

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5228474号
(P5228474)

(45) 発行日 平成25年7月3日(2013.7.3)

(24) 登録日 平成25年3月29日(2013.3.29)

| | |
|--------------------------------|---------------|
| (51) Int.Cl. | F I |
| B O 1 D 61/14 (2006.01) | B O 1 D 61/14 |
| B O 1 D 71/34 (2006.01) | B O 1 D 71/34 |
| B O 1 D 71/40 (2006.01) | B O 1 D 71/40 |
| B O 1 D 71/28 (2006.01) | B O 1 D 71/28 |
| B O 1 D 69/00 (2006.01) | B O 1 D 69/00 |

請求項の数 3 (全 10 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2007-329654 (P2007-329654) | (73) 特許権者 | 000003159 |
| (22) 出願日 | 平成19年12月21日 (2007.12.21) | | 東レ株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2008-229612 (P2008-229612A) | | 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 |
| (43) 公開日 | 平成20年10月2日 (2008.10.2) | (72) 発明者 | 岡部 淳 |
| 審査請求日 | 平成22年12月20日 (2010.12.20) | | 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2007-42078 (P2007-42078) | | 式会社滋賀事業場内 |
| (32) 優先日 | 平成19年2月22日 (2007.2.22) | (72) 発明者 | 伊藤 世人 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | | 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 |
| | | | 式会社滋賀事業場内 |
| | | (72) 発明者 | 大竹 要生 |
| | | | 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 |
| | | | 式会社滋賀事業場内 |
| | | 審査官 | 北村 龍平 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】細胞浮遊液濾過用多孔質膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均細孔径が0.01μm以上1μm未満の範囲内にあり、かつ、細孔径の標準偏差が0.1μm以下である細胞浮遊液濾過用多孔質膜であって、

ポリフッ化ビニリデン樹脂、および前記アニオン性樹脂とアクリル酸エステル樹脂またはメタクリル酸エステル樹脂との共重合体を含み、

前記ポリフッ化ビニリデン樹脂と前記アニオン性樹脂とが相溶し、

前記アニオン性樹脂が、エチレン不飽和カルボン酸樹脂、エチレン不飽和スルホン酸樹脂、またはエチレン不飽和ホスホン酸樹脂であることを特徴とする細胞浮遊液濾過用多孔質膜。

【請求項2】

純水透過係数が、 $2 \times 10^{-9} \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{s} / \text{Pa}$ 以上 $6 \times 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{s} / \text{Pa}$ 以下である請求項1に記載の細胞浮遊液濾過用多孔質膜。

【請求項3】

膜表面粗さが0.1μm以下である請求項1または2に記載の細胞浮遊液濾過用多孔質膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、飲料水製造、浄水処理、排水処理などの水処理、食品工業分野に好適な細胞

浮遊液濾過用多孔質膜に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、多孔質膜は、飲料水製造、浄水処理、排水処理などの水処理分野、食品工業分野等様々な方面で利用されている。例えば、飲料水製造、浄水処理、排水処理などの水処理分野においては、多孔質膜が、従来の砂濾過、凝集沈殿過程の代替として水中の不純物を除去するために用いられてきている。

【0003】

排水処理分野では活性汚泥と呼ばれる微生物集合体から、フロック化した汚泥分と水分とを分離するために多孔質膜を用いる活性汚泥膜濾過処理プロセスが広く用いられている。また、食品工業分野においては、発酵に用いた酵母の分離除去や処理原液の濃縮を目的として、多孔質膜が用いられている。

【0004】

しかしこれらの細胞浮遊液濾過用多孔質膜は洗浄操作なしで運転すると、該膜の目詰りによる濾過流量や濾過効率の低下が大きな問題となる。微生物や培養細胞の目詰まりの抑制方法については、分離膜の洗浄や濾過条件の設定などに関する技術がいくつか提案されているが（特許文献1, 2, 3）、これらの方法では逆洗浄を行うために、空気、窒素などの気体や水、濾過膜透過水などの液体を培養液の中に加えることになるため、微生物や培養細胞の物質生産能力が変化するため培養の状態を最適に維持することが難しいことや、菌体分離のための濾過膜装置が複雑になるという課題があった。

【0005】

微生物や培養細胞の膜表面への付着を抑制できれば、低エネルギーで高透水量運転が可能になるので処理効率が高まり、物理洗浄工程も簡略化できるので洗浄コストも抑制できる。特許文献4, 5, 6, 7はイオン吸着を避けるため膜を中性付近に帯電させることを試みているが、耐ファウリング性が十分ではない。

