

(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
2016 年 9 月 9 日(09.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/140061 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 71/06 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)
B01D 69/00 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054523
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 17 日(17.02.2016)
- (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 2015-042528 2015 年 3 月 4 日(04.03.2015) 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 1 〇 番 1 号 Tokyo (JP). 国立大学法人神戸大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOBE UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町 1 - 1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 藤井 昭宏(FUJII, Akihiro); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 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 1 〇 番 1 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 松山 秀人(MATSUYAMA, Hideto); 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町 1 - 1 国立大学法人神戸大学内 Hyogo (JP). 佐伯 大輔(SAEKI, Daisuke); 〒

6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町 1 - 1 国立大学法人神戸大学内 Hyogo (JP). 迫 郁弥(SAKO, Fumiya); 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町 1 - 1 国立大学法人神戸大学内 Hyogo (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 1 〇 号 日伸ビル 9 階 Tokyo (JP).

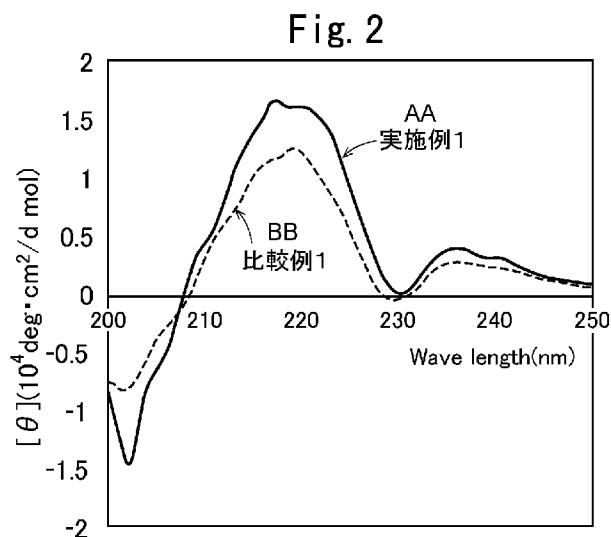
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: SELECTIVE-PERMEABILITY MEMBRANE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 選択性透過膜及びその製造方法



AA Example 1

BB Comparative Example 1

ン脂質とを含有することを特徴とする選択性透過膜。

(57) Abstract: The present invention provides: a selective-permeability membrane which has a coating layer composed of a phospholipid double membrane, the coating layer enduring the pressure applied during water treatment and not detaching; and a method for manufacturing the same. Provided is a selective-permeability membrane that has a membrane body having selective permeability and a coating layer that is formed on a surface of the membrane body and that is composed of a phospholipid double membrane containing a channel material. The selective-permeability membrane is characterized in that the phospholipid double membrane contains, as the phospholipid, a first phospholipid containing an unsaturated fatty acid in an acyl group and a second phospholipid in which two acyl groups comprise a saturated fatty acid with a carbon number of 16-24.

(57) 要約: リン脂質二重膜よりなる被覆層を有し、この被覆層が水処理時の圧力に耐え、剥離することがない選択透過膜及びその製造方法が提供される。選択的透過性を有した膜本体と、該膜本体の表面に形成された、チャンネル物質を含有するリン脂質二重膜よりなる被覆層とを有する選択性透過膜において、リン脂質二重膜は、リン脂質として、アシル基に不飽和脂肪酸を含む第 1 のリン脂質と、2 つのアシル基が炭素数 16 ~ 24 の飽和脂肪酸からなる第 2 のリ

MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称： 選択性透過膜及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水処理分野で使用される選択性透過膜と、その製造方法に係り、特にリン脂質二重膜よりなる被覆層を有する選択性透過膜と、その製造方法に関する。

背景技術

[0002] 海水、かん水の淡水化や、工業用水および超純水の製造、排水回収などの分野で、選択性透過膜として、逆浸透（RO）膜が広く用いられている。RO膜処理は、イオンや低分子有機物を高度に除去できるという利点を有する。精密濾過（MF）膜や限外濾過（UF）膜と比べ、高い運転圧力を必要とする。RO膜の透水性を高めるために、ポリアミドRO膜においては、スキン層のひだ構造を制御し、表面積を大きくするなどの工夫がなされてきた。

[0003] RO膜は、被処理水に含まれる生物代謝物などの有機物により汚染される。汚染が生じた膜は、透水性が低下するため、定期的な薬品洗浄が必要となる。薬品洗浄により膜が劣化し、分離性能が低下する。

[0004] 膜汚染を抑制する方法として、RO膜等の選択性透過膜を、チャンネル物質を含んだリン脂質二重膜で被覆する方法が知られている。リン脂質二重膜で被覆することでバイオミメティックな表面が選択性透過膜上に形成され、生物代謝物による汚染を防止する効果が期待できる。

[0005] 水分子を選択的に輸送する膜タンパク質であるアクアポリンが水チャンネル物質として注目され、このタンパク質を組み込んだリン脂質二重膜は、従来のポリアミドRO膜よりも理論上高い透水性を有する可能性が示唆されている（非特許文献1）。

[0006] 水チャンネル物質を組み込んだリン脂質二重膜を有する選択性透過膜の製造方法として、水チャンネル物質を組み込んだ脂質二重層を多孔質支持体でサンドイッチする方法、多孔質支持体の孔内部に脂質二重層を組み込む方法、疎

