

(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20日(20.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/168641 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 65/06 (2006.01) *C11D 7/10* (2006.01)
C11D 7/08 (2006.01) *C11D 17/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/008978

(22) 国際出願日: 2018年3月8日(08.03.2018)

(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 2017-050165 2017年3月15日(15.03.2017) JP

(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: 岩見 貴子(IWAMI, Takako); 〒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). 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). 田中 愛理(TANAKA, Airi); 〒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).

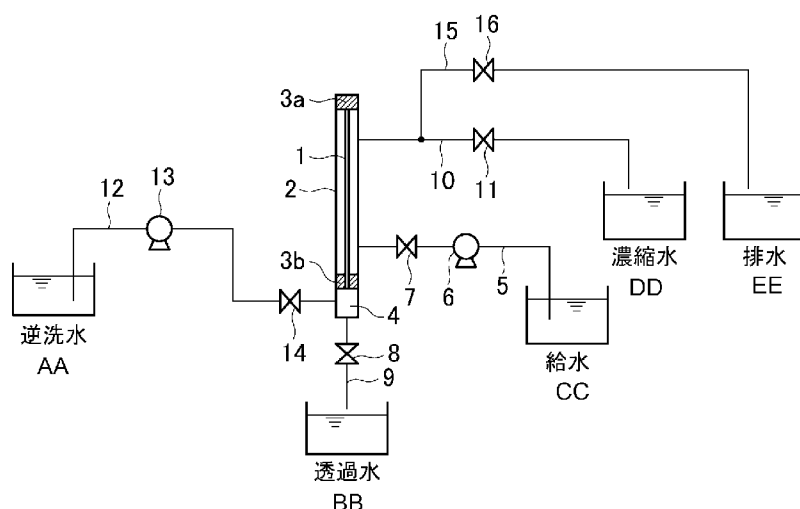
(74) 代理人: 重野 剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル9階 Tokyo (JP).

(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, 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,

(54) Title: CLEANING FLUID, DETERGENT, AND CLEANING METHOD FOR WATER-CONTACT MEMBER

(54) 発明の名称: 接水部材の洗浄液、洗浄剤および洗浄方法

[図1]



AA Back-wash water
BB Penetrant water
CC Feedwater
DD Concentrate water
EE Discharge water

(57) Abstract: A cleaning fluid and detergent for water-contact members which both contain free chlorine and a combined-chlorine compound, wherein the molar ratio of the total chlorine (Cl_2) to the nitrogen atoms N derived from the combined-chlorine compound, Cl_2/N , is 1 or higher, the cleaning fluid having a pH of 9 or higher and the detergent having a pH of 12 or higher. The cleaning fluid can be prepared by diluting the detergent with water. Also provided is a cleaning method for water-contact members which comprises using the cleaning fluid to clean a water-contact member.

[続葉有]



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, 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:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 遊離塩素と結合塩素化合物とを含む接水部材の洗浄液および洗浄剤であって、全塩素 (Cl_2) と結合塩素化合物に由来する窒素原子 N のモル比 (Cl_2/N) が 1 以上であり、該洗浄液は pH 9 以上であり、該洗浄剤は pH 12 以上である。なお、該洗浄液は該洗浄剤を水で希釈することによって調製することができる。また、この洗浄液を用いて接水部材を洗浄する接水部材の洗浄方法。

明 細 書

発明の名称：接水部材の洗浄液、洗浄剤および洗浄方法

技術分野

[0001] 本発明は、UF膜（限外濾過膜）やMF膜（精密濾過膜）、濾過器、配管、圧力計、流量計などの接水部材を洗浄する洗浄液、洗浄剤及び洗浄方法に関する。

背景技術

[0002] UF膜やMF膜を用いる膜分離装置（除濁膜装置）においては、分離膜に汚れが付着するため、通常30秒～60分ごとに間欠的に洗浄流体（水及び／又は気体）を供給して膜の物理洗浄を行う。

[0003] この物理洗浄においても除去できない汚れが膜に堆積するため、次第に膜の濾過能力が低下する。

[0004] そのため、除濁膜装置においては定期的あるいは非定期的に薬品を用いた薬品洗浄が必要となる。

[0005] 特許文献1には、酸化劣化しやすい膜を、結合塩素剤によって洗浄することが記載されている。特許文献1には、洗浄剤の配合について、クロラミン化合物濃度0.005～0.5M、有効塩素（ Cl_2 ）とクロラミン化合物に由来する窒素原子Nのモル比（ Cl_2/N ）が0.1～1との記載がある。従って、特許文献1の洗浄方法では、膜は、遊離塩素がほとんど存在しない条件で洗浄される。

[0006] 特許文献2には、 Cl_2/N が1より大きい結合塩素剤を用いて、冷却水系、排水処理水系、紙パルプ水系の殺菌を行うことが記載されている。特許文献2には、殺菌処理時の遊離塩素濃度は0.05mg/L以上と記載されている。特許文献2には、選択性透過膜の洗浄剤の用途についての記載はない。

