

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7586198号  
(P7586198)

(45)発行日 令和6年11月19日(2024.11.19)

(24)登録日 令和6年11月11日(2024.11.11)

(51)国際特許分類	F I
B 0 1 D 69/00 (2006.01)	B 0 1 D 69/00
B 0 1 D 69/08 (2006.01)	B 0 1 D 69/08
B 0 1 D 61/12 (2006.01)	B 0 1 D 61/12
B 0 1 D 71/16 (2006.01)	B 0 1 D 71/16
B 0 1 D 71/34 (2006.01)	B 0 1 D 71/34

請求項の数 11 (全28頁)

(21)出願番号	特願2022-576815(P2022-576815)	(73)特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(86)(22)出願日	令和4年9月26日(2022.9.26)	(72)発明者	志村 俊 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
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/035592	(72)発明者	佐藤 稜 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
(87)国際公開番号	WO2023/054228	(72)発明者	花川 正行 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
(87)国際公開日	令和5年4月6日(2023.4.6)	(72)発明者	北畑 雅弘 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
審査請求日	令和5年11月10日(2023.11.10)		
(31)優先権主張番号	特願2021-157467(P2021-157467)		
(32)優先日	令和3年9月28日(2021.9.28)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔質膜及び多孔質膜の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも一方の表面において、表面から厚み10 μmまでの表面部が内部より緻密で、重量平均分子量4万Daのデキストラン除去率：Tが60%～95%であり、前記表面部の表面において観察される孔（以下、表面孔とする）の単位面積あたりの数が200個/μm<sup>2</sup>～2000個/μm<sup>2</sup>であり、前記表面部の表面孔径[nm]の平均値が5.0nm～12nmであり、前記表面部の式(1)で示す曲路率：Rが1.0～8.0である多孔質膜。

$$R = \left( \frac{1}{2k} \right)^{1/2} \cdot V / S \quad \dots \dots \text{式(1)}$$

：空隙率 k：透過係数[m<sup>2</sup>]

V：細孔比容積[m<sup>3</sup>/g] S：比表面積[m<sup>2</sup>/g]

ここで、k：透過係数は、25で、圧力：P[Pa]における膜面積：A[m<sup>2</sup>]の純水透水量：Q[cm<sup>3</sup>/sec]から式(2)で算出する係数

$$k = 8.76 \times Q / A / P \times 10^{-15} \quad \dots \dots \text{式(2)}$$

【請求項2】

前記表面孔の単位面積あたりの数[個/μm<sup>2</sup>]を前記表面部の表面孔径[nm]の平均値で除した値：Xが30～100個/μm<sup>2</sup>/nmである請求項1に記載の多孔質膜。

【請求項3】

前記表面部の表面から厚み2 μmまでの最表面部に、前記最表面部の断面において観察される孔（以下、断面孔とする）の単位面積あたりの数が100個/μm<sup>2</sup>～1000個

$\mu\text{m}^2$ であり、かつ、断面孔径 [ nm ] の平均値が 1 nm ~ 99 nm であるナノ網目構造を有する請求項 1 または 2 のいずれかに記載の多孔質膜。

【請求項 4】

前記断面孔の単位面積あたりの数 [ 個 /  $\mu\text{m}^2$  ] を前記断面孔径 [ nm ] の平均値で除した値：Y が 3 ~ 10 個 /  $\mu\text{m}^2$  / nm である請求項 3 に記載の多孔質膜。

【請求項 5】

前記最表面部の前記断面孔径 [ nm ] の標準偏差が 1.0 nm ~ 50 nm である請求項 3 に記載の多孔質膜。

【請求項 6】

前記表面部の前記表面孔径 [ nm ] の標準偏差が 0.5 nm ~ 5.0 nm である請求項 1 または 2 に記載の多孔質膜。

10

【請求項 7】

前記曲率率：R における前記式 ( 2 ) で示す透過係数：k [  $\text{m}^2$  ] が、 $0.5 \times 10^{-17} \text{m}^2 \sim 5.0 \times 10^{-17} \text{m}^2$  である請求項 1 に記載の多孔質膜。

【請求項 8】

工程 ( A ) : 高分子を溶媒に溶解して高分子溶液を得る工程と、その後、工程 ( B ) : 高分子溶液を非溶媒中で凝固させて多孔質膜を形成する多孔質膜形成工程とを含む多孔質膜の製造方法であって、

工程 ( A ) は、前記溶媒が水素結合ドナー性および水素結合アクセプター性を有する分子量 500 Da 以下の水素結合性溶媒を含み、前記溶解される高分子は水素結合ドナー性および / または水素結合アクセプター性を有する高分子を含み、高分子溶液中において前記溶解される高分子の全原子分子動力学計算で算出される自己拡散係数 [  $\text{m}^2 / \text{sec}$  ] が  $0.8 \times 10^{-11} \text{m}^2 / \text{sec} \sim 1.6 \times 10^{-11} \text{m}^2 / \text{sec}$  であり、

20

工程 ( B ) は、前記非溶媒が 90 ~ 100 重量 % の水を含み、かつ、前記非溶媒の温度が 6 ~ 45 である、多孔質膜の製造方法。

【請求項 9】

前記工程 ( A ) の前記水素結合性溶媒が含む水素結合アクセプター性官能基の mol 数を、水素結合ドナー性および / または水素結合アクセプター性を有する高分子が含む前記水素結合ドナー性官能基の mol 数で除した値が、1.0 ~ 1.2 である請求項 8 に記載の多孔質膜の製造方法。

30

【請求項 10】

前記工程 ( A ) の前記水素結合性溶媒が含む水素結合ドナー性官能基の mol 数を、水素結合ドナー性および / または水素結合アクセプター性を有する高分子が含む前記水素結合アクセプター性官能基の mol 数で除した値が、0.5 ~ 5.0 である請求項 8 または 9 に記載の多孔質膜の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 または 2 に記載の多孔質膜を用いた液体のろ過方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔質膜及び多孔質膜の製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、精密ろ過膜や限外ろ過膜等の多孔質膜は、浄水又は排水処理等の水処理分野、血液浄化等の医療分野、食品工業分野等、様々な分野で利用されている。最近では、ろ過が難しいとされてきた「汚れやすいろ過原液」に対して、効率よくろ過できる汚れ耐性が高い多孔質膜が求められている。多孔質膜が汚れやすいろ過原液とは、ろ過原液中に含まれる汚れ物質が、従来よりも多いことが特徴である。汚れ物質の中には、除去対象となる粗大な成分 ( ストークス径 : 13 nm 以上 ) と、除去対象ではなく有用物等で透過することが好ましい微細な成分 ( 分子量 : 1 万 Da 以下 ) が含まれていることが多い。

50

## 【 0 0 0 3 】

多孔質膜の汚れ耐性とは、高精度な除去を行う場合に、汚れ物質または除去対象物である粗大な成分および微細な成分のいずれに対しても、多孔質膜の空孔に詰まる等の問題を軽減し、除去対象物の除去効率および透水性が長時間安定に維持できることである。

## 【 0 0 0 4 】

耐汚れ性を示す多孔質膜としては、特許文献 1 には、巨大孔を有する三次元網目構造とすることで、対象物の高い除去率と、水の高い透過係数を合わせ有する多孔質膜が開示されている。

## 【 0 0 0 5 】

また特許文献 2 には、三次元網目構造の孔径を微細化することで、ウイルス等の対象物の除去率を向上させる技術が開示されている。特許文献 2 に開示の三次元網目構造は、平均直径が  $0.01 \mu\text{m}$  以上  $1 \mu\text{m}$  以下で、実質的に  $5 \mu\text{m}$  以上のマクロポイドを有しない。

10

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 6 】

【 文献 】 日本国特開 2 0 0 6 - 8 2 0 0 6 号公報

【 文献 】 日本国特開 2 0 1 0 - 9 4 6 7 0 号公報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 7 】

しかしながら、特許文献 1 に記載のような巨大孔を有する三次元網目構造では、平均孔径は大きく、クモの巣状の三次元構造を有するため、粗大な成分は多孔質膜に侵入し多孔質膜を汚す。また、絡み合った微細な糸状体構造の隙間に、微粒子が補足されるので、多孔質膜が目詰まりしやすく、耐汚れ性が十分でなかった。特許文献 2 に記載の多孔質膜は、ウイルス等の比較的大きな成分を除去対象物とし、除去性を向上させるに留まっており、網目構造は比較的大きな孔径で孔数が少ない。よって、多孔質膜内に汚れ物質が蓄積しやすく、汚れやすい過原液に対しては耐汚れ性が犠牲となっていた。

20

## 【 0 0 0 8 】

一方で、上述のような汚れやすい過原液に対しては、多孔質膜の汚れが著しく起こるため、ろ過が難しい。このような汚れやすい過原液に対しても、ろ過を可能とする高い耐汚れ性を有する多孔質膜が求められている。

30

## 【 0 0 0 9 】

そこで、本発明は、粗大な成分は多孔質膜の外表面で除去し、微細な成分は効率的に多孔質膜を透過させることで、優れた耐汚れ性を有する多孔質膜を提供することを目的とする。外表面とは、多孔質膜の表面部、言い換えると表面層において、内部と反対側にあたる外側の表面である。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 0 】

上記課題を解決するため、本発明は、以下の構成からなる多孔質膜を提供する。

1. 少なくとも一方の表面において、表面から厚み  $10 \mu\text{m}$  までの表面部が、内部より緻密で、重量平均分子量 4 万 Da のデキストラン除去率：T が 60% ~ 95% であり、前記表面部の表面において観察される孔（以下、表面孔とする）の単位面積あたりの数が  $200 \text{個} / \mu\text{m}^2 \sim 2000 \text{個} / \mu\text{m}^2$  である多孔質膜である。

40

2. 前記表面部の表面孔径 [ nm ] の平均値が  $5.0 \text{nm} \sim 12 \text{nm}$  である 1 に記載の多孔質膜である。

3. 前記表面孔の単位面積あたりの数 [ 個 /  $\mu\text{m}^2$  ] を前記表面部の表面孔径 [ nm ] の平均値で除した値：X が  $30 \sim 100 \text{個} / \mu\text{m}^2 / \text{nm}$  である 1 または 2 に記載の多孔質膜である。

4. 前記表面部の式 ( 1 ) で示す曲路率：R が  $1.0 \sim 8.0$  である 1 ~ 3 のいずれかに記載の多孔質膜である。

50

$$R = (\quad / 2k)^{1/2} \cdot V / S \quad \dots \dots \text{式(1)}$$

：空隙率  $k$ ：透過係数 [ $m^2$ ]

$V$ ：細孔比容積 [ $m^3 / g$ ]  $S$ ：比表面積 [ $m^2 / g$ ]

ここで、 $k$ ：透過係数は、25 で、圧力： $P$  [ $Pa$ ]における膜面積： $A$  [ $m^2$ ]の純水透水量： $Q$  [ $cm^3 / sec$ ]から式(2)で算出する係数

$$k = 8.76 \times Q / A / P \times 10^{-15} \quad \dots \dots \text{式(2)}$$

5. 前記表面部の表面から厚み2  $\mu m$ までの最表面部に、前記最表面部の断面において観察される孔(以下、断面孔とする)の単位面積あたりの数が100個/ $\mu m^2$ ~1000個/ $\mu m^2$ であり、かつ、断面孔径 [ $nm$ ]の平均値が1  $nm$ ~99  $nm$ であるナノ網目構造を有する1~4のいずれかに記載の多孔質膜である。

10

6. 前記断面孔の単位面積あたりの数[個/ $\mu m^2$ ]を前記断面孔径 [ $nm$ ]の平均値で除した値： $Y$ が3~10個/ $\mu m^2 / nm$ である5に記載の多孔質膜である。

7. 前記最表面部の前記断面孔径 [ $nm$ ]の標準偏差が1.0  $nm$ ~50  $nm$ である5または6に記載の多孔質膜である。

8. 前記表面部の前記表面孔径 [ $nm$ ]の標準偏差が0.5  $nm$ ~5.0  $nm$ である2~7のいずれかに記載の多孔質膜である。

9. 前記曲率率： $R$ における前記式(2)で示す透過係数： $k$  [ $m^2$ ]が、 $0.5 \times 10^{-17} m^2$ ~ $5.0 \times 10^{-17} m^2$ である4~8のいずれかに記載の多孔質膜である。

