

(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
2015年6月18日(18.06.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/087702 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 69/12 (2006.01) B01J 20/26 (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) B32B 5/32 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/081322
- (22) 国際出願日: 2014年11月27日(27.11.2014)
- (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 2013-257756 2013年12月13日(13.12.2013) 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: 花川 正行(HANAKAWA Masayuki); 〒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). 高田 皓一(TAKADA Koichi); 〒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). 徳山 尊大(TOKUYAMA Takahiro); 〒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). 岩井 健太(IWAI Kenta); 〒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: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒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 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MULTILAYER SEPARATION MEMBRANE

(54) 発明の名称: 多層分離膜

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a multilayer separation membrane which is excellent in terms of removal of suspended matter contained in water and adsorptive removal of metal ions. This multilayer separation membrane comprises a porous adsorption layer substantially constituted of a polymer having a chelating functional group and a porous clarification layer, the porous clarification layer being disposed nearer to the raw-water side than the porous adsorption layer.

(57) 要約: 本発明は、水中の濁質成分除去と金属イオン吸着除去に優れた多層分離膜を提供することを目的とする。本発明の多層分離膜は、キレート性官能基を有するポリマーで実質的に構成される多孔質吸着層と、多孔質除濁層を含み、多孔質除濁層が、多孔質吸着層よりも原水側に配される。



WO 2015/087702 A1

明 細 書

発明の名称：多層分離膜

技術分野

[0001] 本発明は、飲料水製造、工業用水製造、浄水処理、排水処理、海水淡水化、工業用水製造などの各種水処理に好適な濁質除去能と金属イオンなどの特定化合物除去能を併せ有する多層分離膜に関する。

背景技術

[0002] 近年、分離膜は、浄水処理、排水処理などの水処理分野、血液浄化などの医療用途、食品工業分野、電池用セパレーター、荷電膜、燃料電池用電解質膜等様々な方面で利用されている。

[0003] とりわけ飲料水製造分野や工業用水製造分野、すなわち浄水処理用途や排水処理用途、海水淡水化用途などの水処理分野においては、従来の砂濾過、凝集沈殿、蒸発法の代替や、処理水質向上のために、分離膜が用いられるようになってきている。これらの分野では処理水量が大きいため、分離膜の透水性能が優れていれば、膜面積を減らすことが可能となり、装置がコンパクトになるため設備費が節約でき、膜交換費や設置面積の点からも有利になってくる。

[0004] 水処理用の分離膜は、被処理水に含まれる分離対象物質の大きさに応じたものが用いられる。通常、自然水は濁質成分を多く含有するため、水中の濁質成分除去のための精密ろ過膜や限外ろ過膜が一般的に使用されている。ここで、被処理水によっては、有害な金属イオンを含有している場合があるが、イオン類は小さすぎて、精密濾過膜や限外濾過膜で除去することができない。このため、濁質成分除去のための除濁工程以外に、水中の金属イオン除去のための工程が必要であった。

[0005] 一方、水中の金属イオンの除去には、イオン交換樹脂による吸着除去、キレート樹脂による吸着除去、セリウム化合物などの無機吸着剤による吸着除去（特許文献1）が知られている。しかしながら、吸着塔などの設備費、樹

脂の初期投資、樹脂の再生費などの経済性の問題だけでなく、水中の濁質成分が吸着剤に吸着することによる水路閉塞といった実用上の問題がある。このため、金属イオン除去のための吸着工程以外に、水中の濁質成分除去のための工程が必要であった。

[0006] また、表面または表面層にのみグラフト重合でキレート性官能基を有する吸着層を設けた膜（特許文献2）、多孔質膜の表面や細孔内表面にグラフト重合でメタクリル酸グリシジルを導入後、ここに化学的にキレート性官能基を導入した膜（特許文献3）が知られている。これらの場合、大きな孔表面など化学薬品が届きやすい場所にキレート基が優先的に導入され、小さな細孔内など化学薬品が届きにくい場所にはキレート基が導入されにくいため、キレート性官能基の分布が膜中で不均一であり、十分な金属イオン吸着能が無く、さらには水中の濁質成分による吸着や水路閉塞といった問題があった。キレート性官能基を設けた布状基材（特許文献4）、キレート性官能基含有繊維（特許文献5）も知られているが、いずれも水中の濁質成分による吸着や水路閉塞といった実用上の問題があり、金属イオン除去のための吸着工程以外に、水中の濁質成分除去のための工程が必要であった。

[0007] ここで、除濁除去と吸着除去を同時に行うための複合分離膜（特許文献6）が開示されている。三次元網目状構造を有する層と、吸着剤を含有する多孔質構造の層とを有する複合分離膜によるろ過によって、海水からの濁質除去と金属イオン（ホウ素）除去が可能とされている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：日本国特開2007-160271号公報

特許文献2：日本国特開昭58-205543号公報

特許文献3：日本国特開平7-24314号公報

特許文献4：日本国特開2005-74378号公報

特許文献5：日本国特開平4-83532号公報

特許文献6：日本国特開2010-227757号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、吸着剤は、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の直径を有しており、分離対象物である金属イオンに比べて桁違いに大きい。つまり、多孔質構造の層に吸着剤を均一に分散させたとしても、金属イオンは吸着剤が存在しない流路を容易に通ることができる。よって、金属イオンと吸着剤との接触機会は乏しい。その結果、吸着剤を含有する多孔質構造の層は、金属イオンを効率よく吸着することができず、有害な金属イオンを透過させる。このように、従来の技術では、濁質除去と金属イオン吸着除去の両立はできていなかった。

[0010] 本発明は、上記従来技術の課題に鑑み、水中の濁質成分除去と金属イオン吸着除去に優れた多層分離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

[0011] 上記目的を達成するために、本発明は以下の構成を含む。

[0012] (1) キレート性官能基を有するポリマーで実質的に構成される多孔質吸着層と、多孔質除濁層を含み、多孔質除濁層が、多孔質吸着層よりも原水側に配された多層分離膜。

(2) 多孔質吸着層の細孔の平均孔径 A と多孔質除濁層の表面の平均孔径 B が、 $A > B$ である、(1) 記載の多層分離膜。

(3) 多孔質吸着層の厚みが $10 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 以下である、(1) または (2) に記載の多層分離膜。

(4) 多孔質吸着層はキレート性官能基を有するポリマーが均一に分散した層であり、多孔質吸着層の断面をエネルギー分散型 X 線分析で元素分析した際のキレート性官能基由来原子の原子数 (%) の平均値 X と標準偏差 Y が $X \geq 3Y$ を満たす、(1) ～ (3) のいずれか 1 つに記載の多層分離膜。

(5) キレート性官能基由来原子が、 N 、 O 、 P 、 S 、 Na および K からなる群から選ばれる少なくとも一種である、(4) に記載の多層分離膜。

(6) さらに支持層を有する、(1) ～ (5) のいずれか 1 つに記載の多層分離膜。

(7) 50 kPa、25℃における純水透過性能が $0.10\text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h r}$ 以上 $10\text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h r}$ 以下、破断強度が6 MPa以上、破断伸度が10%以上である、(1)～(6)のいずれか1つに記載の多層分離膜。

(8) 多孔質吸着層が、熱誘起相分離法および／または非溶媒誘起相分離法で得られた層である、(1)～(7)のいずれか1つに記載の多層分離膜。

(9) 多孔質除濁層が、熱誘起相分離法および／または非溶媒誘起相分離法で得られた層である、(1)～(8)のいずれか1つに記載の多層分離膜。

発明の効果

[0013] 本発明の多層分離膜は、キレート性官能基を有するポリマーで実質的に構成された多孔質吸着層を備えるので、金属イオンに対する親和性の高いキレート性官能基が多孔質吸着層に均一に分散することができ、その結果、多層分離膜は、金属イオンに対して極めて高い吸着効率を示すことができる。

[0014] また、本発明の多層分離膜は、多孔質除濁層をさらに備える。除濁層が多孔質吸着層よりも原水側に配されることで、多層分離膜は、多孔質除濁層によって水中の濁質を除去した後、多孔質吸着層によって金属イオン除去を行うことができる。よって、濁質による多孔質吸着層の汚れを抑制することができる。その結果、大量の被処理水を短時間で処理しなければならない水処理分野において、水中の濁質成分除去と金属イオン吸着除去を十分に行うことができるようになる。

発明を実施するための形態

[0015] [1. 多層分離膜]

本発明の多層分離膜は、多孔質吸着層（以下、単に「吸着層」と称することがある）と、多孔質除濁層（以下、単に「除濁層」と称することがある）を含むことを特徴とする。

[0016] (1-1) 多孔質吸着層

(a) 構成

多孔質吸着層は、キレート性官能基を有するポリマーで実質的に構成される。

[0017] キレート性官能基とは、特定の金属イオンと相互作用して選択的に吸着することができる官能基のことである。キレート性官能基に含まれる窒素、酸素、硫黄、リンなどの電子供与性原子が金属イオンに配位し5員環や6員環のような安定なキレートを形成することで特定の金属イオンを選択的に吸着する。キレート性官能基と除去対象となる金属イオンを下記例示するが、本発明はそれらの組み合わせに限定されるものではなく、除去対象金属イオンとの相性を元に適宜選択して用いることができる。例えば、窒素原子と酸素原子を含むキレート性官能基のイミノ二酢酸基は、鉄、銅、マンガン、鉛、カドミウム、水銀、クロム等の金属イオンを選択的に吸着するのに好適である。アミドキシム基は、鉄、マンガン、鉛、カドミウム、コバルト、ニッケル、バナジウム、チタン、銅、クロム等の金属イオンを選択的に吸着するのに好適である。また、N-メチルグルカミン基はホウ素を選択的に吸着するのに好適である。硫黄原子を含むキレート性官能基として、例えば、メルカプト基は砒素、ジチオカルバミン酸基やチオ尿素基は水銀を選択的に吸着するのに好適である。アミノリン酸基は、リン原子を含むキレート性官能基であるが、鉄、銅、鉛、亜鉛、アルミニウム、ニッケル、マンガン、チタン、コバルト、カドミウム等の金属イオンを選択的に吸着するのに好適である。イミノ二酢酸基やアミノリン酸基などカルボキシ基やリン酸基を有するキレート性官能基の場合、H型だけでなく、ナトリウム塩やカリウム塩などの塩型もあり、必要に応じてアルカリや酸で変換することができる。

