(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第6996662号
(P6996662)

(45)発行日　令和4年1月17日(2022.1.17)

(24)登録日　令和3年12月20日(2021.12.20)

(51)国際特許分類

Ｂ０１Ｄ　61/14　(2006.01)	Ｂ０１Ｄ	61/14	５００
Ｂ０１Ｄ　65/02　(2006.01)	Ｂ０１Ｄ	65/02	５２０
Ｂ０１Ｄ　65/06　(2006.01)	Ｂ０１Ｄ	65/06	
Ｂ０１Ｄ　69/00　(2006.01)	Ｂ０１Ｄ	69/00	
Ｂ０１Ｄ　69/02　(2006.01)	Ｂ０１Ｄ	69/02	

ＦＩ

請求項の数　14　（全21頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2021-518011(P2021-518011)
(86)(22)出願日　令和3年1月25日(2021.1.25)
(86)国際出願番号　PCT/JP2021/002396
(87)国際公開番号　WO2021/153486
(87)国際公開日　令和3年8月5日(2021.8.5)
審査請求日　令和3年8月20日(2021.8.20)
(31)優先権主張番号　特願2020-11495(P2020-11495)
(32)優先日　令和2年1月28日(2020.1.28)
(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

(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
(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
(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
(72)発明者　岩井 健太
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　山崎 直也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　油をろ過する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

以下の（Ａ）、（Ｂ）の工程を備える油をろ過する方法で、

（Ａ）疎水性高分子を主成分とする多孔質膜に疎水性気体を透過し

（Ｂ）前記多孔質膜に油を透過させる

前記（Ａ）工程において、前記多孔質膜を透過した前記疎水性気体の相対湿度が０～６０％であることを確認した後、前記（Ｂ）工程に移行する油をろ過する方法であって、

前記多孔質膜がα面とβ面を有し、前記（Ａ）工程後、前記（Ｂ）工程前において、前記多孔質膜の水に対する接触角が６５～１３０°であり、かつ、以下の式１を満たし、前記（Ａ）工程において前記多孔質膜の前記α面から前記疎水性気体を前記多孔質膜に透過し、前記（Ｂ）工程において前記多孔質膜の前記β面から前記油を前記多孔質膜に透過する、油をろ過する方法。

（α面）-（β面）≧１０°　・・・式１

【請求項２】

以下の（Ａ）’、（Ｂ）の工程を備える油をろ過する方法であって、

前記多孔質膜がα面とβ面を有し、前記（Ａ）’工程後、前記（Ｂ）工程前において､前記多孔質膜の水に対する接触角が６５～１３０°であり、かつ、以下の式１を満たし、前記（Ａ）’工程において前記多孔質膜の前記α面から前記疎水性気体を前記多孔質膜に透過し、前記（Ｂ）工程において前記多孔質膜の前記β面から前記油を前記多孔質膜に透過する、油をろ過する方法。

（α面）-（β面）≧１０°　・・・式１
（Ａ）’疎水性高分子を主成分とする多孔質膜の水分率を０～３５％とし
（Ｂ）前記多孔質膜に油を透過させる
【請求項３】
前記多孔質膜に疎水性気体を透過することにより前記多孔質膜の水分率を０～３５％とする請求項２に記載の油をろ過する方法。
【請求項４】
前記（Ａ）または（Ａ）’工程に以下の（Ａ－１）工程を含む請求項１、３のいずれか一項に記載の油をろ過する方法。
（Ａ－１）前記多孔質膜に前記油を透過させる向きに、前記多孔質膜に疎水性気体を５０ｋＰａ換算で５～８０ｍ^3／ｍ^2／ｈの透過流束で透過させる
【請求項５】
前記（Ａ）または（Ａ）’工程に以下の（Ａ－２）工程を含む請求項１、３、４のいずれか一項に記載の油をろ過する方法。
（Ａ－２）前記多孔質膜に前記油を透過させる方向とは逆向きに、前記多孔質膜に前記疎水性気体を５０ｋＰａ換算で５～８０ｍ^3／ｍ^2／ｈの透過流束で透過させる
【請求項６】
前記（Ａ）または（Ａ）’工程に前記（Ａ－３）工程を含む請求項１、３、４、５のいずれか一項に記載の油をろ過する方法。
（Ａ－３）前記多孔質膜の前記油を透過させる一次側に、前記多孔質膜と平行な向きに、前記疎水性気体を０．１～１０ｍ^3／ｍ^2／ｓの流通速度で流通させる
【請求項７】
前記（Ａ）または（Ａ）’工程に前記（Ａ－４）工程を含む請求項１、３、４～６のいずれか一項に記載の油をろ過する方法。
（Ａ－４）前記多孔質膜の前記油を透過させる一次側に、前記疎水性気体と前記油の混相流を０．１～１０ｍ^3／ｍ^2／ｓの流通速度で流通させる
【請求項８】
前記（Ｂ）工程後に前記多孔質膜が式１を満たす請求項１に記載の油をろ過する方法。
【請求項９】
前記（Ａ）または（Ａ）’と（Ｂ）工程を複数回繰り返す請求項１～８のいずれか一項に記載の油をろ過する方法。
【請求項１０】
前記油が植物油である請求項１～９のいずれか一項に記載の油をろ過する方法。
【請求項１１】
前記疎水性高分子がポリフッ化ビニリデン系樹脂である請求項１～１０のいずれか一項に記載の油をろ過する方法。
【請求項１２】
前記多孔質膜が中空糸膜である請求項１～１１のいずれか一項に記載の油をろ過する方法。
【請求項１３】
前記多孔質膜の平均表面孔径が１～５０ｎｍである請求項１～１２のいずれか一項に記載の油をろ過する方法。
【請求項１４】
以下の（Ａ）、（Ｂ）の工程を備える油をろ過する方法で、
（Ａ）疎水性高分子を主成分とする多孔質膜に疎水性気体を透過し
（Ｂ）前記多孔質膜に油を透過させる
前記（Ａ）工程において、前記多孔質膜を透過した前記疎水性気体の絶対湿度が０～２０．０ｇ／ｍ^{3}であることを確認した後、前記（Ｂ）工程に移行する油をろ過する方法であって、
前記多孔質膜がα面とβ面を有し、前記（Ａ）工程後、前記（Ｂ）工程前において、前記多孔質膜の水に対する接触角が６５～１３０°であり、かつ、以下の式１を満たし、前記

（Ａ）工程において前記多孔質膜の前記α面から前記疎水性気体を前記多孔質膜に透過し、前記（Ｂ）工程において前記多孔質膜の前記β面から前記油を前記多孔質膜に透過する、油をろ過する方法。
（α面）-（β面）≧１０°　・・・式１
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、油をろ過する方法に関する。
【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、油脂工業分野等、様々な分野で利用されている。そのような分野における多孔質膜は、高い処理効率を実現するために高い透過性能が求められるのが通常である。更に、長期にわたって高い処理効率を維持するために、ろ過運転によって次第に低下する透過性を洗浄によって回復させることが求められる。
【０００３】
油脂工業において、ろ過運転によって低下した透過性の回復のために、ろ過運転の合間に多孔質膜を洗浄する方法が知られている。例えば特許文献１には、ポリイミドからなる多孔質膜を用いて、ろ過運転中に多孔質膜を希薄な油で洗浄することで、多孔質膜に蓄積したガム質を除去する技術が開示されている。また特許文献２においては、ポリイミドからなる多孔質膜を用いて、ろ過運転中に多孔質膜を有機溶剤で洗浄することで多孔質膜に蓄積したガム質を除去する技術が開示されている。さらに特許文献３においては、ポリイミドからなる多孔質膜を用いて、ろ過運転中に多孔質膜を界面活性剤で洗浄することで、多孔質膜に蓄積したガム質を除去する技術が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【文献】日本国特開昭５８－１９４９９５号公報
日本国特開昭５８－１９４９９６号公報
日本国特開昭５９－２０３９４号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかしながら、ガム質の除去のみに着目した技術では、多孔質膜の本来の透過性を維持することは難しい。
【０００６】
そこで本発明は、優れた透過性を簡便な方法によって回復させることで維持し、長期にわたって高い処理能力でろ過運転を継続する技術を提供することができる。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
上記課題を解決するため、本発明は、（Ａ）疎水性高分子を主成分とする多孔質膜に疎水性気体を透過し、多孔質膜を透過した疎水性気体の相対湿度が０～６０％であることを確認した後、（Ｂ）前記多孔質膜に油を透過させる工程へ移行する油をろ過する方法であって、
前記多孔質膜がα面とβ面を有し、前記（Ａ）工程後、前記（Ｂ）工程前において、前記多孔質膜の水に対する接触角が６５～１３０°であり、かつ、以下の式１を満たし、前記（Ａ）工程において前記多孔質膜の前記α面から前記疎水性気体を前記多孔質膜に透過し、前記（Ｂ）工程において前記多孔質膜の前記β面から前記油を前記多孔質膜に透過する、油をろ過する方法を提供する。
（α面）-（β面）≧１０°　・・・式１