#### 【0011】

10. 工程(A)：高分子を溶媒に溶解して高分子溶液を得る工程と、その後、工程(B)：高分子溶液を非溶媒中で凝固させて多孔質膜を形成する多孔質膜形成工程を含む多孔質膜の製造方法であって、工程(A)は、前記溶媒が水素結合ドナー性および水素結合アクセプター性を有する分子量500 Da以下の水素結合性溶媒を含み、前記溶解される高分子は水素結合ドナー性および/または水素結合アクセプター性を有する高分子を含み、高分子溶液中において前記溶解される高分子の全原子分子動力学計算で算出される自己拡散係数 [ $m^2 / sec$ ]が $0.8 \times 10^{-11} m^2 / sec$ ~ $1.6 \times 10^{-11} m^2 / sec$ であり、工程(B)は、前記非溶媒が90~100重量%の水を含み、かつ、前記非溶媒の温度が6~45である、多孔質膜の製造方法を提供する。

20

1.1. 前記工程(A)の前記水素結合性溶媒が含む水素結合アクセプター性官能基のmol数を、水素結合ドナー性および/または水素結合アクセプター性を有する高分子が含む前記水素結合ドナー性官能基のmol数で除した値が、1.0~1.2である1.0に記載の多孔質膜の製造方法である。

30

1.2. 前記工程(A)の前記水素結合性溶媒が含む水素結合ドナー性官能基のmol数を、水素結合ドナー性および/または水素結合アクセプター性を有する高分子が含む前記水素結合アクセプター性官能基のmol数で除した値が、0.5~5.0である1.0または1.1に記載の多孔質膜の製造方法である。

1.3. 1~9のいずれかに記載の多孔質膜を用いた液体のろ過方法である。

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

本発明によれば、粗大な成分は多孔質膜の外表面で除去し、微細な成分は効率的に多孔質膜を透過させることで、優れた耐汚れ性を有する多孔質膜を提供することができる。これにより、汚れやすいろ過原液を高精度にろ過できるとともに、汚れによる詰まりを抑制し長時間の使用においてもろ過流束を維持できる。

40

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0013】

【図1】図1は、本発明の多孔質膜によるろ過状況を示す模式図である。

【図2】図2は、従来の多孔質膜によるろ過状況を示す模式図である。

【図3】図3は、従来の多孔質膜によるろ過状況を示す模式図である。

【図4】図4は、本発明の多孔質膜の形成過程の模式図である。

【図5】図5は、本発明の1実施形態の多孔質膜の断面(一部)を示す電子顕微鏡写真で

50

ある。

【図6】図6は、従来技術の多孔質膜の断面（一部）を示す電子顕微鏡写真である。

【図7】図7は、表面孔の数とデキストラン除去率との関係を示す特性図である。

【図8】図8は、表面孔の数と表面孔径の平均値との関係を示す特性図である。

【図9】図9は、ろ過流束の初期比と表面特性との関係を示す特性図である。

【図10】図10は、ろ過流束の初期比と自己拡散係数との関係を示す特性図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

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。なお、本明細書において、「質量」と「重量」は同義である。また、「ろ過原液」とは多孔質膜を透過する前のろ過対象液のことであり、「透過液」は多孔質膜を透過した後の液体を指す。また、ろ過難度が高いろ過原液とは、ろ過原液中に多孔質膜に目詰まりし得る汚れ物質が多い液を指す。汚れ物質は、濁質、菌類、ウイルス、多糖類、タンパク質、有機化合物およびそれらの複合体である。汚れ物質の中には、除去対象となる粗大な成分（ストークス径：13nm以上）と、有用物等で透過させることが好ましい微細な成分（分子量：1万Da以下）が含まれていることが多い。微細な成分は多孔質膜を透過すべきものであるが、微細なゆえに、多孔質膜に補足されやすく目詰まりの原因となってしまう。本発明の多孔質膜は、粗大な成分および微細な成分のいずれが多いろ過原液に対しても、高い耐汚れ性を示す。

【0015】

耐汚れ性に関して、汚れるとは、ろ過工程においてろ過原液中に含まれる粗大な成分（ストークス径：13nm以上）や微細な成分（分子量：1万Da以下）等で多孔質膜が閉塞することを表す。粗大な成分や微細な成分で多孔質膜の閉塞が進むと、ろ過抵抗が上昇し、多孔質膜を透過できる液量が低下する。

【0016】

一般には、多孔質膜に蓄積した濁質の粗大成分などを細孔から除去するために、透過液方向からろ過原液方向に向けて透過液や圧縮空気などの流体を流し、つまりろ過と逆方向から逆圧洗浄を行って、多孔質膜に補足された粗大成分などを取り除いている。逆圧洗浄では、多孔質膜外部に蓄積しやすい粗大な成分の除去は行いがすが、多孔質膜内部に蓄積しやすい微細な成分の除去は難しい。本発明の「耐汚れ性」向上は、ろ過原液中に粗大な成分と微細な成分と含まれていても、どちらの成分であっても多孔質膜の細孔が閉塞しにくくするものである。本発明の耐汚れ性を向上した多孔質膜について、以下、説明する。

【0017】

<多孔質膜について>

本発明の実施形態に係る多孔質膜は、少なくとも一方の表面において、表面から厚み10μmまでの表面部が内部より緻密で、重量平均分子量4万Daのデキストラン除去率：Tが60～95%で、前記表面部の表面孔の数が200個/μm<sup>2</sup>～2000個/μm<sup>2</sup>であることを必要とする。表面孔とは、前記表面部の表面において観察される孔である。

【0018】

図1には、本発明の多孔質膜でろ過難度が高いろ過原液をろ過する際の模式図を示す。図1は多孔質膜の断面の一部を示す概念模式図である。多孔質膜101は表面部102と内部103を含む。表面部102は内部103よりも緻密な構造である。図1中、表面部102に描画した実線は網目構造を模式的に示している。ろ過方向FLは表面部102から内部103に向かう方向である。ろ過原液のろ過対象物には、粗大な汚れ成分201と微細な汚れ成分202が含まれている。粗大な汚れ成分201は表面部102の微細孔が緻密であるために、多孔質膜内に侵入することができず、多孔質膜の表面部102を閉塞することはなく、多孔質膜は汚れにくくなっている。一方、表面部102に多数の孔が開いているため、微細な汚れ成分202は、ろ過方向に多孔質膜の表面部102から内部103に分散して進入し、多孔質膜は汚れにくくなっている。

【0019】

すなわち、表面から厚み10 $\mu\text{m}$ までの表面部が、内部より緻密であることで、ろ過原液中の粗大な汚れ物質や除去対象物が多孔質膜内に侵入することを防ぎ、高い耐汚れ性を示す。表面部が内部より緻密であることは、多孔質膜の断面を走査型電子顕微鏡（以降、「SEM」）で厚み10 $\mu\text{m}$ ごとの領域を観察し、表面から厚み10 $\mu\text{m}$ までの表面部の空隙率が、表面から厚み10 $\mu\text{m}$ 以上の内部の空隙率よりも低いことで確認できる。空隙率を求める場合には、多孔質膜の断面を観察したSEMで得た画像を、フリーソフト「ImageJ」を使って二値化する。二値化の際は、Subtract Backgroundにて1 pixelとしてCreate Backgroundした後、Threshold（二値化の閾値）で条件：Percentile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、細孔部の面積を求め、観察した多孔質膜の面積で除して空隙率を算出する。表面部の空隙率は、内部より小さければよいが、55～90%であることが好ましく、63～80%であることがさらに好ましい。

10

## 【0020】

表面部が内部より緻密であることは、特に、ろ過の途中で、逆向きにろ過する逆圧洗浄工程を行う場合に、表面部の外側で保持した粗大な汚れ成分や除去対象物を効率的に多孔質膜から排出することができ、好ましい。また、ろ過の途中にろ過方向と垂直な向きに液体を流すクロスフローろ過や、フラッシング工程を行う場合にも、表面部で保持した粗大な汚れ物質や除去対象物を効率的に多孔質膜から排出することができ、好ましい。

## 【0021】

20

発明者らは、除去対象となる粗大な成分（ストークス径：13nm以上）を多孔質膜内へ侵入させにくくし、またわずかに多孔質膜に侵入した粗大な成分を、逆圧洗浄などによって効率的に多孔質膜から排出するために、重量平均分子量4万Daのデキストラン除去率：Tが60%以上を示すことが必要であることを見出した。特定の分子量のデキストランの除去率を規定することで、表面部へ汚れ物質が侵入しにくく、また逆圧洗浄などによって効率的に多孔質膜から汚れ物質を排出可能な、耐汚れ性に優れた多孔質膜を得ることができる。

## 【0022】

デキストラン除去率：Tは68%以上であることが好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。また、デキストラン除去率：Tは95%以下であることで、除去対象ではなく透過することが好ましい微細な成分（分子量：1万Da以下）を多孔質膜に捕捉することなく、十分に透過して高い耐汚れ性を示すことを見出した。また、デキストラン除去率：Tは95%以下であることで、多孔質膜の透過抵抗が小さくなりやすく、高いろ過液量を示す。デキストラン除去率：Tは90%以下であることがより好ましく、とりわけ85%以下が好ましい。重量平均分子量4万Daのデキストラン除去率：Tが60～95%であることで、ろ過原液中の粗大な汚れ物質や除去対象物が膜内に侵入することを十分に防ぎ、優れた耐汚れ性を示す。デキストラン除去率：Tは、68～90%であることが好ましく、70～90%であるさらに好ましく、70～85%であることが最も好ましい。

30

## 【0023】

デキストラン除去率：Tは、市販の重量平均分子量4万Daのデキストランが1000ppm、25となるように調製したデキストラン水溶液を用いて、多孔質膜に対してクロスフロー線速度1.0m/sec、膜間差圧10kPaでろ過し、下記式（3）で算出することができる。

40

$$T = \{ (\text{原液の屈折率}) - (\text{透過液の屈折率}) \} / (\text{原液の屈折率}) \times 100 \quad \dots \text{式 (3)}$$

ここで、クロスフロー線速度は、ろ過原液のろ過方向と垂直な方向の流量を、該流れの流路の断面積で除した値である。また、膜間差圧とは、多孔質膜を隔てたろ過原液側の圧力と、透過液側の圧力の差である。

## 【0024】

多孔質膜の表面部の表面において観察される表面孔の数が200個/ $\mu\text{m}^2$ ～2000

50

個 /  $\mu\text{m}^2$  であることで、多孔質膜内でろ過原液中の汚れ成分を分散することができ、優れた耐汚れ性を示す。さらに、ろ過の進行とともにろ過原液中の汚れ成分が表面孔を一部閉塞したとしても、表面孔の数が多いので、ろ過原液が多孔質膜を透過する流路の数を十分に確保できるため、優れた耐汚れ性を示しやすい。表面孔の数が  $200$  個 /  $\mu\text{m}^2$  以上であれば、汚れやすいろ過原液であっても、逆圧洗浄等の洗浄を行うまでの間の流路を十分に確保することができる。また、ろ過水が多孔質膜表面の孔に到達する頻度が高く、多孔質膜内に真っ直ぐ流れやすい。多孔質膜の表面孔の数は  $290$  個 /  $\mu\text{m}^2 \sim 1500$  個 /  $\mu\text{m}^2$  であることがさらに好ましく、 $350$  個 /  $\mu\text{m}^2 \sim 1000$  個 /  $\mu\text{m}^2$  であることが特に好ましい。