[0018] キレート性官能基を有するポリマーは、上述したキレート性官能基を主鎖および／または側鎖に有するポリマーである。

[0019] キレート性官能基をポリマーに導入する方法としては、公知の方法を用いればよく、例えばポリマーにキレート性官能基を化学反応で導入する方法、モノマーにキレート性官能基を化学反応で導入した後、同モノマーを重合してホモポリマーとする方法、他モノマーと共重合してコポリマーとする方法などが挙げられる。吸着層にキレート性官能基を均一に分散させるためには、キレート性官能基を有するポリマー中のキレート性官能基の分布が均一で

あるほど好ましい。

[0020] 吸着層にキレート性官能基を均一に分散させるためには、モノマーにキレート性官能基を化学反応で導入して、キレート性官能基が導入されたモノマーとし、キレート性官能基が導入されたモノマーと他モノマーとを共重合してコポリマーとする方法が好ましく用いられる。

[0021] キレート性官能基を化学反応で導入する方法については、公知の方法を用いればよい。

[0022] 例えば、アミノ基などの官能基を有するキレート性官能基の場合、エポキシ基を有するモノマーを用いれば、エポキシ基の開環反応によって、モノマーにキレート性官能基を導入することができる。このようなエポキシ基を有するモノマーとしては、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルが安価に入手できるため好ましく用いられる。

[0023] 一方、キレート性官能基が導入されたモノマーと共重合する他モノマーとしては、キレート性官能基を化学反応で導入したモノマーと反応可能なものであれば特に限定されないが、水処理で用いられることを考慮して、生じるポリマーが水不溶性となるよう適切に選択するとよい。他モノマーとしては、例えばメタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレンなどのビニルモノマーが安価であるため好適に用いられる。

[0024] 共重合性を制御するために、アルフレイプライスの $Q-e$ スキームを元に、使用するモノマーを選択してもよい。アルフレイプライスの Q 値は、ラジカル重合性モノマーの二重結合とその置換基との共役の程度を表す指標として、当該二重結合の電子密度の指標である e 値とともに、1948年にT. AlfreyとC. C. Priceによって提出されており、スチレンを基準($Q=1.0$ 、 $e=-0.8$)として数多くのモノマーについてその値が実験的に求められている。

[0025] 代表的なモノマーの Q 値および e 値は、J. Brandrup、E. H. Immergut、E. A. Grulke著、「ポリマーハンドブック(P

olymer Handbook)」、(米国)、第4版、ジョンワイリーアンドサンズ (John Wiley & Sons Inc)、1999年、p. 11/181~11/319などにまとめられており、これらを参照することもできるし、下記の方法により導出してもよい。

[0026] 導出方法としては、まずQ値およびe値を知りたいモノマー M_1 をQ値およびe値が既知のモノマー M_2 と各種モル比 ($F = [M_1] / [M_2]$) で重合し、重合初期における各モノマーの消費量の比 ($f = d[M_1] / d[M_2]$) をガスクロマトグラフィ等を用いた測定データから算出する。該Fおよびfは、式(α)の関係をみたすことが分かっており、 $F(f-1)/f$ を F^2/f に対してプロットし、直線近似することにより、その傾きと縦軸切片の値から、共重合反応性比 r_1 および r_2 が分かる。

$$F(f-1)/f = r_1 F^2/f - r_2 \quad \dots \text{式}(\alpha)$$

該共重合反応性比 r_1 、 r_2 およびモノマー M_2 のQ値およびe値 (Q_2 および e_2) をT. A l f r e yとC. C. P r i c eによって提出された式(β)および式(γ)に当てはめることにより、モノマー M_1 のQ値 (Q_1) およびe値 (e_1) を導出することができる。

$$r_1 = (Q_1/Q_2) \exp[-e_1(e_1-e_2)] \quad \dots \text{式}(\beta)$$

$$r_2 = (Q_2/Q_1) \exp[-e_2(e_2-e_1)] \quad \dots \text{式}(\gamma)$$

当該方法については文献1 (M. F i n e m a n他、ジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス、5巻、p269、ジョンワイリーアンドサンズ (J o h n W i l e y & S o n s I n c)、1950年) や、文献2 (改訂高分子合成の化学、p111~116、大津隆行著、化学同人、1992年) を参照することで詳細に知ることができる。

[0027] 使用するモノマーのQ値およびe値を予め知ることができれば、それらの値を元に共重合反応性比を導出し、その値を元に共重合体組成を予測することができる。共重合体組成は、ランダム、ブロック、交互などが考えられるが、目的とする共重合体組成に合わせて、好適な共重合組成比を与えるためのQ値およびe値を有するモノマーを自由に選択することができる。

[0028] キレート性官能基を有するポリマーのキレート性官能基の含有量は、ポリマーとキレート性官能基の性質、用いられる環境などを元に適宜選択すればよい。一般に、キレート性官能基の含有量が高いほど効率良く金属イオンを吸着することができるが、水への溶解性が高くなるため膨潤するなどの傾向を示しやすくなる。このため、キレート性官能基を有するポリマーがホモポリマーの場合、水不溶性とするために熱架橋、化学架橋等の処理を施すことが好ましい。一方、キレート性官能基を有するポリマーがコポリマーの場合やポリマーにキレート性官能基を化学反応で導入する場合、水処理で用いられる程度に水不溶性としつつ、なるべく含有量が高くなる条件を実験的に求めればよいが、キレート性官能基を有するポリマーのキレート性官能基の含有量は、0.1モル%以上50モル%以下が好ましく、1モル%以上30モル%以下がより好ましく、5モル%以上20モル%以下がさらに好ましい。キレート性官能基を化学反応で導入したモノマーと他モノマーとの共重合比を制御することによってキレート性官能基の含有量を上記の範囲に制御することができる。ポリマーにキレート性官能基を化学反応で導入する場合には、反応温度、反応時間、試薬量、モル比などの化学反応条件を適切に制御することによってキレート性官能基の含有量を上記の範囲に制御することができる。

[0029] 多孔質吸着層は、上述したキレート性官能基を有するポリマーで実質的に構成され、該ポリマーがその構造中にキレート性官能基を有する。その結果、キレート性官能基は多孔質吸着層に均一に分散する。

[0030] ここで、「実質的に構成される」とは、キレート性官能基を有するポリマーが多孔質吸着層の主要な構成成分であることを意味するが、例えば該ポリマーの占める割合が、乾燥状態で70重量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることがより好ましく、90重量%以上がさらに好ましく、多孔質吸着層がキレート性官能基を有するポリマーから構成されることが最も好ましい。

[0031] キレート性官能基が多孔質吸着層に均一に分散しているか否かは、例えば

走査型電子顕微鏡付属のエネルギー分散型X線分析で元素分析し、キレート性官能基由来原子の分布に著しい偏りがないことを確認すればよい。この場合、エネルギー分散型X線分析を用いて、多孔質吸着層の異なる20カ所以上、好ましくは50カ所以上について、5000倍の倍率で元素分析を行い、キレート性官能基由来原子の原子数(%)を測定し、偏りの程度を確認する。偏りの指針としては、標準偏差が好ましく用いられる。本発明の多孔質吸着層は、キレート性官能基を有するポリマーが均一に分散した層であることを特徴としており、多孔質吸着層の断面をエネルギー分散型X線分析で元素分析した際のキレート性官能基由来原子の原子数(%)の平均値 X と標準偏差 Y が $X \geq 3Y$ を満たす均一分散であることが好ましく、 $X \geq 5Y$ がより好ましく、 $X \geq 7Y$ がさらに好ましい。

[0032] キレート性官能基由来原子としては、キレート性官能基を特定できる原子であればよく、キレート性官能基を構成する原子やキレート性官能基と塩形成可能な原子が挙げられ、上記例示したキレート性官能基の場合、N、O、P、S、NaおよびKからなる群から選ばれる少なくとも一種が好ましく用いられる。キレート性官能基を特定するための別の手段としては、該官能基が特定の金属イオンと選択的に吸着することを利用し、特定の金属イオンを吸着させた後、該イオンの原子数(%)を測定することも考えられる。

[0033] 多孔質吸着層の厚みは、厚くなるほど金属イオンとキレート性官能基との接触機会が増し吸着効率が高くなるが、厚すぎると分離膜の水の流路抵抗が増し透過性能が低下する。このため、多孔質吸着層の厚みは10 μm 以上500 μm 以下が好ましく、20 μm 以上200 μm 以下がより好ましく、30 μm 以上100 μm 以下がさらに好ましい。

[0034] なお、多孔質吸着層は、キレート性官能基を有するポリマーで実質的に構成されるものであるが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲、すなわちキレート性官能基の均一な分散を妨げない範囲において、その他の成分、例えば、有機物、無機物、ポリマーなどが含まれていてもよい。

[0035] 多孔質吸着層の細孔の平均孔径は、後述する多孔質除濁層が除濁などの分

離機能を担うため、多孔質除濁層の細孔の平均孔径以上の大きさとしてよいが、大きすぎると原水中の金属イオンとキレート性官能基との接触機会が減少する。この観点から、多孔質吸着層の細孔の平均孔径 A は、多孔質除濁層の表面の平均孔径 B に対し、 $A > B$ であることが好ましいが、高い吸着性能と高い透水性能を両立するためには、多孔質吸着層の細孔の平均孔径は、 1 nm 以上 $1 \text{ } \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは 5 nm 以上 $0.5 \text{ } \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは 10 nm 以上 $0.1 \text{ } \mu\text{m}$ 以下である。

[0036] 多孔質吸着層の細孔の平均孔径は、多孔質吸着層の深さ方向の断面について走査型電子顕微鏡を用いて 60000 倍で写真撮影し、 10 個以上、好ましくは 20 個以上の原水側にある任意の細孔の直径を測定し、数平均して求める。細孔が円状でない場合、画像処理装置等によって、細孔が有する面積と等しい面積を有する円（等価円）を求め、等価円直径を細孔の直径とする方法により求められる。原水側にある任意の細孔とは、多孔質吸着層の深さ方向の断面において、原水側に近い厚み $1 \text{ } \mu\text{m}$ 以内の細孔のことをいう。

