

(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
2018年9月7日(07.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/158943 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 65/00 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)
B01D 71/56 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/008545

(22) 国際出願日: 2017年3月3日(03.03.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 川勝 孝博(KAWAKATSU, Takahiro); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
的場 雄介(MATOBA, Yusuke); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 重野 剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル9階 Tokyo (JP).

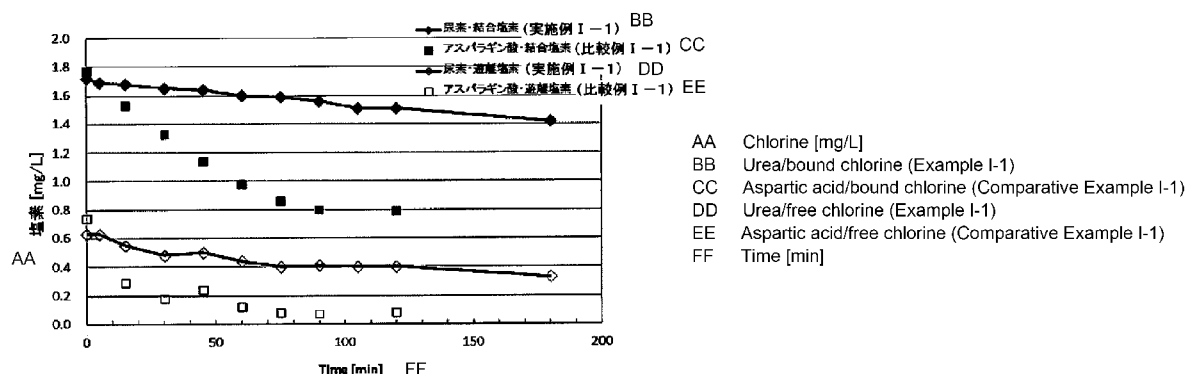
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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.

(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,

(54) Title: DEGRADATION INHIBITOR FOR REVERSE OSMOSIS MEMBRANE AND WATER TREATMENT METHOD

(54) 発明の名称: 逆浸透膜の劣化抑制剤、および水処理方法

Fig. 1



(57) Abstract: The present invention makes it possible to effectively inhibit deterioration of a RO membrane occurring when the oxidation/reduction potential of supply water for the RO membrane is high or when oxidizing substances are included in supply water without lowering the effects of a halogen binding agent used for inhibiting RO membrane fouling. Provided is a degradation inhibitor for a reverse osmosis membrane that is added to supply water when the supply water in which the oxidation/reduction potential exceeds 300 mV or supply water that includes an oxidizing agent is supplied to the reverse osmosis membrane, wherein the degradation inhibitor includes urea and/or a urea derivative. Also provided is a water treatment method wherein reverse osmosis membrane treatment is performed by adding this degradation inhibitor for a reverse osmosis membrane to the supply water for the reverse osmosis membrane.

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).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：RO膜のファウリングの抑制のために使用されている結合ハロゲン剤の効果を低下させることなく、RO膜の供給水の酸化還元電位が高い場合や供給水中に酸化性物質が含まれる場合に引き起こされるRO膜の劣化を効果的に抑制する。酸化還元電位が300 mVを超える供給水、或いは酸化剤を含む供給水を逆浸透膜に供給する際に該供給水に添加する逆浸透膜の劣化抑制剤であって、尿素および／又は尿素誘導体を含む逆浸透膜の劣化抑制剤。この逆浸透膜の劣化抑制剤を逆浸透膜の供給水に添加して逆浸透膜処理する水処理方法。

明 細 書

発明の名称：逆浸透膜の劣化抑制剤、および水処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、水処理分野で使用される逆浸透（ＲＯ）膜が、ＲＯ膜の供給水中に存在する酸化性物質や酸化還元電位を上昇させる物質によって、脱塩率などの溶質阻止性能が低下する恐れがある際に、供給水に添加してＲＯ膜の溶質阻止性能の低下を抑制する剤に関する。本発明はまた、この剤を用いてＲＯ膜処理を行う水処理方法に関する。

背景技術

[0002] i) ＲＯ膜システムによる分離、精製は、蒸発や電気透析を用いたシステムに対して省エネルギープロセスであり、海水、かん水の淡水化や、工業用水および超純水の製造、排水回収などに広く用いられている。ＲＯ膜を使用していると、ＲＯ膜が微生物や有機物によって汚染されるファウリングが生じる。この対策として、過酸化水素や結合ハロゲン剤、あるいはハロゲン剤などの酸化剤が、ファウリングを引き起こす微生物の増殖抑制や有機物の分解に用いられている。結合ハロゲン剤の代表例はクロラミンなどの結合塩素剤である。ハロゲン剤の代表例は次亜塩素酸ナトリウムである。

