(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年6月13日(13.06.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/122564 A1

(51) 国際特許分類:
B01D 65/00 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) *B01D 71/56* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/043587

(22) 国際出願日： 2023年12月6日(06.12.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2022-195829 2022年12月7日(07.12.2022) JP

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA**) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 甲斐 亮補(**KAI, Ryosuke**); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 堀田 大輔(**HOTTA, Daisuke**); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (**AOKI, Atsushi** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目２３番１号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2024/122564 A1

(54) **Title:** METHOD FOR REGENERATING SEMIPERMEABLE MEMBRANE

(54) 発明の名称： 半透膜の再生方法

(57) **Abstract:** Provided is a method for regenerating a semipermeable membrane that has a history of contacting a liquid body containing an organic solvent. The method for regenerating a semipermeable membrane comprises bringing the membrane into contact with a regeneration agent. The regeneration agent is selected from liquids at 50 °C or higher that contain water and gases at 80°C or higher that contain water.

(57) 要約：半透膜の再生方法であって、前記半透膜は、有機溶媒を含む液状体との接触履歴を有し、前記再生方法は、前記半透膜を再生剤と接触させることを含み、かつ、前記再生剤が、水を含む５０℃以上の液体及び水を含む８０℃以上の気体から選択される、半透膜の再生方法が提供される。

明　細　書

発明の名称 ： 半透膜の再生方法

技術分野

[0001]　本発明は、半透膜の再生方法に関する。

背景技術

[0002]　膜分離は、多くの技術分野において、広く利用されている。

例えば、排水処理、海水の淡水化、中間体化合物の濃縮、目的物質の精製等の目的で、正浸透膜、逆浸透膜、ナノろ過膜、限外ろ過膜、精密ろ過膜等が使用されている。

[0003]　これらの半透膜を用いる膜分離では、運転を長時間継続すると、半透膜の原液透過量及び分離性能が低下していくことがある。したがって、膜分離において、所望の処理量及び分離性能を得るためには、使用する膜の初期性能を高めることだけではなく、運転中に低下した膜性能を回復して、膜を再生させることも要する。

[0004]　この点、従来技術では、膜分離用膜の再生に関する技術がいくつか提案されている。

例えば、特許文献１～３には、正浸透膜モジュールの原液側に原液を流通させた状態で、誘導溶液側の流通液を、誘導溶液から原液よりも浸透圧の低い洗浄液に切換え、該洗浄液と原液との浸透圧差を利用して正浸透膜を逆洗する技術が開示されている。

また、特許文献４では、逆浸透膜及びナノろ過膜をヨウ素化合物で洗浄する技術が開示されている。

更に、特許文献５では、原液からホウ素を除去して超純水を製造するための逆浸透膜に、熱水を流通させて再生させる技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２０２１／１８７４３８号

特許文献2：特開２０２１－００３６６３号公報

特許文献3：特開２０１２－２５０２００号公報

特許文献4：特開２０１１－１６１４３５号公報

特許文献5：特開２０１８－０５８０１８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記の特許文献１～５に記載された技術は、水を溶媒とする原液の膜分離において、原液中に含まれる溶質及び不溶分に由来する、半透膜のファウリング、半透膜へのスケール発生等による性能低下を回復させる手段に関する。

これに対して、本発明者らは、溶媒に有機溶媒が含まれる原液の膜分離の運転を長時間継続した場合にも、半透膜の性能の低下が見られることを見出した。本発明者らは、更に、この場合の性能低下は、従来公知の半透膜の再生方法では回復されないことも見出した。

[0007] 本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものである。

本発明の目的は、溶媒に有機溶媒が含まれる原液の膜分離において、運転の継続によって性能が低下した半透膜の再生方法を提供することである。

溶媒に有機溶媒が含まれる原液の膜分離において、運転の継続によって性能が低下した半透膜を再生する方法は、従来知られていない。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下のとおりである。

[0009] 《態様１》半透膜の再生方法であって、

前記半透膜は、有機溶媒を含む液状体との接触履歴を有し、

前記再生方法は、前記半透膜を再生剤と接触させることを含み、かつ、

前記再生剤が、水を含む５０℃以上の液体及び水を含む８０℃以上の気体から選択される、

半透膜の再生方法。

《態様２》前記半透膜が、支持膜、及び分離機能層を有する、態様１に記

載の半透膜の再生方法。

《態様３》前記分離機能層がポリアミドを含む、態様２に記載の半透膜の再生方法。

《態様４》前記半透膜が正浸透膜である、態様１又は２に記載の半透膜の再生方法。

《態様５》前記再生剤が、１００℃以上１４０℃以下の水蒸気である、態様１又は２に記載の半透膜の再生方法。

《態様６》前記再生剤が、１００℃以上１４０℃以下の水蒸気である、態様４に記載の正浸透膜の再生方法。

《態様７》前記再生剤が、７０℃以上１００℃以下の水である、態様１又は２に記載の半透膜の再生方法。

《態様８》前記再生剤が、７０℃以上１００℃以下の水である、態様４に記載の正浸透膜の再生方法。

《態様９》前記半透膜と再生剤との接触時間が、２分以上１０時間以下である、態様１に記載の半透膜の再生方法。

《態様１０》前記半透膜と再生剤との接触時間が、２分以上１０時間以下である、態様５に記載の半透膜の再生方法。

《態様１１》前記半透膜と再生剤との接触時間が、２分以上１０時間以下である、態様６に記載の半透膜の再生方法。

《態様１２》前記液状体に含まれる前記有機溶媒が親水性有機溶媒である、態様１又は２に記載の半透膜の再生方法。

《態様１３》前記液状体が、前記親水性有機溶媒を含む水溶液であり、前記液状体中の前記親水性有機溶媒の濃度が、前記液状体の全質量を基準として、２０質量％以上である、態様１２に記載の半透膜の再生方法。

《態様１４》前記再生方法が、前記半透膜を再生剤と接触させることの前に、前記半透膜を５０℃未満の水と接触させることを含む、態様１又は２に記載の半透膜の再生方法。

《態様１５》前記半透膜が、前記液状体と接触する前に、水を含む５０℃

以上の液体及び水を含む８０℃以上の気体から選択される処理剤との接触履歴を有する、態様１又は２に記載の半透膜の再生方法。

《態様１６》前記半透膜が正浸透膜であり、

前記正浸透膜を挟んで、片方の面に水を配置し、他方の面に３．５質量％の塩化ナトリウム水溶液を配置して正浸透処理を行ったときの、塩逆拡散量（Ｒ、単位：ｇ／（ｍ^2×ｈｒ））と透水量（Ｆ、単位：ｋｇ／（ｍ^2×ｈｒ））との比で表される正浸透性能値（Ｆ／Ｒ）が、前記半透膜が前記液状体との接触履歴を有さないときの正浸透性能値（F_0／R_0）と比較して０．９０倍以下である、