[0007] 特許文献1：特開2015-97991号公報

特許文献2：特開2009-195823号公報

発明の概要

- [0008] 本発明は、洗浄効果の高い洗浄液、洗浄剤及び洗浄方法を提供することを目的とする。
- [0009] 本発明は、次を要旨とする。
- [0010] 本発明の接水部材の洗浄液は、遊離塩素とクロラミン化合物とを含む洗浄液であって、全塩素とクロラミン化合物に由来する窒素原子Nのモル比 (Cl_2/N) が1以上であり、pH9以上である。
- [0011] 本発明の洗浄液の一態様では、前記クロラミン化合物として結合塩素型スルファミン酸およびその塩から選ばれる少なくとも1種のスルファミン酸系化合物を含む。
- [0012] 本発明の洗浄液の一態様では、前記接水部材がMF膜、UF膜、濾過器、配管、圧力計及び流量計の少なくとも一つである。
- [0013] 本発明の洗浄液の一態様では、洗浄液のpHは11以上である。
- [0014] 本発明の洗浄液の一態様では、クロラミン化合物と塩素の結合型塩素濃度が100mg/L以上、遊離塩素濃度が20mg/L以上である。
- [0015] 本発明の接水部材の洗浄剤は、遊離塩素とクロラミン化合物とを含む洗浄剤であって、全塩素とクロラミン化合物に由来する窒素原子Nのモル比 (Cl_2/N) が1以上であり、pH12以上である。
- [0016] 本発明の洗浄剤の一態様では、前記クロラミン化合物として結合塩素型スルファミン酸およびその塩から選ばれる少なくとも1種のスルファミン酸系化合物を含む。
- [0017] 本発明の洗浄剤の一態様では、スルファミン酸とアルカリ剤を混合した後、塩素剤を添加して結合塩素化合物を生成させることによって得られる。
- [0018] 本発明の洗浄剤の一態様では、最終的な洗浄剤の重量に対するスルファミン酸の濃度が5質量%以下である。
- [0019] 本発明の洗浄剤の一態様では、前記接水部材がMF膜、UF膜、濾過器、配管、圧力計及び流量計の少なくとも一つである。
- [0020] 本発明の接水部材の洗浄液は、上記本発明の洗浄剤を水で希釈してなる。

[0021] 本発明の接水部材の洗浄方法は、本発明の洗浄液を用いて接水部材を洗浄する。

発明の効果

[0022] 本発明の接水部材の洗浄液、洗浄剤及び洗浄方法は、遊離塩素剤の酸化力の強さと、結合塩素剤（クロラミン化合物）の接水部材内部への浸透力の強さを併せ持つ。そのため、結合塩素剤よりも即効性があり、遊離塩素剤よりも洗浄効果が高い。また、本発明の洗浄液及び洗浄剤は優れた殺菌効果も有する。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]実施例で用いた試験装置の構成を示す模式図である。

[図2]実施例及び比較例の結果を示すグラフである。

[図3]実施例及び比較例の結果を示すグラフである。

[図4]実施例及び比較例の結果を示すグラフである。

[図5]実施例及び比較例の結果を示すグラフである。

[図6]実験結果を示すグラフである。

[図7]実験結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0024] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0025] 本発明は、洗浄液、洗浄剤および洗浄方法に関する発明であるが、本発明において「洗浄液」と「洗浄剤」とは以下の通り区別されるものである。

本発明において洗浄液とは、洗浄時に使用される液体である。一方、本発明において洗浄剤とは流通の際に使用される製品である。洗浄剤をそのまま洗浄液として洗浄に供する場合もあるが、通常は、洗浄剤は水などで希釈して洗浄液として洗浄に使用される。

[0026] 本発明の洗浄液は、遊離塩素と結合塩素化合物とを含む。本発明の洗浄液は、全塩素（ Cl_2 ）と結合塩素化合物に由来する窒素原子Nのモル比（ Cl_2/N ）が1以上であり、pH9以上である。

[0027] 本発明の洗浄液は、好ましくは、全塩素濃度5,000mg- Cl_2 /L以

下、より好ましくは $200 \sim 5,000 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ 、特に好ましくは $1,000 \sim 2,000 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ 、結合塩素濃度 $100 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ 以上、より好ましくは $100 \sim 4,980 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ 、特に好ましくは $300 \sim 1,980 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ 、遊離塩素濃度が $20 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ 以上、より好ましくは $20 \sim 4,900 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ 、特に好ましくは $20 \sim 1,700 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ である。

[0028] 本発明の洗浄剤は、遊離塩素とクロラミン化合物とを含む洗浄剤であって、全塩素(Cl_2)とクロラミン化合物に由来する窒素原子Nのモル比(Cl_2/N)が1以上であり、pH12以上である。

[0029] 本発明の洗浄剤は、好ましくは、全塩素濃度(Cl_2 換算濃度)は10質量%以下、より好ましくは1～8質量%、特に好ましくは3～8質量%である。結合塩素濃度(Cl_2 換算濃度)は0.1質量%以上、より好ましくは0.5～3質量%、特に好ましくは1～2.8質量%、遊離塩素濃度(Cl_2 換算濃度)は0.02質量%以上、より好ましくは0.1～10質量%、特に好ましくは1～5質量%である。

[0030] 本発明において、全塩素濃度および遊離塩素濃度はJIS K 0400-33-10:1999で規定されるDPD法により測定する。また、結合塩素濃度は前記で求めた全塩素濃度から遊離塩素濃度を差し引くことで求める。

[0031] 本発明は、アルカリ条件下における塩素系洗浄液及び洗浄剤の接水部材への適用を可能とする。本発明では、アルカリ条件での洗浄による有機物の剥離作用や加水分解作用に、結合塩素化合物による有機物分解作用と、遊離塩素による即効的殺菌洗浄効果が相乗的に付加される。このため、本発明によれば、アルカリ洗浄の効果を高め、汚染した選択性透過膜や濾過器等の性能を十分に回復させることができる。

