

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02010/087297

発行日 平成24年8月2日 (2012.8.2)

(43) 国際公開日 平成22年8月5日 (2010.8.5)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
BO1J	20/04	(2006.01)	BO1J	20/04	A	4D624		
CO2F	1/28	(2006.01)	CO2F	1/28	E	4G066		
BO1J	20/30	(2006.01)	CO2F	1/28	B	4G076		
CO1F	11/18	(2006.01)	BO1J	20/30				
			CO1F	11/18	B			

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 12 頁)

出願番号	特願2010-548489 (P2010-548489)	(71) 出願人	504160781 国立大学法人金沢大学 石川県金沢市角間町ヌ7番地
(21) 国際出願番号	PCT/JP2010/050880	(74) 代理人	100114074 弁理士 大谷 嘉一
(22) 国際出願日	平成22年1月25日 (2010.1.25)	(72) 発明者	福士 圭介 石川県金沢市角間町ヌ7番地 国立大学法人金沢大学内
(31) 優先権主張番号	特願2009-17367 (P2009-17367)	(72) 発明者	酒井 実 富山県高岡市中田4878
(32) 優先日	平成21年1月28日 (2009.1.28)	(72) 発明者	宗本 隆志 石川県金沢市長町3-3-17
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	Fターム (参考)	4D624 AA05 AB17 BA11 BB01 4G066 AA43B BA09 BA20 BA36 CA46 FA05 FA37

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒ素吸着材及びヒ素汚染物質の浄化方法

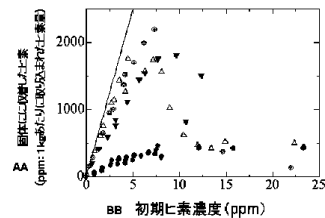
(57) 【要約】

【課題】ヒ素の吸着能が高く、吸着物質の安定性に優れたヒ素吸着材及びそれをを用いた浄化方法の提供を目的とする。

【解決手段】Mg²⁺イオンとCa²⁺イオンとがMg/Ca = 0.3以上の割合で含有する水溶液に、可溶性炭酸塩又は炭酸塩の水溶液を混合することで沈殿生成したモノヒドロカルサイトであって、モノヒドロカルサイト中のモル比でMg/(Ca + Mg)の値が0.1以下であることを特徴とする。

【選択図】 図1

【図1】



AA ARSENIC SORBED BY SOLID (ppm: AMOUNT OF UPTAKEN ARSENIC PER kg OF SOLID)
 BB INITIAL ARSENIC CONCENTRATION (ppm)
 CC 3 TIME-WASHED MONOHYDROCALCITE
 DD 5 TIME-WASHED MONOHYDROCALCITE
 EE DIALYZED/WASHED MONOHYDROCALCITE
 FF ABSORPTION OF ARSENIC BY CALCITE (VASSO et al. (2007))

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Mg²⁺イオンとCa²⁺イオンとがMg/Ca = 0.3以上の割合で含有する水溶液に、可溶性炭酸塩又は炭酸塩の水溶液を混合することで沈殿生成したモノヒドロカルサイトであって、モノヒドロカルサイト中のモル比でMg/(Ca + Mg)の値が0.1以下であることを特徴とするヒ素吸着材。

【請求項 2】

モノヒドロカルサイト中のモル比でMg/(Ca + Mg)の値が0.01以下であることを特徴とする請求の範囲1記載のヒ素吸着材。

10

【請求項 3】

前記モノヒドロカルサイトは平均一次粒子径900nm以下で平均二次粒子径が30μm以下の粉末であることを特徴とする請求の範囲1又は2記載のヒ素吸着材。

【請求項 4】

ヒ素換算濃度10ppm以下にした汚染液に請求の範囲1～3のいずれかに記載のヒ素吸着材を添加することを特徴とするヒ素汚染物質の浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ヒ素で汚染された環境物質からヒ素を取り込み、浄化資材として使用されるヒ素の吸着材及びヒ素汚染物質の浄化方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

