(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
2024年7月4日(04.07.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/143357 A1

(51) 国際特許分類:
B01D 61/22 (2006.01) *B01D 69/00* (2006.01)
B01D 61/14 (2006.01) *B01D 69/02* (2006.01)
B01D 63/02 (2006.01) *B01D 69/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/046654

(22) 国際出願日： 2023年12月26日(26.12.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

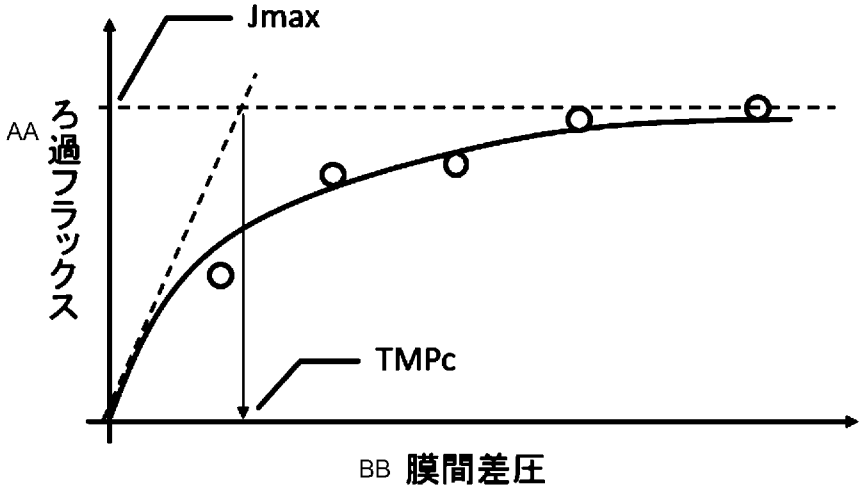
(30) 優先権データ：
特願 2022-210709 2022年12月27日(27.12.2022) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小林 憲太郎 (**KOBAYASHI Kentaro**); 〒5208558 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 Shiga (JP). 志村 俊 (**SHIMURA Shun**); 〒5208558 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 Shiga (JP). 小崎 陽一郎 (**KOZAKI Yoichiro**); 〒5208558 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 Shiga (JP). 橘 高志 (**TACHIBANA Takashi**); 〒5208558 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 Shiga (JP). 金森 智子 (**KANAMORI Satoko**);

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING CONCENTRATED LIQUID OF STOCK SOLUTION

(54) 発明の名称： 原液の濃縮液の製造方法



AA Filtration flux
BB Transmembrane pressure

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a method that is for producing a concentrated solution of a stock solution using an ultrafiltration membrane, and that increases the recovery rate of useful components intended to be concentrated. The present invention pertains to a method for producing a concentrated solution of a stock solution using an ultrafiltration membrane, and involves, when A/B which is the ratio of the molecular weight cut-off (MWCO) A of the ultrafiltration membrane with respect to the weight-average molecular weight (Mw) B of a solute in the stock solution is 0.05-0.30, filtering the stock solution through the ultrafiltration membrane at a transmembrane pressure higher than or equal to the critical pressure of the ultrafiltration membrane.

WO 2024/143357 A1

［続葉有］

〒5208558 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 Shiga (JP).

(74) 代理人：弁理士法人栄光事務所 (EIKOH, P.C.)；〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング１０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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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：限外ろ過膜を用いる、原液の濃縮液の製造方法において、濃縮したい有用成分の回収率を高める原液の濃縮液の製造方法を提供することを本発明の課題とする。本発明は、限外ろ過膜を用いた原液の濃縮液の製造方法であって、限外ろ過膜の分画分子量（ＭＷＣＯ）Ａと、原液中の溶質の重量平均分子量（Ｍｗ）Ｂの比であるＡ／Ｂが０．０５以上０．３０以下である場合に、限外ろ過膜の臨界圧力以上の膜間差圧で、原液を限外ろ過膜によりろ過することを有する、濃縮液の製造方法に関する。

明　細　書

発明の名称 ： 原液の濃縮液の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、限外ろ過膜を用いて、原液の濃縮液を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 分離膜を用いた膜ろ過は、飲料水製造、浄水処理若しくは排水処理等の水処理分野に加えて、近年では微生物や培養細胞の培養を伴う発酵分野、医薬分野、又は、食品飲料分野等、様々な方面へと適用範囲が広がっている。分離膜の中でも、中空糸膜モジュールを用いた膜ろ過は、処理水量の大きさ、洗浄の容易さ等から、多くの分野で用いられている。

[0003] 水処理分野では、原液に含まれる不純物を分離膜で阻止し、清澄なろ過液を得る目的で使用される。一方、発酵、医薬、食品飲料分野においては、原液に含まれる有用物を分離膜で阻止し、不純物を含むろ過液を抜き出すことで、原液に含まれる有用物を濃縮・精製するといった目的でも使用される。

[0004] このような分離膜を用いた濃縮・精製においては、濃縮したい成分の分子量と、分離膜の分画分子量の関係が重要となる。特に、原液に含まれる有用物を全て濃縮したい場合には、有用物の分子量よりも十分小さい分画分子量をもつ分離膜が使用される。

[0005] 特許文献１では、ファウリングを抑制しつつ増粘多糖類含有水のＴＯＣ成分を低減する膜処理を行うことができる、増粘多糖類含有水の処理方法が開示されている。限外ろ過膜透過水のＴＯＣ濃度が高くなることを抑制するために分画分子量が５０，０００Ｄａ未満の分離膜を用いることが開示されている。

[0006] 特許文献２では、ホタテ貝の煮汁を濃縮して得られるホタテエキスを膜処理により分画し、風味や濃厚感が高いホタテエキス、及び香りが強く、透明度が高いホタテエキスを製造する方法が開示されている。分子量分布が１００ｋＤａ～１５００ｋＤａの高分子成分を、分画分子量が１００ｋＤａ以下

の分離膜で阻止することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開２０１８－１０３１１９号公報

特許文献2：日本国特開２０２２－５４１９８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 濃縮したい有用物の分子量によっては、有用物の濃縮・精製に最適な分画分子量を持つ分離膜を常に選択することは難しく、市販されている分離膜の中から、用途に比較的合った分画分子量の分離膜を選んで使用するケースもある。

濃縮したい成分の最低分子量よりも大きい分画分子量の分離膜を用いる場合には、濃縮したい有用成分がろ過液側に漏洩するという問題がある。一方で、特許文献１及び２では、濃縮したい有用成分より小さい分画分子量を有する分離膜を使用することが開示されており、目的の有用成分を十分阻止できているが、小さすぎる分画分子量を有する膜ではろ過フラックスが低くなるという問題が生じる。また、いずれの特許にも、濃縮したい成分の最低分子量よりも大きい分画分子量の分離膜を用いる場合に、濃縮したい有用成分がろ過液側に漏洩することを抑制する方法については開示されていない。

[0009] そこで本発明は、分離膜として限外ろ過膜を用いる原液の濃縮液の製造方法において、濃縮したい有用成分の回収率を高める原液の濃縮液の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的を達成するため、本発明は、以下の原液の濃縮液の製造方法を提供する。

＜１＞

限外ろ過膜を用いる、原液の濃縮液の製造方法であって、

前記限外ろ過膜の分画分子量（ＭＷＣＯ）Ａと、前記原液中の溶質の重量平均分子量（Ｍｗ）Ｂの比である、Ａ／Ｂが０．０５以上０．３０以下である場合に、前記限外ろ過膜の臨界圧力以上の膜間差圧で、前記原液を前記限外ろ過膜によりろ過することを有する濃縮液の製造方法。

＜２＞

前記原液中の溶質の重量平均分子量（Ｍｗ）Ｂが、分子量１，０００Ｄａ以上の成分の重量平均分子量である、＜１＞に記載の濃縮液の製造方法。

＜３＞

前記原液中の溶質の濃度が０．１質量％以上である、＜１＞又は＜２＞に記載の濃縮液の製造方法。

＜４＞

前記原液中の溶質の重量平均分子量（Ｍｗ）Ｂが３０，０００Ｄａ以上１，０００，０００Ｄａ以下である、＜１＞～＜３＞のいずれか１に記載の濃縮液の製造方法。

＜５＞

前記限外ろ過膜の分画分子量（ＭＷＣＯ）Ａが５，０００Ｄａ以上３００，０００Ｄａ以下であり、前記膜間差圧が５０ｋＰａ以上２００ｋＰａ以下でろ過する、＜１＞～＜４＞のいずれか１に記載の濃縮液の製造方法。

＜６＞

前記限外ろ過膜が、前記原液が外表面に接する外圧式タイプの中空糸膜である、＜１＞～＜５＞のいずれか１に記載の濃縮液の製造方法。

＜７＞

前記中空糸膜の長さとして中空糸膜モジュールの有効長が０．５ｍ以上１．５ｍ以下であり、前記中空糸膜が前記中空糸膜モジュールに装填されたときに、前記中空糸膜モジュールのろ過液導出口側端部の膜間差圧が前記限外ろ過膜の臨界圧力以上である、＜６＞に記載の濃縮液の製造方法。

＜８＞

前記ろ過がクロスフローろ過であり、前記原液の粘度μ_fと前記原液のろ過

後のろ過液の粘度μ_pの比が$\mu_f/\mu_p \geqq 1.5$であるとき、前記原液の流速v_fと前記ろ過液の流速v_pの流速比が$0.02 \leqq v_p/v_f \leqq 0.30$となるように運転する、＜６＞又は＜７＞に記載の濃縮液の製造方法。

＜９＞

前記中空糸膜において、前記外表面の孔径Ｄが５ｎｍ以上２０ｎｍ以下であり、内表面の孔径Ｃと、前記外表面の孔径Ｄの比である、Ｃ／Ｄが５０より大きい、＜６＞～＜８＞のいずれか１に記載の濃縮液の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、限外ろ過膜を用いた原液の濃縮液の製造方法において、濃縮したい有用成分の回収率を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図１は、本発明の濃縮液の製造方法が適用されるろ過ユニットの一形態を示す概略図である。

[図2]図２は、限外ろ過膜における膜間差圧とろ過フラックスの関係を示す概略図である。

[図3]図３は、中空糸膜が装填された中空糸膜モジュールの一形態を示す、概略図である。

[図4]図４は、細管式粘度計を用いた粘度測定の一形態を示す、概略図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本発明の実施形態について図面を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

[0014] 本発明は限外ろ過膜を用いて原液の濃縮液を製造する方法に関するものである。原液の濃縮液を製造するということは、原液に含まれる成分を限外ろ過膜で阻止し、ろ過液として水等の溶媒や不純物を抜き出すことである。限外ろ過膜で原液に含まれる成分を濃縮するには、原液に含まれる成分の分子量よりも小さい分画分子量を持つ限外ろ過膜を用いることが一般的である。

[0015] 本発明の実施形態（以下、「本実施形態」とも称する）に係る原液の濃縮

液を製造する方法は、限外ろ過膜を用いて原液の濃縮液を製造する方法であって、限外ろ過膜の分画分子量（Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ Ｗｅｉｇｈｔ Ｃｕｔ－Ｏｆｆ：以下、「ＭＷＣＯ」とも称する）Ａと、原液中の溶質の重量平均分子量（ｗｅｉｇｈｔ ａｖｅｒａｇｅ ｍｏｌｅｃｕｌａｒ ｗｅｉｇｈｔ：以下、「Ｍｗ」とも称する）Ｂの比であるＡ／Ｂが０．０５以上、０．３０以下である場合に、限外ろ過膜の臨界圧力以上の膜間差圧で原液を限外ろ過膜によりろ過することを有する。

[0016] 限外ろ過膜については、種々の定義があるが、本実施形態においては分画分子量（ＭＷＣＯ）が１，０００Ｄａ以上の分離膜であり、孔径が０．１μｍ未満の分離膜を限外ろ過膜とすることが好ましい。

[0017] 分画分子量（ＭＷＣＯ）とは、当該分離膜により阻止可能な分子量のことであり、各分離膜メーカーから公称分画分子量として開示されているものである。原液に含まれる成分の分子量の内、分離膜で９０％以上阻止できる、最小の分子量と定義されることが多い。分画分子量は各メーカーにより測定方法が異なるが、本明細書では各メーカーから開示されている公称分画分子量を、分画分子量とする。

[0018] 孔径とは、分離膜の表面を観察したときに面内に在る孔の径である。分離膜の表面とは原液と接触する側の面である。孔径も各分離膜メーカーから公称孔径として開示されている。分画分子量と同様に、孔径の測定方法も各メーカーにより異なるが、本明細書では、各メーカーから開示されている公称孔径を、孔径とする。分画分子量や孔径の開示がない分離膜については、後述する方法で測定した値とする。

[0019] 原液は、例えば、溶媒、溶質及び懸濁粒子を含み、それぞれの組成については特に限定はない。懸濁粒子は例えば０．４５μｍの孔径のフィルターで補足される粒子成分であり、限外ろ過膜では容易に阻止できるサイズとなるため、本実施形態における重量平均分子量の算出の対象には含まないことが好ましい。本実施形態で重量平均分子量の算出の対象とするのは、溶媒に溶解している溶質の重量平均分子量であることが好ましく、濃縮したい有用成