（α面）-（β面）≧１０°　・・・式１
【発明の効果】
【０００８】
本発明によれば、疎水性高分子を主成分とする多孔質膜に疎水性気体を透過させることで、多孔質膜内に水分が蓄積することにより透過性能が低下することを抑制し、多孔質膜の高い透過性能を維持した油をろ過する方法を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【０００９】
【図１】疎水性気体を透過する工程を例示する工程図である。
【図２】油を透過する工程を例示する工程図である。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
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」は「重量」と同義である。また、油が多孔質膜を透過する前に多孔質膜に接触する空間を「一次側」とし、多孔質膜を透過した後を多孔質膜に接触する空間を「二次側」とする。
【００１１】
本発明の油をろ過する方法は、以下の（Ａ）、（Ｂ）の工程を備え、多孔質膜を透過した疎水性気体の相対湿度が０～６０％であることを確認した後、（Ｂ）工程に移行することを必要とする。
（Ａ）疎水性高分子を主成分とする多孔質膜に疎水性気体を透過し、
（Ｂ）多孔質膜に油を透過させる
多孔質膜の細孔内に水が存在すると、油が水を押しのけるために非常に高い圧力が必要となり、実質的に水が存在する細孔は油が透過することができない。多くの油の原料である植物には水分が含まれているため、多孔質膜の細孔内には油をろ過する過程で次第に水分が蓄積していく。これにより、油が透過できる多孔質膜内の細孔が減少し、多孔質膜の透過性能が低下していく。多孔質膜の主成分が疎水性高分子であることで、水と親和性が低いため、多孔質膜内に水分が蓄積しづらく、長期に渡って高い透過性能を維持できる。水との親和性は多孔質膜の水との接触角を指標にすることができる。多孔質膜内への水の蓄積を抑制するために多孔質膜の水との接触角は６５～１３０°であることが好ましく、７０～１２０°であることがより好ましく、７０～１００°であることがさらに好ましい。接触角は市販の接触角計を用いて、静的液滴法で測定することができる。さらに、多孔質膜の主成分が疎水性高分子であることで、油との親和性が高く、高い透過性能を発現することができる。
また、疎水性気体は、空気、窒素、二酸化炭素などの不活性気体のことを言う。疎水性気体ではないものは、親水性気体であり、相対湿度１００％の水蒸気などのことを言う。相対湿度は一般的に市販されている湿度計を用いて測定することができる。多孔質膜に疎水性気体を透過させることで、多孔質膜内に蓄積した水分を低減して、透過性能を回復させ、多孔質膜の高い透過性能を維持して油をろ過することができる。多孔質膜を透過する前の疎水性気体の相対湿度は、０～６０％であることが好ましく、０～４０％がさらに好ましく、０～３０％であることがさらに好ましい。相対湿度は一般的に市販されている湿度計を用いて測定することができる。
【００１２】
多孔質膜に蓄積した水分が十分に低減したことを確認するために、（Ａ）工程において、多孔質膜を透過した後の疎水性気体の相対湿度が０～６０％であることを確認した後に、（Ｂ）工程に移行することが必要である。多孔質膜を透過した後の疎水性気体の相対湿度は一般的に市販されている湿度計を用いて測定して確認することができる。多孔質膜を透過した後の疎水性気体の相対湿度は、０～４０％がさらに好ましく、０～３０％であることがさらに好ましい。
【００１３】

（Ｂ）工程において、ろ過方式は多孔質膜に供給する油の全量を透過させる全量ろ過方式でもよいし、多孔質膜に供給する油の一部を透過させ、透過させなかった油を、油が透過する方向と直交する向きに流通させるクロスフローろ過方式であってもよい。全量ろ過方式であれば、油を流動させるエネルギーを少なく抑えることができる。クロスフローろ過方式であれば、多孔質膜をクロスフローのせん断力で洗浄しながら油を透過させるため、多孔質膜の高い透過能力を維持しやすい。

【００１４】

（Ａ）工程に以下の（Ａ－１）工程を含むことによって、多孔質膜の水分を短時間で簡便に低減しやすく、好ましい。

【００１５】

（Ａ－１）多孔質膜に油を透過させる向きに、多孔質膜に疎水性気体を５０ｋＰａ換算で５～８０ｍ^3／ｍ^2／ｈで透過させる

（Ａ）工程において、多孔質膜内に水分が蓄積している場合、疎水性気体の透過流束は極めて小さいが、疎水性気体を供給し続けることにより多孔質膜内の水分が低減され、次第に疎水性気体の透過流束は増大する。（Ａ－１）工程における疎水性気体の透過流束は５０ｋＰａ換算で５～８０ｍ^3／ｍ^2／ｈであることが、油を透過するために水分を低減できたことを確認しやすいため好ましく、５０ｋＰａ換算で１０～７０ｍ^3／ｍ^2／ｈであることがより好ましく、５０ｋＰａ換算で３８～６０ｍ^3／ｍ^2／ｈであることがさらに好ましい。疎水性気体の透過流束は、疎水性気体が多孔質膜を一次側から二次側へ透過する流量を、一次側の多孔質膜の面積で割ることで求めることができる。また、透過流量は圧力に比例するものとして、透過流量を測定した圧力を基に適宜換算することができる。

（Ａ）工程に以下の（Ａ－２）工程を含むことによって、多孔質膜の水分を短時間で簡便に低減しやすく、好ましい。

【００１６】

（Ａ－２）多孔質膜に油を透過させる方向と逆向きに、多孔質膜に疎水性気体を５０ｋＰａ換算で５～８０ｍ^3／ｍ^2／ｈの透過流束で透過させる

油中に含まれていた水分やガム質等の不純物は、多孔質膜の一次側に多く蓄積しやすいため、多孔質膜に油を透過させるのと逆向き、つまり二次側から一次側に疎水性気体を透過させることで、水分やガム質等の不純物を多孔質膜から除去しやすく、好ましい。（Ａ－２）工程における疎水性気体の透過流束は多孔質膜内の水分の低減が進むにつれて増大し、５０ｋＰａ換算で５～８０ｍ^3／ｍ^2／ｈであることが、油を透過するために水分を低減できたことを確認しやすいため、好ましく、５０ｋＰａ換算で１０～７０ｍ^3／ｍ^2／ｈであることがより好ましく、５０ｋＰａ換算で３０～６０ｍ^3／ｍ^2／ｈであることがさらに好ましい。疎水性気体の透過流束は、疎水性気体が多孔質膜を二次側から一次側へ透過する流量を、二次側の多孔質膜の面積で割ることで求めることができる。