[0037] (b) 形成方法

以上に説明した多孔質吸着層は、キレート性官能基を有するポリマーを用いて熱誘起相分離法や非溶媒誘起相分離法などの相転移法にて製造することができる。ポリマーにキレート性官能基を導入する方法については、すでに述べたとおりである。

[0038] ここで、熱誘起相分離とは、高温で溶解させたポリマー溶液を 1 相領域と 2 相領域の境界であるバイノーダル線以下の温度へ冷却させることによって相分離を誘起し、ポリマーの結晶化やガラス転移により構造を固定化する方法である。非溶媒誘起相分離とは、均一なポリマー溶液への非溶媒の浸入あるいは溶媒の外部雰囲気への蒸発による濃度変化によって相分離を誘起する方法である。

[0039] 熱誘起相分離法では、キレート性官能基を有するポリマーを 20 重量%から 60 重量%以下程度の比較的高濃度で、該ポリマーの貧溶媒または良溶媒に比較的高温で溶解して該ポリマー溶液を調製し、該ポリマー溶液を冷却固

化することにより相分離せしめて、多孔質構造を形成させることができる。ここで、貧溶媒とは、ポリマーを60℃以下の低温では、5重量%以上溶解させることができないが、60℃を超えてかつ高分子の融点以下の高温領域で5重量%以上溶解させることができる溶媒のことである。貧溶媒に対し、60℃以下の低温領域でもポリマーを5重量%以上溶解させることができる可能な溶媒を良溶媒、ポリマーの融点または溶媒の沸点まで、ポリマーを溶解も膨潤もさせない溶媒を非溶媒と定義する。非溶媒と貧溶媒の混合溶媒であっても、上記貧溶媒の定義を満足するものは、貧溶媒であると定義する。

[0040] ポリマー濃度は高くなれば高い強度、伸度を有する分離膜が得られるが、高すぎると分離膜の空孔率が小さくなり透過性能が低下する。また、該ポリマー溶液の粘度が適正な範囲に無ければ、取り扱いが困難であり、製膜することができなくなる。従って、ポリマー濃度は、30重量%以上50重量%以下の範囲とすることがより好ましい。該ポリマー溶液を冷却固化するにあたっては、口金から該ポリマー溶液を冷却浴中に吐出する方法が好ましい。この際、冷却浴に用いる冷却液体としては温度が5～50℃であり、濃度が60～100重量%の貧溶媒もしくは良溶媒を含有する液体を用いて固化させることが好ましい。冷却液体には、貧溶媒、良溶媒以外に非溶媒を含有していてもよいが、冷却液体に非溶媒を主成分とする液体を用いると、冷却固化による相分離よりも非溶媒浸入による非溶媒誘起相分離が優先される傾向がある。

[0041] 非溶媒誘起相分離法では、キレート性官能基を有するポリマーを通常5～30重量%、より好ましくは10～25重量%の範囲で良溶媒に溶解して該ポリマー溶液を調製し、凝固浴に浸漬させて非溶媒を浸入させることにより相分離せしめて、多孔質構造を形成させることができる。5重量%未満では、物理的強度が低下し、30重量%を超えると透過性能が低下する。ここで、該ポリマーの種類・濃度、溶媒の種類などによって溶解温度が異なる。再現性良く安定な該ポリマー溶液を調製するためには、溶媒の沸点以下の温度で攪拌しながら数時間加熱して、透明な溶液となるようにすることが好まし

い。

[0042] 特に、非溶媒誘起相分離では、相分離過程において、キレート性官能基が流路側に偏在するように配置されやすく、効率的にキレート性官能基を利用できるようになるため好ましい。

[0043] (1-2) 多孔質除濁層

(a) 構成

多孔質除濁層は、除濁物質を吸着またはろ過によって原水から除くことができればよい。特に、多孔質吸着層の細孔の平均孔径Aと多孔質除濁層の表面の平均孔径Bとの関係が、 $A > B$ であることが好ましい。

[0044] 多孔質除濁層は、公知のポリマーを含有することができる。公知の種々のポリマーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン (ABS) 樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン (AS) 樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、変成ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、フッ素樹脂系ポリマー、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびこれらの混合物や共重合体が挙げられる。これらと混和可能な他の樹脂を混和してもよい。

[0045] なお、本発明におけるフッ素樹脂系ポリマーとは、フッ化ビニリデンホモポリマーおよび／またはフッ化ビニリデン共重合体を含有する樹脂のことである。複数の種類のフッ化ビニリデン共重合体を含有していてもよい。フッ化ビニリデン共重合体としては、フッ化ビニル、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化塩化エチレンから選ばれる少なくとも1種とフッ化ビニリデンとの共重合体が挙げられる。

[0046] また、フッ素樹脂系高分子の重量平均分子量は、要求される高分子分離膜の強度と透水性能によって適宜選択すればよいが、重量平均分子量が大きくなると透水性能が低下し、重量平均分子量が小さくなると強度が低下する。このため、重量平均分子量は5万以上100万以下が好ましい。高分子分離

膜が薬液洗浄に晒される水処理用途の場合、重量平均分子量は10万以上70万以下が好ましく、さらに15万以上60万以下が好ましい。

[0047] 多孔質除濁層に多孔質吸着層を物理的に保護する役割を担わせる場合、上述したポリマーを主要な構成成分とすると機械的強度が高くなるため好ましく、上述したポリマーの占める割合が、乾燥状態で70重量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることがより好ましく、90重量%以上がさらに好ましい。上述したポリマーの中でもフッ素樹脂系ポリマーは、水処理用途で使用される各種薬品に対する耐性が高く機械的強度も高いため好ましく用いられる。

[0048] 多孔質除濁層の厚みは、分離特性、透水性能、化学的強度（耐薬品性）、物理的強度、耐汚れ性の各性能が要求される条件を満足するように自由に調整できるが、多孔質除濁層が薄いと分離特性や物理的強度が低く、厚いと透水性能が低くなる。従って、上述した各性能のバランスや運転コストを考慮すると、多孔質除濁層の厚みは5 μm 以上100 μm 以下が好ましく、より好ましくは10 μm 以上50 μm 以下である。

[0049] 多孔質除濁層が分離対象側の最表層にある場合、最表層の表面をこの層の真上から観察すると、細孔が観察される。多孔質除濁層が除濁などの分離機能を担うため、該細孔の平均孔径は用途に応じて変更されればよい。

[0050] この多孔質除濁層の表面の平均孔径の好ましい値は、分離対象物質によって異なるが、高い除去性能と高い透水性能を両立するためには、1 nm以上1 μm 以下が好ましく、より好ましくは5 nm以上0.5 μm 以下であり、さらに好ましくは10 nm以上0.1 μm 以下である。特に、水処理用途においては、多孔質除濁層の表面の平均孔径は、0.005～0.5 μm の範囲が好ましく、0.01～0.2 μm の範囲がより好ましい。表面の平均孔径がこの範囲にあると、水中の汚れ物質が細孔に詰まりにくく、透水性能の低下が起こりにくいため、分離膜をより長期間連続して使用することができる。また、詰まった場合でも、いわゆる逆洗や空洗によって汚れを除去することができる。

[0051] ここで、汚れ物質とは、水源によって異なるが、例えば、河川や湖沼などでは、土や泥に由来する無機物やコロイド、微生物やその死骸、植物に由来するフミン質などを挙げることができる。逆洗とは、通常のろ過と逆方向に透過水などを通す操作であり、空洗とは、中空糸膜の場合に空気を送って中空糸膜を揺らし膜表面に堆積した汚れ物質を除去する操作である。

[0052] 多孔質除濁層の表面の平均孔径は、多孔質除濁層の表面について走査型電子顕微鏡を用いて60000倍で写真撮影し、10個以上、好ましくは20個以上の任意の細孔の直径を測定し、数平均して求める。細孔が円状でない場合、画像処理装置等によって、細孔が有する面積と等しい面積を有する円（等価円）を求め、等価円直径を細孔の直径とする方法により求められる。多孔質除濁層が最表層に無い場合は、多孔質除濁層の深さ方向の断面について走査型電子顕微鏡を用いて60000倍で写真撮影し、10個以上、好ましくは20個以上の原水側にある任意の細孔の直径を測定し、数平均して求める。細孔が円状でない場合、画像処理装置等によって、細孔が有する面積と等しい面積を有する円（等価円）を求め、等価円直径を細孔の直径とする方法により求められる。原水側にある任意の細孔とは、多孔質除濁層の深さ方向の断面において、原水側に近い厚み1 μm 以内の細孔のことをいう。

[0053] 多孔質除濁層と多孔質吸着層の上下や内外の配置は、多孔質吸着層の濁質による汚染を防止するために、多孔質除濁層を原水側に配置することが必要である。すなわち、多孔質除濁層によって原水中の濁質を除濁した後、原水中の金属イオンを多孔質吸着層で吸着する配置とする。また、特に、濁質などの汚れ物質の付着による透過性能の低下を抑制するためには、分離機能を担う多孔質除濁層を原水側の最表層に配置することが好ましい。

[0054] 本発明の多層分離膜は、中空糸膜形状、平膜形状いずれの形態でも好ましく用いることができるが、中空糸膜は効率良く充填することが可能であり、単位体積当たりの有効膜面積を増大させることができるため好ましく用いられる。

[0055] (b) 形成方法

多孔質除濁層は、上述した公知の種々のポリマーを用いて、上述した熱誘起相分離法や非溶媒誘起相分離法などの相転移法にて製造することができる。特に、非溶媒誘起相分離法では、後述する方法で表面の平均孔径を制御しやすいので好ましい。

