

(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  
2016年2月11日(11.02.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/021731 A1

- (51) 国際特許分類:  
B01D 69/10 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)  
B01D 69/02 (2006.01) B01D 71/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/072587
- (22) 国際出願日: 2015年8月7日(07.08.2015)
- (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 2014-162142 2014年8月8日(08.08.2014) JP  
特願 2014-175395 2014年8月29日(29.08.2014) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)  
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岡部 淳(OKABE Jun); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 木村 将弘(KIMURA Masahiro); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 中▲辻▼ 宏治(NAKATSUJI Koji); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 浜田 剛志(HAMADA Tsuyoshi); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 宮本 竜馬(MIYAMOTO Ryoma); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所, 外(EIKOH PATENT FIRM, P.C. et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2016/021731 A1

(54) Title: SOLVENT-RESISTANT SEPARATION MEMBRANE

(54) 発明の名称: 耐溶剤性分離膜

(57) Abstract: The present invention provides a separation membrane that can be used at high temperature and high pressure. This solvent-resistant separation membrane is characterized by having an average surface pore size of 0.005 to 1  $\mu\text{m}$ , and including an area in which the degree of cyclization ( $I_{1600}/I_{2240}$ ), as measured by attenuated total reflection, is 0.5 to 50.

(57) 要約: 本発明は、高温および高圧下で使用可能な分離膜を提供する。本発明の耐溶剤性分離膜は、分離膜表面の平均孔径が0.005~1  $\mu\text{m}$ であり、全反射赤外吸収スペクトル法で測定される環化度 ( $I_{1600}/I_{2240}$ ) が0.5~50である部分を含むことを特徴とする。

## 明 細 書

**発明の名称：耐溶剤性分離膜**

### 技術分野

[0001] 本発明は、液状混合物の選択的分離に有用な耐溶剤性分離膜に関する。本発明によって得られる分離膜は、有機溶剤を含む液状混合物の選択分離に好適に用いることができる。

### 背景技術

[0002] 分離膜技術は、飲料水製造、浄水処理、排水処理等の水処理分野、食品工業分野等様々な方面で利用されている。例えば、飲料水製造、浄水処理、排水処理等の水処理分野においては、分離膜が、従来の砂濾過、凝集沈殿過程の代替として水中の不純物を除去するために用いられてきている。排水処理分野では活性汚泥と呼ばれる微生物集合体から、フロック化した汚泥分と水分とを分離するために分離膜を用いる活性汚泥膜ろ過処理プロセスが広く用いられている。また、食品工業分野においては、発酵に用いた酵母の分離除去や処理原液の濃縮を目的として、分離膜が用いられている。

[0003] 近年の化学工業をはじめ各分野での技術の進歩は著しく、分離膜に対して、高温、高圧に耐え、さらに有機溶剤や酸、アルカリを含む液状混合物の分離も求められる等、より一層の耐食性向上が要求されている。

[0004] 従来、上述の液状混合物に対応する分離膜としては、高温下での比強度が高い金属焼結フィルターまたはセラミックフィルター、炭素繊維をベースとした材料等が一般的に用いられてきた。

[0005] しかしながら、金属焼結フィルターの場合、構成金属が溶出する恐れがあり、耐酸性が不十分の場合がある。また、セラミックフィルターの場合、耐酸性は十分であるが、粒子が溶出する恐れがあり、特にSiは堆積して、フィルターおよび配管等を閉塞する場合がある。さらに、セラミックフィルターは取り扱いが難しく、モジュール化が困難であるため濾過効率が低いという課題があった。

[0006] 一方、特許文献1に記載されている複合分離フィルターは、炭素繊維を基材として有することで、高温に耐え、さらに耐食性も良好である等の優れた特徴を有している。また、特許文献2、特許文献3には中空状炭素膜が開示されている。特許文献4および特許文献5には平膜状炭素膜が開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0007] 特許文献1：日本国特開昭57-166354号公報  
特許文献2：日本国特公昭51-5090号公報  
特許文献3：日本国特公平5-00088号公報  
特許文献4：日本国特表2010-510870号公報  
特許文献5：日本国特開2013-177273号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0008] このように、分離膜には高温および高圧下での使用を目的とした更なる性能の向上が求められている。特許文献1の複合分離フィルターは、濾紙の代替材料として用いられるものであって固体と液体を分離する程度の分離性能しか持たない。
- [0009] 特許文献2および特許文献3の中空状炭素膜は、構造の内部に空孔が存在することから、炭素繊維が本来有する強度、耐圧性能および形態安定性が不足する恐れがある。
- [0010] 特許文献4および特許文献5の炭素膜は、支持体がアルミナ等の無機材料であるため、剛性は高いものの靱性が低い。よって、スパイラル型分離膜エレメントのように大きな面積の膜を小さい体積内に収容できるモジュールに加工するのが困難である。つまり、結果として、これらの炭素膜を備えるモジュールは、単位体積あたりの膜面積が小さいので、流体透過量が小さいという課題がある。

[0011] そこで、本発明の目的は、有機溶剤を含む液状混合物の選択分離に好適な耐溶剤性分離膜を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0012] 上記課題を解決するために、本発明の分離膜は、多孔質層を備える耐溶剤性分離膜であって、前記多孔質層の少なくとも一方の面の平均孔径が0.005～1 $\mu$ mであり、前記多孔質層が、全反射赤外吸収スペクトル法で測定される環化度 ( $I_{1600}/I_{2240}$ ) が0.5～50である部分を含むことを特徴とする。

### 発明の効果

[0013] 本発明によって、高温、高圧に耐え、さらには有機溶媒に対しても適用可能な耐溶剤性に優れた分離膜を得ることができる。

### 発明を実施するための形態

[0014] (1) 耐溶剤性分離膜

以下に説明する耐溶剤性分離膜（以下、単に「分離膜」と称することがある。）は、少なくとも多孔質層を備えればよい。つまり、分離膜は、多孔質層のみで構成されていてもよいし、他の構成要素を有してもよい。他の構成要素としては、基材および分離機能層が挙げられる。分離膜は、基材および分離機能層以外の他の層を含んでいてもよい。