しかし、これらの酸化性物質は、その使用量を誤ったり、ＲＯ膜直前での無効化が不十分であったり、供給水中に重金属が共存すると、ＲＯ膜の劣化を引き起こすことがある。

[0003] ii) 酸化性物質を無効化するために還元剤が添加されるが、重金属が共存すると還元剤を添加しても酸化還元電位が上昇してＲＯ膜を劣化させる場合がある。特許文献１には、脱塩素のために重亜硫酸ナトリウムを添加する際、銅イオンが存在すると酸化還元電位が上昇し、３００ｍＶを超えることが記載されている。

[0004] iii) 酸化性物質を無効化する方法として、被酸化剤を添加する方法が特許文献２に提案されている。特許文献２では、被酸化剤であるアミノ酸は結合

ハロゲン殺菌剤を消去することなく、強酸化物を消去すると記載されている。

しかし、アミノ酸は、結合ハロゲン殺菌剤を消去する可能性がある。また、アミノ酸自体が微生物に対する栄養源になるリスクがある。

[0005] 特許文献1：特許第3399636号公報

特許文献2：特開2015-186773号公報

[0006] 本発明は、RO膜の供給水がRO膜を劣化させる可能性がある場合に、供給水に添加して、結合ハロゲン剤などによるファウリング抑制効果を低下させることなく、RO膜劣化を抑制する剤と、この剤を用いてRO膜処理を行う水処理方法を提供することを目的とする。

発明の概要

[0007] 本発明者は、RO膜の劣化を抑制するメカニズムを鋭意検討し、尿素をRO供給水中に存在させることで、RO膜の劣化を抑制できることを見出した。

[0008] RO膜のファウリングを抑制するために結合ハロゲン剤を用いた場合、アミノ酸などの非酸化剤を使用すると結合ハロゲン剤が消費されてしまい、ファウリングの抑制機能が低下する。尿素であれば、結合ハロゲン剤を消費することなく、RO膜の劣化を抑制することができる。

本発明は、以下を要旨とする。

[0009] [1] 酸化還元電位が300mVを超える供給水を逆浸透膜に供給する際に該供給水に添加する逆浸透膜の劣化抑制剤であって、尿素および／又は尿素誘導体を含む逆浸透膜の劣化抑制剤。

[0010] [2] 酸化剤を含む供給水を逆浸透膜に供給する際に該供給水に添加する逆浸透膜の劣化抑制剤であって、尿素および／又は尿素誘導体を含む逆浸透膜の劣化抑制剤。

[0011] [3] [1] 又は [2] において、前記供給水が、過酸化水素、ハロゲン、安定化ハロゲン、および亜硫酸塩の少なくとも1種を含む逆浸透膜の劣化抑制剤。

[0012] [4] [1] ないし [3] のいずれかにおいて、前記逆浸透膜が芳香族ポリアミド系逆浸透膜である逆浸透膜の劣化抑制剤。

[0013] [5] [1] ないし [4] のいずれかに記載の逆浸透膜の劣化抑制剤を逆浸透膜の供給水に添加して逆浸透膜処理することを特徴とする水処理方法。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、RO膜のファウリングの抑制のために使用されている結合ハロゲン剤の効果を低下させることなく、RO膜の供給水の酸化還元電位が高い場合や供給水中に酸化性物質が含まれる場合に引き起こされるRO膜の劣化を効果的に抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例Ⅰ－１および比較例Ⅰ－１における劣化抑制剤添加後の遊離塩素濃度と結合塩素濃度の経時変化を示すグラフである。

[図2]実施例Ⅰ－１および比較例Ⅰ－１における劣化抑制剤添加後のTOC濃度の経時変化を示すグラフである。

[図3]Fig. 3aは、実験IIで用いた平膜試験装置の構成を示す模式図である。Fig. 3bは、この平膜試験装置の密閉容器の構造を示す断面図である。

[図4]実施例II－１および比較例II－１，II－２における脱塩率の経時変化を示すグラフである。

[図5]実施例III－１および比較例III－１における脱塩率の経時変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0017] 以下において、「尿素および／又は尿素誘導体」を「尿素（誘導体）」と称す場合がある。

[0018] [作用機構]

(1) 尿素（誘導体）、特に尿素（ $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ）は、芳香族ポリアミド系RO膜のアミド結合に近い構造をしており、アミド結合部分との親

和性が強く、RO膜のアミド結合部分に吸着することで、酸化性環境における酸化性物質のアミド結合への攻撃を妨げ、アミド結合の切断を抑制すると考えられる。従って、自らが酸化されることで、酸化性物質を減少させて酸化性物質の影響を低減させる被酸化物質とは働きが異なる。

[0019] (2) 尿素（誘導体）、特に尿素は低炭素源であり、構造的に酸化性物質の攻撃による分解が起こり難い。このため、結合ハロゲン剤をほとんど消費せず、結合ハロゲン剤によるファウリング抑制効果を低下させることがない。

[0020] [RO膜]

