ダルトン製)」に含水酸化鉄粒子粉末 1 を 2.0 kg 投入し、攪拌しながら 15 wt % エチレンビニルアルコール共重合樹脂溶液 (ソアノール 16 DX ; 日本合成化学 (株

）製、溶媒；水／アルコール＝５０／５０重量比）８５０ｇ及び水／アルコール（５０／５０重量比）１００ｇを徐々に添加し、１０分間混練した。得られた混練物を押出し造粒機「ファインディスクペレッター（ＰＶ－５型；（株）ダルトン製）」を用いて、スクリーン０．７ｍｍ、回転数６５ｒｐｍの条件で押出し造粒し、さらに整粒機「マルメライザー（ＱＪ－２３０型；（株）ダルトン製）」で整粒を行った。この造粒物を８０℃で乾燥し、篩により分級して５００～７１０μｍの粒径をもつ吸着剤を製造した。得られた吸着剤の粉体特性は、平均粒径が０．６２ｍｍ、炭素量が５．１％、細孔容積が０．３２ｃｍ^３／ｇ、圧縮強度が１１．１Ｎであった。

[0104] 実施例２～９、比較例１～１１：

含水酸化鉄粒子の種類、樹脂成分の種類、含水酸化鉄粒子と樹脂成分、アルコール及び水との比率、混合装置を種々変化させた以外は、実施例１と同様にして吸着剤を製造した。

[0105] なお、ポリビニルアルコールとして、一級試薬（ $n = 1500 \sim 1800$ 、和光純薬工業（株）製）の５％水溶液を用いた。

[0106] このときの製造条件を表２に、得られた吸着剤の諸特性を表３に示す。

[0107]

[表2]

	用いた 含水酸化 鉄原料	樹脂成分				ポリビニルアセタール樹 脂の平均重合度	含水酸化鉄 原料／樹脂成分 ノアルコール及び 水 (重量比)	複合化に使用した装置
		エチレンビニルアルコール共 重合樹脂またはポリビニルア セタール樹脂	エチレンビニルアルコー ル共重合樹脂中のエチ レン組成 [mol%]	ポリビニルアセタール樹 脂中のビニルアルコール 組成 [wt%]				
実施例 1	粉末 1	エチレンビニルアルコール	29	—	—	100/6.4/41.1	ディスクペレッタ、マルメライザー	
実施例 2	粉末 2	エチレンビニルアルコール	29	—	—	100/5.6/52.5	ディスクペレッタ、マルメライザー	
実施例 3	粉末 2	ポリビニルアセタール	—	19	830	100/4.3/53.6	ニューグラマシン	
実施例 4	粉末 3	ポリビニルアセタール	—	19	830	100/6.4/53.6	ヘンシエルミキサー	
実施例 5	粉末 4	エチレンビニルアルコール	29	—	—	100/5.6/52.5	ディスクペレッタ、マルメライザー	
実施例 6	粉末 5	ポリビニルアセタール	—	19	830	100/7.5/53.6	ディスクペレッタ、マルメライザー	
実施例 7	粉末 6	エチレンビニルアルコール	29	—	—	100/6.4/41.1	ディスクペレッタ、マルメライザー	
実施例 8	粉末 7	ポリビニルアセタール	—	12	800	100/9.5/53.6	ディスクペレッタ、マルメライザー	
実施例 9	粉末 8	エチレンビニルアルコール	29	—	—	100/6.4/41.1	ディスクペレッタ、マルメライザー	
比較例 1	粉末 1	エチレンビニルアルコール	29	—	—	100/2.3/52.7	ディスクペレッタ、マルメライザー	
比較例 2	粉末 1	エチレンビニルアルコール	29	—	—	100/13.3/43.2	ディスクペレッタ、マルメライザー	
比較例 3	粉末 2	ポリビニルアセタール	—	19	830	100/6.4/41.1	ディスクペレッタ、マルメライザー	
比較例 4	粉末 9	ポリビニルアセタール	—	19	830	100/6.4/53.6	ディスクペレッタ、マルメライザー	
比較例 5	粉末 1	ポリビニルアルコール	—	—	—	100/5.6/42.5	ディスクペレッタ、マルメライザー	
比較例 6	粉末 2	ポリビニルアセタール	—	17	2400	100/4.3/53.6	ディスクペレッタ、マルメライザー	
比較例 7	粉末 2	エチレンビニルアルコール	44	—	—	100/5.6/52.5	ディスクペレッタ、マルメライザー	
比較例 8	粉末 10	ポリビニルアセタール	—	12	800	100/9.5/53.6	ディスクペレッタ、マルメライザー	
比較例 9	粉末 11	ポリビニルアセタール	—	19	830	100/6.4/53.6	ヘンシエルミキサー	
比較例 10	粉末 1	—	—	—	—	—	—	
比較例 11	粉末 6	—	—	—	—	—	—	