分離膜の形態は平膜、管状膜、中空糸膜等のいずれでもよい。

[0015] (2) 多孔質層

多孔質層は、膜の厚み方向の断面における平均孔径（直径）が10nm以上である、三次元網目構造からなる層であることが好ましい。

[0016] 多孔質層の2つの表面のうち、少なくとも一方の表面における平均孔径は、0.005～1 $\mu$ mである。また、この表面の平均孔径は、好ましくは0.05 $\mu$ m以上、より好ましくは0.07 $\mu$ m以上、さらに好ましくは0.08 $\mu$ m以上である。また、平均孔径は、好ましくは0.5 $\mu$ m以下、より好ましくは0.3 $\mu$ m以下、さらに好ましくは0.2 $\mu$ m以下、特に好ましくは0.1 $\mu$ m以下である。

- [0017] 多孔質層の少なくとも一方の面の平均孔径が $0.005\ \mu\text{m}$ 以上であることで、十分な溶質透過性能を得ることができる。また、多孔質層の少なくとも一方の面の平均孔径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であることで、溶質中に含まれる固形物等を除去する性能が実現される。このような平均細孔径は、前駆体となるポリマーで3次元網目構造を形成したのちに、後述の耐炎化条件で熱処理することにより得ることができる。また、少なくとも、多孔質層において、水が流入する側の面（後述する基材とは逆側の面）において、平均孔径がこの範囲を満たすことが好ましい。
- [0018] 多孔質層の表面および断面の平均孔径は、走査電子顕微鏡により観察して求めた孔径値を平均することにより求められる。この際の倍率は、得られた膜の微多孔の大きさに応じて適宜選択することができるが、通常30万～100万倍程度が好ましい。
- [0019] 多孔質層は、耐炎化処理されたポリアクリロニトリル系重合体である耐炎化ポリマーを主成分として含むことが好ましい。耐炎化処理されることで、多孔質層は十分な耐溶剤性と共に耐熱性、耐圧性を獲得することができる。
- [0020] なお、本書において「XがYを主成分として含有する」とは、XにおいてYが占める割合が60重量%以上であるか、80重量%以上であるか、90重量%以上であるか、またはXがYのみからなる場合を指す。
- [0021] 多孔質層は、全反射赤外吸収スペクトル法で測定される環化度（ $I_{1600}/I_{2240}$ ）が $0.5\sim 50$ である部分を含む。多孔質層は、環化度が、 $1\sim 20$ である部分を含むことが好ましく、 $3\sim 15$ である部分を含むことがより好ましい。
- [0022] 環化度（ $I_{1600}/I_{2240}$ ）とは、ポリアクリロニトリル系重合体の耐炎化反応の指標として用いられる値である。環化度は下記式（1）で定義されるようにニトリル基に対する吸収ピーク値とナフチリジン環に対応する吸収ピーク値との比であり、大きいほどニトリル基が少なく、環化が進んでいることを示す。
- [0023] 環化度 =  $I_{1600}/I_{2240} \cdots (1)$

$I_{1600}$  :  $1600\text{ cm}^{-1}$ のナフチリジン環に対応する吸収ピーク値

$I_{2240}$  :  $2240\text{ cm}^{-1}$ のニトリル基に対応する吸収ピーク値

[0024] 環化度の測定は、以下のとおり行うことができる。まず、測定する膜を十分に乾燥させる。次に、膜の表面（つまり多孔質層の表面）に赤外線を照射して、反射光を検知することで、スペクトルを得る。より具体的な測定方法については実施例に記載されている。本書に記載の環化度は、具体的には、実施例に記載の方法によって測定される値である。

[0025] 多孔質層が0.5以上の環化度を示す場合、ポリアクリロニトリル系重合体が十分に環化しており、その結果、分離膜は、溶剤に対して高い耐久性を示す。また、50以下の環化度を有することで、分離膜は、適度な靱性を有し、耐炎化時の細孔閉塞を抑制することができる。

[0026] 多孔質層は、多孔質層の厚み方向に環化度の勾配を有することが好ましい。

本書において、「勾配を有する」とは、厚み方向の任意の2点において環化度が異なることを意味する。よって、例えば一部の領域において環化度を有し、他の領域において環化度を有さない場合も、「勾配を有する」状態に含まれる。

[0027] 多孔質層において、環化度は、多孔質層の一方の表面において高く、他方の表面に向かって低くなるような勾配を示すことが好ましい。このような構成により、高い環化度を示す表面およびその近傍では、多孔質層は有機溶媒に対する高い耐久性を示し、その一方で、低い環化度を示す表面およびその近傍では、多孔質層を構成する高分子固有の性質に対して環化が与える影響が少ないという利点を有する。

[0028] 具体的には、低い環化度を示す部分は柔軟性が高い。例えば、多孔質層が基材に支持されている場合に、多孔質層において環化度の低い表面は、基材と高い接着性を有するため好ましく、また環化度の高い表面と比較して柔軟性に優れるので、モジュール化される際に良好な成形性を示す。

[0029] また、環化度は上記多孔質層の両表面（表層とも言い換えられる。厚み方

向における端部である。)で高く、中央部に向かって低くなる勾配を示してもよい。このような構成によると、多孔質層において高い環化度を有する両面が高い環化度を示すことにより高い耐薬品性(寸法安定性)を有し、かつ中央部で低い環化度を有する中央部により十分な成形性(柔軟性)を有する膜を実現することが可能となる。

[0030] 多孔質層の少なくとも一方の表面の環化度は、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.8以上、さらに好ましくは1.0以上、特に好ましくは2.0以上である。また、この表面の環化度は、好ましくは50以下、より好ましくは20以下、さらに好ましくは15以下、さらに好ましくは10以下、特に好ましくは3.0以下である。他方の面の環化度は、これより低くてもよい。特に、0.005~1 $\mu$ mの平均孔径を有する面(表側の面)において、環化度が、0.5~50であることが好ましい。また、この表側の面における環化度が、多孔質層の他の部分における環化度よりも比較的高いことが好ましい。例えば、表側の面における環化度が0.8~3.0であり、逆側の面(裏側の面)における環化度が0.5~2.0であることが好ましい。