[0032] <接水部材>

接水部材としては、UF膜、MF膜、濾過器、配管、圧力計、流量計などが例示されるが、これらに限定されない。濾過器としては、砂、アンスラサ

イト等の粒状濾材を用いたものが例示される。

本発明は、MF膜及びUF膜を洗浄対象とする場合に、その洗浄効果が有効に発揮される。ただし、選択性透過膜は何らこれらに限定されず、本発明は、その他の選択性透過膜にも適用することができ、その膜素材も限定されない。また、膜の形式等にも何ら制限はなく、本発明は、幅広い分野における水処理用選択性透過膜の洗浄に有効に適用される。

[0033] <遊離塩素>

遊離塩素としては、次亜塩素酸及び／又は次亜塩素酸塩が用いられる。次亜塩素酸塩としては、次亜塩素酸ナトリウム等の次亜塩素酸のアルカリ金属塩、次亜塩素酸カルシウム等の次亜塩素酸のアルカリ土類金属塩等を用いることができる。これらは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。

[0034] <結合塩素化合物>

結合塩素化合物としては、以下の反応式(1)、(2)に示すような反応で次亜塩素酸(HOCl)と1級アミノ基を有する化合物(XNH_2)とを反応させて得られる、アミノ基の水素原子が塩素原子に置換した化合物(XNHCl)が好ましい。この化合物は、酸化作用が弱いため、塩素耐性の低い芳香族ポリアミド系RO膜であっても洗浄液及び洗浄剤として用いることが可能となり、また、多糖類のような粘度の高い汚染物に対しても、浸透して、内部で分解作用を発揮する。



[0035] 本発明において、結合塩素化合物は、1級アミノ基を有する化合物、アンモニア、及びアンモニウム塩のいずれか（以下、これらを「 NH_2 系化合物」と称す。）と、次亜塩素酸及び／又は次亜塩素酸塩とを混合することにより生成させることが好ましい。1級アミノ基を有する化合物としては、脂肪族アミン、芳香族アミン、スルファミン酸、スルファニル酸、スルファモイル安息香酸、アミノ酸などを挙げることができる。また、アンモニウム塩とし

ては、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム等が挙げられる。これらは、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。これらの NH_2 系化合物の中でもスルファミン酸($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$)が好ましい。スルファミン酸を用いてモノクロロスルファミンを生成させると安定な結合塩素化合物となる。スルファミン酸は、炭素を含まないため洗浄剤のTOC値を増加させない。スルファミン酸とアルカリ剤とを併用することで、非常に有効な洗浄液及び洗浄剤となる。

[0036] NH_2 系化合物と反応させる次亜塩素酸塩としては、次亜塩素酸ナトリウム等の次亜塩素酸のアルカリ金属塩、次亜塩素酸カルシウム等の次亜塩素酸のアルカリ土類金属塩等を用いることができる。これらは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。

結合塩素を形成させる窒素原子を有する化合物としてスルファミン酸を用いる場合、最終的な洗浄剤の重量に対して、使用するスルファミン酸の重量濃度を5質量%以下とすることが好ましい。スルファミン酸の濃度が5質量%よりも大きくなると塩素が分解しやすくなることがある。

[0037] <遊離塩素と結合塩素化合物との比率>

本発明では、遊離塩素由来の有効塩素(Cl_2)と結合塩素化合物由来の窒素原子Nとのモル比である Cl_2/N モル比が1以上、好ましくは1~10、特に好ましくは1~5である。この範囲とすることにより、遊離塩素の即効的洗浄作用と結合塩素化合物の浸透的洗浄作用とがバランスよく得られる。

[0038] <pH>

本発明の洗浄液は、遊離塩素及び結合塩素化合物含有アルカリ水溶液よりなり、pHが9以上である。洗浄液のpHが9未満であると、十分な洗浄性が得られない。洗浄液のpHは高い方が洗浄効果に優れるが、高過ぎると、洗浄液としての取り扱い性が悪くなり、洗浄される膜が劣化したり、金属が腐食する危険性が高くなる。洗浄液のpHは好ましくは11以上13以下である。

[0039] 本発明の洗浄液をpH9以上特に12以上とするのに用いるアルカリ剤は

、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物が好ましい。

[0040] 本発明の洗浄剤は、遊離塩素及び結合塩素含有アルカリ水溶液よりなり、 pH 12 以上である。洗浄剤の pH が 12 未満であると、保存安定性が悪くなり、希釈使用した時の洗浄効果が不足する可能性がある。洗浄剤の pH は好ましくは 13 以上である。洗浄剤の pH が高すぎると全塩素濃度が低くなり、希釈した時の pH とのバランスが悪くなる。本発明の洗浄剤の pH の上限は 14 である。

[0041] <洗浄液及び洗浄剤の製造方法>

本発明の洗浄液及び洗浄剤は、前述のアルカリ剤の水溶液にスルファミン酸等の NH_2 系化合物を添加して溶解し、得られた NH_2 系化合物水溶液に、次亜塩素酸及び／又は次亜塩素酸塩を添加して混合することにより結合塩素化合物水溶液を調製し、この結合塩素化合物水溶液に次亜塩素酸及び／又は次亜塩素酸塩を添加して混合することにより調製することができる。

[0042] スルファミン酸等の 1 級アミノ基を有する化合物は、塩の形で添加してもよい。この塩としては、スルファミン酸ナトリウム、スルファミン酸カリウム、スルファミン酸アンモニウム等を用いることができる。

