

(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
2020年1月2日(02.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/004212 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 71/68 (2006.01) **H01M 8/04119** (2016.01)
B01D 69/08 (2006.01) **H01M 8/04291** (2016.01)
B01D 71/44 (2006.01) **H01M 8/10** (2016.01)
H01M 8/04 (2016.01)

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/024474

(22) 国際出願日: 2019年6月20日(20.06.2019)

(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 2018-120695 2018年6月26日(26.06.2018) JP

(71) 出願人: N O K株式会社(NOK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門一丁目12-15 Tokyo (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: 高木 貴行 (TAKAGI Takayuki);
〒4371507 静岡県菊川市赤土2000 N O K株式会社内 Shizuoka (JP). 江本 剛(EMOTO Tsuyoshi);
〒4371507 静岡県菊川市赤土2000 N O K株式会社内 Shizuoka (JP).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))
- 一 補正された請求の範囲及び説明書(条約第19条(1))

(74) 代理人: 吉田 俊夫, 外(YOSHIDA Toshio et al.);
〒1410021 東京都品川区上大崎一丁目1-4 エスティメゾン白金台401 吉田特許事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POROUS HOLLOW FIBER MEMBRANE FOR HUMIDIFICATION

(54) 発明の名称: 加湿用多孔質中空糸膜の製造法

(57) Abstract: In the present invention, a porous hollow fiber membrane for humidification is produced by subjecting a spinning dope, which comprises a water-soluble organic solvent solution of a polyphenylsulfone resin and a hydrophilic polyvinylpyrrolidone, to dry-wet spinning using water as a core liquid, then carrying out a crosslinking treatment for 1-20 hours at a temperature of 120-220°C, and then immersing the resultant material in an acidic solution having a concentration of 5-500 ppm. The obtained porous hollow fiber membrane enables an improvement in hydrophilic properties and can increase the humidifying performance of a porous hollow fiber membrane body without compromising wettability, and is therefore effective as a humidifying membrane for a fuel cell.

(57) 要約: ポリフェニルスルホン樹脂および親水性ポリビニルピロリドンの水溶性有機溶媒溶液よりなる紡糸原液を、水を芯液として乾湿式紡糸した後、120~220℃で1~20時間架橋処理を行い、次いで濃度5~500ppmの酸性溶液に浸漬し、加湿用多孔質中空糸膜を製造する。得られた多孔質中空糸膜は、その濡れ性を損なうことなく、親水性を向上せしめることを可能とし、多孔質中空糸膜単体の加湿性能を高めることができるので、燃料電池用加湿膜として有効である。

WO 2020/004212 A1

明 細 書

発明の名称：加湿用多孔質中空糸膜の製造法

技術分野

[0001] 本発明は、加湿用多孔質中空糸膜の製造法に関する。さらに詳しくは、燃料電池用の加湿膜モジュールに使用する多孔質中空糸膜の製造法に関する。

背景技術

[0002] 多孔質中空糸膜を用いて除湿・加湿を行う方法が広く行われており、多孔質中空糸膜方式は、メンテナンスフリーであるばかりではなく、駆動に電源を必要としないなどの多くの利点を有している。

[0003] 水蒸気を選択的に透過させる膜として、現在数種類のものが市販されているが、それぞれ素材および透過原理が異っている。ポリイミド樹脂を素材として用い、溶解拡散法によって除湿・加湿を行う多孔質膜においては、耐熱性および強度にはすぐれているが、水蒸気透過係数が低いという欠点がみられる。また、フッ素系イオン交換膜を素材に用い、イオン水和法を原理としている膜は、水蒸気透過係数は高いものの耐熱性に乏しく、膜自体が非常に高価であるという欠点がある。

[0004] 一方、ポリエーテルイミド樹脂を素材とし、毛管凝縮法で除湿・加湿を行う多孔質膜は、水蒸気透過性と耐熱性の両立が図られており、多くの産業分野で採用されているが、膜の絶対強度が弱く、特に柔軟性に乏しいため、多量の気体の除湿・加湿の際、多孔質中空糸膜が切断されるという問題がみられる。

[0005] この多孔質中空糸膜は、近年燃料電池スタックの隔膜加湿に用いられているが、燃料電池の場合、車載用では4000NL/分程度の多量の空気加湿が必要であり、また定置用では加湿の駆動源に温水が使用される場合が多く、いずれにしても多孔質中空糸膜への耐久性と耐熱性の付与が特に必要とされている。