【００１７】

（Ａ）工程に以下の（Ａ－３）工程を含むことによって、多孔質膜の水分を短時間で簡便に低減しやすく、好ましい。

【００１８】

（Ａ－３）多孔質膜の油を透過させる一次側に、多孔質膜と平行な向きに、疎水性気体を０．１～１０ｍ^3／ｍ^2／ｓの流通速度で流通させる

油中に含まれていた水分やガム質等の不純物は、多孔質膜の一次側に多く蓄積しやすいため、多孔質膜の一次側に、多孔質膜と平行な向きに疎水性気体を流通させることで、疎水性気体のせん断力で、水分やガム質等の不純物を多孔質膜から効果的に除去しやすく、好ましい。（Ａ－３）工程における疎水性気体の流通速度は０．１～１０ｍ^3／ｍ^2／ｓであることが好ましく、１～１０ｍ^3／ｍ^2／ｓであることがより好ましく、３～１０ｍ^3／ｍ^2／ｓであることがさらに好ましい。疎水性気体の流通速度は、多孔質膜の一次側の空間における、多孔質膜と直行する向きの気体の流路面積で、多孔質膜と平行な向きに流通する疎水性気体の流量を割ることで求めることができる。

（Ａ）工程に以下の（Ａ－４）工程を含むことによって、多孔質膜の水分を短時間で簡便

に低減しやすく、好ましい。
【００１９】
（Ａ－４）多孔質膜の油を透過させる一次側に、多孔質膜と平行な向きに、疎水性気体と洗浄用液体の混相流を０．１～１０ｍ^3／ｍ^2／ｓの流通速度で流通させる
油中に含まれていた水分やガム質等の不純物は、多孔質膜の一次側に多く蓄積しやすいため、多孔質膜の一次側に、多孔質膜と平行な向きに疎水性気体と洗浄用液体の混相流を流通させることで、混相流のせん断力で、水分やガム質等の不純物を多孔質膜から効果的に除去しやすく、好ましい。混相流には疎水性気体と洗浄用液体の界面が存在し、この界面が多孔質膜に接触することで大きなせん断力が多孔質膜に作用し、水分やガム質等を効率的に除去しやすい。（Ａ－４）工程における混相流の流通速度は０．１～１０ｍ^3／ｍ^2／ｓであることが好ましく、１～１０ｍ^3／ｍ^2／ｓであることがより好ましく、３～１０ｍ^3／ｍ^2／ｓであることがさらに好ましい。混相流の流通速度は、多孔質膜の一次側の空間における、多孔質膜と直行する向きの混相流の流路面積で、多孔質膜と平行な向きに流通する混相流の流量を割ることで求めることができる。ここで用いる洗浄用液体は、水に非相溶な液体であればよく、油や有機溶剤等が好ましい。有機溶剤としては、アルコールやケトンが、洗浄後に多孔質膜から除去しやすく好ましい。また、ヘキサン等の炭化水素はガム質の除去を行いやすく好ましい。ろ過に使用する油を用いる場合には特別な設備が不要であり好ましい。
【００２０】
長期に渡って油のろ過を行う場合には、（Ａ）または（Ａ）’と、（Ｂ）工程を複数回繰り返すことによって、多孔質膜の透過性能の低下を適宜回復させながらろ過を継続しやすく、好ましい。（Ａ）または（Ａ）’工程には（Ａ－１）～（Ａ－４）工程を複数、任意の順番で含んでいてもよく、また（Ａ－１）～（Ａ－４）以外の工程を含んでいてもよい。また、多孔質膜をモジュールやエレメントとして組み立てた後にも（Ａ）または（Ａ）’工程を行うことによって、多孔質膜の保管中に長期にわたり水が存在し、水が除去しづらくなることを防ぐことができる。
（Ｂ）工程の後の（Ａ）または（Ａ）’工程において、（Ａ－１）～（Ａ－４）工程の他に更に（Ａ－５）工程を含むことによって、多孔質膜の水分を短時間で簡便に低減しやすく、好ましい。
【００２１】
（Ａ－５）多孔質膜に油を透過させる向きに、多孔質膜に洗浄用液体を５０ｋPa換算で０．０５～５．０ｍ^3／ｍ^2／ｈの透過流束で透過させる
（Ａ－５）工程における洗浄用液体の透過流束は５０ｋPa換算で０．０５～５．０ｍ^3／ｍ^2／ｈであることが好ましく、５０ｋPa換算で０．１～３．０ｍ^3／ｍ^2／ｈであることがより好ましく、５０ｋPa換算で０．２～２．０ｍ^3／ｍ^2／ｈであることがさらに好ましい。
（Ｂ）工程の後の（Ａ）または（Ａ）’工程において、（Ａ－１）～（Ａ－４）工程の他に更に以下の（Ａ－６）工程を含むことによって、多孔質膜の水分を短時間で簡便に低減しやすく、好ましい。
【００２２】
（Ａ－６）多孔質膜に油を透過させる方向と逆向きに、多孔質膜に洗浄用液体を５０ｋPa換算で０．０５～５．０ｍ^3／ｍ^2／ｈの透過流束で透過させる
油中に含まれていた水分やガム質等の不純物は、多孔質膜の一次側に多く蓄積しやすいため、多孔質膜に油を透過させるのと逆向き、つまり二次側から一次側に洗浄用液体を透過させることで、水分やガム質等の不純物を多孔質膜から除去しやすく、好ましい。（Ａ－６）工程における洗浄用液体の透過流束は５０ｋPa換算で０．０５～５．０ｍ^3／ｍ^2／ｈであることが好ましく、５０ｋPa換算で０．１～３．０ｍ^3／ｍ^2／ｈであることがより好ましく、５０ｋPa換算で０．２～２．０ｍ^3／ｍ^2／ｈであることがさらに好ましい。
（Ｂ）工程の後の（Ａ）または（Ａ）’工程において、（Ａ－１）～（Ａ－４）工程の他に

更に（Ａ－７）工程を含むことによって、多孔質膜の水分を短時間で簡便に低減しやすく、好ましい。

【００２３】

（Ａ－７）多孔質膜に油が透過する一次側に、多孔質膜と平行な向きに、洗浄用液体を０．１～１０ｍ^3／ｍ^2／ｓの流通速度で流通させる

油中に含まれていた水分やガム質等の不純物は、多孔質膜の一次側に多く蓄積しやすいため、多孔質膜の一次側に、多孔質膜と平行な向きに洗浄用液体を流通させることで、疎水性気体のせん断力で、水分やガム質等の不純物を多孔質膜から除去しやすく、好ましい。

（Ａ－７）工程における洗浄用液体の流通速度は０．１～１０ｍ^3／ｍ^2／ｓであることが好ましく、１～１０ｍ^3／ｍ^2／ｓであることがより好ましく、３～１０ｍ^3／ｍ^2／ｓであることがさらに好ましい。洗浄用液体の流通速度は、多孔質膜の一次側の空間における、多孔質膜と直行する向きの洗浄用の流路面積で、多孔質膜と平行な向きに流通する洗浄用液体の流量を割ることで求めることができる。

多孔質膜がα面とβ面を有し、多孔質膜の水に対する接触角が以下の式１を満たし、（Ａ）または（Ａ）’工程において多孔質膜のα面から疎水性気体を多孔質膜に透過し、（Ｂ）工程において多孔質膜のβ面から油を多孔質膜に透過することが好ましい。

（α面）-（β面）≧１０°　・・・式１

多孔質膜の水に対する接触角が小さいβ面から油を透過させることで、油中に含まれる水分が多孔質膜のβ面近傍に保持され、多孔質膜の内部に侵入することを防ぎやすい。また、多孔質膜の水に対する接触角が大きいα面から疎水性気体を透過させることで、多孔質膜のβ面近傍に保持された水分を多孔質膜から除去しやすい。多孔質膜内部への水分の侵入を防ぐためには、多孔質膜のα面の水に対する接触角からβ面の水に対する接触角を引いた値が１０°以上であることが好ましく、１５°以上であることがさらに好ましく、２０°以上であることがよりさらに好ましく、２５°以上であることが最も好ましい。この多孔質膜のα面とβ面の水に対する接触角の関係は、（Ｂ）工程の後に満たされることが、高い透過性能を特に維持しやすく好ましい。