分の重量平均分子量であることがより好ましい。

[0020] 溶媒については特に限定されず、水や各種有機溶媒を適用することが可能であるが、限外ろ過膜の耐久性の観点から溶媒の主成分は水であることが好ましい。

[0021] 溶質は、濃縮したい対象である、限外ろ過膜の分画分子量より分子量の大きな、高分子成分を含んでいれば特に限定はなく、高分子成分に加えて、低分子の有機物や塩等の無機物を含んでいてもよい。高分子成分としては、タンパク質、核酸、多糖類等の天然高分子、ナイロンやポリエチレン等の合成高分子が挙げられる。なかでも、水に溶解しやすい天然高分子又は親水性の合成高分子が、本実施形態における溶質として好適である。

[0022] 懸濁粒子は、限外ろ過膜の負荷を小さくするという観点で、前処理の段階で取り除かれていることが好適であるが、原液に含まれていてもよい。

[0023] 濃縮したい対象である、原液の溶質が高分子である場合、高分子には分子量分布があるため、溶質を全て濃縮する場合、分子量分布の最も小さい分子と同じ分画分子量を持つ限外ろ過膜が適すると考えられる。しかしながら、市販の限外ろ過膜の中から選択する場合、そのような限外ろ過膜を選択できるケースはほとんどなく、基本的には分子量分布の最も小さい分子よりも小さい分画分子量を持つ限外ろ過膜を選択することになる。

[0024] この場合、濃縮したい成分はほぼ全て濃縮されるが、分画分子量が小さいことからろ過フラックスが低くなるといったデメリットもある。逆に、ろ過フラックスを高くしたい場合は、より分画分子量が大きな限外ろ過膜を選択することになるが、分子量分布の最も小さい分子よりも大きな分画分子量を持つ限外ろ過膜を選択した場合、濃縮したい成分の一部が漏洩するという問題があった。

[0025] この問題に対し、発明者らは鋭意検討する中で、限外ろ過膜の分画分子量（ＭＷＣＯ）Ａと、原液中の溶質の重量平均分子量（Ｍｗ）Ｂの比である、Ａ／ＢがＭＷＣＯ／Ｍｗが０．０５以上０．３０以下である場合に、限外ろ過膜の臨界圧力以上の膜間差圧でろ過することで、阻止率を向上できること

を見出だし、本願の発明に至った。なお本明細書における阻止率とは、濃縮したい成分である溶質が限外ろ過膜でどの程度阻止されたかを示す指標であり、原液の溶質濃度とろ過液の溶質濃度から後述の「阻止率測定試験」に記載の方法で算出される。

[0026] 重量平均分子量（Ｍｗ）は、分子量分布から算出される平均分子量のうち、下記式（１）より算出される平均分子量である。ここでM_iとN_iは分子量M_iの分子がN_i個存在することを意味する。

[0027] [数1]

$$Mw=\Sigma(M_i^2\times N_i)/\Sigma(M_i\times N_i)\cdots(1)$$

[0028] 分子量分布は、ＧＰＣ法（Ｇｅｌ Ｐｅｒｍｉａｔｉｏｎ Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ；ゲル浸透クロマトグラフィー）又はＳＥＣ法（Ｓｉｚｅ Ｅｘｃｌｕｓｉｏｎ Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ；サイズ排除クロマトグラフィー）と呼ばれる、液体クロマトグラフィーで測定することが可能である（以下呼び名をＧＰＣ法に統一する）。ＧＰＣ法は溶質により溶媒やカラムの種類等が異なるため、溶質に適したものを適宜選択して測定することができる。なお、本明細書においては後述する「重量平均分子量の測定方法」に記載の方法で分子量分布を測定する。

[0029] 限外ろ過膜で原液中の溶質を濃縮する場合、一般的に、溶質の重量平均分子量（Ｍｗ）よりも小さい分画分子量（ＭＷＣＯ）を持つ限外ろ過膜を選択することになる。すなわち、限外ろ過膜は、原則として、下記式（２）を満たすことが求められる。

[0030] [数2]

$$MWCO/Mw<1\cdots\cdots(2)$$

[0031] 次に、臨界圧力について、図１及び図２を用いて説明する。図１は、本実施形態の濃縮液の製造方法が適用されるろ過ユニットの一形態を示す概略図であり、図２は限外ろ過膜における膜間差圧（以下、「ＴＭＰ」とも称する

）とろ過フラックス（Ｊ）の関係を示す概略図である。

[0032] 以降図１に示す装置を例としてクロスフローろ過により原液を濃縮する方法について説明するが、本実施形態はクロスフローろ過に限定されるものではない。

[0033] クロスフローろ過では、原液タンク１２より供給ポンプ１４にて原液が原液導入口２から中空糸膜モジュール１０に供給され、中空糸膜モジュール１０にて濃縮液とろ過液に分離され、濃縮液は原液導出口４を通過して原液タンク１２に、ろ過液はろ過液導出口３を通過してろ過液タンク１３に送液される。原液圧力計４１、濃縮液圧力計４２及びろ過液圧力計４３により限外ろ過膜前後の圧力が、濃縮液流量計３１及びろ過液流量計３２により限外ろ過膜前後の流量が、それぞれ測定される。

[0034] 膜間差圧（ＴＭＰ）とは、原液をろ過する際に限外ろ過膜に付与する圧力であり、原液側圧力P_fからろ過液側圧力P_pを差し引いたものであり、下記式（３）で表される。

[0035] [数3]

$$TMP=P_f - P_p \cdots(3)$$

[0036] クロスフローろ過の場合、原液側圧力P_fは原液圧力計４１と濃縮液圧力計４２の平均値となり、ろ過液側圧力P_pはろ過液圧力計４３が示す値となる。各圧力計間に水頭差がある場合には、水頭差を差し引いてＴＭＰを計算する。

[0037] ろ過フラックス（Ｊ）は限外ろ過膜の膜面積Ａあたりのろ過液流量Ｖであり、下記式（４）で表される。

[0038] [数4]

$$J=V/A \cdots(4)$$

[0039] このろ過フラックス（Ｊ）とＴＭＰの一般的な関係が図２である。図２中の丸で示したポイントは実測値であり、実線は下記式（５）を実測値でフィッティングすることで求めた近似式をプロットした線である。

[0040] [数5]

$$J=J_{max}(1-\exp(K\times TMP))\cdots(5)$$

[0041] ここで、J_{max}とは、ろ過フラックスＪの最大値であり、いわゆる限界フラックスである。Ｋはフィッティング係数である。このデータは原液の流速（＝原液流量／流路面積）を一定として、ＴＭＰを変えた場合のろ過フラックス（Ｊ）をプロットしたものである。

[0042] 限外ろ過膜で高分子成分をろ過する場合、図２に示すようにＴＭＰを大きくしていってもろ過フラックスが増加しない現象が知られている。これは、限外ろ過膜表面では阻止された高分子成分の濃度が高くなる、いわゆる濃度分極が生じるため、限外ろ過膜の原液側とろ過液側の浸透圧差が大きくなるためである。ろ過するには、この浸透圧差より大きな圧力を付与する必要が生じる。ろ過フラックスが高くなるほど濃度分極が進行するため浸透圧差が大きくなることから、ＴＭＰを大きくしてもろ過フラックスは増加しなくなる。

[0043] 臨界圧力とは、ＴＭＰに対するろ過フラックス（Ｊ）の上昇率が低下し始める圧力である。本実施形態において、臨界圧力とは、縦軸をろ過フラックス（Ｊ）、横軸を膜間差圧（ＴＭＰ）とするグラフにおいて、Ｊ＝Ｊｍａｘ（ろ過フラックスの最大値）の線１と、式（５）の式のＴＭＰ＝０における接線である線２の交点が示す圧力を意味する。すなわち、本実施形態において、臨界圧力とは、図２中に点線で示したＪ＝Ｊｍａｘの直線と、式（５）から求めた近似式のＴＭＰ＝０における接線の交点が示す圧力（TMP_c）を意味する。

[0044] 臨界圧力は、原液中の溶質の分子量や濃度、その他運転条件として温度、又はクロスフローろ過をする場合は原液の流速等により変化する値であるため、対象とする原液を用い、想定される運転条件を設定して取得することが好ましい。また、クロスフローろ過の場合には、臨界圧力の取得に用いる限外ろ過膜モジュールの長さにも影響を受ける。これは、限外ろ過膜モジュー

ルが長いほど原液流れによる圧力損失が大きくなることで、原液側圧力P_fが小さくなり、ＴＭＰが変化することに起因する。そのため、本明細書において図２に示す膜間差圧とろ過フラックスの関係から臨界圧力を取得する際に使用する限外ろ過膜モジュールの有効長は、１０ｃｍ以上２０ｃｍ以下とする。ここで、限外ろ過膜モジュールの有効長とは、限外ろ過膜表面のうち、原液と接触する部分の長手方向の長さである。

[0045] 図２に示すように、ＴＭＰが臨界圧力を超えると、ＴＭＰを高くしてもろ過フラックスの増加量が減衰するため、ろ過の効率が悪くなる。そのため、一般的には臨界圧力よりも低いＴＭＰで運転することが好ましいとされる。

[0046] 一方、高分子成分の阻止性の観点から見ると、ＴＭＰが高いほど阻止率が低下することが知られている。例えば、「膜学実験法－人工膜編－」（日本膜学会編、２００６年）には、限外ろ過膜の特徴として、ＴＭＰが高いほど阻止率が低下することが記載されている。これは、濃度分極より限外ろ過膜表面の成分濃度が高くなることで、限外ろ過膜としての阻止率が変わらずとも、限外ろ過膜を透過する成分量が増えることに起因する。そのため、阻止率を高くしたい場合にも、臨界圧力より小さいＴＭＰでろ過をすることが推奨される。

[0047] 本実施形態では、限外ろ過膜の分画分子量（ＭＷＣＯ）Ａと原液中の溶質の重量平均分子量（Ｍｗ）Ｂの比である、Ａ／Ｂが０．０５以上０．３０以下である場合には、上述した傾向とは異なり、限外ろ過膜の臨界圧力以上の膜間差圧で、原液を限外ろ過膜によりろ過することで、阻止率が向上する。さらに阻止率が向上する観点から、限外ろ過膜の臨界圧力の２倍以上のＴＭＰで原液をろ過することが好ましく、臨界圧力の３倍以上のＴＭＰで原液をろ過することがより好ましい。

なお、Ａ／Ｂが０．０５未満の場合、すなわち、分画分子量が原液中の溶質の重量平均分子量よりも十分小さい場合には、ＴＭＰに依らずほぼ全ての成分を阻止できる。一方、Ａ／Ｂが０．３０より大きい場合には、ＴＭＰが大きいほど阻止率は悪化する傾向にあり、本願の濃縮液の製造方法の効果が

発現しない。阻止率が向上する観点から、Ａ／Ｂは０．０５以上０．２５以下が好ましく、０．０５以上０．２０以下がより好ましい。

[0048] 上記原液中の溶質の重量平均分子量（Ｍｗ）Ｂは、分子量１，０００Ｄａ以上の成分から算出された重量平均分子量であることが好ましい。分子量１，０００Ｄａ未満の成分を含むと重量平均分子量が過小評価される懸念がある。また、分子量５，０００，０００Ｄａ以下の成分から算出された重量平均分子量であることが好ましい。分子量が５，０００，０００Ｄａより高くなると、溶解が困難となり、分子量の測定ができなくなる傾向がある。

[0049] 原液中の溶質濃度は０．１質量％以上４０質量％以下が好ましい。

原液中の溶質濃度は０．１質量％以上であることが好ましい。溶質濃度が高くなるほど、限外ろ過膜表面に形成される高濃度層が緻密化しやすく、阻止率が向上するためである。原液中の溶質濃度は０．５質量％以上であることがより好ましく、１質量％以上であることがさらに好ましい。また、原液中の溶質濃度は４０質量％以下であることが好ましい。原液中の溶質濃度を４０質量％より高くすると原液の粘度が高くなり過ぎてろ過が困難となることがあるため、４０質量％以下とすることで、ろ過可能な粘度範囲に制御できる。原液中の溶質濃度は、３０質量％以下がより好ましく、２０質量％以下がさらに好ましい。

[0050] また、原液中の溶質の重量平均分子量（Ｍｗ）Ｂは３０，０００Ｄａ以上１，０００，０００Ｄａ以下であることが好ましい。重量平均分子量が大きいほど、低濃度でも孔径が緻密化しやすく、阻止率が向上する。原液中の溶質の重量平均分子量（Ｍｗ）Ｂは５０，０００Ｄａ以上がより好ましく、１００，０００Ｄａ以上がさらに好ましい。

[0051] また、限外ろ過膜の分画分子量（ＭＷＣＯ）Ａは５，０００Ｄａ以上３００，０００Ｄａ以下が好ましい。限外ろ過膜の分画分子量（ＭＷＣＯ）Ａが５，０００Ｄａ未満となると、ろ過に必要な圧力が高圧となり、ろ過に過大なエネルギーが必要となる。限外ろ過膜の分画分子量（ＭＷＣＯ）Ａが５，０００Ｄａ以上であると、標準的な圧力範囲でろ過ができる。限外ろ過膜の