本発明において、洗浄対象となるRO膜は、芳香族ポリアミド系RO膜であってもよく、酢酸セルロース系RO膜であってもよい。本発明は、特に、芳香族ポリアミド系RO膜のアミド結合部分への尿素（誘導体）の吸着作用の点において、芳香族ポリアミド系RO膜の劣化抑制に有効である。

[0021] [尿素（誘導体）]

本発明で用いる尿素（誘導体）としては、分子量300以下の低分子化合物であることが好ましい。尿素（誘導体）尿素誘導体としては、例えば、下記一般式(1)で表されるもの、具体的には尿素($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$)、ビウレット($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$)、ポリウレア、その他、セミカルバジド、アラントイン、シトルリン、チオ尿素、チオセミカルバジド、チオ尿素誘導体などが挙げられる。

[0022] $(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^3)(\text{R}^4)$ (1)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、各々独立して水素原子、アルキル基、アリール基、又は $-\text{R}^5\text{CONH}_2$ （式中、 R^5 は単結合又はアルキレン基を表す。）を有するアミドアシル基を表す。）

[0023] 尿素（誘導体）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0024] 尿素（誘導体）のうち、RO膜の保護効果、溶解性、入手の容易性の面で尿素、ビウレットが好ましく、特に尿素が好ましい。

[0025] [供給水]

本発明で対象とするRO膜の供給水（以下「RO供給水」と称する場合がある。）は、

（１） 酸化還元電位（ORP）が300mVを超える（ORPを上昇させる物質を含む）

或いは

（２） 酸化剤（酸化性物質）を含む

ことにより、通水によりRO膜の脱塩率などの溶質阻止性能を低下させる恐れのある供給水である。

[0026] 本発明は特にORPが400mV以上のRO膜劣化性の高い供給水に有効である。

[0027] このような供給水としては、例えば、海水等の、アルカリ金属イオンと銅イオンやマンガンイオン等の遷移金属イオンを含む水に、ファウリング抑制のために次亜塩素酸ナトリウム等の酸化剤を添加し、更に、脱塩素のために重亜硫酸ナトリウム等の還元剤を添加した供給水（pH5～9）などが挙げられる。

[0028] 酸化剤を含む供給水に含まれる酸化剤としては、過酸化水素、安定化ハロゲン（結合ハロゲン剤）、過酢酸、過炭酸、亜硫酸、次亜塩素酸などのハロゲンのオキソ酸とその塩（例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩）、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン、過酸化物、等の1種又は2種以上が挙げられる。これらのうち、好ましくは過酸化水素、ハロゲン、安定化ハロゲン（結合ハロゲン剤）、亜硫酸塩の1種又は2種以上である。特に本発明による、結合ハロゲン剤によるファウリング抑制効果を低下させることがないという効果を有効に得る上で、結合ハロゲン剤が好ましい。

[0029] 結合ハロゲン剤としては、クロラミンやモノクロロスルファミン酸などの結合塩素剤が挙げられる。

[0030] 供給水中の酸化剤の含有量は特に制限はないが、ハロゲンで0.01～1mg/L、安定化ハロゲンで0.1～100mg/L程度である。

[0031] RO供給水は阻止性能の維持やスケール抑制の観点からpH 6～9であることが好ましい。

[0032] 本発明においては、RO膜の脱塩率などの溶質阻止性能を低下させるRO供給水に対して、尿素（誘導体）を添加して溶質阻止性能の低下を抑制する。RO供給水への尿素（誘導体）の添加量が、少な過ぎると尿素（誘導体）を添加したことによる劣化抑制効果を十分に得ることができない。RO供給水への尿素（誘導体）の添加量が、多過ぎると微生物の炭素源になったり、RO透過水に大量にリークする恐れがある。尿素（誘導体）の添加量は0.01～100mg/L、特に0.1～10mg/Lの範囲で、RO供給水のORPの程度や、酸化剤の種類、含有量等に応じて適宜設定することが好ましい。

[0033] 本発明の水処理方法は、RO供給水にRO膜の劣化抑制剤として尿素（誘導体）を添加すること以外は常法に従って行うことができる。

RO供給水への尿素（誘導体）の添加は、連続的であっても間欠的であってもよいが、連続的に添加するのが好ましい。

実施例

[0034] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0035] [実験Ⅰ]

以下の1)～3)の手順で塩素剤の非消費性を調べる実験を行った。

[0036] 1) 塩化ナトリウム500mg/L、炭酸水素ナトリウム20mg/Lの水溶液に、スルファミン酸を0.9mg/L添加し、塩酸と水酸化ナトリウムでpH 6.5に調整した後に、有効塩素濃度が1.75mg/Lとなるように次亜塩素酸ナトリウムを添加した。その後、マンガン濃度が0.6mg/Lとなるように塩化マンガン($MnCl_2$)を、銅濃度が0.02mg/Lとなるように塩化銅($CuCl_2$)をそれぞれ添加し、最終的に塩酸と水酸化ナトリウムでpH 6.5に微調整することで模擬供給水(ORP 600mV)を調製した。