多孔質膜は単層で構成されていてもよいし、水に対する接触角が異なる層が積層された複合多孔質膜であってもよい。複合多孔質膜である場合、式１を満たしやすく好ましい。異なる多孔質膜の原料を含む層を積層することで、水に対する接触角がα面とβ面で異なりやすく、さらに接触角が小さいβ面から多孔質膜に油を透過することで、油中に含まれる水分を多孔質膜のβ面近傍に保持しやすく、更に接触角が大きいα面から疎水性気体を透過させることで効果的に水分を除去し、高い透過性能を維持しやすい。

本発明の油をろ過する方法は以下の（Ａ）’、（Ｂ）の工程を備えることを必要とする。

（Ａ）’疎水性高分子を主成分とする多孔質膜の水分率を０～３５％とし

（Ｂ）前記多孔質膜に油を透過させる

多孔質膜の主成分が疎水性高分子であることで、水と親和性が低いため、多孔質膜内に水分が蓄積しづらく、長期に渡って高い透過性能を維持できる。水との親和性は多孔質膜の水との接触角を指標にすることができる。多孔質膜内への水の蓄積を抑制するために多孔質膜の水との接触角は６５～１３０°であることが好ましく、７０～１２０°であることがより好ましく、７０～１００°であることがさらに好ましい。接触角は市販の接触角計を用いて、静的液滴法で測定することができる。さらに、多孔質膜の主成分が疎水性高分子であることで、油との親和性が高く、高い透過性能を発現することができる。

【００２４】

更に、多孔質膜の水分率を０～３５％とすることで、多孔質膜内に油が透過できる細孔を十分に多く存在させ、高い透過性能を発現することができる。水分率は０～３５％であることが必要であり、０～１５％が好ましく、０～７％であることがさらに好ましい。多孔質膜の水分率は、ＪＩＳ　Ｋ　００６８：２００１に記載されているように、一般的にカールフィッシャー滴定法または乾燥減量法が用いられる。多孔質膜内に水以外の揮発性成分が含まれておらず、測定中に熱分解しない多孔質膜の場合には、カールフィッシャー滴定法と乾燥減量法で測定される水分率は同じと見なせる。

【００２５】
多孔質膜の水分率を０～３５％とする（Ａ）’工程は、多孔質膜を大気開放にする等の複数の手段で達成され、特に多孔質膜を揮発性溶媒に接触させた後に大気開放することで達成しやすいが、多孔質膜に疎水性気体を透過することにより多孔質膜の水分率を簡便に短時間で０～３５％としやすく、好ましい。
【００２６】
（Ａ）、（Ａ）’および（Ｂ）工程は、任意の温度で実施することができる。（Ａ）、（Ａ）’工程において、温度が高い方が、飽和蒸気量が大きくなり、多孔質膜から水分を除去しやすく、好ましい。（Ｂ）工程において、温度が高い方が、油の粘度が小さくなり、多孔質膜を透過する抵抗や、一次側および二次側を流通する抵抗を下げやすく、好ましい。
【００２７】
多孔質膜の主成分である疎水性高分子は、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）系樹脂であることが好ましい。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。
【００２８】
ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量は、大きくなると多孔質膜の透過性能が低下し、小さくなると多孔質膜の分離性能が低下するため、５万～１００万Ｄａが好ましい。多孔質膜が、薬液洗浄に供される場合、重量平均分子量は１０万～９０万Ｄａが好ましく、１５万～８０万Ｄａがより好ましい。
【００２９】
多孔質膜は本発明の効果を損なわない範囲で、ポリマー以外の成分を含んでいてもよい。ポリマー以外の成分としては、例えば界面活性剤や、無機粒子などが挙げられる。なお、多孔質膜はポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分とするポリマーが主成分であることが好ましい。言い換えると、多孔質膜の内、ポリマー以外の成分は５０質量％未満であることが好ましい。
また、多孔質膜は、疎水性高分子以外に、親水性樹脂を含んでいてもよい。親水性樹脂を含むことで、多孔質膜の水に対する接触角を制御でき、油中に含まれる水分との親和性を高く制御しやすい。ここで「親水性樹脂」とは、水との親和性が高く、水に溶解する樹脂、又は、水に対する接触角がポリフッ化ビニリデン系樹脂よりも小さい樹脂をいう。親水性樹脂としては、例えば、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、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド若しくはポリメタクリル酸メチル等のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの重合体、あるいは、それら重合体の共重合体が挙げられる。
【００３０】
油は水と比べて粘度が大きいため、流動抵抗が大きく、そのためろ過運転に必要なエネルギーが大きい。ろ過運転に必要なエネルギーを低減するためには、多孔質膜の高い透過性能を発現するだけでなく、多孔質膜の一次側、および二次側を流動する抵抗を低減することが好ましい。本発明の多孔質膜の形状は特に限定されないが、多孔質膜の二次側の流動抵抗を低減するため、平膜よりも二次側流路が大きい中空糸膜であることが好ましい。また、中空糸の外側から内側に向かって油を透過させる外圧式中空糸膜であることによって、粘度が高い一次側の流路を拡大できるため、さらに好ましい。
【００３１】
多孔質膜の孔径は、一次側から二次側に向かって均一であってもよいし、不均一であって

もよい。多孔質膜の一次側の孔径が、二次側の孔径に比べて小さい方が、多孔質膜内に水分やガム質を取り込みにくく、また、二次側の孔径が大きいために高い透過性能が発現しやすい。より好ましくは、多孔質膜の一次側の平均表面孔径が１～５０ｎｍであり、二次側の平均表面孔径が１００～１０００ｎｍであることによって、長期にわたり高い透過性能を発現しやすい。多孔質膜の一次側の平均表面孔径が１～５０ｎｍであることによって、多孔質膜内に水分やガム質を取り込みにくい。多孔質膜の一次側の平均表面孔径は１～５０ｎｍが好ましく、２～３０ｎｍがさらに好ましく、３～２０ｎｍがさらに好ましい。また、二次側の平均表面孔径が１００～１０００ｎｍであることによって、高い透過性能を発現しやすく、更に水分率を０～３５％に低減した時に収縮等による物性低下を抑制しやすい。多孔質膜の平均表面孔径は、多孔質膜の表面を電子顕微鏡（以降、「ＳＥＭ」）で観察することで算出できる。

【００３２】

より具体的には、多孔質膜の表面を１千～１０万倍の倍率でＳＥＭを用いて観察し、無作為に選択した３００個の孔の面積をそれぞれ測定する。各孔の面積から、孔が円であったと仮定したときの直径を孔径としてそれぞれ算出し、それらの平均値を、表面平均孔径とすることができる。

【００３３】

多孔質膜が複合多孔質膜であることによって、一次側と二次側の平均表面孔径を個別に制御しやすく、好ましい。このとき、二次側の平均表面孔径が一次側の平均表面孔径より大きいことで、高い透過性能を発現しやすいだけでなく、二次側の多孔質層は支持体としても働いて物性低下を抑制しやすいため、好ましい。

【００３４】

本発明は油をろ過する方法に関するものであり、特に植物を原料とする植物油をろ過する方法であることが好ましい。食用油の原料である植物油にはグリセリドが多く含まれており、ガム質と呼ばれるレシチンやビタミンＥも含まれている。レシチンやビタミンＥ等のリン脂質は、精製食用油を得るためには除去すべき不純物であり、また有用な栄養源でもある。本発明の油をろ過する方法は、リン脂質を植物油から分離する工程に好適に用いることができる。リン脂質を効率よく分離するため、多孔質膜の表面孔径は１～５０ｎｍであることが好ましく、より好ましくは２～２０ｎｍであり、さらに好ましくは３～９ｎｍである。