[0108]

[表3]

	吸着剤の粉体特性						
	形状	平均 粒径 (mm)	細孔 容積 (cm^3/g)	BET 比表面積 (m^2/g)	圧縮 強度 (N)	T-C量 (wt%)	樹脂 含有量 (wt%)
実施例 1	円柱状～粒状	0.62	0.32	139	11.1	5.1	6.0
実施例 2	円柱状～粒状	0.63	0.38	130	6.7	4.7	5.3
実施例 3	球状	0.61	0.43	134	3.3	3.4	4.1
実施例 4	球状～粒状	0.64	0.31	122	5.1	4.4	6.0
実施例 5	円柱状～粒状	0.65	0.29	125	5.5	4.5	5.3
実施例 6	円柱状～粒状	0.62	0.33	120	5.1	5.2	7.0
実施例 7	円柱状～粒状	0.62	0.33	135	10.8	5.6	6.0
実施例 8	円柱状	0.63	0.15	53	18.0	5.9	8.7
実施例 9	円柱状～粒状	0.62	0.33	132	12.0	5.4	6.0
比較例 1	円柱状～粒状	0.61	0.37	192	1.8	2.2	2.2
比較例 2	円柱状	0.61	0.08	18	28.3	9.5	11.7
比較例 3	円柱状～粒状	3.1	0.3	137	6.3	4.6	6.0
比較例 4	円柱状～粒状	0.63	0.21	20	5.8	4.0	6.0
比較例 5	円柱状～粒状	0.62	0.15	95	23.5	3.6	5.3
比較例 6	円柱状	0.61	0.35	141	2.7	3.3	4.1
比較例 7	円柱状～粒状	0.62	0.36	140	2.9	4.7	5.3
比較例 8	円柱状	0.63	0.14	48	19.3	6.4	8.7
比較例 9	球状～粒状	—	0.41	140	4.8	4.1	6.0
比較例 10	粉末	—	0.42	226	—	0.48	—
比較例 11	粉末	—	0.41	220	—	0.02	—

[0109] <リン吸着試験>

使用例 1

予めイオン交換水に硫酸をごく微量添加した溶液を調製して、その中にリン酸二水素カリウム (KH_2PO_4 ; 米山薬品工業製試薬特級) を添加して、初期濃度として $\text{P} = 21.6 \text{ mg/L}$ 、 $\text{pH} 3.5$ のリンを含有した吸着試験溶液を調製した。容量 250 ml 樹脂製ボトルに吸着試験溶液 100 ml を注ぎ、実施例 1 で得た吸着剤を 0.2 g (2 g/L) 添加して、水平振とう機を用いて 10 時間振とうした。その後、No. 5C のろ紙を用いて固液

分離し、液中のリン濃度を「プラズマ発光分光分析装置（ICP）SPS 4000（セイコー電子工業）製」を用いて測定した。

[0110] その結果、リンの濃度は0.1 mg/L以下となった。また吸着試験後の溶液の色は無色透明であり、固液分離液中に吸着剤に由来するZr元素の溶出は見られなかった。

[0111] 使用例4、7、14 比較使用例5、6、11：

吸着試験溶液のpH、吸着剤の種類、溶液中に含有するリン濃度以外は、前記使用例1と同様にしてリン吸着試験を実施して結果を表に示す。また比較使用例5、6では固液分離液中に吸着剤に由来するCe、Zr元素の溶出が見られ、比較使用例6、11では処理液の黄濁が確認された。

[0112] <フッ素吸着試験>

使用例2：

予めイオン交換水に硫酸をごく微量添加した溶液を調製して、その中にフッ化ナトリウム（NaF；キシダ化学製試薬特級）を添加して、初期濃度としてF=18.3 mg/L、pH3.3のフッ素を含有した吸着試験溶液を調製した。容量250ml樹脂製ボトルに吸着試験溶液100mlを注ぎ、実施例1で得た吸着剤を0.2 g（2 g/L）添加して、水平振とう機を用いて10時間振とうした。その後、No.5Cのろ紙を用いて固液分離し、液中のフッ素濃度を「イオンクロマト（IC）ICA-2000（東亜ディーケーケー（株）製）」を用いて測定した。

