

(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
2023年8月10日(10.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/149567 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 51/42 (2006.01) *C07C 63/26* (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01) *C07C 63/28* (2006.01)
B01D 71/56 (2006.01) *C12N 15/55* (2006.01)
C07C 51/43 (2006.01) *C12P 7/44* (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/003694

(22) 国際出願日: 2023年2月6日(06.02.2023)

(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 2022-016865 2022年2月7日(07.02.2022) 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).

(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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 笠原拓也 (**KASAHARA, Takuya**); 〒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). 鶴谷篤生 (**TSURUYA, Atsuki**); 〒2488555 神奈川県鎌倉市手広6丁目10番1号 東レ株式会社 基礎研究センター内 Kanagawa (JP). 栗原宏征 (**KURIHARA, Hiroyuki**); 〒2488555 神奈川県鎌倉市手広6丁目10番1号 東レ株式会社 基礎研究センター内 Kanagawa (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, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING TEREPHTHALIC ACID OR SALT THEREOF

(54) 発明の名称: テレフタル酸またはその塩の製造方法

(57) **Abstract:** An aqueous solution comprising terephthalic acid or a salt thereof and a diol is filtered across a polyamide nanofiltration membrane, and terephthalic acid or a salt thereof can be selectively separated and recovered from the non-permeated solution side and the diol can be selectively separated and recovered from the permeated solution side. The selectively separated and recovered terephthalic acid or salt thereof or diol can each be independently reutilized as a polymer starting material, e.g., for a polyester.

(57) 要約: テレフタル酸またはその塩およびジオールを含む水溶液を、ポリアミド系ナノろ過膜に通じてろ過することで、非透過液側からテレフタル酸またはその塩を、透過液側からジオールを選択的に分離回収することができ、選択的に分離回収されたテレフタル酸またはその塩あるいはジオールは、それぞれ独立してポリエステル等のポリマー原料として再利用することができる。



WO 2023/149567 A1

明 細 書

発明の名称：テレフタル酸またはその塩の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリエチレンテレフタレート（PET）などのテレフタル酸系ポリエステル加水分解物等からテレフタル酸またはその塩を回収する工程を含むテレフタル酸またはその塩の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 循環型社会の実現に向けて、プラスチックをモノマーまで解重合し、モノマーを再び重合するケミカルリサイクルの重要性が増大している。ポリエチレンテレフタレート（PET）も例外でなく、メタノリシス法、グリコリシス法などが知られている。また近年、クチナーゼの1種であるPET分解酵素を用いた酵素法ケミカルリサイクルも提案されている（特許文献1）。PETの酵素法ケミカルリサイクルでは、リサイクルせずに製造するテレフタル酸のサプライチェーンと比較して、必要エネルギー量、および温室効果ガス排出量を削減できることが報告されている（非特許文献1）。一方、PETのケミカルリサイクルではテレフタル酸とエチレングリコールがモノマー成分として含まれる水溶液が得られるため、水溶液からの各モノマー成分の効率的な分離精製が課題であった。

[0003] PETの加水分解物の分離精製の方法として、まだ十分な検討がなされていないものの膜精製が提案されており、具体的には、PET繊維のアルカリ廃液を耐アルカリ性のポリサルホン系ナノろ過膜（分画分子量200）に通じてろ過することで、非透過液側にテレフタル酸塩だけでなくエチレングリコールもある程度阻止されることが開示されている（非特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2016-505650号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1: A. Singh et al. “Techno-economic, life-cycle, and socioeconomic impact analysis of enzymatic recycling of poly(ethylene terephthalate)” *Joule*, 5, 2021

非特許文献2: E. K. Choe et al. “NF process for the recovery of caustic soda and concentration of disodium terephthalate from alkaline wastewater from polyester fabrics” *Desalination*, 186, 2005

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] テレフタル酸系ポリエステルのケミカルリサイクルでは、テレフタル酸系ポリエステル由来のテレフタル酸またはその塩とジオールをそれぞれ選択的に分離回収することが望まれるが、膜精製ではそのような選択的な分離回収ができないという課題があった。そこで本発明では、テレフタル酸またはその塩およびジオール含む水溶液から、テレフタル酸またはその塩とジオールをそれぞれ選択的に分離回収する膜精製プロセスを確立することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は鋭意検討の結果、ポリアミド系ナノろ過膜がテレフタル酸またはその塩とジオールをそれぞれ選択的に分離回収する膜精製プロセスの分離膜として利用できることを見だし、本発明を完成した。

[0008] すなわち、本発明は以下の(1)～(17)で構成される。

(1) テレフタル酸またはその塩およびジオールを含む水溶液をポリアミド系ナノろ過膜に通じてろ過し、非透過液からテレフタル酸またはその塩を回収する工程(A)を含む、テレフタル酸またはその塩の製造方法。

(2) テレフタル酸系ポリエステルを加水分解して前記テレフタル酸またはその塩およびジオールを含む水溶液を製造する工程 (B) を含む、(1) に記載のテレフタル酸またはその塩の製造方法。

(3) 前記ポリアミド系ナノろ過膜の分画分子量が 150～500 である、(1) または (2) に記載のテレフタル酸またはその塩の製造方法。

(4) 前記工程 (A) が、前記テレフタル酸またはその塩およびジオールを含む水溶液を pH 7.0 以上 11 未満で維持および／または管理しながらポリアミド系ナノろ過膜に通じてろ過する工程である、(1)～(3) のいずれかに記載のテレフタル酸またはその塩の製造方法。

(5) 前記工程 (A) が、前記テレフタル酸またはその塩およびジオールを含む水溶液を 30℃ 以上 45℃ 以下に維持および／または管理しながらポリアミド系ナノろ過膜に通じてろ過する工程である、(1)～(4) のいずれかに記載のテレフタル酸またはその塩の製造方法。

(6) 前記工程 (A) のナノろ過膜処理がフィードアンドブリードプロセスによるろ過処理である、(1)～(5) のいずれかに記載のテレフタル酸またはその塩の製造方法。

(7) 前記テレフタル酸塩がテレフタル酸二ナトリウム塩である、(1)～(6) のいずれかに記載のテレフタル酸またはその塩の製造方法。

(8) 前記工程 (A) で非透過液を酸性化し、テレフタル酸を晶析させる工程 (C) を含む、(1)～(7) のいずれかに記載のテレフタル酸またはその塩の製造方法。

(9) テレフタル酸またはその塩およびジオールを含む水溶液をポリアミド系ナノろ過膜に通じてろ過し、透過液からジオールを回収する工程 (D) を含む、ジオールの製造方法。