ヒ素(As)は微量であっても人体に取り込まれると、健康を害する環境汚染物質の1つである。

従って、ヒ素で汚染されている水や土壌等からヒ素を効果的に除去する技術が要望されている。

ここで、水に溶けるヒ素の形態には主に亜ヒ酸、ヒ酸及び有機ヒ酸の3つの態様がある。

還元的環境下にある地下水には亜ヒ酸の形態で存在するが、地表では酸素と反応してヒ酸になる。

30

また、特に亜ヒ酸、ヒ酸の毒性が強くこれらの除去が重要である。

ヒ素のような天然における微量元素を鉱物表面に吸着させる技術は公知であり、例えば、非特許文献1は、カルサイト(CaCO₃:方解石又は石灰石)がヒ酸を吸着することについて記載している。

しかし、カルサイトによるヒ酸の吸着は汚染物質の浄化には不十分であり、吸着安定性にも問題があった。

【0003】

【非特許文献1】Vasso G.Alexandratos, Evert J.Elzinga, Richard J.Reeder 「Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms」, Geochimica et Cosmochimica Acta 71 (2007) 4172-4187

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、ヒ素の吸着能が高く、吸着物質の安定性に優れたヒ素吸着材及びそれを用いた浄化方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

カルシウム炭酸塩には、前記のカルサイト(CaCO₃)とアラゴナイト(CaCO₃)

50

)とが存在する。

カルサイトは、日本語名が方解石あるいは石灰石と称され、アラゴナイトは日本語名が霰石と称され、これらカルサイトとアラゴナイトは結晶構造が異なるため鉱物としては区分されている。

一方、水和カルシウム炭酸塩としては、モノヒドロカルサイト ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、イカイト ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 及びアモルファスカルサイトの3つの形態が知られている。

モノヒドロカルサイトは、本願発明者のこれまでの研究により、準閉塞湖であり、人為的な攪乱が少ないモンゴルのフスグル湖の20万年前堆積物コア(2004年, Hovsgol Drilling Project)に存在していることを明らかにし(発表文献: Fukushi K. Fukumoto H. Munemoto T. Ochiai S and Kashiwaya K. 「Records of water quality in Lake Hovsgol printed in carbonate minerals in the sediments」 Abstract volume 6th international symposium on terrestrial environmental changes in East Eurasia and Adjacent Areas, (2007) 24-25)、実験室においてモノヒドロカルサイトを合成し、その変質挙動を研究した(発表文献: Munemoto T. and Fukushi K. 「Transformation kinetics of monohydrocalcite to aragonite in aqueous solutions」 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 103, (2008) 345-349)。

また、モノヒドロカルサイトは海水に炭酸ナトリウムを添加することで得られることも知られる。

Kinsmannらはやや低温条件(16℃)で過したニュージャージー州の海水に炭酸ナトリウムを8mMとなるように添加することでモノヒドロカルサイトの単一相が海水から沈殿することを示している(非特許文献: Kinsman J. J. David., and Holland H.D. 「The co-precipitation of cations with CaCO_3 . The co-precipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16 and 96 °C」, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33 (1969) 1-17)。

モノヒドロカルサイト(Monohydrocalcite: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)は、結晶構造がTrigonal, $a = 10.5547$ Å, $c = 7.5644$ Åであり、液中の $\text{Mg}/\text{Ca} = 0.3$ 以上で、過飽和 CO_2 下で沈殿生成し、乾燥状態では安定であるが、水中において一度溶解し、その後アラゴナイト又はカルサイトに再結晶する。

従って、安定相であるアラゴナイト又はカルサイトと比較して、モノヒドロカルサイトは準安定相であり、高い反応性を有することが期待されることから、モノヒドロカルサイトの反応性をヒ素の取り組みに活用することで本発明に至った。

【0006】

本発明に係るヒ素吸着材は、モノヒドロカルサイト(以下必要に応じてMHCと表現する。)とを主な成分とすることを特徴とする。

より具体的には、 Mg^{2+} イオンと Ca^{2+} イオンとが $\text{Mg}/\text{Ca} = 0.3$ 以上の割合で含有する水溶液に、可溶性炭酸塩又は炭酸塩の水溶液を混合することで沈殿生成したモノヒドロカルサイトであって、モノヒドロカルサイト中のモル比で $\text{Mg}/(\text{Ca} + \text{Mg})$ の値が0.1以下であることを特徴とする。

