



(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))

明 細 書

発明の名称 : 分離膜

技術分野

[0001] 本発明は、透過性能と分離性能に優れ、かつ欠陥の発生が少ない分離膜に関する。

背景技術

[0002] 分離膜は、河川や海水、下廃水から濁質やイオンを取り除き、工業用水や飲料水を製造するための水処理用膜、人工腎臓や血漿分離等の医療用膜、果汁濃縮等の食品・飲料工業用膜、及び炭酸ガス等を分離するガス分離膜等、幅広い分野で使用されている。そのなかでも特に逆浸透膜とよばれる水処理用膜は、イオンの除去が可能であるため、海水やかん水等から純水を製造する手段として有望視されている。

[0003] そのような逆浸透膜の製造方法として、従来から用いられている技術は、界面重合法と、非溶媒相分離法とがある。

[0004] 界面重合法は、例えば特許文献1では、多孔質支持体を、アミン水溶液中に接触させ、その後、トリメシン酸クロリドのヘキサン溶液に接触させることで、多孔質支持体の表面をポリアミド系重合体薄膜で被覆してなる中空糸型複合半透膜を得る技術が開示されている。

[0005] 非溶媒相分離法は、例えば特許文献2では、セルローストリアセテートに、N-メチル-2-ピロリドン、エチレングリコール、安息香酸を混合して得た溶液をノズルより吐出し、N-メチル-2-ピロリドン/エチレングリコール/水からなる凝固浴に浸漬させて相分離させることで、中空糸型半透膜を得る技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開2001-843号公報

特許文献2：日本国特開2012-115835号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 前述の特許文献1及び特許文献2に記載の技術で得られる分離膜では、一定の透過性能と分離性能は得られるが、欠陥の発生を抑制する点では不十分であった。

[0008] 本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、透過性能と分離性能に優れ、かつ欠陥の発生が少ない分離膜を実現することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は以下に示す通りである。

1. 厚みが0.5～100 μ mの層(1)を有し、

前記層(1)の厚み方向の断面において、表面(A面)から深さ50～150nmの領域を領域a、もう一方の表面(B面)から深さ50～150nmの領域を領域b、両表面からの深さが同じとなる厚み100nmの領域を領域cとしたときに、領域aの平均孔径 P_a 、領域bの平均孔径 P_b がいずれも0.3nm以上3.0nm以下、領域cの平均孔径 P_c が3.0nm以下であり、

領域aの開孔率 H_a 、領域bの開孔率 H_b 、領域cの開孔率 H_c が以下の式を満たす分離膜。

$$2H_c < H_a$$

$$2H_c < H_b$$

2. 前記開孔率 H_a 、及び前記開孔率 H_b がいずれも2%以上80%以下、開孔率 H_c が40%以下である、前記1に記載の分離膜。

3. 前記層(1)が、ポリアミド、ポリエステル、及びセルロースエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、前記1または2に記載の分離膜。

4. さらに厚みが5～500 μ mの多孔性支持膜からなる層(11)が積層された構造を有する、前記1～3のいずれか1に記載の分離膜。

5. 前記分離膜が中空糸形状である、前記1～4のいずれか1に記載の分離

膜。

6. 長手方向の引張強度が70MPa以上である、前記1～5のいずれか1に記載の分離膜。

7. 塩化ナトリウム濃度500ppmのpH6.5に調整した水溶液を、25℃、圧力0.75MPaで濾過した際の透水量が2L/m²/dayである、前記1～6のいずれか1に記載の分離膜。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、透過性能と分離性能に優れ、かつ欠陥の発生が少ない分離膜が提供される。本発明の分離膜は、透過性能と分離性能、及び欠陥の発生の抑制を必要とする用途に好ましく用いることができる。

[0011] 具体的には海水、かん水、下水、及び排水などから、工業用水、及び飲料水などを製造するための水処理用膜、人工腎臓や血漿分離などの医療用膜、果汁濃縮などの食品・飲料工業用膜、排気ガス、及び炭酸ガスなどを分離するガス分離膜、及び燃料電池セパレーターなどの電子工業用膜などに用いることができる。上記水処理用膜の種類としては、精密濾過膜、限外濾過膜、ナノ濾過膜、逆浸透膜、及び正浸透膜などに好ましく用いることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の分離膜の断面を示す図である。

[図2]図2は、本発明の中空糸膜の製造方法における紡糸口金の吐出部の一例の断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 1. 分離膜

(1) 層(1)

本発明の分離膜は、厚みが0.5～100μmの層(1)を有する。層(1)は、図1中に符号「1」で示す層である。

層(1)は、厚み方向の断面において、領域a、bおよびcを有する。

[0014] (1-1) 領域a、bおよびc

図1に示すように、領域aとは、層(1)の一方の表面(A面)2から深

さ50～150nmの領域である。領域bとは、層(1)の他方の表面(B面)3から深さ50～150nmの領域である。領域cは、両表面、すなわちA面2およびB面3からの深さが同じとなる厚み100nmの領域である。言い換えると領域cは、層(1)の断面において、層(1)の厚みの二等分線を中心とする、幅100nmの領域である。

[0015] 領域aの平均孔径 P_a 、領域bの平均孔径 P_b は、いずれも0.3nm以上3.0nm以下であり、領域cの平均孔径 P_c は3.0nm以下である。

領域a11の開孔率 H_a 、領域b12の開孔率 H_b 、領域c13の開孔率 H_c が以下の式を満たす。

$$2H_c < H_a$$

$$2H_c < H_b$$

[0016] (1-2) 各部分の厚み

層(1)の厚みは0.5～100 μm であることが重要である。層(1)の厚みが0.5 μm 未満の場合、膜に欠陥が生じ易くなり、分離性能が不十分となる。また、層(1)の厚みが100 μm を超える場合、透過性能が不十分となる。

[0017] 層(1)の厚みは0.5～50 μm であることが好ましく、0.5～30 μm であることがより好ましく、0.5～20 μm であることがさらに好ましく、0.5～10 μm であることが特に好ましい。

領域a、bおよびcの厚みはいずれも100nmである。

[0018] (1-3) 平均孔径

層(1)において、領域aの平均孔径 P_a 、及び、領域bの平均孔径 P_b はいずれも0.3nm以上3.0nm以下であることが重要である。 P_a 及び P_b が0.3nm未満の場合、透過性能が不十分となる。また、 P_a 及び P_b が3.0nmを超える場合、分離性能が不十分となる。

[0019] P_a 及び P_b は0.4nm以上であることが好ましく、0.5nm以上であることがより好ましく、0.6nm以上であることがさらに好ましく、0.7nm以上であることが特に好ましい。

[0020] また、 P_a 及び P_b は 2.5 nm 以下であることが好ましく、2.0 nm 以下であることがより好ましく、1.5 nm 以下であることがさらに好ましく、1.3 nm 以下であることが特に好ましい。

[0021] 層 (1) における領域 c の平均孔径 P_c は、3.0 nm 以下である。 P_c が 3.0 nm を超える場合、分離性能が不十分となる。 P_c は 2.5 nm 以下であることが好ましく、2.0 nm 以下であることがより好ましく、1.5 nm 以下であることがさらに好ましく、1.3 nm 以下であることが特に好ましい。