水性膜周囲に脂質二重層を形成する方法などがある（特許文献１）。

[0007] リン脂質二重膜を多孔質支持体でサンドイッチする方法では、リン脂質二重膜の耐圧性は向上する。しかしながら、被処理水と接触する多孔質支持体自体が汚染される、多孔質支持体の中で濃度分極が発生して阻止率が大きく低下する、多孔質支持体が抵抗となり透水性が低下するおそれなどがある。

[0008] 選択的透過性を有した膜本体の表面を水チャネル物質を組み込んだリン脂質二重膜で被覆し、このリン脂質二重膜を露出させた状態で分離層として機能させたＲＯ膜にあつては、リン脂質二重膜の耐圧性が低い。リン脂質二重膜が被処理水に直接接触するところから、リン脂質二重膜が容易に剥離することが懸念される。

[0009] 特許文献２には、カチオン性のリン脂質を用いることでナノろ過膜へ強固に担持させることが記載されているが、脂肪酸が飽和脂肪酸であるリン脂質と不飽和脂肪酸であるリン脂質とを併用することについては記載がない。

[0010] リン脂質二重層は、温度上昇により、リン脂質の流動性の低いゲル相から流動性の高い液晶相へ転移することが知られている（非特許文献２）。この相転移が生じる温度は相転移温度と呼ばれる。リン脂質二重層を形成するリン脂質として、相転移温度が異なるリン脂質を２種類組み合わせることで、リン脂質二重層がゲル相と液晶相の２相に相分離することが報告されている（非特許文献３）。

[0011] 特許文献１：特許第５６１６３９６号

特許文献２：特開２０１４－１００６４５号

[0012] 非特許文献１：Pohl, P et al., Proceedings of the National Academy of Sciences 2001, 98, 9624-9629.

非特許文献２：野島庄七ら、リポソーム、（１９８８）、南江堂

非特許文献３：J. A. Svetlovics et al., Biophysical Journal, 2012, 102, 2526-2535.

[0013] 上気の通り、リン脂質二重層は、相転移温度よりも高い温度下では、リン脂質の流動性の低いゲル相から流動性の高い液晶相へ転移する。

[0014] 膜本体を被覆するリン脂質二重膜が、被処理水の温度よりも相転移温度が低いリン脂質のみで形成されている場合、水処理時にリン脂質二重層は全て液晶相となり、その流動性が高いため、容易に剥離および破壊が生じる。

発明の概要

[0015] 本発明は、リン脂質二重膜よりなる被覆層を有し、この被覆層が水処理時の圧力に耐え、剥離することがない選択透過膜及びその製造方法を提供することを目的とする。

[0016] 本発明の選択性透過膜は、選択的透過性を有した膜本体と、該膜本体の表面に形成された、チャネル物質を含有するリン脂質二重膜よりなる被覆層とを有する選択性透過膜において、リン脂質二重膜は、リン脂質として、アシル基を構成する脂肪酸として不飽和脂肪酸を含む第1のリン脂質と、2つのアシル基を構成する脂肪酸が炭素数16～24の飽和脂肪酸からなる第2のリン脂質とを含有することを特徴とする。

[0017] 本発明の選択性透過膜の製造方法は、リン脂質とチャネル物質とを含むリン脂質含有液と膜本体とを接触させることにより、リン脂質二重膜よりなる被覆層を膜本体の表面に形成する工程を有する選択性透過膜の製造方法において、リン脂質含有液は、アシル基を構成する脂肪酸として不飽和脂肪酸を含む第1のリン脂質と、2つのアシル基を構成する脂肪酸が炭素数16～24の飽和脂肪酸からなる第2のリン脂質とを含有することを特徴とする。

[0018] チャネル物質としては、リン脂質二重層内で細孔を形成し、水の透過を促進するチャネルを形成するものであれば特に限定するものではなく、例えば、グラミシジン、又はアムホテリシンBが使用できる。

[0019] 前記膜本体としては、MF膜、UF膜、RO膜又はNF膜が適用できる。中でも、MF膜、UF膜が好ましい。本発明では、選択性透過膜はRO膜だけでなく、正浸透膜（FO膜）であってもよい。

発明の効果

[0020] 本発明者は、研究の結果、リン脂質二重膜を構成するリン脂質として、アシル基に不飽和脂肪酸を含む第1のリン脂質と、2つのアシル基が炭素数1

6～24の飽和脂肪酸からなる第2のリン脂質とを用いることにより、選択性透過膜の耐圧性が向上することを見出した。

[0021] 前述の非特許文献3のように、リン脂質二重層を形成するリン脂質として、相転移温度が異なるリン脂質を2種類組み込むことで、リン脂質二重層がゲル相と液晶相の2相に相分離する。

[0022] リン脂質二重層に、アシル基に不飽和脂肪酸を含む第1のリン脂質と、2つのアシル基が炭素数16以上の飽和脂肪酸からなる第2のリン脂質を組み込むことで、リン脂質二重層はゲル相と液晶相の2相に相分離する。その結果、リン脂質二重層を形成しているリン脂質の流動性が低くなる。これにより、分離膜のリン脂質二重層は十分な耐圧性を示すようになる。