[0037] 2) 模擬供給水の遊離塩素濃度、結合塩素濃度、及びTOCを測定した。

[0038] 3) 模擬供給水に劣化抑制剤を添加した後、遊離塩素濃度、結合塩素濃度、及びT O Cの経時変化を測定した。

[0039] 比較例Ⅰ－1：劣化抑制剤としてアスパラギン酸を1 m g / L 使用し、上記1)～3)を実施した。

実施例Ⅰ－1：劣化抑制剤として尿素を1 m g / L 使用し、上記1)～3)を実施した。

[0040] 図1に劣化抑制剤添加後の遊離塩素濃度と結合塩素濃度の経時変化を示す。アスパラギン酸を添加した比較例Ⅰ－1は、遊離塩素濃度が低下しているが、結合塩素濃度も低下しており、結合塩素剤を消費していることが分かる。一方、尿素を添加した実施例Ⅰ－1は遊離塩素濃度、結合塩素濃度共に減少は緩やかである。

[0041] 図2に劣化抑制剤添加後のT O C濃度の経時変化を示す。このT O C濃度は、ブランクとして、劣化抑制剤を添加する前のT O C濃度を除いている。アスパラギン酸を添加した比較例Ⅰ－1は、尿素を添加した実施例Ⅰ－1よりも初期T O C濃度が上昇しており、時間と共に減少している。これは、アスパラギン酸が遊離塩素や結合塩素によって分解していることを意味している。尿素の場合はほとんど変化しておらず、尿素は遊離塩素や結合塩素の影響を受け難いことが分かる。

[0042] [実験II]

以下の1)～4)の手順で劣化抑制効果を調べる実験を行った。

[0043] 1) 塩化ナトリウム500 m g / L、炭酸水素ナトリウム20 m g / Lの水溶液に、スルファミン酸を0.9 m g / L 添加し、塩酸と水酸化ナトリウムでp H 6.5に調整した。その後、有効塩素濃度が1.75 m g / L となるように次亜塩素酸ナトリウムを添加した。その後、マンガン濃度が0.6 m g / L となるように塩化マンガン ($MnCl_2$) を、銅濃度が0.02 m g / L となるように塩化銅 ($CuCl_2$) をそれぞれ添加し、最終的に塩酸と水酸化ナトリウムでp H 6.5に微調整することで模擬供給水 (ORP 600 m V) を調製した。

[0044] 2) 模擬供給水に劣化抑制剤を添加し、RO供給水とした。

[0045] 3) Fig. 3a, 3bに示す平膜試験装置を用いて、RO処理を行った。

使用したRO膜は日東電工社製「ES20」で、回収率は80%とした。

この平膜試験装置において、RO膜供給水は、配管11より高圧ポンプ4で、密閉容器1のRO膜をセットした平膜セル2の下側の原水室1Aに供給される。Fig. 3bに示すように、密閉容器1は、原水室1A側の下ケース1aと、透過水室1B側の上ケース1bとで構成され、下ケース1aと上ケース1bとの間に、平膜セル2がOリング8を介して固定されている。平膜セル2はRO膜2Aの透過水側が多孔質支持板2Bで支持された構成とされている。平膜セル2の下側の原水室1A内はスターラー3で攪拌子5を回転させることにより攪拌される。RO膜透過水は平膜セル2の上側の透過水室1Bを経て配管12より取り出される。濃縮水は配管13より取り出される。密閉容器1内の圧力は、給水配管11に設けた圧力計6と、濃縮水取出配管13に設けた圧力調整バルブ7により調整される。

[0046] 4) 脱塩率を以下の式で算出し、脱塩率の経時変化を求めた。

$$\text{脱塩率} [-] = 1 - \text{透過水の電気伝導度} / \text{濃縮水の電気伝導度}$$

[0047] 比較例II-1：劣化抑制剤を使用せず、1)~4)を実施した。

比較例II-2：劣化抑制剤としてアスパラギン酸を1mg/L使用し、1)~4)を実施した。

実施例II-1：劣化抑制剤として尿素を1mg/L使用し、1)~4)を実施した。

[0048] 図5に脱塩率の経時変化を示す。劣化抑制剤を使用しない比較例II-1では脱塩率が最も低下している。劣化抑制剤としてアスパラギン酸を使用した比較例II-2では、脱塩率の低下を抑制できているが、実験Iで示したように結合塩素が消費されていると考えられる。劣化抑制剤として尿素を使用した実施例II-1では、脱塩率の低下を抑制しており、実験Iで示したように結合塩素を消費していない。尿素の添加量を変えることで、脱塩率低下の抑制効果を向上させることができると考えられる。

[0049] [実験III]