[0022] (1-4) 開孔率

層 (1) において、領域 a の開孔率 H_a 、領域 b の開孔率 H_b 、領域 c の開孔率 H_c が以下の式を満たす。開孔率の求め方は実施例にて詳述する。

$$2H_c < H_a$$

$$2H_c < H_b$$

この式を満たさない場合、透過性能と分離性能の両立が困難となり、また、欠陥の発生を抑制することができない。

[0023] 開孔率 H_a 、 H_b および H_c は、 $3H_c < H_a$ または $3H_c < H_b$ の少なくとも一方を満たすことが好ましく、

$5H_c < H_a$ または $5H_c < H_b$ の少なくとも一方を満たすことがより好ましく、

$10H_c < H_a$ または $10H_c < H_b$ の少なくとも一方を満たすことがさらに好ましい。

[0024] 開孔率 H_a 及び開孔率 H_b の少なくとも一方が 2% 以上 80% 以下であることが好ましい。開孔率 H_a 及び開孔率 H_b は、いずれも 2% 以上 80% 以下であることがより好ましい。開孔率 H_a 及び開孔率 H_b がこれらの範囲にあることで、透過性能と分離性能が良好な範囲で両立が可能となる。

[0025] 開孔率 H_a 、及び、開孔率 H_b は、それぞれ 5% 以上であることがより好ましく、7% 以上であることがさらに好ましく、10% 以上であることが特に好ましい。また、開孔率 H_a 、及び開孔率 H_b は、それぞれ 65% 以下で

あることがより好ましく、45%以下であることがさらに好ましく、30%以下であることが特に好ましい。

[0026] また、開孔率Hcは40%以下であることが好ましい。開孔率Hcが上記範囲にあることで、透過性能と分離性能とが良好な範囲で両立が可能となる。開孔率Hcは30%以下であることがより好ましく、20%以下であることがさらに好ましく、10%以下であることがさらにより好ましく、5%以下であることが特に好ましい。

[0027] (1-5) 構成材料

(1-5-1) 主成分の樹脂

上記層(1)を構成する主成分の樹脂としては、例えば、ポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリビニル化合物、ポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリエステル、及びセルロースエステルなどが挙げられる。

[0028] この中でも、ポリアミド、ポリエステル、及びセルロースエステルが好ましい。すなわち、層(1)は、ポリアミド、ポリエステル、及びセルロースエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0029] ここで、「主成分」とは、組成物における含有率が50重量%以上である成分を指す。この含有率は、好ましくは70重量%以上であり、より好ましくは90重量%以上である。つまり、層(1)は、主成分である樹脂を50重量%以上含有する。

[0030] ポリアミドの具体例としては、各種ラクタム類の開環重合、各種ジアミン類と各種ジカルボン酸類との重縮合、及び各種アミノカルボン酸類の重縮合等によって得られる各種ポリアミド類、ないしこれらの開環重合と重縮合とを組み合わせた共重合ポリアミド類等が挙げられる。

[0031] 上記ポリアミド類や共重合ポリアミド類としては、例えばナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6/12共重合体(ε-カプロラクタムとラウロラクタムとの共重合体)、及びナイロン6/66共重合体(ε-カプロラクタムとヘキサメチレンジアミン・アジピン酸のナ

イロン塩との共重合体)などが挙げられる。また、これらのポリアミドを2種類以上混合して使用することもできる。

- [0032] ポリエステルの具体例としては、例えば芳香族ジカルボン酸部分とグリコール部分からなる芳香族ポリエステル、脂肪族ジカルボン酸とグリコール部分からなる脂肪族ポリエステル、ヒドロキシカルボン酸からなるポリエステル、及びこれらの共重合体などが挙げられる。
- [0033] 芳香族ジカルボン酸の具体例としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。グリコールの具体例としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、及び1, 4-ブタンジオールなどが挙げられる。
- [0034] ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、及びヒドロキシ安息香酸などが挙げられる。
- [0035] またポリエステルは、その特性を大きく変えない範囲で共重合を行うこともできる。共重合成分としては、例えば5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸や、前述の芳香族ジカルボン酸以外の多価カルボン酸などが挙げられる。また、これらのポリエステルを2種類以上混合して使用することもできる。
- [0036] セルロースエステルの具体例としては、例えばセルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースのグルコースユニットに存在する3つの水酸基が2種類以上のアシル基により封鎖されたセルロース混合エステル、及びそれらの誘導体などが挙げられる。
- [0037] セルロース混合エステルの具体例としては、例えばセルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートラウレート、セルロースアセテートオレート、及びセルロースアセテートステアレートなどが挙げられる。また、これらのセルロースエステルを2種類以上混合して使用することもできる。

[0038] (1-5-2) 可塑剤

本発明の分離膜は、可塑剤を含有していてもよい。

可塑剤は、主成分の樹脂を熱可塑化する化合物であれば特に限定されない。また、1種類の可塑剤だけでなく、2種類以上の可塑剤が併用されてもよい。

[0039] 可塑剤の具体例としては、例えばフタル酸ジエチルなどのフタル酸エステル系、アジピン酸ジ-1-ブチルなどの脂肪族二塩基酸エステル系、リン酸ジフェニル-2-エチルヘキシルなどのリン酸エステル系、アセチルクエン酸トリブチルなどのヒドロキシ多価カルボン酸エステル系、アセチルリシノール酸メチルなどの脂肪酸エステル系、グリセリントリアセテートなどの多価アルコールエステル系、ポリエチレングリコールなどのポリアルキレングリコール系、カプロラクトン系化合物、及びそれらの誘導体などが挙げられる。

[0040] これらの中でも、ポリアルキレングリコール系が好ましい。ポリアルキレングリコール系は、少量添加で可塑化効果を発現して膜強度の低下を抑制でき、また溶出後の細孔が微細なものとなり分離性能と透過性能の両立が可能となる。

[0041] ポリアルキレングリコール系可塑剤の具体的な例としては、例えば重量平均分子量が400~2000である、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、及びポリブチレングリコールなどが挙げられる。

[0042] (1-5-3) 親水性樹脂

本発明の分離膜は、親水性樹脂を含有していてもよい。親水性樹脂を含有している場合、特に水処理用膜として使用する際に透過性能の向上が可能となる。

[0043] 本発明における親水性樹脂とは水と親和性が高い樹脂のことであり、水に溶解するか、または、水に対する接触角が分離膜の主成分よりも小さい樹脂を指す。

[0044] 親水性樹脂の具体例としては、上記した性質を有するものであれば特に限

定されない。例えばポリアルキレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、及びそれらの誘導体などが好ましい例として挙げられる。

[0045] 親水性樹脂は、分離膜中に残存していることが好ましいが、親水性樹脂の一部または全部が分離膜から水中に溶出してもよい。水中に溶出させた場合、親水性樹脂が抜けた跡が膜中における細孔となり、透過性能が良好となる。

[0046] (1-5-4) 添加剤

本発明の分離膜には、本発明の効果を損なわない範囲で上記した以外の添加剤を含有してもよい。

添加剤の具体例としては、例えば有機滑剤、結晶核剤、有機粒子、無機粒子、末端封鎖剤、鎖延長剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、着色防止剤、艶消し剤、抗菌剤、制電剤、消臭剤、難燃剤、耐候剤、帯電防止剤、抗酸化剤、イオン交換剤、消泡剤、着色顔料、蛍光増白剤、及び染料などが挙げられる。