態様１又は２に記載の半透膜の再生方法。

《態様１７》前記半透膜が正浸透膜であり、

前記再生方法によって再生した後の前記正浸透膜を挟んで、片方の面に水を配置し、他方の面に３．５質量％の塩化ナトリウム水溶液を配置して正浸透処理を行ったときの、塩逆拡散量（Ｒ、単位：ｇ／（ｍ^2×ｈｒ））と透水量（Ｆ、単位：ｋｇ／（ｍ^2×ｈｒ））との比で表される正浸透性能値（Ｆ／Ｒ）が、前記半透膜が前記液状体との接触履歴を有さないときの正浸透性能値（F_0／R_0）と比較して０．８５倍以上である、

態様１又は２に記載の半透膜の再生方法。

《態様１８》半透膜の再生方法であって、

前記再生方法は、半透膜を介して有機溶媒を含む液状体から有機溶媒を除去する有機溶媒除去工程を含み、

前記有機溶媒除去工程の後、前記半透膜を再生剤と接触させる再生工程を含み、

前記再生剤が、水を含む５０℃以上の液体及び水を含む８０℃以上の気体から選択される、

半透膜の再生方法。

《態様１９》前記半透膜が、支持膜、及び分離機能層を有する、態様１８に記載の半透膜の再生方法。

《態様２０》前記分離機能層がポリアミドを含む、態様１９に記載の半透膜の再生方法。

《態様２１》前記半透膜が正浸透膜である、態様１８又は１９に記載の半透膜の再生方法。

《態様２２》前記再生剤が、１００℃以上１４０℃以下の水蒸気である、態様１８～２１のいずれかに記載の半透膜の再生方法。

発明の効果

[0010] 本発明によると、溶媒に有機溶媒が含まれる原液の膜分離において、運転の継続によって性能が低下した半透膜の再生方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明は下記本実施形態に限定されるものではない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

[0012] 第一の実施形態に係る半透膜の再生方法では、

再生される半透膜は、有機溶媒を含む液状体との接触履歴を有し、

半透膜の再生方法は、半透膜を再生剤と接触させることを含み、かつ、

再生剤は、水を含む５０℃以上の液体及び水を含む８０℃以上の気体から選択される、

方法である。

[0013] 第二の実施形態では、半透膜の再生方法であって、前記再生方法は：

半透膜を介して有機溶媒を含む液状体から有機溶媒を除去する有機溶媒除去工程を含み、

前記有機溶媒除去工程の後、前記半透膜を再生剤と接触させる再生工程を含み、

前記再生剤が、水を含む５０℃以上の液体及び水を含む８０℃以上の気体から選択される半透膜の再生方法が提供される。

[0014] 上記で説明された第一および第二の実施形態に係る半透膜の再生方法は、工程もしくは構成要素について互換してよく、または両実施形態に係る工程

もしくは構成要素を組み合わせてよい。両実施形態において共通する構成要素および工程、ならびに両実施形態にとって好ましい構成要素および工程について以下に説明する。

[0015] 半透膜の再生方法は、半透膜を再生剤と接触させることの前に、半透膜を５０℃未満の水と接触させる洗浄前処理を含んでいてもよい。

[0016] 半透膜の再生方法が適用される半透膜は、例えば、溶媒に有機溶媒が含まれる原液の膜分離において、運転の継続によって性能が低下した半透膜である。このような膜分離では、半透膜が有機溶媒と接触して、相互作用をすることで半透膜の分子構造が「緩む」ことにより、膜性能が低下すると考えられる。例えば、有機溶媒が半透膜の分離機能層中の溶媒和して、分離機能層が膨潤することで膜性能が低下してしまうことが考えられる。

そこで、本実施形態では、有機溶媒と接触して膜性能が低下した半透膜を、水を含む５０℃以上の液体及び水を含む８０℃以上の気体から選択される再生剤と接触させて、半透膜中の有機溶媒が除去されるとともに、半透膜の分子構造が安定化されることにより、半透膜が再生されると考えられる。

ただし、本発明は、特定の理論に拘束されない。

[0017] 《半透膜》

本実施形態に係る再生方法が適用される半透膜は、有機溶媒と接触して分子構造が「緩む」ものであってよい。したがって、半透膜は、少なくとも一部に有機材料から構成される部位を含んでいてよい。

本実施形態における半透膜の少なくとも一部を構成する有機材料としては、例えば、ポリオレフィン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、酢酸セルロース、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリエステル、ポリアミド、セラミック、フッ素系樹脂等が挙げられ、これらから選択される１種又は２種以上であってよい。

[0018] 本実施形態における半透膜は、支持膜、及び分離機能層を有する半透膜であってよい。分離機能層は、水蒸気を当てられる半透膜表面にある限り、支持膜の直上に位置しなくてよく、または支持膜の直上に位置してよい。また

、半透膜は、支持膜及び分離機能層から構成されてよく、支持膜の片側若しくは両側に分離機能層が位置してよく、または支持膜と分離機能層の間に単層又は複数層があってよい。

[0019] 上記支持膜を構成する材料としては、例えば、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリイミン、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾイミダゾール、スルフォン化テトラフルオロエチレン、ポリアミド等が挙げられ、これらから成る群から選択される１種又は２種以上であることが好ましい。

[0020] 分離機能層は、ポリアミドを含むことが好ましく、ポリアミドから成ることがより好ましい。ポリアミドから成る分離機能層は、例えば、支持膜上で、多官能性酸ハライドと多官能性芳香族アミンとの界面重合を行うことにより、または、ポリアミドから成る分離機能層を半透膜表面になるように位置決めすることにより、形成することができる。

[0021] 多官能性芳香族酸ハライドとは、一分子中に２個以上の酸ハライド基を有する芳香族酸ハライド化合物である。具体的には、例えば、トリメシン酸ハライド、トリメリット酸ハライド、イソフタル酸ハライド、テレフタル酸ハライド、ピロメリット酸ハライド、ベンゾフェノンテトラカルボン酸ハライド、ビフェニルジカルボン酸ハライド、ナフタレンジカルボン酸ハライド、ピリジンジカルボン酸ハライド、ベンゼンジスルホン酸ハライド等を挙げることができ、これらを単独で、又はこれらの混合物を用いることができる。これらの芳香族酸ハライド化合物におけるハロゲン化物イオンとしては、例えば、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等を挙げることができる。本実施形態においては、特にトリメシン酸クロリド単独、又はトリメシン酸クロリドとイソフタル酸クロリドとの混合物、若しくはトリメシン酸クロリドとテレフタル酸クロリドとの混合物が好ましく用いられる。

[0022] 多官能性芳香族アミンとは、一分子中に２個以上のアミノ基を有する芳香族アミノ化合物である。具体的には、例えば、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ

－フェニレンジアミン、３，３’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルアミン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノジフェニルアミン、３，５－ジアミノ安息香酸、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、３，４’－ジアミノジフェニルスルホン、１，３，５－トリアミノベンゼン、１，５－ジアミノナフタレン等を挙げることができ、これらを単独で、又はこれらの混合物を用いることができる。本実施形態においては、特に、ｍ－フェニレンジアミン及びｐ－フェニレンジアミンから選ばれる１種以上が好適に用いられる。

多官能性酸ハライド及び多官能性芳香族アミンの界面重合は、定法に従って実施することができる。

[0023] 本実施形態に係る再生方法が適用される半透膜は、有機溶媒を含む液状体と接触する前に、水を含む５０℃以上の液体及び水を含む８０℃以上の気体から選択される処理剤との接触履歴を有するものであってよい。

半透膜が、このような処理剤との接触履歴を有していると、有機溶媒を含む液状体と接触したときに、分子構造が緩み難くなり、本実施形態に係る再生方法を実施する頻度を減少させるとこができる。特に、支持膜、及び支持膜上の分離機能層を有する半透膜の場合、上記処理剤との接触によって、分離機能層の分子構造が堅牢になる利点がある。

半透膜が、上記の処理剤との接触履歴を有していない場合、本実施形態に係る再生方法の適用によって、半透膜の膜性能が初期性能よりも向上する場合がある。

[0024] 本実施形態に係る再生方法が適用される半透膜は、例えば、精密ろ過膜、限外ろ過膜、ナノ濾過膜、逆浸透膜、正浸透膜等であってよく、特に、正浸透膜であってよい。

半透膜の形態は、例えば、中空糸膜状、チューブラー状、及び平膜状の、いずれの構造でも構わない。

本実施形態では、半透膜は、複数の半透膜が適当なハウジング内に収納さ

れて成る、膜モジュールの形態であってもよい。

[0025] 〈有機溶媒を含む液状体〉

本実施形態に係る再生方法が適用される半透膜は、有機溶媒を含む液状体との接触履歴を有するものである。すなわち、本実施形態に係る再生方法が適用される半透膜は、溶媒の少なくとも一部に有機溶媒を含む原液の膜分離に使用された半透膜である。

[0026] 液状体に含まれる有機溶媒は、例えば、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン、エーテル、アルコール、カルボン酸、アルデヒド、ニトリル化合物、アミド化合物、ハロゲン化炭化水素、スルホキシド化合物、エステル化合物等から選択される１種又は２種以上であってよい。

脂肪族炭化水素としては、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ウンデカン、シクロオクタン等が；

芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ビフェニル、ピリジン、ピロール等が；

ケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等が；

エーテルとしては、例えば、ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、アニソール等が；

アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、エチレングリコール、グリセリン等が；

カルボン酸としては、例えば、酢酸、トリフルオロ酢酸等が；

アルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド等が；

ニトリル化合物としては、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル等が；

アミド化合物としては、例えば、ジメチルホルムアミド等が；

ハロゲン化炭化水素としては、例えば、クロロベンゼン、ジクロロメタン、１，１，１－トリクロロエタン等が；

スルホキシド化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド等が；

エステル化合物としては、例えば、酢酸エチル等が；

それぞれ挙げられる。

[0027] 液状体に含まれる有機溶媒は、親水性有機溶媒であってよい。親水性溶媒は、例えば、炭素数１～３のアルコール、及びニトリル化合物から選択される１種又は２種以上であってよく、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、及びアセトニトリルから選択される１種又は２種以上であってよい。

また、液状体は、親水性有機溶媒を含む水溶液であってよい。この場合、液状体における親水性有機溶媒の含有割合は、液状体の全質量に対して、１質量％以上であってよく、５質量％、１０質量％、２０質量％、４０質量％、又は５０質量％以上であってよい。液状体における親水性有機溶媒の含有割合が５質量％以上であると、半透膜の性能が低下し易いため、本実施形態に係る再生方法を適用することの効果を、より大きく享受できる。液状体における親水性有機溶媒の含有割合は、１００質量％未満、９５質量％以下、９０質量％以下、８５質量％以下、又は８０質量％以下であってよい。

[0028] 《性能劣化の程度》

本実施形態に係る再生方法が適用される半透膜は、有機溶媒を含む液状体と接触したことにより、膜性能が低下したものである。

半透膜が正浸透膜である場合、膜性能の低下の程度は、塩逆拡散量（Ｒ、単位：ｇ／（ｍ^2×ｈｒ））と透水量（Ｆ、単位：ｋｇ／（ｍ^2×ｈｒ））との比で表される正浸透性能値（Ｆ／Ｒ）によって見積もることができる。

[0029] 具体的には、正浸透膜（半透膜）を挟んで、片方の面に水を配置し、他方の面に３．５質量％の塩化ナトリウム水溶液を配置して正浸透処理を行ったときの、塩逆拡散量（Ｒ、単位：ｇ／（ｍ^2×ｈｒ））と透水量（Ｆ、単位：ｋｇ／（ｍ^2×ｈｒ））との比で表される正浸透性能値（Ｆ／Ｒ）が、半透膜

が前記液状体との接触履歴を有さないときの正浸透性能値（初期正浸透性能値）（F_0/R_0）と比較して０．９０倍以下である場合に、本発明の利益を有効に享受することができる。この正浸透性能値（Ｆ／Ｒ）が初期正浸透性能値（F_0/R_0）と比較して、０．８０倍以下、０．７０倍以下、０．６０倍以下、０．５０倍以下、０．４０倍以下、０．３０倍以下、又は０．２５倍以下であると、本発明の利益をより有効に享受することができる。

本実施形態に係る再生方法が適用される半透膜は、正浸透性能値（Ｆ／Ｒ）が初期正浸透性能値（F_0/R_0）と比較して、０．１０倍以上又は０．２０倍以上であってよい。

[0030] 《洗浄前処理》

本実施形態に係る再生方法は、有機溶媒を含む液状体と接触したことにより、膜性能が低下した半透膜を、水を含む５０℃以上の液体及び水を含む８０℃以上の気体から選択される少なくとも一種の再生剤と接触させることを含む。好ましくは、膜性能が低下した半透膜を、水を含む５０℃以上の液体又は水を含む８０℃以上の気体から選択される再生剤と接触させる。

しかしながら、本実施形態に係る再生方法では、半透膜を再生剤と接触させることの前に、半透膜を５０℃未満の水と接触させる、洗浄前処理を行ってもよい。

本実施形態に係る再生方法では、洗浄前処理を行うことにより、半透膜から有機溶媒をより容易に除去することが可能となる。

[0031] 洗浄前処理における水の温度は、４５℃以下、４０℃以下、又は３０℃以下であってよく、０℃以上、１０℃以上、又は１５℃以上であってよく、典型的には室温であってよい。

洗浄前処理における半透膜と水との接触は、半透膜を水に浸漬する浸漬法、半透膜の原液側から反対側に水を通過させる順洗法、及び半透膜の、原液側の反対側から原液側に水を通過させる逆洗法の何れであってもよく、これらのうちの２つ以上を順次に行ってもよい。