【特許文献1】特開昭58-47485号公報

【特許文献2】特開昭62-138184号公報

【特許文献3】特開平6-98758号公報

【特許文献4】特開平10-66845号公報

【特許文献5】特開平2-90990号公報

【特許文献6】特開平11-179176号公報

【特許文献7】特開2004-290830号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明における課題は、細胞浮遊液を固液分離する用途で使用しても、長時間に渡り安定して高生産性を維持し、かつ高透水性を実現することができる細胞浮遊液濾過用多孔質膜を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記目的を達成するための本発明の細胞浮遊液濾過用多孔質膜は、平均細孔径が0.01 μm 以上1 μm 未満の範囲内にあり、かつ、該平均細孔径の標準偏差が0.1 μm 以下であり、アニオン性樹脂を含んでなることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、簡便な操作条件のままで、膜の目詰まりを著しく抑制し、長時間にわたり安定して低コストで細胞浮遊液の濾過が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明で使用される膜の平均細孔径は、0.01 μm 以上1 μm 未満である。平均細孔

10

20

30

40

50

径が、この範囲内にあれば、動物細胞、酵母、糸状菌などを用いた場合、目詰まりが少なく、また、細胞の濾液への漏れもなく安定に濾過することが可能である。また、動物細胞、酵母、糸状菌より小さな細菌類を用いた場合は、 $0.4 \mu\text{m}$ 以下の平均細孔であればよりよく、 $0.2 \mu\text{m}$ 以下の平均細孔であればなお好適に実施可能である。平均孔径は、小さすぎると透水量が低下することがあるので、通常は $0.02 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは $0.04 \mu\text{m}$ 以上である。このように従来の濾過法では平均孔径を制御することにより分離性能と透水量のバランスをとっていた。理論上では、透水量を高くすれば速やかな分離が可能になるが、所望する微生物および培養細胞を選択的に保持するための分離選択性は低くなる。

【0010】

10

ここで、平均細孔径は、倍率10,000倍の走査型電子顕微鏡観察における、 $9.2 \mu\text{m} \times 10.4 \mu\text{m}$ の範囲内で観察できる細孔すべての直径を測定し、平均することにより求めることができる。細孔径の標準偏差は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。細孔径の標準偏差は、上述の $9.2 \mu\text{m} \times 10.4 \mu\text{m}$ の範囲内で観察できる細孔数をNとして、測定した各々の直径を X_k 、細孔直径の平均を $X(\text{ave})$ とした以下式(1)より算出した。

【0011】

【数1】

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N (X_k - X(\text{ave}))^2}{N}} \quad \dots\dots(式1)$$

20

【0012】

本発明の細胞浮遊液濾過用多孔質膜はアニオン性樹脂を含んでなることを特徴とする。アニオン性樹脂を含むことで本発明の膜はマイナスの荷電が付加されるものである。

【0013】

一般に細胞浮遊液の固形分は微生物の分泌する細胞外高分子物質(バイオポリマー)層で覆われたものであり、水酸基等の中性荷電性の官能基、アミノ基等の正荷電性の官能基とカルボキシル基等の負荷電性の官能基が分散していると考えられていた(大庭真治,竹山宏秋,長瀬洋一,ケミカル・エンジニアリング 10 (2002) 61-70.)。しかし、本発明で主な分離対象としている微生物および培養細胞は一般的にマイナスに荷電していることに着目し、マイナスに荷電させた膜との反発力で膜表面に目詰まりしにくくすることで、多孔質膜の剥離係数や膜抵抗を低下させることができることを見出した。その結果、荷電性多孔質膜を反応槽内に設置した状態でも、従来に比べ低い膜間差圧上昇速度での連続濾過運転が実施可能となる。

30

【0014】

これに加えてマイナスの荷電を付加した本発明の膜は、平均孔径によるサイズ分離能に加え、荷電反発力による分離性の向上を期待することができる。膜表面が荷電している場合には、膜と同じ電荷極性を有する物質は膜に対し反発し、それによって膜細孔を通過することなく発酵反応層内にこのような荷電物質を保持しうる。非荷電膜と比較して高い分離選択性を示す一方、透水性は犠牲となっていない。