[0006] 実際に、固体高分子型燃料電池の場合、実稼動は約60～80℃の温度で水蒸

気飽和状態での雰囲気条件下となる。ポリエーテルイミド樹脂は、耐熱性にすぐれ、加水分解し難い樹脂ではあるものの、湿潤加熱条件下では従来から伸びや柔軟性の低下の著しいことが指摘されており、多孔質中空糸膜の切断に至っていた。

[0007] さらに、ポリスルホン樹脂素材は、水口過用限外口過膜、精密口過膜等として一般的に用いられており、湿潤加湿条件下での強度安定性にすぐれていることは知られているが、毛管凝縮法を適用するために適当な細孔径を得ることが難しい傾向にあり、水が気体側に浸み出してくるなどの不具合がみられる場合もある。

[0008] ポリフェニルスルホン樹脂および親水性ポリビニルピロリドンの水溶性有機溶媒溶液よりなる紡糸原液を用い、N-メチル-2-ピロリドン水溶液を芯液として乾湿式紡糸し、多孔質ポリフェニルスルホン樹脂中空糸膜を得る方法は、既に本出願人によって提案されているが(特許文献1)、ここで得られた多孔質中空糸膜は油水分離用限外口過膜等に好適に使用されると述べられており、水蒸気透過を目的とするものではない。

[0009] 本出願人はまた、気体透過性にすぐれているばかりではなく、気体側への水漏れがなく、強度安定性にもすぐれ、燃料電池用加湿膜などとして有効に使用し得る水蒸気透過膜の製造法として、ポリフェニルスルホン樹脂および親水性ポリビニルピロリドン〔PVP〕の水溶性有機溶媒溶液よりなる紡糸原液を、水を芯液として乾湿式紡糸する方法を提案している(特許文献2)。

[0010] ここで、燃料電池用加湿膜モジュールにおいては、省スペース化、低コスト化のために多孔質中空糸膜単体の性能向上が求められている。性能向上においては、酸処理にて濡れ性を向上させる手法が知られているが、加湿用多孔質中空糸膜においては酸処理により中空糸膜母材の濡れ性が向上しても、PVP等の親水化物質が溶出し、その結果多孔質中空糸膜単体の加湿性能は低下してしまうという課題があった。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2001-219043号公報

特許文献2：特開2004-290751号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明の目的は、多孔質中空糸膜の濡れ性を損なうことなく、親水性を向上せしめることを可能とすることで、多孔質中空糸膜単体の加湿性能を高めた多孔質中空糸膜の製造法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] かかる本発明の目的は、ポリフェニルスルホン樹脂および親水性ポリビニルピロリドンの水溶性有機溶媒溶液よりなる紡糸原液を、水を芯液として乾湿式紡糸した後、120～220℃で1～20時間架橋処理を行い、次いで濃度5～500 ppmの酸性溶液に浸漬し、加湿用多孔質中空糸膜を製造することによって達成される。

発明の効果

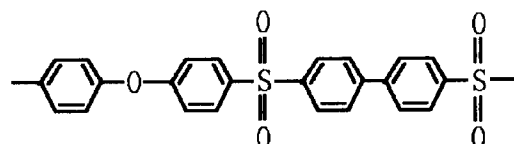
[0014] 本発明に係る加湿用多孔質中空糸膜は、熱処理によりポリビニルピロリドンの架橋処理を行った後に酸処理を行うことで、酸処理による親水化物質の溶出を抑制することができるといったすぐれた効果を奏する。したがって、多孔質中空糸膜からの親水化物質溶出による親水性の低下を抑制しつつ、酸処理によって中空糸膜の濡れ性を向上せしめるといったバランスのよい性能を発揮することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例および各比較例で得られた中空糸膜について測定された水蒸気透過係数および接触角を、比較したグラフである

発明を実施するための形態

[0016] ポリフェニルスルホン樹脂は、以下に示されるくり返し単位



即ちビフェニレン基を有し、イソプロピリデン基を有しないものであり、実際には市販品、例えばアモコ社製品RADEL Rシリーズのもの等をそのまま使用することができる。

[0017] ポリフェニルスルホン樹脂を製膜成分とする紡糸原液は、そこに親水性ポリビニルピロリドンおよび水溶性有機溶媒が添加され、紡糸原液が形成される。水溶性有機溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン性極性溶媒が用いられる。ポリフェニルスルホン樹脂は、紡糸原液中約10～40重量%、好ましくは約15～30重量%を占めるような濃度で用いられる。このような濃度範囲以外では、所望の孔径および膜強度を有する多孔質中空糸膜は得られない。