(10) 前記工程 (D) において、ジオールがエチレングリコールである、(9) に記載のジオールの製造方法。

(11) (1)～(8) のいずれかに記載の方法によりテレフタル酸またはその塩を製造する工程、および、前記工程で得られたテレフタル酸またはそ

の塩を原料としてポリエステルを重合する工程を含む、ポリエステルの製造方法。

(12) (9) または (10) に記載の方法によりジオールを製造する工程、および、前記工程で得られたジオールを原料としてポリエステルを重合する工程を含む、ポリエステルの製造方法。

(13) テレフタル酸またはその塩およびジオールを含む水溶液からテレフタル酸またはその塩およびジオールを別々に分離する装置であって、前記水溶液を保持するための保持タンク、ポリアミド系ナノろ過膜モジュール、前記モジュールのろ液を回収するためのろ液回収タンク、前記モジュールの非透過液を回収するための非透過液回収タンク、非透過液流量を測定する流量計および前記流量計で制御される制御バルブを備える、装置。

(14) 前記ポリアミド系ナノろ過膜の分画分子量が150～500である、(13) に記載の装置。

(15) 前記保持タンクが、前記保持タンクの保持液の液温を検出するための温度センサーおよび前記温度センサーで制御される前記保持タンクの保持液の調温機能を備える、(13) または (14) に記載の装置。

(16) 前記保持タンクが、前記保持タンクの保持液のpHを検出するためのpHセンサーを備え、かつ、前記pHセンサーで制御される前記保持タンクの保持液のpH調整機構と接続する、(13) から (15) のいずれかに記載の装置。

(17) 機能層がポリアミドで構成され、かつ、分画分子量が150～500である、テレフタル酸またはその塩とジオールの分離用ナノろ過膜。

発明の効果

[0009] 本発明によって、テレフタル酸またはその塩とジオールを選択的に分離回収することができ、選択的に分離回収されたテレフタル酸またはその塩あるいはジオールは、それぞれ独立してポリエステル等のポリマー原料として再利用することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の分離装置の一態様を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0012] 本発明は、テレフタル酸またはその塩の製造方法であって、テレフタル酸またはその塩およびジオールを含有する水溶液をポリアミド系ナノろ過膜に通じてろ過して、非透過液としてテレフタル酸またはその塩の溶液を回収することを特徴とする（工程（A））。工程（A）をテレフタル酸系ポリエステルケミカルリサイクル工程に組み込むことで、テレフタル酸系ポリエステル由来のテレフタル酸またはその塩を回収することができる。

[0013] テレフタル酸系ポリエステルとは、テレフタル酸とジオールをモノマー単位として含むポリエステルであり、具体例として、ポリエチレンテレフタレート（PET）、イソフタレート共重合PET（PET/I）、1,4-シクロヘキサジメタノール共重合PET（PETG）、スピログリコール共重合PET、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）等が例示できる。また、テレフタル酸系ポリエステル樹脂は、2種類以上を混合されたものでもよい。テレフタル酸系ポリエステルとして、好ましくはポリエチレンテレフタレート（PET）である。

[0014] テレフタル酸またはその塩およびジオールを含有する水溶液は、テレフタル酸系ポリエステルを加水分解して得られる加水分解物として調製することができる（工程（B））。テレフタル酸系ポリエステルの加水分解とは、酸、アルカリ、有機溶媒、酵素、金属触媒、等存在下において、テレフタル酸系ポリエステルのエステル結合を加水分解することにより、テレフタル酸、およびジオールまで解重することを言う。好ましくは、テレフタル酸系ポリエステルの加水分解が効率的に進行し、テレフタル酸またはその塩の状態でモノマーが得られるアルカリ加水分解、または、酵素加水分解であることが好ましい。アルカリ加水分解では、苛性ソーダ、アンモニア存在下にて、50～250℃の温度範囲にて加温することで加水分解が進行する。水に加えて、エタノールなど極性溶媒存在下での加水分解でもよい。また、酵素を用

いた加水分解でもよい。酵素は、PET分解酵素（PETヒドロラーゼ）が既に知られており、活性の高いものを選択して用いることができる。PET分解酵素は、酵素番号（EC番号）3. 1. 1. 101として分類・定義される。

[0015] テレフタル酸またはその塩およびジオールを含む水溶液に含まれるテレフタル酸塩の具体例としては、テレフタル酸二ナトリウム、テレフタル酸二リチウム、テレフタル酸二カリウム等が挙げられ、好ましくはテレフタル酸二ナトリウムである。

[0016] テレフタル酸またはその塩およびジオールを含む水溶液に含まれるジオールの具体例としては、テレフタル酸とともにポリエステルを構成しうるエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール等が挙げられ、好ましくはエチレングリコールである。

[0017] テレフタル酸またはその塩およびジオールを含有する水溶液の濃度は限定されないが、それぞれ1～200 g/L未満であることが好ましく、10～100 g/Lの範囲であることがより好ましい。

[0018] 本発明では、ナノろ過膜としてポリアミド系ナノろ過膜を使用することを特徴とする。

[0019] ナノろ過膜とは、ナノフィルター（ナノフィルトレーション膜、NF膜）とも呼ばれるものであり、「一価のイオンは透過し、二価のイオンを阻止する膜」と一般に定義される膜である。数ナノメートル程度の微小空隙を有しており、主として、水中の微小粒子や分子、イオン、塩類等を阻止するために用いられる。

[0020] 本発明で使用されるポリアミド系ナノろ過膜とは、ナノろ過膜の機能層がポリアミドで構成されたナノろ過膜であり、ポリアミドとしては、脂肪族および／または全芳香族のジアミンをモノマーとする線状ポリマーまたは架橋ポリマーが挙げられる。また、前記1種類の素材で構成される膜に限定されず、複数の膜素材を含む膜であってもよい。なお、ポリアミド系ナノろ過膜以外のナノろ過膜として、機能層がポリスルホンであるポリスルホン系ナノ

ろ過膜や、機能層が酢酸セルロースである酢酸セルロース系ナノろ過膜が存在するが、テレフタル酸またはその塩とジオールの分離が不十分であり、好ましくない。

[0021] また、ナノろ過膜は「一価のイオンは透過し、二価のイオンを阻止する膜」と一般に定義されており、その技術的特徴と膜の細孔径は相関するものではないが、ナノろ過膜の細孔径を分類するために分画分子量の指標が用いられることがある。分画分子量とは、日本膜学会編 膜学実験シリーズ 第111巻 人工膜編 編集委員／木村尚史・中尾真一・大矢晴彦・仲川勤（1993年、共立出版） P92に、『溶質の分子量を横軸に、阻止率を縦軸にとってデータをプロットしたものを分画分子量曲線とよんでいる。そして阻止率が90%となる分子量を膜の分画分子量とよんでいる。』とあるように、分離膜の膜性能を表す指標として当業者には周知のものである。阻止率とは、式（1）で算出される、分離膜による分離対象となる物質の分離性を表す指標である。

