

(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
2013年2月14日(14.02.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/022016 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 71/30 (2006.01) *B01D 71/22* (2006.01)
B01D 69/06 (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) *D06M 15/248* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/070161
- (22) 国際出願日: 2012年8月8日(08.08.2012)
- (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 2011-174115 2011年8月9日(09.08.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋紡株式会社(TOYOBO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 森田純輔 (MORITA, Junsuke) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 内 Shiga (JP). 田路亜妃菜 (TAJI, Akina) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 内 Shiga (JP). 北河享 (KIT-AGAWA, Tooru) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅

田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 内 Shiga (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, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

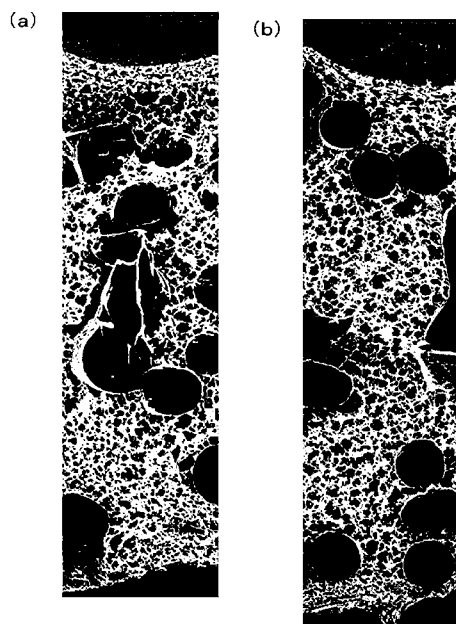
添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: POROUS POLYMER MEMBRANE FOR WASTE WATER TREATMENT

(54) 発明の名称: 排水処理用高分子多孔質膜

【図1】



(57) Abstract: [Problem] To provide a flat porous polymer membrane for use in membrane bioreactors (MBR), which is suitable for waste water treatment and has a structure that achieves high membrane performance while maintaining the strength required to endure long-term use. [Solution] A flat porous polymer membrane for obtaining a filtrate from fluid in an activated sludge after being immersed in said activated sludge, wherein the following conditions A) to E) are satisfied: A) the pure water flux is in the range of 20-50mL/cm²/min/bar; B) the bubble point in the pure water is in the range of 0.08-0.3MPa; C) the porous polymer membrane comprises polyvinyl chloride and/or chlorinated polyvinyl chloride; and D) observed under an electron microscope at a magnification of 5000x, a cross section of the porous polymer membrane has a structure that becomes gradually more sparse from the surface that comes into contact with the liquid undergoing treatment to an internal layer, and the void content of a polymer network of the internal layer is 1-3 times that of parts in the vicinity of the surface that comes into contact with the liquid undergoing treatment.

(57) 要約: 【課題】 排水処理に好適な長期の使用に耐える十分な強度を維持しながら、高い膜性能をもたらす構造のMBR用の平膜の高分子多孔質膜を提供する。【解決手段】 活性汚泥中に浸漬し、活性汚泥液中よりろ液を得るための平膜の高分子多孔質膜であって、下記A)～E)の条件を満足することを特徴とする高分子多孔質膜。A) 純水フラックスが、20～50mL/cm²/min/barである; B) 純水中のバブルポイントが、0.08～0.3MPaである; C) 高分子多孔質膜が、ポリ塩化ビニルおよび/または塩素化ポリ塩化ビニルからなる; D) 高分子多孔質膜の膜断面の5000倍電子顕微鏡観察において、被処理液と接触する表面から内層部まで漸次的に疎な構造となり、被処理液と接触する表面近傍部に対する内層部のポリマーネットワークの空隙率が1～3倍である

面の5000倍電子顕微鏡観察において、被処理液と接触する表面から内層部まで漸次的に疎な構造となり、被処理液と接触する表面近傍部に対する内層部のポリマーネットワークの空隙率が1～3倍である

明 細 書

発明の名称：排水処理用高分子多孔質膜

技術分野

[0001] 本発明は、膜分離活性汚泥法（MBR）による排水処理に好適な平膜の高分子多孔質膜に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、世界的な人口増加や工業化、都市化、生活レベルの向上を背景にして、生活用水や工業用水に必要な質・量が高まっている。

[0003] 一般に、水資源の確保は、従来自然から得られる天然水を利用するほかに、海水から蒸発法や逆浸透法を利用して真水を得る方法、あるいは、塩分を含んだかん水から逆浸透現象を利用して真水を得る方法がある。しかしながら、天然に存在する真水の資源は限られており、かつ近年の異常天候の影響で利用可能性はますます狭くなる傾向にあると言われている。また、蒸発法や逆浸透を用いて真水を作るためには、加熱や加圧のためのエネルギーを必要とするため、利用される地域は限られる。

[0004] 別の方法として、下水を再利用する方向性がある。従来の下水処理は、下水中の有機成分を活性汚泥により分解処理し、沈降ろ過等を経て処理水を放流していたが、大腸菌等のバクテリア群を完全に除去することは困難であった。しかしながら、膜分離活性汚泥法では、活性汚泥によって処理された水を、分離膜を用いてろ過するため、上記の有害バクテリア群を完全に除去することが可能であり、設備のコンパクト性や運転管理の容易さなども利点も多く、近年非常に注目を集める技術となってきた。膜分離活性汚泥法によって分離された水は、生活景観維持水や中水として利用可能であるばかりでなく、逆浸透法と組み合わせることで上水を得ることも可能である。海水を用いた逆浸透法では塩分濃度に抗う高压が必要であるが、膜分離活性汚泥法により得られた処理水を原水として利用することで、安全にかつ低エネルギーで造水できることが特徴である。

[0005] このように、膜分離活性汚泥法は、将来予想される水不足を解消する方法として注目されている。この方法をさらに改良し、低コストで高効率なシステムに仕上げるためには、膜の分離性能を維持しながら、透水性能を確保する必要性に迫られている。膜分離活性汚泥法に用いる膜として、求められる一般的な特性を下記に示す。

[0006] まず、膜分離活性汚泥法では、むき出しの膜を活性汚泥中に浸漬して使用するため、他の技術分野における分離膜に比べて荒い使用形態である。そのため、使用に耐える物理的強度が求められる。より具体的には、活性汚泥中で種々の夾雑物による衝撃を受けたり、ろ過によって膜間差圧（TMP）が上昇したりしても、膜の破損や変形、性能の低下が生じないようにするためには、高い強度と伸びにくい膜特性が必要である。

[0007] また、膜が活性汚泥に浸漬した状態で長期にわたって使われると、活性汚泥の出す分泌物やその死骸そのもの、汚泥中に含まれる夾雑物などによって孔が閉塞するため、透水性能が落ちたり、これに対応するためにポンプ圧力を上げる必要が生じたりする。これが、ファウリングと呼ばれる、膜を使用する際の最大の問題であるが、この問題に対し、次亜塩素酸ソーダや塩酸などの薬剤を用いて膜を洗浄することでファウリングを解消せしめ、膜をフレッシュな状態に戻す操作が行われる。したがって、膜がこれらの薬剤に対して劣化しない薬液耐性も重要である。