[0113] その結果、フッ素の濃度は0.1 mg/L以下となった。また吸着試験後の溶液の色は無色透明であり、固液分離液中には吸着剤に由来するZr元素の溶出は見られなかった。

[0114] 使用例3、6、12、13 比較使用例1～3、8～10、12：

吸着試験溶液のpH、吸着剤の種類、溶液中に含有するフッ素濃度以外は、前記使用例2と同様にしてフッ素吸着試験を実施して結果を表4に示す。使用例3、6、12、13及び比較使用例2、3、9、10では吸着試験後の溶液の色は無色透明であったが、比較使用例2、3、9、10は十分な吸

着量が得られなかった。また、比較使用例 2、3 では、固液分離液中には吸着剤に由来する Zr 、 Ce 元素の溶出が見られた。さらに比較使用例 1、8、12 では十分な吸着量が得られたものの、処理液は黄濁した。

[0115] <セレン吸着試験>

使用例 5 :

予めイオン交換水に硫酸をごく微量添加した溶液を調製して、その中に亜セレン酸ナトリウム (Na_2SeO_3 ; 和光純薬工業製試薬特級) を添加して、初期濃度として $Se = 20.1 \text{ mg/L}$ 、 $pH 3.8$ のセレンを含有した吸着試験溶液を調製した。容量 250 ml 樹脂製ボトルに吸着試験溶液 100 ml を注ぎ、実施例 4 で得た吸着剤を 0.2 g (2 g/L) 添加して、水平振とう機を用いて 10 時間振とうした。その後、 $No. 5C$ のろ紙を用いて固液分離し、液中のセレン濃度を ICP にて測定した。

[0116] その結果、セレンの濃度は 0.01 mg/L 以下となった。また吸着試験後の溶液の色は無色透明であり、固液分離液中には吸着剤に由来する La 元素の溶出は確認されなかった。

[0117] 使用例 8、9 比較使用例 4 :

吸着試験溶液の pH 、吸着剤の種類、溶液中に含有するセレン濃度以外は、前記使用例 5 と同様にしてセレン吸着試験を実施して結果を表 4 に示す。使用例 8、9 及び比較使用例 4 のいずれの吸着試験後の溶液の色も無色透明であったが、比較使用例 4 では十分な吸着量が得られず、固液分離液中には吸着剤に由来する Zr 元素の溶出が見られた。

[0118] <ヒ素吸着試験>

使用例 10 :

予めイオン交換水に硫酸をごく微量添加した溶液を調製して、その中に亜ヒ酸ナトリウム ($NaAsO_2$; 和光純薬製試薬特級) を添加して、初期濃度として $As = 10.5 \text{ mg/L}$ 、 $pH 6.5$ のヒ素を含有した吸着試験溶液を調製した。容量 250 ml 樹脂製ボトルに吸着試験溶液 100 ml を注ぎ、実施例 3 で得た吸着剤を 0.3 g (3 g/L) 添加して、水平振とう機を

用いて10時間振とうした。その後、No. 5Cのろ紙を用いて固液分離し、液中のヒ素濃度をICPにて測定した。

[0119] その結果、ヒ素の濃度は0.01mg/L以下となった。また吸着試験後の溶液の色は無色透明であり、固液分離液中には吸着剤に由来するCe元素の溶出は確認されなかった。

[0120] 使用例11、比較使用例7：

吸着試験溶液のpH、吸着剤の種類、溶液中に含有するヒ素濃度以外は、前記使用例10と同様にしてヒ素吸着試験を実施して結果を表4に示す。また使用例11の吸着試験後の溶液の色は無色透明であったが、比較使用例7では黄濁した。

[0121] <リン及びフッ素吸着試験>

使用例15：

予めイオン交換水に硫酸をごく微量添加した溶液を調製して、その中にリン酸二水素カリウム(KH_2PO_4 ；米山薬品工業製試薬特級)及びフッ化ナトリウム(NaF ；キシダ化学製試薬特級)を添加して、初期濃度として $\text{P}=18.5\text{mg/L}$ 、 $\text{F}=12.3\text{mg/L}$ 、 $\text{pH}3.3$ のリン及びフッ素を含有した吸着試験溶液を調製した。容量250ml樹脂製ボトルに吸着試験溶液100mlを注ぎ、実施例1で得た吸着剤を0.2g(2g/L)添加して、水平振とう機を用いて10時間振とうした。その後、No. 5Cのろ紙を用いて固液分離し、液中のリン及びフッ素濃度をそれぞれ「プラズマ発光分光分析装置(ICP)SPS4000(セイコー電子工業)製」、「イオンクロマト(IC)ICA-2000(東亜ディーケーケー(株)製)」を用いて測定した。