対象物質の阻止率（%）＝（1－膜透過側の対象物質の濃度／膜非透過側の対象物質の濃度）×100・・・式（1）。

[0022] 本発明で使用されるポリアミド系ナノろ過膜は、分画分子量が150～500の範囲にあることが好ましい。ポリアミド系ナノろ過膜の分画分子量が150未満の場合、ジオールがテレフタル酸またはその塩とともに非透過液側に分離され易くなり、選択的分離効率が低下することがある。一方、分画分子量が500を超えると、ナノろ過膜の非透過液側におけるテレフタル酸またはその塩の選択的分離効率は高く維持されるが、テレフタル酸またはその塩のナノろ過膜透過率が高くなってしまうことがある。

[0023] ナノろ過膜の被処理液を、好ましくはpH5.7以上pH11未満、より好ましくはpH7.0以上pH11未満、さらに好ましくはpH7.0以上pH8.0以下で維持および／または管理しながらろ過することで、テレフタル酸またはその塩とジオールの分離効率を高めることができる。pH5.7未満となるとテレフタル酸の水溶解度が低下することで、膜目詰まりを発

生させる要因となる。また、ポリアミド系ナノろ過膜は、テレフタル酸またはその塩がイオンに解離した状態であっても非解離状態で溶解していても選択的に阻止することを特徴としているが、 pH 7.0 以上になると、 pH 7.0 未満と比較して非解離状態のテレフタル酸またはその塩の割合が増加することで、ポリアミドを分離機能層として有するナノろ過膜に対する、テレフタル酸またはその塩の阻止率がさらに向上するため好ましい。また逆に、 pH 11 以上となると、ナノろ過膜表面にあるポリアミド機能層のアルカリ加水分解が進行し、膜劣化が促進されるため好ましくない。

[0024] ナノろ過膜の処理温度は、ナノろ過膜の劣化が引き起こされない温度であれば限定されないが、好ましくは 50°C 未満、好ましくは 25°C 以上 50°C 未満、より好ましくは 30°C 以上 45°C 以下の範囲である。

[0025] 本発明で好ましく使用できるポリアミド系ナノろ過膜として、例えば、アルファラバル社製 NF シリーズ、NF 99 HF シリーズ、フィルムテック社製 NF-90 シリーズ、NF-200 シリーズ、NF-245 シリーズ、NF-270 シリーズ、日東電工株式会社製 NTR-7250 シリーズ、NTR-729 シリーズ、東レ株式会社製 UTC 60 シリーズ、東レ・アドバンスト・マテリアルズ・コリア社製 NE 40 シリーズ、NE 70 シリーズ、NE 90 シリーズ、HRM シリーズ、ARM 50 シリーズ、ARM 70 シリーズ、SRM シリーズ、SUEZ 社製 DK シリーズ、DL シリーズ、HL シリーズ、Synder 社製 NFS シリーズ、NF X シリーズ、NFW シリーズ、KOCH 社製 SR 3 D シリーズなどが挙げられる。

[0026] ナノろ過膜によるテレフタル酸またはその塩の阻止率は、好ましくは 40 % 以上であり、より好ましくは 50 % 以上であり、さらに好ましくは 70 % 以上であり、よりさらに好ましくは 90 % 以上であり、特に好ましくは 95 % 以上である。

[0027] ナノろ過膜によるジオールの阻止率は、好ましくは 20 % 以下であり、より好ましくは 15 % 以下であり、さらに好ましくは 10 % 以下であり、特に好ましくは 5 % 以下である。

[0028] ナノろ過膜処理方法は特に限定されず、当業者にとって周知の方法で実施することができ、具体的には、回分プロセス、連続プロセス、フィードアンドブリードプロセスなどが知られているが、フィードアンドブリードプロセスが好ましい。フィードアンドブリードプロセスでは、非透過液の循環を伴いながら、連続的にろ過を行う形式であり、循環される非透過液（以下、循環透過液とも呼ぶ。）に対して、任意の量のナノろ過膜未処理の原液（以下、単に原液とも呼ぶ。）を混合してナノろ過膜に供する。また、一部の非透過液を循環させずに回収非透過液として系外から回収して当該回収非透過液からテレフタル酸またはその塩を回収してもよい。

[0029] ナノろ過膜処理では非透過液側にテレフタル酸またはその塩が濃縮されるが、ナノろ過膜に供給される水溶液のテレフタル酸またはその塩の濃度が過度に高い場合、流路内に結晶成分が発生し、膜や流路のつまりに繋がるため、結晶成分が発生しない濃度以下に制御することが望ましい。

[0030] ナノろ過膜に供給される水溶液に含まれるテレフタル酸またはその塩の濃度を結晶が発生しない程度の濃度範囲に調整する方法は特に制限はなく、例えば、ナノろ過膜に供給される水溶液のテレフタル酸またはその塩の濃度を 100 g/L 未満とすることで結晶の発生を防ぐことができる。例えば、非透過液を循環させない場合は、原液の濃度を 100 g/L 未満にすればよく、また、ナノろ過膜の非透過液を希釈することで結晶成分が発生しない濃度以下にしてもよい。ナノろ過膜処理がフィードアンドブリードプロセスである場合は、ナノろ過膜の透過液および回収非透過液として系外に排出された液量と同量の原液が供給され、供給された原液によって循環非透過液を希釈することができるため、ナノろ過膜処理によって濃縮される量と、原液の供給で希釈される量を回収非透過液の流量で制御することにより、ナノろ過膜に供給される水溶液に含まれるテレフタル酸またはその塩の濃度を一定以下に制御することが可能である。

[0031] ナノろ過膜非透過液として回収したテレフタル酸またはその塩を含む水溶液からテレフタル酸またはその塩を回収する方法は特に制限はなく、当業者

にとって公知の手法に従えばよいが、ナノろ過膜非透過液に酸を添加して酸性化することで、テレフタル酸を晶析させることが好ましい（工程（C））。晶析させたテレフタル酸は遠心分離や膜分離によって容易に分離することができる。この操作によって、ナノろ過膜の非透過側画分として回収したテレフタル酸の純度をさらに向上させることができる。

[0032] 一方、ナノろ過膜透過液はジオールを含むため、非透過液からジオールを回収することができる（工程（D））。ナノろ過膜透過液からジオールを回収する方法は特に制限はなく、当業者にとって公知の手法に従えばよいが、逆浸透膜を用いてジオールを濃縮することで省エネ化を図ることができる。

[0033] また、ナノろ過膜透過液を逆浸透膜に通じてろ過して得られる透過液として余剰水を回収することができる。回収した余剰水は、テレフタル酸系ポリエステルを加水分解して前記テレフタル酸またはその塩およびジオールを含む溶液を製造する工程における溶媒として用いるなど、再利用することができる。