40

【0015】

本発明で用いられる多孔質膜において、培養液の透過性が重要点の一つであり、透過性の指標として、使用前の多孔質膜の純水透過係数を用いることができる。多孔質膜の純水透過係数が、逆浸透膜による25の精製水を用い、ヘッド高さ1mで透水量を測定し算出したとき、 $2 \times 10^{-9} \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{s} / \text{Pa}$ 以上であることが好ましく、 2×10^{-9} 以上 $6 \times 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{s} / \text{Pa}$ 以下であれば、実用的に十分な透過水量が得られる。

50

【 0 0 1 6 】

本発明で用いられる多孔質膜の表面粗さは、分離膜の目詰まりに影響を与える因子であり、表面粗さが $0.1 \mu\text{m}$ 以下の時に分離膜の剥離係数や膜抵抗を低下させることができ、より低い膜間差圧で連続発酵が実施可能である。また、表面粗さが低いことで、微生物、培養細胞の濾過において、膜表面で発生する剪断力を低下させることが期待でき、微生物または培養細胞の破壊が抑制され、多孔質膜の目詰まりも抑制されることにより、長期間安定な濾過が可能になると考えられる。ここで、表面粗さは、以下の原子間力顕微鏡装置 (AFM) を使用して以下の条件で測定することができる。

【 0 0 1 7 】

装置：原子間力顕微鏡装置 (Digital Instruments (株) 製 Nanoscope IIIa)

10

条件：探針 SiNカンチレバー (Digital Instruments (株) 製)

走査モード コンタクトモード (気中測定)、水中タッピングモード (水中測定)

走査範囲 $10 \mu\text{m}$, $25 \mu\text{m}$ 四方 (気中測定)、 $5 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ 四方 (水中測定)

走査解像度 512×512

試料調製：測定に際し膜サンプルは常温でエタノールに15分浸漬後RO水中に24時間浸漬し洗浄した後風乾し用いた。

【 0 0 1 8 】

膜の表面粗さ d_{rough} はAFMにより各ポイントのZ軸方向の高さから以下式 (2) より算出した。

20

【 0 0 1 9 】

【 数 2 】

$$d_{\text{rough}} = \sum_{n=1}^N \frac{|Z_n - \bar{Z}|}{N} \quad \dots\dots (式2)$$

d_{rough} : 平均表面粗さ (μm)

Z_n : Z軸方向の高さ (μm)

\bar{Z} : 走査範囲の平均高さ (μm)

30

【 0 0 2 0 】

本発明における細胞浮遊液濾過用多孔質膜の材質は、アニオン性樹脂を含んでおり、被処理水の水质や用途に応じた分離性能と透水性能が得られれば特に限定はされないが、阻止性能、透水性能や耐汚れ性といった分離性能の点からは多孔性樹脂層を含む多孔質膜であることが必要である。また、セルロース繊維、セルローストリアセテート繊維、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン繊維などの有機繊維を用いてなる織布や不織布や、無機材料からなる多孔質基材と多孔質樹脂層とから形成されたものでも良い。

【 0 0 2 1 】

40

本発明を実現するための分離膜として、有機高分子膜を使用することができるが、有機高分子膜は、基本的に有機ポリマー材料から構成される分離膜のことであり、例えば、有機繊維の不織布やマクロポア構造多孔質有機基材と当該多孔質有機基材の孔径より小さな孔径を有する多孔質樹脂層が複合化された構造を持つ場合が多い。ただし、本発明は、この膜の構造に限定されるものではない。

【 0 0 2 2 】

アニオン性樹脂とは特に限定しないが、エチレン不飽和カルボン酸樹脂やエチレン不飽和スルホン酸樹脂、エチレン不飽和ホスホン酸樹脂があげられる。

【 0 0 2 3 】

エチレン不飽和カルボン酸樹脂としては、例えばアクリル酸樹脂、メタクリル酸樹脂、

50

クロトン酸樹脂、 - メチルクロトン酸樹脂、ヘキセン酸樹脂、イタコン酸樹脂等が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

エチレン不飽和スルホン酸樹脂としては、例えばスチレンスルホン酸樹脂、アクリルスルホン酸樹脂、メタアクリルスルホン酸樹脂、ビニルスルホン酸樹脂、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸樹脂等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

エチレン不飽和ホスホン酸樹脂としては、例えばビニルホスホン酸樹脂およびビニルフェニルホスホン酸樹脂等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

ここで、アニオン性樹脂以外の材質としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、セルロース樹脂、セルローストリアセテート樹脂などからなれば良く、これらの樹脂の混合物であってもよい。

