

(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
2018年8月23日(23.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/150608 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 69/02 (2006.01) *B01D 71/06* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)

〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町
1-1 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/028721

(22) 国際出願日: 2017年8月8日(08.08.2017)

(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 2017-028152 2017年2月17日(17.02.2017) 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10番1号 Tokyo (JP). 国立大学法人神戸大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOBE UNIVERSITY) [JP/JP];

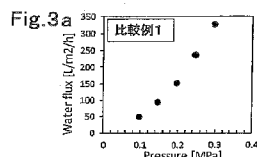
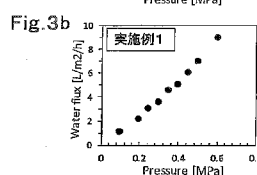
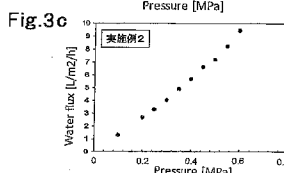
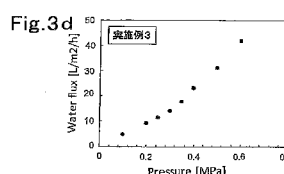
(72) 発明者: 川勝 孝博(KAWAKATSU, Takahiro); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 松山 秀人(MATSUYAMA, Hideto); 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1 国立大学法人神戸大学内 Hyogo (JP). 佐伯 大輔(SAEKI, Daisuke); 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1 国立大学法人神戸大学内 Hyogo (JP). 宮下 若菜(MIYASHITA, Wakana); 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1 国立大学法人神戸大学内 Hyogo (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10号日伸ビル9階 Tokyo (JP).

(54) Title: PERMSELECTIVE MEMBRANE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND WATER TREATMENT METHOD

(54) 発明の名称: 選択性透過膜、その製造方法及び水処理方法

[図3]



(57) Abstract: This permselective membrane has a permselective support membrane and a lipid membrane which is formed on the surface of the support membrane and which includes a channel material, the permselective membrane being characterized in that said support membrane has a desalination capacity of 1-20% and a permeation flux of at least 20 L/(m²·h) under a pressure of 0.1 MPa.

[続葉有]



WO 2018/150608 A1

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 選択的透過性を有した支持膜と、該支持膜の表面に形成された、チャネル物質を含有する脂質膜とを有する選択性透過膜において、該支持膜が圧力0.1 MPaにおいて20 L/(m²・h)以上の透過流束と1%~20%の脱塩性能を有することを特徴とする選択性透過膜。

明 細 書

発明の名称： 選択性透過膜、その製造方法及び水処理方法

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に係り、特に脂質膜よりなる被覆層を有する選択性透過膜に関する。本発明は、この選択性透過膜の製造方法と、この選択性透過膜を用いた水処理方法に関する。

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。しかし、RO膜処理は、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膜では、スキン層のひだ構造を制御し、表面積を大きくする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。洗浄の際にRO膜が劣化することで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、リン脂質の親水基であるホスフォコリン基を有するポリマーで被覆する方法が知られている。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（特許文献1）。

[0005] 近年、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ネル物質として注目されている。このタンパク質を組み込んだリン脂質膜は、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] 水チャネル物質を組み込んだ脂質膜を有する選択性透過膜の製造方法として、以下の方法がある（特許文献2）。

1) 水チャネル物質を組み込んだ脂質二分子膜を多孔質支持体でサンドイッチする方法。

2) 多孔質支持体の孔内部に脂質二分子膜を組み込む方法。

3) 疎水性膜周囲に脂質二分子膜を形成する方法。

[0007] 脂質二分子膜を多孔質支持体でサンドイッチする方法では、以下の問題がある。

脂質膜の耐圧性は向上するが、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膜で被覆し、このリン脂質膜を露出させた状態で分離層として機能させたRO膜は、リン脂質膜の耐圧性が課題となる。

[0009] 特許文献3には、カチオン性のリン脂質を用いてナノろ過(NF)膜に強固に担持させることが記載されている。

[0010] 特許文献3では支持膜がNF膜であり、緻密であるため、耐圧性は向上するが、NF膜自体の透水性が低いことにより、得られる膜の透過流束が低くなる。特許文献3で使用されているNF膜の純水透過流束は、圧力0.1 MPaの時、 $11 \text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であり、脱塩率は50%~55%である。実施例で得られている、NF膜にチャネル物質を含むリン脂質膜を担持した選択性透過膜の純水透過流束は、圧力0.1 MPaの時、 $0.8 \text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ と、 $1 \text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以下である。