#### 【0025】

多孔質膜の表面孔の数とは、多孔質膜の表面を観察したときに面内に在る孔の数である。多孔質膜の表面孔の数を求める場合には、多孔質膜の表面を観察したSEMで得た画像を、フリーソフト「ImageJ」を使って二値化する。二値化する際は、Subtract Backgroundにて1 pixelとしてCreate Backgroundした後、Threshold(二値化の閾値)で条件: Renyi Entropyを選択する。得られた二値化画像において、Analyze Particlesで観察した範囲における孔の数を求める。単位面積あたりの表面孔の数[個 /  $\mu\text{m}^2$ ]を求める場合には、千個以上の孔を観察し、その孔の数を観察した領域の全面積で除して求める。

#### 【0026】

図7は、表面孔の数とデキストラン除去率の関係を示す特性図である。従来技術の多孔質膜は、図7中の比較例: 印で示されているが、表面孔の数が多いとデキストラン除去率が低く、反対にデキストラン除去率が高いと表面孔の数が少ない傾向にあり、トレードオフの関係にある。本発明の多孔質膜は、図7中の実施例: ○印で示されているが、表面孔の数が  $200$  個 /  $\mu\text{m}^2$  以上、デキストラン除去率が  $60\%$  以上で規定されることが分かる。この本発明の多孔質膜は、従来技術のトレードオフを打破しており、表面孔の数が多いことと、デキストラン除去率が高いことを両立しており、これにより優れた耐汚れ性を示すことができる。

#### 【0027】

多孔質膜の表面部の表面孔径[nm]の平均値が  $5.0\text{nm} \sim 12.0\text{nm}$  であることで、ろ過原液中の粗大な汚れ成分や微細な除去対象物が多孔質膜内に侵入することを防ぎ、高い耐汚れ性を示しやすく、好ましい。表面孔径[nm]の平均値が  $12.0\text{nm}$  以下であることで、ろ過原液中の除去対象となる粗大な成分(ストークス径:  $13\text{nm}$  以上)が多孔質膜内に侵入することを防ぎ、高い耐汚れ性を示しやすく、好ましい。表面孔径[nm]の平均値が  $5.0\text{nm}$  以上であることで、除去対象ではなく透過することが好ましい微細な成分(分子量:  $1\text{万Da}$  以下)を多孔質膜に捕捉することなく、十分に透過して高い耐汚れ性を示しやすく、好ましい。表面部の表面孔径[nm]の平均値は  $5.0 \sim 9.0\text{nm}$  であることがさらに好ましく、 $5.0 \sim 8.0\text{nm}$  であることが特に好ましい。

#### 【0028】

表面孔径とは、多孔質膜の表面を観察したときに面内に在る孔の径である。多孔質膜の表面孔径を求める場合には、多孔質膜の表面を観察したSEMで得た画像を、フリーソフト「ImageJ」を使って二値化する。二値化する際は、Subtract Backgroundにて1 pixelとしてCreate Backgroundした後、Threshold(二値化の閾値)で条件: Renyi Entropy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。

#### 【0029】

多孔質膜の表面部の表面孔の数(表面孔数と略すこともある)を表面孔径の平均値で除した値: Xが  $30 \sim 100$  個 /  $\mu\text{m}^2 / \text{nm}$  であることで、ろ過原液中の粗大な汚れ成分や除去対象物が多孔質膜内に侵入することを防ぎつつ、かつ、ろ過原液が多孔質膜を透過

10

20

30

40

50

する流路の数を十分に確保できるため、優れた耐汚れ性を示しやすく、好ましい。X が大きいことは、小さな孔が多いことを意味する。通常、孔径が小さい場合には、多孔質膜の孔を埋めるように、多孔質膜を構成する高分子の割合が多くなりやすく、そのため孔数が少なくなりやすい。その結果、図 8 の比較例： に示すように、表面孔径が小さくなると表面孔数も少なくなる関係にあり、表面孔径と表面孔数とはトレードオフの関係にある。

#### 【0030】

発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、孔が小さいことでろ過原液中の粗大な汚れ成分や除去対象物が多孔質膜内に侵入することを防ぎつつ、かつ、孔が多いことで、ろ過原液が多孔質膜を透過する流路の数を十分に確保し、また汚れ成分を分散できるため、優れた耐汚れ性を示しやすいことを見出した。つまり、上述の表面孔径が良好（小さい）ことと、表面孔数が良好（多い）ことを両立することが、耐汚れ性の観点では好ましい。表面孔数と表面孔径がともに良好となる正の相関関係を満たし、いずれもが耐汚れ性に寄与するため、両者を勘案した X 値を耐汚れ性の指標とすることが好ましい。また、表面孔数が表面孔径に対して負の相関にあるため、表面孔数のみを指標とするよりも、表面孔径で除した X 値を指標とすることが好ましい。

10

#### 【0031】

このような表面孔の数が多く、かつ、表面孔径が小さい多孔質膜は従来技術では得られていなかった。図 9 には、表面孔の数を表面孔径の平均値で除した値：X とろ過流束の初期比を示す。ろ過流束の初期比： $F_2 / F_1$  が 1 に近いほど長時間のろ過が良好であるが、本発明の多孔質膜は、実施例と比較例を示したとおり、 $X = 30 \sim 100 \text{ 個} / \mu\text{m}^2 / \text{nm}$  を満たすとき、 $F_2 / F_1$  が 0.50 以上の良好なる過を長時間にわたり維持できることが示されている。

20

#### 【0032】

本発明の多孔質膜は、後述するように、多孔質膜の形成過程において、高分子の自己拡散係数を比較的小さくし、つまり動きにくくすることで、過度な相分離および粗大化の進行を抑制し、細孔が微細かつ多量に存在する状態で凝固していることで、孔径と孔数のトレードオフを打破しやすい。X が通常のトレードオフの関係よりも高い  $30 \sim 100 \text{ 個} / \mu\text{m}^2 / \text{nm}$  であることで、優れた耐汚れ性を示すため好ましく、 $32 \sim 80 \text{ 個} / \mu\text{m}^2 / \text{nm}$  であることが更に好ましく、 $50 \sim 70 \text{ 個} / \mu\text{m}^2 / \text{nm}$  であることが特に好ましい。

30

#### 【0033】

曲路率：R が 1.0 ~ 8.0 であることで、ろ過原液中の微細な汚れ成分が多孔質膜に目詰まりすることなく透過することができ、多孔質膜が優れた耐汚れ性を示しやすく、好ましい。曲路率は、屈曲度とも呼ばれ、ろ過原液が通過する流路が屈曲している度合いを意味する。つまり、曲路率が低いほど、流路は直線に近く、汚れ成分は短い流路を通過するため、多孔質膜内で目詰まりしづらい。反対に、図 3 に模式的に示すように、曲路率が高いほど、流路が屈曲しており、汚れ成分は長い流路を通過するために、多孔質膜内で目詰まりしやすい。なお、図 3 は、従来技術の多孔質膜によるろ過状況を示す模式図である。

#### 【0034】

曲路率：R は、一般的に Kozeny - Carman 式に基づき算出され、例えば Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology (Vol. 75, No. 2 (March, 2010) pp. 164 ~ 176) に記載されている。曲路率：R は、1.0 ~ 6.0 であることが好ましく、1.0 ~ 5.5 であることがさらに好ましい。ここで、曲路率：R が 1.0 のときは、直線上の円筒形状の細孔であることを意味する。

40

#### 【0035】

本発明において、曲路率：R は、下記式 (1) を用いて求める。

$$R = \left( \frac{1}{2k} \right)^{1/2} \cdot V / S \quad \cdots \text{式 (1)}$$

：空隙率  $k$  : 透過係数 [ $\text{m}^2$ ]

$V$  : 細孔比容積 [ $\text{m}^3 / \text{g}$ ]  $S$  : 比表面積 [ $\text{m}^2 / \text{g}$ ]

50

ここで、 $k$ ：透過係数は、25 で、圧力： $P$  [Pa]における膜面積： $A$  [ $m^2$ ]の純水透水量： $Q$  [ $cm^3/sec$ ]から式(2)で算出する係数とする。

【0036】

$$k = 8.76 \times Q / A / P \times 10^{-15} \quad \dots \text{式(2)}$$

空隙率：は、上述の通り、多孔質膜の断面をSEMで表面から厚み10 $\mu m$ までの表面部の領域を観察し、二値化した画像を解析することで求めることができる。比表面積： $S$ と、細孔比容積： $V$ は、一般的に市販の窒素吸着測定装置を用いてBET法で測定することができる。また、曲路率： $R$ の式(1)における透過係数： $k$  [ $m^2$ ]は、 $0.5 \times 10^{-17} m^2 \sim 5.0 \times 10^{-17} m^2$ であることが、多孔質膜の良好な特性が安定に得られるという観点から、好ましい。

10

【0037】

窒素吸着測定に供する多孔質膜試料は、多孔質膜の表面部を市販の凍結ミクロトームで採取して用いる。ミクロトームでは多孔質膜を一定の移動距離で動かした後に、刃を多孔質膜に接触させて切断することができる。多孔質膜の表面に並行な向きに刃を設置する。まず、移動距離を0.5 $\mu m$ 間隔で刃に近づけて多孔質膜を1回切削する。その後、移動距離を10 $\mu m$ として、さらに1回切削することで、表面から厚み10～10.5 $\mu m$ の表面部を採取することができる。

【0038】

透過係数： $k$ は、多孔質膜で純水を全量ろ過して、式(2)に基づいて求める。透過係数： $k$ は $0.5 \times 10^{-17} \sim 5.0 \times 10^{-17}$ であることが好ましく、 $1.2 \times 10^{-17} \sim 5.0 \times 10^{-17}$ であることがさらに好ましく、 $1.5 \times 10^{-17} \sim 5.0 \times 10^{-17}$ であることが最も好ましい。ここで、膜面積： $A$ はろ過原液と接する多孔質膜表面の面積を用いる。また、圧力： $P$ は上述の膜間差圧である。上述の通り、多孔質膜は表面から厚み10 $\mu m$ の表面部が最も緻密であるため、式(2)は表面部の厚み10 $\mu m$ として算出している。

20

【0039】

多孔質膜の表面部の内、表面から厚み2 $\mu m$ までの最表面部に、最表面部の断面における断面孔径[nm]の平均値が1nm～99nmで、かつ、断面孔の数が100個/ $\mu m^2 \sim 1000$ 個/ $\mu m^2$ のナノ網目構造を有していることで、多孔質膜は優れた耐汚れ性を示しやすく、好ましい。なお、断面孔とは、最表面部の断面において観察される孔をいう。最表面部の断面における断面孔径[nm]の平均値が1nm～99nmと微細なため、ろ過原液中の粗大な汚れ成分や除去対象物を多孔質膜の最表面部で捕捉して多孔質膜内に侵入することを防ぎやすい。さらに、断面孔の数が100個/ $\mu m^2 \sim 1000$ 個/ $\mu m^2$ と多いため、孔は縦横、四方八方に形成され、流路が直線的につながりやすく、つまり曲路率が低くなり、微細な汚れ成分が多孔質膜を透過する際に目詰まりしづらい。また一部の孔が目詰まりした場合にもろ過原液が多孔質膜を透過する流路を確保できるため、多孔質膜は優れた耐汚れ性を示しやすく好ましい。

30

【0040】

つまり、図1を再び参照すると、多孔質膜の表面部102は緻密な構造であり、細孔を数多く備え、3次元に広がる細孔が縦横につながっている。孔径は0.1 $\mu m$ より小さく、孔の数は超高密度のナノ網目構造となっている。微細な汚れ成分202は、網目構造の樹脂部に補足されることなく、複数につながっているいずれかの孔を通過して透過する。なお、微細な成分を通過させる場合、微細な成分の大きさに合わせて、多孔質膜の細孔の大きさを調整するが、多くの細孔を緻密に形成することで、微細な汚れ成分202は網目に補足されにくくなるので、細孔の数は多いほど良く、耐汚れ性の向上の観点および良好な透過性の観点から、好ましい。さらに、多孔質膜は、細孔が多数つまり緻密に存在するので、曲路率が低いほど、いくつもの細孔で形成される最短距離が短く、たとえ、細孔のいくらかが閉塞したとしても近傍に別の細孔による流路が確保できるので、最短距離に相当する曲路率の変化が小さいという観点から、透過性の維持がしやすく好ましい。