分画分子量（ＭＷＣＯ）Ａが３００，０００Ｄａより高い場合には、高分子成分が漏洩して濃縮が困難となる。

[0052] ＴＭＰは、５０ｋＰａ以上２００ｋＰａ以下でろ過することが好ましい。ＴＭＰが５０ｋＰａ未満であると臨界圧力を下回るケースが多く、阻止率の向上に寄与しない傾向がある。ＴＭＰが２００ｋＰａより高い場合は、阻止性は向上するが、限外ろ過膜の許容圧力を超える可能性が高く、ろ過に適さない傾向がある。ＴＭＰを５０ｋＰａ以上２００ｋＰａ以下とすることで、臨界圧力以上にＴＭＰを付与し、かつ限外ろ過膜の許容圧力の範囲で運転が可能であるため、好ましい。さらには、ＴＭＰが１００ｋＰａ以上２００ｋＰａ以下でろ過することが好ましい。

[0053] ろ過方式としては、全量ろ過方式ならびにクロスフローろ過方式のいずれも適用することが可能である。なかでも、溶質濃度が高い場合にはクロスフローろ過方式が限外ろ過膜の目詰まり抑制の観点で好適である。

[0054] 限外ろ過膜の形状については、特に限定はなく、例えば、平膜形状、中空糸膜形状、チューブラー形状等の限外ろ過膜が適用可能である。なかでも、原液が外表面に接する外圧式タイプの中空糸膜が好ましい。この理由について、図３を用いて説明する。

[0055] 図３は、本実施形態の中空糸膜が装填された中空糸膜モジュールの一形態を示す、概略図である。中空糸膜モジュール１０は、原液導入口２と、ろ過液導出口３と、原液導出口４と、を有する容器１に、中空糸膜５が充填されている。中空糸膜５は、その両端部が第１ポッティング部８、第２ポッティング部９に包埋されており、第１ポッティング部８、第２ポッティング部９は容器１に固定されている。第１ポッティング部８に包埋された中空糸膜５の下端部は封止されている。また、第１ポッティング部８は原液導入口２から導入された原液を通液するための複数の貫通孔を備えている。一方、第２ポッティング部９に包埋された中空糸膜５の上端部は開口された状態で包埋されている。

[0056] 原液導入口２、ろ過液導出口３及び原液導出口４は、容器１と配管（不図

示）を接続する円筒形のノズルであり、同じく円筒形の容器１に開口した状態で固定されている。原液導入口２は容器１の下端部に接続し、ろ過液導出口３は上端部に接続される。原液導出口４は容器１の側面に接続され、第２ポッティング部９付近に備えられる。容器１、原液導入口２、ろ過液導出口３及び原液導出口４の素材としては、樹脂製、金属製いずれも使用することができる。

[0057] 容器１に充填される中空糸膜５は、液体の分離機能を備える、中空の糸状の膜である。中空糸膜５は、容器１の軸方向と、中空糸膜５の軸方向が平行になるように充填される。軸方向とは、容器１の長手方向及び中空糸膜５の長手方向のことである。

[0058] 複数の中空糸膜が接着剤により固定された第１ポッティング部８と第２ポッティング部９とは、束ねられた中空糸膜同士の間隙が、いわゆる接着剤である、ポッティング樹脂を主成分とするポッティング剤で充填された部位をいう。ポッティング部は、中空糸膜束の端部に形成されることが好ましい。

[0059] ポッティング剤の主成分となるポッティング樹脂としては、中空糸膜との接着性、耐熱性及び化学的耐久性に優れる、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂又はシリコーン樹脂が好ましい。また、ポッティング剤は、例えば、ポッティング樹脂以外にシリカ、タルク、マイカ、クレー、炭酸カルシウム、ガラス又はゴム等の添加材を含んでいても構わない。

[0060] 第１ポッティング部８は中空糸膜５の原液導入口側端部に形成される。中空糸膜５の原液導入口側端部は封止されていることが好ましい。原液導入口側端部が封止されることで、中空部を流れるろ過液流れが１方向となり、中空糸膜５のろ過液側において、原液導入口側端部とろ過液導出口側端部に圧力差を生じさせることができる。ここで、封止されるとは、中空糸膜５の内部を流れる液が、封止された端部からは導出されない状態のことである。

[0061] 第１ポッティング部８は容器１に固定されるが、原液導入口２から導入される原液を通液するための複数の貫通孔を有しており、貫通孔を通じて原液が中空糸膜５に導入される。貫通孔の形状、数に指定はなく、通液する原液

流量に応じて、抵抗や流れムラの発生を抑えるべく適宜設けられる。

[0062] 第１ポッティング部８は、原液流れによって第１ポッティング部８が浮上しないよう位置固定されていればよく、容器１に接着固定したり、取り外しが可能なカートリッジ構造としてもよい。位置固定の方法は特に指定はなく、容器１と第１ポッティング部８間を位置固定する構造や、第２ポッティング部９と第１ポッティング部８間を位置固定する構造等適宜選定できる。

[0063] また、第１ポッティング部８は、中空糸膜５の原液導入口側端部が封止されていれば必須ではなく、中空糸膜束同士をポッティング剤で固定するいわゆる固定端ではなく、ポッティング剤で固定されない自由端としてもよい。自由端とは、中空糸膜同士がポッティング剤で固定されておらず、自由に可動できる状態である。この場合、中空糸膜５の原液導入口側端部を封止する方法としては、ポッティング剤を中空糸膜５の中空部に注入して封止する方法、端部を熱で溶着して封止する方法等が適用できる。

[0064] 次に第２ポッティング部９は、中空糸膜５のろ過液導出口側端部に形成され、中空糸膜５のろ過液導出口側端部を開口した状態で固定する。開口した状態とは、中空糸膜の内部を流れる液が開口した端部から導出される状態のことである。

[0065] 第２ポッティング部９は容器１に固定されているが、原液とろ過液を液密に分離できるのであれば、第２ポッティング部９と容器１を接着固定したり、いわゆるカートリッジタイプのように中空糸膜を着脱できる構造としてもよい。カートリッジタイプの場合には、第２ポッティング部９と容器１を、Ｏリング等を介して接続してもよい。

[0066] 以上の構造を備えた中空糸膜モジュールにおいては、容器１の内部は、中空糸膜５と第２ポッティング部９によって、原液が充填される原液側空間６と、ろ過液が充填されるろ過液側空間７に分離されており、原液側空間６は中空糸膜５の外表面が接する空間、ろ過液側空間７は中空糸膜５の内表面が接する空間となっている。

[0067] 本実施形態における限外ろ過膜は、原液が外表面に接する外圧式のタイプ

の中空糸膜であることが好ましい。すなわち、原液導入口２及び原液導出口４は原液側空間６に、ろ過液導出口３はろ過液側空間７に接続しているいわゆる外圧式中空糸膜モジュールに適用されることが好ましい。

[0068] 原液が中空糸膜の中空部を流れる内圧式に対し、外圧式では原液が中空糸膜の外側を流れる。内圧式中空糸膜では、クロスフローろ過をするために、狭いろ過液側空間７に原液を流すことになるため、圧力損失が大きくなる。圧力損失が大きくなると、中空糸膜長手方向においてＴＭＰのムラが大きくなり、長手方向の全ての領域で臨界圧力以上のＴＭＰを付与することが困難となる。一方、外圧式では、流路面積が広い原液側空間６を原液が流れるため、原液の圧力損失が小さい状態で運転することができ、中空糸膜の長手方向において圧力損失のムラを小さくすることできる。その結果、外圧式では、長手方向の全ての領域において臨界圧力以上の膜間差圧を付与しやすい。

[0069] 中空糸膜の長さとしては中空糸膜モジュールの有効長が０．５ｍ以上１．５ｍ以下であることが好ましい。ここで、中空糸膜モジュールの有効長とは、中空糸膜表面のうち、原液と接触する部分の長手方向の長さである。中空糸膜の有効長が０．５ｍ以上であることで、有効な膜面積を広く確保できる。中空糸膜の有効長が１．５ｍ以下であることで、クロスフローによる原液の圧力損失を抑制でき、長手方向の全ての領域において臨界圧力以上のＴＭＰを付与しやすい。

[0070] さらに、中空糸膜５が中空糸膜モジュールに装填されたときに、中空糸膜モジュールのろ過液導出口側端部のＴＭＰ（以下、「ＴＭＰｏｕｔ」とも称する）が限外ろ過膜の臨界圧力以上であることが好ましく、中空糸膜５のＴＭＰｏｕｔが臨界圧力以上であることがより好ましい。通常は、原液側空間６の圧力損失よりもろ過液側空間７の圧力損失の方が小さくなるため、中空糸膜５の原液導入口側端部のＴＭＰ（以下、「ＴＭＰｉｎ」とも称する）よりもＴＭＰｏｕｔは小さくなる。そのため、ＴＭＰｏｕｔが臨界圧力以上であれば、中空糸膜５の長手方向の全ての領域において臨界圧力以上のＴＭＰを付与できる。ＴＭＰｏｕｔが、臨界圧力の２倍以上の圧力でろ過すること

で、さらに阻止率を向上できるため、より好ましく、臨界圧力の３倍以上の圧力でろ過することで、より一層阻止率を向上できるため、さらに好ましい。ＴＭＰｏｕｔを臨界圧力以上に制御するには、原液の粘度、流速、中空糸膜モジュールの充填率等を適宜調整することで制御可能である。

ＴＭＰｏｕｔは、下記式（１３）で算出される値を意味する。

ＴＭＰｏｕｔ＝濃縮液出口側圧力－ろ過液導出口側圧力・・・（１３）

図１においては、濃縮液圧力計４２の圧力値からろ過液圧力計４３の圧力値を差し引くことでＴＭＰｏｕｔが求められる。

[0071] 外圧式中空糸膜にてクロスフローろ過方式を用いた濃縮を行う場合には、原液の粘度μ_fと原液のろ過後のろ過液の粘度μ_pの比が$\mu_f/\mu_p \geqq 1.5$であるとき、原液の流速v_fとろ過液の流速v_pの流速比が$0.02 \leqq v_p/v_f \leqq 0.30$となるように運転することが好ましい。

[0072] 原液の粘度μ_fとろ過液の粘度μ_pの比μ_f/μ_pが１．５以上となると、ろ過液側空間７の圧力損失が原液側空間６の圧力損失と比較して小さくなるが、原液の流速v_fとろ過液の流速v_pの流速比を$0.02 \leqq v_p/v_f \leqq 0.30$に制御することで、必要なろ過液流量を確保してろ過コストを抑えつつ、原液側とろ過液側の圧力損失を均質化でき、中空糸膜の長手方向全体にわたって臨界圧力以上のＴＭＰを付与することができる。v_p/v_fが０．０２より大きい場合、原液側の圧力損失が小さく、又はろ過液の圧力損失が大きくなるため、中空糸膜長手方向のＴＭＰの差が減少し、臨界圧力以上のＴＭＰを付与することが可能となる。v_p/v_fが０．３０より小さい場合にも、ろ過液流量に対する原液の循環流量が大きくなり過ぎず、中空糸膜の長手方向全体にわたって臨界圧力以上ＴＭＰを付与しつつ、かつ原液流れによる中空糸膜表面の汚れ蓄積を予防する効果が得られやすく、ろ過性の悪化を防ぐことができる。原液の粘度μ_fと原液のろ過後のろ過液の粘度μ_pの比が$\mu_f/\mu_p \geqq 1.5$であるとき、好ましくは$0.02 \leqq v_p/v_f \leqq 0.20$であり、さらに好ましくは$0.03 \leqq v_p/v_f \leqq 0.15$である。

[0073] 原液の流速v_fとろ過液の流速v_pの測定方法について、図１及び図３をも

とに説明する。原液の流速ｖ$_f$は濃縮液流量計３１で測定される濃縮液流量Ｑ$_c$を、中空糸膜モジュール１０の原液側空間６の流路面積Ｓ$_f$で割ることで算出する。原液側空間の流路面積Ｓ$_f$は、容器１の断面積から容器１に挿入される中空糸膜５の総断面積を差し引いた値である。容器１の内径をＤ$_c$、中空糸膜５の外径をＤ$_o$、中空糸膜５の本数をＮとすると、下記式（６）にて計算される。

[0074] [数6]

$$v_f = \frac{Q_c}{S_f} = \frac{Q_c}{\pi(D_c/2)^2 - \pi(D_0/2)^2 N} \quad \cdots(6)$$

[0075] ろ過液の流速ｖ$_p$は、ろ過液流量計３２で測定されるろ過液流量Ｑ$_p$を、ろ過液側空間７の流路面積Ｓ$_p$で割ることで算出する。ろ過液側空間７の流路面積Ｓ$_p$は中空糸膜５の内径をＤ$_i$とすると、下記式（７）にて計算される。

[0076] [数7]

$$v_p = \frac{Q_p}{S_p} = \frac{Q_p}{\pi(D_i/2)^2 N} \quad \cdots(7)$$

[0077] 原液の粘度μ$_f$とろ過液の粘度μ$_p$は、温度によりその値が大きく変化するため、原液温度計５１にて測定される原液温度における粘度を測定することが好ましい。さらに、原液やろ過液の流れによるせん断で粘度が変化する場合もあるため、運転中の流れによるせん断速度γを付与した際の粘度を測定することが好ましい。