[0008] しかしながら、これらの薬剤による洗浄操作は、その際にろ過運転ができないこと、薬剤コストや作業手間、薬剤の排水処理など、経済性や環境の面で問題が多い。したがって、薬剤による洗浄操作が少なくなるよう、いかにしてファウリングを防ぎ、より長期間使用できるようにするかが最大の課題となっている。

[0009] かかる透水性の問題を考慮したMBR用膜としては、膜素材として塩素化ポリ塩化ビニルやポリフッ化ビニリデン系樹脂を使用したものが提案されている（特許文献1，2参照）。具体的には、特許文献1では、塩素化ポリ塩化ビニルをテトラヒドロフランに溶解し、これに更にイソプロピルアルコー

ルとショ糖エステルを添加した溶液にポリエステル不織布を含浸した後、乾燥により相分離を起こして微孔体を形成している。また、特許文献2では、耐薬品性に優れるポリフッ化ビニリデンとポリメタクリル酸メチルとポリビニルピロリドンのグラフト共重合体、N，N－ジメチルアセトアミド、ポリビニルアルコールを含む製膜原液を作成し、これをポリエステル不織布に塗布し、水凝固浴中に含浸することによって、多孔質樹脂層が形成された多孔質基材を得ている。

[0010] しかしながら、上記の従来の塩素化ポリ塩化ビニルを使用した膜は、開孔率が極限まで高められていたとは言えず、また親水化の程度、特に長期間使用したときの親水性の維持に問題があった。一方、塩素化ポリ塩化ビニル以外の材料で耐薬品性を持つ素材は製膜方法に制限があり、設備投資が少なく容易に製膜可能な乾式法による製膜が事実上不可能である。例えばポリフッ化ビニリデン系樹脂の平膜は、耐薬品性や微孔密度の点で優れるが、溶媒・非溶媒の選択の関係から、湿式法または熱誘起相分離法で製膜される。湿式法では、膜表面にスキン層、膜内部にマクロポイドが形成される傾向を持つため、性能や強度面で十分なものが得られにくい。熱誘起相分離法では、温度変化によって膜孔を形成せしめるため、厳密な温度管理が必要となり設備投資が大きくなるし、高温作業による災害リスクも高い。また、塩ビ系樹脂に対して、ポリマー価格が非常に高いため、工業生産上コスト高となる問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開昭58－88011号公報

特許文献2：特開2006－205067号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は、かかる従来技術の現状に鑑みなされたものであり、その目的は

、排水処理に好適な長期の使用に耐える十分な強度を維持しながら、優れた膜性能をもたらす構造のMBR用の平膜の高分子多孔質膜を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、長期間の使用に耐える強度の膜基材と膜素材を選択したうえで、高い表面開孔率と孔径を維持しながら汚泥の付着しにくい表面特性と内層部を適度に疎にした構造などを採用することにより、高い膜性能と強度を長期間維持できるMBR用の平膜の高分子多孔質膜を提供できることを見出し、本発明の完成に至った。

[0014] 即ち、本発明は、以下の(1)～(9)の構成を有するものである。

(1) 活性汚泥中に浸漬し、活性汚泥液中よりろ液を得るための平膜の高分子多孔質膜であって、下記A)～E)の条件を満足することを特徴とする高分子多孔質膜。

A) 純水フラックスが、 $20 \sim 50 \text{ mL} / \text{cm}^2 / \text{min} / \text{bar}$ である；

B) 純水中のバブルポイントが、 $0.08 \sim 0.3 \text{ MPa}$ である；

C) 高分子多孔質膜が、ポリ塩化ビニルおよび／または塩素化ポリ塩化ビニルからなる；

D) 高分子多孔質膜の膜断面の5000倍電子顕微鏡観察において、被処理液と接触する表面から内層部まで漸次的に疎な構造となり、被処理液と接触する表面近傍部に対する内層部のポリマーネットワークの空隙率が1～3倍である。

(2) E) 高分子多孔質膜の被処理液と接触する表面の5000倍電子顕微鏡観察において、膜表面開孔率が25～45%であり、平均細孔径が $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であり、1平方 μm 内に存在する細孔数が0.5～5個であることを特徴とする(1)に記載の高分子多孔質膜。

(3) 下記F)～H)の条件を満足することを特徴とする(1)または(2)に記載の高分子多孔質膜。

F) 60℃のお湯に4週間浸漬させ、乾燥させた後に測定される純水フラッ

クスの保持率が、80%以上である；

G) 膜の厚みが、80～150 μm である；

H) 縦方向・横方向ともに、幅15mmあたりの降伏強度が17～52Nであり、かつ降伏伸度が1～5%である。

(4) 高分子多孔質膜が、網目状ネットワーク構造を形成する高分子材料からなる膜素材と、これを支持する不織布からなる膜基材よりなることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の高分子多孔質膜。

(5) 膜基材が、下記I)～K)の条件を満足することを特徴とする(4)に記載の高分子多孔質膜。

I) 繊維径が5～12 μm である；

J) 厚みが80～150 μm であり、厚み1 μm あたりの目付が0.4～0.8 g/m^2 である；

K) 縦方向・横方向ともに、幅15mmあたりの降伏強度が15～50Nであり、かつ降伏伸度が5～25%である。

(6) 高分子多孔質膜の表面がヒドロキシプロピルセルロースで親水化処理されていることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の高分子多孔質膜。

(7) 高分子材料、溶剤、及び非溶剤を含む高分子溶液に不織布からなる膜基材を含浸し、乾燥する工程を含む、(1)～(6)のいずれかに記載の高分子多孔質膜の製造方法であって、高分子材料がポリ塩化ビニルおよび／または塩素化ポリ塩化ビニルであること、及び非溶剤がイソプロパノールとブタノールを含み、前記非溶剤中のイソプロパノール／ブタノールの重量百分率が20～80%であることを特徴とする製造方法。

(8) 高分子溶液中の高分子濃度が5～20重量%であり、溶剤／非溶剤の重量割合が1～3であることを特徴とする(7)に記載の製造方法。

(9) 乾燥時の温度が10～40℃であり、相対湿度が50～90%であることを特徴とする(7)または(8)に記載の製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明の高分子多孔質膜は、膜素材がポリ塩化ビニルおよび／または塩素化ポリ塩化ビニルからなるため、長期間の使用に耐える強度を有するとともに、表面開孔率、平均細孔径、細孔数、膜断面の構造、ポリマーネットワークの空隙率が特定の範囲に制御されているため、透水性などの膜性能が極めて高い。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、膜表面近傍の5000倍の走査電子顕微鏡写真を示し、(a)、(b)はそれぞれ実施例2、3の膜の写真を示す。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明の高分子多孔質膜は、活性汚泥中に浸漬し、活性汚泥液中より清澄なる液を得る膜分離活性汚泥法(MBR)に使用される。MBR法では、排水を活性汚泥中に導き、有機物を中心とした排水中の汚濁物質を、反応タンクの中で大量に繁殖させた微生物、すなわち活性汚泥に捕えさせ、これを代謝または呼吸によって消費させるか、または付着させたまま汚泥として排出させる。このようにして、排水中の有機物は活性汚泥により分解され、一方で、膜を用いてろ過を行い、清澄な水だけを取り出す技術である。