[0011] 特許文献1：特許第6022827号

特許文献2：特開2012-192408号

特許文献3：特許第6028533号

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

発明の概要

- [0012] 本発明は、透水性に優れた選択性透過膜と、この選択性透過膜の製造方法と、この選択性透過膜を用いた水処理方法を提供することを目的とする。
- [0013] 本発明の選択性透過膜は、選択的透過性を有した支持膜と、該支持膜の表面に形成された、チャネル物質を含有する脂質膜とを有する選択性透過膜において、該支持膜が圧力0.1 MPaにおいて20 L / (m² · h) 以上の透過流束と1%～20%の脱塩性能を有することを特徴とするものである。
- [0014] 本発明の一態様では、前記支持膜が多孔質体と、該多孔質体を被覆する荷電性高分子層とを有する。
- [0015] 本発明の一態様では、前記荷電性高分子層は、交互に形成されたカチオン性高分子層とアニオン性高分子層とを有する。
- [0016] 本発明の一態様では、前記多孔質体がMF膜又はUF膜である。
- [0017] 本発明の一態様では、前記チャネル物質が、グラミシジン、アムモテリシンB、及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれた少なくとも1つである。
- [0018] 本発明の選択性透過膜の製造方法は、前記支持膜上に前記脂質膜を形成する工程と、余分な脂質を酸又はアルカリで除去する工程とを有する。
- [0019] 本発明の水処理方法は、本発明の選択性透過膜を用いることを特徴とする。

発明の効果

- [0020] 本発明では、支持膜として、圧力0.1 MPaにおいて20 L / (m² · h) 以上の透過流束と1%～20%の脱塩性能を有するものを用いており、選択性透過膜が透水性に優れたものとなる。即ち、この支持膜を用いることで、透過流束が支持膜の透過流束に依存することなく、また、脂質膜を保持することが可能となり、高い透過流束と耐圧性を有する選択性透過膜が得られる。

図面の簡単な説明

- [0021] [図1]実験設備の模式的説明図である。
- [図2]実験設備の模式的説明図である。
- [図3]実施例及び比較例の結果を示すグラフである。

[図4]実施例及び比較例の結果を示すグラフである。

[図5]実施例の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明の選択性透過膜は、選択的透過性を有した支持膜と、該支持膜の表面に形成された、チャネル物質を含有する脂質膜とを有する。この支持膜は、圧力0.1 MPaにおいて20 L / (m² · h) 以上の透過流束と1%～20%の脱塩性能を有する。

[0023] 特許文献3と同じ条件で、支持膜としてMF膜やUF膜を使用すると、チャネル物質を含むリン脂質膜を担持した時の耐圧性は、0.1 MPa以下となる。

[0024] 本発明では、支持膜として、圧力0.1 MPaの時に20 L / (m² · h) 以上、好ましくは20～200 L / (m² · h)、特に好ましくは20～100 L / (m² · h) の純水透過流束と、脱塩率1～20%を有する支持膜を用いる。この支持膜は、NF膜とUF膜との中間の特性を有する。かかる支持膜を用いることにより、選択性透過膜の透過流束を高く維持しつつ、耐圧性を向上させることができる。

[0025] [支持膜]

支持膜としては、多孔質体の表面に交互積層 (LBL) 法によりカチオン性高分子とアニオン性高分子とを交互に被覆させたものを用いてもよい。LBL法は、カチオン性高分子とアニオン性高分子を高分子間の静電相互作用を用いて交互に吸着、積層することで、層の厚さをnmレベルで制御可能な手法である。LBL法によれば、透過流束と耐圧性を変化させることができる。

[0026] 多孔質体は、特に限定されるものではない。多孔質体としては、例えばセルロース混合エステル膜、酢酸セルロース膜、ポリエーテルスルホン膜、ポリフッ化ビニリデン膜などの高分子膜や、シリカ膜、ゼオライト膜、アルミナ膜などの無機膜など、水処理やガス分離に広く用いられる多孔膜を用いることができる。多孔質体としては、MF膜又はUF膜が好適である。

[0027] LBL法では、好ましくは、多孔質体表面にカチオン性高分子を塗布し、洗浄する。この状態を0.5層膜とする。カチオン性高分子は、特に限定されない。カチオン性高分子としては、例えば4級アンモニウム基を有するポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド（PDADMAC）、アミノ基を有するポリビニルアミジン、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリリジン、キトサンなどを用いることができる。

[0028] 次に、アニオン性高分子を塗布し、洗浄する。この状態を1.0層膜とする。アニオン性高分子は、特に限定されない。アニオン性高分子としては、例えばスルホン酸基を有するポリスチレンスルホン酸ナトリウム（PSS）、ポリビニルスルホン酸ナトリウム、カルボン酸基を有するポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウムなどを用いることができる。

[0029] 更に、カチオン性高分子を塗布し、洗浄することで、最表面がカチオン性の1.5層膜を得る。これらの操作により、多孔質体上にカチオン性高分子層とアニオン性高分子層との交互被覆層を形成した支持膜が製造される。カチオン性高分子層とアニオン性高分子層との合計の層数は1～5特に2～4程度が好ましい。

[0030] [脂質膜]

支持膜上に形成する脂質膜としては、リン脂質二分子膜が好ましい。支持膜表面にリン脂質二分子膜を形成する方法としては、ラングミュアーブロッジェット法、リポソーム融合法が挙げられる。リポソーム融合法では、上記のようにして得られた支持膜を、膜表面と反対の電荷を有する脂質を含むリポソームの分散液に浸漬させることで、静電的相互作用により支持膜上にリン脂質二分子膜を形成する。