[0034] 逆浸透膜とは、RO膜とも呼ばれるものであり、「一価のイオンを含めて脱塩機能を有する膜」と一般に定義される膜である。数オングストロームから数ナノメートル程度の超微小空隙を有していると考えられる膜で、主として海水淡水化や超純水製造などイオン成分除去に用いられる。

[0035] 本発明で好ましく使用できる逆浸透膜としては、例えば、東レ株式会社製ポリアミド系逆浸透膜モジュールである超低压タイプのTMGシリーズ、TMHAシリーズ、TMG（D）シリーズ、TMG（P）シリーズ、SUL-Gシリーズ、SUL-GTSシリーズ、TSW-LEシリーズ、TLFシリーズ、低压タイプのSU-700シリーズ、TM700シリーズ、TM700Dシリーズ、SU-700Tシリーズ、TM800Vシリーズ、TML（D）シリーズ、標準タイプのTM800Mシリーズ、高除去タイプのTM800Kシリーズ、同社酢酸セルロース系逆浸透膜SC-L100R、SC-L200R、SC-1100、SC-1200、SC-2100、SC-2200、SC-3100、SC-3200、SC-8100、SC-820

0、日東電工株式会社製NTR-759HR、NTR-729HF、NTR-70SWC、ES10-D、ES20-D、ES20-U、ES15-D、ES15-U、LF10-D、アルファラバル社製RO98pHtシリーズ、RO99シリーズ、RO90シリーズ、SUEZ社製SEシリーズ、Filmtec製BW30-4040、TW30-4040、XLE-4040、LP-4040、LE-4040、SW30-4040、SW30HRL-4040、KOCH社製ROシリーズ、HRXシリーズ、TRISEP社製ACM-1、ACM-2、ACM-4などが挙げられる。

[0036] 逆浸透膜の非透過液側で濃縮されたジオール水溶液は、さらに、蒸発濃縮することができる。蒸発濃縮とは、ジオール水溶液を加熱および／または減圧状態とすることで、水分を気体化させて除去することで、ジオールの濃度を高める手法である。一般的な装置として、エバポレーター、フラッシュエバポレーター、多重効用缶、スプレードライ、凍結乾燥、などを例示することができる。

[0037] その他、工程（A）の前工程（工程（B）の後工程）として、ナノろ過膜の被処理液を固液分離および／または限外ろ過膜処理を行うことが好ましい。

[0038] 固液分離の方法は特に限定されないが、スクリーデカンタなどの遠心分離、フィルタープレスや精密ろ過膜（マイクロフィルトレーション）などによる膜分離が好ましく、膜分離がより好ましい。

[0039] 限外ろ過膜処理の方法は特に特に限定されないが、使用する限外ろ過膜は、分画分子量は500～200,000Da、好ましくは10,000～50,000Daの限外ろ過膜を使用することができる。限外ろ過膜の素材としては、ポリエーテルサルホン（PES）、ポリフッ化ビニルデン（PVDF）、再生セルロースなどの素材の膜を使用することができる。限外ろ過膜形状は、チューブラー式、スパイラルエレメント、中空糸膜、平膜などが好ましく使用できる。限外ろ過膜のろ過は、クロスフロー方式、デッドエンドろ過方式が挙げられるが、膜ファウリング、フラックスの面でクロスフロー

ろ過方式が好ましい。

[0040] 本発明によって得られたテレフタル酸またはその塩およびジオールは、ポリエステル原料として使用することができる。ポリエステルの製造方法としては、特に限定されず、当業者にとって周知の方法で実施することができる。例えば、製造するポリエステルがポリエチレンテレフタレートであった場合、テレフタル酸とエチレングリコールをエステル化し、溶融重合反応によってポリエチレンテレフタレートを製造する方法等が知られている。さらに、得られたポリエチレンテレフタレートは固相重合によって、より高分子のポリマーにすることもできる。この時、本発明で得られたテレフタル酸またはその塩とジオールのみを原料として使用しても良いし、本発明以外で得られたテレフタル酸またはその塩およびジオールを加えても良い。また、ポリエステルの改質のために、その他の化合物を共重合または、混合しても良い。

[0041] テレフタル酸またはその塩およびジオールを含む水溶液からテレフタル酸またはその塩およびジオールを別々に分離する装置の一態様として、フィードアンドブリードプロセスによってナノろ過処理することを技術的特徴とする装置の一態様を図1に示す。

[0042] 図1の装置は、テレフタル酸およびジオールを含む水溶液を保持する保持タンク（原水タンクとも呼ぶ。）1、前記保持タンクの水溶液をナノろ過膜モジュールへ循環させるポンプ2、テレフタル酸またはその塩とジオールを分離するためのポリアミド系ナノろ過膜モジュール3、ジオールを含むろ液を回収するためのろ液回収タンク4、テレフタル酸またはその塩を回収するために排出された非透過液を回収するための非透過液回収タンク5、非透過液回収タンクに流入する非透過液の流量を測定する流量計6、および前記流量計で制御される制御バルブ7、を備える。

[0043] 本装置の保持タンクは、保持タンク中の水溶液の温度を検出するための温度センサー8と温度センサーで制御される保持タンク中の水溶液を調温するための機能9を有して良い。テレフタル酸またはその塩とジオールの分離に

適した温度でナノろ過を行うことができる。

[0044] 本装置の保持タンクは、保持タンク中の水溶液のpHを検出するためのpHセンサーと10、pHセンサーで制御される保持タンク中への水溶液へアルカリを供給する装置11が接続されていても良い。これにより、テレフタル酸またはその塩とジオールの分離に適したpHでナノろ過を行うことができる。

[0045] 本装置の保持タンクと、前記循環ポンプの間に加圧ポンプ12を接続しても良い。さらにこの時、非透過液を、加圧ポンプと循環ポンプの間に供給し、再度循環させても良い。本形態によってフィードアンドブリード方式によるろ過が可能となる。

実施例

[0046] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0047] (参考例1) テレフタル酸塩とジオールの膜分離評価用水溶液の調製

RO水に3Lにテレフタル酸二ナトリウム塩31.5gおよびエチレングリコール9.31gを添加して、25℃で攪拌して溶解した。1mol/L塩酸水溶液もしくは1mol/L水酸化ナトリウム水溶液を用いて、pH5.7、pH7.0またはpH8.0に調整し、膜分離評価用のテレフタル酸塩とエチレングリコール含有水溶液とした。