[0056] 非溶媒誘起相分離法を用いて、表面の平均孔径を制御する方法としては、用いるポリマーの種類や濃度によって異なるが、例えば以下の方法で行うことができる。ポリマー溶液に、孔径を制御するための添加剤を入れ、多孔質除濁層を形成する際に、または、多孔質除濁層を形成した後に、該添加剤を溶出させることにより、表面の平均孔径を制御することができる。該添加剤としては、有機化合物および無機化合物が挙げられる。有機化合物としては、ポリマー溶液に用いる溶媒および非溶媒誘起相分離を起こす非溶媒の両方に溶解するものが好ましく用いられる。例えば、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリアクリル酸、デキストランなどの水溶性ポリマー、界面活性剤、グリセリン、糖類などを挙げることができる。無機化合物としては、ポリマー溶液に用いる溶媒および非溶媒誘起相分離を起こす非溶媒の両方に溶解するものが好ましく、例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウム、硫酸バリウムなどを挙げることができる。また、添加剤を用いずに、凝固浴における非溶媒の種類、濃度および温度によって相分離速度を制御し、表面の平均孔径を制御することも可能である。一般的には、相分離速度が速いと表面の平均孔径が小さく、遅いと大きくなる。また、該ポリマー溶液に非溶媒を添加することも、相分離速度の制御に有効である。

[0057] (1-3) 他の層

多孔質除濁層や多孔質吸着層以外の層として、これらの層よりも機械的強度が高く、細孔の孔径が大きな支持層を設けると、分離膜の透過性能を損なうことなく機械的強度を高めることができるため好ましい。特に、上述したような機械的強度の高い多孔質除濁層を選定し、さらに支持層を設けると、多孔質吸着層を機械的強度の高い層の間に挟み込むことで、比較的膨潤しや

すい多孔質吸着層を保護できるため好ましい。このような支持層としては、熱誘起相分離法や非溶媒誘起相分離法を用いて作製した層であっても多孔質基材であってもよい。多孔質基材としては、例えば有機材料、無機材料等、特に限定されないが、軽量化しやすい点から有機繊維が好ましい。さらに好ましくは、セルロース系繊維、酢酸セルロース系繊維、ポリエステル系繊維、ポリプロピレン系繊維、ポリエチレン系繊維などの有機繊維からなる織布や不織布である。

[0058] (1-4) 特性

本発明の多層分離膜は、 50 kPa 、 25°C における純水透過性能が $0.10\text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 以上 $10\text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 以下、破断強度が 6 MPa 以上、かつ、破断伸度が 10% 以上であることが好ましい。また、 $0.309\text{ }\mu\text{m}$ 径粒子の除去率が 90% 以上であることが好ましい。純水透過性能は、より好ましくは $0.30\text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 以上 $7\text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 以下である。破断強度は、より好ましくは 7 MPa 以上である。破断伸度は、より好ましくは 20% 以上である。また、 $0.309\text{ }\mu\text{m}$ 径粒子の除去率は、より好ましくは 95% 以上である。以上の条件を満たすことで、水処理、医療、食品工業、電池用セパレーター、荷電膜、燃料電池用電解質膜等の用途に十分な強度、透水性能を有する分離膜を得ることができる。

[0059] 破断強度と破断伸度の測定方法は、特に限定されるものではないが、例えば、引っ張り試験機を用い、測定長さ 50 mm の試料を引っ張り速度 50 mm/分 で、試料を変えて5回以上試験し、破断強度の平均値と破断伸度の平均値を求めることで測定することができる。

[0060] 本発明の多層分離膜は、水中の濁質成分除去と金属イオン吸着除去に優れることが特徴である。

[0061] ここで、金属イオン吸着除去性能、すなわち、金属イオン除去性能は、ろ過前後の金属イオン濃度をICP発光分析装置で定量分析すれば評価することができる。本発明では、中空糸膜4本からなる有効長さ 200 mm の小型モジュールを作製し、温度 25°C 、濾過差圧 16 kPa の条件下、所定の金

属イオンを所定の濃度で含有する水溶液について、外圧全ろ過で30分間行い、供給水および透過水中に存在する金属イオン濃度をICP発光分析装置（株式会社日立製作所製P-4010）で分析し、以下の式で金属イオン除去性能（％）を求めることができる。

$$\text{金属イオン除去性能（％）} = [1 - 2 \times (\text{透過水中の金属イオン濃度}) / \{ (\text{測定開始時の供給水中の金属イオン濃度}) + (\text{測定終了時の供給水中の金属イオン濃度}) \}] \times 100$$

[0062] また、濁質成分除去性能は、ろ過前後の濁質成分濃度を例えば分光光度計を用いて定量分析すれば評価することができる。本発明では、中空糸膜4本からなる有効長さ200mmの小型モジュールを作製し、温度25℃、濾過差圧16kPaの条件下、濁質成分として平均粒径0.309μmのポリスチレンラテックス粒子（試薬、Magsphere社製）を20ppm含有する水溶液について、外圧全ろ過で30分間行い、供給水および透過水中に存在する濁質成分濃度を波長234nmの紫外線吸収係数から算出し、その濃度比から除去性能を求めた。ここで、波長234nmの紫外線吸収係数の測定には、分光光度計（株式会社日立製作所社製U-3200）を用い、以下の式で濁質成分除去性能（％）を求めることができる。

$$\text{濁質成分除去性能（％）} = [1 - 2 \times (\text{透過水中の濁質成分濃度}) / \{ (\text{測定開始時の供給水中の濁質成分濃度}) + (\text{測定終了時の供給水中の濁質成分濃度}) \}] \times 100$$

[0063] なお、実際の水処理では、上記濁質成分除去性能に加えて、濁質成分に対する耐性、すなわち耐ファウリング性に優れていることが重要である。一般に、水処理用分離膜は、5年から10年にわたって使用されるため、濁質成分を含有する原水をろ過しても、逆流洗浄によってろ過性が回復し、繰り返し使用できることが求められる。

耐ファウリング性は、濁質成分を含有する水溶液のろ過前後の純水の透過性能を比較すれば評価することができる。本発明では、中空糸膜4本からなる有効長さ200mmの小型モジュールを作製し、温度25℃、ろ過差圧1

6 kPa の条件で、1 時間にわたって蒸留水を送液し得られた透過水量 (m^3) を測定し、単位時間 (h) および単位膜面積 (m^2) 当たりの数値に換算し、さらに圧力 (50 kPa) 換算して純水の透過性能 (Q_0 、単位 = $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$) とする。なお、単位膜面積は平均外径と中空糸膜の有効長から算出する。次に、典型的な濁質成分であるフミン酸 (試薬、和光純薬工業株式会社製) を 20 ppm 含有する水溶液をろ過差圧 16 kPa、温度 25°C の条件下にて外圧全ろ過で $2 \text{ m}^3/\text{m}^2$ になるようにろ過する。さらに 150 kPa の逆流洗浄圧力で透過水を 1 分間供給し、その直後の純水の透過性能 (Q_1) を測定する。耐ファウリング性の指標としては、 $A = Q_1/Q_0$ を用いれば、A の値が大きいほど耐ファウリング性に優れることになる。

[0064] [2. 製造方法]

本発明の多孔質吸着層と多孔質除濁層を含む多層分離膜は、種々の方法により製造することができる。例えば、多孔質吸着層の単層や多孔質吸着層を含む複数層を形成させ、次いでこれらの上に多孔質除濁層を積層する方法が挙げられる。この場合、多孔質吸着層の単層や多孔質吸着層を含む複数層を熱誘起相分離法や非溶媒誘起相分離法を用いて予め作製しておき、これらの層の上に多孔質除濁層形成用のポリマー溶液を塗布した後、熱誘起相分離法や非溶媒誘起相分離法を用いて多孔質除濁層とすることができる。ここで、多孔質吸着層を含む複数層を熱誘起相分離法や非溶媒誘起相分離法を用いて逐次的に作製することで、多孔質除濁層や多孔質吸着層以外の層を設けることができる。

[0065] また、多孔質吸着層と多孔質除濁層を含む多層分離膜の別の製造方法としては、二種類以上のポリマー溶液を吐出できる口金を用いて、多孔質吸着層と多孔質除濁層とを同時に形成する方法が挙げられる。

[0066] 多孔質吸着層用ポリマー溶液と多孔質除濁層形成用ポリマー溶液とを同時に吐出する場合の口金としては、特に限定されないが、分離膜の形状を平膜とする場合には、例えばスリットが 2 枚並んだ二重スリット形状のものが好ましく用いられる。また、分離膜の形状を中空糸とする場合には、例えば三

重管式口金が好ましく用いられる。三重管式口金の外側の管と中間の管から多孔質除濁層形成用ポリマー溶液と多孔質吸着層用ポリマー溶液を吐出し、中空部形成流体を内側の管から吐出しながら凝固浴中で固化させ、中空糸膜とすることができる。多孔質除濁層形成用ポリマー溶液を外側の管から、多孔質吸着層用ポリマー溶液を中間の管から吐出することにより、多孔質除濁層を外側に、多孔質吸着層を内側に有する中空糸膜を得ることができ、逆に多孔質除濁層形成用ポリマー溶液を中間の管から、多孔質吸着層用ポリマー溶液を外側の管から吐出することにより、多孔質除濁層を内側に、多孔質吸着層を外側に有する中空糸膜を得ることができる。ここで、平膜形状の場合には多重スリット形状、中空糸形状の場合には多重管式口金を用いて、多孔質除濁層や多孔質吸着層以外の層を設けることもできる。

実施例

[0067] 以下に具体的な実施例を挙げ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。なお、本発明に関する物性値は、以下の方法で測定することができる。

[0068] (1) 平均厚みおよび平均孔径

走査型電子顕微鏡を用いて、多層分離膜の横断面を500倍～3000倍に拡大して写真撮影した。こうして得られた画像において、各層の任意の10箇所の厚みを測定し、得られた値から数平均して各層の平均厚みとした。

多孔質除濁層の平均孔径については、多層分離膜の表面について走査型電子顕微鏡を用いて60000倍で写真撮影した。こうして得られた画像において、10箇所の細孔の直径を測定し、数平均して多孔質除濁層の平均孔径とした。

多孔質吸着層の平均孔径については、多層分離膜の横断面について走査型電子顕微鏡を用いて60000倍で写真撮影した。こうして得られた画像において、原水側に近い厚み1 μm 以内にある10箇所の細孔の直径を測定し、数平均して多孔質吸着層の平均孔径とした。