[0043] 本発明の洗浄液は、上述の通りに製造された洗浄剤を、必要に応じ水、好ましくは純水で希釈して得てもよい。

[0044] <その他の成分>

本発明で用いる洗浄液及び洗浄剤には、その洗浄効果を損なわない範囲において、他の洗浄剤成分を添加してもよい。

[0045] 例えば、膜汚染物質の剥離効果を高めるために、界面活性剤や、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）、EGTA（エチレングリコールビス（アミノエチルエーテル）四酢酸）、IDA（イミノ二酢酸）等のキレート剤などの他の洗浄剤成分の 1 種又は 2 種以上を添加してもよい。

[0046] <洗浄方法>

本発明の洗浄液を用いて接水部材を洗浄する方法では、この洗浄液に接水

部材を接触させる。接水部材がMF膜又はUF膜である場合、膜装置への通水を停止した後に、洗浄液を膜装置に導入する。洗浄液は膜装置の原水入り口から導入されてもよく、処理水出口側から導入され原水側に押し出されても良い。洗浄液を装置に導入した後は、膜を洗浄液に浸漬させるか、又は洗浄液を循環させる。洗浄液を循環させる場合、洗浄液に空気を吹き込んでも良い。浸漬と循環を含めて、洗浄液と選択性透過膜の接触時間は1～24時間特に1～18時間程度が好ましい。膜以外の接水部材の場合も、洗浄液と接水部材の接触時間は1～24時間特に1～18時間程度が好ましい。

実施例

[0047] [比較例1～4、実施例1]

東レ株式会社製UF中空糸膜モジュール（HFU-2008、膜素材PVDF、孔径0.01 μ m）から得た膜（有効膜長さ100mm）を用いて、膜1本モジュール（単糸モジュール）を作成した。その後、図1に示す単糸モジュール用通水装置で千葉県五井市原地区の工業用水（以下、山倉工水）を通水して膜を汚染させた。

[0048] 膜1は、上下両端をポッティング材よりなる保持部材3a, 3bで保持されてコラム2内に配置されている。膜1の上端は保持部材3aに埋設されている。膜1の下端は保持部材3bを貫通してコラム2下部の室4に連通している。コラム2の下部（保持部材3bよりも上側）に配管5、ポンプ6及び弁7を介して山倉工水が供給され、透過水は、コラム2の下端の室4から弁8、配管9を介して流出する。濃縮水は、コラム2の上部（保持部材3a直下）から配管10、弁11を介して流出する。逆洗水は、配管12、ポンプ13及び弁14を介してコラム2の下端の室4内に導入され、膜2内に流入する。逆洗排水は、配管10から分岐した配管15、弁16を介して流出する。

[0049] 膜汚染のための通水は、次の4工程を1サイクルとし、200サイクル繰り返すことにより行った。

工程1：水張り（30秒）

工程 2：濾過（透過流束 $2 \sim 4 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 、28 分）

工程 3：逆洗（水量 $0.6 \sim 1.4 \text{ mL}/\text{min}$ 、30 秒）

工程 4：排水（30 秒）

[0050] 汚染後の膜に純水を通水して透過流束 $4 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ における膜間差圧を測定し、洗浄前の膜間差圧値とした。その後、カラム 2 内に表 1 に示す洗浄液を導入して浸漬させた。所定時間浸漬させた後、薬液を排水し、純水でフラッシングした後に純水を通水して透過流束 $4 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ における膜間差圧を測定し、当該所定時間における膜間差圧値とした。膜間差圧測定後は、再度薬液を導入して、通算浸漬時間 6～8 時間まで操作を繰り返した。なお、薬液は導入の都度新しく調製した。膜間差圧値の測定結果（浸漬時間と膜間差圧値との関係）を図 2 に示す。なお、いずれの洗浄液も pH 12、全塩素濃度約 1200 mg である。遊離塩素濃度は DPD 法により測定した。

[0051] [表1]

	洗浄剤成分(※)	結合塩素濃度 (mg/L)	遊離塩素濃度 (mg/L)	原料 Cl_2/N 比 (—)
比較例 1	次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (有効塩素濃度 0.12%)	0	1170	N を含まない
比較例 2	結合塩素剤 1	1154	5.4	0.45
比較例 3	結合塩素剤 2	1171	14	0.82
比較例 4	結合塩素剤 3	1162	10.8	0.58
実施例 1	結合塩素 + 遊離塩素剤	698	480	1.71

(※) 結合塩素剤 1: (スルファミン酸モル濃度: Cl_2 モル濃度 = 0.037:0.017)

結合塩素剤 2: (スルファミン酸モル濃度: Cl_2 モル濃度 = 0.020:0.017)

結合塩素剤 3: (スルファミン酸モル濃度: Cl_2 モル濃度 = 0.028:0.017)

結合塩素 + 遊離塩素剤 1: (スルファミン酸モル濃度: Cl_2 モル濃度 = 0.009:0.017)

[0052] [考察]

比較例 1 の次亜塩素酸ナトリウムによる洗浄では、洗浄直後の差圧の低下が著しい（即効性が高い）が、最終到達差圧は比較例 2～4 の結合塩素剤よりも高く、洗浄効果は結合塩素剤に劣る。比較例 2～4 の結合塩素剤による洗浄では、洗浄の最終到達差圧が低く洗浄効果は高いが、洗浄の即効性にお