[0048] (参考例2) ジオールの膜濃縮用水溶液の調製

RO水3.9Lにテレフタル酸二ナトリウム塩3.28g/Lおよびエチレングリコール94.64gを添加して、25℃で攪拌して溶解した。1mol/L水酸化ナトリウム水溶液を用いて、pH8.0に調整し、エチレングリコールの膜濃縮用水溶液とした。

[0049] (参考例3) テレフタル酸濃度の測定方法

テレフタル酸濃度は、以下に示す条件でHPLCにより分析し、標品との比較によりテレフタル酸の非解離型の濃度として定量した。

カラム: Syner g HydroRP 4.6mm×250mm (Phe

nomenex製)

移動相：アセトニトリル－0.1% H_3PO_4 (流速1.0 mL/min)

検出方法：UV (240 nm)

温度：40℃。

[0050] (参考例4) エチレングリコールの測定方法

エチレングリコール濃度は、以下に示す条件でHPLCにより分析し、標品との比較により定量した。

カラム：Shodex Sugar SH1011 (昭和電工株式会社製)

移動相：0.05M 硫酸水溶液、0.6 mL/min

検出方法：RI

温度：65℃。

[0051] (比較例1) ポリサルホン系ナノろ過膜を用いたテレフタル酸とエチレングリコールの膜分離

参考例1で調製したpH7.0のテレフタル酸塩とエチレングリコール含有水溶液3Lを用いて、ポリサルホン系ナノろ過膜によるテレフタル酸とエチレングリコールの分離性の評価を実施した。膜分離装置は“SEPA” (登録商標) CF-11 (有効膜面積140 cm²、GE W&PT) を使用し、ポリサルホン系ナノろ過膜としてMPF-34 (分画分子量200、Koch Separation Solutions) を用いた。pH7.0のテレフタル酸塩とエチレングリコール含有水溶液3Lを原水タンクに投入し、操作温度30℃、膜面線速度20 cm/sec、透過流速0.5 m/dayで、ろ過処理を行った。透過液と非透過液の全量を原水タンクに戻した状態で、安定化のために10分間ろ過を継続した後に原水タンクおよび透過液をそれぞれ1 mL サンプリングした。参考例3、4の方法でテレフタル酸およびエチレングリコール濃度を、式(1)に従ってテレフタル酸およびエチレングリコールの阻止率を算出した結果を表1に示す。

[0052] (実施例1) ポリアミド系ナノろ過膜を用いたテレフタル酸とエチレングリコールの膜分離

ポリアミド系ナノろ過膜として、DK（分画分子量150-300、SUEZ）、DL（分画分子量150-300）、SR3D（分画分子量200、Koch Separation Solutions）、NFX（分画分子量150-300、Synder）、NFW（分画分子量300-500、Synder）、NFG（分画分子量600-800、Synder）を用いた以外は、比較例1と同じ方法でテレフタル酸とエチレングリコールの分離性の評価を実施した。結果を表1に示す。

[0053] 比較例1および実施例1の結果から、ポリサルホン系ナノろ過膜を用いた場合よりも、ポリアミド系ナノろ過膜を用いた場合の方が、テレフタル酸とエチレングリコールの阻止率差が大きく、「テレフタル酸阻止率／エチレングリコール阻止率」で算出される選択的分離効率が高いことが分かった。

[0054]

[表1]

比較例 1	ナノろ過膜	膜素材	分画分子量	原水タンク濃度 (g/L)		透過液濃度 (g/L)		阻止率 (%)		選択的 分離効率
				テレフタル酸	エチレン グリコール	テレフタル酸	エチレン グリコール	テレフタル酸	エチレン グリコール	
実施例 1	MPF-34	ポリスルホン	200	7.96	2.96	0.07	2.25	99.1	24.0	4.13
	DK	ポリアミド	150-300	8.55	3.05	0.70	2.99	91.8	2.0	45.9
	DL	ポリアミド	150-300	8.48	3.00	0.11	2.96	98.7	1.3	75.9
	SR3D	ポリアミド	200	8.00	3.02	0.04	2.82	99.5	6.6	15.1
	NFX	ポリアミド	150-300	8.39	3.04	0.15	2.91	98.2	4.3	22.8
	NFW	ポリアミド	300-500	8.44	2.99	0.22	2.92	97.4	2.3	42.3
	NFG	ポリアミド	600-800	8.25	3.00	4.55	2.98	44.8	0.7	64.0

[0055] (実施例2) ポリアミド系ナノろ過膜を用いたpH5.7~8.0におけるテレフタル酸とエチレングリコールの膜分離

ポリアミド系ナノろ過膜として、DL（分画分子量150–300）、SR3D（分画分子量200、Koch Separation Solutions）、NFX（分画分子量150–300、Synder）を用いて、テレフタル酸とエチレングリコールの膜分離評価用水溶液として、参考例1の方法で調製したpH5.7、7.0、もしくは8.0のテレフタル酸・エチレングリコール含有水溶液を用いる点以外は、比較例1と同じ方法でテレフタル酸とエチレングリコールの分離性の評価を実施した。結果を表2に示す。

[0056] これらの結果より、ポリアミド系ナノろ過膜を用いてpH7.0以上の範囲で膜分離することで、それより低いpHで膜分離した場合と比較してテレフタル酸の阻止率が高くなることでテレフタル酸とエチレングリコールの阻止率差も大きくなり、テレフタル酸とエチレングリコールの選択的分離効率がさらに向上することが分かった。

[0057]

[表2]

【表2】	ナノろ過膜	pH	原水タンク濃度 (g/L)		透過液濃度 (g/L)		阻止率 (%)		選択的 分離効率
			テレフタル酸	エチレン グリコール	テレフタル酸	エチレン グリコール	テレフタル酸	エチレン グリコール	
実施例2	DL	5.7	8.44	2.99	0.62	2.94	92.7	1.7	54.5
		7.0 (実施例1)	8.48	3.00	0.11	2.96	98.7	1.3	75.9
		8.0	8.4	3.00	0.09	2.96	98.9	1.3	76.1
	SR3D	5.7	7.96	3.01	0.21	2.86	97.4	5.0	19.5
		7.0 (実施例1)	8.03	3.02	0.04	2.87	99.5	5.0	19.9
		8.0	7.94	3.10	0.03	2.96	99.6	4.5	22.1
	NFX	5.7	8.49	3.05	0.41	2.89	95.2	5.2	18.3
		7.0 (実施例1)	8.39	3.04	0.16	2.91	98.1	4.3	22.8
		8.0	8.37	3.04	0.15	2.92	98.2	3.9	25.2