洗浄前処理の時間は、１０分以上、３０分以上、又は１時間以上であって

よく、２４時間以下、１２時間以下、８時間以下、６時間以下、４時間以下、又は２時間以下であってよい。浸漬法、順洗法、及び逆洗法のうちの２つ以上を行う場合、上記洗浄前処理の時間は、浸漬法、順洗法、及び逆洗法のそれぞれについての時間である。

[0032] また、本実施形態に係る再生方法では、半透膜を再生剤と接触させることの前に、半透膜に乾燥空気を流して乾燥させる処理を行ってもよい。

[0033] 《再生剤》

本実施形態に係る再生方法は、有機溶媒を含む液状体と接触したことにより、膜性能が低下した半透膜を、水を含む５０℃以上の液体及び水を含む８０℃以上の気体から選択される再生剤と接触させることを含む。代替的には、膜性能が低下した半透膜を、水を含む５０℃以上の液体又は水を含む８０℃以上の気体から選択される再生剤と接触させてよい。

[0034] 本発明の再生方法の目的の１つが半透膜から有機溶媒を除去することであるため、再生剤としての水を含む液体は、有機溶媒を含まなくてよい。しかしながら、この水を含む液体は、溶質を含んでいてもよい。溶質としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩素等が挙げられる。

したがって、水を含む液体としては、水、又は上記溶質を含む水溶液であってよい。

ここで、本発明によって膜を再生した後に、再生時に使用した溶質を除去し易いとの観点から、水を含む液体の導電率は５００μＳ／ｃｍ以下であってよく、好ましくは日本薬局方の精製水以上の純度を有する水を用いてよい。

[0035] 再生剤としての水を含む液体の温度は、半透膜中の有機溶媒を除去し、半透膜の分子構造を効果的に安定化するとの観点から、５０℃以上であり、６０℃以上、７０℃以上、８０℃以上、９０℃以上、９５℃以上、又は１００℃以上であってよい。

一方、液体を加熱する際の熱効率を考慮して、液体の温度は、１４０℃以下、１３０℃以下、１２０℃以下、１１０℃以下、又は１００℃以下であっ

てよい。液体の温度は、液体の沸点以下であってよい。なお、液体の沸点は、当該液体に含まれる溶質の量、圧力等によって変化し得る。

[0036] 半透膜と水を含む液体との接触は、半透膜を液体に浸漬する浸漬法、半透膜の原液側から反対側に液体を通過させる順洗法、及び半透膜の、原液側の反対側から原液側に液体を通過させる逆洗法の何れであってもよく、これらのうちの２つ以上を順次に行ってもよい。

半透膜と水を含む液体との接触時間は、３０分以上、４５分以上、１時間以上、又は２時間以上であってよく、２４時間以下、１２時間以下、８時間以下、６時間以下、又は４時間以下であってよい。浸漬法、順洗法、及び逆洗法のうちの２つ以上を行う場合、上記の接触時間は、浸漬法、順洗法、及び逆洗法のそれぞれについての時間である。

[0037] 再生剤としての水を含む気体の種類は、特に限定されないが、扱い易さの観点から、水蒸気であることが好ましい。

再生剤としての水を含む気体の温度は、半透膜中の有機溶媒を除去し、半透膜の分子構造を効果的に安定化するとの観点から、８０℃以上であり、９０℃以上、１００℃以上、１００℃超、１１０℃以上、又は１２０℃以上であってよく、加熱する際の熱効率の観点から、１５０℃以下、１４０℃以下、１３５℃以下、１３０℃以下、又は１２５℃以下であってよい。

再生剤としての水を含む気体は、半透膜の再生効率の観点から、温度が１００℃超の過熱水蒸気であることが好ましい。

[0038] 半透膜と水を含む気体との接触は、密閉容器内に半透膜を入れて、容器内に気体を供給して静置する静置法、半透膜の原液側から反対側に気体を通過させる順洗法、及び半透膜の、原液側の反対側から原液側に気体を通過させる逆洗法の何れであってもよく、これらのうちの２つ以上を順次に行ってもよい。

半透膜と水を含む気体との接触時間は、２分以上、５分以上、１０分以上、２０分以上、３０分以上、又は４５分以上であってよく、１０時間以下、８時間以下、６時間以下、４間以下、又は２時間以下であってよい。静置法

、順洗法、及び逆洗法のうちの２つ以上を行う場合、上記の接触時間は、静置法、順洗法、及び逆洗法のそれぞれについての時間である。

[0039]《本発明の効果（性能回復の程度）》

有機溶媒を含む液状体と接触したことにより、膜性能が低下した半透膜は、本発明の再生方法を適用することにより、膜性能が回復される。

本発明の方法によると、半透膜が正浸透膜である場合、膜性能の回復の程度は、回復後の正浸透性能値（Ｆ／Ｒ）を、半透膜が有機溶媒を含む液状体との接触履歴を有さないときの正浸透性能値（初期正浸透性能値）（F_0／R_0）と比較して、０．８５倍以上とすることができる。

本発明の再生方法によると、再生後の正浸透性能値（Ｆ／Ｒ）を、初期正浸透性能値（F_0／R_0）と比較して、０．９０倍以上、０．９５倍以上、０．９８倍以上、又は０．９９倍以上とすることができ、１．００倍とすることも可能である。

[0040] 更に、上述したように、半透膜が、有機溶媒を含む液状体と接触する前に、水を含む５０℃以上の液体及び水を含む８０℃以上の気体から選択される処理剤との接触履歴を有さないものである場合、本発明の再生方法の適用によって、半透膜の膜性能が初期性能よりも向上する場合がある。この場合、再生後の正浸透性能値（Ｆ／Ｒ）を、初期正浸透性能値（F_0／R_0）と比較して、１．００倍超１．２０倍以下程度に高くすることができる。

実施例

[0041] 以下の実施例及び比較例において、透水量（Ｆ）及び塩逆拡散量（Ｒ）の測定、並びに中空糸状正浸透膜モジュールと有機溶媒を含む液状体との接触は、それぞれ、以下のようにして行った。

[0042]《透水量（Ｆ）及び塩逆拡散量（Ｒ）の測定（性能評価）》

以下の実施例及び比較例では、上記の方法によって製造された中空糸状正浸透膜モジュール、後述の方法によって有機溶媒を含む液状体と接触させた後のモジュール、及び各実施例又は比較例の方法によって再生処理を行った後のモジュールについて、それぞれ、透水量（Ｆ）及び塩逆拡散量（Ｒ）を

