

(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
2015 年 3 月 5 日(05.03.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/029504 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/44 (2006.01) B01D 71/56 (2006.01)
A01N 59/00 (2006.01) C01B 11/20 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01) C02F 1/50 (2006.01)
B01D 65/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062571
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 12 日(12.05.2014)
- (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 2013-176912 2013 年 8 月 28 日(28.08.2013) JP
特願 2014-090914 2014 年 4 月 25 日(25.04.2014) JP
- (71) 出願人: オルガノ株式会社(ORGANO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉川 浩(YOSHIKAWA Hiro); 〒1368631 東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 染谷 新太郎(SOMEYA Shintaro); 〒1368631 東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 都司 雅人(TSUJI Masato); 〒1368631 東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 大森 千晴(OHMORI Chiharu); 〒1368631 東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所 (YKI PATENT ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目 3 4 番 1 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
— 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING STABILIZED HYPOBROMOUS ACID COMPOSITION, STABILIZED HYPOBROMOUS ACID COMPOSITION, AND SLIME INHIBITION METHOD FOR SEPARATION MEMBRANE

(54) 発明の名称: 次亜臭素酸安定化組成物の製造方法、次亜臭素酸安定化組成物、および分離膜のスライム抑制方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing a stabilized one-liquid hypobromous acid composition which includes substantially no bromate ions, and which exhibits excellent sterilization performance, excellent storage stability, and practically no corrosiveness with respect to metal. This method for producing the stabilized hypobromous acid composition includes a step in which a reaction is induced by adding, under an inert gas atmosphere, bromine to a mixed solution including water, an alkali hydroxide, and sulfamic acid. The proportion of bromine added is not more than 25 wt% of the whole amount of the composition.

(57) 要約: 臭素酸イオンを実質的に含まない、かつ殺菌性能に優れ、金属に対する腐食性がほとんどなく、保存安定性に優れる 1 液系の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法を提供する。水、水酸化アルカリおよびスルファミン酸を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加して反応させる工程を含み、臭素の添加率が組成物全体の量に対して 25 重量%以下である次亜臭素酸安定化組成物の製造方法である。

WO 2015/029504 A1

明 細 書

発明の名称：

次亜臭素酸安定化組成物の製造方法、次亜臭素酸安定化組成物、および分離膜のスライム抑制方法

技術分野

[0001] 本発明は、水系の生物付着を制御するための次亜臭素酸安定化組成物の製造方法および次亜臭素酸安定化組成物に関する。

[0002] また、本発明は、RO膜等の分離膜のスライム抑制方法に関する。

背景技術

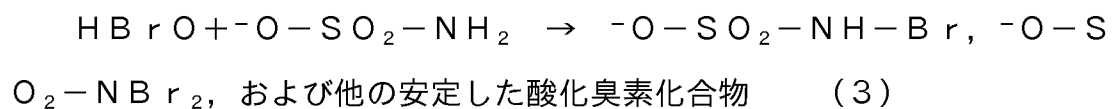
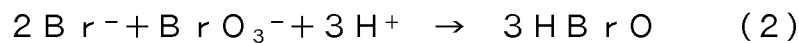
[0003] 冷却水等の工業用水システムや製紙工程等の水系での生物付着を制御するための殺菌剤としては次亜塩素酸ナトリウムが主に使用されているが、より高い殺菌性能を求める場合に次亜塩素酸ナトリウムを大量に使用すると配管が腐食したり、臭気の問題が生じることがある。そこで、このような場合には、より高い殺菌性能のある次亜臭素酸ナトリウムが使用されるが、次亜臭素酸ナトリウムは不安定であり、工業的には臭化ナトリウム等の臭素化合物と次亜塩素酸ナトリウムを使用する直前に混合して系内で次亜臭素酸ナトリウムを生成させる手法が採られている。しかし、この場合も、2液の均一混合の煩雑さや、腐食の問題等が残っており、保存安定性に優れる1液系の次亜臭素酸安定化組成物が求められている。

[0004] 1液系の次亜臭素酸安定化組成物として、スルファミン酸等の臭素安定化剤、臭素、水酸化物等からなる酸化臭素調合物が種々提案されてきた。

[0005] 臭化物イオンを活性化して次亜臭素酸塩にするために、臭素安定化剤に加えて、次亜塩素酸塩等の酸化剤を添加することも提案されている。酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを用い、臭素化合物を反応させて生成する次亜臭素酸を利用する方法が、特許文献1および特許文献2に記載されている。特許文献1は、次亜塩素酸ナトリウムと臭素化合物とからなるプレミックス溶液にスルファミン酸を添加する方法であり、特許文献2は、次亜塩素酸ナト

リウムとスルファミン酸からなるプレミックス溶液に臭素化合物を添加する方法である。いずれもスルファミン酸からの生成物が分解するとして、好ましくは約10～約45℃、特に好ましくは約20℃で添加することが推奨されている。しかしながら、これらの方法では、次亜塩素酸ナトリウムに由来する塩素および塩化物イオンが生成物に残存し、腐食性等の問題があった。また、次亜臭素酸が不安定であり、臭素酸が副生する問題があった。

[0006] 塩素系酸化剤に代わる酸化剤として臭素酸を反応させる方法が、特許文献3の実施例1および実施例2に記載されている。反応機構として次の2つの式が記載されており、臭素酸が反応に関与するのが肝要の因子となっている。しかし、安全性等の点から工業的に臭素酸を原料に用いることは問題であった。



[0007] そこで、酸化剤を用いず、臭素のみを反応させて、酸化臭素系組成物を得る方法が、特許文献3の実施例2の別の実施例、および実施例3、特許文献4の実施例4に記載されている。しかしながら、特許文献3の実施例2の別の実施例、および特許文献4の実施例4では、腐食性が高く大きな問題があること、さらに特許文献3の実施例2の別の実施例は刺激臭が強く保存安定性が劣る問題がある。また、特許文献3の実施例3では、大量の結晶の生成が確認されており、結晶を大量に生成させるという点でも本方法は反応中に生成する臭素酸の酸化力を利用したものであり、実際に同様の方法で製造したもののには臭素酸が残存する問題があった。

[0008] 一方、RO膜等の分離膜のスライム抑制方法としては、各種のスライム抑制剤を使用する方法が知られている。次亜塩素酸、次亜臭素酸等の酸化系薬剤は代表的なスライム抑制剤であるが、膜を劣化させるという問題がある。

[0009] 次亜臭素酸溶液を一時的に逆浸透膜の洗浄用として使用することが記載されている文献があるが（特許文献5）、あくまで次亜臭素酸そのものを使用

するものであるため、一時的な使用であっても膜を劣化させるおそれがある。また、一時的な使用に限定した洗浄用途であり、連続的に逆浸透膜に接触させる恒久的なスライム抑制処理とは根本的に異なる。

[0010] 次亜臭素酸を逆浸透膜の前段に注入することが記載されている文献（特許文献6）もあるが、あくまで次亜臭素酸そのものを使用するものである。また、特許文献6の方法は、逆浸透膜に流入する水の「前処理」としての方法であり、水中の次亜臭素酸は逆浸透膜への流入直前で還元分解処理されており、連続的に逆浸透膜に接触させる恒久的なスライム抑制処理とは根本的に異なる。

[0011] 一方、次亜塩素酸をスルファミン酸で安定化させたクロロスルファミン酸等の結合塩素系の酸化系薬剤によるスライム抑制処理も提案されている（特許文献7）。これら結合塩素系の酸化系薬剤は膜の劣化への影響は小さいが、スライム抑制効果が不十分である。

[0012] なお、RO装置においては、スケール抑制対策のためにpHを酸性側（例えば、pH4.0等）に調整して運転することが通常である（例えば、特許文献8参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：特表平11-501974号公報
特許文献2：特表平11-511779号公報
特許文献3：特表2002-543048号公報
特許文献4：特表2002-516827号公報
特許文献5：国際公開第2009/128328号パンフレット
特許文献6：特開2011-050843号公報
特許文献7：特開2006-263510号公報
特許文献8：特開平7-163979号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明の目的は、臭素酸イオンを実質的に含まない、かつ殺菌性能に優れ、金属に対する腐食性がほとんどなく、保存安定性に優れる 1 液系の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法および次亜臭素酸安定化組成物を提供することにある。

[0015] また、本発明の目的は、分離膜の劣化、処理水（透過水）や濃縮水等の水質悪化を抑制し、十分なスライム抑制効果を有する、分離膜のスライム抑制方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明は、水、水酸化アルカリおよびスルファミン酸を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加して反応させる工程を含み、前記臭素の添加率が組成物全体の量に対して 2.5 重量%以下である次亜臭素酸安定化組成物の製造方法である。