[0018] 一般に水処理膜には、分画能に合わせて次の3種類がある。まずナノサイズ以下の分子レベルの分離能を有する逆浸透(RO)膜やNF膜がある。水の中に解けた塩を分離できるため、海水淡水化やかん水の塩分除去、軟水化等に用いられる。次に、数ナノメートルから数100ナノメートルの分画能を有するUF膜がある。上水場においてウイルスやバクテリア等を除去する濾過膜として使われたり、浄水器や血液浄化用の膜として用いられたりしている。さらに、数100ナノメートルから数マイクロメートルの分画能を有するMF膜がある。MBR用に用いられる膜は、UF膜～MF膜の範疇に属し、活性汚泥中の夾雑物やバクテリアと浄水を分離する役目を果たす。

[0019] 活性汚泥から浄水を分離するとき、従来法では沈殿法により分離していた。しかしながら、この方法を採用すると分離に長時間を有するため、広大な面積を必要とする沈殿池の設置が不可欠であった。また、沈殿槽の砂目を抜

けて処理されるため、大腸菌等の活性汚泥に含まれるバクテリアや汚泥成分が処理水に混入するリスクが避けられない。一方、分離膜を用いたMBR法では、膜の孔径によってほぼ完全な固液分離が可能であるため、上記のリスクを著しく軽減できる上、沈殿槽を省くことができるため、処理設備や施設のコンパクト化・省スペース化にも大きく貢献できる。しかしながら、先述したように、膜を使用することによって、最大の問題であるファウリングが発生する。使用とともに膜表面にバクテリアの代謝物や死骸、代謝物である糖やポリペプチドが付着して膜を閉塞するものであるが、MBRにおいて、このファウリングに対する耐性の高い膜が出来れば、設備管理も容易となり、処理能力の向上やコストダウンにも大きく貢献可能となる。本発明の膜は、上述したように、膜の使用で問題にファウリングを低減し、透水性などの膜性能を向上させることに成功したものである。

[0020] 本発明の多孔質膜は、不織布からなる膜基材と、網目状ネットワーク構造を形成する高分子材料からなる膜素材とを複合して構成される。膜基材を構成する不織布は、膜素材を支持して膜の形態を保つのみならず、膜にかかる応力を吸収する役目を果たす。膜素材を構成する高分子材料は、膜基材と適度に絡み合いながら、適当な多孔構造を取ることで、分離膜としての機能を持たせることができる。

[0021] 不織布は、有機溶剤や水に溶けない高分子材料からなり、膜成分を保持し、かつ膜にかかる応力を保持する能力を有するものであれば限定されない。不織布は、炭化水素系、オレフィン系、縮合系のポリマーからなることが好ましく、例えば、ポリエチレン、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニルなどから構成される。

[0022] 不織布の厚みは、好ましくは80～150 μ mである。不織布は、透水膜基材として用いるため、あまりに厚すぎると水の透過を阻害するおそれがある、また、薄すぎると強度が十分ではなく長期の使用に耐えないおそれがある。

[0023] 不織布の強力を確保するためには、バインダーで繊維同士を固着する方法が知られている。固着の方法としては、バインダー成分を鞘部分に形成せしめた芯鞘構造繊維を用いる方法、不織布を作成した後、接着剤成分を含浸する方法などのいずれであってもよいが、バインダー繊維と合わせて不織布を作成した後、熱で融着させることで繊維同士をつなげる方法が好ましい。延伸糸と未延伸糸を適当に組み合わせて不織布を作った後、温度と圧力をかける。このとき未延伸糸は延伸糸に比べて低い温度でやわらかくなるので、バインダーとしての役目を果たす。エンボスにて強度を保つ方法も知られているが、エンボス部分が膜を形成したときに欠点となるおそれがある。

[0024] 不織布の作成方法も、メルトブロー法、サーマルボンド法、抄紙法などいろいろ存在するが、いずれの方法であってもよい。ただし、繊維径と目付は、透水性を確保する上で重要である。繊維径は、好ましくは $5 \sim 12 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $7 \sim 10 \mu\text{m}$ である。繊維径が小さすぎると、強度が小さくなり、長期の使用に耐えず、太すぎると、全体からの見合いが少なくなり強力が十分に持てないため、これまた長期の使用に耐えないおそれがある。厚み $1 \mu\text{m}$ あたりの目付は、好ましくは $0.4 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.5 \sim 0.7 \text{ g/m}^2$ である。目付は小さいほうが好ましいが、小さすぎると強力が小さくなるため、膜として長期の使用に耐えず、また、大きすぎると空隙が少なくなり、透水性に劣るおそれがある。

[0025] 不織布に力を加えていった際に、当初は弾性的に変形し、力を緩めると元に戻るが、ある点を越えてさらに力を加えて変形させると、力を緩めても元に戻らなくなる。前者を弾性変形、後者を塑性変形と呼ぶ。また、上記の点を降伏点と呼び、その力を降伏強度、伸びを降伏伸度と呼ぶ。不織布は膜を支持する部材であり、その強伸度特性は、膜強度を支配する重要な特性である。降伏強度が低いと、膜に力が加わった際にすぐに塑性変形に至り元に戻らないため、高いほうが好ましい。ただし、あまり高すぎると、透水性を維持できる安価な不織布を得ることが技術的に困難となるため、不織布の降伏強度は、縦方向・横方向ともに、幅 15 mm あたり $15 \sim 50 \text{ N}$ が好ましく

、15～45 Nがより好ましい。また、降伏伸度が大きいと、不織布の伸びが大きくなるため、膜を形成した際のネットワークが破損するリスクが高くなるし、水圧やろ過の際の圧力で変形した状態となり、十分な透水量が得られなくなるおそれがある。また、全く伸びないと、膜に衝撃が加わった際に吸収できずに破損してしまう可能性がある。したがって、不織布の降伏伸度は、1～5%が好ましく、より好ましくは1～3%である。なお、得られたシートの長手方向を縦方向とする。

[0026] 膜素材を構成する高分子材料は、ポリ塩化ビニルおよび／または塩素化ポリ塩化ビニルが使用され、サブミクロンサイズの孔を有する高分子ネットワークを相分離法により形成せしめ、膜とさせる。

[0027] 相分離は、高分子材料を溶媒と混合して溶液を作成した後、不織布の基材に塗布し、空气中で乾燥する方法（乾式法）、凝固浴中に導き凝固させる方法（湿式法）、温度を急激に変化させる方法（熱誘起型相分離法）などが知られている。いずれの方法を用いても良いが、高分子溶液を塗布した基材を気相中にて乾燥する乾式法が、製膜管理の容易性や複雑な設備が不要であることなどから、好ましい。

[0028] 高分子材料を溶解する溶媒としては、膜を構成する高分子を溶解するが不織布を溶解しないことが必要であり、概ね150℃以下で揮発するものあるいは水溶性のものが使用できる。具体的には、テトラヒドロフラン、トルエン、DMF、NMR、DMACが好適であり、単独で用いても複数種を混合してもよい。乾式製膜を行う際には、気相中で溶媒を揮発させて製膜するため、テトラヒドロフランやその混合溶媒を用いることが好ましい。

[0029] 非溶剤としては、水またはアルコールが好適である。アルコールの中でも特に、エタノール、プロパノール、ブタノールが好適である。これらは単独で用いてもよいし、複数種を混合してもよい。