測定した。

透水量（Ｆ）及び塩逆拡散量（Ｒ）は、それぞれ、下記数式（１）及び（２）：

Ｆ＝Ｌ／（Ｍ×Ｈ）　　（１）

｛数式（１）中、Ｌは正浸透膜を透過した水の量（ｋｇ）であり、Ｍは正浸透膜の有効表面積（ｍ２）であり、Ｈは時間（ｈｒ）である。｝

Ｒ＝Ｇ／（Ｍ×Ｈ）　　（２）

｛数式（１）中、Ｇは正浸透膜を透過した塩の量（ｋｇ）であり、Ｍは正浸透膜の有効表面積（m^2）であり、Ｈは時間（ｈｒ）である。｝

によって算出した。

[0043] そして、塩逆拡散量（Ｒ）と透水量（Ｆ）との比で表される正浸透性能値（Ｆ／Ｒ）を算出して、正浸透性能の指標とした。

正浸透性能値（Ｆ／Ｒ）が大きいほど、正浸透性能に優れる正浸透膜モジュールであると表ができる。

以下の実施例及び比較例では、有機溶媒との接触によって正浸透性能値（Ｆ／Ｒ）が低下したモジュールが、再生処理によって初期の正浸透性能値（Ｆ／Ｒ）にどれだけ近づくかを調べた。

[0044] モジュールの透水量（Ｆ）及び塩逆拡散量（Ｒ）の測定は、以下の条件で行った。

原液としては精製水を、誘導溶液としては濃度３．５質量％の塩化ナトリウム水溶液を、それぞれ用いた。

正浸透膜モジュールの中空糸の内側（分離機能層側）の空間に原液を、外側の空間に誘導溶液を、両液の流通方向が並行流となるように、それぞれ循環的に流通させ、誘導溶液側を加圧側として圧力２０ｋＰａＧに加圧して、２０分間の正浸透処理を行った。このとき、誘導溶液中の塩化ナトリウム濃度を追跡して、適宜に塩化ナトリウムの飽和水溶液を滴下して、誘導溶液中の塩化ナトリウム濃度を一定に維持した。

原液及び誘導溶液の温度はともに２５℃とし、原液及び誘導溶液の中空糸

膜表面における線速はともに３．０ｃｍ／秒とした。

[0045]《中空糸状正浸透膜モジュールと有機溶媒を含む液状体との接触》

有機溶媒を含む液状体としては、以下のいずれかを用いた：

１５質量％アセトニトリル水溶液（ＭｅＣＮ１５％）

５０質量％アセトニトリル水溶液（ＭｅＣＮ５０％）

エタノール（ＥｔＯＨ）

トルエン（Ｔｏｌｕｅｎｅ）

酢酸エチル（Ｅｔｈｙｌ　Ａｃｅｔａｔｅ）

上記において、アセトニトリルとしては富士フィルム和光純薬（株）製の純度９９．５％品を、エタノールとしては富士フィルム和光純薬（株）製の純度９９．５％品を、トルエンとしては富士フィルム和光純薬（株）製の９９.５％品を、酢酸エチルとしては富士フィルム和光純薬（株）製の９９.５％品を、それぞれ用いた。水溶液の溶媒（水）としては、精製水を用いた。

[0046] 正浸透膜モジュール内の中空糸の内側空間及び外側空間双方を、有機溶媒を含む液状体で満たし、２５℃において１６８時間静置して、接触処理を行った。

次いで、モジュールの軸方向がほぼ垂直になるようにモジュールを保持し、モジュール下部の液体出入口から自然落下で有機溶媒を含む液状体を抜いた後、正浸透膜モジュール内の中空糸の内側空間及び外側空間双方に水を流通させて正浸透膜を水洗した。

水洗後のモジュールを、透水量（Ｆ）及び塩逆拡散量Ｒの測定に供した。

[0047]《実施例１》

実施例１における中空糸状正浸透膜モジュールに収納された正浸透膜は、中空糸状多孔質支持膜としてポリスルホン（ＰＳｆ）製の中空糸膜を用い、該中空糸膜の内側表面上にポリアミド製の分離機能層を有する正浸透膜であった。

実施例１の中空糸状正浸透膜モジュールは、以下のようにして製造した。

[0048]〈中空糸状多孔質支持膜の製造〉

紡糸原液として、ポリスルホン（Ｓｏｌｖａｙ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　ｐｏｌｙｍｅｒｓ製、Ｕｄｅｌ－Ｐ３５００）１９質量%、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（富士フィルム和光純薬（株）製）６１質量%、及びテトラエチレングリコール（東京化成（株）製）２０質量%から成る均一なポリマー溶液（紡糸原液）を調製した。二重紡口を装備した湿式中空糸紡糸機に上記紡糸原液を充填した。二重紡口の外側紡口から紡糸原液を、内側紡口から内部凝固液（水）をそれぞれ吐出させ、外部凝固液として水を満たした凝固浴中に導いて凝固させて、中空糸糸状多孔質支持膜を得た。

得られた中空糸糸状多孔質支持膜の外径は１．００ｍｍ、内径は０．６０ｍｍ、膜厚は０．２０ｍｍであった。

[0049] 〈支持膜モジュールの製造〉

長さ１２０ｍｍに切断した上記中空糸糸状多孔質支持膜１３０本を、直径２０ｍｍの合成樹脂製の円筒型ハウジング内に収納し、中空糸の中空部を閉塞させないように、両端部を接着剤で固定することにより、有効長８０ｍｍ、有効膜内表面積０．０２ｍ^{2}の支持膜モジュールを製造した。

この支持膜モジュールの内部の空間は、中空糸の膜壁によって２分割されており、膜壁を介して液体が行き来できる他は、２つの空間は流体的に遮断されていた。また、ハウジングは、中空糸の内側の空間に連通する液体出入口（液体入口及び液体出口）と、中空糸の外側の空間に連通する液体出入口（液体入口及び液体出口）とを有していた。

[0050] 〈中空糸状正浸透膜モジュールの製造（分離機能層の形成）〉

上記で得られた支持膜モジュールの中空糸内側の空間に、ｍ－フェニレンジアミン１．９質量%及びラウリル硫酸ナトリウム０．１５質量%を含む水溶液（第１溶液）を、１３０ｍＬ／分の流速で２０分間通液した。通液完了後、支持膜モジュールの軸方向がほぼ垂直になるように支持膜モジュールを保持し、モジュール下部の液体出入口から自然落下で第１溶液を抜いた。

次いで、中空糸の内側表面が第1溶液で濡れている状態で、支持膜モジュールの中空糸外側の空間を、９０ｋＰａＧに減圧し、この減圧状態を１分間保

持した。その後、中空糸内側の空間にエアーを１分間流通させて、余剰の第１溶液を除去した。

[0051] 続いて、支持膜モジュールの中空糸内側の空間に、トリメシン酸クロリド（ＴＭＣ）０．２０質量％を含有するｎ－ヘキサン溶液（第２溶液）を、４０ｍＬ／分の流量で２分間通液して、界面重合を実施して、中空糸の内側表面上にポリアミド層を形成した。