[0031] リポソームの調製方法としては静置水和法、超音波法、エクストルージョン法など、一般的な手法を用いることができる。均一に製膜する観点から、単一膜のリポソームを用いることが好ましく、単一膜のリポソームの調製が容易なエクストルージョン法を用いることが好ましい。

[0032] リポソームを構成するリン脂質は、特に限定されない。リポソームを構成するリン脂質は、上記のようにして得られた支持膜の表面電位がカチオン性の場合にはアニオン性脂質を、アニオン性の場合にはカチオン性脂質を含むことが好ましい。リポソームを構成するリン脂質は、リポソームの安定性、及び製膜性の観点から、10～90mol%の範囲で中性脂質を含むことが好ましい。

[0033] アニオン性脂質は、特に限定されない。アニオン性脂質としては、1-パルミトイル-2-オレオイルホスファチジルグリセロール、1,2-ジオレオイルホスファチジルグリセロール、1,2-ジパルミトイルホスファチジルグリセロール、1-パルミトイル-2-オレオイルホスファチジン酸、1,2-ジオレオイルホスファチジン酸、1,2-ジパルミトイルホスファチジン酸、1-パルミトイル-2-オレオイルホスファチジルセリン、1,2-ジオレオイルホスファチジルセリン、1,2-ジパルミトイルホスファチジルセリン、1-パルミトイル-2-オレオイルホスファチジルイノシトール、1,2-ジオレオイルホスファチジルイノシトール、1,2-ジパルミトイルホスファチジルイノシトール、1',3'-ビス[1,2-ジオレオイル-sn-グリセロール-3-ホスフォ]-sn-グリセロール、1',3'-ビス[1,2-ジパルミトイル-sn-グリセロール-3-ホスフォ]-sn-グリセロールなどを用いることができる。

[0034] カチオン性脂質は、特に限定されない。カチオン性脂質としては、1,2-ジオレオイル-3-トリメチルアンモニウムプロパン、1,2-パルミトイル-3-トリメチルアンモニウムプロパン、1-パルミトイル-2-オレオイル-sn-グリセロール-3-エチルホスホコリン、1,2-ジオレオイル-sn-グリセロール-3-エチルホスホコリン、1,2-ジパルミトイル-sn-グリセロール-3-エチルホスホコリン、3 β -[N-(N',N'-ジメチルアミノエタン)-カルバモイル]コレステロール塩酸塩などを用いることができる。

[0035] 中性脂質は、特に限定されない。中性脂質としては、1-パルミトイル-

2-オレオイルホスファチジルコリン、1, 2-ジオレオイルホスファチジルコリン、1, 2-ジパルミトイルホスファチジルコリン、1-パルミトイル-2-オレオイルホスファチジリエタノールアミン、1, 2-ジオレオイルホスファチジリエタノールアミン、1, 2-ジパルミトイルホスファチジリエタノールアミン、コレステロール、エルゴステロールなどを用いることができる。

[0036] アルキル基等の炭化水素基を有する脂質を用いる場合、炭素数12-24のアルキル基等の炭化水素基を有する脂質であることが好ましい。この炭化水素基は1-3個の二重結合、もしくは三重結合を有していても良い。

[0037] チャネル物質としては、アクアポリン、グラミシジン、アムホテリシンB、あるいはそれらの誘導体などを用いることができる。

[0038] チャネル物質のリポソームへの導入方法としては、リポソーム調製段階にあらかじめ混合する方法や、製膜後に添加する方法などを用いることができる。

[0039] リポソーム融合法によってリン脂質二分子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。

[0040] リン脂質とチャネル物質との混合割合は、これらの合計に占めるチャネル物質の割合が1-20モル%特に3-10モル%となる程度が好適である。

[0041] 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、球殻形状を有したリポソームの分散液とする。

[0042] 本発明で用いるリポソーム分散液のリポソームの平均粒径は、好ましくは0.05-5 μ m、特に好ましくは0.05-0.4 μ mである。

[0043] リポソーム分散液と支持膜とを接触させ、このリポソーム分散液に接触させた状態に0.5-6hr特に1-3hr程度保つことにより、膜本体の表

面にリポソームを吸着させ、リン脂質二分子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、必要に応じ余分な脂質を酸又はアルカリで除去し、次いで超純水又は純水で水洗することにより、リン脂質二分子膜の被覆層を有した選択性透過膜が得られる。

[0044] リン脂質二分子膜の厚さは1～10層特に1～3層程度であることが好ましい。このリン脂質二分子膜の表面に、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、タンニン酸、ポリアミノ酸、ポリエチレンジイミン、キトサンなどのリン脂質と反対の電荷を有する物質を吸着させてもよい。

[0045] 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で透過水を得る場合、駆動圧力0.05～3MPa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。

[0046] 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10～40℃特に15～35℃程度が好ましい。