[0030] 溶液中の高分子濃度は、好ましくは5～20重量%、さらに好ましくは6～18重量%、最も好ましくは7～15重量%である。高分子濃度が低すぎると、膜のネットワーク構造が十分発達せず、膜部分自体が長期の使用に耐

えられず、濃度が高すぎると、溶液が不織布の内部にまで浸透せず、膜としての機能を果たさないおそれがある。溶剤と非溶剤の比（溶剤／非溶剤）は好ましくは1～3、さらに好ましくは、1.5～2.8、最も好ましくは2～2.6である。非溶剤の割合が高すぎると高分子の溶解能が損なわれ、均一な溶液を作ることができず、十分な含浸が達成できないおそれがある。低すぎると、相分離を促進する役目を果たせないおそれがある。

[0031] 膜を構成する高分子材料は疎水性である。このため、膜の使い始めに水を通すのが困難であるだけでなく、疎水性相互作用により、使用中に活性汚泥菌の生成する代謝成分や糖、死骸などが膜に吸着されて膜を閉塞するいわゆるファウリングの問題を生じやすい。これを回避する方法の一つとして、膜を親水化することが好ましい。

[0032] 親水化の処理方法としては、親水化剤を高分子溶液に添加する方法、膜を作成した後で親水化剤を添加する方法、膜に表面処理をする方法などが挙げられる。親水化剤は、一分子内に疎水部と親水部を併せ持つ化学物質で、膜表面や内部ネットワークに固着するものであれば限定されないが、糖類、セルロース誘導体、界面活性剤などを挙げることができる。具体的には、ヒドロキシプロピルセルロース、ショ糖脂肪酸エステル、ラウリル硫酸ナトリウムなどを挙げることができる。また、膜を作成した後で親水化を施す方法としては、上述の親水化剤からなる溶液に浸漬した後、温度をかけたり乾燥させたりして固着する方法が挙げられる。また、膜そのものを直接法にてスルホン化したり、硫酸基をつけたりしてもよい。また、電子線やプラズマ、紫外線を当てた後、表面を酸化させるなどして、カルボン酸を付与するなどの方法も考えられる。

[0033] 上述のように膜の親水化の方法は様々な方法を探りうるが、コスト低減の観点からは、ヒドロキシプロピルセルロースのコートやショ糖脂肪酸エステルの添加が好適である。さらに本発明では、実排液に対する耐ファウリングの観点からは、ヒドロキシプロピルセルロースのコートが好適である。

[0034] 次に、本発明の高分子多孔質膜の作成方法の一例について述べる。まず、

不織布に膜を形成する高分子を溶解させた溶液を含浸する。含浸の方法としては、浸漬法、ダイを用いた含浸などいずれの方法を用いてもよい。

[0035] 不織布に高分子溶液を含浸した後、乾燥ゾーンに導く。このとき、膜に乾燥風が直接当たらないように注意することが必要である。なぜならば、風が膜に当たることにより、膜表面の更新が促進され、膜表面のみ急激に相分離が進む結果、表面の開孔率が低くなり、透水性が下がるおそれがあるからである。また、本発明者が鋭意検討した結果、このような表面開孔率の低い膜は、耐ファウリング性能もよくないことを見出した。

[0036] 乾燥ゾーンにおいては、温度と湿度のコントロールが重要である。好ましい温度は10～40℃、さらに好ましくは15～30℃、最も好ましくは18～25℃である。温度が高すぎると、膜表面からの乾燥が促進され、膜表面の相分離が急激に進む結果、表面の開孔率が下がるおそれがある。また、温度が低すぎると、膜表面において結露が生じ、膜の相分離機構の制御が難しくなる。また、好ましい相対湿度は40～85%、さらに好ましくは50～85%、最も好ましくは60～85%である。湿度が低すぎると、膜表面の相分離が急激に進む結果、十分な開孔率が確保できないおそれがある。また、湿度が高すぎると、膜表面孔の孔径分布が大きくなり、バブルポイントが低下して分画性能が悪化する可能性があり、膜表面に結露が生じるおそれもある。浸漬する高分子溶液の温度についてもコントロールすることが好ましい。好ましくは、乾燥ゾーンの温度に対して-15～+15℃、さらに好ましくは-10℃～+10℃、最も好ましくは-5℃～+5℃に調整することにより、良好な製膜が可能である。

[0037] また、上記の乾式製膜において、良好な膜表面開孔率を発現させるためには、適正な蒸気圧を持つ溶媒と非溶剤を組み合わせる必要がある。溶媒としては、テトラヒドロフランもしくはその混合溶媒が選択することができる。非溶剤としては、イソプロパノールやブタノール、およびそれらの混合溶媒を選択することができ、好ましくは、イソプロパノールと1-ブタノールの2種類の混合溶媒を使用できる。本発明者が鋭意検討した結果、両者

の混合溶媒とすることで、良好な膜表面開孔率と、透水性およびバブルポイントを両立して発現可能であることを見出した。本発明では、上記２種類の非溶剤を使用することで本発明の目標とする性能を発揮することができる。非溶剤中への１－ブタノールの混合重量は、全非溶剤量（イソプロパノールと１－ブタノールの総重量）に対し、２０～８０％が好ましく、さらに好ましくは２２～７０％、最も好ましくは２５～６０％である。

[0038] 本発明では、このようにして作製した高分子多孔質膜は、その被処理液と接触する表面の５０００倍電子顕微鏡観察において、表面の平均細孔径が０．２～１μm、好ましくは０．３～０．９μm、より好ましくは０．４～０．８μmであり、表面開孔率が２５～４５％、好ましくは２８～４５％であり、表面の１平方μm内に存在する細孔数が０．５～５個、好ましくは０．７～３個、さらに好ましくは０．８～２個である。上記の表面の平均細孔径は、分画性能と透水性を考慮したものであり、表面開孔率は、長期の使用による強度と濾過効率を考慮したものであり、細孔数は、細孔径と開孔率により規定されるものである。

[0039] 本発明の高分子多孔質膜は、その膜断面の５０００倍電子顕微鏡観察において、被処理液と接触する表面から内層部まで漸次的に疎な構造となり、膜を構成する高分子材料がネットワーク上の３次元の編み目を構成して、膜基材の不織布に適度に絡みついていることが好ましい。このとき、ネットワークの密度が高すぎると、透水性能を阻害し、また、低すぎると、長期の使用で膜成分が基材から脱離し、膜としての機能を果たせなくなるおそれがある。この性質を表すのが膜の被処理液と接触する表面近傍に対する内層部のポリマーネットワークの空隙率である。該空隙率は１～３倍、好ましくは１～２倍である。図１に、本発明によって得られた膜の断面構造の例を示したが、膜表面近傍から内層部にかけて漸次的に疎な構造をとり、膜基材と絡まりながら良好なネットワークを構成していることが確認できる。膜表面部分で分画能を持たせ、表面を通過した水の透過を内層部で阻害せず、効果的にろ過を行える膜構造である。