[0047] (2) 層 (11)

分離膜は、層 (1) だけでなく、多孔性支持膜である層 (11) をさらに備えてもよい。言い換えると、層 (1) は多孔性支持層である層 (11) と積層されていてもよい。層 (11) が設けられることで、分離膜が物理的に補強されるので、分離膜の強度を保ちつつ、層 (1) を薄くすることができる。その結果、分離膜の透水性が向上する。

[0048] (2-1) 厚み

層 (11) の厚みは5~500 μm であることが好ましい。層 (11) の厚みが上記範囲にあることで、十分な支持性と、透過性能を良好に両立することができる。

[0049] 層 (11) の厚みは10~400 μm であることがより好ましく、20~300 μm であることがさらに好ましく、30~200 μm であることが特に好ましい。

[0050] (2-2) 孔径、開孔率

層(11)の多孔性支持膜は、分離膜として使用する際に、層(1)を物理的に支持し、厚み換算した透過性能が層(1)を単独で使用した場合よりも低下しなければ、その孔径、開孔率などに特に制限はない。

[0051] (2-3) 構成材料

層(11)を構成する材料の種類には特に制限はないが、製膜性、及び層間接着性などの観点から、層(1)を構成する材料を含有することが好ましい。

[0052] (3) 分離膜の層構成

分離膜は、層(1)単独でもよいし、層(1)と層(11)の2層で構成されていてもよいし、少なくとも層(1)を含んでいれば、別の層を含んだ2層以上で構成されてもよい。

[0053] 分離膜が層(1)と層(11)の2層で構成される場合は、いずれの層が分離前の物質との接触面であっても構わない。層(1)が分離前の物質との接触面であることが好ましい。

[0054] 分離膜が3層以上で構成される場合も、その積層順序に特に制限は無い。層(1)が分離前の物質との接触面であることが好ましい。

[0055] (4) 分離膜の形状

本発明の分離膜の形状は特に限定されないが、中空糸形状の膜(以下、中空糸膜ともいう)、または、平面形状の膜(以下、平膜ともいう)が好ましく採用される。このなかでも、中空糸膜は効率良くモジュールに充填することが可能であり、モジュールの単位体積当たりの有効膜面積を大きくとることができるため、より好ましい。

[0056] 中空糸膜の場合、モジュールに充填した際の有効膜面積と、膜強度を両立させる観点から、中空糸の外径が20~200 μm であることが好ましく、30~180 μm であることがより好ましく、40~160 μm であることがさらに好ましい。

[0057] また、本発明の分離膜が中空糸形状である場合、中空部を流れる流体の圧

損と、座屈圧との関係から、中空糸の中空率が20～55%であることが好ましく、25～50%であることがより好ましく、30～45%であることがさらに好ましい。

[0058] 中空糸膜の外径や中空率を上記範囲とする方法は特に限定されない。例えば中空糸を製造する紡糸口金の吐出孔の形状、または巻取速度／吐出速度で算出できるドラフト比を適宜変更することで調整できる。

[0059] (5) 引張強度

本発明の分離膜は、製膜時や、モジュール作成時などにおける外力による欠陥の発生を抑制するために、長手方向の引張強度は70MPa以上であることが好ましい。引張強度の測定条件は実施例にて詳細に説明する。

[0060] 長手方向の引張強度は80MPa以上であることがより好ましく、100MPa以上であることがさらに好ましく、120MPa以上であることが特に好ましい。長手方向の引張強度は高い方が好ましいが、実用上の上限は300MPaである。

[0061] 引張強度を上記範囲とする方法は特に限定されないが、例えば、分離膜を製造する際の、巻取速度／吐出速度で算出できるドラフト比、および／または、延伸倍率を後述する好ましい範囲とすることが挙げられる。

[0062] (6) 膜透過流束（透水量）

本発明の分離膜は、特に水処理用膜として使用する際に良好な透過性能を発現するために、塩化ナトリウム濃度500ppmのpH6.5に調整した水溶液を、25℃、圧力0.75MPaで濾過した際の膜透過流束（透水量）は2L/m²/day以上であることが好ましい。膜透過流束の測定条件は実施例にて詳細に説明する。

[0063] 膜透過流束は5L/m²/day以上であることがより好ましく、10L/m²/day以上であることがさらに好ましく、20L/m²/day以上であることがさらに好ましく、30L/m²/day以上であることが特に好ましい。膜透過流束は高い方が好ましいが、後述する塩阻止率とのバランスから上限は500L/m²/dayである。

[0064] (7) 塩阻止率

本発明の分離膜は、特に水処理用膜として使用する際に良好な分離性能を発現するために、塩阻止率は90%以上であることが好ましい。塩阻止率の測定条件は実施例にて詳細に説明する。

[0065] 塩阻止率は92.5%以上であることがより好ましく、95%以上であることがさらに好ましく、96.5%以上であることがさらにより好ましく、98%以上であることが特に好ましい。また、塩阻止率は99.9%以下であることが好ましく、99.5%であることがより好ましい。

[0066] (8) 膜の種類

本発明の分離膜は、特に水処理に利用可能な膜である。水処理用膜としては、具体的には、例えば、精密濾過膜、限外濾過膜、ナノ濾過膜、逆浸透膜、及び正浸透膜などが挙げられる。本発明の分離膜は特に、ナノ濾過膜、逆浸透膜、及び正浸透膜に好ましく適用される。

[0067] 11. 製造方法

次に、本発明の分離膜を製造する方法について、分離膜が中空糸膜の場合を例に具体的に説明するが、これに限定されるものではない。

[0068] 以下に説明する製造方法は、溶融紡糸によって中空糸膜を製造する方法であり、大まかに、下記の工程を備える。

(a) 主成分の樹脂と上述の可塑剤および親水性樹脂の少なくとも一方とを溶融混練し、樹脂組成物を作製する工程

(b) 溶融混練し得られた上記樹脂組成物を口金から吐出し、空气中で冷却することで中空糸を形成する工程

(c) 得られた中空糸から上記可塑剤および親水性樹脂の少なくとも一部を溶出させる工程

[0069] (a) 溶融混練工程

本工程では、主成分の樹脂と上述の可塑剤および親水性樹脂の少なくとも一方とを溶融混練する。具体的には、本工程では、上述の材料を溶融混練することで樹脂組成物（ペレット）を作製する。

[0070] 以下記載の樹脂組成物（ペレット）は上記層（I）用にも層（II）用にも適用できる。主成分となる樹脂及び他の材料を二軸混練押出機に投入し、加熱溶融する。このとき、主成分となる樹脂の他に、少なくとも可塑剤および親水性樹脂の少なくとも一方をペレットに含める。可塑剤、親水性樹脂等の好ましい樹脂、可塑剤および親水性樹脂については、上述したとおりである。

[0071] ペレットを構成する樹脂組成物100重量%において、可塑剤の含有量は、5～26重量%であることが好ましい。可塑剤の含有量が5重量%以上であることで、セルロースエステルの熱可塑性および分離膜の透過性能が良好なものとなる。可塑剤の含有量を26重量%以下とすることで、分離膜の分離性能および膜強度が良好なものとなる。可塑剤（B）の含有量は、より好ましくは10～24重量%、さらに好ましくは14～22重量%である。