実施例

[0047] 以下、実施例及び比較例について説明する。まず、支持膜の製造材料、製造方法及び膜の特性評価方法等について説明する。

[0048] [多孔質体（膜本体）]

以下の実施例及び比較例では、多孔質体（膜本体）として、セルロース混合エステル膜（直径25mm、孔径0.05μm、ミリポア社製）を用いた。

[0049] [荷電性高分子]

カチオン性高分子としてポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド（PDADMAC、平均分子量40万～50万、シグマアルドリッチ）を用いた。

アニオン性高分子としてポリスチレンスルホン酸ナトリウム（PSS、平均分子量20万、シグマアルドリッチ）を用いた。

[0050] [支持膜の作製]

<比較例 1 に用いる支持膜>

多孔質体（膜本体）を真空プラズマ装置（YHS-R、魁半導体社製）を用いて 1 分間処理した。プラズマ処理した膜本体を 1 g/L の PDADMAC（ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド）水溶液に 5 分間浸漬し、純水で 1 分間洗浄した（0.5 層膜）。次に、1 g/L の PSS（ポリスチレンスルホン酸ナトリウム）水溶液に 5 分間浸漬し、純水で 1 分間洗浄した（1.0 層膜）。更に、1 g/L の PDADMAC 水溶液に 5 分間浸漬し、純水で 1 分間洗浄した（1.5 層膜）。得られた膜を、10 mmol/L の硫酸マグネシウム水溶液に 1 時間浸漬した後、純水で洗浄し、リン脂質層を形成させる膜として用いた。

[0051] <実施例 1 に用いる支持膜>

上記 1.5 層膜を形成した後、さらに上記の PDADMAC と PSS の製膜を交互に行い、最表面がカチオン性の積層膜 3.5 層膜を有する支持膜を得た。

[0052] 操作圧力 0.1 MPa の時の各支持膜の純水透過流束と脱塩率を表 1 に示す。

この特性は、後述の評価方法によって測定した。

[0053] [表1]

	純水透過流束 [L/(m ² ·h)]	脱塩率 [%]
比較例用支持膜	251	0
実施例用支持膜	59	12

(操作圧力 0.1 MPa)

[0054] 比較例用支持膜では、LBL 法での層数が少ないため、十分な被覆層が形成されておらず、純水透過流束は高いが脱塩率が得られていない。一方、実施例用支持膜では、十分な純水透過流束と脱塩率が得られている。

[0055] [リン脂質二分子膜の形成]

＜リン脂質＞

アニオン性リン脂質として、1-パルミトイル-2-オレイル-sn-グリセロール-3-ホスホ-(1'-rac-グリセロール)(ナトリウム塩)(POPG、日油社製)を用いた。中性リン脂質として1-パルミトイル-2-オレイル-sn-グリセロール-3-ホスホコリン(POPC、日油社製)を用いた。

[0056] ＜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。

[0057] ＜リポソーム分散液の調製＞

POPCとPOPGを7:3のモル比でクロロホルムに溶解し(合計の濃度95mol%)、この溶液にトリフルオロエタノールに溶解したGAをGA濃度がリン脂質に対して5mol%になるように混合し、エバポレーターにより有機溶媒を蒸発させた。容器内に残存した乾燥脂質薄膜に純水を添加し、45℃で水和させることで、リポソーム分散液を調製した。得られたリポソーム分散液は、液体窒素と45℃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。リポソーム分散液は孔径0.1μmのポリカーボネートトラックエッチング膜(Nucropore、GEヘルスケア社製)を用い、押し出し整粒し、脂質濃度が0.4mmol/Lになるよう純水で希釈してリポソーム分散液を調製した。

[0058] ＜POPC/POPG被覆膜の製膜＞

このリポソーム分散液中に、上記の支持膜を40℃で2時間浸漬させることで、支持膜にリン脂質を吸着させた。その後、純水で洗浄することにより、支持膜に余分に吸着したリン脂質を剥がし、POPC/POPG被覆膜を製膜して選択性透過膜を製造した。

[0059] [膜の特性の評価方法]

図1, 2に示す平膜試験装置を用いて膜の耐圧性を評価した。

[0060] この平膜試験装置において、RO膜供給水は、配管11より高圧ポンプ4

で、密閉容器 1 の R O 膜をセットした平膜セル 2 の下側の原水室 1 A に供給される。図 2 に示すように、密閉容器 1 は、原水室 1 A 側の下ケース 1 a と、透過水室 1 B 側の上ケース 1 b とで構成され、下ケース 1 a と上ケース 1 b との間に、平膜セル 2 が O リング 8 を介して固定されている。平膜セル 2 は R O 膜 2 A の透過水側が多孔質支持板 2 B で支持された構成とされている。平膜セル 2 の下側の原水室 1 A 内はスターラー 3 で攪拌子 5 を回転させることにより攪拌される。R O 膜透過水は平膜セル 2 の上側の透過水室 1 B を経て配管 1 2 より取り出される。濃縮水は配管 1 3 より取り出される。密閉容器 1 内の圧力は、給水配管 1 1 に設けた圧力計 6 と、濃縮水取出配管 1 3 に設けた圧力調整バルブ 7 により調整される。