[0018] 親水性高分子物質として添加されるポリビニルピロリドンとしては、分子量が約1000(K-15)～1200000(K-90)、好ましくは約10000(K-30)～1200000(K-90)のものが、ポリフェニルスルホン樹脂100重量部当り約50～150重量部、好ましくは約50～100重量部の割合で用いられる。ポリビニルピロリドンのこのような割合での添加は、多孔質膜の表面孔径等の構造制御にも多少の影響はみられるが、それ以上に多孔質膜の空気透過速度を低下させ、すなわちガスバリア性を向上させ、水蒸気透過速度を向上させるという効果を達成させる。

[0019] このような紡糸原液を用いての乾湿式紡糸は、水を芯液として行われ、水または水性凝固溶中で凝固させた多孔質中空糸膜は、水洗し、121℃のオートクレーブで約30～90分間の処理を行って熱水洗浄処理した後、架橋処理が行われる。ポリビニルピロリドンの架橋処理は、約120～220℃、好ましくは約150～190℃、さらに好ましくは約175～190℃で、約1～20時間、好ましくは約5～12時間程度行われる。

[0020] 架橋処理が行われないと、酸処理が行われても親水化物質の溶出を抑制することができず、後記比較例3に示される水蒸気透過係数の低下にみられるように濡れ性を担保することが難しくなる。

[0021] 架橋処理された多孔質中空糸膜は、さらに濃度約5～500ppm、好ましくは約

50～300ppmの酸性溶液に浸漬され、酸処理が行われる。

[0022] 酸処理には、硫酸；塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸等のハロゲン化水素酸；次亜塩素酸等のハロゲンオキソ酸；フルオロスルホン酸、メタンスルホン酸等のスルホン酸類；硝酸；リン酸；ホウ酸；ヘキサフルオロアンチモン酸；テトラフルオロホウ酸；ヘキサフルオロリン酸；酢酸等のカルボン酸類；アスコルビン酸等が用いられる。

[0023] 酸処理後、乾燥処理を経て多孔質中空糸膜が製造される。酸処理は、約60～110℃、好ましくは約70～100℃で約24～150時間行われ、酸処理後約40～60℃で約12～48時間の乾燥処理が行われる。

[0024] 酸処理を行うことで、実施例および比較例2の結果に対比して示されるように、多孔質中空糸膜の濡れ性が著しく向上するようになる。ただし、酸処理に用いられる酸の濃度がこれより高くなると、多孔質中空糸膜の物性低下が発生するようになり好ましくない。

実施例

[0025] 次に、実施例について本発明を説明する。

[0026] 実施例

ポリフェニルスルホン樹脂(ソルベイススペシャルティポリマーズ社製品 RAD EL R-5000) 20重量部およびポリビニルピロリドン(BASF社製品 Kollidon30) 15重量部をジメチルホルムアミド65重量部に溶解させて、製膜原液を調製した。次に、二重環状紡糸ノズルの内側ノズルに、芯液として水を吐出し、二重環状紡糸ノズルの外側からギアポンプを用いて製膜原液を吐出させた。吐出された製膜原液を水凝固液中で凝固させた後、巻取機を用いて中空糸膜ボビンへの巻き取りが行われた。中空糸膜を巻き取り後、中空糸膜を121℃、60分間オートクレーブ処理した。

[0027] オートクレーブ処理を行った中空糸膜を恒温槽に入れ、175℃、9時間の条件下で熱処理を行ってポリビニルピロリドンを架橋した後、架橋処理後の多孔質中空糸膜を濃度300ppmの硫酸水溶液に浸漬し、80℃で150時間の酸処理を行った。浸漬完了後、多孔質中空糸膜を恒温槽に入れ、55℃で24時間の乾燥

を行った。

[0028] 得られた多孔質中空糸膜を用いて、水蒸気透過試験および中空糸膜に対する水の接触角の測定が行われたところ、水蒸気透過係数は $0.168\text{g/分/cm}^2\text{/MPa}$ 、接触角は 71.39° であった。

[0029] 比較例 1

実施例において、架橋処理および酸処理のいずれも行われなかったところ、得られた多孔質中空糸膜の水蒸気透過係数は $0.102\text{g/分/cm}^2\text{/MPa}$ 、接触角は 81.10° であった。

[0030] 比較例 2

実施例において、酸処理が行われなかったところ、得られた多孔質中空糸膜の水蒸気透過係数は $0.120\text{g/分/cm}^2\text{/MPa}$ 、接触角は 79.30° であった。