次いで、中空糸内側の空間に窒素を１分間流通させて余剰の第２溶液を除去した後、中空糸内側の空間に７０℃の水を２０分間流通させて、中空糸の内側表面を洗浄した。

[0052] 更に、２つの液体出入口を開放した状態で、モジュールをオートクレーブ（（株）トミー精工製、ＳＸ－５００）中に入れた。このオートクレーブ内に、１２１℃の過熱水蒸気を２０分間流通させて、ポリアミド層のキュアリングを行った。

続いて、モジュールの中空糸内側の空間に、水を３０分間流通させて、湿熱処理後のポリアミド層の表面を洗浄した。

以上の操作により、ハウジング中の中空糸糸状多孔質支持膜の内側表面上に、湿熱処理したポリアミドから成る分離機能層を形成することにより、中空糸状正浸透膜モジュールを製造した。

[0053] 〈中空糸状正浸透膜モジュールの評価〉

先ず、未使用の中空糸状正浸透膜モジュールについて、上述の方法によって透水量（Ｆ）及び塩逆拡散量（Ｒ）を測定し、正浸透性能値（Ｆ／Ｒ）（初期Ｆ／Ｒを算出した。

次に、有機溶媒を含む液状体として１５質量％アセトニトリル水溶液（ＭｅＣＮ１５％）を用い、上述の方法により、初期Ｆ／Ｒ測定後の中空糸状正浸透膜モジュールと、有機溶媒を含む液状体との接触を行った後に、透水量（Ｆ）及び塩逆拡散量（Ｒ）を測定し、正浸透性能値（Ｆ／Ｒ）（有機溶媒接触後Ｆ／Ｒ）を算出した。

[0054] 更に、有機溶媒を含む液状体との接触後のモジュールについて、以下の方

法により、再生剤として過熱水蒸気を用いる再生処理を行った。

有機溶媒を含む液状体と接触させた後のモジュールを、２つの液体出入口を開放した状態でオートクレーブ（（株）トミー精工製、ＳＸ－５００）中に入れた。このオートクレーブ内に、１２１℃の過熱水蒸気を１時間流通させて再生処理を行った。その後、モジュールの中空糸内側及び外側双方の空間に、それぞれ、２５℃の水を３０分間流通させて、再生処理後の中空糸の両表面を洗浄して、再生処理を完了した。

再生処理後のモジュールについて、上述の方法によって透水量（Ｆ）及び塩逆拡散量（Ｒ）を測定し、正浸透性能値（Ｆ／Ｒ）（再生処理後Ｆ／Ｒ）を算出した。

そして、初期Ｆ／Ｒ値に対する再生処理後Ｆ／Ｒの割合を百分率で表した値を、「性能回復率」として評価した。

評価結果を表１に示す。

[0055]《実施例２》

有機溶媒を含む液状体としてＭｅＣＮ５０％を使用した他は、実施例１と同様に評価を行った。

評価結果を表１に示す。

[0056]《実施例３》

実施例３における中空糸状正浸透膜モジュールに収納された正浸透膜は、中空糸状多孔質支持膜としてポリケトン（ＰＫ）製の中空糸膜を用い、該中空糸膜の内側表面上にポリアミド製の分離機能層を有する正浸透膜であった。

実施例３では、ポリケトン（ＰＫ）製の中空糸状多孔質支持膜及び支持膜モジュールを、それぞれ、以下のようにして製造した他は、実施例と同様にして中空糸状正浸透膜モジュールを製造した。

[0057]〈中空糸状多孔質支持膜の製造〉

エチレンと一酸化炭素とが完全交互共重合したポリケトン（極限粘度３．０ｄＬ／ｇ）を、ポリマー濃度１７質量％にて、濃度６３質量％のレゾルシ

ン水溶液に添加し、８０℃において２時間撹拌することにより、ポリマーの溶解及び脱泡を行って、透明均一なポリマー溶液（紡糸原液）を調製した。二重紡口を装備した湿式中空糸紡糸機に、上記紡糸原液を５０℃において充填した。二重紡口の外側紡口から紡糸原液を、内側紡口から内部凝固液（水）をそれぞれ吐出させ、外部凝固液として濃度４０質量％のメタノール水溶液を満たした凝固浴中に導いて凝固させて、中空糸糸状多孔質支持膜を得た。

得られた中空糸糸状多孔質支持膜の外径は０．６０ｍｍ、内径は０．３５ｍｍ、膜厚は０．１２５ｍｍであった。

[0058] 〈支持膜モジュールの製造〉

長さ１２０ｍｍに切断した上記中空糸糸状多孔質支持膜８０本を、直径２０ｍｍの合成樹脂製の円筒型ハウジング内に収納し、中空糸の中空部を閉塞させないように、両端部を接着剤で固定することにより、有効長８０ｍｍ、有効膜内表面積０．００７ｍ^{2}の支持膜モジュールを製造した。

[0059] 〈中空糸状正浸透膜モジュールの評価〉

有機溶媒を含む液状体としてＭｅＣＮ５０％を使用した他は、実施例１と同様に評価を行った。

評価結果を表１に示す。

[0060] 《実施例４》

実施例４における中空糸状正浸透膜モジュールに収納された正浸透膜は、中空糸状多孔質支持膜としてポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）製の中空糸膜を用い、該中空糸膜の内側表面上にポリアミド製の分離機能層を有する正浸透膜である。

実施例４では、ポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）製の中空糸状多孔質支持膜及び支持膜モジュールを、それぞれ以下のようにして製造した他は、実施例と同様にして中空糸状正浸透膜モジュールを製造した。

[0061] 〈中空糸状多孔質支持膜の製造〉

ポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）としては、ＢＡＳＦ社製の商品名「ＵＩ

ｔｒａｓｏｎ　Ｅ　２０２０　Ｐ」５５質量部と、末端がヒドロキシル化されたポリエーテルスルホン（ＢＡＳＦ社製、商品名「Ｕｌｔｒａｓｏｎ　Ｅ　２０２０　Ｐ　ＳＲ」）４５質量部とを混合して用いた。これらのポリマー混合物を、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（富士フィルム和光純薬（株）製）に溶解し、ポリマー濃度１８．５質量％のポリマー溶液（紡糸原液）を調製した。二重紡口を装備した湿式中空糸紡糸機に、上記紡糸原液を充填した。二重紡口の外側紡口から紡糸原液を、内側紡口から内部凝固液（水）をそれぞれ吐出させ、外部凝固液として水を満たした凝固浴中に導いて凝固させて、中空糸糸状多孔質支持膜を得た。

得られた中空糸糸状多孔質支持膜の外径は１．０ｍｍ、内径は０．７０ｍｍ、膜厚は０．１５ｍｍであった。

[0062] 〈支持膜モジュールの製造〉

長さ１２０ｍｍに切断した上記中空糸糸状多孔質支持膜１１５本を、直径２０ｍｍの合成樹脂製の円筒型ハウジング内に収納し、中空糸の中空部を閉塞させないように、両端部を接着剤で固定することにより、有効長８０ｍｍ、有効膜内表面積０．０２ｍ^{2}の支持膜モジュールを製造した。