40

【0041】

50

本発明のナノ網目構造は、一般的な網目構造と比べ、孔径が微細で、孔数が多いことが特徴である。一般的な網目構造は、孔径が粗大で孔数が少ない。例えば、特許文献1の図に示されている網目構造は、孔径が $1 \sim 2 \mu\text{m}$ で孔数は $0.1 \text{個}/\mu\text{m}^2$ 以下であり、特許文献2の実施例の網目構造の孔径は小さいもので $300 \text{nm}$ であり、孔数は十数個/ $\mu\text{m}^2$ 程度である。対して、ナノ網目構造は、高分子の樹脂部が網目を形成し、その網目の各孔が、上述のように、非常に小さく、孔が多数で緻密に存在するものである。

#### 【0042】

このように、これまで知られてきた一般的な網目構造は、孔径が粗大なため、粗大な汚れ成分201が多孔質膜の内部まで侵入して目詰まりしやすく、また孔数が少ないために流路が直線的につながりにくく、曲路率が高くなり、微細な汚れ成分202が通過する流路の長さが長く、多孔質膜内に捕捉されやすく、目詰まりしやすい。このような多孔質膜でろ過難度の高いろ過原液をろ過した際の模式図を図2に示す。

10

#### 【0043】

図2において、粗大な汚れ成分201は表層102で阻止されにくく、多孔質膜に侵入し多孔質膜にとどまってしまい、目詰まりを発生しやすい。また、微細な汚れ成分202は孔径が大きく、曲路率が高い網目構造に引っ掛かりやすく、多孔質膜を透過しにくくなって、多孔質膜に留まってしまう。図1と比較すると、粗大な汚れ成分201および微細な汚れ成分202が多孔質膜を汚してしまい、ろ過能力を長時間にわたり維持しにくくなる。

#### 【0044】

断面孔径の平均値は $1.0 \text{nm} \sim 38 \text{nm}$ であることがさらに好ましく、 $1.0 \sim 36 \text{nm}$ であることが特に好ましい。断面孔の数は $120 \sim 800 \text{個}/\mu\text{m}^2$ であることがさらに好ましく、 $140 \sim 600 \text{個}/\mu\text{m}^2$ であることが特に好ましい。

20

#### 【0045】

多孔質膜の断面孔径は、以下のように求められる。観察用断面試料は、市販の凍結組織切片作成用包埋剤を用いて包埋した多孔質膜を、凍結マイクロームを用いて、低温で多孔質膜を厚み $100 \text{nm}$ で切片を採取し、室温で12時間真空乾燥を行って得る。多孔質膜の最表面部の断面を透過型電子顕微鏡(以降、「TEM」)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、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断面孔径とする。断面孔径の平均値を求める際は、千個以上の細孔の孔径を平均して求める。また、解析した画像の全面積で断面孔の数を除すことで、単位面積あたりの孔の数とする。孔径と同様に孔を千個以上含む画像を解析して算出する。

30

#### 【0046】

多孔質膜の最表面部の断面孔の数を断面孔径の平均値で除した値:  $Y$ が $3 \sim 10 \text{個}/\mu\text{m}^2 / \text{nm}$ であることで、ろ過原液中の粗大な汚れ成分や除去対象物が多孔質膜内に侵入することを防ぎつつ、かつ、ろ過原液が多孔質膜を透過する流路の数を十分に確保できるため、優れた耐汚れ性を示しやすく、好ましい。 $Y$ が大ききことは、小さな孔が多いことを意味する。上述の表面孔に関する説明のとおり、断面孔径が小さい場合には、断面孔数が少なくなりやすく、孔径と孔数はトレードオフの関係にある。発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、最表面部の断面においても、断面孔が小さいことでろ過原液中の粗大な汚れ成分や除去対象物が多孔質膜内に侵入することを防ぎつつ、かつ、断面孔が多いことで、ろ過原液が多孔質膜を透過する流路の数を十分に確保し、また汚れ成分を分散できるため、優れた耐汚れ性を示しやすいことを見出した。断面孔数と断面孔径が相関関係にあり、いずれもが耐汚れ性に寄与するため、両者を勘案した $Y$ 値を耐汚れ性の指標とすることが好ましい。また、断面孔数が断面孔径に対して負の相関にあるため、断面孔数のみを指標とするよりも、断面孔径で除した $Y$ 値を指標とすることが好ましい。本発明の多孔質膜は、 $Y$ が通常のトレードオフの関係よりも高い $3 \sim 10 \text{個}/\mu\text{m}^2 / \text{nm}$ であることで、優

40

50

れた耐汚れ性を示すため好ましく、 $4 \sim 10$ 個/ $\mu\text{m}^2$ / $\text{nm}$ であることが更に好ましく、 $5 \sim 10$ 個/ $\mu\text{m}^2$ / $\text{nm}$ であることが特に好ましい。

#### 【0047】

多孔質膜の最表面部において、断面孔径 [ $\text{nm}$ ] の標準偏差が  $1.0 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$  であることで、多孔質膜への汚れ物質の負荷を均一にすることができ、優れた耐汚れ性を示しやすく、好ましい。断面孔径の標準偏差は、 $1.0 \text{ nm} \sim 35 \text{ nm}$  であることがさらに好ましい。断面孔径の標準偏差は、多孔質膜の断面を観察したTEM画像を上述の通りに二値化して解析することで各断面孔径のデータを得て、標準偏差を算出することができる。

#### 【0048】

多孔質膜の表面部の表面孔径 [ $\text{nm}$ ] の標準偏差が  $0.5 \sim 5.0 \text{ nm}$  であることで、  
多孔質膜への汚れ物質の負荷を均一にすることができ、優れた耐汚れ性を示しやすく、好ましい。表面孔径の標準偏差は、小さいほど孔径のばらつきが小さいが、 $0.5 \sim 4.0 \text{ nm}$  であることがさらに好ましく、 $0.5 \sim 3.0 \text{ nm}$  であることがさらに好ましい。表面孔径の標準偏差は、多孔質膜の表面を観察したSEM画像を上述の通りに二値化して解析することで各表面孔径のデータを得て、標準偏差を算出することができる。

10

#### 【0049】

< 多孔質膜の製造方法について >

本発明の多孔質膜は、工程(A)：高分子を溶媒に溶解して高分子溶液を得る工程と、その後、工程(B)：高分子溶液を非溶媒中で凝固させて多孔質膜を形成する多孔質膜形成工程とを含み、工程(A)で得られる高分子溶液中において、溶解された高分子の全原子分子動力学計算で算出される自己拡散係数 [ $\text{m}^2 / \text{sec}$ ] が  $0.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{sec} \sim 1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{sec}$  で、工程(B)で用いる非溶媒が  $90 \sim 100$  重量%の水を含み、かつ、非溶媒の温度が  $6 \sim 45$  とする製造方法で得ることができる。

20

#### 【0050】

工程(A)で用いられる高分子の種類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、エチレンオキシド、プロピレンオキシ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。

30

#### 【0051】

特に、多孔質膜を長期間ろ過に使用するためには、蓄積した汚れ成分を定期的に薬品洗浄することが好ましく、特に耐薬品性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ポリマーをいう。フッ化ビニリデン残基構造を有するポリマーは、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、本発明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。

40

#### 【0052】

ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、多孔質膜の重量を  $100\%$  としたときに、 $50$  重量%以上含むことがより好ましく、 $60$  重量%以上含むことが特に好ましい。高分子の重量平均分子量は、 $5 \sim 100$  万Daであることで、後述の自己拡散係数を比較的遅い、適した範囲に制御しやすく、好ましい。また、高分子は複数種を混合して用いてもよい。溶媒は、良溶媒を含むことが好ましい。ここで「良溶媒」とは、 $60$  以下の低温領域でも高分子を  $5$  重量%以上溶解させることができる溶媒をいう。良溶媒としては、例えば、N-メ

50

チル - 2 - ピロリドン (以降、「NMP」)、2 - ピロリドン (以降、「2P」)、  
 - カプロラクタム (以降、「CL」)、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、テトラメチル尿素もしくはリン  
 酸トリメチル又はそれらの混合溶媒が挙げられる。良溶媒は溶媒の中で40重量%以上含  
 むことがさらに好ましく、60重量%以上含むことが特に好ましい。良溶媒を多く含むこ  
 とで、高分子溶液中で高分子鎖が拡がり、後述の自己拡散係数を比較的遅い、適した範囲  
 に制御しやすいため、好ましい

ここで、工程(B)の「非溶媒」とは、非溶媒を沸点まで高温にしても、高分子を溶解  
 も膨潤もさせない溶媒をいう。非溶媒としては、例えば、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-ジクロロベンゼン、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、ヘキサジオール若し  
 くは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  
 あるいはそれらの混合溶媒が挙げられる。

#### 【0053】

高分子溶液における高分子の濃度(重量%)は、自己拡散係数を適した範囲に制御する  
 ために、絡み合い濃度以上とすることが好ましく、より具体的には、10~40重量%が  
 好ましく、12~30重量%がさらに好ましく、15~25重量%が特に好ましい。高分子  
 の濃度は10重量%以上が自己拡散係数を比較的遅くすることができ、多孔質膜内の孔  
 が微細かつ多量に存在する状態で凝固できることを見いだした。高分子濃度は12重量%  
 以上がより好ましく、15重量%以上が特に好ましい。また、高分子の濃度は40重量%  
 以下であることで、多孔質膜における高分子の占める割合を低減でき、孔の数を十分に確  
 保することができる。高分子濃度は30重量%以下がより好ましく、25重量%以下が特  
 に好ましい。

#### 【0054】

工程(B)の高分子溶液を非溶媒中で凝固させて多孔質膜を形成する多孔質膜形成工程  
 は、所謂、非溶媒誘起相分離による多孔質膜の形成工程である。高分子溶液が非溶媒と接  
 触すると、高分子が溶媒中に溶けきれず、高分子を多く含む相と、溶媒を多く含む相に相  
 分離し、各相は周囲の同一相と合一しながら粗大化していく。

#### 【0055】

図4は、工程(B)の多孔質膜の形成過程を模式図で示したものである。図4(a)か  
 ら(f)の順に、高分子溶液中で相分離が進み、高分子の濃度が高い箇所(高分子を多く  
 含む相301)が粗大化していく。この相分離および/または粗大化過程において、溶媒  
 と非溶媒の交換が進み、非溶媒の濃度が一定以上高くなると、高分子が凝固し、多孔質膜  
 の構造が固定化される。このとき、溶媒を多く含む相302が多孔質膜の孔となる。

#### 【0056】

発明者らは、鋭意検討を続けた結果、本発明の多孔質膜の製造において、高分子の自己  
 拡散係数を比較的低い範囲である $0.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{sec} \sim 1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{sec}$   
 とすることで、過度な相分離および粗大化の進行を抑制し、高分子を多く含む  
 相301および溶媒を多く含む相302がそれぞれ微細かつ多量に存在する状態で凝固で  
 きることを見いだした。自己拡散係数が $0.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{sec}$ 以上であることで、  
 高分子と溶媒が相分離するのに十分な拡散係数を有し、細孔を形成しやすい。相分離し  
 にくいほどに高分子の拡散が遅い場合、細孔は形成されづらい。自己拡散係数が $1.6 \times$   
 $10^{-11} \text{ m}^2 / \text{sec}$ 以下であることで、過度な相分離および粗大化の進行を抑制し、細  
 孔の合一を抑制して微細孔を多く形成しやすい。すなわち、高分子の自己拡散係数を適切  
 に、比較的低い範囲で制御することで、微細孔を多く有する多孔質膜を形成することがで  
 きる。自己拡散係数は $0.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{sec} \sim 1.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{sec}$   
 であることがさらに好ましく、 $0.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{sec} \sim 1.1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{sec}$   
 であることがさらに好ましい。