[0069] (2) 銅またはホウ素の除去性能

中空糸膜4本からなる有効長さ200mmの小型モジュールを作製した。このモジュールに、温度25℃、濾過差圧16kPaの条件下、硫酸銅水溶液（銅濃度：10mg/L）またはホウ酸水溶液（ホウ素濃度：5mg/L）を用いて、外圧全ろ過で30分間行い、供給水および透過水中に存在する銅濃度またはホウ素濃度を測定した。銅濃度またはホウ素濃度の測定には、ICP発光分析装置（株式会社日立製作所製P-4010）を用いた。銅の除去性能（%）およびホウ素の除去性能（%）は、以下の式で定義される。

銅の除去性能（%）＝ $\left[1 - 2 \times (\text{透過水中の銅濃度}) / \{ (\text{測定開始時の供給水中の銅濃度}) + (\text{測定終了時の供給水中の銅濃度}) \} \right] \times 100$

ホウ素の除去性能（%）＝ $\left[1 - 2 \times (\text{透過水中のホウ素濃度}) / \{ (\text{測定開始時の供給水中のホウ素濃度}) + (\text{測定終了時の供給水中のホウ素濃度}) \} \right] \times 100$

[0070] （3）濁質成分除去性能

中空糸膜4本からなる有効長さ200mmの小型モジュールを作製した。このモジュールに、温度25℃、濾過差圧16kPaの条件下、濁質成分として平均粒径0.309μmのポリスチレンラテックス粒子（試薬、Magsphere社製）を20ppm含有する水溶液を用いて、外圧全ろ過で30分間行い、供給水および透過水中に存在する濁質成分濃度を波長234nmの紫外線吸収係数から算出し、その濃度比から除去性能を求めた。ここで、波長234nmの紫外線吸収係数の測定には、分光光度計（株式会社日立製作所社製U-3200）を用いた。濁質成分除去性能（%）は、以下の式で定義される。

濁質成分除去性能（%）＝ $\left[1 - 2 \times (\text{透過水中の濁質成分濃度}) / \{ (\text{測定開始時の供給水中の濁質成分濃度}) + (\text{測定終了時の供給水中の濁質成分濃度}) \} \right] \times 100$

[0071] （4）純水の透過性能

中空糸膜4本からなる有効長さ200mmの小型モジュールを作製した。このモジュールに、温度25℃、ろ過差圧16kPaの条件で、1時間にわ

たって蒸留水を送液し得られた透過水量 (m^3) を測定し、単位時間 (h) および単位膜面積 (m^2) 当たりの数値に換算し、さらに圧力 (50 kPa) 換算して純水の透過性能 (Q_0 、単位 = $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$) とした。なお、単位膜面積は平均外径と中空糸膜の有効長から算出した。次に、20 ppm のフミン酸 (試薬、和光純薬工業株式会社製) 水溶液をろ過差圧 16 kPa、温度 25℃ の条件下にて外圧全ろ過で $2\text{ m}^3/\text{m}^2$ になるようにろ過した。さらに 150 kPa の逆流洗浄圧力で透過水を 1 分間供給し、その直後の純水の透過性能 (Q_1) を測定した。

[0072] (5) 耐ファウリング性

耐ファウリング性の指標として $A = Q_1 / Q_0$ を用いた。A の値が大きいほど耐ファウリング性に優れることを意味する。

[0073] (6) 破断強度

引っ張り試験機 (TENSILON (登録商標) / RTM-100、株式会社東洋ボールドウィン製) を用い、測定長さ 50 mm の試料を引っ張り速度 50 mm/分 で、試料を変えて 5 回以上試験し、破断強度の平均値を求めることで算出した。

[0074] (7) キレート性官能基を有するポリマーの調製

キレート性官能基を有するポリマー A、ポリマー B、ポリマー C 及びポリマー D は下記の方法で調製した。ポリマー A、ポリマー B 及びポリマー C は、キレート性官能基としてイミノ二酢酸基を有し、ポリマー D は、該官能基として N-メチルーグルカミン基を有するポリマーである。

[0075] イミノ二酢酸ナトリウム (54.8 g) を純水 500 g に溶解し、グリシジルメタクリレート (IDANa-GMA) をイミノ二酢酸ナトリウムと 1 : 1 のモル比になるよう投入した。攪拌しながら 70℃ で 1 時間加熱し、80℃ で減圧乾燥してイミノ二酢酸二ナトリウム化グリシジルメタクリレート (IDANa-GMA) を得た。次いで、得られた IDANa-GMA を純水/エタノール混合液 (純水とエタノールの重量比は 1 : 1) 200 g に溶解し、メタクリル酸メチルを IDANa-GMA に対し 10 : 1 のモル比になるよう投入した。ここ

に、過硫酸カリウムをメタクリル酸メチルの0.3重量%となるように加え、窒素ガスでバブリングしながら70℃で5時間加熱し共重合させた。得られたコロイド状の生成物をろ別し、60℃で減圧乾燥してポリマーAを得た。

[0076] イミノ二酢酸ナトリウム(54.8g)を純水500gに溶解し、アリルグリシジルエーテルをイミノ二酢酸ナトリウムと1:1のモル比になるよう投入した。攪拌しながら70℃で1時間加熱し、80℃で減圧乾燥してイミノ二酢酸二ナトリウム化アリルグリシジルエーテル(IDANa-AGE)を得た。次いで、得られたIDANa-AGEを純水/エタノール混合液(純水とエタノールの重量比は1:1)200gに溶解し、メタクリル酸メチルをIDANa-AGEに対し10:1のモル比になるよう投入した。ここに、過硫酸カリウムをメタクリル酸メチルの0.3重量%となるように加え、窒素ガスでバブリングしながら70℃で5時間加熱し共重合させた。得られたコロイド状の生成物をろ別し、60℃で減圧乾燥してポリマーBを得た。

[0077] 水酸化ナトリウム(0.66g)およびイミノ二酢酸(1.33g)を、純水(10ml)およびメタノール(10ml)の混合溶液に溶解させた。60℃に加熱しながら、ビニルベンジルクロライド(0.72g)を30分かけて少量ずつ添加した後、水酸化ナトリウム(0.66g)を溶解させた。再度、ビニルベンジルクロライド(0.72g)を30分かけて少量ずつ添加し、ビニルベンジルクロライドを合成した。エバポレーターで溶液の体積を半減させた後、分液漏斗中でトルエンを用いて未反応物の抽出を二度行った。その後、pH調整による再沈殿を二度繰り返し、ビニルベンジルイミノ二酢酸(VB-IDA)を得た。窒素バブリングを行ったDMSO(36g)中にVB-IDA(1.0g)およびメチルメタクリレート(4.0g)およびアゾビスイソブチロニトリル(0.072g)を添加し(すなわち、メタクリル酸メチルをVB-IDAに対し10:1のモル比になるよう投入した。)、70℃で6時間重合を行った。再沈殿、洗浄を行い、ポリマー

Cを得た。

[0078] N-メチル-D-グルカミン (NMDG) (4.3 g (21.9 mmol)) をジオキサン／純水の混合溶媒 (体積比 1 : 2) に加え、20分加熱して溶解させた。ついで、ジオキサン 10 ml に溶解させた 4-ビニルベンジルクロライド (3.2 ml (21.9 mmol)) を少しずつ加えた。還流下で攪拌しながら 5 時間反応させ、N-(4-ビニルベンジル)-N-メチル-D-グルカミン (VB-NMDG) を含む黄色の溶液を得た。エチルエーテルを用いて未反応物を除去した後、窒素バブリングを行い、メタクリル酸メチル (2.19 g (21.9 mmol)) および過酸化ベンゾイル (0.876 g (モノマーに対して 2 mol%)) を添加し (メタクリル酸メチルを VB-NMDG に対し 10 : 1 のモル比になるよう投入した。)、75℃で 4 時間重合を行った。再沈殿、洗浄を行い、ポリマー D を得た。

[0079] (8) キレート性官能基の原子数 (%), 平均値 X、標準偏差 Y

イミノ二酢酸基を有するポリマー A、ポリマー B、ポリマー C、キレート繊維 (キレスト社、商品名キレストファイバー (登録商標) IRY) を含む多孔質吸着層については、0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液中に 1 時間浸漬した後取り出し、蒸留水で中性になるまで洗浄して、イミノ二酢酸基を Na 塩にした。

走査型電子顕微鏡 (株式会社日立ハイテクノロジーズ製 SU1510) 付属のエネルギー分散型 X 線分析 (X 線加速電圧 15 kV) を用いて、多孔質吸着層の異なる 50 カ所について、5000 倍の倍率で元素分析を行い、キレート性官能基由来原子である Na または N の原子数 (%) を測定し、平均値 X と標準偏差 Y を算出した。

[0080] <実施例 1>

重量平均分子量 41.7 万のフッ化ビニリデンホモポリマーと γ-ブチロラクトンとを、それぞれ 38 重量%と 62 重量%の割合で 170℃の温度で溶解した。このポリマー溶液を γ-ブチロラクトンを中空部形成液体として随伴させながら口金から吐出し、温度 10℃の γ-ブチロラクトン 80 重量

%水溶液からなる冷却浴中で固化することにより、中空糸膜状の支持層を作製した。得られた支持層は、平均直径 $3.0\mu\text{m}$ の球状構造体が集積した構造であり、支持層の厚みは $250\mu\text{m}$ であった。

[0081] 次いで、キレート性官能基を有するポリマーAを13重量%、N-メチルー2-ピロリドン 87 重量%の割合で 95°C の温度で混合溶解してポリマー溶液を調製した。このポリマー溶液を上記支持層の表面に均一に塗布し、すぐに水浴中で凝固させて支持層の上に多孔質吸着層を形成させた中空糸膜を作製した。得られた多孔質吸着層は、三次元網目構造となっており、多孔質吸着層の平均孔径は 50nm 、厚みは $50\mu\text{m}$ であった。

[0082] 最後に、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15重量%、重量平均分子量 2 万のポリエチレングリコールを3重量%、N-メチルー2-ピロリドン 80 重量%、水を2重量%の割合で 95°C の温度で混合溶解してポリマー溶液を調製した。このポリマー溶液を上記多孔質吸着層の表面に均一に塗布し、すぐに水浴中で凝固させて多孔質吸着層の上に多孔質除濁層を形成させた中空糸膜を作製した。得られた多孔質除濁層は、三次元網目構造となっており、多孔質除濁層の平均孔径は 20nm 、厚みは $50\mu\text{m}$ であった。