また、前記モノヒドロカルサイトは平均一次粒子径900nm以下で平均二次粒子径が30µm以下の粉末であるのが好ましい。

粉末状の方が水に溶解しやすく、アラゴナイト又はカルサイトに再結晶する際にヒ酸イオンを取り込みやすいからである。

モノヒドロカルサイトが溶解し、アラゴナイト又はカルサイトに相変化する際にヒ酸を取り込むことから低濃度のヒ素汚染物の浄化に効果的である。

よって、本発明に係るヒ素吸着材は水に溶解したヒ素換算濃度10ppm以下の低濃度、特に地下水ヒ素汚染の問題となる100ppb以下の低濃度のヒ酸イオンの安定化に有効である。

本明細書でヒ素とは、亜ヒ酸やヒ酸で汚染された水のみならず、土壌中のヒ素をヒ酸等の形態にして取り込み浄化することも含める趣旨である。

また、収着材と表現したのは表面に単に吸着するのではなく、物質内（結晶内）に取り込んで安定化することを意味する。

本発明においてモノハイドロカルサイト中のモル比で $Mg / (Ca + Mg)$ の値が 0.01 を超え 0.1 以下になるように合成後に洗浄すると、その後のヒ素収着材として水に溶解し、ヒ酸イオンを取り込みながら相変化によりアラゴナイトが主に生成し、モル比で $Mg / (Ca + Mg)$ の値が 0.01 以下になるように洗浄すると、その後のヒ素収着材としては相変化によりヒ酸イオンを取り込みながら主にカルサイトが生成する。

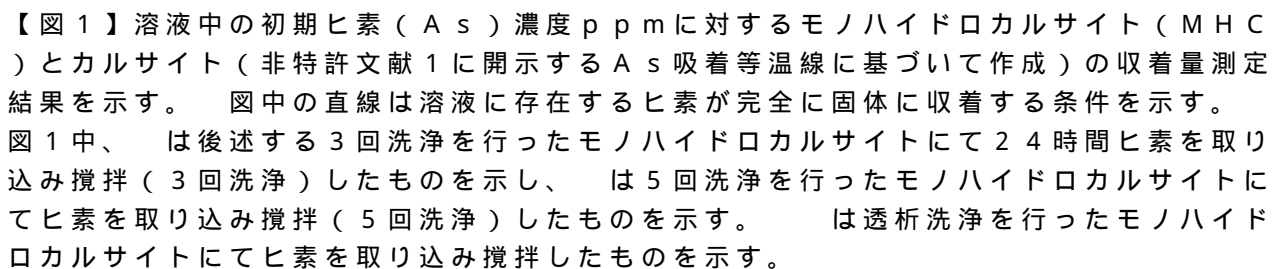
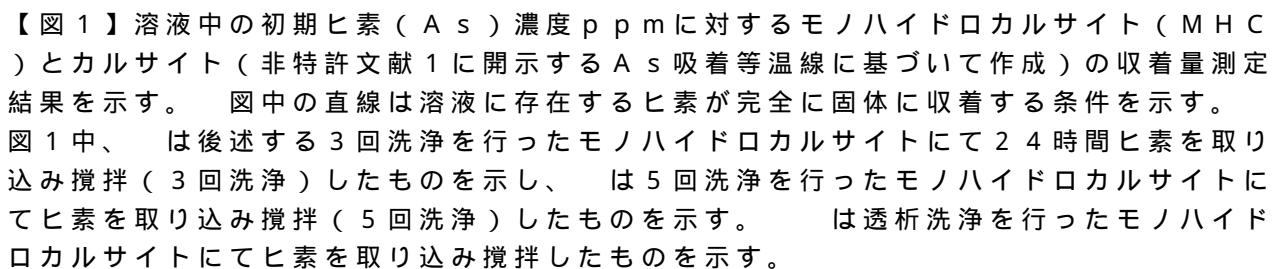
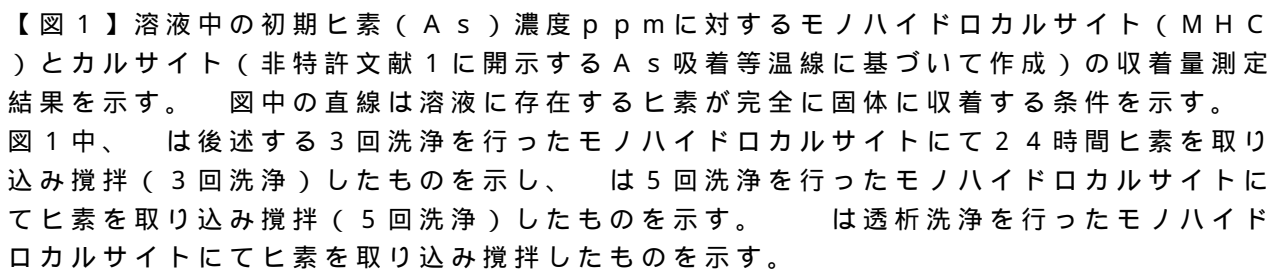
【発明の効果】