[0072] ペレットを構成する樹脂組成物100重量%において、親水性樹脂の含有量は、0.01～10重量%であることが好ましい。親水性樹脂の含有量を0.01重量%以上とすることで、分離膜の透過性能が良好なものとなる。親水性樹脂の含有量を10重量%以下とすることで、分離膜の分離性能と膜強度が良好なものとなる。親水性樹脂の含有量は、より好ましくは0.05～8.0重量%、さらに好ましくは0.1～6.0重量%である。

[0073] 投入方法に特に制限はない。例えば、事前に混ぜ合わせて投入する方法、またはそれぞれ吐出量が設定された複数台のフィーダーを用いて投入する方法等が挙げられる。均一に混ざるまで溶融混練を行った後、ガット状に水槽に吐出して、ペレタイザーによりカットすることによりペレットを得る。

[0074] （b）中空糸の形成

次に、得られたペレットを溶融紡糸法により中空糸化する。中空糸を形成する工程は、具体的には、加熱溶融された樹脂組成物を口金の吐出孔から中空糸状に押し出すこと、押し出された樹脂組成物を空気中で冷却することで固化させること、を備える。

[0075] ここで、本発明では、図2に示す、紡糸口金の吐出孔部の孔長（L）16

と孔間隙 (D) 17 の比 (L/D) を 2 以上 20 以下の範囲とすることが好ましい。ここで、孔長 (L) 16 とは、口金吐出部の孔間隙と同一の間隙を有する部分の長さのことであり、ランド長とも呼ばれる。また、孔間隙 (D) 17 とは、口金吐出部のスリットの厚みのことである。

[0076] L/D は、4 以上であることがより好ましく、8 以上であることがさらに好ましく、11 以上であることが特に好ましい。また、L/D は、18 以下であることがより好ましく、16 以下であることがさらに好ましい。L/D は 12 以下であってもよい。

[0077] 孔長 (L) は 0.2 mm 以上、0.5 mm 以上、1 mm 以上、または 2 mm 以上であることが好ましい。また、孔長 (L) は 10 mm 以下、8 mm 以下、6 mm 以下、または 5 mm 以下であることが好ましい。

[0078] 冷却は、空気中で、樹脂組成物を固化する温度まで冷却することができればよく、他の条件は特に限定されない。冷却には、中空糸に風を当てる冷却装置を用いてもよい。

中空糸の巻き取り速度 (紡糸速度) は吐出速度よりも大きく設定されることが好ましい。ドラフト比は 200 以上、300 以上、または 400 以上であることが好ましい。また、ドラフト比は、1,000 以下、900 以下、または 800 以下であることが好ましい。

[0079] 本発明では、口金の孔長 (L) と、孔長と孔間隙の比 (L/D)、及びドラフト比を上記範囲とすることで、領域 a、領域 b、領域 c の平均孔径、開孔率を上記した好ましい範囲にできることを見出した。

[0080] その理由は明確には分かっていないが、吐出孔内部において、層 (1) の樹脂組成物の厚み方向の各領域に与えるせん断と、厚み方向で生じる流速差、吐出後において、ドラフトにより層 (1) の樹脂組成物の厚み方向の各領域に与えるせん断、これらによって、層 (1) の厚み方向における可塑剤や親水性樹脂の分散状態が変化するためと考えられる。

[0081] 本発明では、中空糸を製造する各種の紡糸口金を使用することができ、具体的には、例えば、C型スリットの紡糸口金、弧状 (アーク状) のスリット

部が複数個（例えば2～5個）配置されて1個の吐出孔を形成する紡糸口金、及びチューブインオリフィス型の紡糸口金等を用いて製造することができる。

[0082] 樹脂組成物が吐出されてから冷却が始まるまでの間の距離、具体的には紡糸口金の下面から冷却装置（チムニー）上端までの距離は、0～50mmであることが好ましく、0～40mmであることがより好ましく、0～30mmであることがさらに好ましい。

[0083] 本製造方法は、紡糸後に、中空糸を延伸する工程をさらに備えてもよい。延伸方法は特に限定されないが、例えば、延伸前の中空糸膜を加熱ロール上での搬送、または、オープン中での加熱によって延伸を行う温度まで昇温し、ロール間の周速差を用いて1段もしくは2段以上の多段で延伸を行う。

[0084] 例えば、主成分の樹脂がセルロースエステルの場合、延伸工程における中空糸膜の温度の好ましい範囲は60～140℃であり、より好ましくは70～130℃、さらに好ましくは80～120℃である。

[0085] 合計の延伸倍率は1.1～2.0倍が好ましく、1.2～2.0倍がより好ましく、1.3～1.5倍がさらに好ましい。また必要に応じ、延伸中あるいは延伸後に熱固定を施してもよい。熱固定温度は100～220℃であることが好ましい。

[0086] なお、上記層（I）及び層（II）を積層させて中空糸を作製する方法は、具体的に実施例にて詳細に説明する。

[0087] （c）溶出工程

このようにして紡糸し、巻き取って得られた中空糸から、可塑剤および／または親水性樹脂を溶出してもよい。溶出方法は特に限定されないが、水、アルコール水溶液、酸水溶液、及びアルカリ水溶液などの溶媒に浸漬することが採用される。なお、平膜型の分離膜を作製する方法は、具体的に実施例にて詳細に説明する。

[0088] 可塑剤または親水性樹脂が抜けた跡が膜における細孔となる。なお、可塑剤および親水性樹脂は、分離膜中に残存してもよいし、分離膜から完全に溶

出してもよい。

[0089] 平均孔径 P_a 、 P_b 、 P_c および開孔率を上記の範囲とする手段として、上述のとおり、主成分の樹脂と、可塑剤および親水性樹脂の少なくとも一方とを含有する樹脂組成物を、孔長および間隙と孔長の関係が特定の範囲にある口金を用いると共に、特定の範囲のドラフト比で熔融製膜した後、可塑剤および親水性樹脂の少なくとも一部を水中に溶出させて細孔を形成する方法は好適であるが、本発明はこの方法に限定されるものではない。

[0090] III. モジュール

上記のようにして得られた本発明の分離膜は、従来公知の方法によりケースに充填することで、モジュールとすることが可能である。例えば、中空糸膜モジュールは、複数の中空糸膜と、筒状のケースと、を備える。複数の中空糸膜は、束ねて、筒状のケースに挿入した後、その端部をポリウレタンやエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂で上記ケースに固定して封止する。熱硬化性樹脂で硬化させた中空糸膜の端部を切断することで中空糸膜の開口面を得て、モジュールを作製する。

[0091] また、平膜であれば、支持体に固定されるか、膜同士が貼り合わせられることで封筒状膜を形成し、さらに必要に応じて集水管等に装着されることでモジュール化される。

[0092] IV. 造水方法

本発明の分離膜は、上記モジュールの形態としたのち、溶液から溶質を除去することを目的とする造水に用いることができる。その際の操作圧力は 0.1 MPa 以上であると好ましく、 0.3 MPa 以上であるとより好ましく、 0.6 MPa 以上であるとさらに好ましい。一般に、操作圧力が大きいほど膜透過流束、脱塩率ともに大きくなる。