いて比較例 1 の次亜塩素酸ナトリウムに劣る。実施例 1 の洗浄液（結合塩素＋遊離塩素剤）による洗浄では、次亜塩素酸ナトリウムと同等の即効性を示し、さらに結合塩素剤と同等の洗浄効果を兼ね備えている。

[0053] [比較例 5、実施例 2～4]

洗浄液を表 2 に示すものとしたこと以外は比較例 1～4 及び実施例 1 と同一条件にて膜の洗浄を行った。（ただし、実験日が比較例 1～4 及び実施例 1 とは異なるので、原水の水質が若干異なり、膜の汚染状況も若干異なる。）なお、いずれの洗浄液も pH 12、全塩素濃度約 1200 mg-Cl₂/L である。結果を図 3 に示す。

[0054] [表 2]

	洗浄剤成分(※)	結合塩素濃度 (mg/L)	遊離塩素濃度 (mg/L)	原料Cl ₂ /N比 (-)
比較例 5	次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (有効塩素濃度 0.12%)	0	1170	N を含まない
実施例 2	結合塩素＋遊離塩素剤 2	698	480	1.71
実施例 3	結合塩素＋遊離塩素剤 3	320	830	4.38
実施例 4	結合塩素＋遊離塩素剤 4	1129	212	1.04

(※) 実施例 2 (スルファミン酸モル濃度: Cl₂モル濃度 = 0.009:0.017)

実施例 3 (スルファミン酸モル濃度: Cl₂モル濃度 = 0.004:0.017)

実施例 4 (スルファミン酸モル濃度: Cl₂モル濃度 = 0.015:0.017)

[0055] [考察]

実施例 2～4 は、比較例 5 の次亜塩素酸ナトリウムと同等の即効性を示し、かつ最終到達差圧において次亜塩素酸ナトリウムよりも低い膜間差圧（高い洗浄効果）を示した。

[0056] [比較例 6～8、実施例 5]

表 3 に示す洗浄剤を総塩素濃度 1000 mg-Cl₂/L となるように希釈し、pH を NaOH により 12 に調整した洗浄液を調製した。

また、薬液洗浄工程における通算浸漬時間を 400 min とした。これら以外は前記比較例及び実施例と同様の実験を行った。ただし、実験日が前記比較例及び実施例と異なるので、原水の水質が若干異なり、膜の汚染状況も

若干異なる。

[0057] [表3]

	洗浄剤成分	原料 Cl_2/N 比 (—)	pH
比較例6	次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (有効塩素濃度12%)	Nを含まない	
比較例7	スルファミン酸系結合塩素剤	0.56	14.0
比較例8	スルファミン酸系結合塩素剤	0.83	14.0
実施例5	スルファミン酸系結合塩素剤＋遊離塩素剤	1.68	14.1

[0058] 図4に洗浄時間と差圧の関係を示す。実施例5の洗浄剤を希釈して調製した洗浄液が、最も差圧の下がり方が速く、到達差圧が低いことが分かる。比較例6は、到達差圧が高いままであり、比較例7、比較例8は、到達差圧は実施例5に近いが、差圧の下がり方が遅い。

[0059] <実験例1～3>

下記水溶液の殺菌効果の評価を行った。以下に示す剤を有効塩素が所定濃度になるように希釈して、評価菌と15min又は1h接触させ、生菌数を測定した。評価菌として、*Aspergillus niger*を用いた。

実験例1：次亜塩素酸ナトリウム水溶液（有効塩素12%）

実験例2：スルファミン酸系結合塩素剤 Cl_2/N 比=0.56 pH14.0の水溶液

実験例3：スルファミン酸系遊離塩素、結合塩素剤 Cl_2/N 比=2.08 pH14.1の水溶液

[0060] 15minにおける結果を図5に示す。1hにおける結果を図6に示す。

実験例1、3の場合は、有効塩素濃度10mg/L、15minで、殺菌が完了するのに対して、実験例2の場合は、有効塩素200mg/L、1hでもほとんどの菌が生存していることが認められた。実験例1にも高い殺菌効果があるが、上記の比較例6と同じ薬剤であり、洗浄効果が劣っている。

以上より、本発明の洗浄殺菌剤が、高い洗浄効果と殺菌効果を有している

ことが示された。

[0061] [塩素分解率の測定実験]

スルファミン酸、次亜塩素酸ナトリウム水溶液（有効塩素 12 質量％）、48 質量％水酸化ナトリウム、および純水を用いて表 4 に示す配合の洗浄剤を製造した。スルファミン酸の重量濃度は、2.5 ～ 5.0 質量％である。配合 (i) ～ (iv) で得られる洗浄剤のスルファミン酸モル濃度と残存する有効塩素モル濃度の関係、および塩素の分解率を図 7 に示す。図 7 の通り、スルファミン酸の重量濃度が高くなるほど、塩素の分解率が大きくなる。スルファミン酸の重量濃度が 5.0 質量％では、（有効塩素モル濃度）／（スルファミン酸モル濃度）の比は 1.01 と僅かに 1 を超える程度になる。従って、スルファミン酸の重量濃度は 5.0 質量％以下にすることが好ましい。塩素の分解率が大きくなる理由としては、不安定なジクロロスルファミン酸が出来易くなるためと推定される。

[0062] [表4]