[0083] 得られた中空糸膜は、純水の透過性能 $0.58\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 、濁質成分除去性能 99% 、耐ファウリング性 0.98 、銅の除去性能 95% 、破断強度 8.9MPa であり、除濁性能、吸着性能、機械的強度のいずれにも優れていた。この中空糸膜の多孔質吸着層について、キレート性官能基由来の原子としてNaの原子数(%)を測定したところ、平均値 X は 1.48 、標準偏差 Y は 0.20 であり、キレート性官能基が多孔質吸着層に均一に分散していた。なお、評価結果を表1にまとめた。

[0084] 〈実施例2〉

実施例1と同様にして、中空糸膜状の支持層を作製した。得られた支持層は、平均直径 $3.0\mu\text{m}$ の球状構造体が集積した構造であり、支持層の厚みは $250\mu\text{m}$ であった。

[0085] 次いで、実施例1と同様にして、支持層の上に多孔質吸着層を形成させた中空糸膜を作製した。得られた多孔質吸着層は、三次元網目構造となっており、多孔質吸着層の平均孔径は50 nm、厚みは50 μmであった。

[0086] 最後に、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重量%、重量平均分子量2万のポリエチレングリコールを3重量%、ポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸ソルビタン（三洋化成株式会社、商品名イオネットT-20C）を5重量%、N-メチル-2-ピロリドン77重量%、水を3重量%の割合で95℃の温度で混合溶解してポリマー溶液を調製した。このポリマー溶液を上記多孔質吸着層の表面に均一に塗布し、すぐに水浴中で凝固させて多孔質吸着層の上に多孔質除濁層を形成させた中空糸膜を作製した。得られた多孔質除濁層は、三次元網目構造となっており、多孔質除濁層の平均孔径は100 nm、厚みは50 μmであった。

[0087] 得られた中空糸膜は、純水の透過性能 $0.75 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 、濁質成分除去性能99%、耐ファウリング性0.87、銅の除去性能89%、破断強度8.5 MPaであり、除濁性能、吸着性能、機械的強度のいずれにも優れていたが、多孔質除濁層の平均孔径が多孔質吸着層の平均孔径より大きく、実施例1に比べて耐ファウリング性がやや低くなった。この中空糸膜の多孔質吸着層について、キレート性官能基由来の原子としてNaの原子数(%)を測定したところ、平均値Xは1.45、標準偏差Yは0.19であり、キレート性官能基が多孔質吸着層に均一に分散していた。なお、評価結果を表1にまとめた。

[0088] 〈実施例3〉

実施例1と同様にして、中空糸膜状の支持層を作製した。得られた支持層は、平均直径3.0 μmの球状構造体が集積した構造であり、支持層の厚みは250 μmであった。

[0089] 次いで、実施例1と同様にして、支持層の上に多孔質吸着層を形成させた中空糸膜を作製した。得られた多孔質吸着層は、三次元網目構造となっており、多孔質吸着層の平均孔径は50 nm、厚みは10 μmであり、実施例1

よりも多孔質吸着層の厚みが薄かった。

[0090] 最後に、実施例 1 と同様にして、多孔質吸着層の上に多孔質除濁層を形成させた中空糸膜を作製した。得られた多孔質除濁層は、三次元網目構造となっており、多孔質除濁層の平均孔径は 20 nm 、厚みは $50\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0091] 得られた中空糸膜は、純水の透過性能 $0.66\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 、濁質成分除去性能 99% 、耐ファウリング性 0.97 、銅の除去性能 70% 、破断強度 9.1 MPa であり、除濁性能、吸着性能、機械的強度のいずれにも優れていたが、多孔質吸着層の厚みが実施例 1 に比べて薄いために吸着帯が狭く、銅の除去性能がやや低くなった。この中空糸膜の多孔質吸着層について、キレート性官能基由来の原子として Na の原子数 (%) を測定したところ、平均値 X は 1.43 、標準偏差 Y は 0.19 であり、キレート性官能基が多孔質吸着層に均一に分散していた。なお、評価結果を表 1 にまとめた。

[0092] 〈実施例 4〉

実施例 1 と同様にして、中空糸膜状の支持層を作製した。得られた支持層は、平均直径 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ の球状構造体が集積した構造であり、支持層の厚みは $250\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0093] 次いで、実施例 1 と同様にして、支持層の上に多孔質吸着層を形成させた中空糸膜を作製した。得られた多孔質吸着層は、三次元網目構造となっており、多孔質吸着層の平均孔径は 50 nm 、厚みは $200\text{ }\mu\text{m}$ であり、実施例 1 よりも多孔質吸着層の厚みが厚かった。

[0094] 最後に、実施例 1 と同様にして、多孔質吸着層の上に多孔質除濁層を形成させた中空糸膜を作製した。得られた多孔質除濁層は、三次元網目構造となっており、多孔質除濁層の平均孔径は 20 nm 、厚みは $50\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0095] 得られた中空糸膜は、純水の透過性能 $0.25\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 、濁質成分除去性能 99% 、耐ファウリング性 0.96 、銅の除去性能 99% 、破断強度 7.2 MPa であり、除濁性能、吸着性能、機械的強度のいずれにも優れていたが、多孔質吸着層の厚みが実施例 1 に比べて厚いためにろ過の抵抗が大きくなり、純水の透過性能がやや低くなった。この中空糸膜の多孔質吸着

層について、キレート性官能基由来の原子としてNaの原子数（％）を測定したところ、平均値Xは1.50、標準偏差Yは0.21であり、キレート性官能基が多孔質吸着層に均一に分散していた。なお、評価結果を表1にまとめた。

[0096] 〈実施例5〉

実施例1と同様にして、中空糸膜状の支持層を作製した。得られた支持層は、平均直径3.0 μ mの球状構造体が集積した構造であり、支持層の厚みは250 μ mであった。

[0097] 次いで、キレート性官能基を有するポリマーBを用いた以外は実施例1と同様にして、支持層の上に多孔質吸着層を形成させた中空糸膜を作製した。得られた多孔質吸着層は、三次元網目構造となっており、多孔質吸着層の平均孔径は50nm、厚みは50 μ mであった。

[0098] 最後に、実施例1と同様にして、多孔質吸着層の上に多孔質除濁層を形成させた中空糸膜を作製した。得られた多孔質除濁層は、三次元網目構造となっており、多孔質除濁層の平均孔径は20nm、厚みは50 μ mであった。

[0099] 得られた中空糸膜は、純水の透過性能0.53m³/m²/hr、濁質成分除去性能99%、耐ファウリング性0.98、銅の除去性能95%、破断強度8.6MPaであり、除濁性能、吸着性能、機械的強度のいずれにも優れていた。この中空糸膜の多孔質吸着層について、キレート性官能基由来の原子としてNaの原子数（％）を測定したところ、平均値Xは1.53、標準偏差Yは0.26であり、キレート性官能基が多孔質吸着層に均一に分散していた。なお、評価結果を表1にまとめた。

[0100] 〈実施例6〉

実施例1と同様にして、中空糸膜状の支持層を作製した。得られた支持層は、平均直径3.0 μ mの球状構造体が集積した構造であり、支持層の厚みは250 μ mであった。

[0101] 次いで、キレート性官能基を有するポリマーCを用いた以外は実施例1と同様にして、支持層の上に多孔質吸着層を形成させた中空糸膜を作製した。

得られた多孔質吸着層は、三次元網目構造となっており、多孔質吸着層の平均孔径は60 nm、厚みは50 μ mであった。

[0102] 最後に、実施例1と同様にして、多孔質吸着層の上に多孔質除濁層を形成させた中空糸膜を作製した。得られた多孔質除濁層は、三次元網目構造となっており、多孔質除濁層の平均孔径は20 nm、厚みは50 μ mであった。

[0103] 得られた中空糸膜は、純水の透過性能0.64 m³/m²/hr、濁質成分除去性能99%、耐ファウリング性0.97、銅の除去性能96%、破断強度9.2 MPaであり、除濁性能、吸着性能、機械的強度のいずれにも優れていた。この中空糸膜の多孔質吸着層について、キレート性官能基由来の原子としてNaの原子数(%)を測定したところ、平均値Xは2.24、標準偏差Yは0.38であり、キレート性官能基が多孔質吸着層に均一に分散していた。なお、評価結果を表1にまとめた。

[0104] 〈実施例7〉

実施例1と同様にして、中空糸膜状の支持層を作製した。得られた支持層は、平均直径3.0 μ mの球状構造体が集積した構造であり、支持層の厚みは250 μ mであった。

[0105] 次に、キレート性官能基を有するポリマーDを用いた以外は実施例1と同様にして、支持層の上に多孔質吸着層を形成させた中空糸膜を作製した。得られた多孔質吸着層は、三次元網目構造となっており、多孔質吸着層の平均孔径は70 nm、厚みは50 μ mであった。

[0106] 最後に、実施例1と同様にして、多孔質吸着層の上に多孔質除濁層を形成させた中空糸膜を作製した。得られた多孔質除濁層は、三次元網目構造となっており、多孔質除濁層の平均孔径は20 nm、厚みは50 μ mであった。

[0107] 得られた中空糸膜は、純水の透過性能0.42 m³/m²/hr、濁質成分除去性能99%、耐ファウリング性0.97、ホウ素の除去性能71%、破断強度7.3 MPaであり、除濁性能、吸着性能、機械的強度のいずれにも優れていた。この中空糸膜の多孔質吸着層について、キレート性官能基由来の原子としてNの原子数(%)を測定したところ、平均値Xは2.85、標

準偏差 Y は 1.55 であった。なお、評価結果を表 1 にまとめた。

[0108] 〈実施例 8〉

実施例 1 と同様に、中空糸膜状の支持層を作製した。得られた支持層は、平均直径 $3.0 \mu\text{m}$ の球状構造体が集積した構造であり、支持層の厚みは $250 \mu\text{m}$ であった。

[0109] 次いで、実施例 1 と同様に、支持層の上に多孔質吸着層を形成させた中空糸膜を作製した。得られた多孔質吸着層は、三次元網目構造となっており、多孔質吸着層の平均孔径は 200 nm 、厚みは $50 \mu\text{m}$ であり、実施例 1 よりも多孔質吸着層の孔径が大きかった。