[0061] 圧力調整バルブ 7 により、膜表面にかかる圧力を 0 ～ 0.6 MPa に調整した。供給液には、純水透過流束を評価する場合は純水を用いた。脱塩率を評価する場合は 0.05 wt % の塩化ナトリウム水溶液を供給液として用いた。純水を通水した時の透過液の重量変化から純水透過流束を求めた。塩化ナトリウム水溶液を通水した時の透過液と濃縮液の電導度から以下の式より脱塩率を求めた。

$$\text{脱塩率} = 1 - \text{透過液の電導度} / \text{濃縮液の電導度}$$

[0062] [比較例 1]

上記比較例用支持膜（被覆膜 1.5 層）に上記方法によりリン脂質二分子膜を形成し、選択性透過膜を製造した。

[0063] [実施例 1]

上記実施例用支持膜（被覆膜 3.5 層）に上記方法によりリン脂質二分子膜を形成し、選択性透過膜を製造した。

[0064] [実施例 2]

リン脂質二分子膜を形成する際、POPC と POPG を 3 : 7 のモル比で調製したリポソーム分散液に浸漬させたこと以外は実施例 1 と同様にして、選択性透過膜を製造した。

[0065] [実施例 3]

実施例 1 と同様にリン脂質二分子膜を形成後、pH 9.0 の水酸化ナトリウム水溶液を用いて膜表面を洗浄し（アルカリ洗浄）、選択性透過膜を製造した。

[0066] 比較例 1、実施例 1、実施例 2、実施例 3 により製造した選択性透過膜について、上記評価方法によって測定した透過流束（Water flux）の圧力（Pressure）依存性を図 3 a～3 d にそれぞれ示す。また、図 3 に基づいて、0.1 MPa 当りの透過流束を求め、操作圧力に対してプロットした結果を図 4 a～d にそれぞれ示す。

[0067] 図 3 a～3 d より、比較例 1、実施例 1、実施例 2、実施例 3、共に、0.1 MPa の圧力で $1 \text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以上の透過流束が得られている。図 4 a より、比較例 1 では、0.1 MPa 当りの透過流束が圧力によって変化しており、膜の破壊が進行していると考えられる。一方、図 4 b, 4 c, 4 d より、実施例 1、実施例 2、実施例 3 では、0.6 MPa においても透過流束は一定に保たれており、膜が耐圧性を有していることが分かる。実施例の場合は LBL による被覆層形成で脱塩性能が発現しているため、リン脂質二分子膜の構造を保持することができるようになったと考えられる。脱塩率を測定したところ、比較例 1 では 0% であったのに対し、実施例 2 では 96% であった。チャネル物質である GA により水分子が透過する一方で、リン脂質二分子膜により、塩化ナトリウムが阻止されたためであると考えられる。

[0068] 0.1 MPa の圧力で透過流速を測定した結果を図 5 に示す。実施例 2 では、実施例 1 と同様の透過性が得られており、アニオン性脂質の比率を変化させても膜が得られることを示している。実施例 3 では、実施例 1 より高い透水性が得られており、アルカリ洗浄により余分なリン脂質が除去されたためであると考えられる。

[0069] 以上の実施例及び比較例から明らかな通り、本発明によると、チャネル物質を含むリン脂質膜を支持膜に安定に担持することができ、高い透水性と耐圧性を得ることができる。その結果、RO 膜や正浸透膜としての使用が可能

となる。

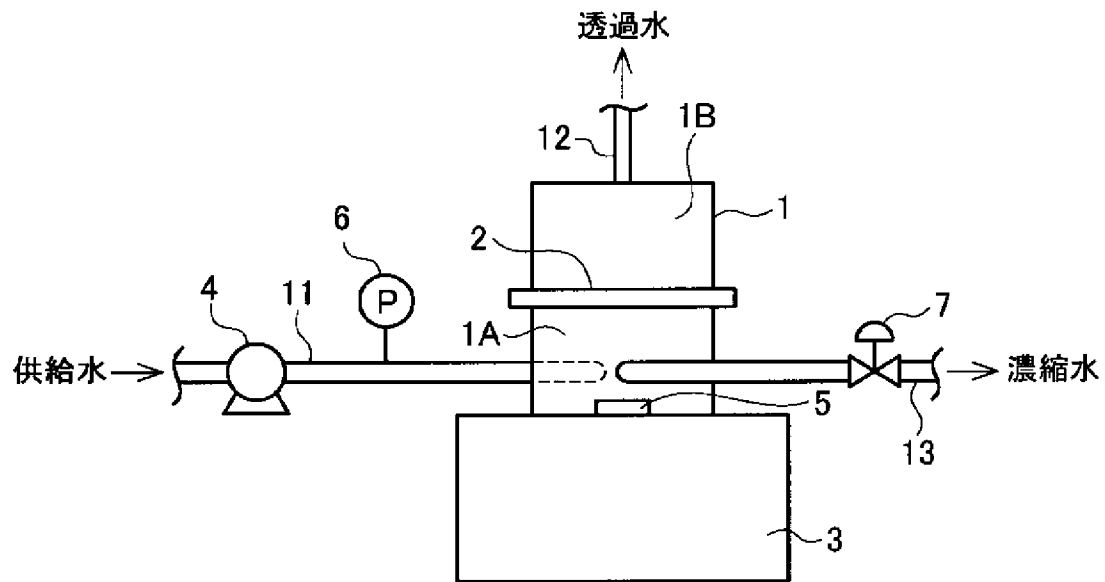
[0070] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2017年2月17日付で出願された日本特許出願2017-028152に基づいており、その全体が引用により援用される。