[0031] また、多孔質層が、多孔質層の厚み方向における環化度の勾配が緩やかな領域と、多孔質層の厚み方向における環化度の勾配が急な領域と、を有することが好ましい。特に、環化度が高い部分で勾配が緩やかであり、かつ、勾配が急な部分が環化度の高い部分と低い部分との間にあることが好ましい。

[0032] このような構成によると、環化度が高くかつ緩やかな勾配の領域において膜表面側に十分な耐溶剤性を保持させ、更に勾配が急な領域において環化度の高い領域から低い領域までの間を連続的に接続し、層内特定界面への応力集中を防ぐことができるため、所望の耐溶剤性を有しながら信頼性が高くすることができる。

[0033] 環化度の勾配が緩やかである領域とは、環化度の勾配が相対的に小さな値で連続している領域である。また、環化度の勾配が急な領域とは、環化度の勾配が相対的に大きな値で連続している領域である。勾配が緩やかな領域と

急な領域とは、巨視的に区別される。なお、環化度の勾配が緩やかな領域には、環化度の勾配が一定な領域が含まれる。

[0034] 環化度の勾配が緩やかな領域としては、例えば、耐炎化反応が進行し環化度が高い領域、耐炎化が進行せず前駆体となるポリマーから構造変化していない領域等が挙げられる。また、環化度の勾配が急な領域としては、例えば、環化度の高い領域から環化度の低い領域（つまり前駆体本来の性質に近い領域）へ遷移する領域等が挙げられる。

[0035] 多孔質層において、環化度の高い領域と低い領域の環化度比は1.1以上であることが好ましく、1.3以上であることがより好ましく、1.5以上であることがさらに好ましい。環化度が上記範囲内であることにより、耐溶剤性と分離膜の柔軟性を両立させることができる。多孔質層において、一方の表面の環化度が他方の表面の環化度よりも高い場合の、他方の表面の環化度に対する一方の表面の環化度の比も、同様の数値範囲内にあることが好ましい。なお、環化度が、多孔質層の一方の表面において高く、他方の表面に向かって低くなるような勾配を示す場合は、環化度の高い領域と低い領域の環化度比は、具体的には多孔質層の一方の表面の環化度と他方の表面の環化度との比を指す。

[0036] 多孔質層表面における環化度が高い領域の厚みは、通常0.5  $\mu\text{m}$  ~ 8  $\mu\text{m}$  の範囲内、特に1  $\mu\text{m}$  ~ 4  $\mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましい。上記範囲より厚みが小さい場合は、十分な耐溶剤性を得ることができず、また上記範囲より厚みを増大させた場合は分離膜の柔軟性が低下する傾向がある。

[0037] また、環化度の勾配は、多孔質層の厚み方向に沿って、連続的に変化することが好ましい。環化度が連続的に変化する場合、環化度が不連続に変化する場合に比べて、分離膜内部に存在する界面への応力集中が起きにくいので、剥離強度が強くなり、耐熱性および耐圧性（高温条件下での膜評価、あるいは昇圧、降圧の繰り返し運転時の耐圧性）等が向上する。

[0038] 上記「界面」とは、例えば、多孔質層が互いに異なる組成を有する2つ以上の部分を含むときのそれら部分の間の界面、多孔質層が互いに異なる組成

(環化度以外)を有する2つ以上の部分を含むときのそれらの部分の間の界面、基材と多孔質層との間の界面、多孔質層と分離機能層との間の界面等である。

[0039] 環化度の厚み方向の勾配が、本態様のようにになっているか否かの判断は、分離膜表面および膜断面の構造解析をすることにより判断することができる。膜断面の構造解析の方法としては、例えば、GSP(精密斜め切削法)により分離膜を切断して厚み方向の断面が出るようにし、当該断面の全反射赤外吸収スペクトル法によって厚み方向の環化度を測定する方法等を挙げることができる。

[0040] なお、多孔質層の環化度の勾配は、連続的に変化する形態に限定されるものではなく、不連続に変化してもよい。

[0041] 多孔質層において、窒素の元素組成比は14%~20%であることが好ましく、15%~18%であることがより好ましい。さらに具体的には、窒素の元素組成比は、14.5%以上16.0%以下である。窒素の元素組成比が上記範囲にあることで、多孔質層は韌性を維持しつつ、高い耐溶剤性を有することができる。元素組成比を上記範囲内とするには、ポリアクリロニトリル系重合体の共重合成分量を調整するか、または耐炎化処理の温度、時間を調整すればよい。

[0042] 窒素の元素組成比は、以下の方法によって測定できる値であり、多孔質層を構成する炭素、水素、窒素、酸素の原子数の合計に対する窒素原子の比率である。まず、分離膜の分離機能層を切削し除去することで、基材とその上に設けられた多孔質層とを有する多孔性支持体を得る。次に、この多孔質体を十分に乾燥させた後、基材を剥がすことで多孔質層のサンプルを調整する。次に、燃焼法により発生する気体量を測定して得られた各元素の量から窒素の元素組成比を算出する。

[0043] また、ラザフォード後方散乱分光法/水素前方散乱分析法(RBS/HFS)、高周波グロー放電発光分析法(GD-OES)では、分離機能層を除去することなく、分離膜中の多孔質層の元素組成比を直接測定することがで

きる。

[0044] 多孔質層の厚みは、 $10\sim 200\ \mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましく、 $20\sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲内にあることがより好ましい。

多孔質層の厚みは、分離膜の強度に影響を与える。十分な機械的強度および充填密度を得るためには、 $30\sim 300\ \mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましく、 $50\sim 250\ \mu\text{m}$ の範囲内にあることがより好ましい。

[0045] 多孔質層の構成は、単一の層からなる構成に限られるものではなく、複数の層が積層された構成を有してもよい。複数の層が積層された構成を有する場合は、同一組成の層が積層されてもよく、また、異なった組成を有する複数の層が積層されてもよい。