（Ａ）工程において、多孔質膜を透過する前の疎水性気体の絶対湿度は、０～２０．０ｇ／ｍ^{3}であることを確認することが好ましく、０～１０．０ｇ／ｍ^{3}がさらに好ましく、０～５．０ｇ／ｍ^{3}であることがさらに好ましい。絶対湿度は一般的に市販されている湿度計を用いて測定することができる。多孔質膜を透過した後の疎水性気体の絶対湿度は一般的に市販されている湿度計を用いて測定して確認することができる。

【００３５】

（Ａ）工程において、多孔質膜を透過した後の疎水性気体の絶対湿度が０～２０．０ｇ／ｍ^{3}であることにより、多孔質膜に蓄積した水分を十分に低減したことを確認しやすい。多孔質膜を透過した後の疎水性気体の絶対湿度は、０～１０．０ｇ／ｍ^{3}が好ましく、０～５．０ｇ／ｍ^{3}がさらに好ましい。

【実施例】

【００３６】

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。なお、実施例７、８は、現在は参考例であり、実施例１～６、９～１３が本発明の実施例である。

（実施例１）

（ｉ）多孔質膜の作製

３８質量％のＰＶＤＦ１（クレハ製；ＫＦ１３００）と、６２質量％のγ－ブチロラクトンを混合し、１６０℃で溶解して、製膜原液を調製した。この製膜原液を、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、

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糸状の支持体となる多孔質層を作製した。

【００３７】

１２質量％のＰＶＤＦ２（ソルベイスペシャリティケミカル製；Ｓｏｌｅｆ９００７）と、７質量％のセルロースアセテート（ダイセル製；ＬＴ－３５）と、８１質量％のＮＭＰを混合し、１２０℃で溶解して塗布用ポリマー溶液を調製した。

【００３８】

次いで、上記の中空糸状の支持体の外表面に、塗布用ポリマー溶液を、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塗布から１秒後に、１５℃の蒸留水に１０秒浸漬させて凝固させ、三次元網目構造を有する多孔質層を形成し、複合多孔質膜を作製した。

（ｉｉ）多孔質膜の平均表面孔径

上記（ｉ）のように作製した中空糸形状の多孔質膜をエタノールに２時間浸漬した後に１晩水に浸漬して、水から取り出した。取り出した多孔質膜を室温で１晩減圧乾燥した。多孔質膜の表面をＳＥＭ（ＨＩＴＡＣＨＩ製；Ｓ－５５００）を用いて、３万～１０万倍の倍率で観察し、無作為に選択した孔３００個の面積をそれぞれ測定した。各孔の面積から、孔が円であったと仮定したときの直径を孔径としてそれぞれ算出し、それらの平均値を表面平均孔径としたところ、三次元網目構造を有する一次側（外表面）の平均孔径は８ｎｍであり、二次側（内表面）の平均表面孔径は２００ｎｍであった。

（ｉｉｉ）多孔質膜の接触角

下記（ｉｖ）のように疎水性気体を透過したミニチュアモジュールを解体し、取り出した多孔質膜の外表面に、自動接触角計（協和界面科学製；Ｄｒｏｐ　ｍａｓｔｅｒ　ＤＭ５００）を用いて１μｌの水滴を接触させ、静的液滴法で５回測定し、平均値を算出したところ、６５°であった。

（ｉｖ）多孔質膜への疎水性気体の透過

上記（ｉ）のように作製した中空糸形状の多孔質膜３本からなる長さ２００mmのミニチュアモジュールを作製し、図１のように乾燥空気（相対湿度；１０％）をミニチュアモジュールの一次側（外表面）に供給し、多孔質膜と平行な向きに、前記疎水性気体を３．０ｍ^3／ｍ^2／ｓで３０分間流通させ、多孔質膜の二次側の気体流量を測定して気体流通後の透過流束を求めた結果、５０ｋPa換算で９ｍ^3／ｍ^2／ｈであった。気体流通後の多孔質膜の二次側の相対湿度は５０％であった。

（ｖ）多孔質膜の水分率

上記（ｉｖ）のように疎水性気体を透過したミニチュアモジュールを解体し、多孔質膜の重量を精密電子天秤で測定した。その後、多孔質膜をエタノールに２時間浸漬した後に１晩水に浸漬して、水から取り出した。取り出した多孔質膜を室温で１晩減圧乾燥して重量を精密電子天秤で測定した。減圧乾燥前後の重量差を、水分を含んだ多孔質膜の重量で割り、百分率として水分率を算出したところ、２６％であった。

（ｖｉ）多孔質膜への油の透過

上記（ｉｖ）のように疎水性気体を透過したミニチュアモジュールに、図２のように食用なたね油（日清オイリオ製；一番搾りキャノーラ油）をミニチュアモジュールの一次側に供給し、多孔質膜に油を６分間透過させた。多孔質膜の二次側に透過した油重量を測定して油の透過流束を求めた結果、１００ｋPa換算で１．１Ｌ／ｍ^2／ｈであった。

【００３９】

（実施例２）

（ｉ）多孔質膜の作製

実施例１（ｉ）で作製した多孔質膜を３０質量％のグリセリン水溶液に１時間浸漬し、風乾した。

（ｉｉｉ）多孔質膜の接触角

下記（ｉｖ）のように疎水性気体を透過したミニチュアモジュールを解体し、取り出した多孔質膜の外表面に１μｌの水滴を接触させ、静的液滴法で５回測定し、平均値を算出し

たところ、６６°であった。
（ｉｖ）多孔質膜への疎水性気体の透過
実施例１と同様にミニチュアモジュールを作製した。図１のように乾燥空気（相対湿度；１０％）をミニチュアモジュールの一次側に供給し、多孔質膜と平行な向きに、前記疎水性気体を３．０ｍ^3／ｍ^2／ｓの流通速度で流通させ、直ちに多孔質膜の二次側の気体流量を測定して気体流通後の透過流束を求めた結果、５０ｋPa換算で９ｍ^3／ｍ^2／ｈであった。気体流通後の多孔質膜の二次側の相対湿度は５５％であった。
（ｖ）多孔質膜の水分率
実施例１と同様に水分率を算出したところ、３１％であった。
（ｖｉ）多孔質膜への油の透過
実施例１と同様に油の透過流束を求めた結果、１００ｋPa換算で１．０Ｌ／ｍ^2／ｈであった。
【００４０】
（実施例３）
（ｉｉｉ）多孔質膜の接触角
下記（ｉｖ）のように疎水性気体を透過したミニチュアモジュールを解体し、取り出した多孔質膜の外表面に１μｌの水滴を接触させ、静的液滴法で５回測定し、平均値を算出したところ、７４°であった。
（ｉｖ）多孔質膜への疎水性気体の透過
実施例１（ｉ）で作製した多孔質膜を用いて、実施例１と同様にミニチュアモジュールを作製した。図１のように乾燥空気（相対湿度；１０％）をミニチュアモジュールの一次側に供給し、多孔質膜と平行な向きに、前記疎水性気体を３．０ｍ^3／ｍ^2／ｓで６０分間流通させ、多孔質膜の二次側の気体流量を測定して気体流通後の透過流束を求めた結果、５０ｋPa換算で３８ｍ^3／ｍ^2／ｈであった。気体流通後の多孔質膜の二次側の相対湿度は１５％であった。
（ｖ）多孔質膜の水分率
実施例１と同様に水分率を算出したところ、０．２％であった。
（ｖｉ）多孔質膜への油の透過
実施例１と同様に油の透過流束を求めた結果、１００ｋPa換算で２．０Ｌ／ｍ^2／ｈであった。
【００４１】
（実施例４）
（ｉ）多孔質膜の作製
塗布用ポリマー溶液を２０質量％のＰＶＤＦ３（アルケマ製；Ｋｙｎａｒ７１０）と８０質量％のＮＭＰを混合し、１２０℃で溶解して塗布用ポリマー溶液を調製した以外は、実施例１と同様に多孔質膜を作製した。
（ｉｉ）多孔質膜の平均表面孔径
実施例１と同様に外表面の平均表面孔径を求めたところ、３２ｎｍであった。
（ｉｉｉ）多孔質膜の接触角
下記（ｉｖ）のように疎水性気体を透過したミニチュアモジュールを解体し、取り出した多孔質膜の外表面に１μｌの水滴を接触させ、静的液滴法で５回測定し、平均値を算出したところ、１０３°であった。
（ｉｖ）多孔質膜への疎水性気体の透過
上記（ｉ）で作製した多孔質膜を用いて、実施例１と同様にミニチュアモジュールを作製した。図１のように乾燥空気（相対湿度；１０％）をミニチュアモジュールの一次側に供給し、多孔質膜と平行な向きに、前記疎水性気体を３．０ｍ^3／ｍ^2／ｓで６０分間流通させ、多孔質膜の二次側の気体流量を測定して気体流通後の透過流束を求めた結果、５０ｋPa換算で３５ｍ^3／ｍ^2／ｈであった。気体流通後の多孔質膜の二次側の相対湿度は１２％であった。
（ｖ）多孔質膜の水分率