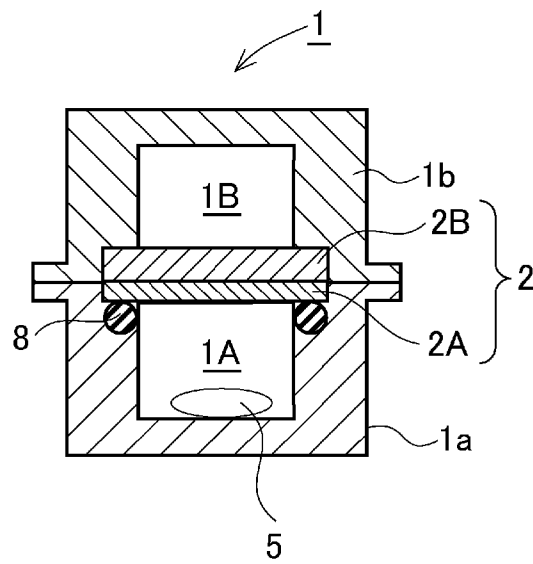
請求の範囲

- [請求項1] 選択的透過性を有した支持膜と、該支持膜の表面に形成された、チャンネル物質を含有する脂質膜とを有する選択性透過膜において、該支持膜が圧力0.1 MPaにおいて20 L / (m² · h)以上の透過流束と1%～20%の脱塩性能を有することを特徴とする選択性透過膜。
- [請求項2] 0.1 MPaにおいて1 L / (m² · h)以上の透過流束と90%以上の脱塩性能を有することを特徴とする請求項1に記載の選択性透過膜。
- [請求項3] 前記支持膜が多孔質体と、該多孔質体を被覆する荷電性高分子層とを有することを特徴とする請求項1又は2に記載の選択性透過膜。
- [請求項4] 前記荷電性高分子層は、交互に形成されたカチオン性高分子層とアニオン性高分子層とを有することを特徴とする請求項3に記載の選択性透過膜。
- [請求項5] 前記多孔質体がMF膜又はUF膜であることを特徴とする請求項3又は4に記載の選択性透過膜。
- [請求項6] 前記チャンネル物質が、グラミシジン、アムモテリシンB、及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれた少なくとも1つであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の選択性透過膜。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の選択性透過膜を製造する方法であって、前記支持膜上に前記脂質膜を形成する工程と、余分な脂質を酸又はアルカリで除去する工程とを有する選択性透過膜の製造方法。
- [請求項8] 請求項1～6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。