【 0 0 2 7 】

中でも好ましくは、物理的耐久性、化学的耐久性に優れたポリフッ化ビニリデン樹脂と、ポリアクリル酸エステル樹脂および或いはポリメタクリル酸エステル樹脂があげられ、さらに好ましくはポリフッ化ビニリデン樹脂である。

【 0 0 2 8 】

ポリフッ化ビニリデン樹脂とは、フッ化ビニリデンホモポリマーおよび/またはフッ化ビニリデン共重合体を含有する樹脂のことである。複数種類のフッ化ビニリデン共重合体を含有していても構わない。フッ化ビニリデン共重合体としては、フッ化ビニル、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレンおよび三フッ化塩化エチレンからなる群から選ばれた1種類以上とフッ化ビニリデンとの共重合体が挙げられる。このなかで製膜性、化学的耐久性、コストの点からフッ化ビニリデンホモポリマーがより好ましく用いられる。

【 0 0 2 9 】

アニオン性樹脂としてあげた、アニオン性樹脂のエチレン不飽和カルボン酸樹脂、エチレン不飽和スルホン酸樹脂、エチレン不飽和ホスホン酸樹脂は一般に親水性であり、疎水性樹脂と混合して製膜できたとしても、水中で使用した際に親水性樹脂だけが徐々に溶出し、荷電状態を長期間維持することはできない。

【 0 0 3 0 】

一方、例えばポリメタクリル酸エステル樹脂はポリフッ化ビニリデン樹脂に対し分子レベルで相溶することが解っており (S . P . N u n e s , K . V . P e i n e m a n n , J o u r n a l o f M e m b r a n e S c i e n c e 1 9 9 2 , 7 3 P 2 5) 、荷電性のエチレン不飽和カルボン酸、エチレン不飽和スルホン酸、エチレン不飽和ホスホン酸などともポリフッ化ビニリデン樹脂を容易に共重合させることができる。このことからポリアクリル酸エステル樹脂やポリメタクリル酸エステル樹脂はポリフッ化ビニリデン樹脂中で相溶化剤として働き、アニオン性樹脂は溶出することなく分散しうる。

【 0 0 3 1 】

すなわち、ポリフッ化ビニリデン樹脂とアニオン性樹脂を相溶化させる樹脂とは、相溶化させれば特に限定されないが、具体的にはポリアクリル酸エステル樹脂やポリメタクリル酸エステル樹脂があげられる。

【 0 0 3 2 】

ポリアクリル酸エステル樹脂とは特に限定しないが例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n - ブチルアクリレート、i s o - ブチルアクリレート、t e r t - ブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、グリシジルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートなどアクリル酸エステルモノマーの単独重合体、これらの共重合体、さらには他の共重合可能なビニルモノマーとの共重合体を示す。

【 0 0 3 3 】

10

20

30

40

50

ポリメタクリル酸エステル樹脂とは特に限定しないが、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*s*o*-ブチルメタクリレート、*t*er*t*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなどメタクリル酸エステルモノマーの単独重合体、これらの共重合体、さらには他の共重合可能なビニルモノマーとの共重合体を示す。これらポリアクリル酸エステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂のなかでポリフッ化ビニリデン樹脂との相溶性、製膜性、コストの点からポリメチルメタクリレートがより好ましく用いられる。

【0034】

ここで、膜内におけるアニオン性樹脂の含有量が高いほど細胞浮遊液に対し目詰まりを抑制できると考えられるが、高すぎる場合にはアニオン性樹脂が水中へ溶出し膜の耐久性および除去性能が低下する。下限についてはアニオン性樹脂の種類にもよるが、アニオン性樹脂が膜中に1重量%以上、好ましくは1.5重量%以上含まれていることで本発明の性能を発現することができる。アニオン性樹脂の含有量とは、製膜後の膜中アニオン性樹脂成分の含有量を仕込み組成から計算したものであり、製膜時に溶出する溶媒、界面活性剤、その他溶媒等は製膜後の膜に含まないものとする。