## 【0057】

自己拡散係数は、全原子分子動力学計算によって決定する方法が挙げられる。全原子分子動力学計算は、分子集団系の運動方程式を構成原子のすべてに対し逐一解くことにより、それぞれの原子の軌跡を求める手法である。まず、実際に使用する高分子濃度（重量%）となるように高分子溶液系を作成する。このときモデル高分子鎖1本を、分子量が800～6000であり、かつ実際に使用する高分子の重量平均分子量の1/200～1/5となるようにモデリングする。分子動力学計算で用いるポテンシャルパラメータには、DREIDING [S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard III, J. Phys. Chem. 94, 8897 (1990).]、GAFF [J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, D. A. Case, J. Comput. Chem. 25, 1157 (2004)]、OPLS-AA [W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, Julian Tirado-Rives, J. Am. Chem. Soc. 118, 11225 (1996)]、CHARMM [B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, M. Karplus, J. Comput. Chem. 4, 187 (1983)]など公知のパラメータを用いることができるが、溶液系の凝集状態を表す物理量である密度や凝集エネルギーを再現するパラメータが好ましい。

10

## 【0058】

発明者らが凝集状態の再現性について検討した結果、GAFFまたはOPLS-AAを用いることが特に好ましいことがわかった。またNose-Hoover法 [Hoover, W. G. Phys. Rev. A, 31, 1695 (1985).]により温度を25に、Andersenの方法 [H. C. Andersen, J. Chem. Phys. 72, 2384 (1980)]により圧力を1 barに制御することで圧力・温度一定アンサンブルを構成する。このとき、近距離のLennard-Johns相互作用は、1.0 nmからスイッチファンクションを適用し、1.2 nmでカットオフすることで取り扱い、長距離の静電相互作用はParticle Mesh Ewald法で計算する。圧力・温度一定アンサンブルで、密度が一定になるまで分子動力学計算を実施した後、平均の密度になるようにユニットセル長を調整し、温度一定アンサンブルで11 nsの追加計算を行う。10 nsの軌跡を用いて、高分子の各原子の平均二乗変位(MSD)を求め、下記式(4)から高分子の自己拡散係数を算出する。このとき、Dの算出に用いるMSDとtの範囲は、log(MSD)をlog(t)で除した値が0.9～1.1の範囲にあることを確認する。複数種の高分子を混合して高分子溶液とする場合、各高分子の自己拡散係数を、高分子の重量%を基に加重平均した値を高分子溶液中の高分子の自己拡散係数とする。

20

$$D = MSD / 6t \quad \dots \dots \text{式(4)}$$

D：自己拡散係数 t：時間。

30

## 【0059】

本発明の多孔質膜の製造において、凝固に用いる非溶媒が90～100重量%の水を含むことで、凝固が早く、高分子溶液における自己拡散係数が、相分離および粗大化の速度に影響を与えやすい。つまり、高分子溶液における自己拡散係数を比較的低い範囲に制御する効果を得やすい。また、非溶媒の温度が6～45であることで、凝固が早く、高分子溶液における自己拡散係数が、相分離および粗大化の速度に影響を与えやすい。非溶媒の温度は10～35であることがさらに好ましく、15～30であることがさらに好ましい。

40

## 【0060】

本発明の多孔質膜の製造に関し、上述の工程(A)において、前記溶媒は水素結合ドナー性および水素結合アクセプター性を有する分子量500 Da以下の水素結合性溶媒を含み、高分子の自己拡散係数を適切な範囲に制御しやすく、好ましい。水素結合ドナー性を有するとは、正に分極した水素原子を持つことを意味し、具体的には、ヒドロキシ基(O

50

H基)、カルボキシル基(COOH基)、アミノ基(NH基)等を有することを指す。水素結合アクセプター性を有するとは、孤立電子対を持つことを意味し、具体的には、カルボニル基、アルコキシ基、シアノ基等を有することを指す。溶媒が水素結合ドナー性および水素結合アクセプター性であることで、溶媒-溶媒間の水素結合による相互作用が強く、溶媒和した高分子の動きを抑制し、高分子の自己拡散係数を比較的遅い、適した範囲に制御しやすい。水素結合ドナー性および水素結合アクセプター性の溶媒は、特に限定されないが、具体例としては、2P、-CL、1,3-ジメチル尿素、N-メチルアセトアミド、ヒダントイン、2-イミダゾリジノン、DL-ピログルタミン酸等が挙げられる。

#### 【0061】

上述の工程(A)において、溶解される高分子は水素結合ドナー性および/または水素結合アクセプター性を有する高分子を含むことで、高分子の自己拡散係数を適切な範囲に制御しやすく、好ましい。高分子が水素結合ドナー性および/または水素結合アクセプター性であることで、水素結合ドナー性および水素結合アクセプター性を有する溶媒と水素結合によって相互作用し、高分子の自己拡散係数を比較的遅い、適した範囲に制御しやすいためである。水素結合ドナー性および/または水素結合アクセプター性を有する高分子は、多孔質膜の内、10重量%~50重量%含まれることが、高分子の自己拡散係数を適切な範囲に制御する観点からより好ましい。

10

#### 【0062】

さらに、上述の工程(A)の溶媒が含む水素結合アクセプター性官能基のmol数を、水素結合ドナー性および/または水素結合アクセプター性を有する高分子が含む水素結合ドナー性官能基のmol数で除した値が、1.0~1.2であることで、高分子と溶媒の水素結合が適切な範囲となり、高分子の自己拡散係数を比較的遅い、適した範囲に制御しやすい。該数値は2.0~9.0であることがより好ましく、5.4~8.0であることが特に好ましい。

20

#### 【0063】

上述の工程(A)の溶媒が含む水素結合ドナー性官能基のmol数を、水素結合ドナー性および/または水素結合アクセプター性を有する高分子が含む水素結合アクセプター性官能基のmol数で除した値が、0.5~5.0であることで、高分子と溶媒の水素結合が適切な範囲となり、高分子の自己拡散係数を比較的遅い、適した範囲に制御しやすい。該数値は1.5~2.3であることがより好ましく、1.8~2.3であることが特に好ましい。

30

#### 【0064】

本発明の多孔質膜は、他の層をさらに備えていてもよい。その場合、本発明の多孔質膜が、表面部に配置されていることが好ましい。本発明の多孔質膜が表面部に配置されていることで、ろ過原液に含まれる成分が多孔質膜の内部に侵入しにくく、長期にわたり高い透過性能を維持することができる。上記の他の層は、多孔質膜と重なり層状を形成することが可能な構成要素であれば特に限定はされないが、上記の他の層が、支持体であることが好ましい。ここで「支持体」とは、多孔質膜を物理的に補強するための、多孔質膜よりも破断強度が高い構造体をいう。支持体の破断強度を高めるためには、支持体の破断強度(単位面積あたりの破断強度)は、3MPa以上であることが好ましく、10MPa以上であることがより好ましい。なお他の層と本発明の多孔質膜が層状に配置された複合膜が中空系状である場合には、支持体の破断強度は300gf以上であることが好ましく、800gf以上であることがより好ましい。

40

#### 【実施例】

#### 【0065】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。まず、測定方法と評価方法を以下に示す。

#### 【0066】

##### (i) 空隙率の測定

多孔質膜の表面部を市販の凍結ミクロトームで採取して観察に用いた。ミクロトームで

50

は多孔質膜を一定の移動距離で動かした後に、刃を多孔質膜に接触させて切断することができる。蒸留水中に浸漬した多孔質膜を、凍結ミクロトーム（Leica社製；Jung CM3000）を用いて - 20 で凍結し、多孔質膜の表面に垂直な向きに刃を設置した。まず、移動距離を 30 μm 間隔で刃に近づけて多孔質膜を 1 回切削して切片を得た。切片は 25 で 12 時間、真空乾燥した。多孔質膜の断面を SEM（HITACHI 製；SU-1510）で、多孔質膜の厚み方向に 10 μm ごとの領域を連続的に観察し、各領域の空隙率を求めた。空隙率を求めるにあたり、多孔質膜の断面を観察した 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 1 pixel として Create Background した後、Threshold（二値化の閾値）で条件：Percentile 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、細孔部の面積を求め、多孔質膜の観察領域の全面積で除して、百分率として空隙率を算出した。

10

【0067】

(ii) 透過係数

多孔質膜で 25 の純水を全量ろ過して、式(2)に基づいて透過係数：k [m<sup>2</sup>] を求めた。ここで、膜面積：A [m<sup>2</sup>] はろ過原液と接する多孔質膜表面の面積を用いた。また、圧力：P [Pa] は上述の膜間差圧を用いた。ここで、透過係数は多孔質膜の最も緻密な表面部の厚み [m] を加味し、10 μm の厚みで算出した値である。

$$k = 8.76 \times Q / A / P \times 10^{-15} \dots \text{式(2)}$$

20

【0068】

(iii) 細孔比容積、比表面積の測定

多孔質膜の表面部を市販の凍結ミクロトーム（Leica社製；Jung CM3000）で採取して用いた。蒸留水中に浸漬した多孔質膜を、凍結ミクロトーム（Leica社製；Jung CM3000）を用いて - 20 で凍結し、多孔質膜の表面に平行な向きに刃を設置した。まず、移動距離を 0.5 μm 間隔で刃に近づけて多孔質膜を 1 回切削した。その後、移動距離を 10 μm として、さらに 1 回切削することで、表面から厚み 10 ~ 10.5 μm の表面部を採取した。得られた表面部の切片を市販の窒素吸着測定装置（マイクロトラックベル社製；BELSORP-mini II）を用いて BET 法で細孔比容積：V [m<sup>3</sup> / g] と、比表面積 S [m<sup>2</sup> / g] を測定した。

30

【0069】

(iv) 曲路率

(i) で求めた空隙率の内、多孔質膜の表面から厚み 10 μm の領域の値を用いて、(ii)、(iii) で求めた透過係数、細孔比容積、比表面積を式(1)に代入して曲路率：R を算出した。

$$R = ( \quad / 2k )^{1/2} \cdot V / S \dots \text{式(1)}$$

【0070】

(v) 重量平均分子量 4 万 Da のデキストラン除去率の評価方法

デキストラン（Aldrich社製；重量平均分子量 4 万 Da）を 1000 ppm 蒸留水に混合して、デキストラン水溶液を調製した。調製したデキストラン水溶液を 25 で多孔質膜に膜間差圧 10 kPa となるように供給して、クロスフロー線速度 1.0 m / sec でクロスフローろ過し、透過液をサンプリングした。透過液をサンプリングしたタイミングで多孔質膜に供給したデキストラン水溶液（原液）をサンプリングした。透過液と原液の屈折率を測定し、式(3)に基づいて除去率：T (%) を求めた。

40

$$T = \{ ( \text{原液の屈折率} ) - ( \text{透過液の屈折率} ) \} / ( \text{原液の屈折率} ) \times 100 \dots \text{式(3)}$$

【0071】

(vi) 表面部の表面構造（孔径、数、標準偏差）

多孔質膜を 25 で 12 時間、真空乾燥した後、SEM（株式会社日立ハイテクノロジー製；S-5500）を用いて、3 万 ~ 10 万倍の倍率で観察した。多孔質膜の表面を

50

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1 pixel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、各表面孔の面積を求め、各表面孔を円と仮定して算出した直径を表面孔径とした。表面孔径の平均値を求める際は、孔千個以上の表面孔径を平均して求めた。同様に、各表面孔径のデータから標準偏差を求めた。表面孔の数は、観察した領域の全面積で除して、単位面積あたりの表面孔の数とした。

#### 【0072】

(vii) 最表面部の断面構造(ナノ網目構造の有無、孔径、数、標準偏差)

10

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12時間真空乾燥を行った。多孔質膜の最表面部の断面をTEM(日本電子社製; JEM-1400Plus)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、Analyze ParticlesでAreaを選択することで、各断面孔の面積を求め、各断面孔を円と仮定して算出した直径を断面孔径とした。