原料	配合 (i)	配合 (ii)	配合 (iii)	配合 (iv)	配合 (v)	配合 (vi)
スルファミン酸	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
12%有効塩素 次亜塩素酸ナトリウム	72.5	72.5	72.5	72.5	72.5	72.5
48%水酸化ナトリウム	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
純水	11.0	10.5	10.0	9.5	9.0	8.5
合計	100	100	100	100	100	100

[0063] 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、2017 年 3 月 15 日付で出願された日本特許出願 2017-050165 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

[0064] 1 選択性透過膜

2 カラム

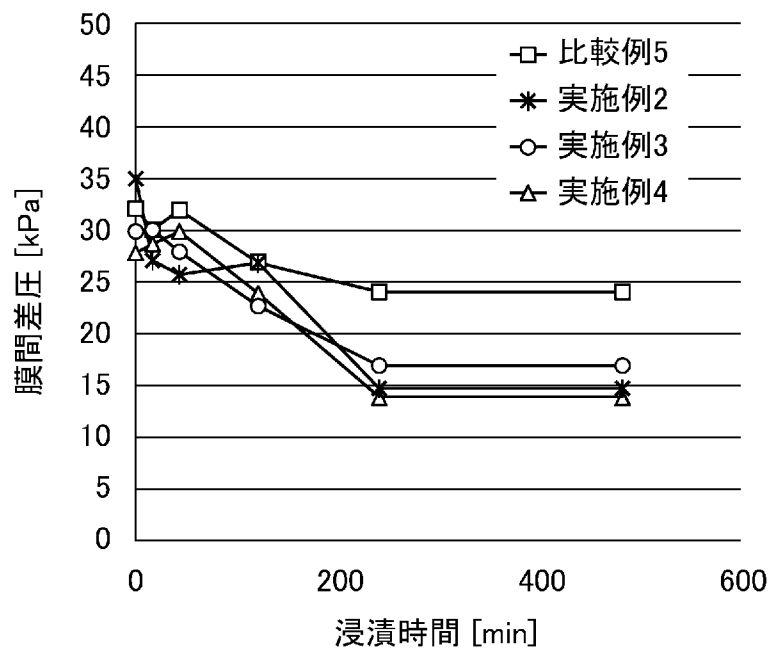
請求の範囲

- [請求項1] 遊離塩素とクロラミン化合物とを含む洗浄液であって、全塩素とクロラミン化合物に由来する窒素原子Nのモル比 (Cl_2/N) が1以上であり、pH 9以上である接水部材の洗浄液。
- [請求項2] 前記クロラミン化合物として結合塩素型スルファミン酸およびその塩から選ばれる少なくとも1種のスルファミン酸系化合物を含む請求項1の洗浄液。
- [請求項3] 前記接水部材がMF膜、UF膜、濾過器、配管、圧力計及び流量計の少なくとも一つである請求項1又は2に記載の洗浄液。
- [請求項4] pH 11以上である請求項1～3のいずれかに記載の洗浄液。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項において、クロラミン化合物と塩素の結合型塩素濃度が100mg/L以上、遊離塩素濃度が20mg/L以上であることを特徴とする洗浄液。
- [請求項6] 遊離塩素とクロラミン化合物とを含む洗浄剤であって、全塩素とクロラミン化合物に由来する窒素原子Nのモル比 (Cl_2/N) が1以上であり、pH 12以上である接水部材の洗浄剤。
- [請求項7] 前記クロラミン化合物として結合塩素型スルファミン酸およびその塩から選ばれる少なくとも1種のスルファミン酸系化合物を含む請求項6の洗浄剤。
- [請求項8] スルファミン酸とアルカリ剤を混合した後、塩素剤を添加して結合塩素化合物を生成させることによって得られる請求項6又は7に記載の洗浄剤。
- [請求項9] 最終的な洗浄剤の重量に対するスルファミン酸の濃度が5質量%以下である請求項7又は8に記載の洗浄剤。
- [請求項10] 前記接水部材がMF膜、UF膜、濾過器、配管、圧力計及び流量計の少なくとも一つである請求項6～9のいずれかである洗浄剤。
- [請求項11] 請求項6～9のいずれかの洗浄剤を水で希釈してなる、接水部材の洗浄液。

[請求項12] 請求項1～5および請求項11のいずれかに記載の洗浄液を用いて
接水部材を洗浄する接水部材の洗浄方法。

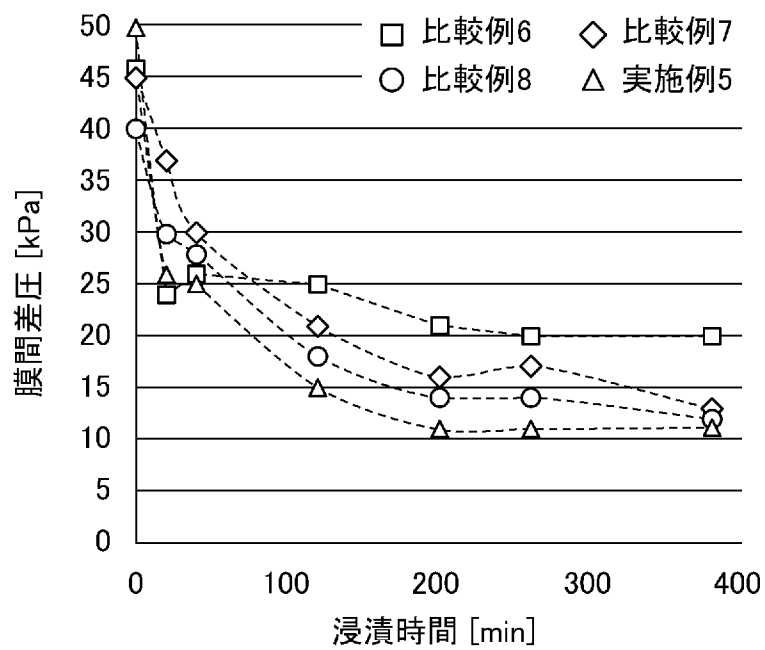
[図3]