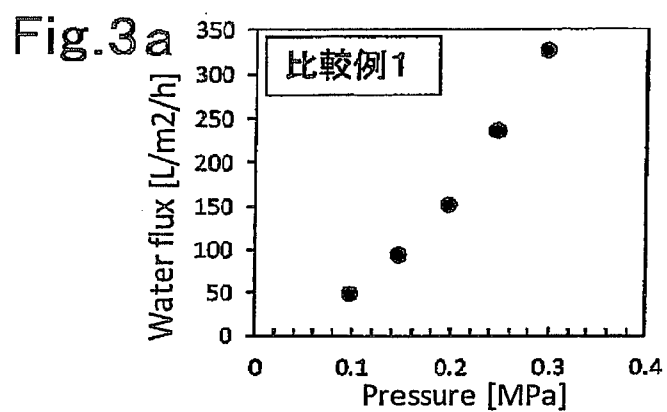
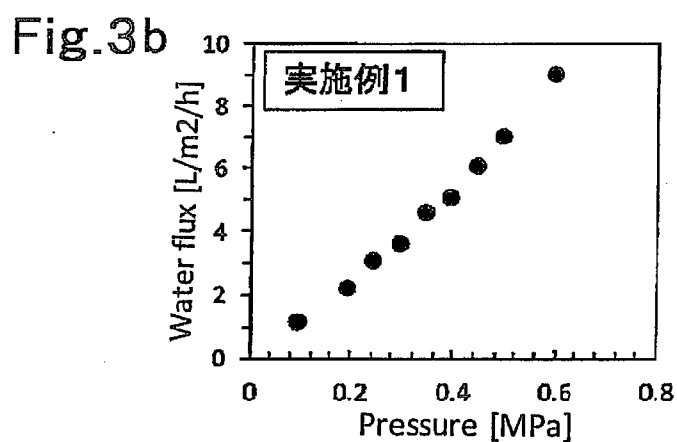
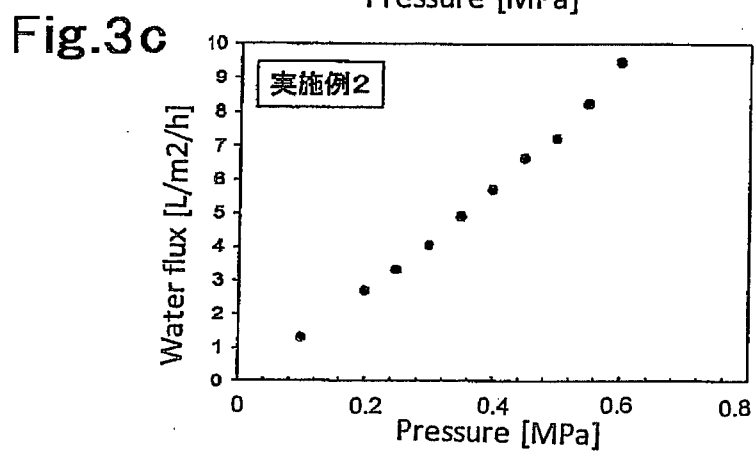
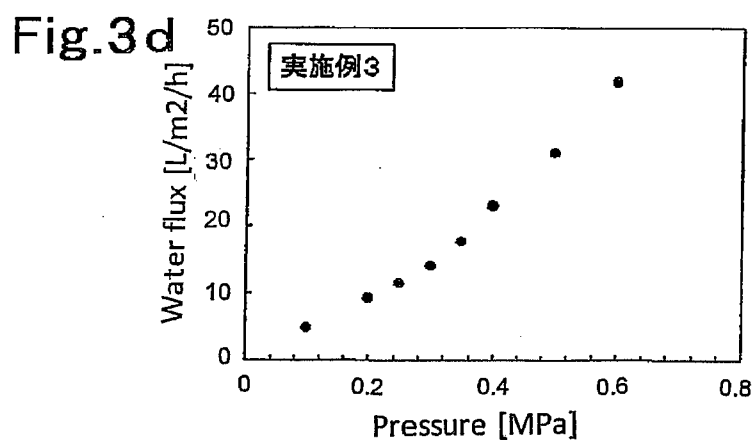
[図1]



[図2]



[図3]



[図4]