#### 【0073】

20

断面孔径の平均値を求める際は、断面孔千個以上の断面孔径を平均して求める。また、解析した領域の全面積で断面孔の数を除すことで、単位面積あたりの断面孔の数とした。このとき、表面孔径と同様に孔千個以上を含む画像を解析して算出する。同様に、各断面孔径のデータから標準偏差を求めた。多孔質膜の表面部の内、表面から厚み2μmまでの最表面部に、最表面部の断面における断面孔径[nm]の平均値が1nm~99nmで、かつ、断面孔の数が100個/μm<sup>2</sup>~1000個/μm<sup>2</sup>の網目構造を有していた場合、ナノ網目構造を有すると判定した。

#### 【0074】

(viii) 高分子の自己拡散係数

自己拡散係数は、全原子分子動力学計算によって決定した。実際に使用する高分子濃度(重量%)となるように高分子溶液系を作成した。このときモデル高分子鎖1本を、分子量が800~6000であり、かつ実際に使用する高分子の重量平均分子量の1/200~1/5となるようにモデリングした。分子動力学計算で用いるポテンシャルパラメータには、GAFF2を用いた。温度を25℃に、圧力を1barに制御することで圧力・温度一定アンサンブルを構成した。このとき、近距離のLennard-Johns相互作用は、1.0nmからスイッチファンクションを適用し、1.2nmでカットオフすることで取り扱い、長距離の静電相互作用はParticle Mesh Ewald法で計算した。圧力・温度一定アンサンブルで、密度が一定になるまで分子動力学計算を実施した後、平均の密度になるようにユニットセル長を調整し、温度一定アンサンブルで11nsの追加計算を行った。10nsの軌跡を用いて、高分子の各原子の平均二乗変位(MSD)を求め、下記式(4)から自己拡散係数を算出した。このとき、Dの算出に用いるMSDとtの範囲は、log(MSD)をlog(t)で除した値が0.9~1.1の範囲にあることを確認した。複数種の高分子を混合して高分子溶液とする場合、各高分子の自己拡散係数を、高分子の重量%を基に加重平均した値を高分子溶液中の高分子の自己拡散係数とした。

30

40

#### 【0075】

$$D = MSD / 6t \quad \dots \text{式(4)}$$

D: 自己拡散係数 t: 時間

#### 【0076】

(ix) ゼラチン水溶液のろ過評価方法

50

ゼラチン（新田ゼラチン社製；ゼラチンシルバー）を1000ppm蒸留水に混合して、ゼラチン水溶液を調製した。調製したゼラチン水溶液を60で多孔質膜に膜間差圧120kPaとなるように供給して、クロスフロー線速度1.0m/secでクロスフローろ過し、透過液をサンプリングした。透過液をサンプリングしたタイミングで多孔質膜に供給したゼラチン水溶液（原液）をサンプリングした。透過液と原液の屈折率を測定し、式（5）に基づいて除去率（%）： $T_{ゼラチン}$ を求めた。また、透過液量が20L/m<sup>2</sup>となった際のろ過流束（L/m<sup>2</sup>/h）を算出した。

$T_{ゼラチン} = \{ (原液の292nmの吸光度) - (透過液の292nmの吸光度) \} / (原液の292nmの吸光度) \times 100 \dots 式(5)$ 。

【0077】

（x）りんご果汁のろ過評価方法

りんご果汁（有限会社いち粒社製；完熟りんごジュース）を25で多孔質膜に膜間差圧100kPaとなるように供給して、全量ろ過し、透過液をサンプリングした。透過液をサンプリングしたタイミングで多孔質膜に供給したりんご果汁（原液）をサンプリングした。透過液と原液の濁度を測定し、式（6）に基づいて除去率（%）： $T_{りんご}$ を求めた。また、透過液量が6L/m<sup>2</sup>となった際のろ過流束を算出した。

$T_{りんご} = \{ (原液の濁度) - (透過液の濁度) \} / (原液の濁度) \times 100 \dots 式(6)$ 。

【0078】

（xi）工場廃水のろ過評価方法

化学工場の廃水（TOC；30mg/L、濁度；11NTU）を25で多孔質膜に膜間差圧100kPaとなるように供給して全量ろ過し、透過液量を測定した。透過液量が28L/m<sup>2</sup>となった際に、膜間差圧150kPaとなるように逆ろ過透過量が3L/m<sup>2</sup>となるまで逆ろ過を実施した。ろ過と逆ろ過を繰り返し行い、ろ過開始直後のろ過流束（F1）と、単位面積あたりの透過液量が400L/m<sup>2</sup>以上となった後のろ過開始直後のろ過流束（F2）とにおいて、ろ過流束の比（F2/F1）を算出し、ろ過流束の初期比とした。ろ過流束の初期比は1に近いほど初期の特性が維持されており、長時間の使用後も多孔質膜は詰まりにくく、良好なろ過が維持できる目安は0.50以上である。

【0079】

（実施例1）

多孔質膜は以下の製法で得た支持体を含む中空系多孔質膜を用いた。38質量%のPVDF（クレハ社製；KF1300、重量平均分子量35万Da）と、62質量%のγ-ブチロラクトンを混合し、160で溶解して、支持膜原液を調製した。この支持膜原液を、85質量%γ-ブチロラクトン水溶液を中空部形成液体として随伴させながら二重管口金から吐出した。吐出した支持膜原液を、口金の30mm下方に設置した温度20の85質量%γ-ブチロラクトン水溶液が入った冷却浴中で凝固させて、球状構造を有する中空系状の支持体を作製した。

【0080】

12質量%のPVDF1（アルケマ社製；“Kynar”（登録商標）710、重量平均分子量18万Da）、4.8質量%のセルロースジアセテート（イーストマン社製；CA-398-3）、2.4質量%のセルローストリアセテート（イーストマン社製；CA-436-80S）、68.8質量%のNMP、12質量%の2Pを混合して120で4時間攪拌し、表1に示す組成比の高分子溶液を調製した。

【0081】

次いで、上記の中空系状の支持体の外表面に、高分子溶液を、10m/minで均一に塗布した（厚み50μm）。ポリマー溶液を塗布した支持体を10m/minで引取、塗布から1秒後に、25の蒸留水の凝固浴に10秒浸漬するように通過させて凝固させ、三次元網目構造を有する多孔質膜を形成した。得られた多孔質膜の評価結果を表1に示す。多孔質膜は表面から厚み10μmまでの表面部が、内部より緻密であった。多孔質膜の最表面部の断面をTEMで観察した画像を図5に示す。断面孔径と断面孔の数から、ナノ

10

20

30

40

50

網目構造を有していると判定した。得られた多孔質膜の曲路率：Rは4.9、デキストラン除去率：Tは72%、表面孔の数：444個/ $\mu\text{m}^2$ 、表面孔の数を表面孔径の平均値で除した値：Xは62個/ $\mu\text{m}^2/\text{nm}$ と良好であった。

さらに、(xi)工場廃水のろ過評価方法で、長時間安定性を評価したところ、透過液量が400L/ $\text{m}^2$ 後(F2)とろ過開始直後(F1)とのろ過流束の初期比(F2/F1)は0.63であった。長時間の使用後もろ過流束を維持できた。評価結果を表1に示す。

【0082】

(実施例2)

実施例1の製膜において、高分子溶液における2PをCLに変更した以外は、同様に製膜して多孔質膜を得た。多孔質膜の評価結果を表1に示す。多孔質膜は表面から厚み10 $\mu\text{m}$ までの表面部が、内部より緻密であった。得られた多孔質膜の曲路率：Rは4.1、デキストラン除去率：Tは65%、表面孔の数：291個/ $\mu\text{m}^2$ 、表面孔の数を表面孔径の平均値で除した値：Xは33個/ $\mu\text{m}^2/\text{nm}$ と良好であった。(xi)工場廃水のろ過評価方法で、ろ過流束の比(F2/F1)は0.58で、長時間の使用後もろ過流束を維持できた。

【0083】

(実施例3)

実施例1の製膜において、高分子溶液における組成比を表1に記載の通りに変更した以外は、同様に製膜して多孔質膜を得た。多孔質膜の評価結果を表1に示す。多孔質膜は表面から厚み10 $\mu\text{m}$ までの表面部が、内部より緻密であった。得られた多孔質膜の曲路率：Rは5.9、デキストラン除去率：Tは72%、表面孔の数：329個/ $\mu\text{m}^2$ 、表面孔の数を表面孔径の平均値で除した値：Xは46個/ $\mu\text{m}^2/\text{nm}$ と良好であった。(xi)工場廃水のろ過評価方法で、ろ過流束の比(F2/F1)は0.55で、長時間の使用後もろ過流束を維持できた。

【0084】

(実施例4)

実施例1の製膜において、高分子溶液における組成比を表1に記載の通りに変更した以外は、同様に製膜して多孔質膜を得た。多孔質膜はナノ網目構造を有していた。多孔質膜の評価結果を表1に示す。多孔質膜は表面から厚み10 $\mu\text{m}$ までの表面部が、内部より緻密であった。得られた多孔質膜の曲路率：Rは4.9、デキストラン除去率：Tは69%、表面孔の数：420個/ $\mu\text{m}^2$ 、表面孔の数を表面孔径の平均値で除した値：Xは58個/ $\mu\text{m}^2/\text{nm}$ と良好であった。(xi)工場廃水のろ過評価方法で、ろ過流束の比(F2/F1)は0.62で、長時間の使用後もろ過流束を維持できた。

【0085】

(実施例5)

(ix)ゼラチン水溶液のろ過評価方法を用い、多孔質膜のろ過性を評価した。多孔質膜は実施例1を代表して用いた。ゼラチン水溶液のろ過を行ったところ、ゼラチンの除去率：Tゼラチンは65%、ろ過流束は70L/ $\text{m}^2/\text{h}$ と良好であった。ゼラチン液のろ過評価結果を表3に示す。なお、評価に用いた多孔質膜の曲路率：Rは4.9、デキストラン除去率：Tは72%、表面孔の数：444個/ $\mu\text{m}^2$ 、表面孔の数を表面孔径の平均値で除した値：Xは62個/ $\mu\text{m}^2/\text{nm}$ であった。

【0086】

(実施例6)

(x)りんご果汁のろ過評価方法を用い、多孔質膜のろ過性を評価した。多孔質膜は実施例1を代表して用いた。りんご果汁のろ過を行ったところ、りんご果汁の除去率：Tりんごは99.9%、ろ過流束は37L/ $\text{m}^2/\text{h}$ と良好であった。りんご果汁液のろ過評価結果を表4に示す。なお、評価に用いた多孔質膜の曲路率：Rは4.9、デキストラン除去率：Tは72%、表面孔の数：444個/ $\mu\text{m}^2$ 、表面孔の数を表面孔径の平均値で除した値：Xは62個/ $\mu\text{m}^2/\text{nm}$ であった。

【0087】

10

20

30

40

50

## (比較例 1)

実施例 1 の製膜において、高分子溶液における溶媒を全て NMP とし、組成比を変更した以外は、同様に製膜して多孔質膜を得た。多孔質膜の評価結果を表 2 に示す。多孔質膜はナノ網目構造を有していなかった。多孔質膜は表面から厚み 10  $\mu\text{m}$  までの表面部が、内部より緻密であったが、表面孔の数とデキストラン除去率：T は条件を満たさなかった。(x i) 工場廃水のろ過評価方法で、ろ過流束の初期比 ( $F_2 / F_1$ ) は 0.45 で、長時間の使用後にろ過流束が半分以下に低下した。

【0088】

## (比較例 2)

比較例 1 の製膜において、高分子溶液における PVDF 1 を PVDF 2 (アルケマ社製：HSV900、溶融粘度 4700 Pa $\cdot$ s) とし、組成比を変更した以外は、比較例 1 と同様に製膜して多孔質膜を得た。多孔質膜の評価結果を表 2 に示す。多孔質膜は表面から厚み 10  $\mu\text{m}$  までの表面部が、内部より緻密であったが、表面孔の数とデキストラン除去率：T は条件を満たさなかった。(x i) 工場廃水のろ過評価方法で、ろ過流束の初期比 ( $F_2 / F_1$ ) は 0.40 で、長時間の使用後にろ過流束が大きく低下した。