[0046] より具体的には、多孔質層は、支持層および支持層の表面に形成されたスキン層からなることが好ましい。支持層はスキン層の形状を保持し、スキン層は、小さな孔径を有する微多孔を備えることで、所望の分離機能を発揮する。

[0047] スキン層とは、膜の厚み方向の断面において、 $0.005\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \mu\text{m}$ 以下の平均孔径を有する層であり、支持層とは膜の厚み方向の断面において $1\ \mu\text{m}$ よりも大きい平均孔径を有する層である。また、支持層の厚みは、 $10\sim 200\ \mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましく、 $20\sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲内にあることがより好ましい。

[0048] なお、本書において、特に付記しない限り、各層および膜の厚みとは、平均値を意味する。ここで平均値とは相加平均値を表す。すなわち、各層および膜の厚みは、断面観察で厚み方向に直交する方向（膜の面方向）に $20\ \mu\text{m}$ 間隔で測定した20点の厚みの平均値を算出することで求められる。

[0049] 耐溶剤性分離膜は、半径 $30\ \text{mm}$ の円柱に追従させた前後での透水性の変化率Rが、10%未満であることが好ましい。「追従させる」とは、円柱の側面に沿って、円柱を一周するように、膜を巻き付けることである。

透水性は、不可逆的な形状の変化によって変動しうる。不可逆的な形状の変化とは、例えば多孔質層の破損、多孔質層と基材の剥離の他、目視では観

察できない細孔形状の変化を含む。透水性は、円柱に追従することで、増大することもあるれば、減少することもあり得る。例えば、多孔質層が破損すると透水性は増大し、細孔が潰れることで透水性は減少する。具体的には、透水性の変化率Rとは、円柱に追従させる前の透水性をF1、追従させた後の透水性をF2とすると、F1とF2との差の絶対値 $|F2 - F1|$ のF1に対する比（百分率）で表される。つまり、変化率Rは、 $R(\%) = \{|F2 - F1| / F1\} \times 100$ で表される。

[0050] 円柱に追従させる前後での透水性の変化率Rを10%未満に抑えるには、多孔質層と基材との組み合わせを調整するか、多孔質層の環化度を低下させればよい。一方、環化度の低下は多孔質層の耐溶剤性を低下させることから、耐溶剤性と追従性を両立させるためには多孔質層が環化度の高い領域と低い領域を有することが好ましい。窒素の元素組成比を上述の範囲とすることも、靱性を向上させるので、透水性の変化率Rを抑えるのに有効である。

[0051] (3) 分離機能層

分離膜は、多孔質層上に設けられた分離機能層をさらに有してもよい。

分離機能層の表面の平均孔径は、多孔質層の表面の孔径よりも小さい。分離機能層表面の平均孔径は、対象とする有機溶剤の分子サイズや液状混合物の特性により選択決定される。具体的には、分離機能層表面の平均孔径は、1nm以下が好ましい。分離機能層の平均孔径はガス吸着法により測定できる。分離機能層を備えることで、分離膜は、低分子有機溶剤等小さな化合物の選択分離に適する分離膜を実現することができる。

[0052] 分離機能層は、多孔質層と同様に有機溶剤に対する耐性を有することが求められる。有機溶剤に耐性のある分離機能層として、例えばポリアミドを主成分とする分離機能層が挙げられる。

[0053] ポリアミドを主成分とする分離機能層は、多孔性支持層上で多官能アミンと多官能酸ハロゲン化物との界面重縮合により形成することができる。ここで、多官能アミンまたは多官能酸ハロゲン化物の少なくとも一方として、少なくとも1種の3官能以上の化合物が用いられることが好ましい。

- [0054] ここで、多官能アミンとは、一分子中に少なくとも2個の第一級アミノ基および／または第二級アミノ基を有し、そのアミノ基のうち少なくとも1つは第一級アミノ基であるアミンをいう。
- [0055] 例えば、2個のアミノ基がオルト位、メタ位またはパラ位のいずれかの位置関係でベンゼン環に結合したフェニレンジアミン、キシリレンジアミン、1, 3, 5-トリアミノベンゼン、1, 2, 4-トリアミノベンゼン、3, 5-ジアミノ安息香酸、3-アミノベンジルアミン、4-アミノベンジルアミン等の芳香族多官能アミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン等の脂肪族アミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4-アミノピペリジン、4-アミノエチルピペラジン等の脂環式多官能アミン等を挙げることができる。
- [0056] 膜の選択分離性や透過性、耐熱性を考慮すると、多官能アミンとしては、一分子中に2～4個の第一級アミノ基および／または第二級アミノ基を有する芳香族多官能アミンであることが好ましい。このような多官能芳香族アミンとしては、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 3, 5-トリアミノベンゼンが好適に用いられる。中でも、入手の容易性や取り扱いのしやすさから、m-フェニレンジアミン（以下、m-PDAと記す）がより好ましい。
- [0057] 多官能アミンは、単独で用いられても、2種以上の多官能アミンが組み合わされて用いられてもよい。2種以上の多官能アミンが用いられる場合、上述のとおり例示されたアミン同士を組み合わせてもよく、上述のアミンと一分子中に少なくとも2個の第二級アミノ基を有するアミンとを組み合わせてもよい。一分子中に少なくとも2個の第二級アミノ基を有するアミンとして、例えば、ピペラジン、1, 3-ビスピペリジルプロパン等を挙げることができる。
- [0058] 多官能酸ハロゲン化物とは、一分子中に少なくとも2個のハロゲン化カルボニル基を有する酸ハロゲン化物をいう。
- [0059] 例えば、3官能酸ハロゲン化物としては、トリメシン酸クロリド、1, 3