【0007】

本発明に係るヒ素の収着材は、モノハイドロカルサイトを主な成分とし、準安定相のモノハイドロカルサイトが水中で溶解し安定なアラゴナイト又はカルサイトに再結晶する際にヒ酸を取り込むことから、非特許文献 1 に開示するカルサイトによるヒ酸の吸着よりも収着能が高く、安定性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図 1】溶液中の初期ヒ素 (As) 濃度 ppm に対するモノハイドロカルサイト (MHC) とカルサイト (非特許文献 1 に開示する As 吸着等温線に基づいて作成) の収着量測定結果を示す。図中の直線は溶液に存在するヒ素が完全に固体に収着する条件を示す。図 1 中、 は後述する 3 回洗浄を行ったモノハイドロカルサイトにて 24 時間ヒ素を取り込み攪拌 (3 回洗浄) したものを示し、 は 5 回洗浄を行ったモノハイドロカルサイトにてヒ素を取り込み攪拌 (5 回洗浄) したものを示す。 は透析洗浄を行ったモノハイドロカルサイトにてヒ素を取り込み攪拌したものを示す。

【図 2】ヒ素溶液中のイオン強度 0.01 mol/l と 0.3 mol/l におけるヒ素収着能を比較したグラフを示す。

【図 3】モノハイドロカルサイト (MHC) の合成例を示す。

【図 4】合成したモノハイドロカルサイトの XRD チャートを示す。

【図 5】モノハイドロカルサイトによるヒ素収着実験手順を示す。

【図 6】合成したモノハイドロカルサイトの電子顕微鏡写真を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

まずはじめに、モノハイドロカルサイト (MHC) の合成例を図 3 に基づいて説明する。

0.06 mol/l の $CaCl_2$ 水溶液, 0.06 mol/l の $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 水溶液及び 0.08 mol/l の Na_2CO_3 水溶液を混合し、25 × 48 時間攪拌した。

固液混合液を 0.2 μm フィルターにて濾過し、固相を純水で洗浄 × 濾過を 3 回繰り返した。

また固相を純水で洗浄 × 濾過を 5 回繰り返したのものも作成した。

他に濾過後、透析処理により洗浄したものも作成した。

その後自然乾燥させた固相を粉末 X 線回折 (XRD) したチャートを図 4 に示す。

この結果、標準モノハイドロカルサイトとピーク値が一致した。

このように合成したモノハイドロカルサイトの電子顕微鏡写真を図 6 に示す。

これにより、径が数百 nm (900 nm 以下) の一次粒子が凝集し、径が 5 ~ 10 μm の二次粒子からなる粉末状であることが分かる。

また、3 回洗浄したもの、5 回洗浄したもの及び透析洗浄したモノハイドロカルサイト中の Ca と Mg との比率を分析調査した。

その結果、3 回洗浄したものは Ca : Mg の比がモル比で 98 : 2 であり、5 回洗浄したものは Ca : Mg = 99 : 1 であった。

また、透析洗浄したものは、モル比で Ca : Mg = 91 : 9 であった。

【0010】

10

20

30

40

50

上記にて合成したモノヒドロカルサイトを用いて、次に図5に示す手順にてヒ素の取り込み実験を実施した。

0.01 mol/l NaClを支持電解質（イオン強度0.01）とした0~25 ppmの各ヒ素換算濃度のヒ酸をモノヒドロカルサイトとの固液比100 mg / 50 mlとなるように滴下し、25 × 24時間撪拌した。