[0093] 一方で、中空糸膜の径方向への潰れ等、膜の破損を抑制するために、操作圧力は 6.0 MPa 以下であることが好ましく、 3.0 MPa 未満であることがより好ましく、 1.5 MPa 未満であることがさらに好ましい。

[0094] 本発明の分離膜を液体の脱塩に使用する場合には、供給する液体の温度は

高い脱塩率を実現するために、45℃以下であることが好ましく、40℃未満であることがより好ましく、35℃未満であることがさらに好ましい。その一方で、高い膜透過流束を得るために、供給水の温度は5℃以上であることが好ましく、10℃以上であることがより好ましい。

[0095] また、供給する液体のpHは、高くなると海水等の高塩濃度の供給水の場合、マグネシウム等のスケールが発生する恐れがあり、また、高pH運転による膜の劣化が懸念されるため、中性領域での運転が好ましい。

以上に記した数値範囲の上限及び下限は、任意に組み合わせることができる。

実施例

[0096] 以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。

[0097] [測定及び評価方法]

以下、実施例により本発明をより詳細に説明する。なお実施例中の各特性値は次の方法で求めたものである。

なお、以下の(1)、(2)、及び(8)においては、分離膜を25℃で8時間、真空乾燥させた状態で測定及び評価をした。

[0098] (1) 分離膜の各層の厚み(μm)

分離膜の厚み方向の断面を走査型電子顕微鏡により観察、撮影し、層(1)または層(11)の厚み(μm)を算出した。各層の厚みは、任意の10箇所を観察して算出し、その平均値とした。

[0099] (2) 中空糸膜の中空率(%)、外径(μm)

中空糸膜の長手方向と垂直な方向(繊維径方向)と、膜の厚み方向の断面を光学顕微鏡により観察、撮影し、断面の中空部を合わせた全面積 S_a (μm^2)と中空部の面積 S_b (μm^2)を測定し、下式を用いて算出した。なお、中空率、及び外径は中空糸10本を用いて算出し、その平均値とした。

$$\text{中空率}(\%) = (S_b / S_a) \times 100$$

$$\text{外径}(\mu\text{m}) = (4 \times S_a / \pi)^{1/2}$$

[0100] (3) 平均孔径 P_a 、 P_b 、 P_c (nm)

湿潤状態の分離膜を凍結乾燥した後、 RuO_4 染色超薄切片法にて分離膜の長手方向の断面の観察資料を作製し、透過型電子顕微鏡（日立製H-7100FA）にて、領域a、領域b、及び領域cについて、それぞれ、加速電圧100kV、倍率10万倍で観察、撮影した。得られた断面写真の20nmが5cmになるように印刷した拡大写真の上に、透明なフィルムやシートを重ねて、細孔に該当する部分を油性インキ等で塗りつぶした。ここで、細孔に該当する部分とは、 RuO_4 ガスが沈着してできた黒色の微粒子と見なした。次いで、イメージアナライザーを用いて、当該部分の孔径を求めた。この測定を各領域について、任意の30個の細孔で行い、数平均することで平均孔径 (nm) を求めた。

[0101] (4) 開孔率 H_a 、 H_b 、 H_c (%)

領域a、領域b、及び領域cについて、それぞれ、上記(3)で平均孔径を算出した拡大写真の中の20nm四方あたりの細孔数を数えて、 $1m^2$ あたりの細孔数に換算した。この計算を各領域について、任意の5箇所の20nm四方で行い、数平均することで、各領域の細孔密度 (個/ m^2) を算出した。開孔率は、上記(3)で求めた平均孔径 (nm) と細孔密度 (個/ m^2) から次式により計算して求めた。

$$\text{開孔率 (\%)} = (\pi \times ((\text{平均孔径}) / 2)^2) \times (\text{細孔密度}) \times 10^{-16}$$

[0102] (5) 透過性能 (膜透過流束 (L/ m^2 /day))

イソプロピルアルコールの10wt%水溶液に1時間浸漬して親水化を行った分離膜に、濃度500ppm、温度25℃、pH6.5に調整した塩化ナトリウム水溶液を操作圧力0.75MPaで供給して、膜ろ過処理を行い、得られた透過水量に基づいて、下記式により膜透過流束を求めた。

$$\text{膜透過流束 (L/ m^2 /day)} = \text{1日あたりの透過水量} / \text{膜面積}$$

[0103] (6) 分離性能 (塩阻止率 (%))

膜透過流束と同条件で膜ろ過処理を行い、得られた透過水の塩濃度を測定した。得られた透過水の塩濃度及び供給水の塩濃度から、下記式に基づいて

塩阻止率を求めた。なお、透過水の塩濃度は、電気伝導度の測定値より求めた。

塩阻止率 (%) = $100 \times \{1 - (\text{透過水中の塩化ナトリウム濃度} / \text{供給水中の塩化ナトリウム濃度})\}$

なお、上記(5)、及び(6)において、分離膜が中空糸膜の場合は、以下のように小型モジュールを作成して膜ろ過処理を行った。

中空糸膜を束ねて、プラスチック製パイプに挿入した後、熱硬化性樹脂をパイプに注入し、末端を硬化させて封止した。封止させた中空糸膜の端部を切断することで中空糸膜の開口面を得て、外径基準の膜面積が約 0.1 m^2 の評価用小型モジュールを作製した。

また、上記(5)、及び(6)においては、層(1)が供給水側との接触面となるように膜ろ過処理を行った。

[0104] (7) 耐欠陥性

分離膜を20枚(中空糸膜の場合は上記小型モジュールを20本)準備し、上記(6)に記載の方法で塩阻止率を求め、20枚(中空糸膜の場合は20本)の中で、最も高い数値と、最も低い数値の差を欠陥パラメータとして算出した。その欠陥パラメータを用いて、以下の基準にて評価した。

◎ : 0.2未満

○ : 0.2以上1未満

△ : 1以上3未満

× : 3以上

[0105] (8) 引張強度 (MPa)

温度 20°C 、湿度 65% の環境下において、引張試験機(オリエンテック社製テンシロン UCT-100)を用い、試料長 100 mm 、引張速度 100 mm/min の条件にて引張強度(破断強度) (MPa) を測定した。なお測定回数は5回とし、その平均値を引張強度とした。

[0106] [樹脂(A)]

(A1)

セルロース（コットンリントー）100重量部に、酢酸240重量部とプロピオン酸67重量部を加え、50℃で30分間混合した。混合物を室温まで冷却した後、氷浴中で冷却した無水酢酸172重量部と無水プロピオン酸168重量部をエステル化剤として、硫酸4重量部をエステル化触媒として加えて、150分間攪拌を行い、エステル化反応を行った。エステル化反応において、40℃を越える時は、水浴で冷却した。反応後、反応停止剤として酢酸100重量部と水33重量部の混合溶液を20分間かけて添加して、過剰の無水物を加水分解した。その後、酢酸333重量部と水100重量部を加えて、80℃で1時間加熱攪拌した。反応終了後、炭酸ナトリウム6重量部を含む水溶液を加えて、析出したセルロースアセテートプロピオネートを濾別し、続いて水で洗浄した後、60℃で4時間乾燥した。得られたセルロースアセテートプロピオネートのアセチル基及びプロピオニル基の平均置換度は各々1.9、0.7であり、重量平均分子量（Mw）は17.8万であった。