[0122] その結果、リン及びフッ素の濃度はそれぞれ0.1mg/L以下、0.3mg/Lとなった。また吸着試験後の溶液の色は無色透明であり、固液分離液中に吸着剤に由来するZr元素の溶出は見られなかった。

[0123]

[表4]

使用例	吸着剤	吸着剤 添加量 (g/L)	吸着試験 溶液の pH	初期 P濃度 (mg/L)	初期 F濃度 (mg/L)	初期 Se濃度 (mg/L)	初期 As濃度 (mg/L)	処理 時間 (分)	処理後 P濃度 (mg/L)	処理後 F濃度 (mg/L)	処理後 Se濃度 (mg/L)	処理後 As濃度 (mg/L)	試験後の 溶液色	固液分離液中 溶出量 (mg/L)
使用例 1	実施例 1	2.0	3.5	21.6	-	-	-	600	<0.1	-	-	-	無色	Zr <0.01
使用例 2	実施例 1	2.0	3.3	-	18.3	-	-	600	-	<0.1	-	-	無色	Zr <0.01
使用例 3	実施例 2	2.0	3.4	-	15.0	-	-	600	-	0.3	-	-	無色	Ce <0.01
使用例 4	実施例 3	2.0	3.5	21.6	-	-	-	600	<0.1	-	-	-	無色	Ce <0.01
使用例 5	実施例 4	2.0	3.8	-	-	20.1	-	600	-	-	<0.01	-	無色	La <0.01
使用例 6	実施例 5	3.0	3.5	-	12.3	-	-	600	-	0.2	-	-	無色	Y <0.01
使用例 7	実施例 6	2.0	3.6	18.5	-	-	-	600	<0.1	-	-	-	無色	Hf <0.01
使用例 8	実施例 1	2.0	3.4	-	-	50.4	-	600	-	-	<0.01	-	無色	Zr <0.01
使用例 9	実施例 2	2.0	3.3	-	-	30.1	-	600	-	-	<0.01	-	無色	Ce <0.01
使用例 10	実施例 3	3.0	6.5	-	-	-	10.5	600	-	-	-	<0.01	無色	Ce <0.01
使用例 11	実施例 4	3.0	6.7	-	-	-	10.3	600	-	-	-	<0.01	無色	La <0.01
使用例 12	実施例 7	2.0	3.3	-	18.3	-	-	600	-	<0.1	-	-	無色	Zr <0.01
使用例 13	実施例 8	2.0	3.3	-	12.3	-	-	600	-	0.7	-	-	無色	Zr <0.01
使用例 14	実施例 9	2.0	3.5	21.6	-	-	-	600	<0.1	-	-	-	無色	Ce <0.01
使用例 15	実施例 1	2.0	3.3	18.5	12.3	-	-	600	<0.1	0.3	-	-	無色	Zr <0.01
比較使用例 1	比較例 1	2.0	3.0	-	19.7	-	-	600	-	<0.1	-	-	黄濁	Zr <0.01
比較使用例 2	比較例 2	2.0	3.0	-	19.7	-	-	600	-	9.8	-	-	無色	Zr 1.4
比較使用例 3	比較例 3	2.0	3.0	-	19.7	-	-	600	-	8.1	-	-	無色	Ce 1.0
比較使用例 4	比較例 2	2.0	3.4	-	-	50.4	-	600	-	-	27.3	-	無色	Zr 0.8
比較使用例 5	比較例 4	2.0	3.6	18.5	-	-	-	600	8.3	-	-	-	無色	Ce 0.3
比較使用例 6	比較例 5	2.0	3.5	21.6	-	-	-	600	0.3	-	-	-	黄濁	Zr 0.5
比較使用例 7	比較例 6	3.0	6.5	-	-	-	10.5	600	-	-	-	<0.01	薄黄濁	Ce <0.01
比較使用例 8	比較例 7	2.0	3.4	-	15.0	-	-	600	-	0.5	-	-	薄黄濁	Ce <0.01
比較使用例 9	比較例 8	2.0	3.3	-	18.3	-	-	600	-	8.1	-	-	無色	Zr <0.01
比較使用例 10	比較例 9	2.0	3.3	-	19.7	-	-	600	-	13.7	-	-	無色	-
比較使用例 11	比較例 10	2.0	3.8	21.6	-	-	-	600	<0.1	-	-	-	黄濁	Zr <0.01
比較使用例 12	比較例 11	2.0	3.3	-	18.3	-	-	600	-	<0.1	-	-	黄濁	Zr <0.01