Fig.4a

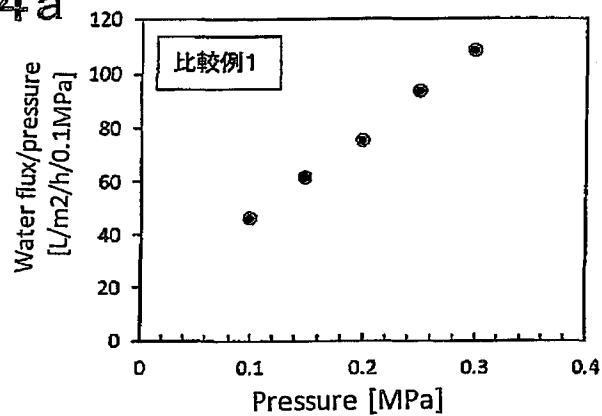


Fig.4b

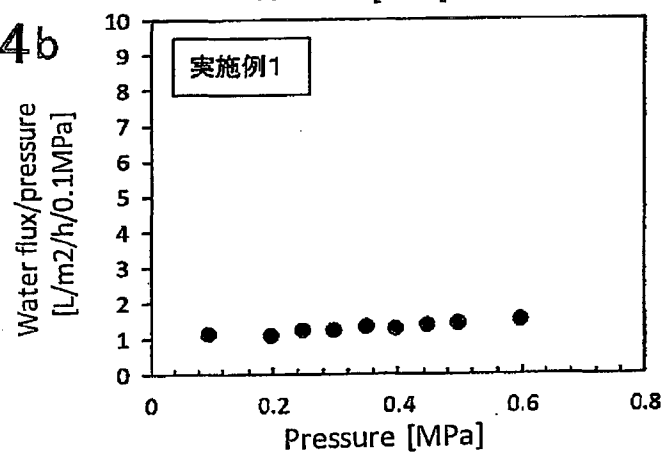


Fig.4c

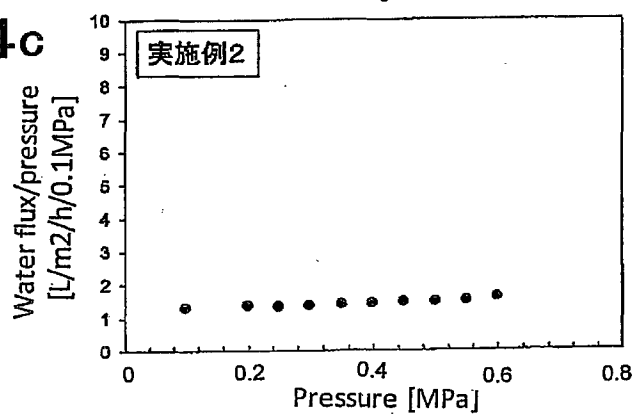
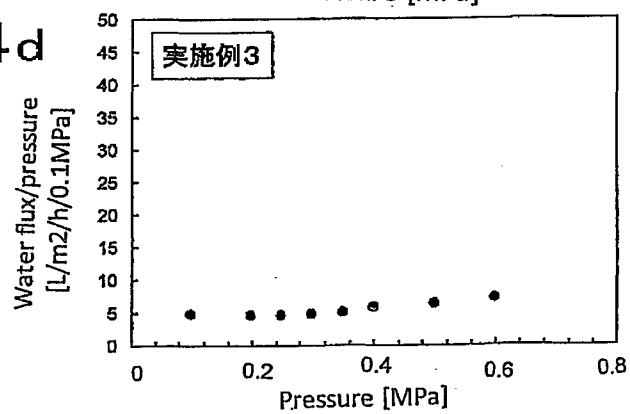
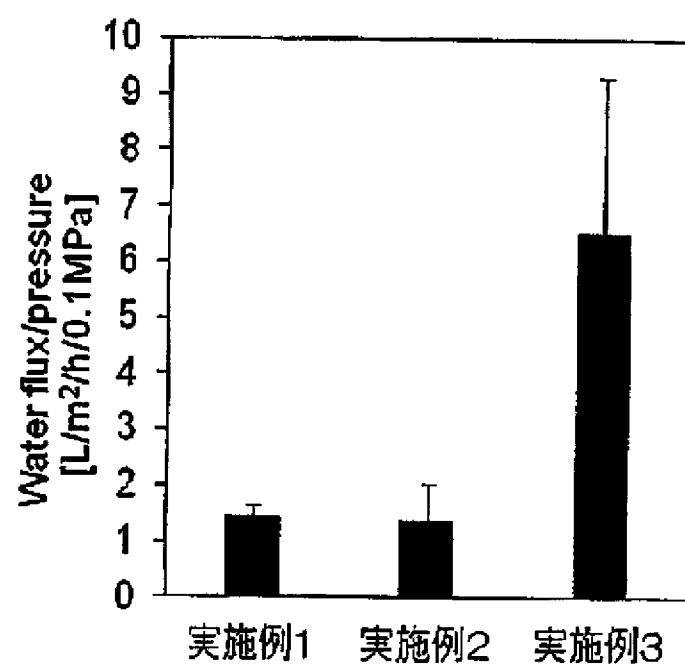


Fig.4d



[図5]

Fig.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/028721

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D69/02(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/06(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)

B01D69/02, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/06, 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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WANG Miaoqi et al., Layer-by-Layer Assembly of Aquaporin Z-Incorporated Biomimetic Membranes for Water Purification, Environmental Science & Technology, 2015.03.17, Vol.49, No.6, P.3761-3768	1-4 5-8
X Y	JP 2014-100645 A (Kurita Water Industries Ltd.), 05 June 2014 (05.06.2014), paragraphs [0013] to [0062]; fig. 1 to 5 (Family: none)	1-2 3-8
X Y	JP 2016-159268 A (Kurita Water Industries Ltd.), 05 September 2016 (05.09.2016), paragraphs [0013] to [0075]; fig. 1 to 3 & WO 2016/140061 A1	1-2 3-8



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

15 September 2017 (15.09.17)

Date of mailing of the international search report

26 September 2017 (26.09.17)

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/JP2017/028721

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 2008-540108 A (Aquaporin ApS), 20 November 2008 (20.11.2008), claims 1 to 45; fig. 1 to 14 & US 2009/0120874 A1 & WO 2006/122566 A2 claims 1 to 45; fig. 1 to 14 & EP 2179780 A1 & CN 101198398 A & CN 101267875 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D69/02(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/06(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 (IPC))

Int.Cl. B01D69/02, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/06, 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	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)
Japio-GPG/FX

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	WANG Miaoqi et al., Layer-by-Layer Assembly of Aquaporin Z-Incorporated Biomimetic Membranes for Water Purification, Environmental Science & Technology, 2015.03.17, Vol.49, No.6, P.3761-3768	1-4 5-8
X Y	JP 2014-100645 A (栗田工業株式会社) 2014.06.05, [0013]-[0062], 図1-5 (ファミリーなし)	1-2 3-8

☒ 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

15.09.2017

国際調査報告の発送日

26.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
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

4D

8616

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

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
X Y	JP 2016-159268 A (栗田工業株式会社) 2016. 09. 05, [0013]-[0075], 図 1-3 & WO 2016/140061 A1	1-2 3-8
A	JP 2008-540108 A (アクアポリン エーピーエス) 2008. 11. 20, 請 求項 1-45, 図 1-14 & US 2009/0120874 A1 & WO 2006/122566 A2, Claims 1-45, Fig. 1-14 & EP 2179780 A1 & CN 101198398 A & CN 101267875 A	1-8