[0058] (実施例3) 逆浸透膜を用いたエチレングリコールの濃縮

参考例2で調製したpH8.0のエチレングリコールの膜濃縮用水溶液4

Lを用いて、逆浸透膜によるエチレングリコールの濃縮を実施した。膜分離装置は“SEPA”（登録商標）CF-11（有効膜面積140cm²、GEW&PT）を使用し、逆浸透膜としてTM800Vシリーズの平膜（塩除去率99.8%、東レ）を用いた。pH8.0のエチレングリコールの膜濃縮用水溶液4Lを原水タンクに投入し、操作温度30℃、膜面線速度20cm/sec、透過流速0.7m/dayで、ろ過処理を行った。透過液と非透過液の全量を原水タンクに戻した状態で、安定化のために10分間ろ過を継続した後に透過液のみを系外に抜出を開始し、透過液量が合計で3.3Lとなるまでろ過を継続した。ろ過開始前の原液及び、ろ過終了後の非透過液、透過液をそれぞれ1mLサンプリングした。参考例3、4の方法でテレフタル酸およびエチレングリコール濃度を測定した結果を表3に示す。

[0059] これらの結果より、本操作により蒸留操作などによりエチレングリコールを回収する際の前工程として逆浸透膜によるろ過を行うことで、エチレングリコールの濃度を高めることが可能となり、精製・回収に要するコストとエネルギーを低減することができることが明らかになった。

[0060] [表3]

【表3】

		液量 (L)	濃度 (g/L)		エチレングリコール回収率 (%)
			テレフタル酸	エチレングリコール	
実施例 3	原液	4.0	0.6	26.0	—
	濃縮液	0.61	3.8	131	76.8

[0061] （実施例4）酵素によるポリエチレンテレフタレート（PET）の加水分解およびポリアミド系ナノろ過膜を用いたテレフタル酸とエチレングリコールの膜分離

（1）PET分解酵素の発現ベクターの作成

PET分解酵素は、Tournier V. et al., Nature, 580 (7802), 216–219 (2020). を元に準備した。本

文献中のPET分解酵素（PDB ID：6THT）の5' 上流に制限酵素 Sac I 認識部位、3' 下流に制限酵素 Pst I 認識部位を付加した核酸配列を設計し、ジーンウィズ株式会社の遺伝子合成サービスによって、pUC-GWベクターにクローニングされたPET分解酵素の核酸を得た。得られたベクターをSac I およびPst I（タカラバイオ株式会社）で消化し、PET分解酵素の核酸断片を単離精製した後に、pCold1（タカラバイオ株式会社製）のSac I およびPst I 部位に、“Ligation-Convenience Kit”（株式会社ニッポン・ジーン社製）を用いて導入した。

[0062] (2) PET分解酵素の発現と精製

(1) で得られたPET分解酵素の発現ベクターをE. coli BL21 (DE3)（株式会社ニッポン・ジーン社製）に、同社のプロトコルに従い導入した。得られた形質転換体をpColdベクターシリーズの発現プロトコル (https://catalog.takara-bio.co.jp/com/tech_info_detail.php?mode=2&masterid=M100003093&unitid=U100004327) に従い培養し、培養菌体を遠心分離によって回収した。タンパク質の抽出および精製は“TALON Metal Affinity Resin”（タカラバイオ株式会社製）のユーザーマニュアルに従って行った。精製後のタンパク質を10kDaの限外ろ過膜（Sartorius AG Co., Ltd. 製）で濃縮し、最終的に、50mMリン酸ナトリウム緩衝液（pH8.0）に溶解させた10mg/mLのPET分解酵素を取得した。

[0063] (3) 酵素によるPETの加水分解

非晶PETフィルム（Good Fellow社：ES301445 order code：177-292-64）を、ブレンダー（大阪ケミカル株式会社：WB-1）を用いて液体窒素下で粉碎し、酵素分解用の微粉碎PETを用意した。1Lの試薬瓶に反応液と攪拌子、基質、酵素を入れ、ホッ

トスターラー（東京理化器械株式会社：RCH-1000）を用いて酵素反応を行った。得られた酵素反応液を5000rpmで10分間遠心分離し、上清をPET加水分解物とした。この操作を繰り返し行い、合計で2Lの酵素によるPET加水分解物を調製した。参考例3，4に記載の方法でテレフタル酸およびエチレングリコールの濃度を測定した結果を表4にまとめる。

〔酵素反応条件〕

反応液量：1000（mL）

ホットスターラー設定温度：70℃

反応液組成：1M リン酸ナトリウム緩衝液（pH8.0）

基質量：3（重量％）

攪拌速度：400（rpm）

反応時間：16時間。

[0064] [表4]

【表4】

	濃度（g/L）		反応後pH
	テレフタル酸	エチレングリコール	
実施例4	17.6	6.6	6.76

[0065] （4）PET加水分解物のポリアミド系ナノろ過膜を用いたテレフタル酸とエチレングリコールの膜分離

（3）で得られたPET加水分解物2Lを用いて、ポリアミド系ナノろ過膜によるテレフタル酸とエチレングリコールの膜分離を実施した。膜分離装置は“SEPA”（登録商標）CF-11（有効膜面積140cm²、GEW&PT）を使用し、ポリアミド系ナノろ過膜としてDL（SUEZ製）を用いた。PET加水分解物2Lを原水タンクに投入し、操作温度30℃、膜面線速度20cm/sec、透過流速0.5m/dayで、ろ過処理を行った。透過液と非透過液の全量を原水タンクに戻した状態で、安定化のために10分間ろ過を継続した後に透過液のみを系外に抜出を開始し、透過液量が合計で1.5Lとなるまでろ過を継続した。ろ過開始前の原液及び

ろ過終了後の非透過液、透過液をそれぞれ1 mL サンプルングした。参考例3、4の方法でテレフタル酸およびエチレングリコール濃度を測定した結果を表5に示す。

[0066] [表5]

【表5】

		液量 (L)	濃度 (g/L)		回収率 (%)	
			テレフタル酸	エチレングリコール	テレフタル酸	エチレングリコール
実施例 4	非透過液	0.49	68.5	6.8	95.3	25.2
	透過液	1.5	0.63	6.5	2.7	74.2

[0067] (実施例5) PET加水分解物をポリアミド系ナノろ過膜に通じてろ過することで得られた非透過液からの晶析によるテレフタル酸の回収

実施例4で得られた非透過液のうち0.05 Lに1 N塩酸水溶液を添加して、pH 3.0に調整してテレフタル酸晶析水溶液を得た。吸引ろ過器（アドバンテック社製リユーザブルフィルターユニット）とガラス濾紙（アドバンテック社製GC-25）を用いて、pH 3.0に調整した液の全量をろ過した。0.001 N塩酸水溶液10 mLを用いて、容器に付着したテレフタル酸晶析水溶液の洗いこみと、結晶の洗浄を行った。結晶を乾燥させることで、テレフタル酸結晶3.35 g（収率97.8%）を取得した。