[0023] リン脂質の2つのアシル基が炭素数16以上の飽和脂肪酸からなるリン脂質のみで構成されたリン脂質二重層は、チャネル物質であるグラミシジンAがチャネル構造を形成しないという欠点がある。相転移温度が被処理水の温度より低い第1のリン脂質に対して、リン脂質の2つのアシル基が炭素数16以上の飽和脂肪酸からなる第2のリン脂質を組み込むことで、グラミシジンAのチャネル構造の形成による高い透水性と、リン脂質二重層の耐圧性の向上を両立させることができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]実験設備の模式的説明図である。

[図2]膜のCDスペクトルである。

[図3]膜のCDスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明では、アシル基に不飽和脂肪酸を含む第1のリン脂質と、2つのアシル基が炭素数16～24の飽和脂肪酸からなる第2のリン脂質とを含有するリン脂質含有液と、選択的透過性を有した膜本体とを接触させて、該膜本体の表面にリン脂質二重膜よりなる被覆層を形成する。

[0026] [膜本体]

この膜本体としては、NF膜、UF膜、RO膜又はMF膜を用いることが

できる。膜の材質は、セルロース、ポリエーテルスルホン、アルミナなどが好適であるが、これに限定されない。

[0027] リン脂質二重膜の付着性を向上させるために、膜本体の表面をシランカップリング処理することが好ましい。シランカップリング処理としては、シランカップリング剤溶液に膜本体を浸漬する方法などが例示される。シランカップリング処理に先立って膜本体の表面をプラズマ処理して親水化することが好ましい。

[0028] [リン脂質]

アシル基を構成する脂肪酸が不飽和脂肪酸を含む、すなわち、アシル基が不飽和脂肪酸残基を含む第1のリン脂質としては、1-パルミトイル-2-オレオイル-sn-グリセロ-3-ホスホコリン (POPC)、1,2-ジオレオイル-sn-グリセロ-3-ホスホコリン、1,2-ジオレオイル-sn-グリセロ-3-ホスホエタノールアミン、1,2-ジオレオイル-sn-グリセロ-3-ホスホ-L-セリン、1,2-ジオレオイル-sn-グリセロ-3-ホスホ-rac-(1-グリセロール)、卵黄ホスファチジルコリン、大豆ホスファチジルコリンなどが挙げられる。

[0029] 2つのアシル基を構成する脂肪酸が炭素数16~24の飽和脂肪酸からなる第2のリン脂質、すなわち、2つのアシル基が炭素数16以上の飽和脂肪酸残基からなる第2のリン脂質は、その相転移温度が40~80℃であることが望ましい。第2のリン脂質としては、例えば、1,2-ジパルミトイル-sn-グリセロ-3-ホスホコリン (DPPC)、1,2-ジヘプタデカノイル-sn-グリセロ-3-ホスホコリン、1,2-ジステアロイル-sn-グリセロ-3-ホスホコリン、1,2-ジノナデカノイル-sn-グリセロ-3-ホスホコリン、1,2-ジアラキドイル-sn-グリセロ-3-ホスホコリン、1,2-ジベヘノイル-sn-グリセロ-3-ホスホコリン、1,2-ジトリコサノイル-sn-グリセロ-3-ホスホコリン、1,2-ジリグノセロイル-sn-グリセロ-3-ホスホコリン、1,2-ジパルミトイル-sn-グリセロ-3-ホスホエタノールアミン、1,2-ジパル

ミトイル-*s n*-グリセロ-3-ホスホ-*L*-セリン、1, 2-ジパルミトイル-*s n*-グリセロ-3-ホスホ-*rac*-(1-グリセロール)、水素添加卵黄ホスファチジルコリン、水素添加大豆ホスファチジルコリンなどが挙げられ、中でも1, 2-ジパルミトイル-*s n*-グリセロ-3-ホスホコリン、1, 2-ジステアロイル-*s n*-グリセロ-3-ホスホコリンが好ましい。

[0030] リン脂質の2つのアシル基が炭素数16以上の飽和脂肪酸からなる第2のリン脂質の割合は、第1のリン脂質と第2のリン脂質との含量に対し20～80mol%であることが好ましい。

[0031] [チャネル物質]

チャネル物質としては、グラミシジン（例えばグラミシジンA）、アムホテリシンBなどを用いることができる。

[0032] [リン脂質二重膜の被覆方法]

膜本体表面をリン脂質二重膜で被覆する方法としては、ラングミュアーブロッジェット法、ベシクル融合法が挙げられる。

[0033] ベシクル融合法によってリン脂質二重膜を形成するに際しては、まずリン脂質を好ましくはチャネル物質と共に溶媒に溶解させる。溶媒としては、クロロホルム、クロロホルム／メタノール混合液などを用いることができる。

[0034] 第1及び第2のリン脂質とチャネル物質との混合割合は、3者の合計に占めるチャネル物質の割合が1～20mol%特に3～10mol%となる程度が好適である。

[0035] 次に、リン脂質とチャネル物質との0.25～10mM特に0.5～5mMの溶液を調製し、減圧乾燥させることにより、乾燥脂質膜を得、これに純水を添加し、リン脂質の相転移温度よりも高い温度とすることにより、球殻形状を有したベシクルの分散液とする。

[0036] 本発明の一態様では、このベシクル分散液を孔径0.05～0.8μmのポアを有した膜（例えばポリカーボネートトラックエッチング膜）で濾過して粒径0.05～0.8μm又はそれ以下の球殻状ベシクルの分散液とする