透析洗浄したものでは同様の条件で48時間撪拌した。

0.2 μmフィルターで濾過し、固相は洗浄し、スライドガラスに塗布及び自然乾燥し、XRD分析した。

濾液は、ICP発光分光分析にてヒ素濃度を測定し、その差からヒ素の取り込み量を算出した。

同様に0.3 mol/l NaClを支持電解質（イオン強度0.3）としたものも比較実験した。

その結果を図1及び図2に示す。

図1及び図2にて印のプロットが3回洗浄を行ったモノヒドロカルサイトにて取り込み撪拌したものであり、印は5回洗浄を行ったモノヒドロカルサイトにて取り込み撪拌したものである。

は透析洗浄を行ったモノヒドロカルサイトにてヒ素を取り込み撪拌したものを示す。

図2に印で示したプロットは、0.3 mol/l NaCl（イオン強度0.3）を支持電解質としたヒ酸溶液に対して3回洗浄したMHCを用いてヒ素を取り込んだものである。

また、比較の為に非特許文献1に開示されているカルサイトによるヒ素吸着データを印でプロットした。

この結果、ヒ素濃度が低く、ヒ素換算濃度で約5 ppm以下の低い初期ヒ素濃度では溶液に添加したヒ素の大部分が取り込まれた。

最大取り込み量（収着量）は3回洗浄を行ったモノヒドロカルサイトと透析洗浄を行ったモノヒドロカルサイトで約1700 ppm、5回洗浄を行ったモノヒドロカルサイトで約2200 ppmであった。

しかし、ヒ素の濃度増加に伴い、その取り込み量が減少した。

なお、ヒ素濃度10 ppm以下の範囲においては、カルサイトよりも優れた収着能を示している。

また、5回洗浄を行ったモノヒドロカルサイトを用いたものは最大取り込み量が多かった。

各取り込みサンプルのXRD結果を検討した結果、3回洗浄を行ったモノヒドロカルサイトと透析洗浄を行ったモノヒドロカルサイトでは、ヒ素濃度が低いサンプルではモノヒドロカルサイトがアラゴナイトに変質していて、ヒ素濃度が高くなるにつれてアラゴナイトとモノヒドロカルサイトの混在したピークが出現し5回洗浄を行ったモノヒドロカルサイトでは、ヒ素濃度が低いサンプルではモノヒドロカルサイトが主にカルサイトに変質していた。

このことから、モノヒドロカルサイト中のモル比でMg / (Ca + Mg)の値が0.01以下（洗浄5回）であれば溶解後、再結晶により主にカルサイトになり、モル比でMg / (Ca + Mg)の値が0.01超~0.1位まではモノヒドロカルサイトが溶解し、その後再結晶する際に主にアラゴナイトになることが明らかになった。

また、Mgの量が多いとヒ素の収着に時間がかかることも明らかになった。

表1はヒ素濃度が100 ppb以下の範囲における溶液の初期ヒ素濃度と反応後の溶液のヒ素濃度を示す。

この結果、モノヒドロカルサイトによる取り込み反応後のヒ素濃度は環境基準である10 ppb程度まで減少した。

また、図2のグラフからイオン強度0.3の水溶液からもヒ酸を取り込むことが確認できた。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 1 】

【表 1】

試料	溶液の初期ヒ素濃度	反応後の溶液のヒ素濃度
3回洗浄	65.9 ppb	11.1 ppb
3回洗浄	54.9 ppb	9.1 ppb
5回洗浄	48.9 ppb	11.1 ppb
3回洗浄	43.9 ppb	8.1 ppb
3回洗浄	32.9 ppb	7.5 ppb

10

【 0 0 1 2 】

以上のことから、 $Mg / Ca = 0.3$ 以上となるように Mg^{2+} イオンと Ca^{2+} イオンを混合した水溶液に炭酸塩又はその水溶液を添加すればモノヒドロカルサイトが得られるが、その後の洗浄にてモル比で $Mg / (Ca + Mg)$ の値が 0.1 以下、特にカルサイト相変化させるにはその値が 0.01 以下になるように洗浄除去するのが好ましい。

20

また、モノヒドロカルサイトの合成は、室温（ $25^\circ C$ ）にて約24時間～72時間の攪拌でよく、量産化の場合にはその後にバッチ洗浄によってもよく、 Mg の含有量が制御できれば方法は問わない。