[0068] (実施例6) PET加水分解物をポリアミド系ナノろ過膜に通じてろ過することで得られた透過液からの逆浸透膜によるエチレングリコールの回収および濃縮

実施例4で得られた透過液1.5 Lを用いて、逆浸透膜によるエチレングリコールの濃縮を実施した。膜分離装置は“SEPA”（登録商標）CF-11（有効膜面積140 cm²、GE W&PT）を使用し、逆浸透膜としてTM800Vシリーズの平膜（塩除去率99.8%、東レ）を用いた。実施例4で得られた透過液1.5 Lを原水タンクに投入し、操作温度30℃、膜面線速度20 cm/sec、透過流速0.7 m/dayで、ろ過処理を行った。透過液と非透過液の全量を原水タンクに戻した状態で、安定化のために

10分間ろ過を継続した後に透過液のみを系外に抜出を開始し、透過液量が合計で1.0Lとなるまでろ過を継続した。ろ過開始前の原液及び、ろ過終了後の非透過液、透過液をそれぞれ1mLサンプリングした。参考例3、4の方法でテレフタル酸およびエチレングリコール濃度を測定した結果を表6に示す。

[0069] [表6]

【表6】

		液量 (L)	濃度 (g/L)		回収率 (%)	
			テレフタル酸	エチレングリコール	テレフタル酸	エチレングリコール
実施例6	非透過液	0.5	1.8	17.5	99.5	89.7
	透過液	1.0	0.001	1.0	0.1	10.2

[0070] (実施例7) ポリアミド系ナノろ過膜によるテレフタル酸またはその塩とジオールの分離性に対する温度の影響

参考例1に記載の手順でpH7.0のテレフタル酸塩とエチレングリコール含有水溶液3Lを準備した。本水溶液を用いてポリアミド系ナノろ過膜、SR3Dを用いて、操作温度を25、30（実施例1）、35、40、45℃と変更し膜分離試験を行った。その他の分離条件および測定方法は比較例1と同じである。表7に示した結果の通り、30℃から45℃の範囲で選択的分離効率が良好であり、特に35℃が好適であることが分かった。

[0071]

[表7]

ナノろ過膜	温度 (°C)	原水タンク濃度 (g/L)		透過液濃度 (g/L)		阻止率 (%)		選択的 分離効率
		テレフタル酸	エチレン グリコール	テレフタル酸	エチレン グリコール	テレフタル酸	エチレン グリコール	
SR3D	25	8.56	3.60	0.08	3.41	99.1	5.28	18.8
	30 (実施例 1)	8.03	3.02	0.04	2.87	99.5	4.97	20.0
	35	8.61	3.56	0.09	3.43	98.9	3.84	25.7
	40	8.56	3.60	0.10	3.42	98.8	5.01	19.7
	45	8.68	3.60	0.11	3.43	98.7	4.69	21.0

[0072] (実施例 8) ポリアミド系ナノろ過膜に供給される水溶液に含まれるテレフタル酸またはその塩の濃度の影響

3 L の R O 水にテレフタル酸二ナトリウム塩を、終濃度がそれぞれ、50、60、70、80、90、100 g/L になるように溶解し、参考例 1 に記載の方法と同様の手順で pH 7.0 に調製してテレフタル酸塩水溶液を作成した。このテレフタル酸塩水溶液を原液として用いて、ポリアミド系ナノろ過膜によるろ過試験を行った。試験方法は使用した膜の種類が SR3D であること以外は比較例 1 と同様の手法で行った。ろ過試験の結果、テレフタル酸二ナトリウム濃度が 90 g/L までの原液をろ過処理した場合は阻止率 98% 以上でろ過処理を継続できたが、100 g/L の原液をろ過処理した場合、テレフタル酸二ナトリウムの過度な濃縮によって非透過液の循環流路内に析出が見られた。

産業上の利用可能性

[0073] 本発明で得られるテレフタル酸またはその塩は、テレフタル酸系ポリエステル为原料として用いることができる。

符号の説明

- [0074]
- 1 保持タンク
 - 2 循環ポンプ
 - 3 ナノろ過膜モジュール
 - 4 ろ液回収タンク
 - 5 非透過液回収タンク
 - 6 流量計
 - 7 制御バルブ
 - 8 温度センサー
 - 9 調温機能
 - 10 pH センサー
 - 11 アルカリ供給装置
 - 12 加圧ポンプ

請求の範囲

- [請求項1] テレフタル酸またはその塩およびジオールを含む水溶液をポリアミド系ナノろ過膜に通じてろ過し、非透過液からテレフタル酸またはその塩を回収する工程（A）を含む、テレフタル酸またはその塩の製造方法。
- [請求項2] テレフタル酸系ポリエステルを加水分解して前記テレフタル酸またはその塩およびジオールを含む水溶液を製造する工程（B）を含む、請求項1に記載のテレフタル酸またはその塩の製造方法。
- [請求項3] 前記ポリアミド系ナノろ過膜の分画分子量が150～500である、請求項1または2に記載のテレフタル酸またはその塩の製造方法。
- [請求項4] 前記工程（A）が、前記テレフタル酸またはその塩およびジオールを含む水溶液をpH7.0以上11未満で維持および／または管理しながらポリアミド系ナノろ過膜に通じてろ過する工程である、請求項1～3のいずれかに記載のテレフタル酸またはその塩の製造方法。
- [請求項5] 前記工程（A）が、前記テレフタル酸またはその塩およびジオールを含む水溶液を30℃以上45℃以下に維持および／または管理しながらポリアミド系ナノろ過膜に通じてろ過する工程である、請求項1～4のいずれかに記載のテレフタル酸またはその塩の製造方法。
- [請求項6] 前記工程（A）のナノろ過膜処理がフィードアンドブリードプロセスによるろ過処理である、請求項1～5のいずれかに記載のテレフタル酸またはその塩の製造方法。
- [請求項7] 前記テレフタル酸塩がテレフタル酸二ナトリウム塩である、請求項1～6のいずれかに記載のテレフタル酸またはその塩の製造方法。
- [請求項8] 前記工程（A）で非透過液を酸性化し、テレフタル酸を晶析させる工程（C）を含む、請求項1～7のいずれかに記載のテレフタル酸またはその塩の製造方法。
- [請求項9] テレフタル酸またはその塩およびジオールを含む水溶液をポリアミド系ナノろ過膜に通じてろ過し、透過液からジオールを回収する工程

(D)を含む、ジオールの製造方法。

[請求項10] 前記工程(D)において、ジオールがエチレングリコールである、請求項9に記載のジオールの製造方法。

[請求項11] 請求項1～8のいずれかに記載の方法によりテレフタル酸またはその塩を製造する工程、および、前記工程で得られたテレフタル酸またはその塩を原料としてポリエステルを重合する工程を含む、ポリエステルの製造方法。