以下の1)～4)の手順で劣化抑制効果を調べる実験を行った。

[0050] 1) 塩化ナトリウム500mg/L、炭酸水素ナトリウム20mg/Lの水溶液に、有効塩素濃度が100mg/Lとなるように次亜塩素酸ナトリウムを添加し、塩酸と水酸化ナトリウムでpH6.5に微調整して模擬供給水(ORP900mV)を調製した。

[0051] 2) 調製した模擬供給水に劣化抑制剤を添加し、RO供給水とした。

[0052] 3) Fig. 3a, 3bに示す平膜試験装置を用いて、RO処理を行った。

使用したRO膜は日東電工社製「ES20」で、回収率80%とした。

[0053] 4) 脱塩率は実験IIと同様にして算出し、脱塩率の経時変化を求めた。

[0054] 比較例III-1：劣化抑制剤を使用せず、1)～4)を実施した。

実施例III-1：劣化抑制剤として尿素を100mg/L使用し、1)～4)を実施した。

[0055] 図5に脱塩率の経時変化を示す。劣化抑制剤を使用しない比較例III-1では経時により脱塩率が大きく低下しているが、劣化抑制剤として尿素を使用した実施例III-1では、脱塩率の低下を抑制できている。

[0056] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2016年2月26日付で出願された日本特許出願2016-035931に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

- [0057]
- 1 容器
 - 2 平膜セル
 - 2A RO膜
 - 2B 多孔質支持板
 - 3 スターラー
 - 4 高圧ポンプ
 - 5 攪拌子

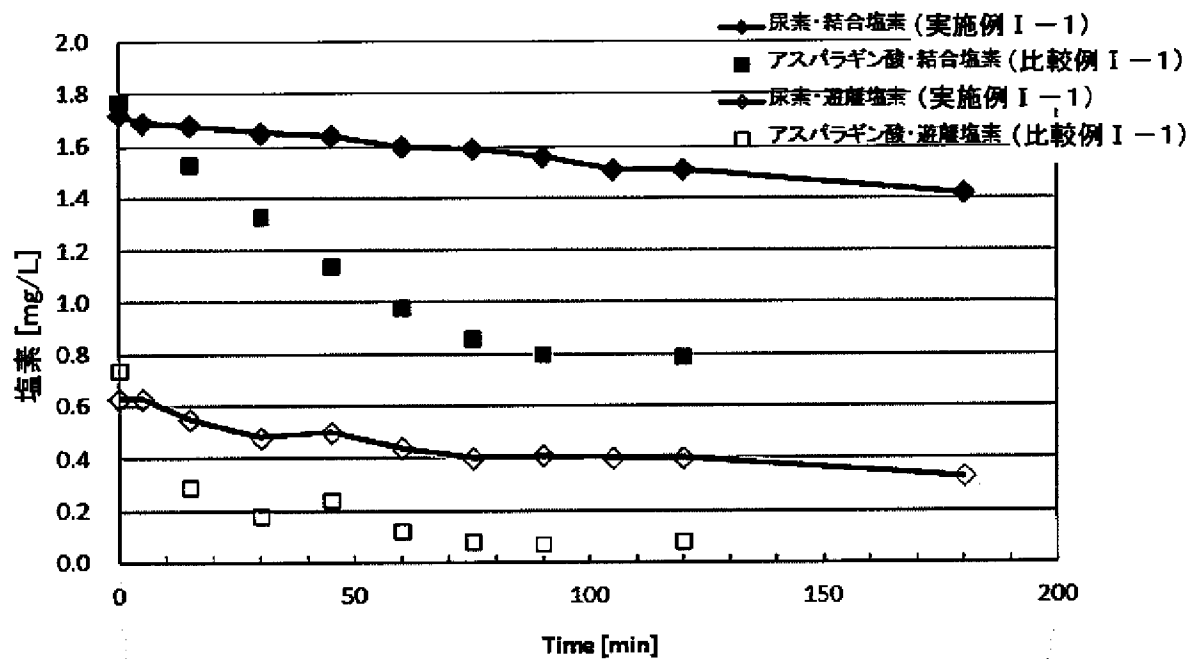
- 6 圧力計
- 7 圧力調整バルブ
- 8 Oリング

請求の範囲

- [請求項1] 酸化還元電位が300mVを超える供給水を逆浸透膜に供給する際に該供給水に添加する逆浸透膜の劣化抑制剤であって、尿素および／又は尿素誘導体を含む逆浸透膜の劣化抑制剤。
- [請求項2] 酸化剤を含む供給水を逆浸透膜に供給する際に該供給水に添加する逆浸透膜の劣化抑制剤であって、尿素および／又は尿素誘導体を含む逆浸透膜の劣化抑制剤。
- [請求項3] 請求項1又は2において、前記供給水が、過酸化水素、ハロゲン、安定化ハロゲン、および亜硫酸塩の少なくとも1種を含む逆浸透膜の劣化抑制剤。
- [請求項4] 請求項1ないし3のいずれか1項において、前記逆浸透膜が芳香族ポリアミド系逆浸透膜である逆浸透膜の劣化抑制剤。
- [請求項5] 請求項1ないし4のいずれか1項に記載の逆浸透膜の劣化抑制剤を逆浸透膜の供給水に添加して逆浸透膜処理することを特徴とする水処理方法。