実施例１と同様に水分率を算出したところ、０．１％であった。
（ｖｉ）多孔質膜への油の透過
実施例１と同様に油の透過流束を求めた結果、１００ｋPa換算で１．４Ｌ／ｍ^2／ｈであった。
【００４２】
（実施例５）
（ｉ）多孔質膜の作製
塗布用ポリマー溶液のＰＶＤＦ２（ソルベイスペシャリティケミカル製；Ｓｏｌｅｆ９００７）に替えて、ＰＶＤＦ４（アルケマ製；Ｋｙｎａｒ７１０）を用いた以外は実施例１と同様にして多孔質膜を作製した。
（ｉｉ）多孔質膜の平均表面孔径
実施例１と同様に外表面の平均表面孔径を求めたところ、２０ｎｍであった。
（ｉｉｉ）多孔質膜の接触角
下記（ｉｖ）のように疎水性気体を透過したミニチュアモジュールを解体し、取り出した多孔質膜の外表面に１μｌの水滴を接触させ、静的液滴法で５回測定し、平均値を算出したところ、７６°であった。
（ｉｖ）多孔質膜への疎水性気体の透過
上記（ｉ）で作製した多孔質膜を用いて、実施例１と同様にミニチュアモジュールを作製した。図１のように乾燥空気（相対湿度；１０％）をミニチュアモジュールの一次側に供給し、多孔質膜と平行な向きに、前記疎水性気体を３．０ｍ^3／ｍ^2／ｓで６０分間流通させ、多孔質膜の二次側の気体流量を測定して気体流通後の透過流束を求めた結果、５０ｋPa換算で５４ｍ^3／ｍ^2／ｈであった。気体流通後の多孔質膜の二次側の相対湿度は１４％であった。
（ｖ）多孔質膜の水分率
実施例１と同様に水分率を算出したところ、０．２％であった。
（ｖｉ）多孔質膜への油の透過
実施例１と同様に油の透過流束を求めた結果、１００ｋPa換算で２．９Ｌ／ｍ^2／ｈであった。
【００４３】
（実施例６）
実施例３で油のろ過を継続したところ、次第に油の透過流束が低下した。油の透過流束が、１．０Ｌ／ｍ^2／ｈ（初期比：０．５）となったところで、ろ過を停止して以下の操作を行った。
（ｉｉｉ）多孔質膜の接触角
下記（ｉｖ）のように疎水性気体を透過したミニチュアモジュールを解体し、取り出した多孔質膜の外表面（β面）に１μｌの水滴を接触させ、静的液滴法で５回測定し、平均値を算出したところ、７４°であった。また、多孔質膜の内表面（α面）に１μｌの水滴を接触させ、静的液滴法で５回測定し、平均値を算出したところ、１０３°であった。
（ｉｖ）多孔質膜への疎水性気体の透過
ミニチュアモジュール内にエタノールを封入して２時間浸漬した。エタノールをミニチュアモジュールから排出し、乾燥空気（相対湿度；１０％）をミニチュアモジュールの二次側（内表面、α面）に供給し、油を透過させた向きと逆向きに３０分間透過させた。多孔質膜の一次側の気体流量を測定して気体流通後の透過流束を求めた結果、５０ｋPa換算で３５ｍ^3／ｍ^2／ｈであった。気体流通後の多孔質膜の一次側の相対湿度は１３％であった。
（ｖ）多孔質膜の水分率
実施例１と同様に水分率を算出したところ、０．２％であった。
（ｖｉ）多孔質膜への油の透過
実施例１と同様に、外表面（β面）から油を透過し、油の透過流束を求めた結果、１００ｋPa換算で１．７Ｌ／ｍ^2／ｈであった。

【００４４】
（実施例７）
実施例３で油のろ過を継続したところ、次第に油の透過流束が低下した。油の透過流束が、１．０Ｌ／ｍ２／ｈ（初期比：０．５）となったところで、ろ過を停止して以下の操作を行った。
（ｉｉｉ）多孔質膜の接触角
下記（ｉｖ）のように疎水性気体を透過したミニチュアモジュールを解体し、取り出した多孔質膜の外表面（β面）に１μｌの水滴を接触させ、静的液滴法で５回測定し、平均値を算出したところ、６４°であった。また、多孔質膜の内表面（α面）に１μｌの水滴を接触させ、静的液滴法で５回測定し、平均値を算出したところ、７３°であった。
（ｉｖ）多孔質膜への疎水性気体の透過
ミニチュアモジュール内にエタノールを封入して２時間浸漬した。エタノールをミニチュアモジュールから排出し、乾燥空気（相対湿度；１０％）をミニチュアモジュールの一次側（外表面、β面）に供給し、多孔質膜と平行な向きに、前記疎水性気体を３．０ｍ３／ｍ２／ｓで３分間流通させ、多孔質膜の二次側の気体流量を測定して気体流通後の透過流束を求めた結果、５０ｋPa換算で１０ｍ３／ｍ２／ｈであった。気体流通後の多孔質膜の二次側の相対湿度は４０％であった。
（ｖ）多孔質膜の水分率
実施例１と同様に水分率を算出したところ、２４％であった。
（ｖｉ）多孔質膜への油の透過
実施例１と同様に、外表面（β面）から油を透過し、油の透過流束を求めた結果、１００ｋPa換算で１．２Ｌ／ｍ２／ｈであった。
【００４５】
（実施例８）
実施例４で油のろ過を継続したところ、次第に油の透過流束が低下した。油の透過流束が、０．７Ｌ／ｍ２／ｈ（初期比：０．５）となったところで、ろ過を停止して以下の操作を行った。
（ｉｉｉ）多孔質膜の接触角
下記（ｉｖ）のように疎水性気体を透過したミニチュアモジュールを解体し、取り出した多孔質膜の外表面（β面）に１μｌの水滴を接触させ、静的液滴法で５回測定し、平均値を算出したところ、９０°であった。また、多孔質膜の内表面（α面）に１μｌの水滴を接触させ、静的液滴法で５回測定し、平均値を算出したところ、９０°であった。
（ｉｖ）多孔質膜への疎水性気体の透過
ミニチュアモジュール内にエタノールを封入して２時間浸漬した。エタノールをミニチュアモジュールから排出し、乾燥空気（相対湿度；１０％）をミニチュアモジュールの二次側（内表面、α面）に供給し、油を透過させた向きと逆向きに３０分間透過させた。多孔質膜の一次側の気体流量を測定して気体流通後の透過流束を求めた結果、５０ｋPa換算で２６ｍ３／ｍ２／ｈであった。気体流通後の多孔質膜の一次側の相対湿度は５０％であった。
（ｖ）多孔質膜の水分率
実施例１と同様に水分率を算出したところ、２５％であった。
（ｖｉ）多孔質膜への油の透過
実施例１と同様に、外表面（β面）から油を透過し、油の透過流束を求めた結果、１００ｋPa換算で１．０Ｌ／ｍ２／ｈであった。
【００４６】
（比較例１）
（ｖｉ）多孔質膜への油の透過
実施例１で作製したミニチュアモジュールに疎水性気体を透過させることなく、実施例１（ｖｉ）と同様図２のように食用なたね油（日清オイリオ製；一番搾りキャノーラ油）をミニチュアモジュールの一次側に供給したが、多孔質膜に油は全く透過しなかった。