。次いで、このベシクル分散液を、リン脂質の相転移温度よりも高い温度と、凍結温度以下とに繰り返し保持する凍結融解法により、球殻状ベシクルを粒成長させて、平均粒径が $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ のものとする。

[0037] 本発明の別の一態様では、かかる凍結融解処理を施すことなく、そのままベシクル分散液として用いる。

[0038] 本発明で用いるベシクル分散液のベシクルの平均粒径は、好ましくは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1 \sim 5 \mu\text{m}$ である。このベシクル分散液には、平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 未満（例えば粒径 $0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ ）のものを含有させてもよい。このように小粒径のベシクルを含有させると、得られる膜が緻密化する。ベシクル分散液のベシクルの粒度分布は、動的光散乱法による散乱強度の25%累積値が $0.5 \mu\text{m}$ 以上であり、散乱強度の75%累積値が $5 \mu\text{m}$ 以下であることが膜を緻密化させるためには好ましい。

[0039] このベシクル分散液と膜本体とを接触させ、このベシクル分散液に接触させた状態に $0.5 \sim 6 \text{Hr}$ 特に $1 \sim 3 \text{Hr}$ 程度保つことにより、膜本体の表面にベシクルを吸着させ、リン脂質二重膜の被覆層を形成する。その後、被覆層付きの膜本体を溶液から引き上げ、必要に応じ超純水又は純水で水洗することにより、リン脂質二重膜の被覆層を有した選択性透過膜が得られる。

[0040] リン脂質二重膜の厚さは $1 \sim 30$ 層特に $1 \sim 15$ 層程度であることが好ましい。この被覆層の表面にポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、タンニン酸などのアニオン性物質を吸着させてもよい。

[0041] 本発明の選択性透過膜を用い、逆浸透膜処理又は正浸透膜処理において透過水を得る場合、駆動圧力 $0.05 \sim 3 \text{MPa}$ の範囲で、透水量 $1 \times 10^{-11} \text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ 以上を得ることができる。

[0042] 本発明の選択性透過膜の用途としては、海水、かん水の脱塩処理、工水、下水、水道水の浄化処理の他、ファインケミカル、医薬、食品の濃縮などの用途が例示される。被処理水の温度は $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 特に $15 \sim 35^\circ\text{C}$ 程度が好ましい。

実施例

[0043] 以下、実施例及び比較例について説明する。用いた材料及び評価方法等について説明する。

[0044] [膜本体]

以下の実施例及び比較例では、膜本体として、陽極酸化アルミナ膜（W h a t m a n n 社製 A n o d i s c、直径 25 mm、孔径 20 nm）を用いた。

[0045] [リン脂質]

アシル基に不飽和脂肪酸を含む第 1 のリン脂質としては、1-パルミトイル-2-オレオイル-sn-グリセロ-3-ホスホコリン（POPC、相転移温度-2℃、日油株式会社製）を用いた。

[0046] 2つのアシル基が炭素数 16 の飽和脂肪酸からなる第 2 のリン脂質としては、1,2-ジパルミトイル-sn-グリセロ-3-ホスホコリン（DPPC、相転移温度 41℃、日油株式会社製）を用いた。

[0047] [チャネル物質]

チャネル物質としては、グラミシジン A（GA、シグマアルドリッチ社製）を用いた。

[0048] [膜本体へのシランカップリング処理]

膜本体をリン脂質二重層で被覆するのに先立って、膜本体をシランカップリング剤（オクタデシルトリクロロシラン（シグマアルドリッチ社製））を用いて以下のようにシランカップリング処理した。

[0049] 最初に膜本体を純水に浸漬させ、5 分間超音波洗浄を行った。次に、卓上真空プラズマ装置（YHS-R、株式会社魁半導体製）を用いてプラズマ処理を行い、膜本体表面を親水化した。この膜本体を 2 vol % のオクタデシルトリクロロシランのトルエン溶液に 15 分間浸漬した後、トルエンおよび純水で洗浄し、一晩室温で静置した。

[0050] [チャネル物質によるチャネル形成の確認方法]

リン脂質二重層内に導入したチャネル物質が水チャネル物質としての機能を有するののかについては、膜本体表面を被覆するリン脂質二重層と同じ組成

からなるベシクル分散液の円二色性（CD）スペクトルを円二色性分散計（J-725K、日本分光株式会社製）を用いて測定することで確認した。

[0051] グラミシジンAがチャネル物質として機能する場合、スペクトルは、218nmと235nmに正のピークを有し、230nmに谷を形成することが知られている（S. S. Rawat et al., Biophysical Journal, 2004, 87, 831-843）。

[0052] [選択性透過膜の性能の評価方法]

膜の性能評価装置を図1に示す。膜1は平膜セルに装着され、膜1で隔られた一方の容器2内に純水を注入し、他方の容器3内に塩化ナトリウム水溶液を注入する。塩化ナトリウム水溶液の濃度は3.0wt%の条件で浸透圧差3MPaを設けて、駆動圧力3MPaにおける塩漏出率を評価した。容器2, 3内でマグネチックスターラーによる攪拌を行い、24時間後の各溶液の電気伝導度を測定した。測定した電気伝導度の値からNaCl濃度を算出し、式（1）を用いて塩漏出率を算出した。

$$\text{塩漏出率 (\%)} = (C / C_{\text{ref}}) \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