(A2)

株式会社ダイセル製セルロースアセテート（LT35）、置換度2.90

[0107] [可塑剤、親水性樹脂（B）]

(B1)

重量平均分子量600のポリエチレングリコール

(B2)

重量平均分子量3400のポリエチレングリコール

(B3)

重量平均分子量8300のポリエチレングリコール

(B4)

グリセリン

[0108] [分離膜の製造]

(実施例1)

セルロースエステル（A1）78重量%、重量平均分子量600のポリエ

チレングリコール（B1）22重量%を二軸押出機にて240℃で熔融混練し、均質化した後にペレット化して樹脂組成物を得た。このペレットを80℃で8時間真空乾燥を行った。

乾燥させた樹脂組成物のペレットを二軸押出機に供給し230℃で熔融混練したのち、ギャポンにて押出量を調整し、中央部に気体の流路を配した2重管口金（L=2mm、L/D=4）より下方に紡出した。

この紡出した中空糸を、口金の下面から冷却装置（チムニー）上端までの距離が30mmとなるように冷却装置へ導き、25℃、風速1.5m/秒の冷却風によって冷却し、油剤を付与して収束させた後、ドラフト比が50となるようにワインダーで巻き取った。その後、イソプロピルアルコールの10wt%水溶液に1時間浸漬して可塑剤を溶出させて中空糸膜を得た。なお、浸漬前後における重量変化から、熔融紡糸する際に可塑剤として添加した重量平均分子量600のポリエチレングリコール（B1）は、全量が中空糸膜から水中に溶出していた。得られた複合中空糸膜の構造、物性を表1に示した。

[0109] （実施例2）

LとL/Dは実施例1と同じで、吐出口径が異なる口金を用い、ドラフト比を200とした以外は、実施例1と同様にして中空糸膜を得た。なお、浸漬前後における重量変化から、熔融紡糸する際に可塑剤として添加した重量平均分子量600のポリエチレングリコール（B1）は、全量が中空糸膜から水中に溶出していた。得られた中空糸膜の構造、物性を表1に示した。

[0110] （実施例3）

樹脂組成物の成分を表1のように変更した以外は、実施例2と同様にして中空糸膜を得た。なお、浸漬前後における重量変化から、熔融紡糸する際に可塑剤、親水性樹脂として添加した重量平均分子量600のポリエチレングリコール（B1）、重量平均分子量3400のポリエチレングリコール（B2）は、全量が中空糸膜から水中に溶出していた。得られた中空糸膜の構造、物性を表1に示した。

[0111] (実施例4～6)

口金のLとL/Dを表1のように変更した以外は、実施例2と同様にして中空糸膜を得た。なお、浸漬前後における重量変化から、熔融紡糸する際に可塑剤として添加した重量平均分子量600のポリエチレングリコール(B1)は、全量が中空糸膜から水中に溶出していた。得られた中空糸膜の構造、物性を表1に示した。

[0112] (比較例1)

口金のLとL/Dを表1のように変更した以外は、実施例1と同様にして中空糸膜を得た。なお、浸漬前後における重量変化から、熔融紡糸する際に可塑剤として添加した重量平均分子量600のポリエチレングリコール(B1)は、全量が中空糸膜から水中に溶出していた。得られた中空糸膜の構造、物性を表1に示した。

[0113] (比較例2)

樹脂組成物の成分を表1のように変更し、LとL/Dは実施例1と同じで、吐出口径が異なる口金を用い、ドラフト比を20とした以外は、実施例1と同様にして中空糸膜を得た。なお、浸漬前後における重量変化から、熔融紡糸する際に可塑剤、親水性樹脂として添加した重量平均分子量600のポリエチレングリコール(B1)、グリセリン(B4)は、全量が中空糸膜から水中に溶出していた。得られた中空糸膜の構造、物性を表1に示した。

[0114] (実施例7)

セルロースエステル(A1)78重量%、重量平均分子量600のポリエチレングリコール(B1)18重量%、重量平均分子量3400のポリエチレングリコール(B2)4重量%を二軸押出機にて240℃で熔融混練し、均質化した後にペレット化して層(1)用の樹脂組成物を得た。このペレットを80℃で8時間真空乾燥を行った。

また、セルロースエステル(A1)68重量%、重量平均分子量600のポリエチレングリコール(B1)22重量%、重量平均分子量8300のポリエチレングリコール(B3)10重量%を二軸押出機にて240℃で熔融

混練し、均質化した後にペレット化して、層（１１）用の樹脂組成物を得た。このペレットを８０℃で８時間真空乾燥を行った。

乾燥させた層（１）用の樹脂組成物のペレット及び層（１１）用の樹脂組成物のペレットを、それぞれ別々の二軸押出機に供給し２２０℃で熔融混練したのち、ギャポンプにて層（１）側：層（１１）側＝１：５となるように押出量を調整した。続いて外層が層（１）、内層が層（１１）となるように、中央部に気体の流路を配した多重管ノズルを有する紡糸口金内に導入し、口金内で複合化させた。その後、口金孔（ $L = 2\text{ mm}$ 、 $L/D = 4$ ）より下方に紡出した。この紡出した中空糸を、口金の下面から冷却装置（チムニー）上端までの距離が３０mmとなるように冷却装置へ導き、２５℃、風速１．５m／秒の冷却風によって冷却し、油剤を付与して収束させた後、ドラフト比が２００となるようにワインダーで巻き取った。その後、イソプロピルアルコールの１０wt％水溶液に１時間浸漬して可塑剤、親水性樹脂を溶出させて複合中空糸膜を得た。なお、浸漬前後における重量変化から、熔融紡糸する際に可塑剤、親水性樹脂として添加した重量平均分子量６００のポリエチレングリコール（Ｂ１）、重量平均分子量３４００のポリエチレングリコール（Ｂ２）、重量平均分子量８３００のポリエチレングリコール（Ｂ３）は、それぞれ全量が複合中空糸膜から水中に溶出していた。得られた複合中空糸膜の構造、物性を表２に示した。

[0115] （実施例８）

口金孔の L と L/D を表２のように変更した以外は、実施例７と同様にして複合中空糸膜を得た。なお、浸漬前後における重量変化から、熔融紡糸する際に可塑剤、親水性樹脂として添加した重量平均分子量６００のポリエチレングリコール（Ｂ１）、重量平均分子量３４００のポリエチレングリコール（Ｂ２）、重量平均分子量８３００のポリエチレングリコール（Ｂ３）は、それぞれ全量が複合中空糸膜から水中に溶出していた。得られた複合中空糸膜の構造、物性を表２に示した。

[0116] （実施例９）

ギャポンにて押出量を調整する際に、層（I）側：層（II）側＝1：10となるように押出量を調整した以外は、実施例8と同様にして複合中空糸膜を得た。なお、浸漬前後における重量変化から、溶融紡糸する際に可塑剤、親水性樹脂として添加した重量平均分子量600のポリエチレングリコール（B1）、重量平均分子量3400のポリエチレングリコール（B2）、重量平均分子量8300のポリエチレングリコール（B3）は、それぞれ全量が複合中空糸膜から水中に溶出していた。得られた複合中空糸膜の構造、物性を表2に示した。