[0078] せん断速度γは、流速ｖと流路直径Ｄ$_e$から下記式（８）にて簡易的に計算する。ろ過液側空間７の流路直径Ｄ$_e$は中空糸膜５の内径Ｄ$_i$となる。一方、原液側空間６の流路直径Ｄ$_e$は形状が複雑であることから、下記式（９）にて計算される相当直径を流路直径Ｄ$_e$とする。

[0079] [数8]

$$\gamma = \frac{4v}{D_e} \quad \cdots(8)$$

[0080] [数9]

$$D_e = \frac{4S_f}{\pi D_0 N + \pi D_c} \quad \cdots(9)$$

[0081] 図４は、細管式粘度計を用いた粘度測定の一形態を示す、概略図である。粘度の測定方法については、細管式粘度計を用い、実運転と同じ温度、せん断速度において測定された粘度を本実施形態における粘度とする。すなわち、図４に示すように、恒温水槽１５において、原液タンク１２より供給ポンプ１４にて、流体を、管内径D_v、管長L_vの細管１６に流速v_vで通液させた際の、管入口圧力計４５で測定した管入口圧力P_1と管出口圧力計４６で測定した管出口圧力P_2より、下記式（１０）を用いて粘度μを測定する手法である。上記式（８）を用い、実運転時のせん断速度と、細管式粘度計におけるせん断速度が同じになるように細管内の流速v_vを設定し、粘度を測定する。

[0082] [数10]

$$\mu = \frac{D_v^2(P_1 - P_2)}{32 v_v L_v} \quad \cdots(10)$$

[0083] 細管式粘度計については、管の温調ならびに管入口出口の圧力が測定できるものであれば特に限定されず、市販、自作の装置いずれも使用できる。原液の粘度μ_fとろ過液の粘度μ_pは、温度によりその値が大きく変化するため、原液温度計５１にて測定される原液温度における粘度を測定することが好ましい。

[0084] また、原液の流速v_fは０．３０ｍ／ｓ≦v_f≦１．８０ｍ／ｓであることが好ましい。v_f＜０．３０ｍ／ｓとなる場合には、原液流れの作用による中空糸膜表面への洗浄効果が小さくなり、ファウリングの進行が早くなる傾向がある。v_f＞１．８０ｍ／ｓとなる場合には、原液流れの作用による中空糸膜表面への洗浄効果は高くなるが、一方で原液側空間６の圧力損失が大きくなり、中空糸膜５の原液導入口側端部に高い原液側圧力がかかることになる。その結果、外圧式においても、臨界圧力以上のＴＭＰを付与することが困難となる傾向がある。原液の流速v_fは０．５０ｍ／ｓ≦v_f≦１．５０ｍ／

ｓであることが好ましく、０．７０ｍ／ｓ≦ｖ$_f$≦１．３０ｍ／ｓであることがさらに好ましい。

[0085] ファウリングとは分離膜が溶質や懸濁質により閉塞する現象であり、ろ過液流量がろ過を継続するに従い小さくなる。その結果、ファウリング後にファウリング前と同じろ過液流量を得るためには、より高いＴＭＰを付与する必要が生じる。限外ろ過膜については、孔径より大きな分子は中空糸膜５の表面に堆積する。また、原液中に含まれる孔径よりも小さい分子は細孔内に入り込む。よって、膜表面と膜内部が目詰まりを起こすことになる。臨界圧力より高いＴＭＰでろ過を行った場合、その傾向がより顕著になる。

[0086] 外圧式のクロスフローろ過運転では、原液流れにより膜表面のファウラントを洗浄できるが、膜内部に侵入したファウラントを洗浄することはできない。膜内部に侵入したファウラントに対しては、ろ過液側から原液側に洗浄液を送液する、逆流洗浄が効果的であり、これにより膜内部のファウラントを取り除くことができる。しかしながら、全てのファウラントを逆流洗浄のみで洗浄することが難しく、長期間の運転では、膜の目詰まりの原因となることから、最終的には薬品による洗浄を行う必要がある。薬品による洗浄は膜の強度劣化を誘発し、膜の長期間使用の妨げとなる。

[0087] ろ過液の粘度が原液よりも小さくなる場合、特に原液中の高分子成分が限外ろ過膜により原液側空間に保持され、高分子成分が膜表面に付着することで、主に膜表面と表面近傍の細孔内にファウラントが蓄積することになる。これに対し、前記中空糸膜において、外表面の孔径Ｄが５ｎｍ以上２０ｎｍ以下であり、内表面の孔径Ｃと、外表面の孔径Ｄの比である、Ｃ／Ｄが５０より大きいときに、逆流洗浄の洗浄効果が特によく表れるため好ましい。

[0088] 中空糸膜の外表面の孔径Ｄが、２０ｎｍより大きくなると、膜内部にファウラントが侵入しやすくなり、逆流洗浄の効果が減少する。また、中空糸膜の外表面の孔径が５ｎｍよりも小さくなると、ろ過液流量が少ないことから、ろ過効率が著しく減少するため、必要な膜本数が増えろ過コストの増加につながる。中空糸膜の外表面の孔径Ｄは、５ｎｍ以上１５ｎｍ以下であるこ

とがさらに好ましい。

[0089] 中空糸膜のろ過液と接する面（内表面）の孔径Ｃと原液と接触する面（外表面）の孔径Ｄの比である、Ｃ／Ｄは５０より大きいことが好ましい。Ｃ／Ｄが５０より大きいと、好適に逆流洗浄を行うことができる。また、Ｃ／Ｄは値が大きいほど、逆流洗浄による中空糸膜の洗浄回復性が高くなるため、Ｃ／Ｄの上限は特に限定されないが、Ｃ／Ｄは、例えば１０００以下、好ましくは７００以下である。このように、内外表面の孔径を制御することで、臨界圧力より高いＴＭＰでろ過する場合においても、長期間安定したろ過が可能となる。

[0090] 逆流洗浄は、中空糸膜の内表面から外表面に向かって洗浄液を流す。逆流洗浄工程については、ろ過液タンク１３から圧縮ガスやポンプ等を用いて行うことができる。一般的に、逆流洗浄工程で用いる洗浄液は、純水やろ過液等粘度の低い液体を用いることで、洗浄効果を発揮しやすい。逆流洗浄工程はクロスフローろ過運転中、停止後等に行うことができ、特に限定されるものではない。

[0091] 原液の粘度μ_fとろ過液の粘度μ_pであるμ_f/μ_pは値が大きいほど、逆流洗浄による中空糸膜の洗浄回復性が高くなるため、上限は特に限定されないが、μ_f/μ_pは、例えば３０．０以下が好ましく、１０．０以下がより好ましい。

[0092] 中空糸膜の外表面及び内表面の孔径とは、外表面及び内表面を観察したときに面内にある孔の直径であり、走査型電子顕微鏡（以下、「ＳＥＭ」とも称する）等を用いて得られた各表面の画像から求めることができる。具体的には、得られた画像をフリーソフト「ＩｍａｇｅＪ」を使って二値化する。二値化する際は、Ｓｕｂｔｒａｃｔ Ｂａｃｋｇｒｏｕｎｄにて１ｐｉｘｅｌとしてＣｒｅａｔｅ Ｂａｃｋｇｒｏｕｎｄした後、Ｔｈｒｅｓｈｏｌｄ（二値化の閾値）で条件：ＲｅｎｙｉＥｎｔｒｏｐｙを選択する。得られた二値化画像において、Ａｎａｌｙｚｅ ＰａｒｔｉｃｌｅｓでＡｒｅａを選択することで、各孔の面積を求め、各孔を円と仮定して算出した直径を表面

孔径とする。表面孔径の平均値を求める際は、孔千個以上の孔径を平均して求める。

[0093] ＳＥＭの画像から表面孔径を求めることが困難な場合には、以下の方法で求めてもよい。市販の凍結組織切片作成用包埋剤（ティシュー・テック社製；Ｏ．Ｃ．Ｔ．コンパウンド）を用いて包埋した多孔質膜を、クライオウルトラミクロトーム（Ｌｅｉｃａ製；ＦＣ７）を用いて、－４０℃で多孔質膜を表面と垂直な向きに１００ｎｍの厚みの切片を採取し、室温で１晩真空乾燥を行う。多孔質膜の表面部の断面をＳＥＭで観察し、画像を得て、フリーソフト「ＩｍａｇｅＪ」を使って二値化する。二値化する際は、Ｔｈｒｅｓｈｏｌｄ（二値化の閾値）で条件：Ｍｉｎｉｍｕｍを選択する。得られた二値化画像において、各表面から１０μｍの深さの位置までに存在する孔について、Ａｎａｌｙｚｅ　ＰａｒｔｉｃｌｅｓでＡｒｅａを選択することで、各孔の面積を求め、各孔を円と仮定して算出した直径を各表面の孔径とし、孔千個以上の孔径を平均して求める。

[0094] 中空糸膜の素材は特に限定されないが、具体例としては、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、ナイロン、セルロースアセテート若しくはセルロースアセテートプロピオネート等のセルロースエステル、脂肪酸ビニルエステル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド若しくはポリメタクリル酸メチル等のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの重合体、或いはこれらの共重合体等が挙げられる。

[0095] 特に、外圧式クロスフローろ過を行う上では、中空糸膜に高い強度が求められるため、中空糸膜には高強度の素材を用いることが好ましく、中空糸膜の素材は強度に優れたポリフッ化ビニリデン系樹脂を含むことが好ましい。ポリフッ化ビニリデン系樹脂とは、フッ化ビニリデンの単独重合体又はフッ化ビニリデンの共重合体をいう。ここでフッ化ビニリデンの共重合体とは、フッ化ビニリデン残基構造を有する高分子をいう。フッ化ビニリデン残基構造を有する高分子は、典型的には、フッ化ビニリデンモノマーと、それ以外

のフッ素系モノマー等との共重合体である。そのようなフッ素系モノマーとしては、例えば、フッ化ビニル、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン又は三フッ化塩化エチレン等が挙げられる。上記フッ化ビニリデンの共重合体においては、本実施形態の効果を損なわない程度に、上記フッ素系モノマー以外のエチレン等が共重合されていても構わない。

[0096] 次に、本実施形態で用いる中空糸膜５は、破断時荷重が５００ｇｆ／本以上であることが好ましい。外圧式クロスフローろ過では、一例として図１に示すように、原液が中空糸膜モジュール１０の原液導入口２から中空糸膜モジュール１０に導入された後、原液導出口４から導出されるが、原液導出口４から導出される際に原液の流れが９０°転回することとなる。そのため、原液導出口４付近では中空糸膜５に対して中空糸膜５の長さ方向に垂直なせん断力が付与される。

[0097] 破断時荷重とは、引っ張り試験機等により中空糸膜５を軸方向に伸張させていき、破断した時点で付与していた荷重（ｇｆ）である。中空糸膜５の破断時荷重は、６００ｇｆ／本以上であることが好ましく、７００ｇｆ／本以上であることがさらに好ましい。

[0098] 破断時荷重の測定方法は、特に限定されるものではないが、例えば、雰囲気温度を制御できる引っ張り試験機を用い、測定長さ５０ｍｍの試料を引っ張り速度５０ｍｍ／分で引っ張り、試料を変えて５回以上行い、破断時荷重の平均値を求めることで測定することができる。このときの測定温度は、実際の運転時の原液温度とすることが好ましい。

[0099] 本実施形態の中空糸膜５は単層の中空糸膜でもよいし、２層以上積層された複合中空糸膜でもよい。外圧式クロスフローろ過により原液を分離する中空糸膜であるため、外表面側の層が緻密となる中空糸膜であることが好ましい。

以下に本実施形態の中空糸膜モジュールの製造方法について説明する。

[0100] （中空糸膜の製造方法）

本実施形態における中空糸膜の製造方法について、一例としてフッ素樹脂

系高分子を用いた中空糸膜の製造方法を示す。フッ素樹脂系高分子を用いた中空糸膜の製法としては、熱誘起相分離法や非溶媒誘起相分離法等種々の製法を用いることができる。以下、熱誘起相分離法を用いた製造方法を示す。

[0101] フッ素樹脂系高分子を、フッ素樹脂系高分子の貧溶媒又は良溶媒に、結晶化温度以上の比較的高温で溶解することで、フッ素樹脂系高分子溶液（つまり、フッ素樹脂系高分子を含有する製膜原液）を調製する。

[0102] 製膜原液中の高分子濃度が高いと、高い強度を有する多孔質中空糸膜が得られる。一方で、製膜原液中の高分子濃度が低いと、多孔質中空糸膜の空隙率が大きくなり、純水透過性能が向上する。このため、製膜原液中のフッ素樹脂系高分子の濃度は、２０質量％以上６０質量％以下であることが好ましく、３０質量％以上５０質量％以下であることがより好ましい。

[0103] 本明細書において、フッ素樹脂系高分子の貧溶媒とは、６０℃以下の低温では、フッ素樹脂系高分子を５質量％以上溶解させることができないが、６０℃以上かつフッ素樹脂系高分子の融点以下（例えば、高分子がフッ化ビニリデンホモポリマー単独で構成される場合は１７８℃程度）の高温領域では、フッ素樹脂系高分子を５質量％以上溶解させることができる溶媒である。良溶媒とは、６０℃未満の低温領域でもフッ素樹脂系高分子を５質量％以上溶解させることができる溶媒であり、非溶媒とは、フッ素樹脂系高分子の融点又は溶媒の沸点まで、フッ素樹脂系高分子を溶解も膨潤もさせない溶媒と定義する。