[0017] また、前記次亜臭素酸安定化組成物の製造方法において、反応器内の酸素濃度を 6 %以下に制御した条件で前記臭素を反応させることが好ましい。

[0018] また、前記次亜臭素酸安定化組成物の製造方法において、前記臭素の添加の際の反応温度を 0℃以上 2.5℃以下の範囲に制御することが好ましい。

[0019] また、前記次亜臭素酸安定化組成物の製造方法において、前記臭素の当量に対する前記スルファミン酸の当量の比が、1.01～1.1の範囲であることが好ましい。

[0020] また、前記次亜臭素酸安定化組成物の製造方法において、前記臭素の添加前における前記スルファミン酸の前記水酸化アルカリに対する当量比が 0.28～0.35の範囲であることが好ましい。

[0021] また、前記次亜臭素酸安定化組成物の製造方法において、組成物の pH が 1.3.5 超であることが好ましい。

[0022] また、前記次亜臭素酸安定化組成物の製造方法において、前記組成物に水酸化アルカリを追加し、pH を 1.3.5 超とすることが好ましい。

[0023] また、前記次亜臭素酸安定化組成物の製造方法において、前記不活性ガス

が、窒素およびアルゴンのうちの少なくとも1つであることが好ましい。

[0024] また、前記次亜臭素酸安定化組成物の製造方法において、前記水酸化アルカリが、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムのうちの少なくとも1つであることが好ましい。

[0025] また、前記次亜臭素酸安定化組成物の製造方法において、前記水酸化アルカリが、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムであることが好ましい。

[0026] また、本発明は、水、水酸化アルカリおよびスルファミン酸を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加して反応させる工程を含み、前記臭素の添加率が組成物全体の量に対して25重量%以下である方法により製造される次亜臭素酸安定化組成物である。

[0027] また、前記次亜臭素酸安定化組成物において、臭素酸イオンの含有量が、5 mg / kg 未満であることが好ましい。

[0028] また、本発明は、分離膜を備える膜分離装置への給水または洗浄水中に、前記次亜臭素酸安定化組成物の製造方法で得られた次亜臭素酸安定化組成物、または前記次亜臭素酸安定化組成物を存在させる分離膜のスライム抑制方法である。

[0029] また、前記分離膜のスライム抑制方法において、前記分離膜が、ポリアミド系高分子膜であることが好ましい。

[0030] また、前記分離膜のスライム抑制方法において、前記膜分離装置が分離膜としてRO膜を備え、前記膜分離装置への給水のpHが5.5以上であることが好ましい。

[0031] また、前記分離膜のスライム抑制方法において、前記次亜臭素酸安定化組成物中の臭素酸濃度が5 mg / kg 未満であることが好ましい。

発明の効果

[0032] 本発明では、水、水酸化アルカリおよびスルファミン酸を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加して反応させ、臭素の添加率を組成物全体の量に対して25重量%以下とすることにより、臭素酸イオンを実質的に含まない、かつ殺菌性能に優れ、金属に対する腐食性がほとんどなく、保存安定

性に優れる 1 液系の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法および次亜臭素酸安定化組成物を提供することができる。

[0033] また、本発明では、分離膜を備える膜分離装置への給水または洗浄水中に、前記次亜臭素酸安定化組成物の製造方法で得られた次亜臭素酸安定化組成物、または前記次亜臭素酸安定化組成物を存在させることにより、分離膜の劣化、処理水（透過水）や濃縮水等の水質悪化を抑制し、十分なスライム抑制効果を得ることができる。

発明を実施するための形態

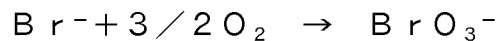
[0034] 本発明の実施の形態について以下説明する。本実施形態は本発明を実施する一例であって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

[0035] 本発明者らが鋭意検討した結果、水、水酸化アルカリおよびスルファミン酸の混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下、好ましくは反応器内の酸素濃度を 6 % 以下に制御した条件下で反応させ、臭素の添加率を組成物全体の量に対して 2.5 重量 % 以下とすることで、臭素酸イオンを実質的に含まない、かつ殺菌性能に優れ、金属に対する腐食性がほとんどなく、保存安定性に優れる 1 液系の次亜臭素酸安定化組成物が得られることを見出した。臭素を不活性ガス雰囲気下で反応させ、かつ、臭素の添加率を組成物全体の量に対して 2.5 重量 % 以下とすることで、反応系内の臭素酸生成を低減させ、かつ腐食性が低減する。さらに臭素酸生成量と腐食性が、スルファミン酸当量と臭素当量の比率、臭素の添加前におけるスルファミン酸の水酸化アルカリに対する当量比、組成物 pH、反応温度等にも依存する傾向にあることを見出し、最終的に、臭素酸を反応系内にほとんど生成させず、かつ腐食性を抑えた、保存安定性に優れる、水系の生物付着を制御するための 1 液系の次亜臭素酸安定化組成物、およびその製造方法を見出すことに成功した。

[0036] 本発明の実施形態に係る次亜臭素酸安定化組成物は、主としてスルファミン酸一次亜臭素酸ナトリウム塩 ($-O-SO_2-NH-Br$, $-O-SO_2-NBr_2$, および他の安定化次亜臭素酸塩) を含むものである。本実施形態に係る次亜臭素酸安定化組成物は、水、水酸化アルカリおよびスルファミン酸を

含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加して反応させることにより得られる。

[0037] 本実施形態に係る次亜臭素酸安定化組成物の製造方法の肝要は、水、水酸化アルカリおよびスルファミン酸の混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で反応させることである。特許文献3には、「臭素または塩化臭素を添加するステップは、臭素を空気に曝露せずに実施する」と記載があるものの、反応器内の酸素の除去方法には言及されていない。同じく特許文献3には、「元素臭素が空気に曝露されるのを防ぐため、臭素はテフロン（登録商標）管によって安定化溶液に直接加えることが好ましい」と記載があるが、反応器内の酸素の除去には言及しておらず、反応容器中の酸素を除去する手段にはなり得ない。一方、反応器内の空気を不活性ガスで置換して反応させると分圧の効果により溶液中の酸素が追い出され、下式に示される臭素酸生成の反応が生じることがほとんどない。



[0038] 臭素の反応の際の反応器内の酸素濃度は6%以下が好ましいが、4%以下がより好ましく、2%以下がさらに好ましく、1%以下が特に好ましい。臭素の反応の際の反応器内の酸素濃度が6%を超えると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する場合がある。

[0039] 反応に用いる不活性ガスは限定されないが、製造等の面から窒素およびアルゴンのうち少なくとも1つが好ましく、特に製造コスト等の面から窒素が好ましい。

[0040] 反応器内の酸素を除去する上で、不活性ガスを溶液内でバブリングすることや、反応器内を減圧することも効果的である。

[0041] 臭素の添加率は、組成物全体の量に対して25重量%以下であり、1重量%以上20重量%以下であることが好ましい。臭素の添加率が組成物全体の量に対して25重量%を超えると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する。1重量%未満であると、生物付着の制御に劣る場合がある。

[0042] 臭素の当量に対するスルファミン酸の当量の比は、1.01～1.1の範

囲であることが好ましく、1.02～1.05の範囲であることがより好ましい。臭素の当量に対するスルファミン酸の当量の比が1.01未満であると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する場合があります、1.1を超えると、腐食性が高くなる場合がある。

[0043] 組成物のpHは13.5超であることが好ましいが、13.7超であることがより好ましい。組成物のpHが13.5以下であると、腐食性が高くなる場合がある。

[0044] 水酸化アルカリは、臭素添加前に全量加えても、あるいは組成物の最終pHの精度を上げるため、臭素添加後の組成物に一部を分けて加えて、組成物のpHを13.5超としてもよい。ただし、水、水酸化アルカリおよびスルファミン酸の混合液の時点でpH7以上であることが好ましい。

[0045] 水酸化アルカリとして、水酸化ナトリウムの代わりに、水酸化カリウム等の他の水酸化アルカリを用いてもよく、また併用してもよい。特に、低温時の製品安定性等の点から、水酸化ナトリウムと水酸化カリウムとを併用するとよい。水酸化アルカリは固形で用いても、水溶液として用いてもよい。

[0046] 水酸化アルカリは臭素を添加する前後で、発熱対策等の点から分割して投入することも可能であるが、その場合、臭素添加前のスルファミン酸ナトリウム溶液としては、pH7以上であることが好ましい。