[0117] （比較例3）

LとL/Dは実施例7と同じで吐出口径が異なる口金を用い、ドラフト比を10とした以外は、実施例7と同様にして複合中空糸膜を得た。なお、浸漬前後における重量変化から、溶融紡糸する際に可塑剤、親水性樹脂として添加した重量平均分子量600のポリエチレングリコール（B1）、重量平均分子量3400のポリエチレングリコール（B2）、重量平均分子量8300のポリエチレングリコール（B3）は、それぞれ全量が複合中空糸膜から水中に溶出していた。得られた中空糸膜の構造、物性を表2に示した。

[0118]

[表1]

成分1	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		比較例1		比較例2		
	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A2	
溶融紡糸用樹脂組成物	種類	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78
	重量%	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1
	種類	22	22	18	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	18
L	種類	-	-	B2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B4	B4
	重量%	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	4
	mm	2	2	2	4	2	4	2	4	6	8	8	0.5	0.5	2	2	2
製造条件	L/D	4	4	4	8	4	8	4	12	16	16	1	1	1	4	4	4
	ドフラット比	50	200	200	200	200	200	200	200	200	200	50	50	50	20	20	20
	厚み	12	10	10	11	10	11	10	10	10	10	13	13	13	23	23	23
膜の構造・物性	Pa	1.2	1.0	1.8	1.0	1.8	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	1.4	1.4	1.4	3.2	3.2	3.2
	Pb	1.3	1.1	1.8	1.0	1.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.4	1.4	1.4	1.4	3.2	3.2	3.2
	Pc	1.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	1.4	1.4	1.4	2.6	2.6	2.6
	Ha	27	32	31	31	31	31	31	32	32	31	27	27	27	24	24	24
	Hb	26	31	31	32	31	32	32	32	32	30	28	28	28	24	24	24
	Hc	11	2	3	1	3	1	1	1	1	0	21	21	21	15	15	15
	外径	58	51	51	55	51	55	55	52	52	50	60	60	60	113	113	113
中空率	34	37	37	36	37	36	36	38	38	35	33	33	33	35	35	35	
膜透過流速	L/m ² /day	2.7	2.5	3.8	2.4	3.8	2.4	2.3	2.3	2.0	3.2	3.2	3.2	10.1	10.1	10.1	
塩阻止率	%	93.1	98.0	97.9	98.5	97.9	98.5	99.0	99.0	99.4	89.1	89.1	89.1	43.2	43.2	43.2	
耐久陥性	-	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×	×	×	
引張強度	MPa	74	154	136	150	136	150	147	147	140	68	68	68	36	36	36	

表1

[0119]

[表2]

				実施例7	実施例8	実施例9	比較例3
溶融紡糸用樹脂組成物	層(I)	成分1	種類	A1	A1	A1	A1
			重量%	78	78	78	78
		成分2	種類	B1	B1	B1	B1
			重量%	18	18	18	18
		成分3	種類	B2	B2	B2	B2
			重量%	4	4	4	4
	層(II)	成分1	種類	A1	A1	A1	A1
			重量%	68	68	68	68
		成分2	種類	B1	B1	B1	B1
			重量%	22	22	22	22
		成分3	種類	B3	B3	B3	B3
			重量%	10	10	10	10
製造条件	L		mm	2	6	6	2
	L/D		-	4	12	12	4
	ドラフト比		-	200	200	200	10
膜の構造・物性	層(I)	厚み	μm	1.5	1.5	0.7	3
		Pa	nm	1.7	1.6	1.6	1.5
		Pb	nm	1.7	1.7	1.6	1.7
		Pc	nm	0.2	0.1	0.1	1.4
		Ha	%	30	29	29	22
		Hb	%	30	30	29	21
		Hc	%	3	1	1	20
	層(II)	厚み	μm	9	9	10	18
	外径		μm	55	55	56	103
	中空率		%	38	38	37	35
	膜透過流束		$\text{L}/\text{m}^2/\text{day}$	16.5	15.3	32.0	7.5
	塩阻止率		%	97.7	98.5	98.3	88.5
	耐欠陥性		-	◎	◎	◎	×
引張強度		MPa	125	122	120	51	

[0120] 表1、及び表2の結果から、領域aの平均孔径Pa及び領域bの平均孔径Pbが0.3nm以上3.0nm以下、領域cの平均孔径Pcが3.0nm以下であり、かつ領域aの開孔率Ha、領域bの開孔率Hb、領域cの開孔率Hcが $2Hc < Ha$ 及び $2Hc < Hb$ の式を満たす実施例1～9の分離膜は、一定の膜透過流束（透過性能）と塩阻止率（分離性能）を有し、かつ耐欠陥性に優れることがわかる。

一方、領域aの開孔率Ha、領域bの開孔率Hb、領域cの開孔率Hcが $2Hc < Ha$ 及び $2Hc < Hb$ の式を満たさない比較例1～3の分離膜、さ

らに領域 a の平均孔径 P_a 及び領域 b の平均孔径 P_b が 0.3 ~ 3.0 nm の範囲内にはない比較例 2 の分離膜は、塩阻止率（分離性能）、及び耐欠陥性に劣ることがわかる。

[0121] 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及び変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお本出願は、2016年1月29日付で出願された日本特許出願（特願2016-016423）に基づいており、その全体が引用により援用される。

産業上の利用可能性

[0122] 本発明は、透過性能と分離性能に優れ、かつ欠陥の発生が少ない分離膜である。本発明の分離膜は、海水、かん水、下水、及び排水などから工業用水、及び飲料水などを製造するための水処理用膜、人工腎臓や血漿分離などの医療用膜、果汁濃縮などの食品・飲料工業用膜、排気ガス、炭酸ガスなどを分離するガス分離膜、及び燃料電池セパレーターなどの電子工業用膜などに用いることができる。上記水処理用膜の種類としては、精密濾過膜、限外濾過膜、ナノ濾過膜、逆浸透膜、及び正浸透膜などに好ましく用いることができる。

符号の説明

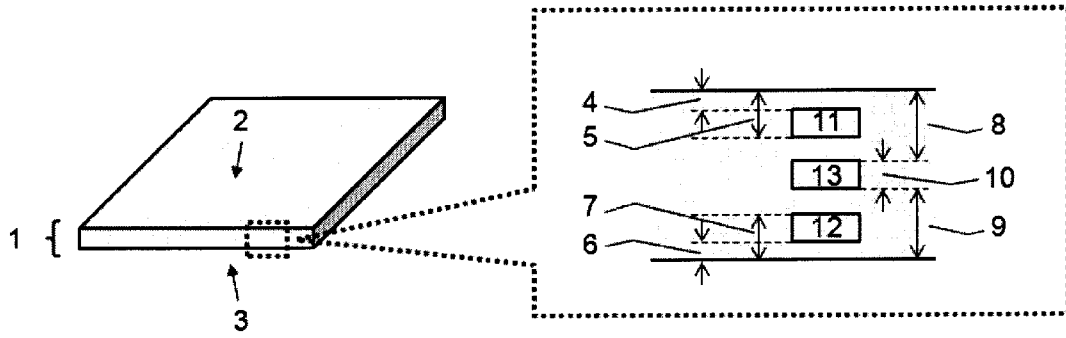
- [0123] 1 層 (1)
2 A面
3 B面
4 A面から領域 a の上面までの距離 (50 nm)
5 A面から領域 a の下面までの距離 (150 nm)
6 B面から領域 b の下面までの距離 (50 nm)
7 B面から領域 b の上面までの距離 (150 nm)
8 A面から領域 c の上面までの距離
9 B面から領域 c の下面までの距離
10 領域 c の厚み 100 nm