[0053] Cは24時間後の純水側のNaCl濃度（g/L）、C_{ref}は塩化ナトリウム水溶液側の24時間後の塩化ナトリウム濃度（g/L）である。

[0054] 塩化ナトリウム水溶液の濃度0.1wt%の条件で浸透圧差0.1MPaを設けて、駆動圧力0.1MPaにおける透水量を評価した。透水量は水位の変化 ΔV （m³）、膜面積S（m²）、時間t（s）、初期浸透圧差 ΔP （Pa）から、式（2）を用いて算出した。

$$\text{透水量 \{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}) \} = \Delta V / S \cdot t \cdot \Delta P \quad \dots (2)$$

[0055] チャネル物質を用いない参考例1～3について説明する。

[0056] [参考例1]

リン脂質をクロロホルムに溶解し、POPCの溶液を調製した。減圧下で有機溶媒を蒸発させ、容器内に残存した乾燥脂質薄膜に純水を添加し、35℃で水和させることで、ベシクル分散液を作製した。得られたベシクル分散

液は、液体窒素と 35℃の湯浴に交互に浸漬操作を 5 回繰り返す凍結融解法により、粒成長させた。ベシクル分散液は孔径 0.1 μm のポリカーボネートトラックエッチング膜を用い、押し出し整粒し、脂質濃度が 0.4 mM になるよう純水で希釈した。

[0057] このベシクル分散液中に、シランカップリング剤で処理した膜本体を 2 時間浸漬させることで、膜本体にリン脂質を吸着させた。その後、10 分間超音波洗浄を行い、膜本体に余分に吸着したリン脂質を剥がし、POPC 被覆膜を製造した。

[0058] [参考例 2]

リン脂質として、POPC の代りに DPPC を用いた他は参考例 1 と同様にして DPPC 被覆膜を製造し、塩漏出率を測定した。

[0059] [参考例 3]

リン脂質として、POPC と DPPC とを 50/50 (mol%) の割合で用いた他は参考例 1, 2 と同様にして POPC/DPPC 複合被覆膜を製造し、塩漏出率を測定した。

[0060] 各膜の塩漏出率を表 1 に示す。

[0061] [表 1]

	塩漏出率 (%)
参考例 1	10
参考例 2	0.4
参考例 3	0.6

[0062] [考察]

表 1 の通り、リン脂質のアシル基に不飽和脂肪酸を含むリン脂質である POPC のみを用いた膜 (参考例 1) は、塩が漏出していることから、浸透圧によりリン脂質二重層が壊れており、耐圧性が不十分であった。リン脂質の 2 つのアシル基が炭素数 16 の飽和脂肪酸からなるリン脂質である DPPC のみを用いた膜 (参考例 2) および、リン脂質に POPC と DPPC を用いた膜 (参考例 3) では、塩の漏出が低く耐圧性の高い膜が作製できた。

[0063] しかし、下記の比較例2で示すように、リン脂質の2つのアシル基が炭素数16の飽和脂肪酸からなるリン脂質であるDPPCのみを用いた膜（参考例2のリン脂質組成）にチャネル物質を組み込んだところ、十分な透水量を示さなかった。

[0064] 次に、上記参考例1、2においてチャネル物質を用いた比較例1、2及び参考例3においてチャネル物質を用いた実施例1について説明する。

[0065] [比較例1]

参考例1において、リン脂質にチャネル物質を添加したこと以外は同様にしてGA含有POPC被覆膜を製造し、透水量を測定した。

[0066] 即ち、POPCとGAとをクロロホルムとメタノールの混合溶媒に溶解し、 $POPC/GA = 95/5$ (mol%) の溶液を調製した。この溶液を用いたこと以外は参考例1と同様にしてGA含有POPC被覆膜を製造し、透水量を測定した。

[0067] [比較例2]

参考例2において、リン脂質にチャネル物質を添加したこと以外は同様にしてGA含有DPPC被覆膜を製造し透水量を測定した。

[0068] 即ちDPPCとGAをクロロホルムとメタノールの混合溶媒に溶解し、 $DPPC/GA = 95/5$ (mol%) の溶液を調製した。この溶液を用いたこと以外は参考例2と同様にして、GA含有DPPC被覆膜を製造し、透水量を測定した。

[0069] [実施例1]

参考例3において、リン脂質にチャネル物質を添加したこと以外は同様にして、GA含有POPC/DPPC被覆膜を製造し、透水量を測定した。

[0070] 即ち、POPC、DPPC及びGAをクロロホルムとメタノールの混合溶媒に溶解し、 $POPC/DPPC/GA = 47.5/47.5/5$ (mol%) の溶液を調製した。

[0071] [比較例3]

市販のFO膜 (Hydration Technology Innovations社) について、透水

量を測定した。

[0072] 各膜の透水量の測定結果を表2に示す。また、比較例1, 2、実施例1の膜のCDスペクトルの測定結果を図2に示す。

[0073] [表2]

	透水量($\times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
比較例1	259.5
比較例2	0.14
比較例3	2.24
実施例1	37.5

[0074] [考察]

リン脂質のアシル基に不飽和脂肪酸を含むリン脂質であるPOPCのみを用いた膜（比較例1）とリン脂質にPOPCとDPPCを用いた膜（実施例1）は、CDスペクトルの結果が示すように、グラミシジンAがチャネル構造を形成した。比較例1は高い透水量を示したが、参考例1が示すように、リン脂質二重層自体の耐圧性が不十分である。