[0104] ここで、フッ素樹脂系高分子の貧溶媒としてはシクロヘキサノン、イソホロン、γ－ブチロラクトン、メチルイソアミルケトン、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド等及びそれらの混合溶媒が挙げられる。フッ素樹脂系高分子の良溶媒としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、テトラメチル尿素、リン酸トリメチル等及びそれらの混合溶媒が挙げられる。フッ素樹脂系高分子の非溶媒としては、水、ヘキサン、ペンタン、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、四塩化炭素、ｏ

－ジクロルベンゼン、トリクロルエチレン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、低分子量のポリエチレングリコール等の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪族多価アルコール、芳香族多価アルコール、塩素化炭化水素、又はその他の塩素化有機液体及びそれらの混合溶媒等が挙げられる。

[0105] 中空糸膜の形成工程においては、温度変化により相分離を誘起する熱誘起相分離法を利用して、フッ素樹脂系高分子を含有する製膜原液から、中空糸膜を得る。熱誘起相分離法には、主に２種類の相分離機構が利用される。一つは高温時に均一に溶解した高分子溶液が、降温時に溶液の溶解能力低下が原因で高分子濃厚相と高分子希薄相に分離し、その後構造が結晶化により固定される液－液相分離法である。もう一つは高温時に均一に溶解した高分子溶液が、降温時に高分子の結晶化が起こり高分子固体相と溶媒相に相分離する固－液相分離法である。

[0106] 前者の方法では主に三次元網目状構造が、後者の方法では主に球状組織で構成された球状構造が形成される。本実施形態の中空糸膜の製造には特に指定はないが、強度が求められるクロスフローろ過用の中空糸膜としては、後者の相分離機構が好ましく利用される。よって、固－液相分離が誘起される高分子濃度及び溶媒が選択される。

[0107] 具体的な方法としては、上述の製膜原液を多孔質中空糸膜紡糸用の二重管式口金の外側の管から吐出しつつ、中空部形成液体を二重管式口金の内側の管から吐出する。こうして吐出された製膜原液を冷却浴中で冷却固化することで、多孔質な中空糸膜を得る。

[0108] 次に、口金から吐出されたフッ素樹脂系高分子溶液を冷却する冷却浴について説明する。冷却浴には、濃度が５０～９５質量％の貧溶媒あるいは良溶媒と、濃度が５～５０質量％の非溶媒からなる混合液体を用いることが好ましい。さらに貧溶媒としては高分子溶液と同じ貧溶媒を用いることが好ましく採用される。また、中空部形成液体には、冷却浴同様、濃度が５０～９５

質量％の貧溶媒あるいは良溶媒と、濃度が５～５０質量％の非溶媒からなる混合液体を用いることが好ましい。さらに貧溶媒としては高分子溶液と同じ貧溶媒を用いることが好ましく採用される。以上の方法で得られるフッ素樹脂系高分子からなる中空糸膜を延伸させてもよい。延伸倍率や延伸温度は、所望の孔径、寸法、純水透過性能によって適宜選定される。

[0109] 本実施形態の中空糸膜モジュールに充填される中空糸膜を得る場合、中空糸膜の内外径は主に二重管式口金の口金径や、製膜原液及び中空部形成液体の吐出量を調整することで制御可能である。すなわち、内外径の大きな中空糸膜は、径の大きな二重管式口金を使用する、又は製膜原液及び中空部形成液体の吐出量を増加させることで得られる。また延伸倍率、延伸温度を変化させることでも寸法を調整可能である。

[0110] 複合中空糸膜を得る方法としては、複数の層を同時に形成させる方法と、単層の中空糸膜上にその他の層を順に形成させる方法がある。前者としては、例えば多重管式口金を用いて、複数の樹脂溶液を複合成型する方法等がある。また、後者としては例えば上記工程の後に得られた中空糸膜に、その他の層を形成する樹脂溶液を塗布した後、ノズルやスリットコータで掻き取り形成させる方法、あるいはその他の層を形成する樹脂溶液をスプレーコーティングする方法等がある。この中でも、その他の層を形成する樹脂溶液を塗布し、その後掻き取り成形し固化させる方法が簡便であり好ましい。

[0111] 上記方法での複合中空糸膜の製造において、その他の層を形成する樹脂溶液は特に限定されないが、中空糸膜表面の改質や緻密化を目的とした場合には、三次元網目状構造が好ましく用いられる。球状構造と三次元網目状構造からなる複合中空糸膜の場合、三次元網目状構造を形成させるためには、非溶媒誘起相分離法を利用することができる。ここで非溶媒誘起相分離とは、樹脂溶液を非溶媒に接触させることにより固化せしめる相分離である。

[0112] 非溶媒誘起相分離法を利用する場合、樹脂溶液の溶媒としては、樹脂の良溶媒が好ましく、例えばポリフッ化ビニリデン系樹脂の良溶媒としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド

、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン等の低級アルキルケトン、エステル、アミド等及びその混合溶媒が挙げられる。ここでポリフッ化ビニリデン系樹脂の良溶媒とは、６０℃未満の低温でもポリフッ化ビニリデン系樹脂を５質量％以上溶解させることが可能な溶媒である。

[0113] また、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の非溶媒は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の融点又は溶媒の沸点まで、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を溶解も膨潤もさせない溶媒と定義する。ここでポリフッ化ビニリデン系樹脂の非溶媒としては、水、ヘキサン、ペンタン、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、四塩化炭素、ｏ－ジクロルベンゼン、トリクロルエチレン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、低分子量のポリエチレングリコール等の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪族多価アルコール、芳香族多価アルコール、塩素化炭化水素、又はその他の塩素化有機液体及びその混合溶媒等が挙げられる。

[0114] （中空糸膜モジュールの作製）

中空糸膜モジュールの種類は、容器１と中空糸膜５を接着剤で固定する容器一体型モジュールと、容器１と中空糸膜５は接着剤で固定されず、中空糸膜５が容器１から着脱可能なカートリッジ型モジュールに分けられる。

[0115] 容器一体型モジュールにおいては、複数の中空糸膜５を容器１に挿入し、中空糸膜５の端部と容器１を接着剤で固定する。カートリッジ型モジュールにおいては、中空糸膜を専用の治具等に挿入して接着剤で膜同士を接着し、容器１とは固定しない。

[0116] どちらの方法においても、中空糸膜５を固定用の治具、容器又はその両方に挿入し、接着剤を流し込んで固定する。中空糸膜同士の間隙に接着剤を充填する方法としては、例えば、遠心力を利用してポッティング剤を浸透させる遠心ポッティング法、又は、接着剤を自然流動により浸透させる静置ポッティング法が挙げられる。また接着剤を注型用の型に注入し、中空糸膜同士の間隙に充填させても構わない。

[0117] 接着剤で固定された中空糸膜端部を開口させる場合には、接着剤を流し込んだ際に接着剤が中空糸膜中空部に流入しないよう中空糸膜５の端部をあらかじめ封止しておき、接着剤で固定する。封止の方法としては中空部のみに接着剤を注入する方法や熱、溶媒による溶着等が挙げられる。端部を封止した中空糸膜５を接着剤で固定した後、封止部より他端側を、中空糸膜５の断面方向にカットすることで開口させることが可能である。中空糸膜端部を封止せず接着剤で固定すれば、接着剤が中空糸膜５の中空部に流入するため、当該端部は封止される。

[0118] 本実施形態においては、中空糸膜５の両端を接着剤で固定する方法を採用してもよいが、中空糸膜５の原液導入口側端部については、接着剤で固定しない自由端としてもよい。

[0119] 本実施形態の原液の濃縮液の製造方法においては、限外ろ過膜にて原液を濃縮した濃縮液を、さらに熱濃縮にて濃縮することも好ましい。原液の濃縮が進むと原液の粘度が上昇し続け、限外ろ過膜の運転が困難な粘度に到達するが、限外ろ過膜の濃縮液をさらに熱濃縮することで高濃度化が可能である。本実施形態においては、限外ろ過膜における高分子成分の阻止性を向上させる方法を提供しており、熱濃縮と組み合わせることで、通常の分離膜を用いた濃縮よりも回収率を高めることが可能である。

実施例

[0120] 以下に具体的な中空糸膜を実施例として本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。まず、各特性の測定方法を以下に示す。

[0121] （分画分子量の測定方法）

直径５ｍｍ、長さ１７ｃｍのハウジングに中空糸膜を充填し、両端をコニシ株式会社製エポキシ樹脂系化学反応形接着剤「クイックメンダー」（登録商標）で０．５ｃｍずつポッティングし、カットして開口することによって、中空糸膜を３本内蔵したモジュールを作製した後、該モジュールに蒸留水を１００ｍｌ／ｍｉｎの流量で１時間流して洗浄した。この時、中空糸膜モ

ジュールの有効長は１１ｃｍであった。

[0122] 次に、Ｆｌｕｋａ社製デキストラン平均分子量～１，５００（Ｎｏ．３１３９４）、平均分子量～６，０００（Ｎｏ．３１３８８）、平均分子量１５，０００～２０，０００（Ｎｏ．３１３８７）、平均分子量～４０，０００（Ｎｏ．３１３８９）、平均分子量～６０，０００（Ｎｏ．３１３９７）、平均分子量～２００，０００（Ｎｏ．３１３９８）を、各々０．５ｍｇ／ｍｌ（溶質全体では３．０ｍｇ／ｍｌ）になるように蒸留水で溶解し、デキストラン水溶液（原液）を作成した。モジュールに対して、中空糸膜の内側に同原液を流し、内側から外側に向けてろ過をかけた。同原液を流すときの温度は２５℃とし、原液流量が２０ｍｌ／ｍｉｎ、ろ過液流量が０．２４ｍｌ／ｍｉｎになるように流速を調整した。原液を流してから６０分後から７５分後までの１５分間のモジュール原液出口液及びろ液を採取し、原液を流してから７５分後に原液入口液を採取した。採取した液の濃度をＧＰＣ法で測定した。サンプリングした水溶液を細孔径０．５μｍのフィルターでろ過し、そのろ液をＧＰＣ用カラム（東ソーＴＳＫ－ｇｅｌ－Ｇ３０００ＰＷＸＬ）に流し、カラム温度４０℃とし、移動相として液体クロマトグラフィー用蒸留水１ｍｌ／ｍｉｎ、サンプル打ち込み量１００μｌにて分析を行い、示差屈折率計（東ソー社製　ＲＩ－８０２０）を用いてｓｌｉｃｅ　ｔｉｍｅ０．０２ｍｉｎ、ｂａｓｅ－ｌｉｎｅ－ｒａｎｇｅ４．５～１１．０ｍｉｎとして測定した。デキストラン重量平均分子量の検量線は、測定直前に単分散のデキストラン（Ｆｌｕｋａ社製デキストランスタンダードＮｏ．３１４１６、Ｎｏ．３１４１７、Ｎｏ．３１４１８、Ｎｏ．３１４２０、Ｎｏ．３１４２２）を用いて行った。各重量平均分子量の篩い係数（ＳＣ）は、モジュール原液入口のデキストラン濃度（Ｃａ）、出口のデキストラン濃度（Ｃｂ）、ろ過液のデキストラン濃度（Ｃｆ）から、下記式（１１）で算出した。

$$SC = 2Cf / (Ca + Cb) \quad \cdots\cdots (11)$$

[0123] ＳＣが０．１の重量平均分子量を分画分子量とした。分画分子量が測定上

限以上となった場合は、分子量２００，０００以上のデキストランを用いて同様のろ過試験を行うこととした。その際、分子量に合わせてＧＰＣの測定条件を適宜変更し、検量線から分子量を求めた。

[0124]（孔径の測定方法）

分離膜の表面を観察したＳＥＭで得た画像を、フリーソフト「ＩｍａｇｅＪ」を使って二値化した。二値化する際は、Ｓｕｂｔｒａｃｔ Ｂａｃｋｇｒｏｕｎｄにて１ｐｉｘｅｌとしてＣｒｅａｔｅ Ｂａｃｋｇｒｏｕｎｄした後、Ｔｈｒｅｓｈｏｌｄ（二値化の閾値）で条件：ＲｅｎｙｉＥｎｔｒｏｐｙを選択した。得られた二値化画像において、Ａｎａｌｙｚｅ ＰａｒｔｉｃｌｅｓでＡｒｅａを選択することで、各孔の面積を求め、各孔を円と仮定して算出した直径を孔径とした。分離膜の内表面及び外表面の孔径は、それぞれ孔１，０００個以上の孔径を平均して求めた。