[0047] また臭素添加前に高アルカリであると、臭素酸イオンを生成してしまう可能性があるため、臭素の添加前におけるスルファミン酸の水酸化アルカリに対する当量比は、0.28～0.35の範囲であることが好ましい。臭素の添加前におけるスルファミン酸の水酸化アルカリに対する当量比が0.28未満であると、臭素酸イオンを生成してしまう場合があります、0.35を超えると、腐食性が高くなる場合がある。

[0048] 臭素添加の際の反応温度は、0℃以上25℃以下の範囲に制御することが好ましいが、製造コスト等の面から、0℃以上15℃以下の範囲に制御することがより好ましい。臭素添加の際の反応温度が25℃を超えると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する場合があります、0℃未満であると、凍結する場

合がある。

[0049] 本実施形態に係る次亜臭素酸安定化組成物の製造方法により、主としてスルファミン酸一次亜臭素酸ナトリウム塩組成物が、臭素酸イオンを実質的に含有せず、また、組成物を金属材質と接触させてもほとんど腐食が進行しないことから、安全に取扱うことが可能である。

[0050] 本実施形態に係る次亜臭素酸安定化組成物の製造方法により得られる次亜臭素酸安定化組成物は、臭素酸イオンを実質的に含まず、臭素酸イオンの含有量が、例えば5 mg / kg未満である。本明細書において「臭素酸イオンを実質的に含まない」とは、利用可能な最良の技術（BAT: Best Available Technology）となり得る分析手法を用いて、検出限界未満を達成することである。特許文献3には臭素酸イオンの分析方法としてイオンクロマトグラフィ法が示されており、検出下限の50 mg / L未満であるとの記載があるが、本発明者らが用いたポストカラムーイオンクロマトグラフィ法を用いれば、検出下限5 mg / kgを達成し、すなわち5～50 mg / kgの臭素酸イオンを検出することができ、また実際に後述の実施例に示す通り、次亜臭素酸安定化組成物中に5～50 mg / kgの臭素酸イオンが検出されたものがある。水道法に基づいた厚生労働省監修の「水道用薬品類の評価のための試験方法ガイドライン」では、臭素酸の評価基準値は0.005 mg / Lと定められており、本実施形態に係る次亜臭素酸安定化組成物が例えば10,000～100,000倍希釈して用いられることを考えると、組成物中の5～50 mg / kgの臭素酸イオンを検出すること、そして組成物中の臭素酸イオンの含有量が5 mg / kg未満を達成することは非常に有意義である。

[0051] 組成物に含まれる有効臭素濃度は、組成物全体の量に対して1重量%～25重量%の範囲であることが好ましく、1重量%～20重量%の範囲であることがより好ましい。有効臭素濃度が組成物全体の量に対して1重量%未満であると、生物付着の制御に劣る場合があり、25重量%を超えると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する場合がある。

[0052] 水系の生物付着を制御するための組成物を金属材質と接触させてもほとんど腐食が進行しないことが望ましい。水系の生物付着を制御するための組成物は薬品注入装置を用いて系内に注入される場合が多く、組成物を希釈せず、原液で用いることから、注入配管が腐食したり、薬注ラインから対象となる水処理系への接続配管が腐食したりするトラブルを回避することが望ましい。実際に次亜塩素酸ナトリウム溶液等における腐食トラブルは未だに根本的な解決はされておらず、例えば特許文献3においても、安定した酸化臭素化合物が「腐食性溶液」とであると記載されており、実際に金属腐食性が高い結果が得られた。

[0053] 次亜臭素酸安定化組成物を金属材質と接触させてもほとんど腐食が進行しない基準は、後述する腐食速度（MDD）で1未満が好ましい。

[0054] このように、本実施形態に係る次亜臭素酸安定化組成物の製造方法により、臭素酸イオンを実質的に含まない、かつ殺菌性能に優れ、金属に対する腐食性がほとんどなく、保存安定性に優れる1液系の次亜臭素酸安定化組成物が得られる。

[0055] 本実施形態に係る次亜臭素酸安定化組成物は、例えば、冷却水等の工業用水システムや製紙工程等の水系での生物付着を制御するための殺菌剤として用いることができる。

[0056] <分離膜のスライム抑制方法>

本発明の実施形態に係る分離膜のスライム抑制方法は、分離膜を備える膜分離装置への給水または洗浄水中に、上記次亜臭素酸安定化組成物の製造方法により得られる次亜臭素酸安定化組成物を存在させる方法である。

[0057] また、本発明の実施形態に係る分離膜のスライム抑制方法は、分離膜を備える膜分離装置への給水または洗浄水中に、「臭素系酸化剤」または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」と、「スルファミン酸化合物」と、を存在させる方法である。これにより、給水または洗浄水中で、次亜臭素酸安定化組成物が生成すると考えられる。

[0058] また、本発明の実施形態に係る分離膜のスライム抑制方法は、分離膜を備

える膜分離装置への給水または洗浄水中に、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」、または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物と、の反応生成物」である次亜臭素酸安定化組成物を存在させる方法である。

[0059] 具体的には本発明の実施形態に係る分離膜のスライム抑制方法は、分離膜を備える膜分離装置への給水または洗浄水中に、例えば、「臭素」、「塩化臭素」または「臭化ナトリウムと次亜塩素酸との反応物」と、「スルファミン酸化合物」と、を存在させる方法である。

[0060] また、本発明の実施形態に係る分離膜のスライム抑制方法は、分離膜を備える膜分離装置への給水または洗浄水中に、例えば、「臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」、「塩化臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」、または「臭化ナトリウムと次亜塩素酸との反応物と、スルファミン酸化合物と、の反応生成物」を存在させる方法である。

[0061] 上記次亜臭素酸安定化組成物の製造方法により得られる次亜臭素酸安定化組成物を存在させる、また、「臭素系酸化剤」または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」と、「スルファミン酸化合物」とを存在させる、また、これらの反応生成物を存在させることで、分離膜のスライムを抑制することができる。また、分離膜の性能をほとんど劣化させることなく、微生物による膜汚染を確実に抑制することができる。本実施形態に係る分離膜のスライム抑制方法により、高いスライム抑制効果を有しながら、膜性能、後段水質への影響を最小限に抑えたスライム抑制処理が可能となる。

[0062] 例えば、膜分離装置への給水または洗浄水中に、上記次亜臭素酸安定化組成物の製造方法により得られる次亜臭素酸安定化組成物を薬注ポンプ等により注入すればよい。

[0063] または、例えば、膜分離装置への給水または洗浄水中に、「臭素系酸化剤」または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」と、「スルファミン酸化合物」とを薬注ポンプ等により注入すればよい。「臭素系酸化剤」または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」と、「スルファミン酸化合物」とは

別々に水系に添加してもよく、または、原液同士で混合させてから水系に添加してもよい。

[0064] または、例えば、膜分離装置への給水または洗浄水中に、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」、または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物と、の反応生成物」を薬注ポンプ等により注入すればよい。

[0065] 「臭素系酸化剤」または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」の当量に対する「スルファミン酸化合物」の当量の比は、1以上であることが好ましく、1以上2以下の範囲であることがより好ましい。「臭素系酸化剤」または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」の当量に対する「スルファミン酸化合物」の当量の比が1未満であると、膜を劣化させる可能性があり、2を超えると、製造コストが増加する場合がある。

[0066] 分離膜に接触する有効ハロゲン濃度は有効塩素濃度換算で、0.01～100mg/Lであることが好ましい。0.01mg/L未満であると、十分なスライム抑制効果を得ることができない場合があり、100mg/Lより多いと、分離膜の劣化、配管等の腐食を引き起こす可能性がある。

[0067] 臭素系酸化剤としては、臭素（液体臭素）、塩化臭素、臭素酸、臭素酸塩等が挙げられる。

[0068] これらのうち、臭素を用いた「臭素とスルファミン酸化合物」または「臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」の製剤は、「次亜塩素酸と臭素化合物とスルファミン酸」の製剤および「塩化臭素とスルファミン酸」の製剤等に比べて、RO膜等をより劣化させず、RO透過水等の膜透過水への有効ハロゲンのリーク量がより少ないため、RO膜等の分離膜用スライム抑制剤としてはより好ましい。

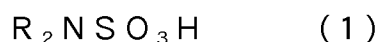
[0069] すなわち、本発明の実施形態に係る分離膜のスライム抑制方法は、分離膜を備える膜分離装置への給水または洗浄水中に、臭素と、スルファミン酸化合物とを存在させることが好ましい。また、分離膜を備える膜分離装置への給水または洗浄水中に、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物を存在