[0075] リン脂質の2つのアシル基が炭素数16の飽和脂肪酸からなるリン脂質であるDPPCのみを用いた膜（比較例2）は、CDスペクトルにおいて230nmに谷が見られず、グラミシジンAがチャネル構造を形成していないため、透水量が非常に低く、市販品（比較例3）の1/16であった。一方、リン脂質にPOPCとDPPCを用いた膜（実施例1）は、市販品（比較例3）の16倍以上の透水量を示しており、高い透水性と耐圧性を有した膜が得られることが認められた。

[0076] 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、2015年3月4日付で出願された日本特許出願2015-042528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

[0077] 1 膜

2, 3 容器

請求の範囲

【請求項1】 選択的透過性を有した膜本体と、該膜本体の表面に形成された、チャネル物質を含有するリン脂質二重膜よりなる被覆層とを有する選択性透過膜において、

リン脂質二重膜は、リン脂質として、アシル基を構成する脂肪酸として不飽和脂肪酸を含む第1のリン脂質と、2つのアシル基を構成する脂肪酸が炭素数16～24の飽和脂肪酸からなる第2のリン脂質とを含有することを特徴とする選択性透過膜。

【請求項2】 請求項1において、第1のリン脂質と第2のリン脂質との含量に対する第2のリン脂質の割合が20～80モル%であることを特徴とする選択性透過膜。

【請求項3】 請求項1又は2において、第1のリン脂質は1-パルミトイル-2-オレオイル-sn-グリセロール-3-ホスホコリン、1,2-ジオレオイル-sn-グリセロール-3-ホスホコリン、1,2-ジオレオイル-sn-グリセロール-3-ホスホエタノールアミン、1,2-ジオレオイル-sn-グリセロール-3-ホスホ-L-セリン、1,2-ジオレオイル-sn-グリセロール-3-ホスホ-rac-(1-グリセロール)、卵黄ホスファチジルコリン、及び大豆ホスファチジルコリンから選ばれる1種もしくは2種以上のリン脂質であり、第2のリン脂質は1,2-ジパルミトイル-sn-グリセロール-3-ホスホコリン、1,2-ジヘプタデカノイル-sn-グリセロール-3-ホスホコリン、1,2-ジステアロイル-sn-グリセロール-3-ホスホコリン、1,2-ジノナデカノイル-sn-グリセロール-3-ホスホコリン、1,2-ジアラキドイル-sn-グリセロール-3-ホスホコリン、1,2-ジベヘノイル-sn-グリセロール-3-ホスホコリン、1,2-ジトリコサノイル-sn-グリセロール-3-ホスホコリン、又は1,2-ジリグノセロイル-sn-グリセロール-3-ホスホコリン、1,2-ジパルミトイル-sn-グリセロール-3-ホスホエタノールアミン、1,2-ジパルミ

トイル-*s n*-グリセロ-3-ホスホ-*L*-セリン、1, 2-ジパルミトイル-*s n*-グリセロ-3-ホスホ-*rac*-(1-グリセロール)、水素添加卵黄ホスファチジルコリン、及び水素添加大豆ホスファチジルコリンから選ばれる1種もしくは2種以上のリン脂質であることを特徴とする選択性透過膜。

[請求項4] 請求項1又は2において、第1のリン脂質はパルミトイルオレオイルホスファチジルコリンであり、第2のリン脂質は1, 2-ジパルミトイル-*s n*-グリセロ-3-ホスホコリン又は1, 2-ジステアロイル-*s n*-グリセロ-3-ホスホコリンであることを特徴とする選択性透過膜。

[請求項5] 請求項1ないし4のいずれか1項において、チャネル物質はグラミシジン又はアムホテリシンBであることを特徴とする選択性透過膜。

[請求項6] 請求項1ないし5のいずれか1項において、第1のリン脂質と第2のリン脂質とチャネル物質との含量におけるチャネル物質の割合が1～20モル%であることを特徴とする選択性透過膜。

[請求項7] 請求項1ないし6のいずれか1項において、前記膜本体はMF膜、UF膜、NF膜又はRO膜であることを特徴とする選択性透過膜の製造方法。

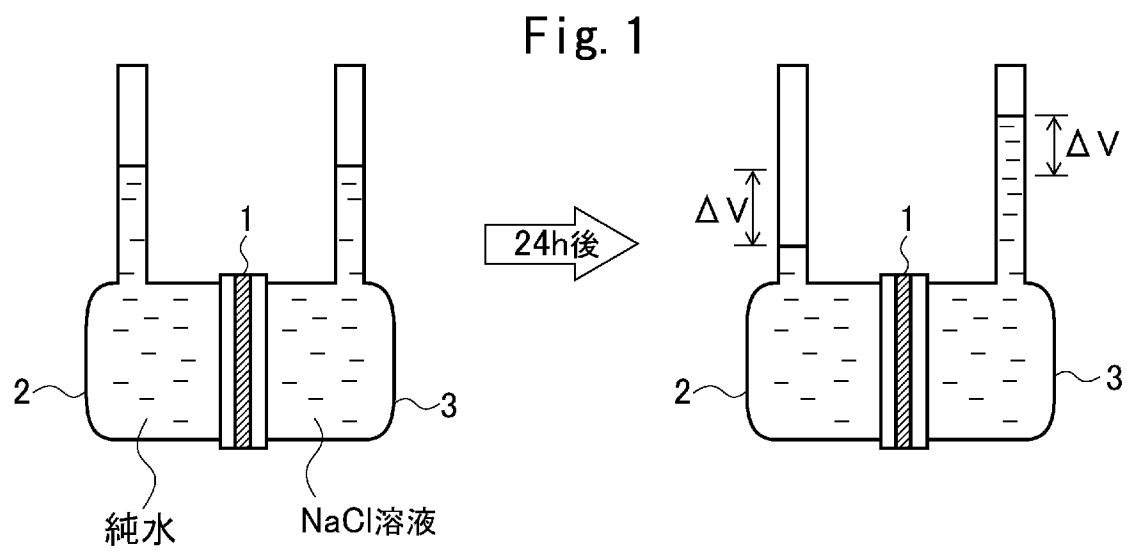
[請求項8] リン脂質とチャネル物質とを含むリン脂質含有液と膜本体とを接触させることにより、リン脂質二重膜よりなる被覆層を膜本体の表面に形成する工程を有する選択性透過膜の製造方法において、