[0124] <リン吸着等温線>

予めイオン交換水中にリン酸二水素カリウム (KH_2PO_4 ; 米山薬品工業製試薬特級) を溶解し、初期濃度として $\text{P}=20$ 、 40 、 80mg/L のリン溶液をそれぞれ硫酸にて $\text{pH} 3.2$ に調整した後、容量 250ml 樹脂製

ボトルに100mLを注ぎ、実施例1、2、比較例2、5で得た各吸着剤を0.1g（1g/L）添加して、水平振とう機を用いて24時間振とうした。その後、No.5Cのろ紙を用いて固液分離し、液中のリン濃度をICPにて測定し、吸着等温線を作成した。その結果を図1に示す。またいずれの吸着剤を用いた場合も試験後の溶液の色は無色透明であった。

[0125] 上記実施例の結果より、平衡濃度 $C = 5 \text{ mg/L}$ における吸着容量が 20 mg-P/g 以上と高く、比較例に比べてリン吸着能に優れていることがわかる。

[0126] <フッ素吸着等温線>

予めイオン交換水中にフッ化ナトリウム（NaF；キシダ化学製試薬特級）を溶解し、初期濃度として $F = 19.7、36.4、74.6 \text{ mg/L}$ のフッ素溶液をそれぞれ硫酸にてpH3.2に調整した後、容量250mL樹脂製ボトルに100mLを注ぎ、実施例2、3、比較例2、3で得た各吸着剤を0.2g（2g/L）添加して、水平振とう機を用いて24時間振とうした。その後、No.5Cのろ紙を用いて固液分離し、液中のフッ素濃度をICにて測定し、吸着等温線を作成した。その結果を図2に示す。また吸着試験後の溶液はいずれも無色透明であった。

[0127] 上記実施例の結果より、平衡濃度 $C = 8 \text{ mg/L}$ における吸着容量は 20 mg-F/g 以上と高く、比較例に比べてフッ素吸着能に優れていることがわかる。

[0128] <セレン吸着等温線>

予めイオン交換水中に亜セレン酸ナトリウム（ Na_2SeO_3 ；和光純薬工業製試薬特級）を溶解し、初期濃度として $\text{Se} = 100、150、200 \text{ mg/L}$ のセレン溶液をそれぞれ硫酸にてpH3.2に調整した後、容量250mL樹脂製ボトルに100mLを注ぎ、実施例1、2、比較例2で得た各吸着剤を0.2g（2g/L）添加して、水平振とう機を用いて24時間振とうした。その後、No.5Cのろ紙を用いて固液分離し、液中のセレン濃度をICPにて測定し、吸着等温線を作成した。その結果を図3に示す。ま

たいずれの吸着剤を用いた場合も試験後の溶液の色は無色透明であった。

[0129] 上記実施例の結果より、平衡濃度 $C = 0.1 \text{ mg/L}$ における吸着容量が 20 mg-Se/g 以上と高く、比較例に比べて亜セレン酸イオンに対する吸着能に優れていることがわかる。

[0130] <ヒ素吸着等温線>

予めイオン交換水中にヒ酸水素二ナトリウム七水和物 ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 和光純薬製試薬特級) を溶解し、初期濃度として $A_s = 35, 70, 100 \text{ mg/L}$ のヒ素溶液をそれぞれ硫酸にて $\text{pH} 3.2$ に調整した後、容量 250 ml 樹脂製ボトルに 100 ml を注ぎ、実施例 1、2、比較例 2 で得た各吸着剤を 0.2 g (2 g/L) 添加して、水平振とう機を用いて 24 時間振とうした。その後、No. 5C のろ紙を用いて固液分離し、液中のヒ素濃度を ICP にて測定し、吸着等温線を作成した。その結果を図 4 に示す。またいずれの吸着剤を用いた場合も試験後の溶液の色は無色透明であった。

[0131] 上記実施例の結果より、平衡濃度 $C = 0.1 \text{ mg/L}$ における吸着容量が 20 mg-As/g 以上と高く、比較例に比べてヒ酸イオンの吸着能に優れていることがわかる。