Fig.3



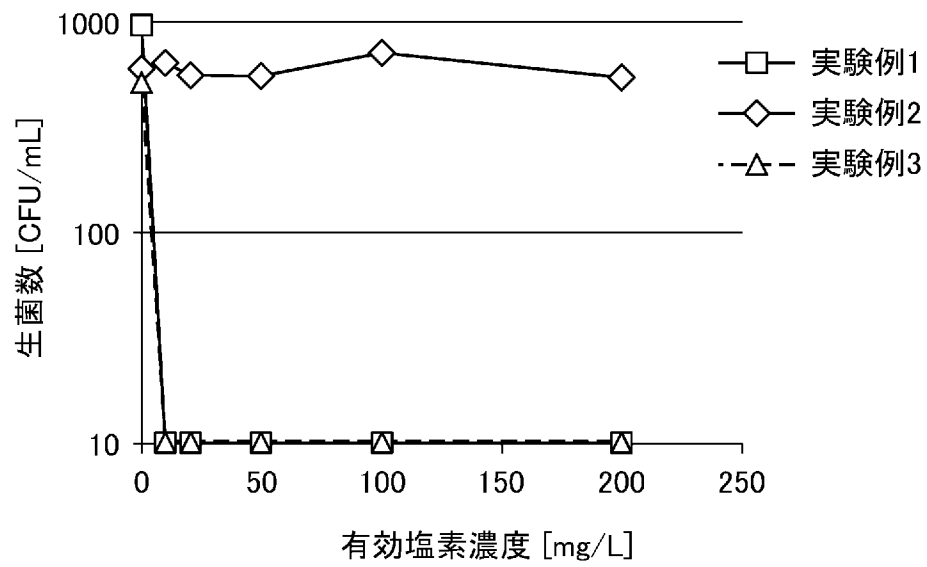
[図4]

Fig.4



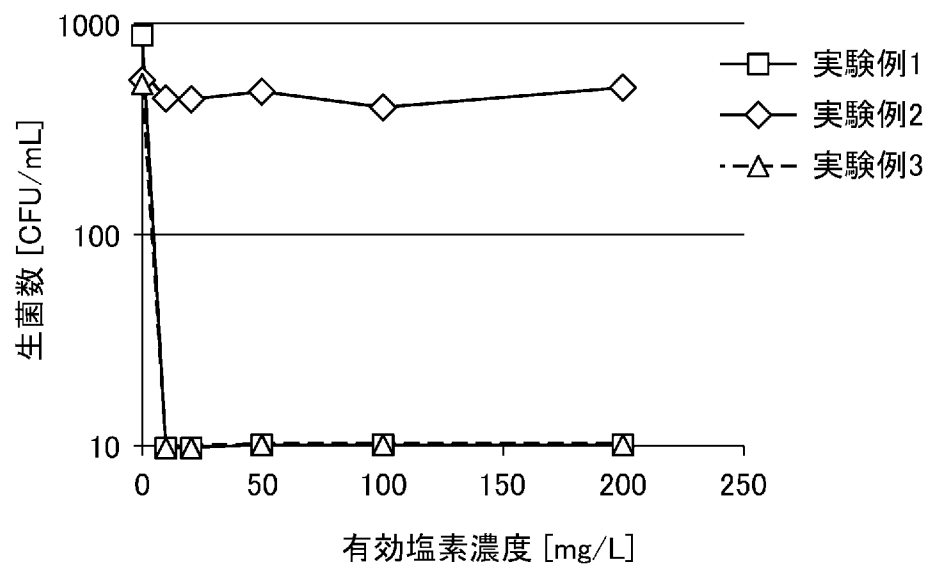
[図5]