リン脂質含有液は、アシル基を構成する脂肪酸として不飽和脂肪酸を含む第1のリン脂質と、2つのアシル基を構成する脂肪酸が炭素数16～24の飽和脂肪酸からなる第2のリン脂質とを含有することを特徴とする選択性透過膜の製造方法。

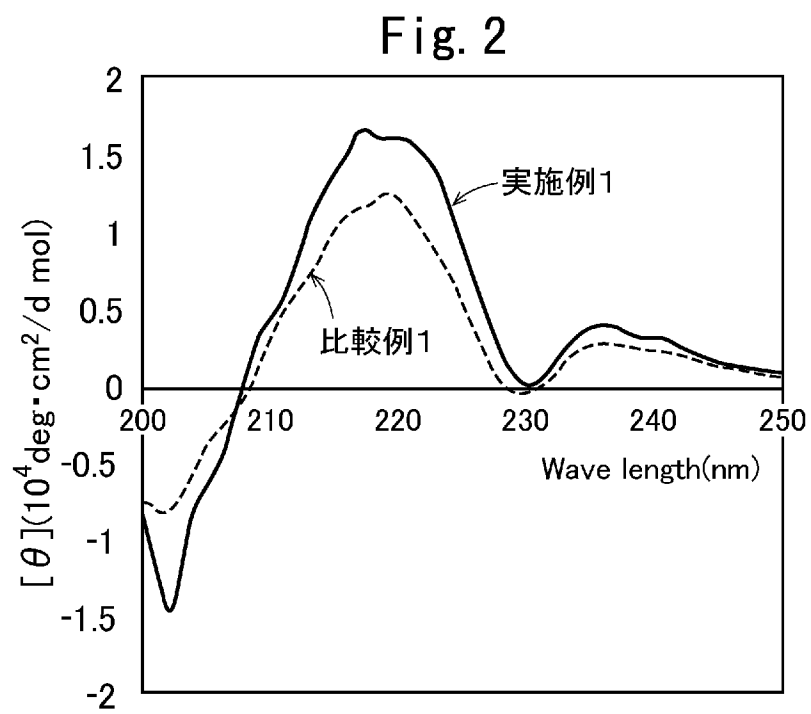
[請求項9] 請求項8において、第1のリン脂質と第2のリン脂質との含量に対する第2のリン脂質の割合が20～80モル%であることを特徴とする選択性透過膜の製造方法。

[請求項10] 請求項1ないし6のいずれか1項に記載の選択性透過膜を用いて被処理水を膜分離処理する工程を有する水処理方法。

[図1]

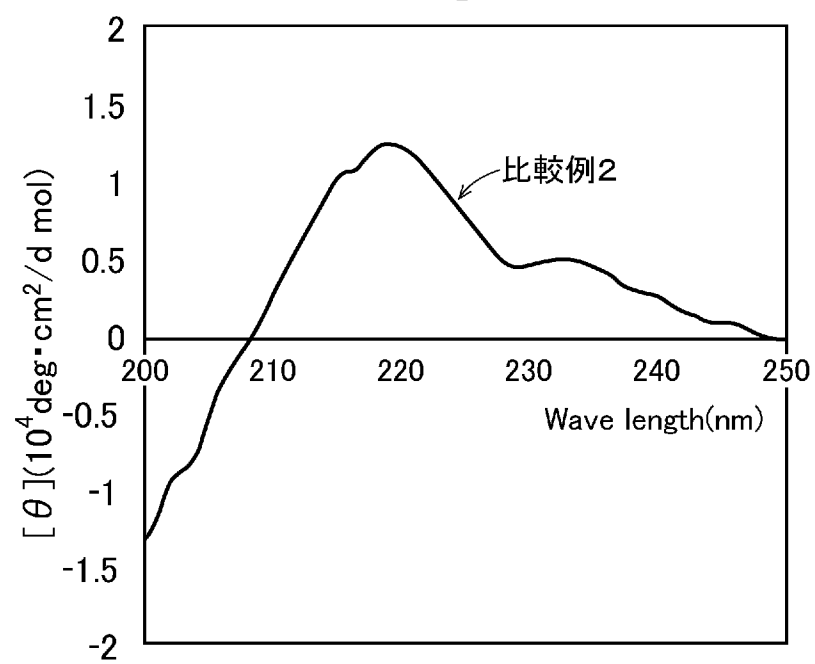


[図2]