[0031] 比較例 3

実施例において、架橋処理が行われなかったところ、得られた多孔質中空糸膜の水蒸気透過係数は $0.066\text{g/分/cm}^2\text{/MPa}$ 、接触角は 82.42° であった。

産業上の利用可能性

[0032] 本発明に係る製造法によって得られた多孔質中空糸膜は、多孔質中空糸膜の濡れ性を損なうことなく、親水性が向上されているため、多孔質中空糸膜単体の加湿性能が高く、したがって燃料電池用の加湿膜モジュールに使用する多孔質中空糸膜として有効に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリフェニルスルホン樹脂および親水性ポリビニルピロリドンの水溶性有機溶媒溶液よりなる紡糸原液を、水を芯液として乾湿式紡糸した後、120～220℃で1～20時間の架橋処理を行い、次いで濃度5～500ppmの酸性溶液に浸漬することを特徴とする加湿用多孔質中空糸膜の製造法。
- [請求項2] ポリフェニルスルホン樹脂100重量部当り50～150重量部の親水性ポリビニルピロリドンが用いられた請求項1記載の加湿用多孔質中空糸膜の製造法。
- [請求項3] 架橋処理に先立ってオートクレーブ処理が行われる請求項1記載の加湿用多孔質中空糸膜の製造法。
- [請求項4] 燃料電池用加湿膜として用いられる請求項1、2または3記載の加湿用多孔質中空糸膜の製造法。

補正された請求の範囲
[2019年10月18日(18.10.2019)国際事務局受理]

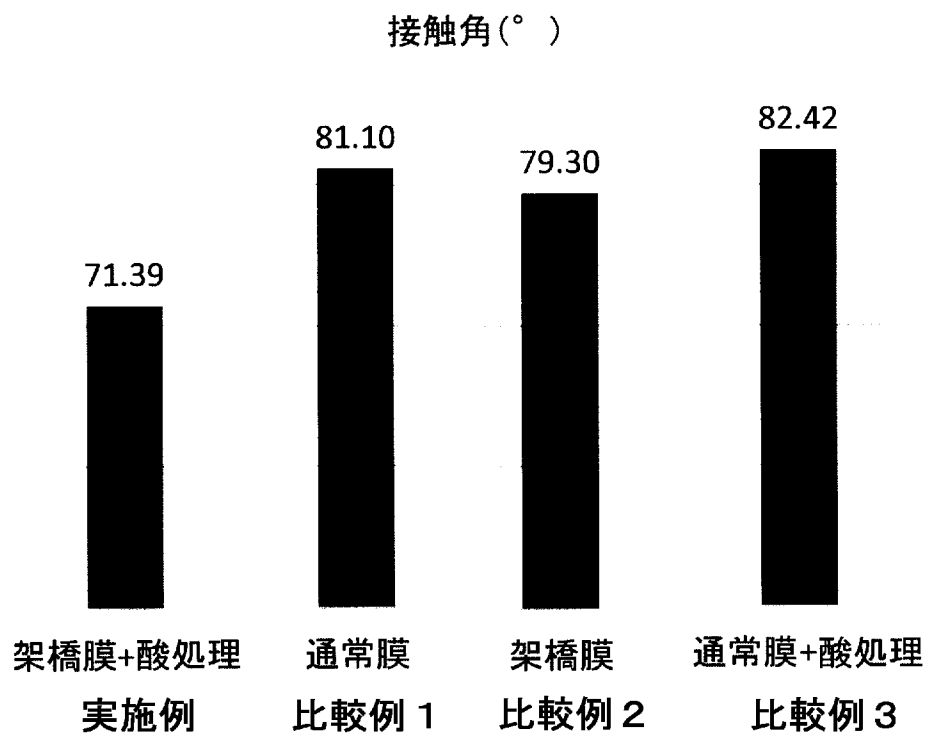
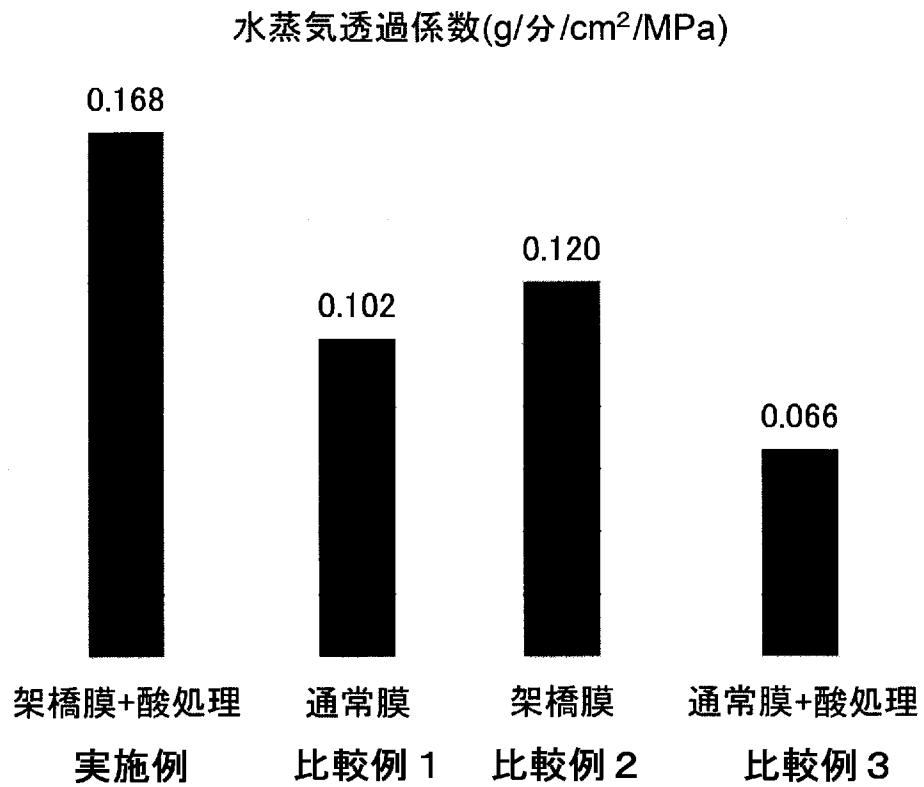
- [請求項1] (補正後) ポリフェニルスルホン樹脂および親水性ポリビニルピロリドンの水溶性有機溶媒溶液よりなる紡糸原液を、水を芯液として乾湿式紡糸した後、120～220℃で1～20時間の架橋処理を行い、次いで濃度5～500ppmの酸を含む酸性溶液に浸漬することを特徴とする加湿用多孔質中空糸膜の製造法。
- [請求項2] ポリフェニルスルホン樹脂100重量部当り50～150重量部の親水性ポリビニルピロリドンが用いられた請求項1記載の加湿用多孔質中空糸膜の製造法。
- [請求項3] 架橋処理に先立ってオートクレーブ処理が行われる請求項1記載の加湿用多孔質中空糸膜の製造法。
- [請求項4] 燃料電池用加湿膜として用いられる請求項1、2または3記載の加湿用多孔質中空糸膜の製造法。