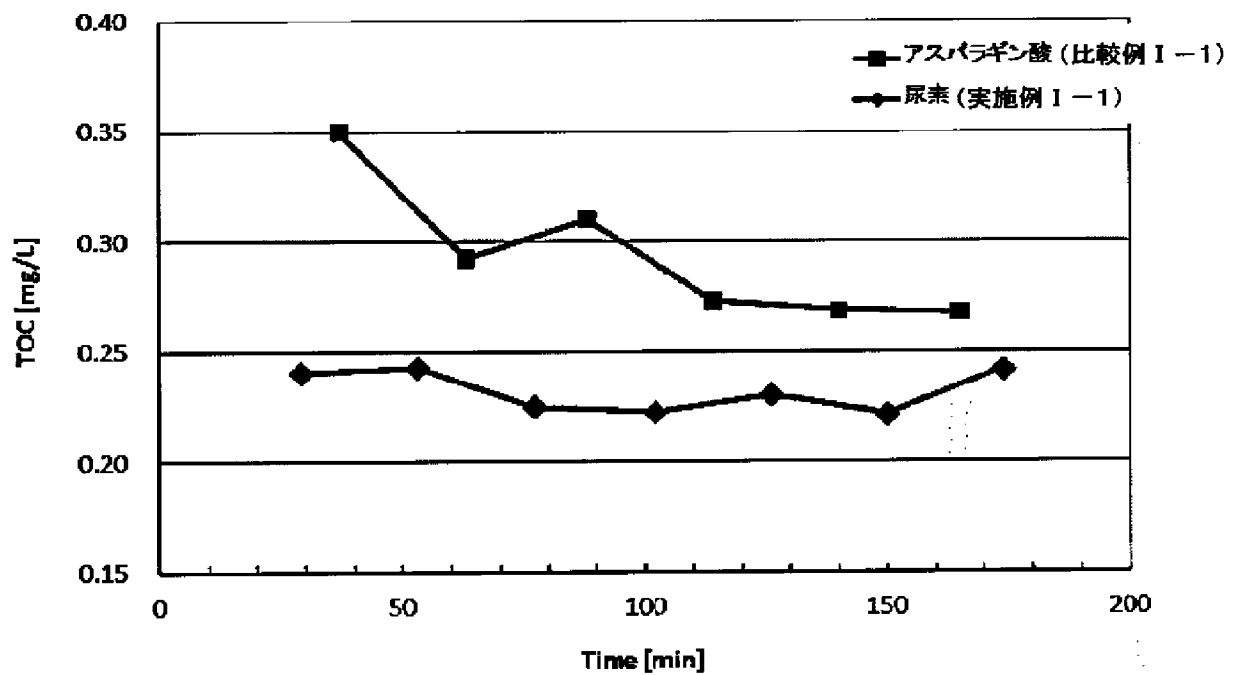
[図1]

Fig. 1



[図2]

Fig. 2



[図3]