[図3]

Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054523

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D71/06(2006.01)i, B01D69/00(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, C02F1/44(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)

B01D53/22, B01D61/00-71/82, C02F1/44

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-192408 A (Aquaporin A/S), 11 October 2012 (11.10.2012), claims 1, 7 to 8; paragraphs [0012] to [0026], [0042] to [0044], [0067] & US 2009/0120874 A1 & WO 2006/122566 A2 claims 1, 5 to 7; page 3, line 24 to page 9, line 30; page 14, lines 13 to 27; page 19, lines 20 to 21 & EP 2179780 A1 & CN 101198398 A	1-10
Y	WO 2014/108827 A1 (Aquaporin A/S), 17 July 2014 (17.07.2014), claims 1 to 3; page 1, lines 4 to 12; page 3, line 5 to page 5, line 9; page 9, lines 22 to 26 & JP 2016-505374 A1 & US 2015/0144553 A1 & EP 2943270 A1	1-10

☒ 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
12 May 2016 (12.05.16)

Date of mailing of the international search report
24 May 2016 (24.05.16)

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/JP2016/054523

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-100645 A (Kurita Water Industries Ltd.), 05 June 2014 (05.06.2014), claims 1, 4 to 7; paragraphs [0012] to [0031] (Family: none)	1-10
Y	JP 5-23576 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 February 1993 (02.02.1993), paragraphs [0003] to [0006] (Family: none)	1-10
Y	JP 63-51311 A (Kabushiki Kaisha Kobayashi Kose), 04 March 1988 (04.03.1988), page 1, lower right column, line 12 to page 2, upper left column, line 13 (Family: none)	1-10
Y	JP 2008-518951 A (Alza Corp.), 05 June 2008 (05.06.2008), paragraph [0038] & US 2006/0110441 A1 paragraph [0038] & WO 2006/050327 A2 & EP 1809254 A2	1-10
Y	JP 2012-224634 A (QLT Inc.), 15 November 2012 (15.11.2012), paragraphs [0018], [0062] to [0065] & US 2002/0156062 A1 claims; paragraphs [0060] to [0063] & WO 2002/083097 A2 & EP 1900357 A2	1-10
A	JP 2014-94378 A (Aquaporin A/S), 22 May 2014 (22.05.2014), & US 2009/0120874 A1 & EP 2179780 A1 & CN 104906962 A	1-10
A	WO 2014/100412 A1 (MCGINNIS, Robert), 26 June 2014 (26.06.2014), & US 2015/0321149 A1	1-10
A	WO 2013/043118 A1 (NANYANG TECHNOLOGICAL UNIVERSITY), 28 March 2013 (28.03.2013), & US 2014/0332468 A1 & EP 2758156 A1 & CN 104144737 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01D71/06(2006.01)i, B01D69/00(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, C02F1/44(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. B01D53/22, B01D61/00-71/82, C02F1/44

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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
Y	JP 2012-192408 A (アクアポリン アー/エス) 2012.10.11, 請求項 1, 7-8, [0012]-[0026], [0042]-[0044], [0067] & US 2009/0120874 A1 & WO 2006/122566 A2, claims 1, 5-7, p.3 l.24 - p.9 l.30, p.14 l.13-27, p.19 l.20-21 & EP 2179780 A1 & CN 101198398 A	1-10
Y	WO 2014/108827 A1 (AQUAPORIN A/S) 2014.07.17, 請求項 1-3, 第 1 頁第 4-12 行, 第 3 頁第 5 行-第 5 頁第 9 行, 第 9 頁第 22-26 行 & JP 2016-505374 A1 & US 2015/0144553 A1 & EP 2943270 A1	1-10

☒ 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

1 2 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 5 . 2 0 1 6

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)

中村 俊之

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

4 Q

5 5 7 6

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
Y	JP 2014-100645 A (栗田工業株式会社) 2014. 06. 05, 請求項 1, 4-7, [0012]-[0031] (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 5-23576 A (富士写真フイルム株式会社) 1993. 02. 02, [0003]-[0006] (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 63-51311 A (株式会社小林コーセ) 1988. 03. 04, 第 1 頁右下欄第 12 行-第 2 頁左上欄第 13 行 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2008-518951 A (アルザ コーポレイション) 2008. 06. 05, [0038] & US 2006/0110441 A1, [0038] & WO 2006/050327 A2 & EP 1809254 A2	1-10
Y	JP 2012-224634 A (キューエルティー インコーポレイテッド) 2012. 11. 15, [0018], [0062]-[0065] & US 2002/0156062 A1, claims, [0060]-[0063] & WO 2002/083097 A2 & EP 1900357 A2	1-10
A	JP 2014-94378 A (アクアポリン アー／エス) 2014. 05. 22, & US 2009/0120874 A1 & EP 2179780 A1 & CN 104906962 A	1-10
A	WO 2014/100412 A1 (MCGINNIS, Robert) 2014. 06. 26, & US 2015/0321149 A1	1-10
A	WO 2013/043118 A1 (NANYANG TECHNOLOGICAL UNIVERSITY) 2013. 03. 28, & US 2014/0332468 A1 & EP 2758156 A1 & CN 104144737 A	1-10