条約第19条(1)に基づく説明書

特許請求の範囲第1～4項について、新規性および進歩性が認められるが、特許請求の範囲第1項中「濃度5～500ppmの酸性溶液」の記載について、何についての濃度であるのか、明確でないとの指摘があった。

そこで、指摘事項を解消すべく本願明細書の段落〔0021〕、〔0022〕および〔0027〕等の記載に基づき、「濃度5～500ppmの酸を含む酸性溶液」と訂正する補正を行った。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/024474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. B01D71/68 (2006.01) i, B01D69/08 (2006.01) i, B01D71/44 (2006.01) i, H01M8/04 (2016.01) i, H01M8/04119 (2016.01) i, H01M8/04291 (2016.01) i, H01M8/10 (2016.01) n		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. B01D71/68, B01D69/08, B01D71/44, H01M8/04, H01M8/04119, H01M8/04291, H01M8/10 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 1971-2019 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CAPlus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-290751 A (NOK CORP.) 21 October 2004, claims, example 1 (Family: none)	1-4
A	JP 2013-094692 A (NOK CORP.) 20 May 2013, claims, example 1, paragraphs [0014], [0018] (Family: none)	1-4
☒ 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 31 July 2019 (31.07.2019)		Date of mailing of the international search report 20 August 2019 (20.08.2019)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/024474