させることが好ましい。

[0070] 臭素化合物としては、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム及び臭化水素酸等が挙げられる。これらのうち、製剤コスト等の点から、臭化ナトリウムが好ましい。

[0071] 塩素系酸化剤としては、例えば、塩素ガス、二酸化塩素、次亜塩素酸またはその塩、亜塩素酸またはその塩、塩素酸またはその塩、過塩素酸またはその塩、塩素化イソシアヌル酸またはその塩等が挙げられる。これらのうち、塩としては、例えば、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム等の次亜塩素酸アルカリ金属塩、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸バリウム等の次亜塩素酸アルカリ土類金属塩、亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カリウム等の亜塩素酸アルカリ金属塩、亜塩素酸バリウム等の亜塩素酸アルカリ土類金属塩、亜塩素酸ニッケル等の他の亜塩素酸金属塩、塩素酸アンモニウム、塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム等の塩素酸アルカリ金属塩、塩素酸カルシウム、塩素酸バリウム等の塩素酸アルカリ土類金属塩等が挙げられる。これらの塩素系酸化剤は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。塩素系酸化剤としては、取り扱い性等の点から、次亜塩素酸ナトリウムを用いるのが好ましい。

[0072] スルファミン酸化合物は、以下の一般式(1)で示される化合物である。



(式中、Rは独立して水素原子または炭素数1～8のアルキル基である。)

[0073] スルファミン酸化合物としては、例えば、2個のR基の両方が水素原子であるスルファミン酸(アミド硫酸)の他に、N-メチルスルファミン酸、N-エチルスルファミン酸、N-プロピルスルファミン酸、N-イソプロピルスルファミン酸、N-ブチルスルファミン酸等の2個のR基の一方が水素原子であり、他方が炭素数1～8のアルキル基であるスルファミン酸化合物、N,N-ジメチルスルファミン酸、N,N-ジエチルスルファミン酸、N,N-ジプロピルスルファミン酸、N,N-ジブチルスルファミン酸、N-メチル-N-エチルスルファミン酸、N-メチル-N-プロピルスルファミン

酸等の2個のR基の両方が炭素数1～8のアルキル基であるスルファミン酸化合物、N-フェニルスルファミン酸等の2個のR基の一方が水素原子であり、他方が炭素数6～10のアリール基であるスルファミン酸化合物、またはこれらの塩等が挙げられる。スルファミン酸塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩、マンガン塩、銅塩、亜鉛塩、鉄塩、コバルト塩、ニッケル塩等の他の金属塩、アンモニウム塩およびグアニジン塩等が挙げられる。スルファミン酸化合物およびこれらの塩は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。スルファミン酸化合物としては、環境負荷等の点から、スルファミン酸（アミド硫酸）を用いるのが好ましい。

[0074] 本実施形態に係る分離膜のスライム抑制方法において、さらにアルカリを存在させてもよい。アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ等が挙げられる。低温時の製品安定性等の点から、水酸化ナトリウムと水酸化カリウムとを併用してもよい。また、アルカリは、固形でなく、水溶液として用いてもよい。

[0075] 分離膜としては、逆浸透膜（RO膜）、ナノろ過膜（NF膜）、精密ろ過膜（MF膜）、限外ろ過膜（UF膜）等が挙げられる。これらのうち、特に逆浸透膜（RO膜）に、本発明の実施形態に係る分離膜のスライム抑制方法を好適に適用することができる。また、逆浸透膜として昨今主流であるポリアミド系高分子膜に本発明の実施形態に係る分離膜のスライム抑制方法を好適に適用することができる。ポリアミド系高分子膜は、酸化剤に対する耐性が比較的低く、遊離塩素等をポリアミド系高分子膜に連続的に接触させると、膜性能の著しい低下が起こる。しかしながら、本実施形態に係る分離膜のスライム抑制方法ではポリアミド高分子膜においても、このような著しい膜性能の低下はほとんど起こらない。

[0076] 本実施形態に係る分離膜のスライム抑制方法において、膜分離装置が分離膜としてRO膜を備えるRO装置の場合、RO装置への給水のpHが5.5

以上であることが好ましく、6.0以上であることがより好ましく、6.5以上であることがさらに好ましい。RO装置への給水のpHが5.5未満であると、透過水量が低下する場合がある。また、RO装置への給水のpHの上限値については、通常のRO膜の適用上限pH（例えば、pH10）以下であれば特に制限はないが、カルシウム等の硬度成分のスケール析出を考慮すると、pHは例えば9.0以下で運転することが好ましい。本実施形態に係る分離膜のスライム抑制方法を用いる場合、RO装置への給水のpHが5.5以上で運転することにより、RO膜の劣化、処理水（透過水）の水質悪化を抑制し、十分なスライム抑制効果を発揮しつつ、十分な透過水量の確保も可能となる。

[0077] RO装置において、RO装置への給水のpH5.5以上でスケールが発生する場合には、スケール抑制のために分散剤を次亜臭素酸安定化組成物と併用してもよい。分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、ホスホン酸等が挙げられる。分散剤の給水への添加量は、例えば、RO濃縮水中の濃度として0.1～1,000mg/Lの範囲である。

[0078] また、分散剤を使用せずにスケールの発生を抑制するためには、例えば、RO濃縮水中のシリカ濃度を溶解度以下に、カルシウムスケールの指標であるランゲリア指数を0以下になるように、RO装置の回収率等の運転条件を調整することが挙げられる。

[0079] RO装置の用途としては、例えば、海水淡水化、排水回収等が挙げられる。

[0080] <分離膜用スライム抑制剤組成物>

本実施形態に係る分離膜用スライム抑制剤組成物は、上記次亜臭素酸安定化組成物の製造方法により得られる次亜臭素酸安定化組成物を含有するものであり、さらにアルカリを含有してもよい。

[0081] また、本実施形態に係る分離膜用スライム抑制剤組成物は、「臭素系酸化剤」または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物」と、「スルファミン酸化合物」とを含有するものであり、さらにアルカリを含有してもよい。

[0082] また、本実施形態に係る分離膜用スライム抑制剤組成物は、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」、または「臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物と、の反応生成物」を含有するものであり、さらにアルカリを含有してもよい。

[0083] 臭素系酸化剤、臭素化合物、塩素系酸化剤およびスルファミン酸化合物については、上述した通りである。

[0084] 本実施形態に係る分離膜用スライム抑制剤組成物としては、RO膜等をより劣化させず、RO透過水等の膜透過水への有効ハロゲンのリーク量がより少ないため、臭素と、スルファミン酸化合物とを含有するもの、または、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物を含有するものが好ましい。

[0085] 本実施形態に係る分離膜用スライム抑制剤組成物は、クロロスルファミン酸等の結合塩素系スライム抑制剤と比較すると、酸化力が高く、スライム抑制力、スライム剥離力が著しく高いにもかかわらず、同じく酸化力の高い次亜塩素酸、次亜臭素酸のような著しい膜劣化をほとんど引き起こすことがない。通常の使用濃度では、膜劣化への影響は実質的に無視することができる。このため、RO膜等の分離膜用スライム抑制剤としては最適である。

[0086] 本実施形態に係る分離膜用スライム抑制剤組成物は、次亜塩素酸とは異なり、RO膜をほとんど透過しないため、処理水水質への影響がほとんどない。また、次亜塩素酸等と同様に現場で濃度を測定することができるため、より正確な濃度管理が可能である。

[0087] 組成物のpHは、例えば、13.0超であり、13.2超であることがより好ましい。組成物のpHが13.0以下であると組成物中の有効ハロゲンが不安定になる場合がある。

[0088] 分離膜用スライム抑制剤組成物中の臭素酸濃度は、5mg/kg未満であることが好ましい。分離膜用スライム抑制剤組成物中の臭素酸濃度が5mg/kg以上であると、透過水の臭素酸イオンの濃度が高くなる場合がある。

[0089] <分離膜用スライム抑制剤組成物の製造方法>

本実施形態に係る分離膜用スライム抑制剤組成物は、臭素系酸化剤とスル

ファミン酸化合物とを混合する、または臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物とを混合することにより得られ、さらにアルカリを混合してもよい。