[0110] 最後に、実施例 1 と同様に、多孔質吸着層の上に多孔質除濁層を形成させた中空糸膜を作製した。得られた多孔質除濁層は、三次元網目構造となっており、多孔質除濁層の平均孔径は 20 nm 、厚みは $50 \mu\text{m}$ であった。

[0111] 得られた中空糸膜は、純水の透過性能 $0.68 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 、濁質成分除去性能 99%、耐ファウリング性 0.96、銅の除去性能 82%、破断強度 8.1 MPa であり、除濁性能、吸着性能、機械的強度のいずれにも優れていたが、多孔質吸着層の孔径が実施例 1 に比べて大きいために、吸着性能がやや低くなった。この中空糸膜の多孔質吸着層について、キレート性官能基由来の原子として Na の原子数 (%) を測定したところ、平均値 X は 1.60、標準偏差 Y は 0.61 であった。なお、評価結果を表 1 にまとめた。

[0112] 〈実施例 9〉

実施例 1 と同様に、中空糸膜状の支持層を作製した。得られた支持層は、平均直径 $3.0 \mu\text{m}$ の球状構造体が集積した構造であり、支持層の厚みは $250 \mu\text{m}$ であった。

[0113] 次いで、実施例 1 と同様に、支持層の上に多孔質吸着層を形成させた中空糸膜を作製した。得られた多孔質吸着層は、三次元網目構造となっており、多孔質吸着層の平均孔径は 5 nm 、厚みは $50 \mu\text{m}$ であり、実施例 1 よりも多孔質吸着層の孔径が小さかった。

[0114] 最後に、実施例 1 と同様に、多孔質吸着層の上に多孔質除濁層を形成

させた中空糸膜を作製した。得られた多孔質除濁層は、三次元網目構造となっており、多孔質除濁層の平均孔径は20 nm、厚みは50 μ mであった。

[0115] 得られた中空糸膜は、純水の透過性能0.22 m³/m²/hr、濁質成分除去性能99%、耐ファウリング性0.95、銅の除去性能99%、破断強度8.2 MPaであり、除濁性能、吸着性能、機械的強度のいずれにも優れていたが、多孔質吸着層の孔径が実施例1に比べて小さいために、純水の透過性能がやや低くなった。この中空糸膜の多孔質吸着層について、キレート性官能基由来の原子としてNaの原子数(%)を測定したところ、平均値Xは1.52、標準偏差Yは0.29であり、キレート性官能基が多孔質吸着層に均一に分散していた。なお、評価結果を表1にまとめた。

[0116] 〈実施例10〉

キレート性官能基を有するポリマーAを13重量%、N-メチル-2-ピロリドン(2)を87重量%の割合で95℃の温度で混合溶解して多孔質吸着層形成用ポリマー溶液を調製した。

[0117] また、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15重量%、重量平均分子量2万のポリエチレングリコールを3重量%、N-メチル-2-ピロリドン(2)を80重量%、水を2重量%の割合で95℃の温度で混合溶解して多孔質除濁層形成用ポリマー溶液を調製した。

[0118] 内部凝固液として、水20重量%とN-メチル-2-ピロリドン(2)80重量%との混合溶液を用い、外部凝固液として、水30重量%とN-メチル-2-ピロリドン(2)70重量%との混合液を用いて、3重管紡糸ノズルの中心パイプから内部凝固液を吐出しながら、多孔質吸着層形成用ポリマー溶液と多孔質除濁層形成用ポリマー溶液とを、それぞれ中間スリットおよび外層スリットから、外部凝固液中に紡出し、10 m/分の速度で引き出した。

[0119] 引き出された中空糸膜を水洗することで、膜中の溶媒を除いた。

[0120] 得られた多孔質吸着層は、三次元網目構造となっており、多孔質吸着層の平均孔径は40 nm、厚みは150 μ mであった。一方、得られた多孔質除濁層は、三次元網目構造となっており、多孔質除濁層の平均孔径は20 nm

、厚みは $150\mu\text{m}$ であった。

[0121] 得られた中空糸膜は、純水の透過性能 $0.13\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 、濁質成分除去性能99%、耐ファウリング性0.98、銅の除去性能99%、破断強度 2.1MPa であり、除濁性能、吸着性能のいずれにも優れていたが、支持層が無い実施例1よりも機械的強度が低かった。この中空糸膜の多孔質吸着層について、キレート性官能基由来の原子としてNaの原子数(%)を測定したところ、平均値Xは1.46、標準偏差Yは0.43であり、キレート性官能基が多孔質吸着層に均一に分散していた。なお、評価結果を表1にまとめた。

[0122] 〈比較例1〉

多孔質吸着層を設けなかった以外は実施例1と同様にして中空糸膜を作製した。

得られた支持層は、平均直径 $3.0\mu\text{m}$ の球状構造体が集積した構造であり、支持層の厚みは $250\mu\text{m}$ であった。

[0123] また、得られた多孔質除濁層は、三次元網目構造となっており、多孔質除濁層の平均孔径は 20nm 、厚みは $50\mu\text{m}$ であった。

[0124] 得られた中空糸膜は、純水の透過性能 $1.8\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 、濁質成分除去性能99%、耐ファウリング性0.98、銅の除去性能0%、破断強度 8.8MPa であり、多孔質吸着層が無いために吸着性能を示さなかった。なお、評価結果を表2にまとめた。

[0125] 〈比較例2〉

多孔質除濁層を設けなかった以外は実施例1と同様にして中空糸膜を作製した。

得られた支持層は、平均直径 $3.0\mu\text{m}$ の球状構造体が集積した構造であり、支持層の厚みは $250\mu\text{m}$ であった。

[0126] また、得られた多孔質吸着層は、三次元網目構造となっており、多孔質吸着層の平均孔径は 50nm 、厚みは $50\mu\text{m}$ であった。

[0127] 得られた中空糸膜は、純水の透過性能 $2.2\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 、濁質成分除

去性能 99%、耐ファウリング性 0.33、銅の除去性能 88%、破断強度 8.5 MPa であり、多孔質除濁層が無いために濁質による多孔質吸着層のファウリングが発生し、耐ファウリング性が著しく悪化し長期安定的に運転することができないことが分かった。この中空糸膜の多孔質吸着層について、キレート性官能基由来の原子として Na の原子数 (%) を測定したところ、平均値 $\bar{X}$ は 1.47、標準偏差 $\bar{Y}$ は 0.18 であり、キレート性官能基が多孔質吸着層に均一に分散していた。なお、評価結果を表 2 にまとめた。

[0128] 〈比較例 3〉

重量平均分子量 41.7 万のフッ化ビニリデンホモポリマーと γ -ブチロラクトンとを、それぞれ 32 重量%と 68 重量%の割合で 170℃の温度で溶解した。このポリマー溶液に対して、さらに攪拌しながらイミノ二酢酸基を有するキレート繊維（キレスト社、商品名キレストファイバー（登録商標）IRY、平均太さ 30~40 μm ）を 12 重量%添加し、攪拌混合して分散溶液を得た。この分散溶液を γ -ブチロラクトンを中空部形成液体として随伴させながら口金から吐出し、温度 10℃の γ -ブチロラクトン 80 重量%水溶液からなる冷却浴中で固化することにより、中空糸膜状の支持層を作製した。得られた支持層は、平均直径 3.0 μm の球状構造体中にキレート繊維が分散した構造であり、支持層の厚みは 300 μm であった。

[0129] 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 15 重量%、重量平均分子量 2 万のポリエチレングリコールを 3 重量%、N-メチル-2-ピロリドン を 80 重量%、水を 2 重量%の割合で 95℃の温度で混合溶解してポリマー溶液を調製した。このポリマー溶液を上記多孔質吸着層の表面に均一に塗布し、すぐに水浴中で凝固させて支持層の上に多孔質除濁層を形成させた中空糸膜を作製した。得られた多孔質除濁層は、三次元網目構造となっており、多孔質除濁層の平均孔径は 20 nm、厚みは 50 μm であった。

[0130] 得られた中空糸膜は、純水の透過性能 1.1 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 、濁質成分除去性能 99%、耐ファウリング性 0.98、銅の除去性能 25%、破断強度

8. 5 M P aであった。

この中空糸膜は、三次元網目状構造を有する層と、吸着剤を含有する多孔質構造の層とを有する複合分離膜であったが、吸着剤が30～40 μmと分離対象物である金属イオンに比べてケタ違いに大きく、金属イオンとの接触機会に乏しいため、吸着剤を含有する多孔質構造の層の金属イオンに対する吸着効率が極めて悪かった。この中空糸膜の吸着剤を含有する多孔質構造の層について、キレート性官能基由来の原子としてNaの原子数(%)を測定したところ、平均値Xは0.78、標準偏差Yは0.95であり、キレート性官能基が偏って存在していた。なお、評価結果を表2にまとめた。

[0131] 〈比較例4〉

実施例1と同様にして、中空糸膜状の支持層を作製した。得られた支持層は、平均直径3.0 μmの球状構造体が集積した構造であり、支持層の厚みは250 μmであった。

[0132] 次いで、支持層の上に多孔質除濁層を形成させた中空糸膜を作製した。得られた多孔質除濁層は、三次元網目構造となっており、多孔質除濁層の平均孔径は20 nm、厚みは50 μmであった。

[0133] 最後に、多孔質除濁層の上に多孔質吸着層を形成させた中空糸膜を作製した。得られた多孔質吸着層は、三次元網目構造となっており、多孔質吸着層の平均孔径は20 nm、厚みは50 μmであった。

[0134] 得られた中空糸膜は、純水の透過性能 $0.58 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h r}$ 、濁質成分除去性能99%、耐ファウリング性0.41、銅の除去性能90%、破断強度8.8 M P aであり、多孔質吸着層を多孔質除濁層よりも原水側に配置したため、濁質による多孔質吸着層のファウリングが発生し、耐ファウリング性が著しく悪化し長期安定的に運転することができないことが分かった。この中空糸膜の多孔質吸着層について、キレート性官能基由来の原子としてNaの原子数(%)を測定したところ、平均値Xは1.40、標準偏差Yは0.17であり、キレート性官能基が多孔質吸着層に均一に分散していた。なお、評価結果を表2にまとめた。