Fig.3a

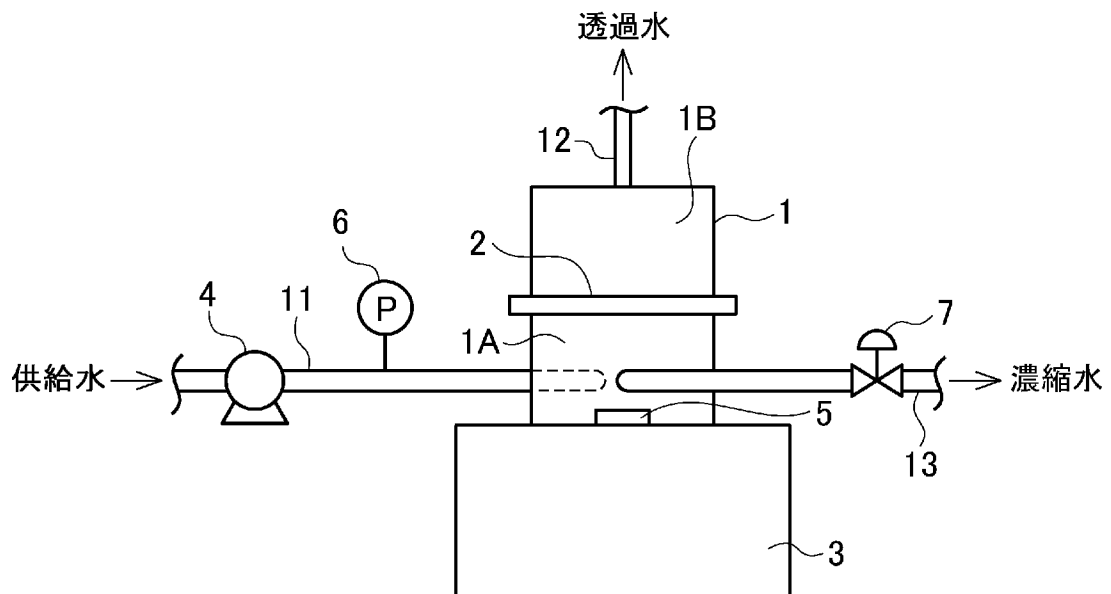
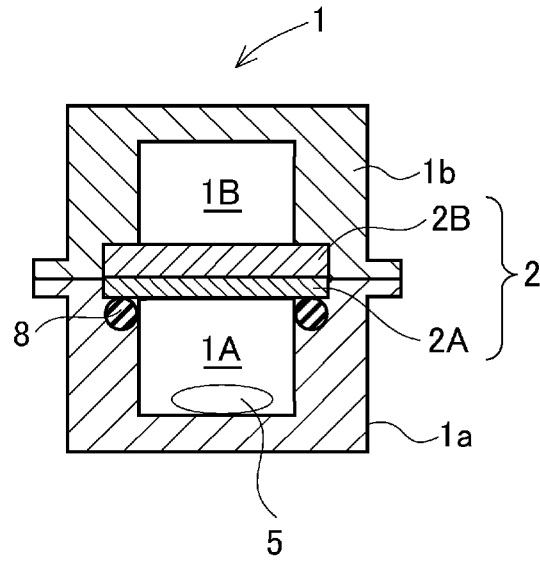
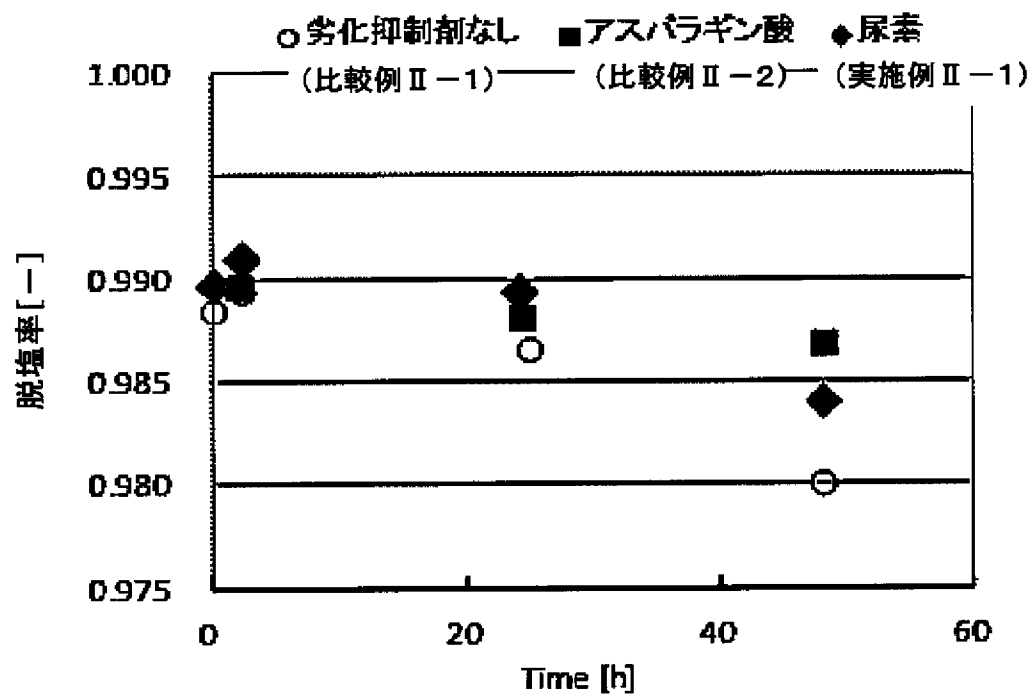