[0090] 臭素と、スルファミン酸化合物とを含有する分離膜用スライム抑制剤組成物、または、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物を含有する分離膜用スライム抑制剤組成物の製造方法としては、水、アルカリおよびスルファミン酸化合物を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加して反応させる工程を含むことが好ましい。不活性ガス雰囲気下で添加して反応させることにより、組成物中の臭素酸イオン濃度が低くなり、RO透過水等の透過水中の臭素酸イオン濃度が低くなる。

[0091] 用いる不活性ガスとしては限定されないが、製造等の面から窒素およびアルゴンのうち少なくとも1つが好ましく、特に製造コスト等の面から窒素が好ましい。

[0092] 臭素の添加の際の反応器内の酸素濃度は6%以下が好ましいが、4%以下がより好ましく、2%以下がさらに好ましく、1%以下が特に好ましい。臭素の反応の際の反応器内の酸素濃度が6%を超えると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する場合がある。

[0093] 臭素の添加率は、組成物全体の量に対して25重量%以下であることが好ましく、1重量%以上20重量%以下であることがより好ましい。臭素の添加率が組成物全体の量に対して25重量%を超えると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する場合がある。1重量%未満であると、殺菌力が劣る場合がある。

[0094] 臭素添加の際の反応温度は、0℃以上25℃以下の範囲に制御することが好ましいが、製造コスト等の面から、0℃以上15℃以下の範囲に制御することがより好ましい。臭素添加の際の反応温度が25℃を超えると、反応系内の臭素酸の生成量が増加する場合があり、0℃未満であると、凍結する場合がある。

実施例

[0095] 以下、実施例および比較例を挙げ、本発明をより具体的に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0096] <実施例 1>

反応容器内の酸素濃度が 1 % に維持されるように、窒素ガスの流量をマスフローコントローラでコントロールしながら連続注入で封入した 2 L の 4 つ口フラスコに 1 4 5 3 g の水、3 6 1 g の水酸化ナトリウムを加え混合し、次いで 3 0 0 g のスルファミン酸を加え混合した後、反応液の温度が 0 ~ 1 5 °C になるように冷却を維持しながら、4 5 6 g の液体臭素を加え、さらに 4 8 % 水酸化カリウム溶液 2 3 0 g を加え、組成物全体の量に対する重量比でスルファミン酸 1 0 . 7 % 、臭素 1 6 . 3 % 、臭素の当量に対するスルファミン酸の当量比が 1 . 0 8 である、目的の次亜臭素酸安定化組成物を得た。生じた溶液の pH は、ガラス電極法にて測定したところ、1 4 . 0 であった。生じた溶液の臭素含有率は、臭素をヨウ化カリウムによりヨウ素に転換後、チオ硫酸ナトリウムを用いて酸化還元滴定する方法により測定したところ 1 6 . 3 % であり、理論含有率 (1 6 . 3 %) の 1 0 0 . 0 % であった。また、臭素反応の際の反応容器内の酸素濃度は、株式会社ジコー製の「酸素モニタ J K O - 0 2 L J D I I 」を用いて測定した。

[0097] 実施例 1 で生じた溶液原液にて、臭素酸イオン濃度を、「J W W A K 1 2 0 (2 0 0 8) 水道用次亜塩素酸ナトリウム 5 . 4 . 5 臭素酸」の分析方法に則りポストカラムーイオンクロマトグラフィ法で測定した結果、臭素酸イオン濃度は検出下限値の 5 m g / k g 未満であった。

[0098] 実施例 1 で生じた溶液原液に、金属片を浸漬させた腐食試験を実施した。なお、本腐食試験は、「J I S K 0 1 0 0 工業用水腐食性試験方法」に則り実施した。

[試験条件]

試験片 : S S - 4 0 0 (# 4 0 0)

試験片表面積 : 0 . 0 1 d m ² (1 m m × 1 0 m m × 1 0 m m)

試験温度 : 2 5 °C

試験期間：3日間

評価項目：腐食速度（MDD）

[0099] 腐食速度に関しては、試験終了後に試験片（SS-400）を、酸洗浄用腐食抑制剤（朝日化学工業社製、「イビット」）を加えた15%塩酸で洗浄し、質量減を求め、そこから下式により、試験片の表面積 1 dm^2 に対する1日当たりの腐食減量の mg 数、すなわちMDD（ $\text{mg} / \text{dm}^2 \cdot \text{day}$ ）を求めたところ、0.4であった。

$$W = (M1 - M2) / (S \times T)$$

ここで、W：腐食速度（MDD）、M1：試験片の試験前の質量（ mg ）、M2：試験片の試験後の質量（ mg ）、S：試験片の表面積（ dm^2 ）、T：試験日数である。

[0100] <実施例2>

反応容器内の酸素濃度が4%に維持されるように、窒素ガスの流量をマスフローコントローラでコントロールしながら、実施例1と同様の条件で合成した結果、溶液原液中の臭素酸イオン濃度は検出下限値の $5\text{ mg} / \text{kg}$ 未満であった。また腐食試験による腐食速度（MDD）は0.6であった。

[0101] <実施例3～35、比較例1～7>

表1に示す条件で実施例1と同様にして、サンプルを合成し、臭素酸イオン濃度および腐食性（腐食速度）を評価した。不活性ガスで置換していない場合の酸素濃度は実測していないが、大気中の酸素濃度21%前後と考えられる。結果を表1、表2に示す。

[0102]

[表1]

	配合組成						反応条件					組成物			評価			
	純水	水酸化ナトリウム	48%水酸化ナトリウム	スルファミン酸	臭素	水酸化ナトリウム	48%水酸化ナトリウム	臭素添加前のスルファミン酸の水酸化アルカリ量に対する当量比	当量比 [スルファミン酸] /[臭素]	臭素 滴下時 反応液 温度 ℃	窒素 パーセント	アルゴン パーセント	反応容器内の 臭素 濃度	有効 臭素 濃度		臭素酸 イオン 濃度	浸漬腐食 試験	
wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%								wt%	mg/kg	MDD		
実施例 1	51.9	12.9		10.7	16.3		8.2	0.34	1.08	0～15	あり			1%	14	16.3	<5	0.4
実施例 2	51.9	12.9		10.7	16.3		8.2	0.34	1.08	0～15	あり			4%	14	16.3	<5	0.6
実施例 3	51.9	12.9		10.7	16.3		8.2	0.34	1.08	0～15		あり		4%	14	16.3	<5	0.8
実施例 4	51.6	12.9		10.7	16.6		8.2	0.34	1.06	0～15	あり			1%	14	16.6	<5	0.6
実施例 5	51.6	12.9		10.7	16.6		8.2	0.34	1.06	0～15	あり			4%	14	16.6	<5	0.6
実施例 6	51.6	12.9		10.7	16.6		8.2	0.34	1.06	0～15		あり		4%	14	16.6	<5	0.7
実施例 7	51.3	12.9		10.7	16.9		8.2	0.34	1.04	0～15	あり			1%	14	16.9	<5	0.5
実施例 8	51.3	12.9		10.7	16.9		8.2	0.34	1.04	0～15	あり			4%	14	16.9	<5	0.7
実施例 9	51.3	12.9		10.7	16.9		8.2	0.34	1.04	0～15		あり		4%	14	16.9	<5	0.8
実施例 10	54.9	17.5		10.7	16.9			0.25	1.04	0～15	あり			4%	14	16.8	7	0.6
実施例 11	49.8	11.5		10.7	16.9		11.1	0.38	1.04	0～15	あり			4%	14	16.8	8	0.8
比較例 1	51.9	12.9		10.7	16.3		8.2	0.34	1.08	0～15	なし			-	14	16.1	56	0.4
比較例 2	51.6	12.9		10.7	16.6		8.2	0.34	1.06	0～15	なし			-	14	16.4	60	0.9
比較例 3	51.3	12.9		10.7	16.9		8.2	0.34	1.04	0～15	なし			-	14	16.6	63	0.8
比較例 4	64.98	8.95		9.87	16.20			0.45	1.00	0～15	なし			-	10.1	16.1	46	3497.6
比較例 5	56.33	8.95		9.87	16.20		6.65	0.45	1.00	0～15	なし			-	13.4	16.0	71	32.4
比較例 6	52.83	8.95		9.87	16.20		12.15	0.45	1.00	0～15	なし			-	14	16.0	62	12.4
実施例 12	51.3	12.9		10.7	16.9		8.2	0.34	1.04	0～15	あり			4%	14	16.9	<5	0.8
実施例 13	51.3	12.9		10.7	16.9		8.2	0.34	1.04	15～25	あり			4%	14	16.9	<5	0.9
実施例 14	51.3	12.9		10.7	16.9		8.2	0.34	1.04	25 超 35 以下	あり			4%	14	16.8	48.0	12.3
実施例 15	25.9		38.3	10.7	16.9		8.2	0.34	1.04	0～15	あり			4%	14	16.9	<5	0.8