[0132] 前記実施例からも明らかなとおり、本発明に係る吸着剤は、水溶液中のリン、フッ素、ヒ素、セレンの各イオンに対して高い吸着能を示すものである。また、繰り返し吸着試験の処理液は無色透明であり、吸着剤が微粉化することもない。さらに、処理液中には、ジルコニウム、セリウム、ハフニウム、ランタン、イットリウム、鉄の溶出も殆どなく、繰り返し使用にも十分耐え得るものである。

[0133] 以上、実施例を使用して本発明を更に詳しく説明したが、本発明における数値範囲の規定は、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、上記の任意の実施例の数値を臨界値として使用したすべての範囲規定も、当然のことながら含まれるものであり、本明細書に記載されていると考えるべきである。

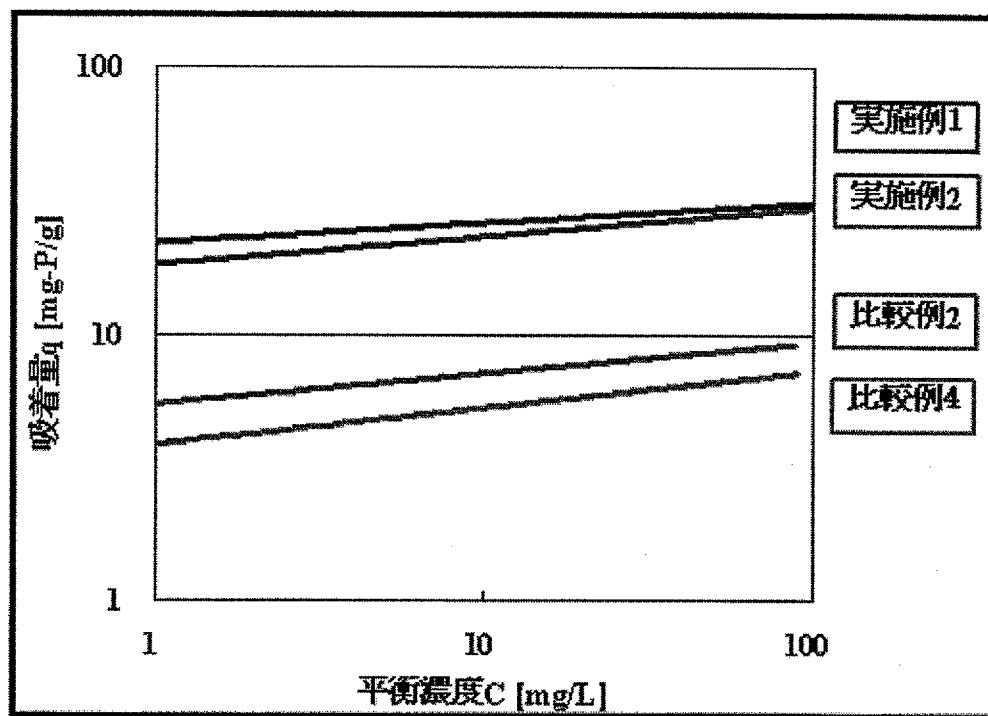
産業上の利用可能性

[0134] 本発明に係る吸着剤は、広い濃度範囲のフッ素やリン、ヒ素、セレンを含有するイオンを容易に吸着できるので、有害イオンの吸着剤として好適である。

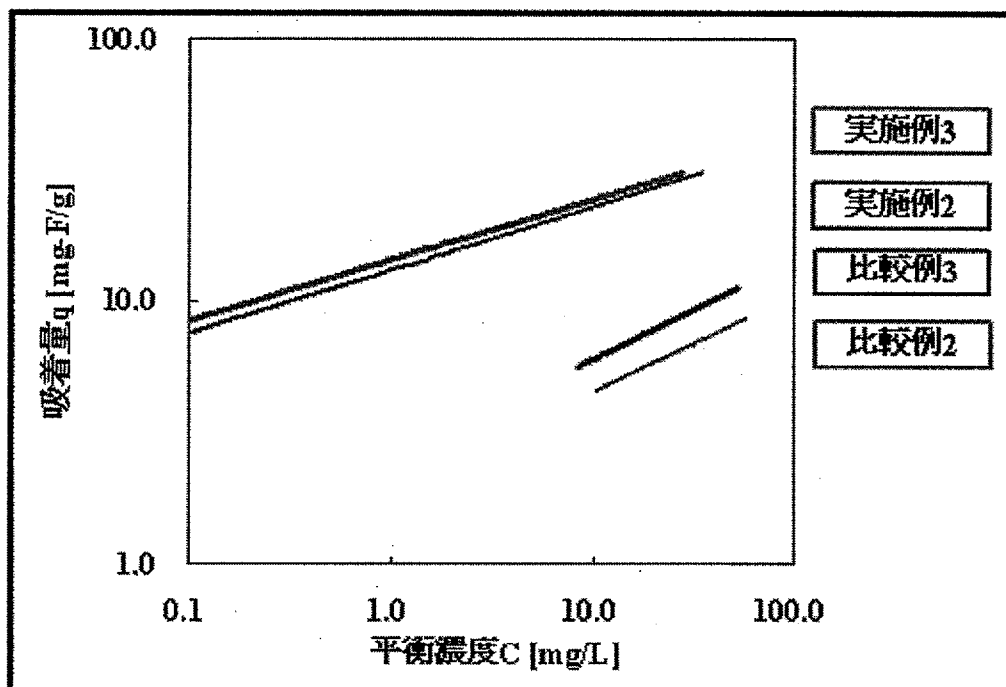
請求の範囲

- [1] ジルコニウム、セリウム、ハフニウム、ランタン、イットリウムから選ばれる１種以上を含有する含水酸化鉄粒子と、エチレンビニルアルコール共重合樹脂又はポリビニルアセタール樹脂の一種以上から選ばれる有機高分子樹脂との複合造粒物からなる吸着剤であって、該吸着剤の平均粒径が $0.3 \sim 3.0 \text{ mm}$ であって、細孔容積が $0.1 \sim 0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ であって、圧縮強度が $3 \sim 20 \text{ N}$ であり、前記含水酸化鉄粒子の平均一次粒子径が $0.01 \sim 0.5 \text{ }\mu\text{m}$ であってジルコニウム、セリウム、ハフニウム、ランタンおよびイットリウムの含有量の総計が $3.0 \sim 30 \text{ wt}\%$ であり、吸着剤中の前記有機高分子樹脂の含有量が $3.0 \sim 10 \text{ wt}\%$ であることを特徴とする水中の有害イオンを吸着する吸着剤。
- [2] 吸着剤のＢＥＴ比表面積が $30 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項１記載の吸着剤。
- [3] 含水酸化鉄粒子が $\alpha\text{-FeO(OH)}$ 及び／又は $\gamma\text{-FeO(OH)}$ である請求項１又は２記載の吸着剤。
- [4] エチレンビニルアルコール共重合樹脂のエチレン組成が $25 \sim 35 \text{ mol}\%$ である請求項１～３のいずれかに記載の吸着剤。
- [5] ポリビニルアセタール樹脂のビニルアルコール組成が $12 \sim 25 \text{ wt}\%$ 、平均重合度が $600 \sim 1000$ である請求項１～３のいずれかに記載の吸着剤。
- [6] 有害イオンが、フッ素、リン、ヒ素、セレンから選ばれる１種以上のイオンである請求項１～５のいずれかに記載の吸着剤。
- [7] 吸着剤のフッ素吸着容量が $10 \sim 30 \text{ mg}/\text{g}$ である請求項６に記載の吸着剤。

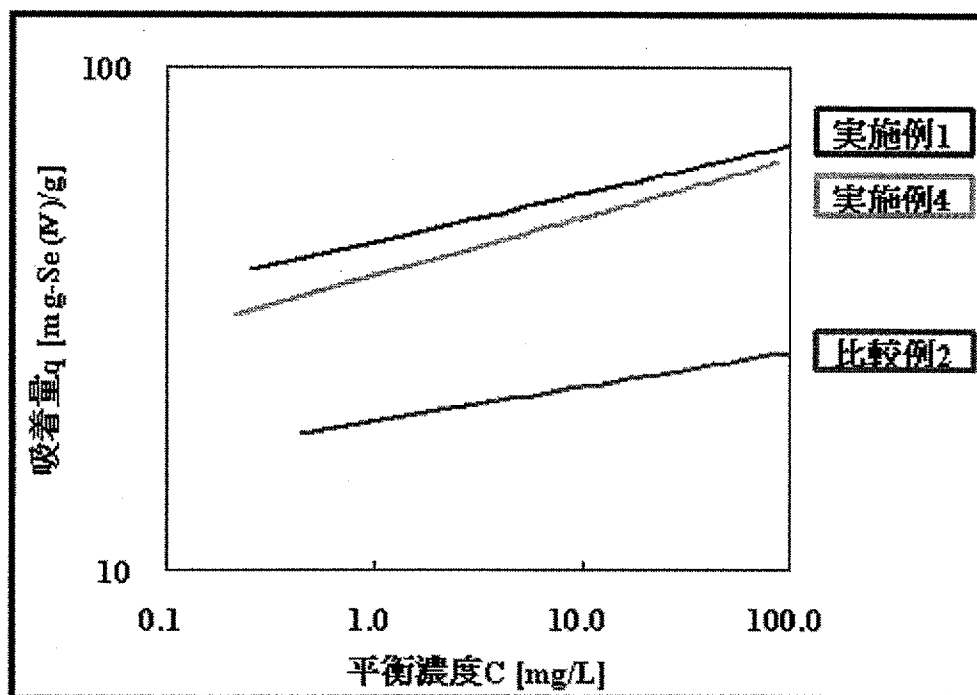
[図1]