なお、合成及びその後のヒ素吸着に対して P イオン濃度を $1 ppm$ 以下にするのがよい。

P イオンはアラゴナイト及びカルサイトの生成阻害因子であり、モノヒドロカルサイトの相変化を遅延させる（宗本隆志・酒井実・福本寛人・福土圭介（2009）モノヒドロカルサイトの安定性：モノヒドロカルサイトの相変化速度に及ぼすリン酸の影響、第52回粘土科学討論会講演要旨集190-191P）。

30

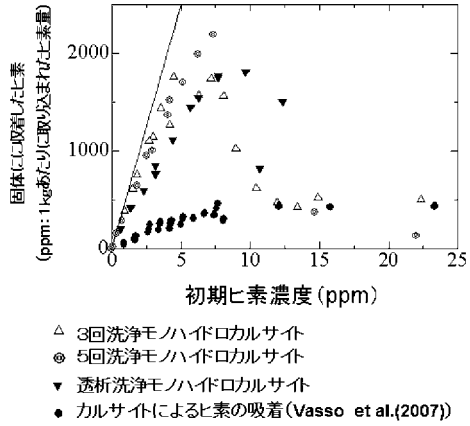
【産業上の利用可能性】

【 0 0 1 3 】

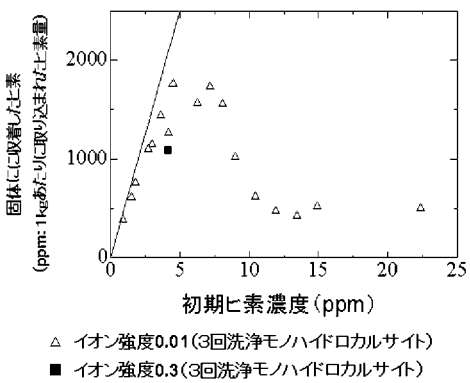
本発明に係るMHCはヒ素で汚染された環境物質からヒ素をヒ酸等として取り込み、浄化資材として使用される。