[0125] ＳＥＭで各表面の孔の観察が困難な場合には、以下の方法を用いた。市販の凍結組織切片作成用包埋剤（ティシュー・テック社製；Ｏ．Ｃ．Ｔ．コンパウンド）を用いて包埋した多孔質膜を、クライオウルトラミクロトーム（Ｌｅｉｃａ製；ＦＣ７）を用いて、－４０℃で多孔質膜を表面と垂直な向きに１００ｎｍの厚みの切片を採取し、室温で１晩真空乾燥を行った。多孔質膜の表面部の断面をＳＥＭで観察し、画像を得て、フリーソフト「ＩｍａｇｅＪ」を使って二値化した。二値化する際は、Ｔｈｒｅｓｈｏｌｄ（二値化の閾値）で条件：Ｍｉｎｉｍｕｍを選択した。得られた二値化画像において、各表面から１０μｍの深さの位置までに存在する孔について、Ａｎａｌｙｚｅ ＰａｒｔｉｃｌｅｓでＡｒｅａを選択することで、各孔の面積を求め、各孔を円と仮定して算出した直径を各表面の孔径とし、孔１，０００個以上の孔径を平均して、分離膜の内表面及び外表面の孔径を求めた。

[0126]（重量平均分子量の測定方法）

シグマアルドリッチ社製のポリエチレングリコール（以下、「ＰＥＧ」とも称する）標準サンプル（０２３９３－１ＥＡ）を用い、濃度が１０００ｐｐｍとなるように調整した水溶液を細孔径０．５μｍのフィルターでろ過し

、そのろ過液をＧＰＣ用カラム（東ソー株式会社製：ＴＳＫ－ｇｅｌ（登録商標）－Ｇ３０００ＰＷＸＬ）に流し、カラム温度４０℃とし、移動相として液体クロマトグラフィー用蒸留水１ｍｌ／ｍｉｎ、サンプル打ち込み量１００μｌにて分析を行い、示差屈折率計（東ソー株式会社製：ＲＩ－８０２０）を用いてｓｌｉｃｅ　ｔｉｍｅ０．０２ｍｉｎ、ｂａｓｅ－ｌｉｎｅ－ｒａｎｇｅ４．５～１１．０ｍｉｎとして測定し、検量線を得た。

[0127] Ａｌｄｒｉｃｈ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙ社製の分子量１００，０００ＤａのＰＥＧ（２５３２２－６８－３）、和光純薬工業株式会社製の分子量５００，０００ＤａのＰＥＧ（１６０－１８５２１）、及び富士フイルム和光純薬株式会社製の分子量２，０００，０００のＰＥＧ（１６４－１３８０１）を、それぞれ１０００ｐｐｍとなるよう単分散させた３種類の水溶液を作成した。これら３種類の水溶液を、細孔径０．５μｍのフィルターでろ過し、そのろ過液を上述したＧＰＣ用カラムに流し、同様の条件で重量平均分子量を測定した。得られたクロマトグラフと検量線から重量平均分子量を算出した結果、分子量１００，０００ＤａのＰＥＧの重量平均分子量は２１０，０００Ｄａ、分子量５００，０００ＤａのＰＥＧの重量平均分子量は５６０，０００Ｄａであった。分子量２，０００，０００ＤａのＰＥＧは本カラムでサイズ分離が困難であったことから、メーカー表記の２，０００，０００Ｄａを重量平均分子量とした。

[0128] （粘度測定方法）

対象成分を所定濃度に調整した水溶液を原液として、図４に示した細管式粘度計にて粘度測定を行った。原液の温度、流速は後述する「阻止率測定試験」の温度、流速に合わせて原液を循環させ、管入口圧力Ｐ１と管出口圧力Ｐ２を測定し、上記式（１０）により粘度を算出した。細管式粘度計については、管の温調ならびに管入口及び管出口の圧力が測定できるものであれば特に限定されず、市販、自作の装置いずれも使用できる。

[0129] 次に、中空糸膜及び中空糸膜モジュールの製造方法と、その評価方法を示す。

[0130] （中空糸膜の製造）

（参考例１）

フッ化ビニリデンホモポリマー（株式会社クレハ製：ＫＦ１３００、重量平均分子量：４１．７万、数平均分子量：２２．１万）３９質量％とγ－ブチロラクトン６１質量％を１５０℃で溶解、混合し、原料液としてのポリマー溶液を得た。

[0131] 得られた原料液の加圧及び吐出には、二重管式口金と、その口金につながれた配管と、その配管上に配置された２つのギヤーポンプとを備える装置を用いた。ギヤーポンプ間の配管内で、上記原料液を、２．５ＭＰａに加圧しながら、１００～１０３℃で１５秒間滞留させた。その後、二重管式口金の内側の管からγ－ブチロラクトン８５質量％水溶液を吐出しながら、外側の管から原料液を吐出した。γ－ブチロラクトン８５質量％水溶液からなる温度５℃の冷却浴中に原料液を２０秒間滞留させ、固化させ中空糸膜を得た。ついで、９５℃の水中にて、上記で得られた中空糸膜を１．５倍に延伸し、球状構造の支持層を得た。

[0132] 次いで、重量平均分子量２８．４万のフッ化ビニリデンホモポリマーを１２質量％、セルロースジアセテート（イーストマン社製；ＣＡ－３９８－３）を４．８質量％、セルローストリアセテート（イーストマン社製；ＣＡ－４３６－８０Ｓ）を２．４質量％、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを８０．８質量％の割合で、１２０℃で４時間撹拌して高分子溶液を調製した。この高分子溶液を上記で得られた球状構造からなる支持層に均一に塗布し、すぐに、水１００質量％からなる凝固浴中で凝固させることによって、球状構造の支持層の上に三次元網目状構造の機能層を形成させ、中空糸膜を作製した。

[0133] 得られた中空糸膜の性能を表１に示す。分画分子量Ａは１００，０００Ｄａ、外表面の孔径は１５ｎｍ、内表面の孔径は１５３０ｎｍであった。また、外径は１．３０ｍｍ、内径は０．７５ｍｍであった。

[0134] （参考例２）

参考例１において、支持層に高分子溶液を塗布した後の凝固浴温度を下げ

ることで分画分子量が小さい膜を得た。得られた中空糸膜の性能を表１に示す。分画分子量Ａは６５，０００Ｄａ、外表面の孔径は９ｎｍ、内表面の孔径は１５３０ｎｍであった。また、外径は１．３０ｍｍ、内径は０．７５ｍｍであった。

[0135] （参考例３）

重量平均分子量２８．４万のフッ化ビニリデンホモポリマーを１２質量％、セルロースジアセテート（イーストマン社製；ＣＡ－３９８－３）を４．８質量％、セルローストリアセテート（イーストマン社製；ＣＡ－４３６－８０Ｓ）を２．４質量％、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを８０．８質量％の割合で、１２０℃で４時間撹拌して高分子溶液を調製した。

この高分子溶液を二重管式口金より吐出した。二重管式口金の内側の管から１００質量％の水を吐出しながら、外側の管から高分子溶液を吐出した。水１００質量％からなる凝固浴中で凝固させることによって、三次元網目状構造からなる中空糸膜を作成した。

得られた中空糸膜の性能を表１に示す。分画分子量Ａは１００，０００Ｄａ、外表面の孔径は１５ｎｍ、内表面の孔径は２０ｎｍであった。また、外径は１．３０ｍｍ、内径は０．７５ｍｍであった。

（参考例４）

参考例１において、支持層に高分子溶液を塗布した後の凝固浴温度を上げることで分画分子量が大きい膜を得た。得られた中空糸膜の性能を表１に示す。分画分子量Ａは１２０，０００Ｄａ、外表面の孔径は１７ｎｍ、内表面の孔径は１６５０ｎｍであった。また、外径は１．３０ｍｍ、内径は０．７５ｍｍであった。

（参考例５）

参考例１において、支持層に高分子溶液を塗布した後の凝固浴温度をさらに上げることで分画分子量がより大きい膜を得た。得られた中空糸膜の性能を表１に示す。分画分子量Ａは１５０，０００Ｄａ、外表面の孔径は１９ｎｍ、内表面の孔径は１７２０ｎｍであった。また、外径は１．３０ｍｍ、内

径は０．７５ｍｍであった。

[0136] [表1]

パラメータ	単位	参考例１	参考例２	参考例３	参考例４	参考例５
分画分子量(MWCO)A	Da	100,000	65,000	100,000	120,000	150,000
内表面の孔径C	nm	1530	1530	20	1650	1720
外表面の孔径D	nm	15	9	15	17	19
C/D	-	102	170	1.3	97.1	90.5

[0137] （中空糸膜モジュールの製造）

上記で得られた中空糸膜を長さ１，２００ｍｍにカットし、３０質量％グリセリン水溶液に１時間浸漬後、風乾した。その後シリコーン接着剤（デュポン・東レ・スペシャルティ・マテリアル株式会社製、ＳＨ８５０Ａ／Ｂ、２剤を質量比が５０：５０となるように混合したもの）で中空糸膜のろ過液導出口側端部を目止めした。

[0138] その後、図３に示すように、容器１（内径９７．６ｍｍ、長さ１，１００ｍｍ）に、上述の中空糸膜５を、目止めしたろ過液導出口側端部が容器１のろ過液導出口３側にくるように充填した。容器１の側面のろ過液導出口３側には原液導出口４が備えられている。

[0139] 続いて、容器１の原液導入口２側に第１ポッティング部形成治具を、ろ過液導出口３側に第２ポッティング部形成治具を取り付けた。第１ポッティング部形成治具には、原液を原液側空間６に導入するための貫通孔を開口させるため、直径７ｍｍ、長さ１００ｍｍのピンを、中空糸膜の軸方向と同方向に挿入した。

[0140] ポッティング剤として、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂（ハンツマン・ジャパン株式会社製、ＬＳＴ８６８－Ｒ１４）と脂肪族アミン系硬化剤（ハンツマン・ジャパン株式会社製、ＬＳＴ８６８－Ｈ１４）を質量比が１００：３０となるように混合し、合計８００ｇ（片端当たり４００ｇ）をポッティング剤投入器に入れた。

[0141] 続いて遠心成型機を回転させ、ポッティング剤を両端の第１ポッティング

部形成治具及び第２ポッティング部形成治具に充填して第１ポッティング部８及び第２ポッティング部９を成形し、ポッティング剤を硬化させた。遠心成型機内の温度は３５℃、回転数は３００ｒｐｍ、遠心時間は５時間とした。

[0142] 硬化後、第１ポッティング部形成治具、第２ポッティング部形成治具及びピンを抜き取り、室温で２４時間硬化させた後、第２ポッティング部９の端部をチップソー式回転刃でカットし、中空糸膜５のろ過液導出口側の端面を開口させた。

続いて容器１に原液導入口２を備えた下部キャップと、ろ過液導出口３を備えた上部キャップを取り付け、中空糸膜モジュールとした。このとき、中空糸膜の膜長Ｌは１．０ｍ、充填率Ｍは４０％、膜面積は９．２m^2であった。

[0143] （阻止率測定試験）

分画分子量の測定に使用したものと同じモジュールを使用し、図１に示したろ過ユニットと同様のろ過装置を用いてろ過を行った。原液には所定の分子量のＰＥＧを所定濃度に調整した水溶液を使用し、２５℃にて原液の流速v_fが１．０ｍ／ｓとなるようにポンプで原液を循環した。ろ過液弁２２を全開とし、濃縮液弁２１を絞りながら圧力を調整した。調整後にろ過液のサンプリングを開始し、開始２．０ｇのろ過液を廃棄したのち、１．５ｇのろ過液を採取した。この時、１．５ｇ採取するまでの時間も計測し、ろ過フラックスを算出した。また、同じタイミングで原液のサンプリングを行った。その後、濃縮液弁２１を調整し、圧力を変えながら、膜間差圧が２００ｋＰａまでで５点以上のポイントで、フラックスの算出及びサンプリングを行った。

[0144] 原液とろ過液中の対象成分濃度はＧＰＣ法にて測定した。すなわち、ＧＰＣ法で測定される対象成分のピーク面積より濃度を測定した。サンプル中の対象成分濃度が高い場合には適宜希釈して測定した。得られた原液中濃度Ｃ１とろ過液中濃度Ｃ２より対象成分の阻止率を下記式（１２）から算出した

。

阻止率＝｛（Ｃ１－Ｃ２）／Ｃ１｝×１００・・・（１２）

[0145] なお、表２～４に記載の阻止率は、各実施例及び比較例における各膜間差圧において複数算出した阻止率のうちの最小値である。

[0146]（臨界圧力の算出方法）

上述の「阻止率測定試験」より得られたＴＭＰとろ過フラックスを図２に示すようにプロットし、その後、式（５）中のJ_{max}とＫをフィッティングにより求めた。Ｊ＝J_{max}の直線と、式（５）から求めた近似式のＴＭＰ＝０における接線の交点から中空糸膜の臨界圧力を算出した。接線は式（５）を微分してＴＭＰ＝０を代入して求めた。以下、中空糸膜の臨界圧力は、「臨界圧力」とも称する。