【0035】

本発明の多孔質膜は、平膜であっても中空系膜であっても良い。平膜の場合、その厚みは用途に応じて選択されるが、例えば、20 μ m以上5000 μ m以下、好ましくは50 μ m以上2000 μ m以下の範囲で選択される。上述したように、多孔質基材と多孔質樹脂層とから形成されていても良い。その際、多孔質基材に多孔質樹脂層が浸透していても、多孔質基材に多孔質樹脂層が浸透していなくてもどちらでも良く、用途に応じて選択される。多孔質基材の厚みは、50 μ m以上3000 μ m以下の範囲で選択される。中空系膜の場合、内径は200 μ m以上5000 μ m以下の範囲で選択され、膜厚は20 μ m以上2000 μ m以下の範囲で選択される。また、有機繊維または無機繊維を筒状にした織物や編み物を含んでいても良い。

【0036】

本発明の多孔質膜は、支持体と組み合わせることによって分離膜エレメントとすることができる。多孔質膜エレメントの形態は特に限定されないが、支持体として支持板を用い、該支持板の少なくとも片面に、本発明の多孔質膜を配した多孔質膜エレメントは、本発明の膜エレメントの好適な形態の一つである。この形態では、膜面積を大きくすることが困難なので、透水量を大きくするために、支持板の両面に多孔質膜を配することも好ましい。

【0037】

本発明において、細胞浮遊液を濾過処理する際の膜間差圧は、微生物や細胞および培地成分が容易に目詰まりしない条件であればよいが、膜間差圧を0.1 kPa以上20 kPa以下の範囲とする。濾過の駆動力としては、細胞浮遊液と多孔質膜処理水の液位差（水頭差）を利用したサイホンにより多孔質膜に膜間差圧を発生させることが可能であり、また、濾過の駆動力として多孔質膜処理水側に吸引ポンプを設置してもよいし、多孔質膜の細胞浮遊液側に加圧ポンプを設置することも可能である。膜間差圧は細胞浮遊液と多孔質膜処理水の液位差を変化させることで制御することができる、またポンプを使用する場合には吸引圧力により制御することができ、更に細胞浮遊液側の圧力を導入する気体または液体の圧力によって制御することができる。これら圧力制御を行う場合には細胞浮遊液側の圧力と多孔質膜処理水側の圧力差をもって膜間差圧とし、膜間差圧の制御に用いることができる。

【実施例】

【0038】

以下実施例をもって本発明をさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0039】

実施例における多孔質膜の膜抵抗は、次のように測定した。

【0040】

基礎濾過実験装置は窒素ガスによりリザーバータンクを加圧し、攪拌式セル（ミリボア（株）製 Amicon（登録商標）8010、有効膜面積 4.1 cm^2 ）から透過する単位時間ごとの透過水を電子天秤により監視する構成である。（Chia - Chi Ho, A. L. Zydney, Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 232 P389）。電子天秤はコンピュータと接続し、重量の経時変化から後に膜抵抗を計算する。膜表面は攪拌式セル付属のマグネチックスターラーの回転により膜面流束を与え、攪拌式セルの攪拌速度は常に 600 rpm に調節し、評価温度は 20°C 、評価圧力は 10 kPa とした。

10

【0041】

膜抵抗とは、被濾過液を膜によって濾過する際に発生する抵抗のことであり、一般的に、以下式（3）によって定義される。

【0042】

$$R = P / (J \mu) \quad (\text{式 3})$$

R：膜抵抗 [$1/\text{m}$]

P：膜濾過圧力 [Pa]

μ ：膜濾過液の粘度 [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]

J：膜濾過流束 [m/s] ここで、 μ は膜濾過液の粘度を直接測定してもよいが、以下式（4）に従い、温度から換算してもよい。

20

【0043】

$$\mu \times 10^{-3} = F \cdot \exp[(1 + BT) / (CT + DT^2)] \quad (\text{式 4})$$

ここで、 $F=0.01257187$ 、 $B=-0.005806436$ 、 $C=0.001130911$ 、 $D=-0.000005723952$ であり、T は絶対温度 [K] である。すなわち、摂氏温度を $[^\circ\text{C}]$ とすると、 $T = [^\circ\text{C}] + 273.15$ として表される。

【0044】

実施例 1

ポリフッ化ビニリデンホモポリマー（PVDF、重量平均分子量 35.8 万）、メタクリル酸メチルとメタクリル酸の共重合体（P(MMA - MAA)、重量平均分子量 2.2 万、共重合モル比 $7:3$ ）、N,N - ジメチルホルムアミド（DMF、三菱レーヨン（株）製）、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビダン（T-60V、三洋化成工業（株）製）、エチレングリコール（EG、和光純薬（株）製）をそれぞれ用い、これらを下記組成で 100°C の温度下に十分に攪拌し混合溶解し、製膜原液を調製した。