Fig.5



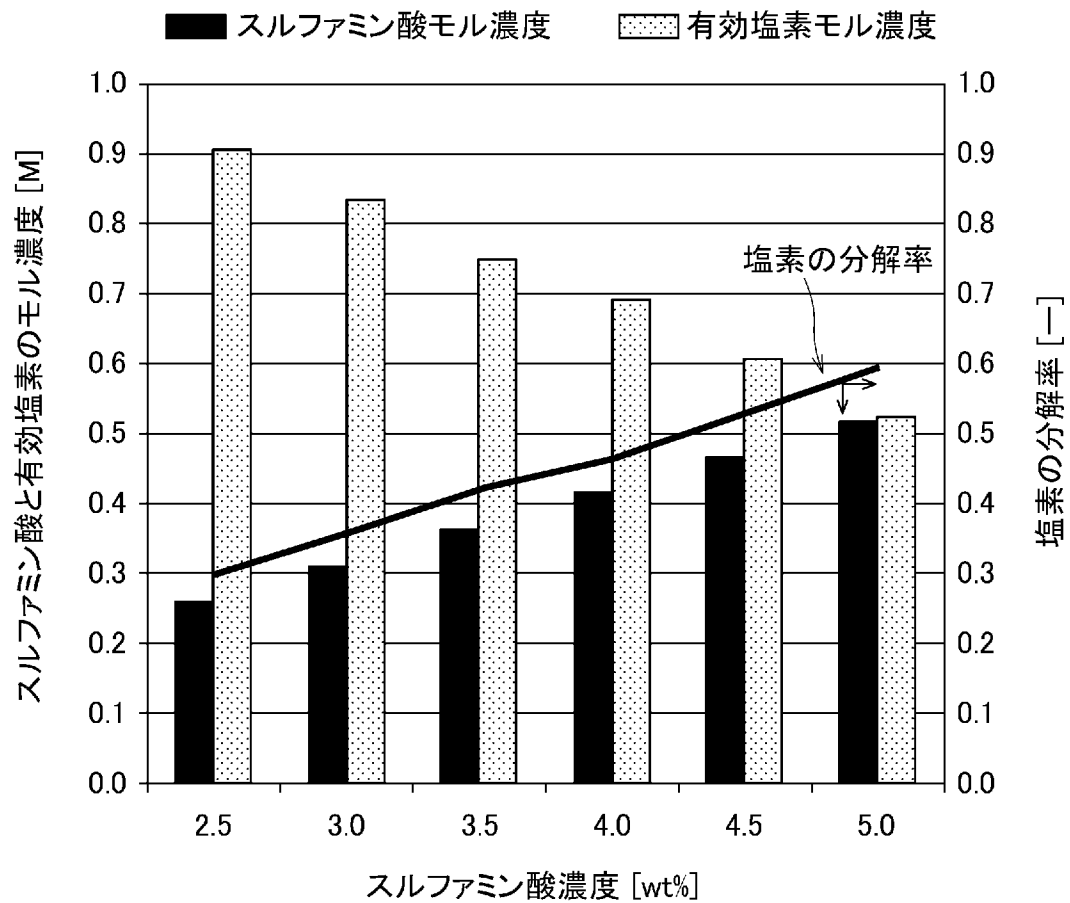
[図6]

Fig.6



[図7]

Fig.7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/008978

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01D65/06(2006.01)i, C11D7/08(2006.01)i, C11D7/10(2006.01)i,
C11D7/08(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)

Int.Cl. B01D65/06, C11D7/08, C11D7/10, C11D17/08

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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 2013-010718 A (HAKUTO CO., LTD.) 17 January 2013, claims, paragraphs [0025], [0027], [0028], [0042], examples, etc. (Family: none)	1-12

☒ 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
13 April 2018 (13.04.2018)

Date of mailing of the international search report
01 May 2018 (01.05.2018)

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/JP2018/008978

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-195823 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 03 September 2009, claims, paragraphs [0001]-[0008], [0013]-[0018], [0028], examples, etc. & US 2010/0240535 A1, claims, paragraphs [0035]-[0042], example 4 & WO 2009/041267 A1 & EP 2196092 A1 & KR 10-2010-0057847 A & CN 101801199 A & TW 200920701 A & BR PI0817976 A2	1-4, 6-12 1-4, 6-12
Y	JP 2016-215125 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 22 December 2016, claims, paragraphs [0037]-[0040] & WO 2016/185789 A1 & TW 201708530 A & AU 2016263761 A1	1-4, 6-12
Y	JP 2015-097991 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 28 May 2015, claims, paragraphs [0035]-[0038] (Family: none)	1-4, 6-12
Y	WO 2013/179775 A1 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 05 December 2013, claims, paragraphs [0033]-[0036] & US 2015/0045276 A1, claims, paragraphs [0037]-[0044] & AU 2013268842 A1 & TW 201402197 A	1-4, 6-12
A	JP 07-124559 A (TOYOBO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 16 May 1995 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01D65/06(2006.01)i, C11D7/08(2006.01)i, C11D7/10(2006.01)i, C11D17/08(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. B01D65/06, C11D7/08, C11D7/10, C11D17/08

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 2013-010718 A (伯東株式会社) 2013.01.17, 【特許請求の範囲】、【0025】、【0027】、【0028】、【0042】、実施例等（ファミリーなし）	1-12

☒ 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

13.04.2018

国際調査報告の発送日

01.05.2018

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）

古妻 泰一

4 V

3408

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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 Y	JP 2009-195823 A (栗田工業株式会社) 2009. 09. 03, 【特許請求の 範囲】、【0001】－【0008】、【0013】－【0018】、【0 028】、実施例等 & US 2010/0240535 A1 Claims, [0035]－[0042], Example4 & WO 2009/041267 A1 & EP 2196092 A1 & KR 10-2010-0057847 A & CN 101801199 A & TW 200920701 A & BR PI0817976 A2	1-4, 6-12 1-4, 6-12
Y	JP 2016-215125 A (栗田工業株式会社) 2016. 12. 22, 【特許請求の 範囲】、【0037】－【0040】 & WO 2016/185789 A1 & TW 201708530 A & AU 2016263761 A1	1-4, 6-12
Y	JP 2015-097991 A (栗田工業株式会社) 2015. 05. 28, 【特許請求の 範囲】、【0035】－【0038】 (ファミリーなし)	1-4, 6-12
Y	WO 2013/179775 A1 (栗田工業株式会社) 2013. 12. 05, 請求の範囲、 【0033】－【0036】 & US 2015/0045276 A1 Claims, [0037]－[0044] & AU 2013268842 A1 & TW 201402197 A	1-4, 6-12
A	JP 07-124559 A (東洋紡績株式会社) 1995. 05. 16, (ファミリーなし)	1-12