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-507393 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 29 March 2012, claims, paragraphs [0023], [0029] & US 2010/0108607 A1, claims, paragraphs [0027], [0033] & WO 2010/051142 A1 & CN 102202773 A & KR 10-2011-0081323 A	1-4
A	JP 2008-543546 A (SIEMENS WATER TECHNOLOGIES CORP.) 04 December 2008, claims, paragraphs [0025], [0041], [0049], example 25 & US 2008/0214687 A1, claims, paragraphs [0025], [0045], [0053], example 25 & WO 2006/135966 A1 & EP 1893676 A1 & CA 2611116 A1 & KR 10-2008-0033279 A & CN 101203554 A & NZ 563980 A	1-4
A	NAVARRO, R. et al., "Effect of an acidic treatment on the chemical and charge properties of a nanofiltration membrane", Journal of Membrane Science, 2008, 307(1), pp. 136-148, abstract, "3. Experimental"	1-4
A	JP 2002-166144 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 11 June 2002, paragraphs [0019]-[0020] (Family: none)	1-4
P, A	WO 2019/082562 A1 (NOK CORP.) 02 May 2019, claims, examples (Family: none)	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/024474

<Regarding the subject of the search>

The invention in claim 1 specifies including a step for "immersing in an acid solution having a concentration of 5-500 ppm," but here, with respect to an "acid solution having a concentration of 5-500 ppm," what concentration is defined in 5-500 ppm is not clear. (It is not clear that the description means whether an acid concentration or a concentration of other substance in an acid solution, or the total concentration of the whole substance in an acid solution is.)

Therefore, the inventions in claim 1 and claims 2-4 dependent on claim 1 are unclear.

Considering the description in paragraphs [0021]-[0022] and [0027] of the present application, the acid solution in claim 1 was recognized to be "an acid solution including acids having a concentration of 5-500 ppm," and then the examination was carried out for claims 1-4.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D71/68(2006.01)i, B01D69/08(2006.01)i, B01D71/44(2006.01)i, H01M8/04(2016.01)i,
H01M8/04119(2016.01)i, H01M8/04291(2016.01)i, H01M8/10(2016.01)n

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. B01D71/68, B01D69/08, B01D71/44, H01M8/04, H01M8/04119, H01M8/04291, H01M8/10

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), Cplus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)

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
A	JP 2004-290751 A (NOK株式会社) 2004. 10. 21, 特許請求の範囲、実施例 1 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2013-094692 A (NOK株式会社) 2013. 05. 20, 特許請求の範囲、実施例 1、[0014]、[0018] (ファミリーなし)	1-4

☑ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

31. 07. 2019

国際調査報告の発送日

20. 08. 2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
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)

星 浩臣

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4Q

5374

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
A	JP 2012-507393 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 2012. 03. 29, 特許請求の範囲、[0 0 2 3]、[0 0 2 9] & US 2010/0108607 A1, 請求の範囲、[0 0 2 7]、[0 0 3 3] & WO 2010/051142 A1 & CN 102202773 A & KR 10-2011-0081323 A	1-4
A	JP 2008-543546 A (シーメンス・ウオーター・テクノロジーズ・コーポレーション) 2008. 12. 04, 特許請求の範囲、[0 0 2 5]、[0 0 4 1]、[0 0 4 9]、実施例 2 5 & US 2008/0214687 A1, 請求の範囲、[0 0 2 5]、[0 0 4 5]、[0 0 5 3]、実施例 2 5 & WO 2006/135966 A1 & EP 1893676 A1 & CA 2611116 A1 & KR 10-2008-0033279 A & CN 101203554 A & NZ 563980 A	1-4
A	NAVARRO, R. et al., Effect of an acidic treatment on the chemical and charge properties of a nanofiltration membrane, Journal of Membrane Science, 2008, 307(1), pp.136-148, Abstract, "3. Experimental"	1-4
A	JP 2002-166144 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 06. 11, [0 0 1 9] - [0 0 2 0] (ファミリーなし)	1-4
P, A	WO 2019/082562 A1 (NOK株式会社) 2019. 05. 02, 請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4

＜調査の対象について＞

請求項 1 に係る発明は、「濃度 5～500ppm の酸性溶液に浸漬する」という工程を含むと特定されているが、ここで、前記「濃度 5～500ppm の酸性溶液」について、何の濃度が 5～500ppm と規定されているのかが明らかでない。（酸性溶液中の酸の濃度であるのか、その他の物質の濃度であるのか、又は、酸性溶液中の全物質の合計濃度であるのか、いずれを意味しているのかが明らかでない。）

よって、請求項 1、及び、請求項 1 を引用する請求項 2－4 に係る発明は明確でない。

この点、本願明細書の [0021]－[0022]、[0027] 等の記載を考慮し、請求項 1 の前記酸性溶液が「濃度 5～500ppm の酸を含む酸性溶液」を意味すると認定した上で、請求項 1－4 についての調査を行った。