- 1 1 領域 a
- 1 2 領域 b
- 1 3 領域 c
- 1 4 樹脂組成物の流路
- 1 5 気体の流路
- 1 6 孔長 (L)
- 1 7 孔間隙 (D)

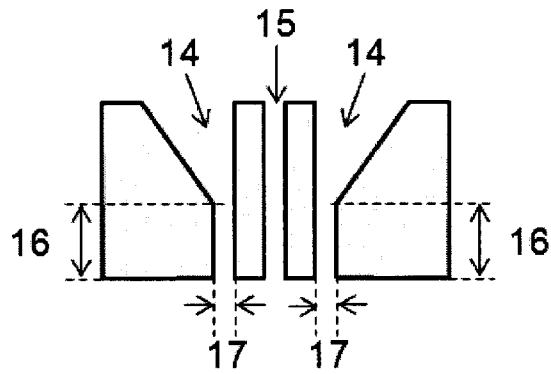
請求の範囲

- [請求項1] 厚みが0.5～100 μm の層(1)を有し、
前記層(1)の厚み方向の断面において、表面(A面)から深さ50～150nmの領域を領域a、もう一方の表面(B面)から深さ50～150nmの領域を領域b、両表面からの深さが同じとなる厚み100nmの領域を領域cとしたときに、領域aの平均孔径 P_a 、領域bの平均孔径 P_b がいずれも0.3nm以上3.0nm以下、領域cの平均孔径 P_c が3.0nm以下であり、
領域aの開孔率 H_a 、領域bの開孔率 H_b 、領域cの開孔率 H_c が以下の式を満たす分離膜。
$$2H_c < H_a$$
$$2H_c < H_b$$
- [請求項2] 前記開孔率 H_a 、及び前記開孔率 H_b がいずれも2%以上80%以下、開孔率 H_c が40%以下である、請求項1に記載の分離膜。
- [請求項3] 前記層(1)が、ポリアミド、ポリエステル、及びセルロースエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1または2に記載の分離膜。
- [請求項4] さらに厚みが5～500 μm の多孔性支持膜からなる層(11)が積層された構造を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の分離膜。
- [請求項5] 前記分離膜が中空糸形状である、請求項1～4のいずれか1項に記載の分離膜。
- [請求項6] 長手方向の引張強度が70MPa以上である、請求項1～5のいずれか1項に記載の分離膜。
- [請求項7] 塩化ナトリウム濃度500ppmのpH6.5に調整した水溶液を、25 $^{\circ}\text{C}$ 、圧力0.75MPaで濾過した際の透水量が2L/m²/dayである、請求項1～6のいずれか1項に記載の分離膜。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/003060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B01D69/00(2006.01)i, B01D69/08(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/12(2006.01)i, B01D71/48(2006.01)i, B01D71/56(2006.01)i</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) <i>B01D69/00, B01D69/08, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/12, B01D71/48, B01D71/56</i> Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td><i>Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1922-1996</i></td> <td><i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i></td> <td><i>1996-2017</i></td> </tr> <tr> <td><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1971-2017</i></td> <td><i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1994-2017</i></td> </tr> </table> Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <i>JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)</i>			<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2017</i>	<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2017</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2017</i>				
<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2017</i>											
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2017</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2017</i>											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT														
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	JP 2007-289886 A (Toyobo Co., Ltd.), 08 November 2007 (08.11.2007), claims 1 to 7 & US 2009/0110900 A1 claims 1 to 7 & WO 2007/125943 A1 & EP 2022555 A1	1-7												
A	WO 2015/041286 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 March 2015 (26.03.2015), claims 1 to 19; table 1 & KR 10-2016-0044582 A & CN 105722585 A	1-7												
A	WO 2014/156644 A1 (Toray Industries, Inc.), 02 October 2014 (02.10.2014), claims 1 to 27; table 1 & US 2016/0052804 A claims 1 to 27; table 1	1-7												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	"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	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"&" document member of the same patent family	"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	
* Special categories of cited documents:	"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													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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													
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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													
"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)	"&" document member of the same patent family													
"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														
Date of the actual completion of the international search 07 March 2017 (07.03.17)		Date of mailing of the international search report 21 March 2017 (21.03.17)												
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/JP2017/003060

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 2014-73487 A (Toray Industries, Inc.), 24 April 2014 (24.04.2014), claims 1 to 16; table 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2008-272636 A (Asahi Kasei Corp.), 13 November 2008 (13.11.2008), claims 1 to 13; examples 1 to 6 (Family: none)	1-7
A	WO 2010/035754 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 01 April 2010 (01.04.2010), claims 1 to 28 & US 2011/0165308 A1 claims 1 to 28 & US 2013/0292866 A1 & US 2014/0091037 A1 & EP 2332638 A1 & CA 2732641 A & KR 10-2011-0033241 A & CN 102164656 A & MX 2011003082 A & TW 201026378 A	1-7
A	WO 2004/043666 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 27 May 2004 (27.05.2004), claims 1 to 5 & US 2006/0121267 A1 claims 1 to 5 & EP 1561561 A1 & CN 1694791 A & KR 10-2005-0086503 A & TW 200407190 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D69/00(2006.01)i, B01D69/08(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/12(2006.01)i, B01D71/48(2006.01)i, B01D71/56(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. B01D69/00, B01D69/08, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/12, B01D71/48, B01D71/56

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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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 2007-289886 A (東洋紡績株式会社) 2007. 11. 08, 請求項 1-7 & US 2009/0110900 A1 Claims1-7 & WO 2007/125943 A1 & EP 2022555 A1	1-7
A	WO 2015/041286 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2015. 03. 26, 請求項 1-19, 表 1 & KR 10-2016-0044582 A & CN 105722585 A	1-7
A	WO 2014/156644 A1 (東レ株式会社) 2014. 10. 02, 請求項 1-27, 表 1 & US 2016/0052804 A Claims1-27 Table1	1-7

☑ 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	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 07.03.2017	国際調査報告の発送日 21.03.2017
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) 富永 正史 電話番号 03-3581-1101 内線 3421
	4D 8616

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 2014-73487 A (東レ株式会社) 2014. 04. 24, 請求項 1-16, 表 1 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2008-272636 A (旭化成株式会社) 2008. 11. 13, 請求項 1-13, 実施例 1-6 (ファミリーなし)	1 - 7
A	WO 2010/035754 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2010. 04. 01, 請求項 1-28 & US 2011/0165308 A1 Claims1-28 & US 2013/0292866 A1 & US 2014/0091037 A1 & EP 2332638 A1 & CA 2732641 A & KR 10-2011-0033241 A & CN 102164656 A & MX 2011003082 A & TW 201026378 A	1 - 7
A	WO 2004/043666 A1 (ダイセル化学工業株式会社) 2004. 05. 27, 請求項 1-5 & US 2006/0121267 A1 Claims1-5 & EP 1561561 A1 & CN 1694791 A & KR 10-2005-0086503 A & TW 200407190 A	1 - 7