[0103] [表2]

	配合組成						反応条件						組成物			評価		
	純水	水酸化ナトリウム	48%水酸化カリウム	スルファミン酸	臭素	水酸化ナトリウム	48%水酸化カリウム	臭素添加前のスルファミン酸の水酸化アルカリ量に対する当量比	当量比 [スルファミン酸] /[臭素]	臭素 滴下時 反応液 温度	窒素 パージ	アルゴン パージ	反応容 器内の 酸素 濃度	pH	有効成分			
															濃度		濃度	
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%			℃					wt%	mg/kg	MDD	
実施例 16	56.7	12.9		10.7	16.9	2.8		0.34	1.04	0～15	あり			4%	14	16.9	<5	0.6
実施例 17	32.3		37.3	10.7	16.9	2.8		0.35	1.04	0～15	あり			4%	14	16.9	<5	0.6
実施例 18	56.7	15.7		10.7	16.9			0.28	1.04	0～15	あり			4%	14	16.9	<5	0.6
実施例 19	25.7		46.7	10.7	16.9			0.28	1.04	0～15	あり			4%	14	16.9	<5	0.6
実施例 20	50.8	12.9		10.7	17.4		8.2	0.34	1.01	0～15	あり			4%	14	17.4	<5	0.8
実施例 21	51.3	12.9		10.7	16.9		8.2	0.34	1.04	0～15	あり			4%	14	16.9	<5	0.8
実施例 22	52.2	12.9		10.7	16.0		8.2	0.34	1.10	0～15	あり			4%	14	16.0	<5	0.7
実施例 23	55.0	12.9		10.7	17.4		4.0	0.34	1.01	0～15	あり			2%	13.8	17.4	<5	0.7
実施例 24	55.5	12.9		10.7	16.9		4.0	0.34	1.04	0～15	あり			4%	13.8	16.9	<5	0.6
実施例 25	56.4	12.9		10.7	16.0		4.0	0.34	1.10	0～15	あり			2%	13.8	16.0	<5	0.8
実施例 26	55.8	12.9		10.7	17.4		3.2	0.34	1.01	0～15	あり			1%	13.6	17.4	<5	0.6
実施例 27	56.3	12.9		10.7	16.9		3.2	0.34	1.04	0～15	あり			2%	13.6	16.9	<5	0.5
実施例 28	57.2	12.9		10.7	16.0		3.2	0.34	1.10	0～15	あり			1%	13.6	16.0	<5	0.6
実施例 29	50.2	12.9		10.7	18.0		8.2	0.34	0.98	0～15	あり			6%	14	17.9	31	1.1
実施例 30	52.93	8.95		9.87	16.20		12.15	0.45	1.00	0～15	あり			6%	14	16.1	21	2.2
実施例 31	53.1	12.9		10.7	15.1		8.2	0.34	1.17	0～15	あり			6%	14	15.1	12	20.0
実施例 32	58.33	8.95		9.87	16.20		6.65	0.45	1.00	0～15	あり			6%	13.4	16.1	11	28
実施例 33	56.8	12.9		10.7	16.9		2.7	0.34	1.04	0～15	あり			6%	13.4	16.7	13	26
実施例 34	58.6	12.9		10.7	15.1		2.7	0.34	1.17	0～15	あり			6%	13.4	15.1	<5	29
実施例 35	46.3	14.1		14.6	20.8	4.2		0.43	1.16	0～15	あり			6%	13.8	20.6	22	25
比較例 7	34.9	20.8		17.0	26.8	0.5		0.34	1.04	0～15	あり			6%	13.6	17.9	1643	34.5

[0104] <実施例 3 6>

実施例 8、実施例 1 5 および実施例 1 6 で合成した水溶液を -10°C の恒温槽を用いて、10 日間、低温保存試験を実施した。その結果、実施例 8 のみが凍結しなかった。このことから、水酸化ナトリウムと水酸化カリウムとを併用することで、より大きな凝固点降下が得られ、低温時の製品安定性に優れることがわかった。

[0105] 以上のように、水、水酸化アルカリおよびスルファミン酸を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加して反応させ、臭素の添加率を組成物全体の量に対して 25 重量%以下とする実施例の方法により、臭素酸イオンを実質的に含まない、かつ殺菌性能に優れ、金属に対する腐食性がほとんどなく、保存安定性に優れる 1 液系の次亜臭素酸安定化組成物が得られた。

[0106] 次に、臭素系酸化剤、または臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物とを使用した場合と、一般的なスライム抑制剤である次亜塩素酸、次亜臭素酸、クロロスルファミン酸を使用した場合の RO 膜排除率への影響、透過水への影響、酸化力、殺菌力について比較した。

[0107] <実施例 3 7>

[組成物の調製]

窒素雰囲気下で、液体臭素：16.9 重量% (wt%)、スルファミン酸：10.7 重量%、水酸化ナトリウム：12.9 重量%、水酸化カリウム：3.94 重量%、水：残分を混合して、組成物を調製した。組成物の pH は 14、有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）は 7.5 重量%であった。実施例 3 7 の組成物の詳細な調製方法は以下の通りである。

[0108] 反応容器内の酸素濃度が 1% に維持されるように、窒素ガスの流量をマスフローコントローラでコントロールしながら連続注入で封入した 2 L の 4 つ口フラスコに 1436 g の水、361 g の水酸化ナトリウムを加え混合し、次いで 300 g のスルファミン酸を加え混合した後、反応液の温度が $0\sim 15^{\circ}\text{C}$ になるように冷却を維持しながら、473 g の液体臭素を加え、さらに 48% 水酸化カリウム溶液 230 g を加え、組成物全体の量に対する重量比

でスルファミン酸 10.7%、臭素 16.9%、臭素の当量に対するスルファミン酸の当量比が 1.04 である、目的の組成物を得た。生じた溶液の pH は、ガラス電極法にて測定したところ、14 であった。生じた溶液の臭素含有率は、臭素をヨウ化カリウムによりヨウ素に転換後、チオ硫酸ナトリウムを用いて酸化還元滴定する方法により測定したところ 16.9% であり、理論含有率（16.9%）の 100.0% であった。また、臭素反応の際の反応容器内の酸素濃度は、株式会社ジコー製の「酸素モニタ JKO-02 LJDI」を用いて測定した。なお、臭素酸濃度は 5 mg/kg 未満であった。

[0109] <実施例 38>

臭化ナトリウム：11 重量%、12%次亜塩素酸ナトリウム水溶液：50 重量%、スルファミン酸ナトリウム：14 重量%、水酸化ナトリウム：8 重量%、水：残分を混合して、組成物を調製した。組成物の pH は 14、有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）は 6 重量% であった。実施例 38 の組成物の詳細な調製方法は以下の通りである。

[0110] 反応容器に 17 g の水を入れ、11 g の臭化ナトリウムを加え攪拌して溶解させた後、50 g の 12%次亜塩素酸ナトリウム水溶液を加え混合し、次いで 14 g のスルファミン酸ナトリウムを加え攪拌して溶解させた後、8 g の水酸化ナトリウムを加え攪拌し溶解させて目的の組成物を得た。

[0111] <実施例 39>

実施例 38 の各組成を水中に別々に添加した。

[0112] <実施例 40>

塩化臭素、スルファミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウムを含有する組成物を使用した。組成物の pH は 14、有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）は 7 重量% であった。

[0113] <比較例 8>

12%次亜塩素酸ナトリウム水溶液を使用した。

[0114] <比較例 9>

臭化ナトリウム：15重量%、12%次亜塩素酸ナトリウム水溶液：42.4重量%、を水中に別々に添加した。

[0115] <比較例10>

12%次亜塩素酸ナトリウム水溶液：50重量%、スルファミン酸：10重量%、水酸化ナトリウム：8重量%、水：残分を混合して、組成物を調製した。組成物のpHは1.4、有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）は6重量%であった。

[0116] [RO膜排除率への影響、透過水への影響、酸化力の比較試験]

以下の条件で、逆浸透膜装置の原水に、実施例37, 38, 40、比較例8, 10で調製した組成物、および実施例39、比較例9の各組成を添加して、RO膜の排除率への影響、透過水への影響、酸化力を比較した。

[0117] (試験条件)