、5-シクロヘキサントリカルボン酸トリクロリド、1, 2, 4-シクロブタントリカルボン酸トリクロリド等を挙げることができる。

[0060] 2官能酸ハロゲン化物としては、ビフェニルジカルボン酸ジクロリド、アゾベンゼンジカルボン酸ジクロリド、テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、ナフタレンジカルボン酸クロリド等の芳香族2官能酸ハロゲン化物、アジポイルクロリド、セバコイルクロリド等の脂肪族2官能酸ハロゲン化物、シクロペンタンジカルボン酸ジクロリド、シクロヘキサンジカルボン酸ジクロリド、テトラヒドロフランジカルボン酸ジクロリド等の脂環式2官能酸ハロゲン化物を挙げることができる。

[0061] 多官能アミンとの反応性を考慮すると、多官能酸ハロゲン化物は多官能酸塩化物であることが好ましい。また、膜の選択分離性、耐熱性を考慮すると、多官能酸ハロゲン化物は、一分子中に2~4個の塩化カルボニル基を有する多官能芳香族酸塩化物であることが好ましい。特に、入手の容易性や取り扱いのしやすさの観点から、トリメシン酸クロリドがより好ましい。これらの多官能酸ハロゲン化物は、単独で用いられても、2種以上を同時に用いられてもよい。

[0062] 分離機能層は、物理的耐久性の観点から多孔質層と強固に接着していることが好ましい。上記観点から、分離機能層は多孔質層と同様に炭素比率の高い材料であることが好ましく、カーボンナノチューブ、グラフェン、酸化グラフェン、ダイヤモンドライクカーボン、アモルファスカーボンから選択される少なくとも1種の炭素材料を含有するか、主成分として含有するか、または炭素材料のみからなることが好ましい。

[0063] 炭素材料は高い耐溶剤性に加え、高温、高圧に対する耐性も高いことから、分離機能層の材料として好適である。このように、上述した多孔質層に、炭素材料を含有する分離機能層を組み合わせることで、多孔質層の耐溶剤性を損なうことなく分離選択性を向上させることができる。

[0064] 炭素材料の炭素の元素組成比は80%以上であることが好ましく、より好ましくは85%以上であり、さらに好ましくは90%以上である。元素組成

とは物質を構成する元素の種類および構成比を示した値であり、炭素の元素組成比とは物質中に含まれる全元素のうち炭素原子が含まれている割合を示す。炭素の元素組成比が80%以上であることで、良好な耐溶剤性、並びに高温および高圧に対する高い耐性を有する分離機能層が実現される。

[0065] なお、炭素材料からなる分離機能層のみで膜を構成しようとすると、強度を持たせるために膜の厚みを厚くする必要があり、透過流速が小さくなり、また、膜が脆いという問題がある。

[0066] 多孔質層の環化度を前記範囲内に制御することで、炭素材料を含有する分離機能層との親和性および柔軟性が高くなり、モジュール化するときおよび運転時における分離機能層の剥がれを抑制できる。

また、分離機能層の厚みは5 nm～1 μmの範囲内にあることが好ましく、10 nm～500 nmの範囲内にあることがより好ましい。

[0067] (4) 基材

分離膜は、基材を備えることが好ましい。分離膜が基材を備えることで、高圧下での使用にも耐えうる十分な耐久性が得られる。分離膜が基材を備える場合、分離膜において、基材、多孔質層、分離機能層が、この順に重なっていることが好ましい。また後述の分離膜の作製は高温での処理工程を伴うが、基材を備えることで、膜収縮を抑制することができる。なお、分離膜が基材を含まない場合にも、延伸等により膜収縮を抑制することで、膜中の流路を確保することができる。

[0068] 分離膜を構成する基材としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、塩化ビニルホモポリマーおよびコポリマー、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル類、ポリビニリデンフルオライド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン類、ポリエーテルスルホン類、ポリエーテルケトン類、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ガラス繊維、炭素繊維、グラファイト、アルミナおよび／またはシリカをベースとする無機基材等が挙げられる。

[0069] 中でも、耐酸、耐アルカリ、耐有機溶剤への安定性および高温での処理工

程時に膜収縮を抑制する観点から、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフェニレンスルフィド、炭素繊維が好ましい。繊維の加工性、コスト、多孔質層との接着性の観点から、特にポリフェニレンスルフィドが好ましい。

[0070] ポリテトラフルオロエチレン系樹脂とは、例えば、テトラフルオロエチレンホモポリマー、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体等のテトラフルオロエチレンを主体とした共重合体単独あるいはそれらの混合物である。

[0071] ポリフェニレンスルフィド樹脂とは、例えば、日本国特許第2924202号公報、日本国特許第2814505号公報、日本国特公昭63-35406号公報、日本国特許第2722577号公報等で代表されるように、ポリパラ(P)-フェニレンスルフィドを含む樹脂、好ましくはポリパラ(P)-フェニレンスルフィドを70mol%以上含む樹脂である。

[0072] ポリフェニレンスルフィド樹脂における、ポリパラ(P)-フェニレンスルフィドの含有量が70mol%未満になると、耐熱性、寸法安定性、機械特性等の諸特性が低下する傾向にある。ポリフェニレンスルフィド樹脂は、ポリメタ(m)-フェニレンスルフィドポリマーに、アリアル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ビニレン基、カーボネート基等を有した他のモノマーを少量、例えば30mol%未満の範囲で任意の形態で共重合または混合させたものであってもよい。

[0073] 炭素繊維とは、繊維状の炭素を意味し、繊維の耐久性の点から、原料が、アクリル繊維、ピッチ系繊維、レーヨン繊維、フェノール繊維であるものが好ましく、アクリル繊維、レーヨン繊維、フェノール繊維であるものがより好ましく、アクリル繊維が特に好ましい。

[0074] 炭素繊維からなる不織布は、アクリル繊維を耐炎化したアクリル耐炎繊維不織布を炭化することや、炭素繊維を不織布化することによって得られる。炭素繊維を乾式法で不織布化することは難しく、湿式法で不織布化した場合にも、炭素繊維を絡合させるのは難しく、炭素繊維を接着するバインダーが