Fig.3b



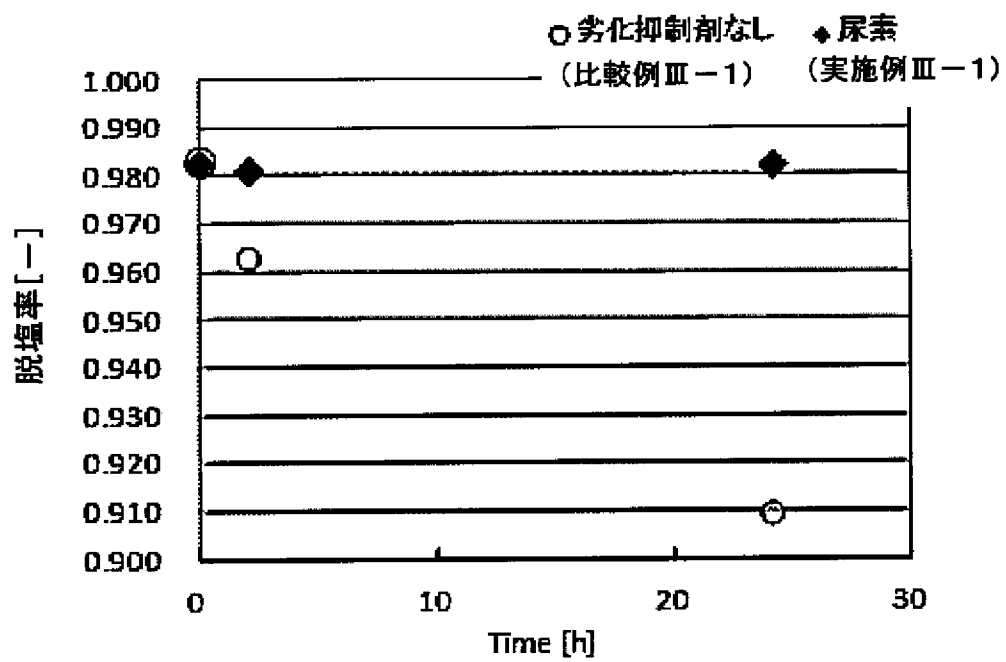
[図4]

Fig. 4



[図5]

Fig. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/008545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D65/00(2006.01)i, B01D71/56(2006.01)i, C02F1/44(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)

B01D53/22, B01D61/00-B01D71/82, C02F1/44

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 2004-244345 A (Toray Industries, Inc.), 02 September 2004 (02.09.2004), claim 1; paragraphs [0015], [0045] to [0051], [0056] (Family: none)	1-5
X	JP 2009-183825 A (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd.), 20 August 2009 (20.08.2009), paragraphs [0025], [0030] (Family: none)	1-5

☒ 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
17 March 2017 (17.03.17)

Date of mailing of the international search report
28 March 2017 (28.03.17)

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/JP2017/008545

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/073170 A1 (ECOLAB USA INC.), 21 May 2015 (21.05.2015), claim 1; page 2, line 21 to page 3, line 1; page 10, lines 9 to 11 & JP 2016-538119 A & US 2016/0271565 A1 & EP 3068520 A1 & CN 104624055 A & AU 2014349125 A1 & CA 2929494 A1 & KR 10-2016-0085860 A	1-5
X	US 2013/0101683 A1 (NALCO CO.), 25 April 2013 (25.04.2013), claim 1; paragraph [0081] & JP 2014-534968 A & WO 2013/059019 A1 & EP 2768777 A1 & TW 201326055 A & AU 2012326536 A1 & CA 2843162 A1 & CN 103813986 A & AR 88374 A1 & KR 10-2014-0081848 A & NZ 620230 A	1-5
A	JP 2005-154551 A (Amtec Co., Ltd.), 16 June 2005 (16.06.2005), (Family: none)	1-5
A	JP 2009-078218 A (Toray Industries, Inc.), 16 April 2009 (16.04.2009), (Family: none)	1-5
A	JP 2011-208138 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 20 October 2011 (20.10.2011), (Family: none)	1-5
A	JP 8-132093 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 28 May 1996 (28.05.1996), (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01D65/00(2006.01)i, B01D71/56(2006.01)i, C02F1/44(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. B01D53/22, B01D61/00-B01D71/82, C02F1/44

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2004-244345 A（東レ株式会社）2004.09.02, 請求項1, [0015], [0045]-[0051], [0056]（ファミリーなし）	1-5
X	JP 2009-183825 A（株式会社神鋼環境ソリューション）2009.08.20, [0025], [0030]（ファミリーなし）	1-5

☒ 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

17.03.2017

国際調査報告の発送日

28.03.2017

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）

松井 一泰

4D

5805

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
X	WO 2015/073170 A1 (ECOLAB USA INC.) 2015.05.21, 請求項 1, 第 2 頁第 21 行目-第 3 頁第 1 行目、第 10 頁第 9 行目-第 11 行目 & JP 2016-538119 A & US 2016/0271565 A1 & EP 3068520 A1 & CN 104624055 A & AU 2014349125 A1 & CA 2929494 A1 & KR 10-2016-0085860 A	1-5
X	US 2013/0101683 A1 (NALCO COMPANY) 2013.04.25, 請求項 1, [0081] & JP 2014-534968 A & WO 2013/059019 A1 & EP 2768777 A1 & TW 201326055 A & AU 2012326536 A1 & CA 2843162 A1 & CN 103813986 A & AR 88374 A1 & KR 10-2014-0081848 A & NZ 620230 A	1-5
A	JP 2005-154551 A (アムテック株式会社) 2005.06.16, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2009-078218 A (東レ株式会社) 2009.04.16, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2011-208138 A (三洋化成工業株式会社) 2011.10.20, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 8-132093 A (大塚化学株式会社) 1996.05.28, (ファミリーなし)	1-5