[0147]（ろ過試験）

上記で得られた中空糸膜モジュールを用いたろ過試験には、図１に示したろ過ユニットを使用した。原液タンク１２に所定の分子量のＰＥＧを所定濃度に調整した水溶液を２００Ｌ投入し、原液の流速v_fが１．０ｍ／ｓとなるようにポンプで原液を送液した。ろ過されたろ過液はろ過液タンク１３に送液し、ろ過されなかった原液は、原液導出口４から原液タンク１２に全て還流した。ろ過液タンク１３に送液されたろ過液は、都度ポンプにて原液タンク１２に返送し、原液タンクの水位が減らないよう制御した。ろ過は定圧力で行い、臨界圧力以上のＴＭＰとなるように設定した。なお、ここでのＴＭＰは原液圧力計４１で測定される原液側圧力と、濃縮液圧力計４２で測定される濃縮液圧力の平均値から、ろ過液圧力計４３で測定されるろ過液側圧力を差し引くことで算出した。加えて、濃縮液圧力からろ過液側圧力を差し引くことで、中空糸膜５のＴＭＰｏｕｔを算出した。

初期ろ過フラックスに対するろ過フラックスの比（以下、「ろ過フラックスの初期比」とも称する）が６０％となるまでろ過を継続し、その後純水にて逆流洗浄を行い、再度フラックスを測定し、初期ろ過フラックスに対する逆流洗浄後のフラックスの比（以下、「逆流洗浄後の初期比フラックス」と

も称する）を求めた。

[0148]（実施例１）

重量平均分子量Ｂが５６０，０００ＤａのＰＥＧを０．７質量％となるように蒸留水に溶解して原液とし、参考例１の中空糸膜を用いて阻止率試験を行った。

表２に示すように、ＴＭＰが臨界圧力未満の１５ｋＰａにおける阻止率が７５％であったのに対し、臨界圧力以上の６０ｋＰａにおける阻止率は８９％、１３２ｋＰａにおける阻止率は９３％となり、中空糸膜の臨界圧力以上のＴＭＰとすると、阻止率が向上した。

[0149]（実施例２）

重量平均分子量Ｂが５６０，０００ＤａのＰＥＧを１．０質量％となるように蒸留水に溶解して原液とし、参考例１の中空糸膜を用いて阻止率試験を行った。

表２に示すように、ＴＭＰが臨界圧力未満の１５ｋＰａにおける阻止率が７０％であったのに対し、臨界圧力以上の６２ｋＰａにおける阻止率は８５％、１３５ｋＰａにおける阻止率は９０％となり、中空糸膜の臨界圧力以上のＴＭＰとすると、阻止率が向上した。

[0150]（比較例１）

重量平均分子量Ｂが２１０，０００ＤａのＰＥＧを１．０質量％となるように蒸留水に溶解して原液とし、参考例２の中空糸膜を用いて阻止率試験を行った。

表２に示すように、ＴＭＰが臨界圧力未満の１９ｋＰａにおける阻止率が７５％であったのに対し、臨界圧力以上の５６ｋＰａにおける阻止率は７０％、１４９ｋＰａにおける阻止率は６６％となり、中空糸膜の臨界圧力以上のＴＭＰとすると、阻止率は低下した。

[0151]（比較例２）

重量平均分子量Ｂが２，０００，０００ＤａのＰＥＧを０．６質量％となるように蒸留水に溶解して原液とし、参考例２の中空糸膜を用いて阻止率試

験を行った。

表２に示すように、ＴＭＰがいずれの条件においても阻止率は９９％を上回る値となり、ＴＭＰの影響がないろ過であったが、分画分子量が小さい中空糸であったため、限界フラックスは実施例１及び２と比較して低くなる結果であった。

[0152] [表2]

パラメータ	単位	実施例１			実施例２			比較例１			比較例２		
中空糸膜	-	参考例１			参考例１			参考例２			参考例２		
分画分子量(MWCO)A	Da	100,000			100,000			65,000			65,000		
重量平均分子量(Mw)B	Da	560,000			560,000			210,000			2,000,000		
A/B	-	0.18			0.18			0.31			0.03		
原液PEG濃度	質量%	0.7			1.0			1.0			0.6		
原液粘度	mPa･s	5.6			10.4			4.3			17.1		
原液の流速	m/s	1.0			1.0			1.0			1.0		
臨界圧力	kPa	33			25			32			32		
限界フラックス	L/m^2/h	42			32			65			29		
膜間差圧	kPa	15	60	132	15	62	135	19	56	149	22	58	140
阻止率	%	75	89	93	70	85	90	75	70	66	>99	>99	>99

[0153] （実施例３）

重量平均分子量Ｂが５６０，０００ＤａのＰＥＧを１．０質量％となるように蒸留水に溶解して原液とし、参考例４の中空糸膜を用いて阻止率試験を行った。

表３に示すように、ＴＭＰが臨界圧力未満の２０ｋＰａにおける阻止率が６５％であったのに対し、臨界圧力以上の６４ｋＰａにおける阻止率は７３％、１３５ｋＰａにおける阻止率は８０％であった。中空糸膜の臨界圧力以上のＴＭＰとすることで、実施例２と比較すると向上幅は小さいが、阻止率が向上した。

[0154] （実施例４）

重量平均分子量Ｂが５６０，０００ＤａのＰＥＧを１．０質量％となるよ

うに蒸留水に溶解して原液とし、参考例５の中空糸膜を用いて阻止率試験を行った。

表３に示すように、ＴＭＰが臨界圧力未満の２０ｋＰａにおける阻止率が６０％であったのに対し、臨界圧力以上の６２ｋＰａにおける阻止率は６６％、１３１ｋＰａにおける阻止率は６９％であった。中空糸膜の臨界圧力以上のＴＭＰとすると、実施例２及び３と比較すると向上幅は小さいが、阻止率が向上した。

[0155] [表3]

パラメータ	単位	実施例３			実施例４		
中空糸膜	-	参考例４			参考例５		
分画分子量(MWCO)A	Da	120,000			150,000		
重量平均分子量(Mw)B	Da	560,000			560,000		
A/B	-	0.21			0.27		
原液PEG濃度	質量%	1.0			1.0		
原液粘度	mPa·s	10.4			10.4		
原液の流速	m/s	1.0			1.0		
臨界圧力	kPa	36			40		
限界フラックス	L/m^2/h	35			40		
膜間差圧	kPa	20	64	135	20	62	131
阻止率	%	65	73	80	60	66	69

[0156] （実施例５）

重量平均分子量Ｂが５６０，０００ＤａのＰＥＧを０．７質量％となるように蒸留水に溶解して原液とし、参考例１の中空糸膜を用いて製作した中空糸膜モジュールを用い、ろ過試験を行った。原液の流速は１．０ｍ／ｓ、ＴＭＰは１００ｋＰａとした。

ろ過フラックスの初期比が６０％となるまで運転したところで逆流洗浄を行った結果、表４に示すように逆流洗浄後の初期比フラックスは８２％にまで回復した。実施例１で示したように臨界圧力が３３ｋＰａであったのに対し、運転中は導出口側膜間差圧が３５ｋＰａと、臨界圧力を超えた運転がで

きていた。その結果、中空糸膜の長手方向に渡って臨界圧力以上での運転ができていたと考えられ、阻止率は９１％以上を維持した。

[0157]（実施例６）

重量平均分子量Ｂが５６０，０００ＤａのＰＥＧを０．７質量％となるように蒸留水に溶解して原液とし、参考例３の中空糸膜を用いて製作した中空糸膜モジュールを用い、ろ過試験を行った。原液の流速は１．０ｍ／ｓ、ＴＭＰは１００ｋＰａとした。

ろ過フラックスの初期比が６０％となるまで運転したところで逆流洗浄を行った結果、表４に示すように逆流洗浄後の初期比フラックスは６６％にまで回復した。臨界圧力が３３ｋＰａであったのに対し、運転中は導出口側膜間差圧も４１ｋＰａと、臨界圧力を超えた運転ができており、阻止率は９１％以上を維持した。なお、外表面の孔径Ｄと内表面の孔径Ｃの比Ｃ／Ｄが小さいため、逆流洗浄による洗浄効果が得られにくく、逆流洗浄後の初期比フラックスが若干低かった。

[0158]（実施例７）

重量平均分子量Ｂが５６０，０００ＤａのＰＥＧを０．７質量％となるように蒸留水に溶解して原液とし、参考例１の中空糸膜を用いて製作した中空糸膜モジュールを用い、ろ過試験を行った。原液の流速は１．５ｍ／ｓ、ＴＭＰは１００ｋＰａとした。

ろ過フラックスの初期比が６０％となるまで運転したところで逆流洗浄を行った結果、表４に示すように逆流洗浄後の初期比フラックスは８１％にまで回復した。臨界圧力は３７ｋＰａであったのに対し、ＴＭＰは１００ｋＰａと臨界圧力より高かったが、導出口側膜間差圧が２ｋＰａと臨界圧力を下回る運転であり、阻止率は８５％であった。

[0159]（実施例８）

重量平均分子量Ｂが５６０，０００ＤａのＰＥＧを０．７質量％となるように蒸留水に溶解して原液とし、参考例１の中空糸膜を用いて製作した中空糸膜モジュールを用い、ろ過試験を行った。原液の流速は０．２５ｍ／ｓ、

ＴＭＰは１５０ｋＰａとした。

ろ過フラックスの初期比が６０％となるまで運転したところで逆流洗浄を行った結果、表４に示すように逆流洗浄後の初期比フラックスは７０％の回復に留まった。これは原液流速が小さく、流れによる洗浄効果が不十分で閉塞が進行したためと考えられた。臨界圧力は２５ｋＰａであったのに対し、膜間差圧は１５０ｋＰａと臨界圧力より高く、導出口側膜間差圧も１３０ｋＰａと臨界圧力を上回る運転であり、阻止率は９３％であった。

[0160] （実施例９）

重量平均分子量Ｂが５６０，０００ＤａのＰＥＧを０．７質量％となるように蒸留水に溶解して原液とし、参考例１の中空糸膜を用いて製作した中空糸膜モジュールを用い、ろ過試験を行った。原液の流速は０．５ｍ／ｓ、膜間差圧は１５０ｋＰａとした。

ろ過フラックスの初期比が６０％となるまで運転したところで逆流洗浄を行った結果、表４に示すように逆流洗浄後の初期比フラックスは７５％に留まった。これは原液流速が小さく、流れによる洗浄効果が不十分で閉塞が進行したためと考えられた。臨界圧力が２７ｋＰａであったのに対し、膜間差圧は１５０ｋＰａと臨界圧力より高く、導出口側膜間差圧も９１ｋＰａと臨界圧力を上回る運転であり、阻止率は９１％であった。

[0161]

[表4]

パラメータ	単位	実施例５	実施例６	実施例７	実施例８	実施例９
中空糸膜	-	参考例１	参考例３	参考例１	参考例１	参考例１
分画分子量(MWCO)A	Da	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
重量平均分子量(Mw)B	Da	560,000	560,000	560,000	560,000	560,000
A/B	-	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
内表面の孔径C	nm	1530	20	1530	1530	1530
外表面の孔径D	nm	15	15	15	15	15
C/D	-	102.0	1.3	102.0	102.0	102.0
原液PEG濃度	質量%	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
原液粘度	mPa･s	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
ろ過液粘度	mPa･s	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
原液の流速v_f	m/s	1.0	1.0	1.5	0.25	0.5
初期ろ過フラックス	$L/m^2/h$	35	35	5	33	33
ろ過液の流速v_p	m/s	0.09	0.09	0.01	0.08	0.08
vp/vf	-	0.09	0.09	0.01	0.34	0.17
臨界圧力	kPa	33	33	37	25	27
膜間差圧	kPa	100	100	100	150	150
ろ過液導出口側の膜間差圧	kPa	35	41	2	130	117
阻止率	%	91	91	85	93	91
逆流洗浄後の初期比フラックス	%	82	66	81	70	75

[0162] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正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、２０２２年１２月２７日付けで出願された日本特許出願（特願２０２２－２１０７０９）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0163] 本発明の原液の濃縮液の製造方法は、飲料水製造、浄水処理若しくは排水処理等の水処理分野に加えて、微生物や培養細胞の培養を伴う発酵分野、医薬分野、又は、食品飲料分野等における原液の濃縮に、好ましく適用される

。

符号の説明

[0164]

１	容器
２	原液導入口
３	ろ過液導出口
４	原液導出口
５	中空糸膜
６	原液側空間
７	ろ過液側空間
８	第１ポッティング部
９	第２ポッティング部
１０	中空糸膜モジュール
１２	原液タンク
１３	ろ過液タンク
１４	供給ポンプ
１５	恒温水槽
１６	細管
２１	濃縮液弁
２２	ろ過液弁
３１	濃縮液流量計
３２	ろ過液流量計
４１	原液圧力計
４２	濃縮液圧力計
４３	ろ過液圧力計
４５	管入口圧力計
４６	管出口圧力計
５１	原液温度計

請求の範囲

[請求項1] 限外ろ過膜を用いる、原液の濃縮液の製造方法であって、

前記限外ろ過膜の分画分子量（ＭＷＣＯ）Ａと、前記原液中の溶質の重量平均分子量（Ｍｗ）Ｂの比である、Ａ／Ｂが０．０５以上０．３０以下である場合に、前記限外ろ過膜の臨界圧力以上の膜間差圧で、前記原液を前記限外ろ過膜によりろ過することを有する濃縮液の製造方法。