また、ヒ素を取り込んだアラゴナイト及びカルサイトは $PH > 8.5$ のアルカリ性条件下では安定であり、ヒ素が再溶出する恐れがない。

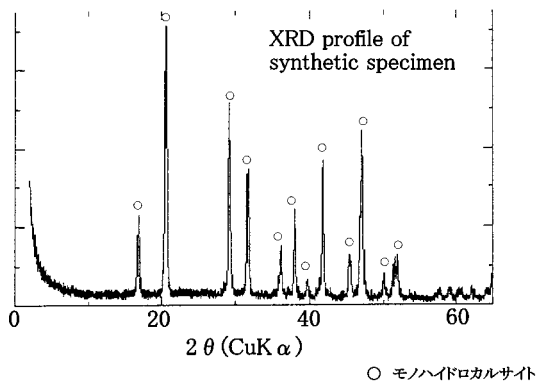
【 図 1 】



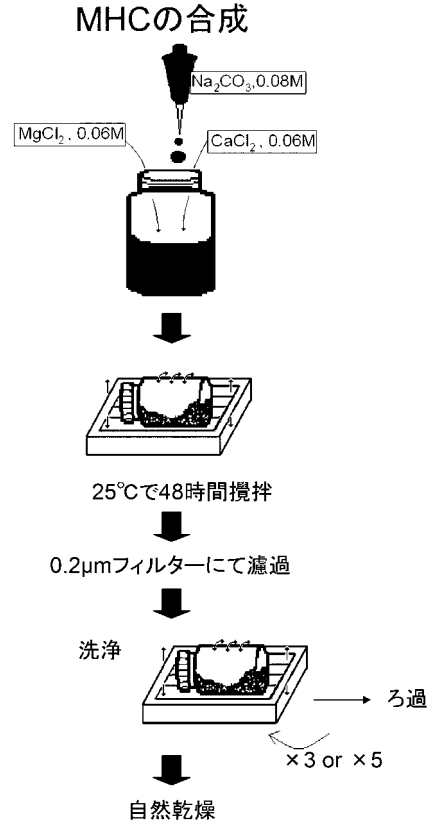
【 図 2 】



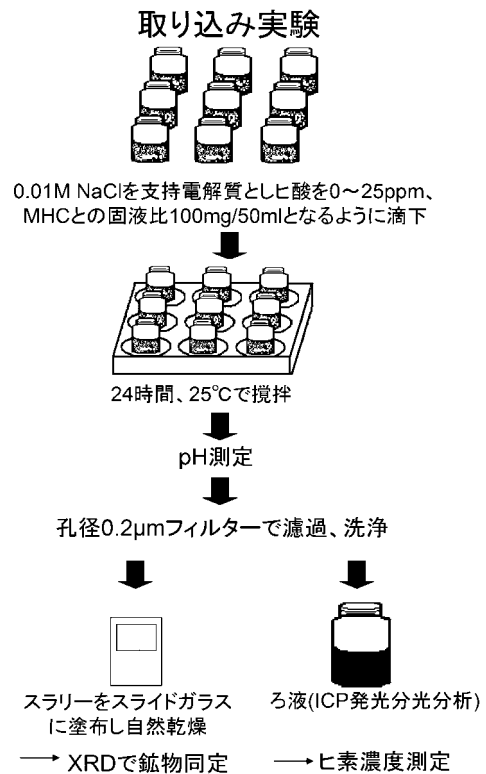
【 図 4 】



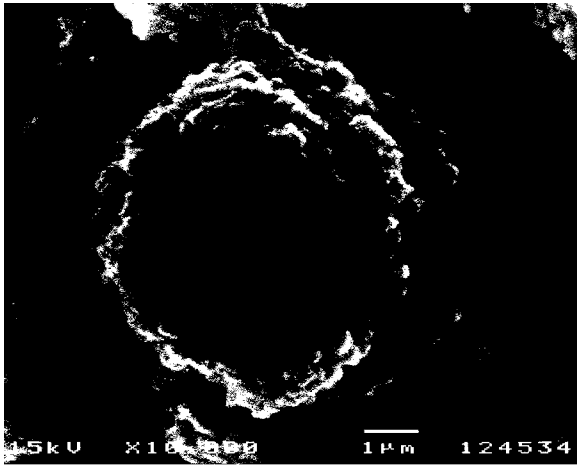
【 図 3 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2010/050880
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J20/04(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i, C01F11/18(2006.01)n 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) B01J20/04, C02F1/28, C01F11/18 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 1996-2010 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Yuka YOKOYAMA et al., "Calcite eno Arsenious Acid to Arsenic Acid no Bunpai Kyodo no Hikaku", Dai 17 Kai Symposium on Environmental Chemistry Program and Abstracts (2008), pages 868 to 869	1-4
A	Ciardelli MC. et al. "Role of Fe(II), Phosphate, silicate, sulfate and carbonate in arsenic uptake by coprecipitation in synthetic and natural groundwater" Water Research (2008), 42(3), pp.615-624	1-4
A	JP 1-127094 A (Chichibu Cement Co., Ltd.), 19 May 1989 (19.05.1989), (Family: none)	1-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 10 February, 2010 (10.02.10)		Date of mailing of the international search report 23 February, 2010 (23.02.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 0 / 0 5 0 8 8 0									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J20/04(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i, C01F11/18(2006.01)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. B01J20/04, C02F1/28, C01F11/18											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2010年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2010年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2010年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2010年	日本国実用新案登録公報	1996-2010年	日本国登録実用新案公報	1994-2010年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2010年										
日本国実用新案登録公報	1996-2010年										
日本国登録実用新案公報	1994-2010年										
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
A	横山由佳 他, "カルサイトへの亜ヒ酸とヒ酸の分配挙動の比較", 第17回環境化学討論会講演要旨集 (2008), pp.868-869	1-4									
A	Ciardelli MC. et al. "Role of Fe(II), Phosphate, silicate, sulfate and carbonate in arsenic uptake by coprecipitation in synthetic and natural groundwater" Water Research (2008), 42(3), pp.615-624	1-4									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献									
「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 10.02.2010		国際調査報告の発送日 23.02.2010									
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) 小川 知宏	4 Q 3 3 4 4								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3468								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2010/050880
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 1-127094 A (秩父セメント株式会社) 1989.05.19 (ファミリーなし)	1-4

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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

Fターム(参考) 4G076 AA16 AA18 AB04 AB09 BC07 CA02 CA05 CA26 DA25

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。