[0063] 〈中空糸状正浸透膜モジュールの評価〉

有機溶媒を含む液状体としてＭｅＣＮ５０％を使用した他は、実施例１と同様に評価を行った。

評価結果を表１に示す。

[0064] 《実施例５》

有機溶媒を含む液状体としてＥｔＯＨを使用した他は、実施例１と同様に評価を行った。

評価結果を表１に示す。

[0065] 《実施例６》

過熱水蒸気による再生処理に代えて、以下の方法により、再生剤として熱水を用いる再生処理を行った他は、実施例１と同様に評価を行った。

評価結果を表１に示す。

熱水による再生処理の手順は、以下のとおりである。

有機溶媒を含む液状体と接触させた後のモジュールの、中空糸内側の空間に、温度８５℃の熱水を１００ｍＬ／分の流量で０．５時間流通させて再生処理を行った。その後、モジュールの中空糸内側の空間に、８５℃の水を３０分間流通させて、再生処理後の中空糸の内表面を洗浄して、再生処理を完了した。

[0066]《実施例７及び８》

有機溶媒を含む液状体の種類、並びに熱水の温度及び流通時間を、それぞれ、表１に記載のとおりとした他は、実施例６と同様に評価を行った。

評価結果を表１に示す。

[0067]《比較例１》

熱水に代えて２５℃の水を使用し、流通時間を２４時間として再生処理を行った他は、実施例６と同様に評価を行った。

評価結果を表１に示す。

[0068]《実施例９》

有機溶媒を含む液状体としてＴｏｌｕｅｎｅを使用して接触させた後のモジュールに、乾燥空気を流して乾燥させた他は、実施例３と同様に評価を行った。

評価結果を表２に示す。

[0069]《実施例１０》

有機溶媒を含む液状体としてＥｔｈｙｌ　Ａｃｅｔａｔｅを使用して接触させた後のモジュールに、乾燥空気を流して乾燥させた他は、実施例９と同様に評価を行った。

評価結果を表２に示す。

[0070]《実施例１１》

液状体としてＥｔＯＨを接触させた後のモジュールに、乾燥空気を流して乾燥させた他は、実施例５と同様に評価を行った。

評価結果を表２に示す。

[0071] [表1]

表1.

	中空糸状多孔質支持膜の材質	有機溶媒を含む液状体	再生処理			正浸透性能値(F/R)			
			再生剤	処理温度	処理時間	初期	有機溶媒接触後	再生処理後	性能回復率
実施例1	PSf	MeCN15%	過熱水蒸気	121℃	1h	50.0	40.0	50.0	100%
実施例2	PSf	MeCN50%	過熱水蒸気	121℃	1h	47.6	16.7	47.6	100%
実施例3	PK	MeCN50%	過熱水蒸気	121℃	1h	44.0	17.9	44.0	100%
実施例4	PES	MeCN50%	過熱水蒸気	121℃	1h	43.5	12.5	41.7	96%
実施例5	PSf	EtOH	過熱水蒸気	121℃	1h	50.0	12.3	47.6	95%
実施例6	PSf	MeCN15%	熱水	85℃	1h	47.6	34.5	43.5	91%
実施例7	PSf	MeCN50%	熱水	50℃	1h	50.0	20.8	31.3	63%
実施例8	PSf	MeCN50%	熱水	70℃	1h	47.6	16.7	34.5	72%
比較例1	PSf	MeCN50%	水	25℃	24h	47.6	17.2	17.2	36%

[0072] [表2]

表2.

	中空糸状多孔質支持膜の材質	有機溶媒を含む液状体	再生処理			正浸透性能値（F／R）			
			再生剤	処理温度（℃）	処理時間	初期	有機溶媒接触後	再生処理後	性能回復率
実施例9	PK	Toluene	加熱水蒸気	121	1h	50.0	25.0	47.6	95%
実施例10	PK	Ethyl Acetate	加熱水蒸気	121	1h	50.0	16.7	50.0	100%
実施例11	PSf	EtOH	加熱水蒸気	121	1h	50.0	12.0	47.6	95%

請求の範囲

[請求項1] 半透膜の再生方法であって、

前記半透膜は、有機溶媒を含む液状体との接触履歴を有し、

前記再生方法は、前記半透膜を再生剤と接触させることを含み、かつ、

前記再生剤が、水を含む５０℃以上の液体及び水を含む８０℃以上の気体から選択される、半透膜の再生方法。

[請求項2] 前記半透膜が、支持膜、及び分離機能層を有する、請求項１に記載の半透膜の再生方法。

[請求項3] 前記分離機能層がポリアミドを含む、請求項２に記載の半透膜の再生方法。

[請求項4] 前記半透膜が正浸透膜である、請求項１又は２に記載の半透膜の再生方法。

[請求項5] 前記再生剤が、１００℃以上１４０℃以下の水蒸気である、請求項１又は２に記載の半透膜の再生方法。

[請求項6] 前記再生剤が、１００℃以上１４０℃以下の水蒸気である、請求項４に記載の半透膜の再生方法。

[請求項7] 前記再生剤が、７０℃以上１００℃以下の水である、請求項１又は２に記載の半透膜の再生方法。

[請求項8] 前記再生剤が、７０℃以上１００℃以下の水である、請求項４に記載の半透膜の再生方法。

[請求項9] 前記半透膜と再生剤との接触時間が、２分以上１０時間以下である、請求項１に記載の半透膜の再生方法。

[請求項10] 前記半透膜と再生剤との接触時間が、２分以上１０時間以下である、請求項５に記載の半透膜の再生方法。

[請求項11] 前記半透膜と再生剤との接触時間が、２分以上１０時間以下である、請求項６に記載の半透膜の再生方法。

[請求項12] 前記液状体に含まれる前記有機溶媒が親水性有機溶媒である、請求

項１又は２に記載の半透膜の再生方法。

[請求項13] 前記液状体が、前記親水性有機溶媒を含む水溶液であり、前記液状体中の前記親水性有機溶媒の濃度が、前記液状体の全質量を基準として、２０質量％以上である、請求項１２に記載の半透膜の再生方法。

[請求項14] 前記再生方法が、前記半透膜を再生剤と接触させることの前に、前記半透膜を５０℃未満の水と接触させることを含む、請求項１又は２に記載の半透膜の再生方法。

[請求項15] 前記半透膜が、前記液状体と接触する前に、水を含む５０℃以上の液体及び水を含む８０℃以上の気体から選択される処理剤との接触履歴を有する、請求項１又は２に記載の半透膜の再生方法。

[請求項16] 前記半透膜が正浸透膜であり、

前記正浸透膜を挟んで、片方の面に水を配置し、他方の面に３．５質量％の塩化ナトリウム水溶液を配置して正浸透処理を行ったときの、塩逆拡散量（Ｒ、単位：ｇ／（m^2×ｈｒ））と透水量（Ｆ、単位：ｋｇ／（m^2×ｈｒ））との比で表される正浸透性能値（Ｆ／Ｒ）が、前記半透膜が前記液状体との接触履歴を有さないときの正浸透性能値（F_0／R_0）と比較して０．９０倍以下である、