[0040] 膜の初期性能は純水フラックスとバブルポイントによって評価される。純水フラックスは、単位時間単位面積あたりに純水を通過させることができる水の体積であり、バブルポイントは、膜の最大孔径を示す指標であり、分画性能を表す。純水フラックス（単位： $\text{mL} / \text{cm}^2 / \text{min} / \text{bar}$ ）は20～50、好ましくは25～45である。純水フラックスが小さすぎると、実用に供したときに必要な出水量を確保するために、膜の枚数を増やしたり、ポンプによる圧力を高めたりする必要がある、経済的・エネルギー的に問題が大きい。一方、大きすぎると、膜の細孔径を大きくする必要があり、分画性能が悪くなり、膜として十分な機能を果たせなくなる可能性がある。バブルポイントは0.08～0.3、好ましくは0.09～0.25、さらに好ましくは0.1～0.2である。バブルポイントが小さすぎると、分画性能が未達（細孔径が大きくなりすぎる）で、汚泥成分がろ過水に混じる可能性があり、大きすぎると、十分な透水量が確保できない可能性が高くなるため、濾過の効率が悪くなるおそれがある。

[0041] 本発明の多孔質膜は、60℃のお湯に4週間浸漬させ、乾燥させた後に測定される純水フラックスの保持率が、80%以上であることが好ましい。耐ファウリング性を持続させるためには、膜に付与した親水性が長期間の使用によっても脱落しないことが望ましく、鋭意検討の結果、60℃のお湯に浸漬させたのち乾燥させると、親水性が脱落した膜は透水性の発現が不十分であるのに対し、親水性を持続可能な膜は十分な透水性を発現でき、望ましい膜特性の確認が可能であることが分かった。純水フラックスの保持率は、より好ましくは85%以上、さらに好ましくは90%以上である。

[0042] 本発明の高分子多孔質膜は、膜の厚みが80～150 μm であることが好ましい。膜は、膜基材である不織布によって形状を保持されているため、膜基材とほぼ同一の厚みとなる。厚みが厚すぎると通水時の抵抗が高まるため透水性を低下させるおそれがあるし、薄すぎると膜強度が不十分となる可能性がある。

[0043] 膜の強伸度特性もまた、基本的には膜基材である不織布によって支配され

ている。降伏強度が低いと、膜に力が加わった際にすぐに塑性変形に至り元に戻らないため、高いほうが好ましい。本発明の膜の降伏強度は、縦方向・横方向ともに、幅 15 mm あたり 15 ～ 52 N が好ましく、18 ～ 45 N がより好ましい。また、降伏伸度が大きいと、膜の伸びが大きくなるため、膜のネットワーク構造を破損するリスクが高くなるし、水圧やろ過の際の圧力で変形した状態となり、十分な透水量が得られなくなるおそれがある。また、全く伸びないと、膜に衝撃が加わった際に吸収できずに破損してしまう可能性がある。したがって、本発明の膜の降伏伸度は、1 ～ 5 % が好ましく、1 ～ 3 % がさらに好ましい。なお、得られたシートの長手方向を縦方向とする。

実施例

[0044] 本発明の高分子多孔質膜の優れた効果を以下の実施例によって示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中で測定した特性値の評価方法を以下に記載した。

[0045] (1) 純水フラックス

作製した多孔質膜を $\phi 90$ mm の円形にカットし、ろ過用ホルダー（東洋濾紙株式会社製 UHP-90K の攪拌器を省いたもの）にセットした後、水圧 0.5 bar をかけてホルダー出口より 1 分間に採取される透水量より、下記式から純水フラックスを求めた。なお、ろ過に使用する水は 25 °C の RO 水とし、水圧をかけてから 30 秒経過後を採取開始時間とした。また、膜面からの水面高さは、3 cm $\pm$ 1 cm となるように調整した。

(純水フラックス [mL / cm² / min / bar])

$$= (Q \text{ [mL / min]}) / (A \text{ [cm}^2\text{]}) / (P \text{ [bar]})$$

(Q : 1 分間の透水量、A : 有効膜面積 = 48 cm²、P : 水圧 = 0.5 bar)

[0046] (2) 純水フラックスの保持率

作製した膜を 60 °C のお湯に 4 週間浸漬させた後、1 晩風乾させた。その

後、上記（１）の方法に従い、純水フラックスを測定し、お湯に浸漬する前のフラックスで除して純水フラックスの保持率を算出した（百分率にて表記）。なお、風乾時の温湿度は、温度 20～30℃、湿度 40～70%の範囲にあった。

[0047] （３）バブルポイント

作製した膜を、（１）で用いたホルダーにセットし、膜面から高さ 5 cm となるように RO 水を入れ、ホルダー内の圧抜き弁を開けた状態で、ホルダー出口（膜下面）より窒素圧をかけていき、膜面より水中に気泡が連続して出てきた圧力をバブルポイント [MPa] とした。なお、膜上面に気泡の観察を妨げずに膜をサポートできる部材をセットし、膜が下面からの圧力に対してホルダーから外れないよう工夫した。また、窒素圧の上昇速度は、1 分につき、0.02 MPa とした。

[0048] （４）膜の表面開孔率

作製した膜表面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真より、以下の手順により表面開孔率を算出した。膜表面の 5000 倍 SEM 写真を準備し、画像加工ソフトにより、膜表面孔部分を黒く、膜高分子部分を白く、2 値化処理を行った。なお、膜孔より奥に見える高分子部分については、適宜黒く塗り潰した。その後、画像解析ソフト（Image-J）を用いて、膜の表面開孔率を算出した。なお、ノイズ除去のため、計測サイズの最小値は、10 とした。「Area Fraction [%]」が膜の表面開孔率に相当する。

[0049] （５）膜表面の平均細孔径

（４）と同様、画像解析ソフト（Image-J）を用いて、膜表面の平均細孔径を算出した。画像解析ソフトにより算出される「Average Size [pixel²]」と、解析に用いた SEM 画像の縮尺情報 [pixel/μm] から、膜孔の平均細孔面積 [μm²] を求め、細孔を円形と仮定して、平均細孔径（直径）[μm] を算出した。

[0050] （６）膜表面の細孔数

（４）と同様、画像解析ソフト（Image-J）を用いて、膜表面の細孔

数を算出した。画像解析ソフトにより算出される「count [個]」と、解析に用いたSEM画像の全視野面積 [pixel^2] および縮尺情報 [$\text{pixel}/\mu\text{m}$] から、細孔数 [$\text{個}/\mu\text{m}^2$] を算出した。

[0051] (7) 膜の表面から内層部までの構造観察

作製した膜の断面を、走査型電子顕微鏡 (SEM) によって、5000倍にて膜表面部分から順に膜裏面部分に達するまで撮影し、膜断面全体の構造を確認した。

[0052] (8) 膜断面のポリマーネットワークの空隙率

SEMにて撮影した膜の断面写真から、画像解析ソフト (WinROOF 体験版) を用いて、膜のポリマーネットワークの空隙率を算出した。なお、算出の際は、膜基材部分を算出範囲に含めないよう、算出範囲を選択した。被処理液と接触する表面近傍部 (膜表面から $0.5\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ の厚み部分とする) と内層部 (膜中央部分) についてそれぞれ算出し、表面近傍部に対する内層部のポリマーネットワークの空隙率の比率を求めた (百分率で表記)。