（実施例９）
（ｉ）多孔質膜の作製
３８質量％のＰＶＤＦ１（クレハ製；ＫＦ１３００）と、６２質量％のγ－ブチロラクトンを混合し、１６０℃で溶解して、製膜原液を調製した。この製膜原液を、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、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糸状の支持体を作製した。
【００４７】
１２質量％のＰＶＤＦ２（ソルベイスペシャリティケミカル製；Ｓｏｌｅｆ９００７）と、７質量％のセルロースアセテート（ダイセル製；ＬＴ－３５）と、８１質量％のＮＭＰを混合し、１２０℃で溶解して塗布用ポリマー溶液を調製した。
【００４８】
次いで、上記の中空糸状の支持体の外表面に、塗布用ポリマー溶液を、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塗布から１秒後に、１５℃の蒸留水に１０秒浸漬させて凝固させ、三次元網目構造を有する多孔質膜を形成した。
（ｉｉ）多孔質膜の平均表面孔径
上記（ｉ）のように作製した中空糸形状の多孔質膜をエタノールに２時間浸漬した後に１晩水に浸漬して、水から取り出した。取り出した多孔質膜を室温で１晩減圧乾燥した。多孔質膜の表面をＳＥＭ（ＨＩＴＡＣＨＩ製；Ｓ－５５００）を用いて、３万～１０万倍の倍率で観察し、無作為に選択した孔３００個の面積をそれぞれ測定した。各孔の面積から、孔が円であったと仮定したときの直径を孔径としてそれぞれ算出し、それらの平均値を表面平均孔径としたところ、三次元網目構造を有する一次側（外表面）の平均孔径は８ｎｍであり、二次側（内表面）の平均表面孔径は２００ｎｍであった。
（ｉｉｉ）多孔質膜の接触角
下記（ｉｖ）のように疎水性気体を透過したミニチュアモジュールを解体し、取り出した多孔質膜の外表面に、自動接触角計（協和界面科学製；Ｄｒｏｐ　ｍａｓｔｅｒ　ＤＭ５００）を用いて１μｌの水滴を接触させ、静的液適法で５回測定し、平均値を算出したところ、６５°であった。
（ｉｖ）多孔質膜への疎水性気体の透過
上記（ｉ）のように作製した中空糸形状の多孔質膜３本からなる長さ２００ｍｍのミニチュアモジュールを作製し、図１のように乾燥空気（絶対湿度；２．３ｇ／ｍ^3、２５℃）をミニチュアモジュールの一次側に供給し、多孔質膜と平行な向きに、前記疎水性気体を３．０ｍ^3／ｍ^2／ｓで３０分間流通させ、多孔質膜の二次側の気体流量を測定して気体流通後の透過流束を求めた結果、５０ｋＰａ換算で９ｍ^3／ｍ^2／ｈであった。気体流通後の多孔質膜の二次側の絶対湿度は１１．５ｇ／ｍ^3、疎水性気体の温度は２５℃であった。気体の絶対湿度、温度は絶対湿度計（トウプラスエンジニアリング製；ＴＡＡ８０）を用いて測定した。
（ｖ）多孔質膜の水分率
上記（ｉｖ）のように疎水性気体を透過したミニチュアモジュールを解体し、多孔質膜の重量を精密電子天秤で測定した。その後、多孔質膜をエタノールに２時間浸漬した後に１晩水に浸漬して、水から取り出した。取り出した多孔質膜を室温で１晩減圧乾燥して重量を精密電子天秤で測定した。減圧乾燥前後の重量差を、水分を含んだ多孔質膜の重量で割り、百分率として水分率を算出したところ、２６％であった。
（ｖｉ）多孔質膜への油の透過
上記（ｉｖ）のように疎水性気体を透過したミニチュアモジュールに、図２のように食用なたね油（日清オイリオ製；一番搾りキャノーラ油）をミニチュアモジュールの一次側に供給し、多孔質膜に油を６分間透過させた。多孔質膜の二次側に透過した油重量を測定して油の透過流束を求めた結果、１００ｋＰａ換算で１．１Ｌ／ｍ^2／ｈであった。
【００４９】

（実施例１０）
（ｉ）多孔質膜の作製
実施例９（ｉ）で作製した多孔質膜を３０質量％のグリセリン水溶液に１時間浸漬し、風乾した。
（ｉｉｉ）多孔質膜の接触角
下記（ｉｖ）のように疎水性気体を透過したミニチュアモジュールを解体し、取り出した多孔質膜の外表面に１μｌの水滴を接触させ、静的液適法で５回測定し、平均値を算出したところ、６６°であった。
（ｉｖ）多孔質膜への疎水性気体の透過
実施例９と同様にミニチュアモジュールを作製した。図１のように乾燥空気（絶対湿度；２．３ｇ／ｍ^3、２５℃）をミニチュアモジュールの一次側に供給し、多孔質膜と平行な向きに、前記疎水性気体を３．０ｍ^3／ｍ^2／ｓで流通させ、直ちに多孔質膜の二次側の気体流量を測定して気体流通後の透過流束を求めた結果、５０ｋPa換算で９ｍ^3／ｍ^2／ｈであった。気体流通後の多孔質膜の二次側の絶対湿度は１２．７ｇ／ｍ^3、疎水性気体の温度は２５℃であった。
（ｖ）多孔質膜の水分率
実施例９と同様に水分率を算出したところ、３１％であった。
（ｖｉ）多孔質膜への油の透過
実施例９と同様に油の透過流束を求めた結果、１００ｋPa換算で１．０Ｌ／ｍ^2／ｈであった。

【００５０】
（実施例１１）
（ｉｉｉ）多孔質膜の接触角
下記（ｉｖ）のように疎水性気体を透過したミニチュアモジュールを解体し、取り出した多孔質膜の外表面に１μｌの水滴を接触させ、静的液適法で５回測定し、平均値を算出したところ、７４°であった。
（ｉｖ）多孔質膜への疎水性気体の透過
実施例９（ｉ）で作製した多孔質膜を用いて、実施例９と同様にミニチュアモジュールを作製した。図１のように乾燥空気（絶対湿度；２．３ｇ／ｍ^3、２５℃）をミニチュアモジュールの一次側に供給し、多孔質膜と平行な向きに、前記疎水性気体を３．０ｍ^3／ｍ^2／ｓで６０分間流通させ、多孔質膜の二次側の気体流量を測定して気体流通後の透過流束を求めた結果、５０ｋPa換算で３８ｍ^3／ｍ^2／ｈであった。気体流通後の多孔質膜の二次側の絶対湿度は３．５ｇ／ｍ^3、疎水性気体の温度は２５℃であった。
（ｖ）多孔質膜の水分率
実施例９と同様に水分率を算出したところ、０．２％であった。
（ｖｉ）多孔質膜への油の透過
実施例９と同様に油の透過流束を求めた結果、１００ｋPa換算で２．０Ｌ／ｍ^2／ｈであった。