[請求項2] 前記原液中の溶質の重量平均分子量（Ｍｗ）Ｂが、分子量１，０００Ｄａ以上の成分の重量平均分子量である、請求項１に記載の濃縮液の製造方法。

[請求項3] 前記原液中の溶質の濃度が０．１質量％以上である、請求項１又は２に記載の濃縮液の製造方法。

[請求項4] 前記原液中の溶質の重量平均分子量（Ｍｗ）Ｂが３０，０００Ｄａ以上１，０００，０００Ｄａ以下である、請求項２に記載の濃縮液の製造方法。

[請求項5] 前記限外ろ過膜の分画分子量（ＭＷＣＯ）Ａが５，０００Ｄａ以上３００，０００Ｄａ以下であり、前記膜間差圧が５０ｋＰａ以上２００ｋＰａ以下でろ過する、請求項１又は２に記載の濃縮液の製造方法。

[請求項6] 前記限外ろ過膜が、前記原液が外表面に接する外圧式タイプの中空糸膜である、請求項１又は２に記載の濃縮液の製造方法。

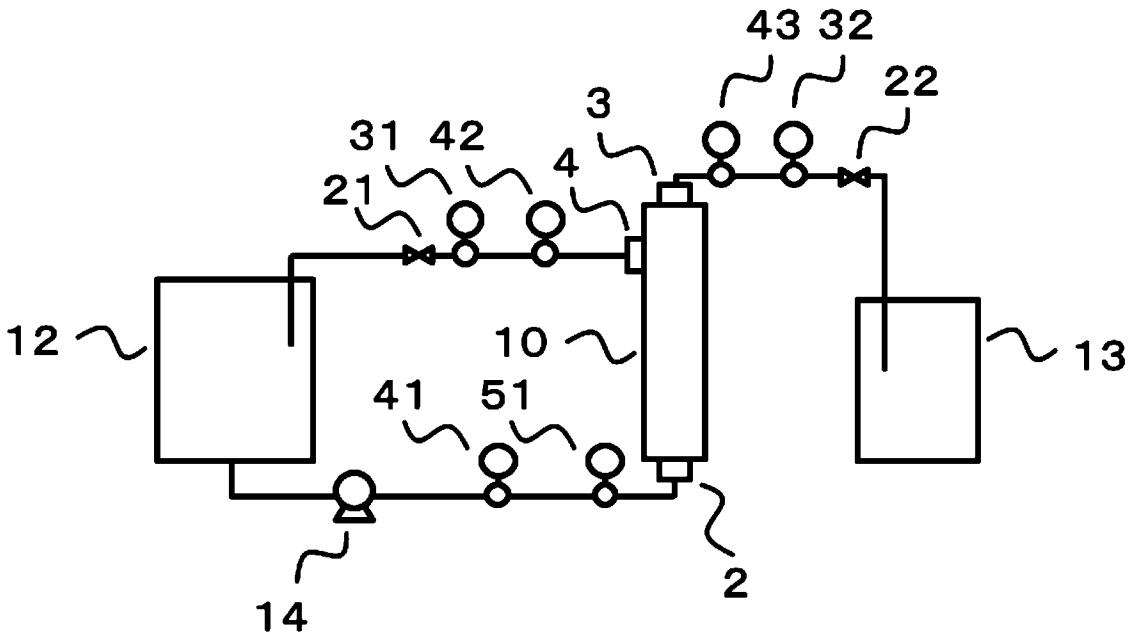
[請求項7] 前記中空糸膜の長さとして中空糸膜モジュールの有効長が０．５ｍ以上１．５ｍ以下であり、前記中空糸膜が前記中空糸膜モジュールに装填されたときに、前記中空糸膜モジュールのろ過液導出口側端部の膜間差圧が前記限外ろ過膜の臨界圧力以上である、請求項６に記載の濃縮液の製造方法。

[請求項8] 前記ろ過がクロスフローろ過であり、前記原液の粘度μ_fと前記原液のろ過後のろ過液の粘度μ_pの比が$\mu_f / \mu_p \geqq 1.5$であるとき、

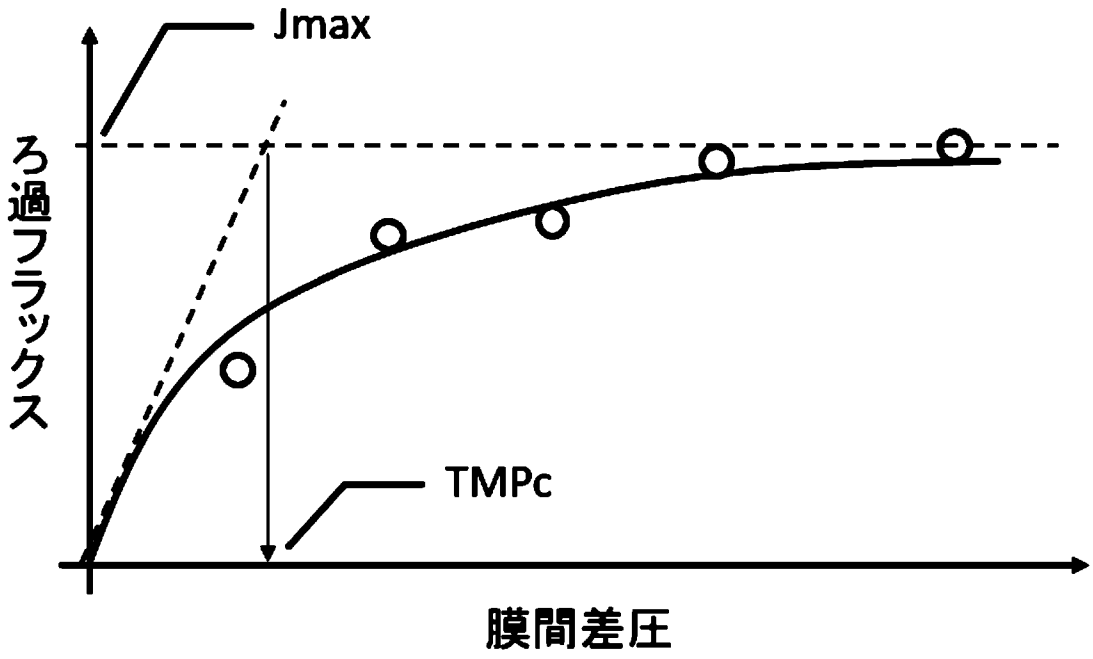
前記原液の流速v_fと前記ろ過液の流速v_pの流速比が０．０２≦v_p／v_f≦０．３０となるように運転する、請求項６に記載の濃縮液の製造方法。

[請求項9] 前記中空糸膜において、前記外表面の孔径Ｄが５ｎｍ以上２０ｎｍ以下であり、内表面の孔径Ｃと、前記外表面の孔径Ｄの比である、Ｃ／Ｄが５０より大きい、請求項６に記載の濃縮液の製造方法。

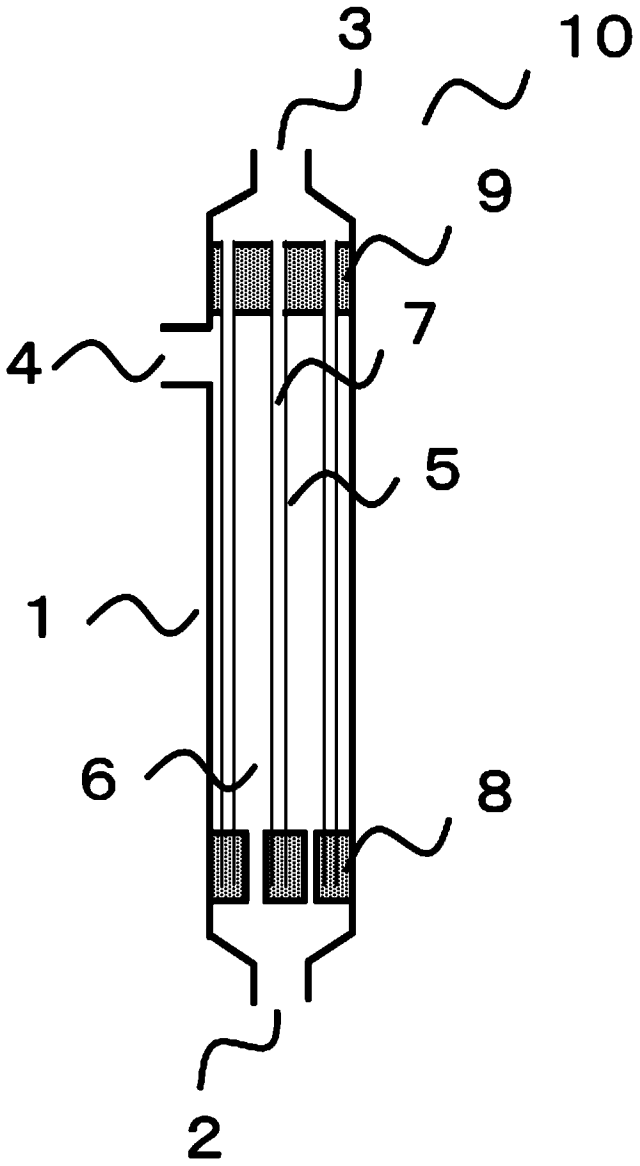
[図1]



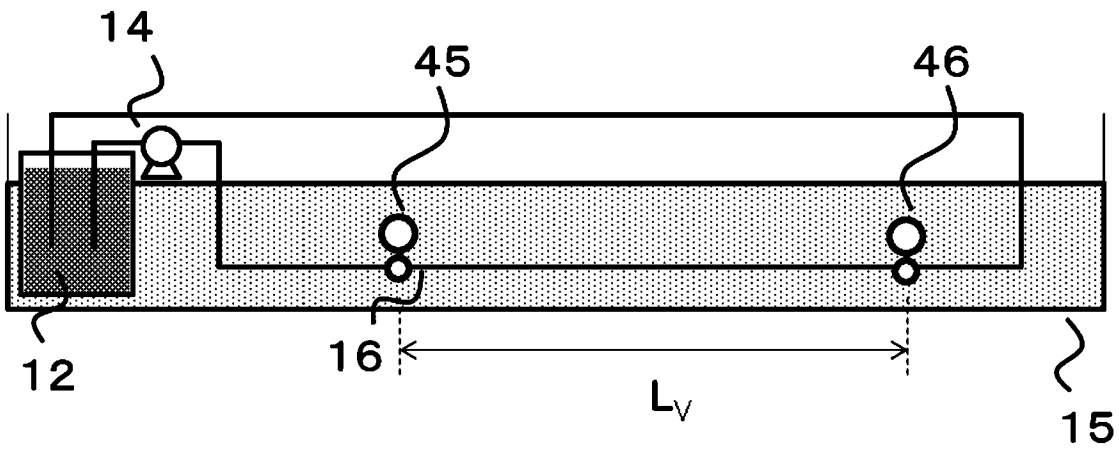
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/046654

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 61/22(2006.01)i; ***B01D 61/14***(2006.01)i; ***B01D 63/02***(2006.01)i; ***B01D 69/00***(2006.01)i; ***B01D 69/02***(2006.01)i; ***B01D 69/08***(2006.01)i
FI: B01D61/22; B01D63/02; B01D69/08; B01D69/00; B01D69/02; B01D61/14 500

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)

B01D61/22; B01D61/14; B01D63/02; B01D69/00; B01D69/02; B01D69/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	JP 2010-110693 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 20 May 2010 (2010-05-20) paragraphs [0034]-[0036], [0055]-[0070]	1-6
A		7-9
A	WO 2005/070954 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 04 August 2005 (2005-08-04) claims 1-5	1-9
A	JP 11-508813 A (QUANTIC BIOMEDICAL PARTNERS) 03 August 1999 (1999-08-03) claims 1-26	1-9

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
06 March 2024	**19 March 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/046654

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2010-110693 A	20 May 2010	(Family: none)	
WO 2005/070954 A1	04 August 2005	US 2007/0244306 A1 claims 1-5 EP 1707573 A1 CN 1934129 A KR 10-2007-0001927 A	
JP 11-508813 A	03 August 1999	US 6010627 A claims 1-7 EP 836487 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/046654

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B01D 61/22(2006.01)i; B01D 61/14(2006.01)i; B01D 63/02(2006.01)i; B01D 69/00(2006.01)i; B01D 69/02(2006.01)i; B01D 69/08(2006.01)i
FI: B01D61/22; B01D63/02; B01D69/08; B01D69/00; B01D69/02; B01D61/14 500

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））

B01D61/22; B01D61/14; B01D63/02; B01D69/00; B01D69/02; B01D69/08

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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	JP 2010-110693 A (東レ株式会社) 20.05.2010 (2010-05-20) 段落00034-0036,0055-0070	1-6
A		7-9
A	WO 2005/070954 A1 (東レ株式会社) 04.08.2005 (2005-08-04) 請求項1-5	1-9
A	JP 11-508813 A (クウォンティック バイオメディカル パートナーズ) 03.08.1999 (1999-08-03) 請求項1-26	1-9

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
06.03.2024	19.03.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
石岡　隆 4D 2586
電話番号 03-3581-1101 内線 3421

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/046654

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2010-110693 A	20.05.2010	（ファミリーなし）	
WO 2005/070954 A1	04.08.2005	US 2007/0244306 A1 請求項1-5 EP 1707573 A1 CN 1934129 A KR 10-2007-0001927 A	
JP 11-508813 A	03.08.1999	US 6010627 A 請求項1-7 EP 836487 A1	