[0053] (9) 膜の全厚み

膜の全厚みについては、厚み計を用いて任意の5点を計測し、その平均値とした。

[0054] (10) 膜の降伏強度及び降伏伸度

膜の降伏強度および降伏伸度は、次の手順によって算出した。作製した膜を幅 15mm (長さ約 60mm) の帯状にカットし、チャック間距離が 40mm となるよう、テンシロン引張り測定器にセットした。ロードセル条件を $100\text{kgf} \cdot \text{レンジ} 10\%$ とし、 $20\text{mm}/\text{min}$ の引張り速度にて引張り試験を実施し、応力-歪み曲線を得た。得られた曲線から、弾性変形部分と塑性変形部分の接線を直線にて描き、両者の交点を降伏点として、その点にあたる強度と降伏伸度を求めた。膜の縦方向・横方向それぞれについて、5枚の試料を測定し、その平均値を降伏強度 [$\text{N}/15\text{mm}$] および降伏伸度 [%] とした。

[0055] (11) 膜基材の厚み

膜基材の厚みは、膜に用いる基材から、厚み計を用いて任意の5点を計測し、その平均値とした。なお、製膜後の膜から膜成分のみを溶解させる溶媒に浸漬し、膜成分を除去して膜基材を露出させてから測定する方法でも実施した。

[0056] (12) 膜基材の繊維径

膜基材の繊維径は、基材をSEMにて撮影し、撮影された基材繊維と縮尺情報より算出した。繊維10本について算出し、その平均値を膜基材の繊維径 $[\mu\text{m}]$ とした。

[0057] (13) 単位厚みあたりの膜基材の目付

膜基材の目付は、10cm角に切り取った基材の重量を電子天秤にて秤量し、その結果から 1m^2 あたりの重量を算出し、基材の目付を得たのち、膜基材の厚みで除して、厚み $1\mu\text{m}$ あたりの目付を求めた $[\text{g}/\text{m}^2/\mu\text{m}]$ 。

[0058] (14) 膜基材の降伏強度及び降伏伸度

膜基材の降伏強度および降伏伸度は、テンシロン引張り測定器を用いて測定した。膜の代わりに膜基材を用いる以外は、(11)と同様にして算出した。

[0059] (15) 実液テスト（ファウリングの程度）

実際の汚泥液を用いて、膜のファウリング特性を調べた。装置は、宮本製作所製の浸漬型膜分離活性汚泥法テスト装置（Model IMF-5）を用いた。装置槽内のMLSS濃度を10,000mg/L程度になるよう活性汚泥液を調整し、作製した膜を両面に貼り付けた膜カートリッジをセットした。膜面積 1m^2 あたり、 $0.6\text{m}^3/\text{日}$ のろ過速度にてチューブポンプによる吸引ろ過運転を行った。ろ過運転中は、運転停止時間を設けず連続運転とし、膜カートリッジ下部より、連続して曝気を行った。この状態で2週間運転を続け、膜間差圧の上昇をモニターすることでファウリングの程度を判定した。2週間での差圧上昇が25kPaを超えるかどうかを目安とした。

[0060] （実施例1～4及び比較例1～4）

まず膜基材を所定の大きさに切った後、しわが入らないように注意しながら製膜用の枠に固定した。次に、膜を形成する高分子と溶剤と非溶剤からなる溶液（製膜原液）の中に、膜基材を静かに浸漬し、1分間放置した。その後、製膜原液を含浸させた基材をゆっくりと引き上げた後、所定の温度・湿度に調整した乾燥ゾーン（恒温恒湿箱の中）で10分間放置し、膜を形成させた。さらに、このようにして作製した膜にヒドロキシプロピルセルロース（HPC）コートを実施した。

[0061]（実施例5，6）

巻出し用フリーロールに基材ロールをセットし、製膜原液を入れた含浸浴を経て、乾燥ゾーンを通過し、巻取り機で巻き取るような連続製膜装置を用いて製膜を行った。膜基材が含浸浴を通過するのにかかる時間を1分となるよう調整し、ゆっくりと巻き取った。この際も乾燥ゾーンは所定の温度・湿度に調整した。このようにして作製した膜に、HPCコート処理を実施した。

[0062] HPCコートは、次の要領で行った。まずエタノール：RO水＝60／40（重量比）の混合溶液に、HPCを0.6重量％となるように溶解させてHPC溶液を調製し、上記で作製した膜をHPC溶液中へ（気泡が入らないよう端部から）ゆっくり浸漬させた。室温下で30分間静置させたのち膜を取り出し、余剰の付着液を除去、軽く水洗した。その後、60℃のRO水にゆっくり浸漬させ、30分間静置した。膜を取り出し、風乾させて処理を完了した。なお、風乾時の温湿度は、温度20～30℃、湿度40～70％の範囲にあった。

[0063]（比較例5）

実施例2と同じ組成の高分子と溶剤と非溶剤からなる溶液を作った後、溶解させた高分子濃度に対して10重量％になるようにショ糖脂肪酸エステル（第一工業薬品製 DKエステルSS）を添加して、均一な溶液になるまで攪拌した。この液に基材を浸漬して膜を作製した。HPCコートをしないこと以外は、膜の作成方法は実施例2と同じである。

[0064] 実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 5 の膜基材、製造方法及び評価結果の詳細をそれぞれ表 1 ～ 3 に示す。

[0065] [表1]

	厚み	厚み1 μm あたりの目付	繊維径	縦方向		横方向	
				降伏強度	降伏伸度	降伏強度	降伏伸度
[単位]	[μm]	[$\text{g}/\text{m}^2/\mu\text{m}$]	[μm]	[N/15mm]	[%]	[N/15mm]	[%]
実施例1	104	0.59	6.5	40.2	2.6	21.5	2.1
実施例2	105	0.61	6.2	33.4	2.4	20.3	2.1
実施例3	107	0.5	6.4	28.9	2.3	17.6	1.8
実施例4	111	0.63	8.1	45	2.7	22.8	2.2
実施例5	110	0.55	7.6	36.5	2.5	22.2	2.1
実施例6	104	0.63	5.9	26.6	2.3	16.9	1.7
比較例1	108	0.58	6.9	29.5	2.4	19.5	1.8
比較例2	110	0.58	6.6	34.5	2.4	22.2	2
比較例3	39	0.38	7.1	4.2	1.1	3.2	0.9
比較例4	167	0.87	14.1	53.6	2.5	40.1	2.4
比較例5	103	0.62	5.8	28.5	2.3	18.2	1.9

[0066]

[表2]