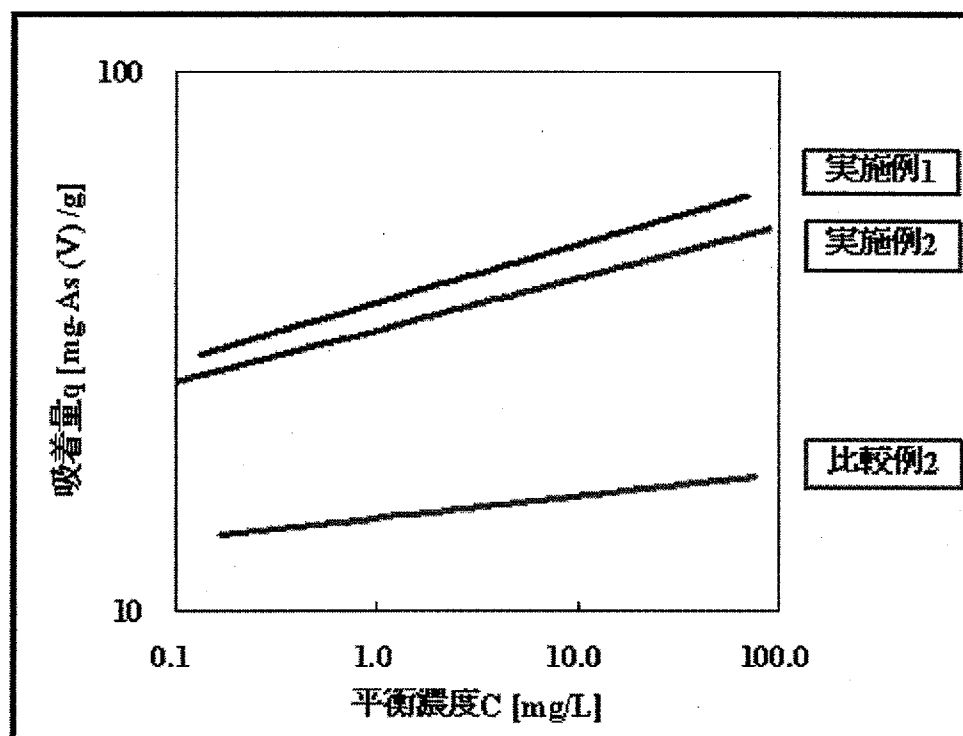
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/002342

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/28(2006.01) i, B01J20/06(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)

C02F1/28, B01J20/06

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 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-14826 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 25 January, 2007 (25.01.07), Claims 2, 8; Par. Nos. [0050] to [0052] (Family: none)	1-7
A	JP 2006-305551 A (Toda Kogyo Corp.), 09 November, 2006 (09.11.06), Claim 2 (Family: none)	3
Y	JP 10-296077 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 10 November, 1998 (10.11.98), Claim 1 & EP 0824037 A1 & US 5895796 A	1-7

☐ 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

09 October, 2008 (09.10.08)

Date of mailing of the international search report

21 October, 2008 (21.10.08)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

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 0 8年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6－2 0 0 8年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4－2 0 0 8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(JDreamII)

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 2007-14826 A（旭化成ケミカルズ株式会社）2007.01.25, 請求項 2, 8, 段落 0050-0052（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2006-305551 A（戸田工業株式会社）2006.11.09, 請求項 2（ファミリーなし）	3
Y	JP 10-296077 A（武田薬品工業株式会社）1998.11.10, 請求項 1 & EP 0824037 A1 & US 5895796 A	1-7

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

0 9 . 1 0 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

2 1 . 1 0 . 2 0 0 8

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）

赤樫 祐樹

電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 4 2 1

4 D

3 4 3 8