【0089】

## (比較例 3)

比較例 1 の製膜において、高分子溶液における PVDF 1 を PVDF 3 (ソルベイ社製：Solef9009) とした以外は、比較例 1 と同様に製膜して多孔質膜を得た。多孔質膜の評価結果を表 2 に示す。多孔質膜はナノ網目構造を有していなかった。多孔質膜は表面から厚み 10  $\mu\text{m}$  までの表面部が、内部より緻密であったが、表面孔の数と曲路率：R とデキストラン除去率：T は条件を満たさなかった。(x i) 工場廃水のろ過評価方法で、ろ過流束の初期比 ( $F_2 / F_1$ ) は 0.40 で、長時間の使用後にろ過流束が大きく低下した。

【0090】

## (比較例 4)

Synder 社製：ST 膜を比較例 4 における多孔質膜とした。多孔質膜の最表面部の断面を TEM で観察した画像を図 6 に示す。評価結果を表 2 に示す。多孔質膜はナノ網目構造を有していなかった。多孔質膜は表面から厚み 10  $\mu\text{m}$  までの表面部が、内部より緻密であったが、表面孔の数と曲路率：R とデキストラン除去率：T は条件を満たさなかった。(x i) 工場廃水のろ過評価方法では、透過流量が著しく少なく、ろ過流束を測定することが困難で測定下限以下であった。表面孔の数が小さく、またデキストラン除去率：T が過大なため、ろ過流束が極端に低くなったと考えられる。

【0091】

## (比較例 5)

比較例 3 の製膜において、高分子溶液における組成比を変更した以外は、同様に製膜して多孔質膜を得た。2P の組成比は 30 質量% とした。多孔質膜の評価結果を表 2 に示す。多孔質膜は表面から厚み 10  $\mu\text{m}$  までの表面部が、内部より緻密であったが、表面孔の数と曲路率：R とデキストラン除去率：T は条件を満たさなかった。(x i) 工場廃水のろ過評価方法で、ろ過流束の初期比 ( $F_2 / F_1$ ) は 0.45 で、長時間の使用後にろ過流束が大きく低下した。

【0092】

## (比較例 6)

実施例 1 の製膜において、高分子溶液における 2P を  $\epsilon$ -ブチロラクトンに変更した以外は、同様に製膜して多孔質膜を得た。多孔質膜の評価結果を表 2 に示す。多孔質膜は表面から厚み 10  $\mu\text{m}$  までの表面部が、内部より緻密であったが、表面孔径の平均値と曲路率：R とデキストラン除去率：T は条件を満たさなかった。(x i) 工場廃水のろ過評価方法で、ろ過流束の初期比 ( $F_2 / F_1$ ) は 0.40 で、長時間の使用後にろ過流束が大きく低下した。

【0093】

10

20

30

40

50

(比較例7) (ix)ゼラチン水溶液のろ過評価方法を用い、多孔質膜のろ過性を評価した。多孔質膜は比較例1を代表して用いた。ゼラチン水溶液のろ過を行ったところ、ゼラチンの除去率：Tゼラチンは63%、ろ過流束は $58 \text{ L} / \text{m}^2 / \text{h}$ と低く、十分なる過ができなかった。なお、評価に用いた多孔質膜の表面孔の数は $196 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 、曲路率：Rは6.4、デキストラン除去率：Tは55%であった。

【0094】

(比較例8)

(x)りんご果汁のろ過評価方法を用い、多孔質膜のろ過性を評価した。多孔質膜は比較例4を代表して用いた。りんご果汁のろ過を行ったところ、りんご果汁の除去率：Tりんごは99.9%、ろ過流束は $4 \text{ L} / \text{m}^2 / \text{h}$ と、ろ過流束が低く、不良であった。なお、評価に用いた多孔質膜の表面孔の数は観察下限以下、曲路率：Rは66.9、デキストラン除去率：Tは99.9%であった。表面孔の数が小さく、またデキストラン除去率：Tが過大なため、ろ過流束が著しく低くなったと考えられる。

10

【0095】

(比較例9)

12質量%のPVPDF3(ソルベイ社製：Solef9009)、7質量%のセルローストリアセテート：CTA(株式会社ダイセル製；LT-35)、81質量%のNMPを混合して120で4時間攪拌し、高分子溶液を調製した。

【0096】

次いで、上記の中空糸状の支持体の外表面に、高分子溶液を、 $10 \text{ m} / \text{min}$ で均一に塗布した(厚み $50 \mu\text{m}$ )。ポリマー溶液を塗布した支持体を $10 \text{ m} / \text{min}$ で引取、塗布から1秒後に、15の蒸留水の凝固浴に10秒浸漬するように通過させて凝固させ、三次元網目構造を有する多孔質膜を形成した。得られた多孔質膜の評価結果を表5に示す。多孔質膜は表面から厚み $10 \mu\text{m}$ までの表面部が、内部より緻密であった。得られた多孔質膜の曲路率：Rは6.0、デキストラン除去率：Tは71%、表面孔の数： $49 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 、表面孔の数を表面孔径の平均値で除した値：Xは $6 \text{ 個} / \mu\text{m}^2 / \text{nm}$ であり、断面孔径と断面孔の数から、ナノ網目構造を有していないと判定した。(xi)工場廃水のろ過評価方法で、ろ過流束の初期比( $F2 / F1$ )は0.42で、長時間の使用後にろ過流束が大きく低下した。

20

【0097】

(比較例10)

比較例1の製膜において、凝固浴温度を6に変更した以外は、同様に製膜して多孔質膜を得た。多孔質膜の評価結果を表5に示す。多孔質膜は表面から厚み $10 \mu\text{m}$ までの表面部が、内部より緻密であった。得られた多孔質膜の曲路率：Rは13.2、デキストラン除去率：Tは70%、表面孔の数： $78 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 、表面孔の数を表面孔径の平均値で除した値：Xは $10 \text{ 個} / \mu\text{m}^2 / \text{nm}$ であり、(xi)工場廃水のろ過評価方法で、ろ過流束の初期比( $F2 / F1$ )は0.37で、長時間の使用後にろ過流束が大きく低下した。

30

【0098】

(比較例11)

20質量%のポリエーテルスルホン：PES(住化エクセル社製：5900P)、4.1質量%のポリビニルピロリドン：PVP(日本触媒社製；K-30)、4.1質量%のポリエチレングリコール：PEG(和光純薬社製：PEG300)、35.9質量%の2P、35.9質量%のNMPを混合して120で4時間攪拌し、高分子溶液を調製した。

40

【0099】

次いで、上記の中空糸状の支持体の外表面に、高分子溶液を、 $10 \text{ m} / \text{min}$ で均一に塗布した(厚み $50 \mu\text{m}$ )。ポリマー溶液を塗布した支持体を $10 \text{ m} / \text{min}$ で引取、塗布から1秒後に、25の蒸留水の凝固浴に30秒浸漬するように通過させて凝固させ、三次元網目構造を有する多孔質膜を形成した。得られた多孔質膜の評価結果を表5に示す。多孔質膜は表面から厚み $10 \mu\text{m}$ までの表面部が、内部より緻密であった。得られた多孔質膜のデキストラン除去率：Tは24%、表面孔の数： $2 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 、表面孔の数を表

50

面孔径の平均値で除した値：Xは $0.01$ 個/ $\mu\text{m}^2/\text{nm}$ であり、(xi)工場廃水のろ過評価方法では、透過液量が著しく少なく、ろ過流束を測定することが困難で測定下限以下であった。表面孔の数が小さく、またデキストラン除去率：Tが低いため、ろ過流束が極端に低くなったと考えられる。

【0100】

(比較例12)

10質量%の二酢酸セルロース：CDA(ダイセル社製：L-70)、4.1質量%のポリビニルピロリドン：PVP(日本触媒社製；K-30)、4.1質量%のポリエチレングリコール：PEG(和光純薬社製：PEG300)、40.9質量%の2P、40.9質量%のNMPを混合して120で4時間攪拌し、高分子溶液を調製した。

10

【0101】

次いで、上記の中空糸状の支持体の外表面に、高分子溶液を、 $10\text{m}/\text{min}$ で均一に塗布した(厚み $50\mu\text{m}$ )。ポリマー溶液を塗布した支持体を $10\text{m}/\text{min}$ で引取、塗布から1秒後に、25の蒸留水の凝固浴に30秒浸漬するように通過させて凝固させ、三次元網目構造を有する多孔質膜を形成した。得られた多孔質膜の評価結果を表5に示す。多孔質膜は表面から厚み $10\mu\text{m}$ までの表面部が、内部より緻密であった。得られた多孔質膜のデキストラン除去率：Tは43%、表面孔の数：9個/ $\mu\text{m}^2$ 、表面孔の数を表面孔径の平均値で除した値：Xは $0.4$ 個/ $\mu\text{m}^2/\text{nm}$ であり、(xi)工場廃水のろ過評価方法で、ろ過流束の初期比( $F2/F1$ )は $0.47$ で、長時間の使用後にろ過流束が大きく低下した。

20

【0102】

図10に、実施例と比較例について自己拡散係数とろ過流束の初期比( $F2/F1$ )との関係を示す。実施例と比較例から自己拡散係数が $0.8 \times 10^{-11}\text{m}^2/\text{sec} \sim 1.6 \times 10^{-11}\text{m}^2/\text{sec}$ の範囲でろ過流束の初期比が $0.50$ 以上となり、長時間運転後も良好なる過性能を維持していた。

【0103】

30

40

50

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
高分子溶液の組成	PVDF1/CTA/CDA/NMP/2P =12/2.4/4.8/68.8/12	PVDF1/CTA/CDA/NMP/ $\epsilon$ -CL =12/2.4/4.8/68.8/12	PVDF1/CTA/CDA/NMP/2P =12/3.6/3.6/68.8/12	PVDF1/CTA/CDA/NMP/2P =12/2.1/5.1/68.8/12
wt%				
水素結合性の溶媒	2P	$\epsilon$ -CL	2P	2P
水素結合性の高分子	CTA, CDA	CTA, CDA	CTA, CDA	CTA, CDA
溶媒のアクセプター数/ 高分子のドナー数	7.2	5.4	9.6	6.8
mol/mol				
溶媒のドナー数/ 高分子のアクセプター数	2.2	1.7	2.1	2.2
mol/mol				
水素結合性高分子/全高分子	38	38	38	38
wt%				
自己拡散係数	$1.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{sec}$	1.0	1.2	-
非溶媒の温度	$^{\circ}\text{C}$	25	25	25
空隙率： $\epsilon$	%	64	65	64
透過係数： $k$	$\times 10^{-17} \text{ m}^2$	2.0	1.6	1.4
細孔比容積： $V$	$\times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{g}$	8.3	4.7	8.3
比表面積： $S$	$\text{m}^2/\text{g}$	21.4	16.7	21.4
曲率率： $R$	-	4.9	4.1	5.9
除去率： $T$	%	72	65	72
表面孔径の平均値	nm	7.2	8.9	7.2
表面孔の数	個/ $\mu\text{m}^2$	444	291	329
表面孔の数/表面孔径の平均値： $X$	個/ $\mu\text{m}^2/\text{nm}$	62	33	46
断面孔径の平均値	nm	33	-	36
断面孔の数	個/ $\mu\text{m}^2$	175	-	157
断面孔の数/断面孔径の平均値： $Y$	個/ $\mu\text{m}^2/\text{nm}$	5	-	4
ナノ網目構造の有無	-	有り	-	有り
断面孔径の標準偏差	nm	25	-	31
表面孔径の標準偏差	nm	2.5	2.3	2.6
ろ過流速の初期比： $F2/F1$		0.63	0.58	0.62
評価結果				