必要となる。従って、アクリル耐炎繊維不織布の炭化により得られる炭素繊維不織布が好ましい。

- [0075] 基材の目付は、 $50 \sim 150 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $60 \sim 110 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $70 \sim 95 \text{ g/m}^2$ である。基材の目付が $150 \text{ g/m}^2$ 以下であることで、基材の厚さが小さくなり、圧力をかけた際の寸法変化が小さくなる。また、基材の目付が小さいことで、モジュールのサイズも低減できる。また、目付が $50 \text{ g/m}^2$ 以上であることで、基材の引張強さが大きくなり、高い耐久性が得られる。
- [0076] 基材の厚さは、 $10 \sim 250 \mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましく、 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲内にあることがより好ましく、 $30 \sim 120 \mu\text{m}$ の範囲内にあることがさらに好ましい。厚さが $10 \mu\text{m}$ 以上であることで大きな強度が得られ、厚さが $250 \mu\text{m}$ 以下であることで、液体のろ過抵抗が小さく抑えられる。
- [0077] 基材としては、強度、凹凸形成能、流体透過性の点で繊維状基材を用いることが好ましい。基材としては、長繊維不織布および短繊維不織布のいずれも好ましく用いることができる。特に、長繊維不織布は基材には高分子重合体の溶液を流延した際の浸透性に優れ、多孔質層が剥離すること、さらには基材の毛羽立ち等により膜が不均一化すること、およびピンホール等の欠点が生じたりすることを抑制できる。
- [0078] また、基材が熱可塑性連続フィラメントより構成される長繊維不織布からなることにより、短繊維不織布を用いたときに起こる、毛羽立ちによって生じる高分子溶液流延時の不均一化や、膜欠点を抑制することができる。また、分離膜の連続製膜においては、製膜方向に対し張力がかけられることから、基材にはより寸法安定性に優れる長繊維不織布を用いることが好ましい。
- [0079] 長繊維不織布は、成形性、強度の点で、多孔質層とは反対側の表層における繊維が、多孔質層と接触している側の表層の繊維よりも縦配向であることが好ましい。そのような構造によれば、強度を保つことで膜破れ等を防ぐ高

い効果を実現されるため好ましい。より具体的に、前記長繊維不織布の、多孔質層とは反対側の表層における繊維配向度は、 $0^{\circ} \sim 25^{\circ}$  であることが好ましく、また、多孔質層表層における繊維配向度との配向度差が $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$  であることが好ましい。

[0080] 分離膜の製造工程やエレメントの製造工程においては加熱する工程が含まれるが、加熱により分離膜が収縮する現象が起きる。特に連続製膜において張力が付与されていない幅方向において顕著である。収縮することにより、寸法安定性等に問題が生じるため、基材としては熱寸法変化率が小さいものが好ましい。不織布において多孔質層とは反対側の表層における繊維配向度と多孔質層と接触する側の表層における繊維配向度との差が $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$  であると、熱による幅方向の変化を抑制することもでき、好ましい。

[0081] ここで、繊維配向度とは、分離膜を構成する不織布基材の繊維の向きを示す指標であり、連続製膜を行う際の製膜方向を $0^{\circ}$  とし、製膜方向と直角方向、すなわち不織布基材の幅方向を $90^{\circ}$  としたときの、不織布基材を構成する繊維の平均の角度のことを言う。よって、繊維配向度が $0^{\circ}$  に近いほど縦配向であり、 $90^{\circ}$  に近いほど横配向であることを示す。

[0082] 繊維配向度は、不織布からランダムに小片サンプル10個を採取し、該サンプルの表面を走査型電子顕微鏡で100～1000倍で撮影し、各サンプルから10本ずつ、計100本の繊維について、不織布の長手方向（縦方向、製膜方向）を $0^{\circ}$  とし、不織布の幅方向（横方向）を $90^{\circ}$  としたときの角度を測定し、それらの平均値を、小数点以下第一位を四捨五入して繊維配向度として求められる。

[0083] (5) 分離膜モジュール

分離膜は、分離膜モジュールに適用可能である。分離膜モジュールは、分離膜の収容するケースと、有機溶媒を含む液状混合物を分離膜の一方の面に供給する供給部と、分離膜を透過した液をケース外に取り出す取出部と、を有する。分離膜モジュールは、液状混合物分離装置とも言い換えられる。

[0084] 分離膜モジュールは、分離膜の形態によって、平板型、スパイラル型、プ

リーツ型、管状型、中空系型等に分けられるが、上述の分離膜は、いずれの形態にも適用可能である。

[0085] (6) 分離膜の製造方法

上記分離膜の製造方法について具体的に説明する。

[0086] (6-1) 多孔質層の形成

多孔質層の形成工程は、(a) ポリアクリロニトリル系重合体溶液を調製する工程、(b) 前記重合体溶液から三次元網目構造を有する層を形成する工程および(c) 耐炎化工程を含む。

[0087] (a) ポリアクリロニトリル系重合体溶液を調製する工程

ポリアクリロニトリル系重合体は、少なくともアクリロニトリルを95 mol%以上含有することが好ましい。ポリアクリロニトリル系重合体には、製膜性の向上または耐炎化促進の目的から、5 mol%を超えない範囲で共重合成分が共重合していてもよい。共重合量は、好ましくは3 mol%以下であり、より好ましくは1 mol%以下であり、さらに好ましくは0.5 mol%以下である。

[0088] 耐炎化反応を速やかに進める目的から、少なくとも0.1 mol%以上の耐炎化促進成分を共重合成分として共重合させることができる。

[0089] 上記の共重合成分である耐炎化促進成分の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、エタクリル酸、マレイン酸、メサコン酸、アクリルアミドおよびメタクリルアミド等が挙げられる。湿熱下融点 $T_m$ の低下を防止するという目的からは、耐炎化促進効果の高いモノマーを少量用いることが好ましく、アミド基よりもカルボキシル基を有する耐炎化促進成分が好ましく用いられる。

[0090] また、耐炎化促進成分に含有されるアミド基とカルボキシル基の数は、2つ以上であることが好ましく、その観点からは、共重合成分である耐炎化促進成分としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、エタクリル酸、マレイン酸およびメサコン酸が好ましく、イタコン酸、マレイン酸およびメサコン酸がより好ましく、中でも、イタコン酸