30

【0045】

PVDF : 16.0 重量%

P(MMA - MAA) : 1.0 重量%

T-60V : 8.0 重量%

EG : 4.0 重量%

DMF : 71.0 重量%

次に、上記製膜原液を 40°C に冷却し、密度が $0.48 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、厚みが $220 \mu\text{m}$ のポリエステル繊維製不織布に塗布し、直ちに 25°C の水凝固浴中に 5 分間浸漬して、多孔性樹脂層が形成された多孔質基材を得た。

40

【0046】

この多孔質基材を、 95°C の熱水に 2 分間浸漬して DMF を洗い出し、細胞浮遊液濾過用多孔質膜を得た。作製した上記分離膜について、アニオン性樹脂の含有量は 1.76 重量%、純水透過係数は $54 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}$ 、平均細孔径は $0.02 \mu\text{m}$ 、膜表面粗さは $0.06 \mu\text{m}$ 、 0.01 m 濾過時の膜抵抗 R は $11.76 [1/\text{m}]$ であった。膜抵抗の測定結果を図 1 に示す。

【0047】

比較例 1

50

実施例 1 の P (MMA - MAA) を添加せずに P V D F を 17.0 重量 % に変更した以外は、実施例 1 と同様にした。純水透過係数は $44 \times 10^{-9} \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{s} / \text{Pa}$ 、平均細孔径は $0.1 \mu\text{m}$ 、膜表面粗さは $0.15 \mu\text{m}$ 、 0.01 m 濾過時の膜抵抗 R は $19.47 [1 / \text{m}]$ であった。実施例 1 と同条件で測定した膜抵抗の測定結果を図 1 に示す。

【 0048 】

本発明の荷電性多孔質膜によれば、荷電を有していない従来品（比較例 1）と比較して膜抵抗の上昇速度を約 2 分の 1 に抑えることができた。

【 0049 】

実施例 2

10

実施例 1 の原液組成を以下のように変更した以外は、実施例 1 と同様にした。P (MMA - NaSS) はスチレンスルホン酸ナトリウム (NaSS、和光純薬 (株) 製) と MMA の共重合体 (重量平均分子量 3.4 万、共重合モル比 8 : 2) である。

【 0050 】

P V D F : 16.0 重量 %

P (MMA - NaSS) : 1.0 重量 %

T - 60 V : 8.0 重量 %

E G : 4.0 重量 %

D M F : 71.0 重量 %

純水透過係数は $59 \times 10^{-9} \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{s} / \text{Pa}$ 、平均細孔径は $0.03 \mu\text{m}$ 、膜表面粗さは $0.2 \mu\text{m}$ 、 0.01 m 濾過時の膜抵抗 R は $12.83 [1 / \text{m}]$ であった。

20

【 0051 】

実施例 3

実施例 1 の P (MMA - MAA) を添加せずに P V D F を 16.5 重量 %、P (MMA - MAA) を 1.0 重量 % に変更した以外は、実施例 1 と同様にした。純水透過係数は $42 \times 10^{-9} \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{s} / \text{Pa}$ 、平均細孔径は $0.1 \mu\text{m}$ 、膜表面粗さは $0.15 \mu\text{m}$ 、 0.01 m 濾過時の膜抵抗 R は $18.21 [1 / \text{m}]$ であった。

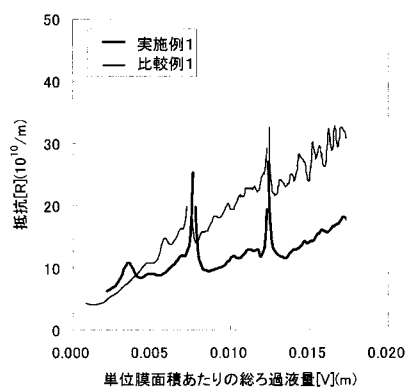
【図面の簡単な説明】

【 0052 】

【図 1】膜抵抗とファウリングの関係を説明する図である。

30

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平05-301034(JP,A)
特開2007-000723(JP,A)
特開2006-205067(JP,A)
特開昭62-267340(JP,A)
特開平03-114517(JP,A)
特開2002-066276(JP,A)
特表2001-500542(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

| | |
|------|---------------|
| B01D | 53/22 |
| | 61/00 - 71/82 |
| C02F | 1/44 |