	膜素材 (高分子)	高分子 濃度 [wt%]	溶媒	非溶剤		非溶剤2 混合比 (2/(1+2)) [wt%]	溶媒/非溶剤 比率 [-]	乾燥ノーン 温度 [°C]	乾燥ノーン 相対湿度 [%]
				非溶剤1	非溶剤2				
[単位]	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例1	塩素化ポリ 塩化ビニル	10	テトラ ヒドロフラン	イソ プロパノール	1-ブタノール	60	2.5	20	75
実施例2	塩素化ポリ 塩化ビニル	8	テトラ ヒドロフラン	イソ プロパノール	1-ブタノール	35	2.3	20	75
実施例3	塩素化ポリ 塩化ビニル	8	テトラ ヒドロフラン	イソ プロパノール	1-ブタノール	25	2.3	20	75
実施例4	ポリ 塩化ビニル	12	テトラ ヒドロフラン	イソ プロパノール	1-ブタノール	35	2.6	20	85
実施例5	塩素化ポリ 塩化ビニル	7.5	テトラ ヒドロフラン	イソ プロパノール	1-ブタノール	35	2.3	20	60
実施例6	塩素化ポリ 塩化ビニル	8	テトラ ヒドロフラン	イソ プロパノール	1-ブタノール	35	2.3	25	85
比較例1	塩素化ポリ 塩化ビニル	8	テトラ ヒドロフラン	イソ プロパノール	—	—	2.3	20	75
比較例2	塩素化ポリ 塩化ビニル	8	テトラ ヒドロフラン	—	1-ブタノール	—	2.3	20	75
比較例3	塩素化ポリ 塩化ビニル	8	テトラ ヒドロフラン	イソ プロパノール	1-ブタノール	35	2.3	20	75
比較例4	塩素化ポリ 塩化ビニル	8	テトラ ヒドロフラン	イソ プロパノール	1-ブタノール	35	2.3	20	75
比較例5	塩素化ポリ 塩化ビニル	8	テトラ ヒドロフラン	イソ プロパノール	1-ブタノール	35	2.3	20	75

[0067]

[表3]

	純水フラックス [mL/cm ² /min/bar]	バブル ポイント [MPa]	お湯沸騰後 のフラックス 保持率 [%]	膜表面 開孔率 [%]	膜表面 平均孔径 [μm]	膜表面 細孔数 [個/μm ²]	内層/表層 密度比 [-]	膜厚み [μm]	縦方向		横方向		実液テスト 差圧上昇 [kPa]
									降伏強度 [N/15mm]	降伏伸度 [%]	降伏強度 [N/15mm]	降伏伸度 [%]	
[単位]													
実施例1	27	0.13	95	31	0.43	1.88	1.25	110	43.5	2.7	22.6	2.1	15
実施例2	47	0.1	100	42	0.59	1.08	1.17	110	35.5	2.4	21.2	2.1	7
実施例3	45	0.12	96	34	0.64	0.97	1.02	112	30.1	2.3	18.8	1.8	9
実施例4	25	0.2	91	23	0.59	1.12	1.23	115	50.2	3.1	24	2.3	18
実施例5	32	0.15	100	32	0.62	0.875	1.52	114	37.9	2.6	23.4	2.1	17
実施例6	25	0.18	95	30	0.62	0.912	1.78	108	29.5	2.3	18.8	1.7	21
比較例1	42	0.11	96	19	0.66	0.46	1.01	111	31	2.3	21.2	2	46
比較例2	16	0.04	100	42	0.42	2.12	1.3	115	34.3	2.4	23.6	2	26 (汚泥層)
比較例3	52	0.07	100	35	0.6	1.11	1.2	45	7.9	1.8	4.5	0.9	14 (膜破)
比較例4	6	0.23	94	33	0.59	1.1	1.17	171	56.3	2.5	42.3	2.3	31
比較例5	45	0.1	45	41	0.6	1.12	1.18	106	30.5	2.3	18.5	1.9	40

[0068] 表2の結果から明らかなように、実施例1～6は、優れた強伸度特性（高い降伏強度と小さい降伏伸度）を持ちながら、高い透水性能と良好なバブルポイントを持つ膜が得られている。また、膜構造面では、高い膜表面開孔率と細孔数、適度に疎な中間層構造を実現できており、これらの膜構造と、膜へのHPCコート処理の相乗効果によって、実汚泥液のろ過テストで優れた

結果（差圧上昇が小さい）が得られている。一方、比較例 1 は、膜表面開孔率が低いため、実汚泥液でファウリングしやすい問題があり、比較例 2 は、バブルポイントが低値であり、分離能が十分とは言えず、初期に汚泥の漏れが観察された。また、比較例 3 は、強度が不十分で吸引ろ過中に膜の変形が見られ、使用における破損や性能低下のリスクが高く、比較例 4 は、厚みが大きすぎるために透水性が低下し、ろ過効率の悪化が見込まれる。比較例 5 は、親水化処方異なるために、お湯浸漬後の純水フラックス保持率が低く、親水化剤の脱落が疑われ、実汚泥液でファウリングしやすい結果となっている。

産業上の利用可能性

[0069] 本発明の高分子多孔質膜は、長期の使用に耐えうる十分な強度を有しながら、透水性、耐ファウリング性などの膜性能が優れるので、排水処理に極めて好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 活性汚泥中に浸漬し、活性汚泥液中よりろ液を得るための平膜の高分子多孔質膜であって、下記A)～E)の条件を満足することを特徴とする高分子多孔質膜。
- A) 純水フラックスが、 $20 \sim 50 \text{ mL} / \text{cm}^2 / \text{min} / \text{bar}$ である；
- B) 純水中のバブルポイントが、 $0.08 \sim 0.3 \text{ MPa}$ である；
- C) 高分子多孔質膜が、ポリ塩化ビニルおよび／または塩素化ポリ塩化ビニルからなる；
- D) 高分子多孔質膜の膜断面の5000倍電子顕微鏡観察において、被処理液と接触する表面から内層部まで漸次的に疎な構造となり、被処理液と接触する表面近傍部に対する内層部のポリマーネットワークの空隙率が1～3倍である。
- [請求項2] E) 高分子多孔質膜の被処理液と接触する表面の5000倍電子顕微鏡観察において、膜表面開孔率が25～45％であり、平均細孔径が $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であり、1平方 μm 内に存在する細孔数が0.5～5個であることを特徴とする請求項1に記載の高分子多孔質膜。
- [請求項3] 下記F)～H)の条件を満足することを特徴とする請求項1または2に記載の高分子多孔質膜。
- F) 60°C のお湯に4週間浸漬させ、乾燥させた後に測定される純水フラックスの保持率が、80％以上である；
- G) 膜の厚みが、 $80 \sim 150 \mu\text{m}$ である；
- H) 縦方向・横方向ともに、幅15mmあたりの降伏強度が $17 \sim 52 \text{ N}$ であり、かつ降伏伸度が1～5％である。
- [請求項4] 高分子多孔質膜が、網目状ネットワーク構造を形成する高分子材料からなる膜素材と、これを支持する不織布からなる膜基材よりなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高分子多孔質膜。
- [請求項5] 膜基材が、下記I)～K)の条件を満足することを特徴とする請求

項4に記載の高分子多孔質膜。

I) 繊維径が $5 \sim 12 \mu\text{m}$ である；

J) 厚みが $80 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、厚み $1 \mu\text{m}$ あたりの目付が $0.4 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ である；

K) 縦方向・横方向ともに、幅 15 mm あたりの降伏強度が $15 \sim 50 \text{ N}$ であり、かつ降伏伸度が $5 \sim 25 \%$ である。

[請求項6] 高分子多孔質膜の表面がヒドロキシプロピルセルロースで親水化処理されていることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の高分子多孔質膜。