- ・試験装置：平膜試験装置
- ・分離膜：日東電工（株）製、ポリアミド系高分子逆浸透膜 ES20
- ・運転圧力：0.75 MPa
- ・原水：相模原井水（pH 7.2、導電率 $240 \mu\text{S}/\text{cm}$ ）
- ・薬剤：実施例37, 38, 40、比較例8, 10で調製した組成物、および実施例39、比較例9の各組成を、有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）として $10 \text{ mg}/\text{L}$ となるように添加

[0118] (評価方法)

- ・RO膜の排除率への影響：30日通水後の導電率排除率（%）
$$(100 - [\text{透過水導電率} / \text{給水導電率}] \times 100)$$
- ・透過水への影響：薬剤添加1時間後の透過水中の有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度、 mg/L ）を、残留塩素測定装置（Hach社製、「DR-4000」）を使用してDPD法により測定
- ・酸化力：1時間後の給水の酸化還元電位（ORP）を、酸化還元電位測定装置（東亜DKK製、RM-20P型ORP計）を使用して測定

[0119] [殺菌力の比較試験]

以下の条件で、模擬水に実施例 37, 38, 40、比較例 8, 10 で調製した組成物、および実施例 39、比較例 9 の各組成を添加して、殺菌力を比較した。

[0120] (試験条件)

- ・水：相模原井水に普通ブイオンを添加し、一般細菌数が 1.05×10^5 CFU/ml となるよう調整した模擬水
- ・薬剤：実施例 37, 38, 40、比較例 8, 10 で調製した組成物、および実施例 39、比較例 9 の各組成を、有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）として 1 mg/L となるよう添加（有効ハロゲン濃度の測定方法：残留塩素測定装置（Hach 社製、「DR-4000」）を使用して DPD 法により測定）

[0121] (評価方法)

- ・薬剤添加後 24 時間後の一般細菌数を菌数測定キット（三愛石油製、バイオチェッカー TTC）を使用して測定

[0122] 試験結果を表 3 に示す。

[0123] [表 3]

表 3 RO 膜の排除率、RO 透過水中の有効ハロゲン濃度、ORP、殺菌力の比較

	RO 膜の排除率 (30 日通水後) (%)	RO 透過水中の 有効ハロゲン濃度 (mg/L)	ORP (mV)	24h 後の菌数 (CFU/ml)
実施例 37	99	<0.01	650	< 10^3
実施例 38	92	0.5	620	< 10^3
実施例 39	90	1.0	660	< 10^3
実施例 40	97	0.2	630	< 10^3
比較例 8 (次亜塩素酸)	71	5.5	790	< 10^3
比較例 9 (次亜臭素酸)	—	2.0	800	< 10^3
比較例 10 (クロロスルファミン酸)	99	0.02	500	10^4

[0124] 実施例 37～40 は、高い RO 膜の排除率を保持し、透過水の有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）も低く、酸化力、殺菌力も高かった。実施例 37～40 のの中では、実施例 37 が、最も高い RO 膜の排除率を保持し、透過

水の有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）が最も低かった。

[0125] 比較例 8 は、酸化力、殺菌力は高いものの、RO 膜の排除率が低下し、透過水の有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）も高かった。比較例 9 は、酸化力、殺菌力は高いものの、透過水の有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）が高かった。比較例 10 は、RO 膜の排除率はほとんど低下しておらず、透過水の有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）も低いものの、酸化力が低く、殺菌力も低かった。

[0126] このように、RO 膜を備える膜分離装置への給水中に、臭素系酸化剤、もしくは臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物と、を存在させることにより、または、臭素系酸化剤、もしくは臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物と、の反応生成物を存在させることにより、分離膜の劣化、処理水の水質悪化を抑制し、十分なスライム抑制効果を得ることができた。

[0127] [透過水の臭素酸イオンの濃度の比較実験]

組成物調製時の窒素ガスパージの有無による透過水の臭素酸イオンの濃度を比較した。

[0128] <実施例 4 1>

実施例 3 7 と同様にして、窒素雰囲気下で、液体臭素：1 7 重量%（w t %）、スルファミン酸：1 0. 7 重量%、水酸化ナトリウム：1 2. 9 重量%、水酸化カリウム：3. 9 5 重量%、水：残分を混合して、組成物を調製した。組成物の pH は 1 4、有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）は 7. 5 重量%であり、臭素酸濃度は 5 m g / k g 未満であった。

[0129] <実施例 4 2>

窒素パージを行わず、大気下で、液体臭素：1 7 重量%（w t %）、スルファミン酸：1 0. 7 重量%、水酸化ナトリウム：1 2. 9 重量%、水酸化カリウム：3. 9 5 重量%、水：残分を混合して、組成物を調製した。組成物の pH は 1 4、有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）は 7. 4 重量%であり、臭素酸濃度は 6 3 m g / k g であった。

[0130] (試験条件)

- ・試験装置：平膜試験装置
- ・分離膜：日東電工（株）製、ポリアミド系高分子逆浸透膜 ES20
- ・運転圧力：0.75 MPa
- ・原水：相模原井水（pH 7.2、導電率 240 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）
- ・薬剤：実施例 5, 6 で調製した組成物を、有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）として 50 mg/L となるように添加

[0131] (評価方法)

- ・透過水の臭素酸イオン濃度を、イオンクロマトグラフィーポストカラム吸光度法で測定した。

[0132] 試験結果を表 4 に示す。

[0133] [表4]

表 4 RO 膜給水、透過水中の臭素酸濃度

	給水中 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	透過水中 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
実施例 41	<1	<1
実施例 42	42	1

- [0134] 実施例 41 では、給水、透過水中の臭素酸イオン濃度は 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 未満であった。実施例 42 では、給水、透過水中の臭素酸イオン濃度は、実施例 5 に比べて高かった。

- [0135] [RO 装置への給水の pH による透過水量、膜排除率への影響の比較試験]
RO 装置への給水の pH による透過水量、膜排除率への影響を比較した。

[0136] (試験条件)

- ・試験装置：平膜試験装置
- ・分離膜：日東電工（株）製、ポリアミド系高分子逆浸透膜 ES20
- ・運転圧力：0.75 MPa
- ・原水：相模原井水（pH 7.2、導電率 240 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）
- ・薬剤：実施例 1 で調製した組成物を、有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）として 1 mg/L となるよう添加（有効ハロゲン濃度の測定方法：残留塩素測定装置（Hach 社製、「DR-4000」）を使用して DPD 法に

より測定)

・ RO膜給水 pH : 4.0 (実施例 43-1), 5.0 (実施例 43-2), 5.5 (実施例 43-3), 6.0 (実施例 43-4), 6.5 (実施例 43-5), 7.0 (実施例 43-6), 7.5 (実施例 43-7), 8.0 (実施例 43-8), 8.5 (実施例 43-9), 9.0 (実施例 43-10)

[0137] (評価方法)

・ RO膜の排除率への影響 : 120時間通水後の導電率排除率 (%)

(100 - [透過水導電率 / 給水導電率] × 100)

・ 透過水量への影響 : 24時間通水後の透過水量の保持率 (% , 対初期値)

[0138] 試験結果を表5に示す。

[0139] [表5]

	RO 膜給水 pH	RO 膜の透過水量 保持率 (24 時間通水後) (%, 対初期値)	RO 膜の排除率 (120 時間通水後) (%)
実施例 43-1	4.0	44	99
実施例 43-2	5.0	57	99
実施例 43-3	5.5	80	99
実施例 43-4	6.0	94	99
実施例 43-5	6.5	97	99
実施例 43-6	7.0	97	99
実施例 43-7	7.5	97	99
実施例 43-8	8.0	97	99
実施例 43-9	8.5	99	99
実施例 43-10	9.0	99	99

[0140] 実施例 43-1 ~ 43-10 では、排除率の低下は認められず、RO膜の劣化が抑制された (120時間後の RO膜の排除率が 99%以上)。特に、実施例 43-3 ~ 43-10 では、透過水量の顕著な低下も認められなかった (24時間通水後に、RO膜の透過水量を初期値の 80%以上保持)。一方、実施例 43-1, 43-2 では、排除率の低下は認められず、RO膜の劣化は抑制されたものの、透過水量が低下した。