請求項１又は２に記載の半透膜の再生方法。

[請求項17] 前記半透膜が正浸透膜であり、

前記再生方法によって再生した後の前記正浸透膜を挟んで、片方の面に水を配置し、他方の面に３．５質量％の塩化ナトリウム水溶液を配置して正浸透処理を行ったときの、塩逆拡散量（Ｒ、単位：ｇ／（m^2×ｈｒ））と透水量（Ｆ、単位：ｋｇ／（m^2×ｈｒ））との比で表される正浸透性能値（Ｆ／Ｒ）が、前記半透膜が前記液状体との接触履歴を有さないときの正浸透性能値（F_0／R_0）と比較して０．８５倍以上である、

請求項１又は２に記載の半透膜の再生方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/043587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 65/00(2006.01)i; ***B01D 69/02***(2006.01)i; ***B01D 69/10***(2006.01)i; ***B01D 69/12***(2006.01)i; ***B01D 71/56***(2006.01)i
FI: B01D65/00; B01D69/02; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/56

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)

B01D65/00; B01D69/02; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/56

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/147534 A1 (NGK INSULATORS LTD.) 01 November 2012 (2012-11-01) claims, paragraphs [0015]-[0022], [0025]-[0030], [0036]-[0042], [0047], [0051]-[0064]	1-2, 5, 7, 9-10, 12-15
Y		2-8, 10-11, 13-15
A		16-17
X	JP 2016-27938 A (NGK INSULATORS LTD.) 25 February 2016 (2016-02-25) claims, paragraphs [0010], [0013]-[0018], [0022]-[0023], [0026], [0031]-[0036], [0047]-[0057]	1-2, 7, 9, 12-13, 15
Y		2-8, 10-11, 13-15
A		16-17
X	JP 2015-29951 A (AQUA KAGAKU KK) 16 February 2015 (2015-02-16) claims, paragraphs [0001]-[0004], [0012], [0018]-[0024], [0027], [0030]-[0043]	1, 7, 9, 12, 15
Y		2-4, 7-8, 13-15
A		16-17

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 January 2024	**06 February 2024**

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-165818 A (ASAHI CHEM IND CO LTD) 17 July 1991 (1991-07-17) claims, p. 1, lower right column, line 13 to p. 12, upper left column, line 15	1, 5, 7, 9-10, 15
Y		2, 4-8, 10-11, 14-15
A		16-17
X	JP 2016-87545 A (KURITA WATER IND LTD) 23 May 2016 (2016-05-23) claims, paragraphs [0002], [0004]-[0007], [0010]-[0019], [0022]-[0045]	1, 7, 9, 14-15
Y		2, 4, 7-8, 14-15
A		16-17
Y	JP 2021-146297 A (ASAHI KASEI CORP) 27 September 2021 (2021-09-27) claims, paragraphs [0006], [0012]-[0013], [0019], [0063], [0068], [0076], [0083], [0093]	3-4, 6, 8, 11
A		16-17
A	WO 2020/241860 A1 (ASAHI KASEI CORP) 03 December 2020 (2020-12-03) claims	16-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/043587

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2012/147534 A1	01 November 2012	US 2014/0048482 A1 claims, paragraphs [0021]-[0029], [0032]-[0037], [0043]-[0049], [0054], [0058]-[0072] EP 2703065 A1 CN 103501879 A	
JP 2016-27938 A	25 February 2016	(Family: none)	
JP 2015-29951 A	16 February 2015	(Family: none)	
JP 3-165818 A	17 July 1991	(Family: none)	
JP 2016-87545 A	23 May 2016	(Family: none)	
JP 2021-146297 A	27 September 2021	WO 2021/187438 A1	
WO 2020/241860 A1	03 December 2020	US 2022/0226778 A1 claims EP 3978102 A1 CN 113905807 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/043587

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B01D 65/00(2006.01)i; B01D 69/02(2006.01)i; B01D 69/10(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i; B01D 71/56(2006.01)i
FI: B01D65/00; B01D69/02; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/56

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））

B01D65/00; B01D69/02; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

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

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2012/147534 A1 (日本碍子株式会社) 01.11.2012 (2012-11-01) 請求の範囲、段落００１５－００２２、００２５－００３０、００３６－００４２、００４７、００５１－００６４	1-2,5,7,9-10,12-15
Y		2-8,10-11,13-15
A		16-17
X	JP 2016-27938 A (日本碍子株式会社) 25.02.2016 (2016-02-25) 特許請求の範囲、段落００１０、００１３－００１８、００２２－００２３、００２６、００３１－００３６、００４７－００５７	1-2,7,9,12-13,15
Y		2-8,10-11,13-15
A		16-17

☑ 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、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
22.01.2024	06.02.2024

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

権限のある職員（特許庁審査官）
高橋　成典 4D 5806
電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2015-29951 A (アクア化学株式会社) 16.02.2015 (2015-02-16) 特許請求の範囲、段落０００１－０００４、００１２、００１８－００２４、００２７、００３０－００４３	1,7,9,12,15
Y		2-4,7-8,13-15
A		16-17
X	JP 3-165818 A (旭化成工業株式会社) 17.07.1991 (1991-07-17) 特許請求の範囲、第１頁右下欄１３行目－第１２頁左上欄１５行目	1,5,7,9-10,15
Y		2,4-8,10-11,14-15
A		16-17
X	JP 2016-87545 A (栗田工業株式会社) 23.05.2016 (2016-05-23) 特許請求の範囲、段落０００２、０００４－０００７、００１０－００１９、００２２－００４５	1,7,9,14-15
Y		2,4,7-8,14-15
A		16-17
Y	JP 2021-146297 A (旭化成株式会社) 27.09.2021 (2021-09-27) 特許請求の範囲、段落０００６、００１２－００１３、００１９、００６３、００６８、００７６、００８３、００９３	3-4,6,8,11
A		16-17
A	WO 2020/241860 A1 (旭化成株式会社) 03.12.2020 (2020-12-03) 請求の範囲	16-17

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/JP2023/043587

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2012/147534 A1	01.11.2012	US 2014/0048482 A1 請求の範囲、段落００２１－００２９、００３２－００３７、００４３－００４９、００５４、００５８－００７２ EP 2703065 A1 CN 103501879 A	
JP 2016-27938 A	25.02.2016	（ファミリーなし）	
JP 2015-29951 A	16.02.2015	（ファミリーなし）	
JP 3-165818 A	17.07.1991	（ファミリーなし）	
JP 2016-87545 A	23.05.2016	（ファミリーなし）	
JP 2021-146297 A	27.09.2021	WO 2021/187438 A1	
WO 2020/241860 A1	03.12.2020	US 2022/0226778 A1 請求の範囲 EP 3978102 A1 CN 113905807 A	