【 0 1 0 4 】

10

20

30

40

50

【表 2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
製膜条件	高分子溶液の組成	PVDF1/CTA/CD A/NMP =12/4.0/4.0/80 (対象外)	PVDF2/CTA/CD A/NMP =10/3/3/84 (対象外)	PVDF3/CTA/CD A/NMP =12/4.0/4.0/80 (対象外)	情報なし	PVDF3/CDA/NMP/2P =12/7/51/30 (対象外)	PVDF1/CTA/CDA/NMP/GBL =12/4.0/4.0/68/12 (対象外)
	水素結合性の溶媒	(対象外)	(対象外)	(対象外)	情報なし	2P	(対象外)
	水素結合性の高分子	CTA, CDA	CTA, CDA	CTA, CDA	情報なし	GDA	CTA, CDA
	溶媒のアクセプター数/高分子のドナー数	(対象外)	(対象外)	(対象外)	情報なし	5.0	(対象外)
	溶媒のドナー数/高分子のアクセプター数	(対象外)	(対象外)	(対象外)	情報なし	2.5	(対象外)
	水素結合性高分子/全高分子	40	38	40	情報なし	58	40
	自己拡散係数	$1.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{sec}$	-	-	情報なし	-	1.8
	非溶媒の温度	$^{\circ}\text{C}$	25	25	25	情報なし	25
	空隙率: $\epsilon$	%	62	65	60	53	60
	透過係数: k	$\times 10^{-17} \text{ m}^2$	2.0	1.7	1.0	0.1	1.8
多孔質膜の特性	細孔比容積: V	$\times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{g}$	14	12	10	25.7	12.4
	比表面積: S	$\text{m}^2/\text{g}$	27.5	25.0	20.6	18.6	17.9
	曲路率: R	-	6.4	6.6	8.4	66.9	4.3
	除去率: T	%	55	44	57	99.9	47
	表面孔径の平均値	nm	15	30	10	観察下限以下	20
	表面孔の数	$\text{個}/\mu\text{m}^2$	196	176	76	観察下限以下	172
	表面孔の数/表面孔径の平均値: X	$\text{個}/\mu\text{m}^2/\text{nm}$	13	6	8	観察下限以下	9
	断面孔径の平均値	nm	40	-	37	観察下限以下	-
	断面孔の数	$\text{個}/\mu\text{m}^2$	97	-	91	観察下限以下	-
	断面孔の数/断面孔径の平均値: Y	$\text{個}/\mu\text{m}^2/\text{nm}$	2	-	2	観察下限以下	-
評価結果	ナノ網目構造の有無	無し	-	無し	無し	-	-
	断面孔径の標準偏差	nm	38	-	62	観察下限以下	-
	表面孔径の標準偏差	nm	6.0	2.3	4.1	観察下限以下	1.7
	ろ過流速の初期比: F2/F1		0.45	0.40	0.40	測定下限以下	0.45

【 0 1 0 5 】

10

20

30

40

50

【表 3】

【表 3】

		実施例 5	比較例 7	
評価結果	表面孔の数	個/ $\mu\text{m}^2$	4 4 4	1 9 6
	曲路率：R	—	4. 9	6. 4
	除去率：T	%	7 2	5 5
	ゼラチン除去率： T <sub>ゼラチン</sub>	%	6 5	6 3
	ろ過流速	L/m <sup>2</sup> /h	7 0	5 8

10

【 0 1 0 6 】

【表 4】

【表 4】

		実施例 6	比較例 8	
評価結果	表面孔の数	個/ $\mu\text{m}^2$	4 4 4	観察下限以下
	曲路率：R	—	4. 9	6 6. 9
	除去率：T	%	7 2	9 9. 9
	りんご果汁除去率： T <sub>りんご</sub>	%	9 9. 9	9 9. 9
	ろ過流速	L/m <sup>2</sup> /h	3 7	4

20

30

【 0 1 0 7 】

40

50

【表 5】

	比較例 9	比較例 1 0	比較例 1 1	比較例 1 2
高分子溶液の組成	PVDF3/CTA/NMP =12/7/81	PVDF1/CTA/CDA/NMP =12/4.0/4.0/80	PES/PVP/PEG/2P/NMP =20/4.1/4.1/35.9/35.9	CDA/PVP/PEG/2P/NMP =10/4.1/4.1/40.9/40.9
水素結合性の溶媒	(対象外)	(対象外)	2P	2P
水素結合性の高分子	CTA	CTA, CDA	なし	CDA
溶媒のアクセプター数/ 高分子のドナー数	(対象外)	(対象外)	(対象外)	11.8
溶媒のドナー数/ 高分子のアクセプター数	(対象外)	(対象外)	(対象外)	5.9
水素結合性高分子/全高分子	37	40	(対象外)	100
自己拡散係数	-	1.8	-	0.7
非溶媒の温度	15	6	25	25
空隙率：ε	66	62	-	-
透過係数：k	1.7	0.5	0.3	1.7
細孔比容積：V	7.1	14	-	-
比表面積：S	16.4	27.5	-	-
曲折率：R	6.0	13.2	-	-
除去率：T	71	70	24	43
表面孔径の平均値	8.2	8.0	227	22
表面孔の数	49	78	2	9
表面孔の数/表面孔径の平均値：X	6	10	0.01	0.4
断面孔径の平均値	38	-	-	-
断面孔の数	92	-	-	-
断面孔の数/断面孔径の平均値：Y	2	-	-	-
ナノ網目構造の有無	無し	-	-	-
断面孔径の標準偏差	63	-	-	-
表面孔径の標準偏差	2.8	1.9	99	11.9
評価結果	ろ過流速の初期比：F2/F1	0.37	測定下限以下	0.47

【表 5】

【符号の説明】

【 0 1 0 8 】

- 1 0 1 多孔質膜
- 1 0 2 表面部
- 1 0 3 内部
- 2 0 1 粗大な汚れ成分
- 2 0 2 微細な汚れ成分
- 3 0 0 高分子溶液
- 3 0 1 高分子を多く含む相

10

20

30

40

50

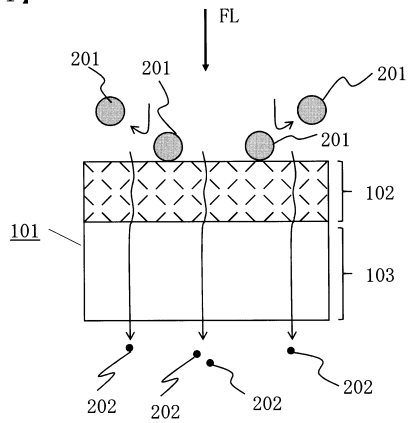
3 0 2 溶媒を多く含む相

F L ろ過方向

【図面】

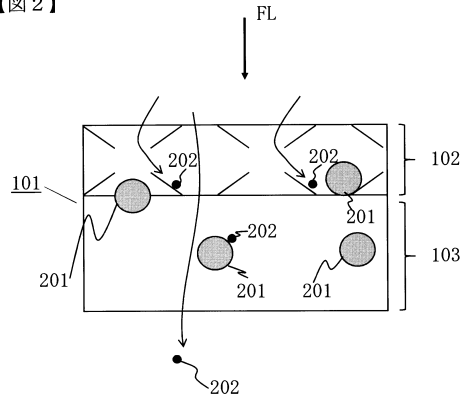
【図 1】

【図 1】



【図 2】

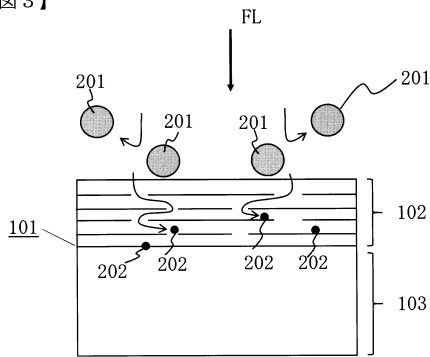
【図 2】



10

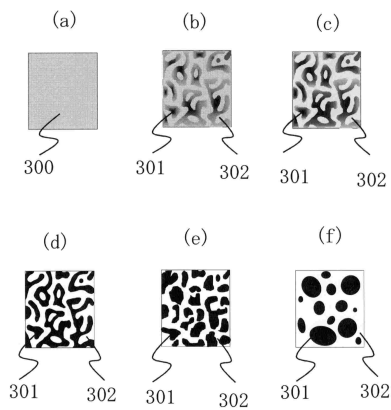
【図 3】

【図 3】



【図 4】

【図 4】



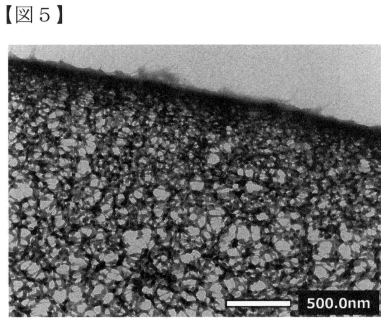
20

30

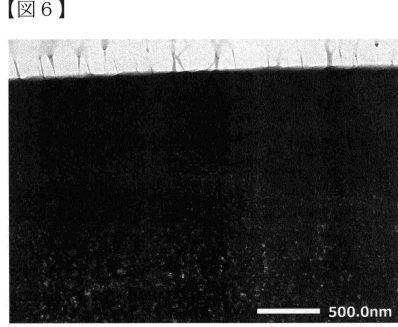
40

50

【図5】

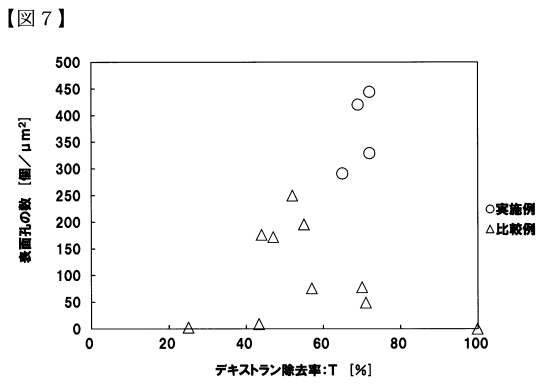


【図6】

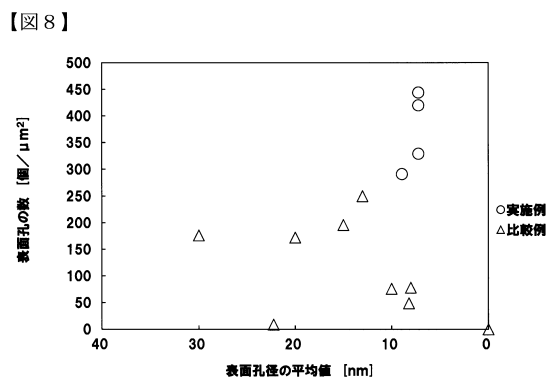


10

【図7】

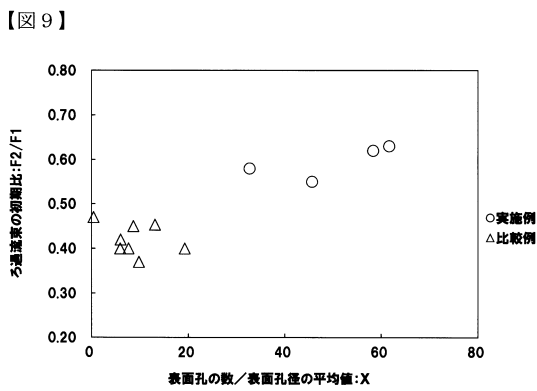


【図8】

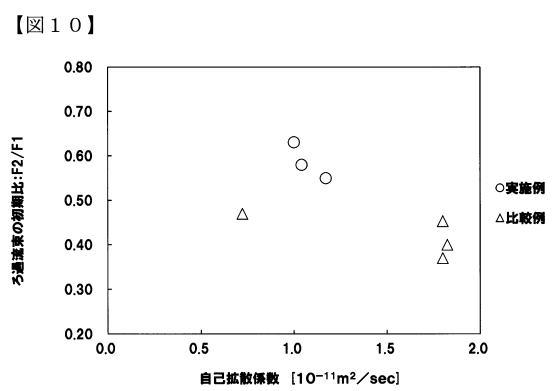


20

【図9】



【図10】



30

40

50

---

フロントページの続き

(72)発明者 山本 直樹

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

審査官 片山 真紀

(56)参考文献 国際公開第2020/262490(WO, A1)

国際公開第2018/182027(WO, A1)

国際公開第2016/031834(WO, A1)

特開平01-176407(JP, A)

特開2014-036946(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B01D53/22、61/00-71/82

C02F1/44

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)