が最も好ましく用いられる。

- [0091] ポリアクリロニトリル系重合体は、溶液重合、懸濁重合および乳化重合等公知の重合方式により得ることができるが、溶液重合を用いることが好ましい。溶液重合は、重合開始から終了まで、また、製膜原液となり製膜に供する段階まで、ポリアクリロニトリル系重合体を単離する必要がなく、ポリマー溶液の状態における溶媒中のポリアクリロニトリル系重合体分子鎖の絡み合い状態が均一となることから、他の重合方法に比べて好ましい。
- [0092] ポリアクリロニトリル系重合体溶液を調製する工程において、好ましいポリアクリロニトリル系重合体濃度は7～21重量%であり、より好ましくは8～18重量%であり、さらに好ましくは9～16重量%である。
- [0093] 重合体濃度が7重量%以上であることで、高い耐圧性および耐久性を有する多孔質層を得ることができる。また、重合体濃度が高いほど、多孔質層の耐圧性および耐久性は高くなる。また、ポリアクリロニトリル系重合体が21重量%以下であることで、製膜原液の粘度が適切な範囲に抑えられるので、製膜が容易であるという利点がある。この重合体濃度は、ポリアクリロニトリル系重合体に対する溶媒の割合により調整することができる。
- [0094] ポリアクリロニトリル系重合体溶液において、溶媒は、ポリアクリロニトリル系重合体を溶解できるものであれば特に限定されない。溶媒として、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミド等が挙げられる。
- [0095] 中でも、溶解性の観点から、ジメチルスルホキシドが好ましく用いられる。ポリアクリロニトリル系重合体の重合に溶液重合を用いる場合、重合に用いられる溶媒と製膜に用いられる溶媒とが同じ溶媒であれば、得られたポリアクリロニトリル系重合体を分離し再溶解する工程が不要となる。
- [0096] 上記ポリアクリロニトリル系重合体溶液は、多孔質層の孔径、空孔率、親水性、弾性率等を調節するための添加剤を含有してもよい。孔径および空孔率を調節するための添加剤としては、水、アルコール類、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸等

の水溶性高分子またはその塩、さらに塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸リチウム等の無機塩、ホルムアルデヒド、ホルムアミド等が例示されるが、これらに限定されるものではない。親水性や弾性率を調節するための添加剤としては、種々の界面活性剤が挙げられる。

[0097] 上記ポリアクリロニトリル系重合体溶液は、組成が異なる複数のポリアクリロニトリル系重合体溶液の混合物であってもよい。例えば、耐炎化を促進する成分を共重合させたポリアクリロニトリル共重合体を単一成分のポリアクリロニトリルと混合した場合、凝固浴浸漬時に非溶媒との親和性が高いポリアクリロニトリル共重合体が膜表面に局在化した多孔質層が得られる。耐炎化を促進する成分を共重合させたポリアクリロニトリル共重合体が膜表面に局在する多孔質層を耐炎化することにより、環化度の厚み方向の勾配が連続的に変化する多孔質層を得ることができる。

[0098] (b) 三次元網目構造を有する層を形成する工程

重合体溶液から三次元網目構造を有する層を形成する工程は、ポリアクリロニトリル系重合体を基板または基材上に塗布する工程、塗布されたポリアクリロニトリル系重合体溶液を、ポリアクリロニトリル系重合体の良溶媒と比較して前記重合体の溶解度が小さい非溶媒に浸漬させて前記重合体を凝固させ、三次元網目構造を形成させる工程、および洗浄工程を備える。

[0099] ポリアクリロニトリル系重合体溶液塗布時の重合体溶液の温度は、通常20～60℃の範囲内で塗布するとよい。この範囲内であれば、重合体が析出することなく固化することができる。なお、重合体溶液の好ましい温度範囲は、用いる重合体溶液の粘度等によって適宜調製すればよい。

[0100] 膜形態が平膜の場合には、膜形成工程時にポリアクリロニトリル系重合体溶液を基材上に塗布することが好ましい。重合体溶液の基材への含浸を制御するためには、基材への重合体溶液の塗布後、非溶媒に浸漬させるまでの時間を制御するか、または重合体溶液の温度または濃度を制御することにより粘度を調整すればよい。また、塗布してから非溶媒に浸漬させるまでの時間および溶液の粘度の両方を調整してもよい。

[0101] ポリアクリロニトリル系重合体の非溶媒としては、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、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、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、脂肪族アルコール、またはこれらの混合溶媒等が挙げられる。

[0102] 非溶媒からなる凝固浴としては、上記非溶媒の中でも安全性や製造コストの観点から通常水が使われるが、重合体を溶解しないものであれば特に制限されない。

また、凝固浴の温度は、 $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $100^{\circ}\text{C}$ が好ましい。さらに好ましくは $20^{\circ}\text{C}$ ～ $40^{\circ}\text{C}$ である。凝固浴の温度が $100^{\circ}\text{C}$ 以下であることで、熱運動によって生じる凝固浴面の振動を小さく抑えることができるので、高い平滑性を有する膜を得ることができる。また、凝固浴の温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以上であることで、凝固速度を大きくすることができる。

[0103] 次に、このような好ましい条件下で得られた多孔質層を、膜中に残存する製膜溶媒を除去するために水洗浄を行う。洗浄時の水の温度は $50^{\circ}\text{C}$ ～ $100^{\circ}\text{C}$ が好ましく、さらに好ましくは $60^{\circ}\text{C}$ ～ $95^{\circ}\text{C}$ である。水の温度が $100^{\circ}\text{C}$ 以下であることで、多孔質層の収縮度を小さく抑えることができるので、透水性の低下を抑制できる。また、水の温度が $50^{\circ}\text{C}$ 以上であることで、高い洗浄効果が得られるので、製膜溶媒を多孔質層中から十分に除くことができる。その結果、熱処理の工程での細孔の変形およびつぶれを抑制できる。また、水洗時に、膜を延伸してもよい。