【００５１】
（実施例１２）
（ｉ）多孔質膜の作製
塗布用ポリマー溶液を２０質量％のＰＶＤＦ３（アルケマ製；Ｋｙｎａｒ７１０）と８０質量％のＮＭＰを混合し、１２０℃で溶解して塗布用ポリマー溶液を調製した以外は、実施例９と同様に多孔質膜を作製した。
（ｉｉ）多孔質膜の平均表面孔径
実施例９と同様に外表面の平均表面孔径を求めたところ、３２ｎｍであった。
（ｉｉｉ）多孔質膜の接触角
下記（ｉｖ）のように疎水性気体を透過したミニチュアモジュールを解体し、取り出した多孔質膜の外表面に１μｌの水滴を接触させ、静的液適法で５回測定し、平均値を算出したところ、１０３°であった。

（ｉｖ）多孔質膜への疎水性気体の透過
上記（ｉ）で作製した多孔質膜を用いて、実施例９と同様にミニチュアモジュールを作製した。図１のように乾燥空気（絶対湿度；２．３ｇ／ｍ^3、２５℃）をミニチュアモジュールの一次側に供給し、多孔質膜と平行な向きに、前記疎水性気体を３．０ｍ^3／ｍ^2／ｓで６０分間流通させ、多孔質膜の二次側の気体流量を測定して気体流通後の透過流束を求めた結果、５０ｋＰａ換算で３５ｍ^3／ｍ^2／ｈであった。気体流通後の多孔質膜の二次側の絶対湿度は２．８ｇ／ｍ^3、疎水性気体の温度は２５℃であった。
（ｖ）多孔質膜の水分率
実施例９と同様に水分率を算出したところ、０．１％であった。
（ｖｉ）多孔質膜への油の透過
実施例９と同様に油の透過流束を求めた結果、１００ｋＰａ換算で１．４Ｌ／ｍ^2／ｈであった。
【００５２】
（実施例１３）
（ｉ）多孔質膜の作製
塗布用ポリマー溶液のＰＶＤＦ２（ソルベイスペシャリティケミカル製；Ｓｏｌｅｆ９００７）に替えて、ＰＶＤＦ４（アルケマ製；Ｋｙｎａｒ７１０）を用いた以外は実施例９と同様にして多孔質膜を作製した。
（ｉｉ）多孔質膜の平均表面孔径
実施例９と同様に外表面の平均表面孔径を求めたところ、２０ｎｍであった。
（ｉｉｉ）多孔質膜の接触角
下記（ｉｖ）のように疎水性気体を透過したミニチュアモジュールを解体し、取り出した多孔質膜の外表面に１μｌの水滴を接触させ、静的液適法で５回測定し、平均値を算出したところ、７６°であった。
（ｉｖ）多孔質膜への疎水性気体の透過
上記（ｉ）で作製した多孔質膜を用いて、実施例９と同様にミニチュアモジュールを作製した。図１のように乾燥空気（絶対湿度；２．３ｇ／ｍ^3、２５℃）をミニチュアモジュールの一次側に供給し、多孔質膜と平行な向きに、前記疎水性気体を３．０ｍ^3／ｍ^2／ｓで６０分間流通させ、多孔質膜の二次側の気体流量を測定して気体流通後の透過流束を求めた結果、５０ｋＰａ換算で５４ｍ^3／ｍ^2／ｈであった。気体流通後の多孔質膜の二次側の絶対湿度は３．２ｇ／ｍ^3、疎水性気体の温度は２５℃であった。
（ｖ）多孔質膜の水分率
実施例９と同様に水分率を算出したところ、０．２％であった。
（ｖｉ）多孔質膜への油の透過
実施例９と同様に油の透過流束を求めた結果、１００ｋＰａ換算で２．９Ｌ／ｍ^2／ｈであった。
【００５３】

【表１】

【表1】

	単位	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	比較例１
疎水性気体の透過流束	m3/m2/h@50kPa	9	9	38	35	54	-
多孔質膜を透過した気体の相対湿度	%	50	55	15	12	14	-
多孔質膜の水分率	%	26	31	0.2	0.1	0.2	52
多孔質膜の接触角	°	65	66	74	103	76	-
多孔質膜の平均表面孔径	nm	8	8	8	32	20	8
油の透過流束	L/m2/h@100kPa	1.1	1	2	1.4	2.9	0

【００５４】

【表２】

【表2】

	単位	実施例６	実施例７	実施例８
疎水性気体の透過流束	m3/m2/h@50kPa	35	10	26
多孔質膜を透過した気体の相対湿度	%	13	40	50
多孔質膜の水分率	%	0.2	24	25
多孔質膜外表面の接触角	°	74	64	90
多孔質膜内表面の接触角	°	103	73	90
多孔質膜の平均表面孔径	nm	8	8	32
油の透過流束	L/m2/h@100kPa	1.7	1.2	0.98

【００５５】

【表３】

【表３】

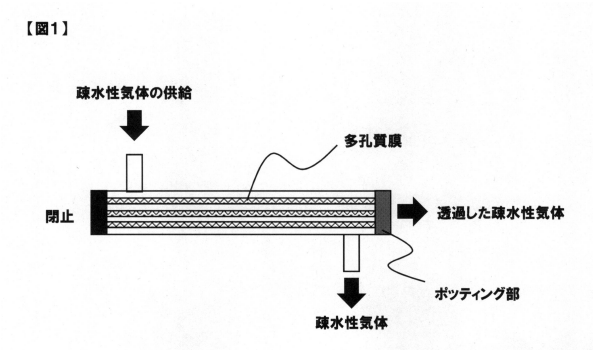
	単位	実施例９	実施例１０	実施例１１	実施例１２	実施例１３
疎水性気体の透過流束	m3/m2/h@50kPa	9	9	38	35	54
気温	℃	25	25	25	25	25
多孔質膜を透過した気体の絶対湿度	g/m3	11.5	12.7	3.5	2.8	3.2
多孔質膜の水分率	%	26	31	0.2	0.1	0.2
多孔質膜の接触角	°	65	66	74	103	76
多孔質膜の平均表面孔径	nm	8	8	8	32	20
油の透過流束	L/m2/h@100kPa	1.1	1	2	1.4	2.9

【００５６】

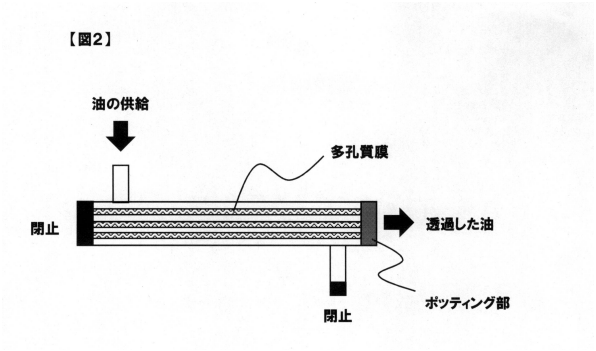
本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

【図面】

【図１】


【図1】
疎水性気体の供給
多孔質膜
閉止
透過した疎水性気体
ポッティング部
疎水性気体

【図２】


【図2】
油の供給
多孔質膜
閉止
透過した油
ポッティング部
閉止

フロントページの続き

(51)国際特許分類			FI		
B01D	*69/08*	*(2006.01)*	B01D	69/08	
B01D	*71/06*	*(2006.01)*	B01D	71/06	
B01D	*71/34*	*(2006.01)*	B01D	71/34	
C08J	*9/04*	*(2006.01)*	C08J	9/04	CEW
C08J	*9/28*	*(2006.01)*	C08J	9/04	101
			C08J	9/28	101

(56)参考文献 特開昭６０－０１７４７８（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－２６０６７１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－０９４１６７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｂ０１Ｄ　６１／００－７１／８２
Ｂ０１Ｄ　２９／６２
Ｂ０１Ｄ　３９／１６
Ｂ０１Ｄ　１７／０２
Ｃ１１Ｂ　３／１６