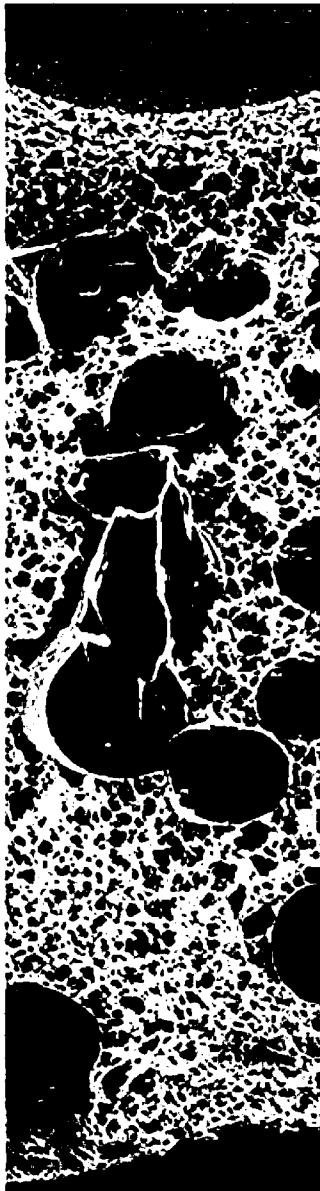
[請求項7] 高分子材料、溶剤、及び非溶剤を含む高分子溶液に不織布からなる膜基材を含浸し、乾燥する工程を含む、請求項1～6のいずれかに記載の高分子多孔質膜の製造方法であって、高分子材料がポリ塩化ビニルおよび／または塩素化ポリ塩化ビニルであること、及び非溶剤がイソプロパノールとブタノールを含み、前記非溶剤中のイソプロパノール／ブタノールの重量百分率が $20 \sim 80 \%$ であることを特徴とする製造方法。

[請求項8] 高分子溶液中の高分子濃度が $5 \sim 20$ 重量％であり、溶剤／非溶剤の重量割合が $1 \sim 3$ であることを特徴とする請求項7に記載の製造方法。

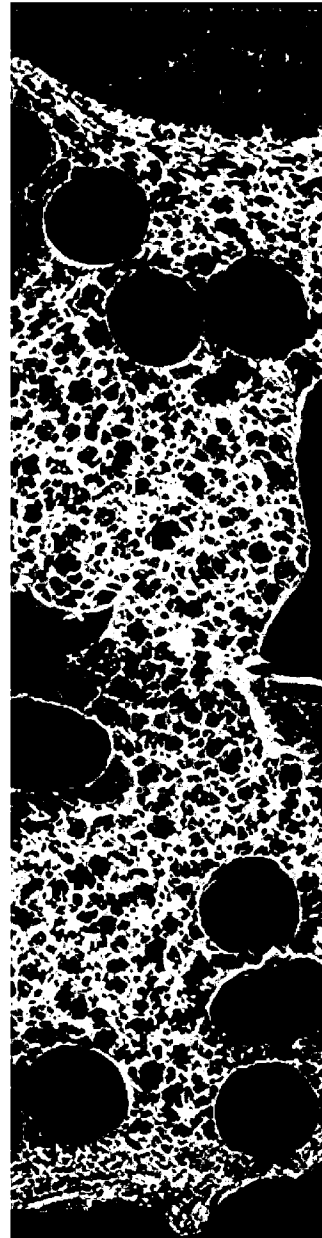
[請求項9] 乾燥時の温度が $10 \sim 40^\circ\text{C}$ であり、相対湿度が $50 \sim 90 \%$ であることを特徴とする請求項7または8に記載の製造方法。

[図1]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/070161

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D71/30(2006.01)i, B01D69/06(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/22(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, D06M15/248(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)

B01D71/30, B01D69/06, B01D69/12, B01D71/22, C02F1/44, D06M15/248

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 Y	JP 2003-144869 A (Toray Industries, Inc.), 20 May 2003 (20.05.2003), claims 1, 2, 5; paragraphs [0011] to [0015], [0036]; example 1 (Family: none)	1-5 6-9
Y	JP 2003-251152 A (Toyo Roshi Kaisha, Ltd.), 09 September 2003 (09.09.2003), paragraph [0014]; examples (Family: none)	6
Y	JP 9-75694 A (Kaneka Corp.), 25 March 1997 (25.03.1997), claims 1, 5 (Family: none)	6

☒ 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
07 November, 2012 (07.11.12)

Date of mailing of the international search report
20 November, 2012 (20.11.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/070161

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 2005-330349 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 02 December 2005 (02.12.2005), claim 1; paragraph [0022] (Family: none)	7-9
Y	JP 3-174451 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 29 July 1991 (29.07.1991), page 6, upper right column, line 9 to lower left column, line 1 & US 5041329 A & EP 431469 A2 & KR 10-1993-0007849 B	7-9
A	JP 2002-292254 A (Yuasa Corp.), 08 October 2002 (08.10.2002), paragraphs [0088] to [0110] & US 2003/0178369 A1 & EP 1338328 A1 & WO 2002/013954 A1 & CN 1501833 A	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/070161

Claim 1 involves all porous polymer membranes which comprise a polyvinyl chloride and/or a chlorinated polyvinyl chloride and which have the desired properties that are pure-water flux, bubble point, and porosity ratio. However, the modes disclosed in the meaning of PCT Article 5 are limited to the porous polymer membranes described in examples 1-6 of the description, which were obtained using the organic non-solvent described in claim 7 and which include the membrane-supporting nonwoven-fabric base described in claim 5 and have the configuration described in claim 2 or 3. Claim 1 hence lacks a support in the meaning of PCT Article 6.

Therefore, this search has been carried out within the supported range.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01D71/30(2006.01)i, B01D69/06(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/22(2006.01)i,
C02F1/44(2006.01)i, D06M15/248(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. B01D71/30, B01D69/06, B01D69/12, B01D71/22, C02F1/44, D06M15/248

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 Y	JP 2003-144869 A (東レ株式会社) 2003.05.20, 請求項 1, 2, 5、 【0011】～【0015】、【0036】、実施例 1 (ファミリーなし)	1-5 6-9
Y	JP 2003-251152 A (東洋濾紙株式会社) 2003.09.09, 【0014】、 実施例 (ファミリーなし)	6
Y	JP 9-75694 A (鐘淵化学工業株式会社) 1997.03.25, 請求項 1, 5 (ファミリーなし)	6

☒ 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

0 7 . 1 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 0 . 1 1 . 2 0 1 2

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)

馳平 裕美

4 Q

3 2 3 3

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

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 2005-330349 A (日立化成工業株式会社) 2005. 12. 02, 請求項 1、 【0022】 (ファミリーなし)	7-9
Y	JP 3-174451 A (三井石油化学工業株式会社) 1991. 07. 29, 第 6 頁右 上欄第 9 行～左下欄第 1 行 & US 5041329 A & EP 431469 A2 & KR 10-1993-0007849 B	7-9
A	JP 2002-292254 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2002. 10. 08, 【0088】～【0110】 & US 2003/0178369 A1 & EP 1338328 A1 & WO 2002/013954 A1 & CN 1501833 A	1-9

請求項1は、純水フラックス、バブルポイント、空隙率比という所望の特性を有するあらゆるポリ塩化ビニルおよび／または塩素化ポリ塩化ビニルからなる高分子多孔質膜を包含するものであるが、PCT 第5条の意味において開示されているのは、明細書の実施例1－6に記載された請求項7に記載の有機非溶剤を用い、請求項5に記載の不織布膜基材を備えた請求項2，3に記載の構成を有する高分子多孔質膜のみであり、PCT 第6条の意味での裏付けを欠いている。

したがって、調査は上記裏付けられた範囲内で行った。