[請求項12] 請求項9または10に記載の方法によりジオールを製造する工程、および、前記工程で得られたジオールを原料としてポリエステルの重合する工程を含む、ポリエステルの製造方法。

[請求項13] テレフタル酸またはその塩およびジオールを含む水溶液からテレフタル酸またはその塩およびジオールを別々に分離する装置であって、前記水溶液を保持するための保持タンク、ポリアミド系ナノろ過膜モジュール、前記モジュールのろ液を回収するためのろ液回収タンク、前記モジュールの非透過液を回収するための非透過液回収タンク、非透過液流量を測定する流量計および前記流量計で制御される制御バルブを備える、装置。

[請求項14] 前記ポリアミド系ナノろ過膜の分画分子量が150～500である、請求項13に記載の装置。

[請求項15] 前記保持タンクが、前記保持タンクの保持液の液温を検出するための温度センサーおよび前記温度センサーで制御される前記保持タンクの保持液の調温機能を備える、請求項13または14に記載の装置。

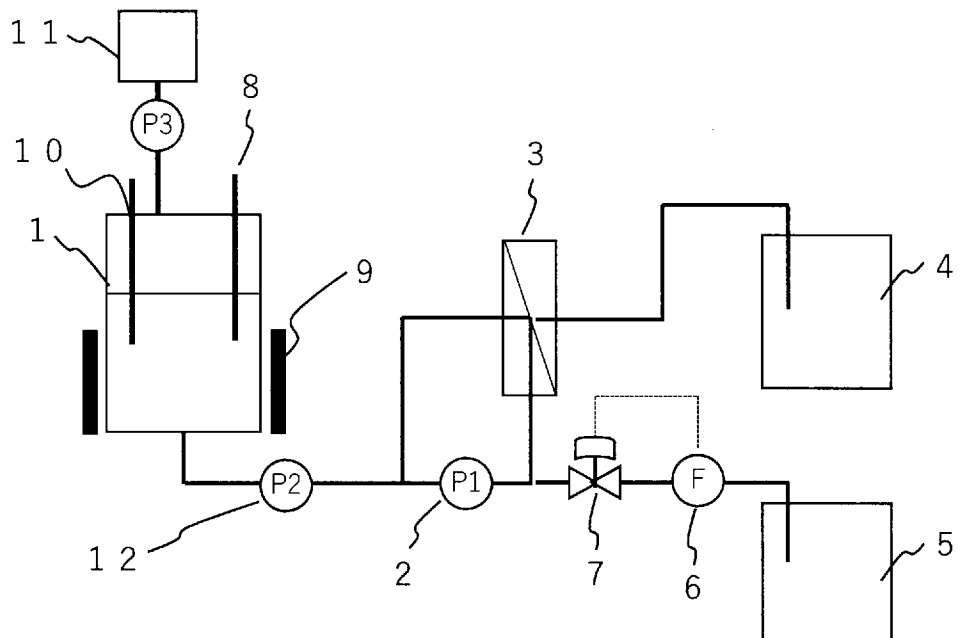
[請求項16] 前記保持タンクが、前記保持タンクの保持液のpHを検出するためのpHセンサーを備え、かつ、前記pHセンサーで制御される前記保持タンクの保持液のpH調整機構と接続する、請求項13から15のいずれかに記載の装置。

[請求項17] 機能層がポリアミドで構成され、かつ、分画分子量が150～500である、テレフタル酸またはその塩とジオールの分離用ナノろ過膜

o

[図1]

【図1】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/003694

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 51/42(2006.01)i; **B01D 61/02**(2006.01)i; **B01D 71/56**(2006.01)i; **C07C 51/43**(2006.01)i; **C07C 63/26**(2006.01)i;
C07C 63/28(2006.01)i; **C12N 15/55**(2006.01)i; **C12P 7/44**(2006.01)i
 FI: C07C51/42; B01D61/02; B01D71/56; C07C63/28; C07C63/26 H; C07C51/43; C12P7/44; C12N15/55

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)

B01D61/02; B01D71/56; C07C51/42; C07C51/43; C07C63/26; C07C63/28; C12N15/55; C12P7/44

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

CAPLUS/REGISTRY (STN); 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.
A	CN 104829030 A (SUZHOU SUJING ENVIRONMENTAL ENGINEERING CO., LTD.) 12 August 2015 (2015-08-12) claims, paragraph [0012], examples 1-2	1-17
A	ZHOU, Huiting et al. Science & Technology Review. 2015, 33(14), 70-73, ISSN: 1000-7857, DOI: 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.14.012 abstract, 3.2	1-17
A	GB 2525989 A (INVISTA TECHNOLOGIES S.A.R.L.) 11 November 2015 (2015-11-11) entire text	1-17
A	CHEO, Eun-Kyung et al. Desalination. 2005, 186, 29-37, DOI: 10.1016/j.desal.2005.04.056 entire text	1-17

☐ 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

11 April 2023

Date of mailing of the international search report

18 April 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/003694

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	104829030	A	12 August 2015	(Family: none)	
GB	2525989	A	11 November 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 51/42(2006.01)i; B01D 61/02(2006.01)i; B01D 71/56(2006.01)i; C07C 51/43(2006.01)i; C07C 63/26(2006.01)i; C07C 63/28(2006.01)i; C12N 15/55(2006.01)i; C12P 7/44(2006.01)i FI: C07C51/42; B01D61/02; B01D71/56; C07C63/28; C07C63/26 H; C07C51/43; C12P7/44; C12N15/55		
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）） B01D61/02; B01D71/56; C07C51/42; C07C51/43; C07C63/26; C07C63/28; C12N15/55; C12P7/44 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） CAplus/REGISTRY (STN); 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
A	CN 104829030 A (SUZHOU SUJING ENVIRONMENTAL ENGINEERING CO., LTD.) 12.08.2015 (2015 - 08 - 12) 請求の範囲, [0012], 実施例1-2	1-17
A	ZHOU, Huiting et al., Science & Technology Review, 2015, 33(14), 70-73, ISSN: 1000-7857, DOI: 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.14.012 Abstract, 3.2	1-17
A	GB 2525989 A (INVISTA TECHNOLOGIES S.A.R.L.) 11.11.2015 (2015 - 11 - 11) 全文	1-17
A	Eun Kyung Choe et al., Desalination, 2005, 186, 29-37, DOI: 10.1016/ j.desal.2005.04.056 全文	1-17
☐ 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、一般的な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 11. 04. 2023		国際調査報告の発送日 18. 04. 2023
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） 黒川 美陶 4H 3342 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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/JP2023/003694

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	104829030	A	12.08.2015	(ファミリーなし)	
GB	2525989	A	11.11.2015	(ファミリーなし)	