請求の範囲

- [請求項1] 水、水酸化アルカリおよびスルファミン酸を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加して反応させる工程を含み、
前記臭素の添加率が組成物全体の量に対して25重量%以下であることを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物の製造方法。
- [請求項2] 請求項1に記載の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法であって、
反応器内の酸素濃度を6%以下に制御した条件で前記臭素を反応させることを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物の製造方法。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法であって、
前記臭素の添加の際の反応温度を0℃以上25℃以下の範囲に制御することを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物の製造方法。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法であって、
前記臭素の当量に対する前記スルファミン酸の当量の比が、1.01～1.1の範囲であることを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物の製造方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法であって、
前記臭素の添加前における前記スルファミン酸の前記水酸化アルカリに対する当量比が0.28～0.35の範囲であることを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法であって、
組成物のpHが13.5超であることを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物の製造方法。
- [請求項7] 請求項6に記載の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法であって、
前記組成物に水酸化アルカリを追加し、pHを13.5超とするこ

とを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物の製造方法。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法であって、

前記不活性ガスが、窒素およびアルゴンのうちの少なくとも 1 つであることを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物の製造方法。

[請求項9] 請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法であって、

前記水酸化アルカリが、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムのうちの少なくとも 1 つであることを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物の製造方法。

[請求項10] 請求項 9 に記載の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法であって、

前記水酸化アルカリが、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムであることを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物の製造方法。

[請求項11] 水、水酸化アルカリおよびスルファミン酸を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加して反応させる工程を含み、前記臭素の添加率が組成物全体の量に対して 2 5 重量%以下であることを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物。

[請求項12] 請求項 1 1 に記載の次亜臭素酸安定化組成物であって、

臭素酸イオンの含有量が、5 m g / k g 未満であることを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物。

[請求項13] 分離膜を備える膜分離装置への給水または洗浄水中に、

請求項 1 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法で得られた次亜臭素酸安定化組成物、または請求項 1 1 または 1 2 に記載の次亜臭素酸安定化組成物を存在させることを特徴とする分離膜のスライム抑制方法。

[請求項14] 請求項 1 3 に記載の分離膜のスライム抑制方法であって、

前記分離膜が、ポリアミド系高分子膜であることを特徴とする分離膜のスライム抑制方法。

[請求項15] 請求項13または14に記載の分離膜のスライム抑制方法であって、

、
前記膜分離装置が分離膜としてRO膜を備え、

前記膜分離装置への給水のpHが5.5以上であることを特徴とする分離膜のスライム抑制方法。

[請求項16] 請求項13～15のいずれか1項に記載の分離膜のスライム抑制方法であって、

前記次亜臭素酸安定化組成物中の臭素酸濃度が5mg/kg未満であることを特徴とする分離膜のスライム抑制方法。

補正された請求の範囲
[2014年12月8日(08.12.2014)国際事務局受理]

- [請求項 1] 水、水酸化アルカリおよびスルファミン酸を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加して反応させる工程を含み、
前記臭素の添加率が組成物全体の量に対して 25 重量%以下であることを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物の製造方法。
- [請求項 2] 請求項 1 に記載の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法であって、
反応器内の酸素濃度を 6 %以下に制御した条件で前記臭素を反応させることを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物の製造方法。
- [請求項 3] 請求項 1 または 2 に記載の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法であって、
前記臭素の添加の際の反応温度を 0℃以上 25℃以下の範囲に制御することを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物の製造方法。
- [請求項 4] 請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法であって、
前記臭素の当量に対する前記スルファミン酸の当量の比が、1.01 ～ 1.1 の範囲であることを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物の製造方法。
- [請求項 5] 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法であって、
前記臭素の添加前における前記スルファミン酸の前記水酸化アルカリに対する当量比が 0.28 ～ 0.35 の範囲であることを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物の製造方法。
- [請求項 6] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法であって、
組成物の pH が 13.5 超であることを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物の製造方法。
- [請求項 7] 請求項 6 に記載の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法であって、
前記組成物に水酸化アルカリを追加し、pH を 13.5 超とするこ

とを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物の製造方法。

[請求項 8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法であって、

前記不活性ガスが、窒素およびアルゴンのうちの少なくとも 1 つであることを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物の製造方法。

[請求項 9] 請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法であって、

前記水酸化アルカリが、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムのうちの少なくとも 1 つであることを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物の製造方法。

[請求項 10] 請求項 9 に記載の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法であって、

前記水酸化アルカリが、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムであることを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物の製造方法。

[請求項 11] 水、水酸化アルカリおよびスルファミン酸を含む混合液に臭素を不活性ガス雰囲気下で添加して反応させる工程を含み、前記臭素の添加率が組成物全体の量に対して 2.5 重量%以下であることを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物。

[請求項 12] 請求項 11 に記載の次亜臭素酸安定化組成物であって、

臭素酸イオンの含有量が、5 mg / kg 未満であることを特徴とする次亜臭素酸安定化組成物。

[請求項 13] (補正後) 分離膜を備える膜分離装置への給水または洗浄水中に、

請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の次亜臭素酸安定化組成物の製造方法で得られた次亜臭素酸安定化組成物；請求項 11 または 12 に記載の次亜臭素酸安定化組成物；臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物である次亜臭素酸安定化組成物；および、臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物と、スルファミン酸化合物との反応生成物である次亜臭素酸安定化組成物；のうち少なくとも 1 つを存在させることを特徴とする分離膜のスライム抑制方法。

- [請求項 14] 請求項 13 に記載の分離膜のスライム抑制方法であって、
前記分離膜が、ポリアミド系高分子膜であることを特徴とする分離膜のスライム抑制方法。
- [請求項 15] 請求項 13 または 14 に記載の分離膜のスライム抑制方法であって、
、
前記膜分離装置が分離膜として RO 膜を備え、
前記膜分離装置への給水の pH が 5.5 以上であることを特徴とする分離膜のスライム抑制方法。
- [請求項 16] 請求項 13 ～ 15 のいずれか 1 項に記載の分離膜のスライム抑制方法であって、
前記次亜臭素酸安定化組成物中の臭素酸濃度が 5 mg / kg 未満であることを特徴とする分離膜のスライム抑制方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062571

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/44(2006.01)i, A01N59/00(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, B01D65/06(2006.01)i, B01D71/56(2006.01)i, C01B11/20(2006.01)i, C02F1/50(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)

C02F1/44, B01D61/00-71/82, A01N59/00, A01P3/00, C01B11/20, C02F1/50

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 2002-543048 A (Nalco Chemical Co.), 17 December 2002 (17.12.2002), claims; paragraphs [0048] to [0056] & AR 19180 A1 & AT 425939 T & AU 2170900 A & AU 779718 B2 & BR 9917179 A & CA 2363021 A1 & CN 1337919 A & EP 1194371 A1 & ES 2320717 T & NO 20013968 A & NZ 513608 A & TW 237009 B & US 6123870 A & US 6156229 A & US 6287473 B1 & US 6423267 B1 & WO 2000/064806 A1 & ZA 200106692 A	1-16

☒ 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
03 June, 2014 (03.06.14)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2014 (17.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062571

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 2002-516827 A (Albemarle Corp.), 11 June 2002 (11.06.2002), claims; paragraphs [0026] to [0027] & AU 3882099 A & CA 2333059 A1 & EP 1083794 A1 & ES 2195570 T & US 6068861 A & WO 1999/062339 A1	1-16
A	JP 2006-263510 A (Kurita Water Industries Ltd.), 05 October 2006 (05.10.2006), claims (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C02F1/44(2006.01)i, A01N59/00(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, B01D65/06(2006.01)i, B01D71/56(2006.01)i, C01B11/20(2006.01)i, C02F1/50(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. C02F1/44, B01D61/00-71/82, A01N59/00, A01P3/00, C01B11/20, C02F1/50

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 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
A	JP 2002-543048 A（ナルコ ケミカル カンパニー）2002.12.17, 特許請求の範囲,段落 0048~0056 & AR 19180 A1 & AT 425939 T & AU 2170900 A & AU 779718 B2 & BR 9917179 A & CA 2363021 A1 & CN 1337919 A & EP 1194371 A1 & ES 2320717 T & NO 20013968 A & NZ 513608 A & TW 237009 B & US 6123870 A & US 6156229 A & US 6287473 B1 & US 6423267 B1 & WO 2000/064806 A1 & ZA 200106692 A	1-16

☒ 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 3 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 6 . 2 0 1 4

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）

目代 博茂

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

4 Q

9 6 3 0

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 2002-516827 A (アルベマール・コーポレーション) 2002. 06. 11, 特許請求の範囲, 段落 0026~0027 & AU 3882099 A & CA 2333059 A1 & EP 1083794 A1 & ES 2195570 T & US 6068861 A & WO 1999/062339 A1	1-16
A	JP 2006-263510 A (栗田工業株式会社) 2006. 10. 05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16