[0135] 〈比較例 5〉

公知の方法で、多孔質膜の表面や細孔内表面にグラフト重合でメタクリル酸グリシジルを導入後、ここに化学的にキレート性官能基を導入した膜を作製した。すなわち、微粒ケイ酸（ニプシルVN3LP）23重量部、ジブチルフタレート56重量部、ポリエチレン樹脂粉末（旭化成SH-800）21重量部を予備混合後、二軸押出機にて内径2mm、外径3mmの中空糸状に押出後、トリクロロエタン中に90分間浸漬し、ジブチルフタレートを抽出した。ついで、60℃の40重量%水酸化ナトリウム水溶液中に20分間浸漬して微粒ケイ酸を抽出し、水洗してポリエチレン多孔質膜を得た。このポリエチレン多孔質膜に、20kGyの γ 線を照射し、10%メタクリル酸グリシジル／エタノール溶液に浸漬してグラフト重合させた。最後に、イミノ二酢酸ナトリウムを10重量%溶存するジメチルスルホキシドと水の1対1溶液に浸漬し、水洗して、キレート性官能基としてイミノ二酢酸ナトリウムを有する中空糸膜を得た。得られた中空糸膜の平均孔径は220nm、厚みは250 μ mであった。

[0136] 得られた中空糸膜は、純水の透過性能 $2.2\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 、濁質成分除去性能82%、耐ファウリング性0.65、銅の除去性能51%、破断強度7.5MPaであり、金属イオンに対する吸着効率が悪く、濁質によるファウリングが発生するために長期安定的に運転することができないことが分かった。この中空糸膜について、キレート性官能基由来の原子としてNaの原子数(%)を測定したところ、平均値Xは2.65、標準偏差Yは1.85であり、キレート性官能基が膜表面や大きな細孔の内表面に偏って存在していた。なお、評価結果を表2にまとめた。

[0137]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
多孔質除濁層	ポリマー	PVDF									
	平均孔径 (nm)	20	100	20	20	20	20	20	20	20	20
	厚み (μm)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	150
	ポリマー	A	A	A	A	B	C	D	A	A	A
	平均孔径 (nm)	50	50	50	50	50	60	70	200	5	40
多孔質吸着層	厚み (μm)	50	50	10	200	50	50	50	50	50	150
	キレート性官能基 平均値X	1.48	1.45	1.43	1.50	1.53	2.24	2.85	1.60	1.52	1.46
	キレート性官能基 標準偏差Y	0.20	0.19	0.19	0.21	0.26	0.38	1.55	0.61	0.29	0.43
支持層	あり/なし	あり									
除濁性能	透過性能 (m ³ /m ² /hr)	0.58	0.75	0.66	0.25	0.53	0.64	0.42	0.68	0.22	0.13
	濁質成分除去性能 (%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
	対ファウリング性	0.98	0.87	0.97	0.96	0.98	0.97	0.97	0.96	0.95	0.98
吸着性能	銅またはホウ素の阻止性能 (%)	95	89	70	99	95	96	71	82	99	99
機械的強度	破断強度 (MPa)	8.9	8.5	9.1	7.2	8.6	9.2	7.3	8.1	8.2	2.1

[0138] [表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
多孔質除濁層	ポリマー	PVDF	なし	PVDF		なし
	平均孔径(nm)	20	なし	20	20	なし
	厚み(μm)	50	なし	50	50	なし
多孔質吸着層	ポリマー	なし	A	なし	A	ポリエチレンにグラフト後イミノ二酢酸導入
	平均孔径(nm)	なし	50	なし	50	220
	厚み(μm)	なし	50	なし	50	250
	キレート性官能基 平均値X	なし	1.47	なし	1.40	2.65
	キレート性官能基 標準偏差Y	なし	0.18	なし	0.17	1.85
支持層	あり/なし	あり		あり (吸着剤含有)	あり	なし
	キレート性官能基 平均値X	—	—	0.78	—	—
	キレート性官能基 標準偏差Y	—	—	0.95	—	—
除濁性能	透過性能(m ³ /m ² /hr)	1.8	2.2	1.1	0.58	2.2
	濁質成分除去性能(%)	99	99	99	99	82
	対ファウリング性	0.98	0.33	0.98	0.41	0.65
吸着性能	銅の阻止性能(%)	0	88	25	90	51
機械的強度	破断強度(MPa)	8.8	8.5	8.5	8.8	7.5
備考		多孔質吸着層無し	多孔質除濁層無し	多孔質吸着層無く、支持層に吸着剤含有	多孔質吸着層を原水側に配置	ポリエチレン多孔質膜にグラフト後、イミノ二酢酸導入

[0139] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2013年12月13日出願の日本特許出願（特願2013-257756）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0140] 本発明によれば、除濁層と吸着層を含み、除濁層による水中の濁質除去と吸着層による金属イオン除去が可能な多層分離膜が提供される。これにより水処理分野に適用した場合、水中の濁質成分除去と金属イオン吸着除去を十分に行うことができるようになる。

請求の範囲

- [請求項1] キレート性官能基を有するポリマーで実質的に構成される多孔質吸着層と、
前記多孔質吸着層よりも原水側に配された多孔質除濁層とを備える多層分離膜。
- [請求項2] 前記多孔質吸着層の細孔の平均孔径 A と前記多孔質除濁層の表面の平均孔径 B が、 $A > B$ である、請求項 1 に記載の多層分離膜。
- [請求項3] 前記多孔質吸着層の厚みが $10\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 または請求項 2 に記載の多層分離膜。
- [請求項4] 前記多孔質吸着層は、前記キレート性官能基を有するポリマーが均一に分散した層であり、
前記多孔質吸着層の断面をエネルギー分散型 X 線分析で元素分析した際のキレート性官能基由来原子の原子数 (%) の平均値 X と標準偏差 Y が $X \geq 3Y$ を満たす、請求項 1 ～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の多層分離膜。
- [請求項5] 前記キレート性官能基由来原子が、N、O、P、S、Na および K からなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項 4 に記載の多層分離膜。
- [請求項6] さらに支持層を有する、請求項 1 ～請求項 5 のいずれか 1 項に記載の多層分離膜。
- [請求項7] $50\ \text{kPa}$ 、 $25\ ^\circ\text{C}$ における純水透過性能が $0.10\ \text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 以上 $10\ \text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 以下、破断強度が $6\ \text{MPa}$ 以上、破断伸度が 10% 以上である、請求項 1 ～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の多層分離膜。
- [請求項8] 前記多孔質吸着層が、熱誘起相分離法および／または非溶媒誘起相分離法で得られた層である、請求項 1 ～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の多層分離膜。
- [請求項9] 前記多孔質除濁層が、熱誘起相分離法および／または非溶媒誘起相

分離法で得られた層である、請求項 1 ～請求項 8 のいずれか 1 項に記載の多層分離膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/081322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D69/12(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, B32B5/32(2006.01)i, C02F1/28(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)

B01D69/12, B01D69/02, B01D69/10, B01J20/26, B32B5/32, C02F1/28

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-227757 A (Toray Industries, Inc.), 14 October 2010 (14.10.2010), entire text (Family: none)	1-9
Y	JP 2012-161741 A (Fujifilm Corp.), 30 August 2012 (30.08.2012), entire text; all drawings & WO 2012/108102 A1	1-9
Y	JP 5-309243 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 22 November 1993 (22.11.1993), entire text (Family: none)	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

"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
28 January 2015 (28.01.15)

Date of mailing of the international search report
10 February 2015 (10.02.15)

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/JP2014/081322

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 3-94883 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 19 April 1991 (19.04.1991), entire text & US 5087372 A & DE 4009453 A1 & FR 2644772 A	1-9
Y	JP 3-68425 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 25 March 1991 (25.03.1991), entire text (Family: none)	1-9
Y	JP 2011-16116 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 27 January 2011 (27.01.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
Y	JP 2008-105016 A (Toray Industries, Inc.), 08 May 2008 (08.05.2008), claims 1, 4 (Family: none)	1-9
Y	WO 2012/105397 A1 (Toray Industries, Inc.), 09 August 2012 (09.08.2012), claims 1, 5 & US 2013/0284664 A1 & EP 2671628 A1 & CN 103338846 A & KR 10-2014-0005936 A	1-9
Y	JP 2013-151671 A (Daikin Industries, Ltd.), 08 August 2013 (08.08.2013), claims 1, 4 & EP 2784108 A & WO 2013/099966 A & TW 201341046 A & CN 103975005 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D69/12(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, B32B5/32(2006.01)i, C02F1/28(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. B01D69/12, B01D69/02, B01D69/10, B01J20/26, B32B5/32, C02F1/28

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-227757 A（東レ株式会社）2010.10.14, 全文（ファミリーなし）	1 - 9
Y	JP 2012-161741 A（富士フイルム株式会社）2012.08.30, 全文、全図 & WO 2012/108102 A1	1 - 9
Y	JP 5-309243 A（旭化成工業株式会社）1993.11.22, 全文、（ファミリーなし）	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
「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

2 8 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 2 . 2 0 1 5

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）

富永 正史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

4 D

8 6 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 3-94883 A (旭化成工業株式会社) 1991. 04. 19, 全文 & US 5087372 A & DE 4009453 A1 & FR 2644772 A	1 - 9
Y	JP 3-68425 A (旭化成工業株式会社) 1991. 03. 25, 全文 (ファミリーなし)	1 - 9
Y	JP 2011-16116 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2011. 01. 27, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 9
Y	JP 2008-105016 A (東レ株式会社) 2008. 05. 08, 請求項 1, 4 (ファミリーなし)	1 - 9
Y	WO 2012/105397 A1 (東レ株式会社) 2012. 08. 09, 請求項 1, 5 & US 2013/0284664 A1 & EP 2671628 A1 & CN 103338846 A & KR 10-2014-0005936 A	1 - 9
Y	JP 2013-151671 A (ダイキン工業株式会社) 2013. 08. 08, 請求項 1, 4 & EP 2784108 A & WO 2013/099966 A & TW 201341046 A & CN 103975005 A	1 - 9