[0104] 中空糸膜については、加圧スチーム中において、好ましくは長さが3倍以上になるように、より好ましくは長さが4倍以上になるように、更に好ましくは長さが5倍以上になるように延伸する、スチーム延伸を行うことが好ましい。

[0105] 水洗工程およびスチーム延伸工程の全体にわたる延伸倍率（トータル延伸

倍率)は、得られる中空糸膜の力学物性を高める目的から、8~15倍であることが好ましい。トータル延伸倍率は、より好ましくは10~14.5倍であり、更に好ましくは11~14倍である。

[0106] トータル延伸倍率が8倍以上であることで、得られる中空糸膜用ポリアクリロニトリル系重合体の配向度が適切に調整され、続く中空糸膜を製造するための焼成工程において、高い延伸性を得ることができる。また、トータル延伸倍率を15倍以下とすることで、延伸中における糸切れを抑制できるので、中空糸膜用ポリアクリロニトリル系重合体および中空糸膜の品質を保つことができる。

[0107] (c) 耐炎化工程

このようにして得た多孔質層に対して、次に熱処理による耐炎化を行う。耐炎化とは、加熱することで、ポリアクリロニトリル系重合体を熱に対して不融な状態にすることである。

[0108] 耐炎化の温度は140℃以上であり、好ましくは160℃以上であり、さらに好ましくは180℃以上である。耐炎化温度が140℃以上であることで、比較的短時間で、耐炎化を完了させることができる。つまり、140℃以上で耐炎化処理することにより、比較的短時間で、高い耐久性を有する多孔質層を得ることができ、その結果、高耐久膜として要求される特性を満足する分離膜を得ることができる。

[0109] 耐炎化温度の上限は、耐炎化炉で熱処理される前駆体の熱重量分析測定より得られる重量減少開始温度に対して、(重量減少開始温度-20℃)以下の温度が好ましい。耐炎化温度は、より好ましくは、(重量減少開始温度-25℃)以下であり、さらに好ましくは(重量減少開始温度-30℃)以下である。

[0110] 耐炎化温度が(重量減少開始温度-20℃)以下の場合には、揮発成分の多量生成によるボイドの発生、または三次元網目構造の傷みによる欠陥の生成が起きにくいので、高強度な多孔質層を得ることができる。

[0111] 上述の前駆体とは、耐炎化炉が1炉である場合は、原料ポリアクリロニト

リル系重合体のことであり、耐炎化炉が複数炉あるいは複数の温度の異なる領域で構成される場合は、その直前の炉または領域で耐炎化された耐炎化途中の多孔質層－基材の複合物から基材を剥離して得られる膜のことである。

[0112] 温度の異なる領域とは、膜の進行方向に対して平行に炉内が分割されて、段を形成している場合に、それぞれの段が異なる温度となっているときの各段や、温度の異なるヒーターが膜の進行方向に対して垂直方向に並べられている場合の、それぞれのヒーターによって熱せられる部分を示す。

[0113] 熱処理は、酸化性ガス雰囲気下で行われることによって、より短時間で完了することができる。かかる酸化性ガス雰囲気として、空気や、酸素濃度を20%以上に高めた窒素と酸素の混合ガス、さらに少量のNO<sub>x</sub>ガスを添加した雰囲気ガス等が例示される。このなかでも安全性や製造コストの観点から空気が好ましく用いられる。

[0114] 熱処理の時間は、処理温度に応じて適宜選択することができるが、1～500分が好ましい。1分以上であることで、表層と内部の構造差が抑制できるので、耐久性にむらが生じにくいという効果が得られる。また熱処理時間が500分以下であることで、表面付近の酸化を適度に抑制できるので、物理的強度を維持することができる。

[0115] 熱処理の時間は、さらに好ましくは2～60分、より好ましくは5～15分である。このように従来の耐炎化条件より短時間で耐炎化を進行させることにより、一方の表面側の環化度が高く、他方の表面側に向かうほど環化度が低くなる勾配を有する多孔質層を得ることができる。また、三次元網目構造の前駆体を短時間で耐炎化することで、多孔質層内部に熱量が滞留することによる耐炎化の局所的な進行が生じるのを抑制することができる。

なお、熱処理時間とは、分離膜が耐炎化炉内に滞留している全時間をいう。

[0116] (6-2) 分離機能層の形成

分離膜の製造方法は、上記耐炎化して得た多孔質層の表面に分離機能層を形成する工程をさらに備えてもよい。

## [0117] (a) ポリアミド

分離機能層としてポリアミド層を形成する具体的な方法について説明する。

多孔性支持膜上に、多官能アミン水溶液を塗布した後、余分なアミン水溶液をエアーナイフ等で除去する。その上に、多官能酸ハロゲン化物含有溶液を塗布し、余分な多官能酸ハロゲン化物をエアーナイフ等で除去する。

[0118] その後、洗浄によってモノマーを除去してもよい。また、塩素、酸、アルカリ、亜硝酸等の化学処理を施してもよい。化学処理後に洗浄を行ってもよいし、洗浄後に化学処理を行ってもよい。

[0119] 多官能酸ハロゲン化物含有溶液の溶媒としては、有機溶媒が用いられる。有機溶媒としては、水と非混和性であり、かつ多官能酸ハロゲン化物を溶解し、多孔性樹脂を破壊しないものが好ましく、多官能アミン化合物および多官能酸ハロゲン化物に対して不活性であるものであればよい。好ましい例として、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、*n*-デカン等の炭化水素化合物が挙げられる。

## [0120] (b) 炭素材料

分離機能層の形成方法は特に限定されないが、例えば、熱CVDやプラズマCVDといった化学気相成長(CVD)法、真空蒸着やスパッタリングといった物理気相成長(PVD)法、また、炭素材料を含む分散液を多孔質層上にキャストし、乾燥させて塗膜を形成する方法、炭素材料の前駆体を含む溶液を多孔質層上にキャストし、塗膜を形成した後に、加熱処理を行い炭化させる方法が挙げられる。この中でも、分離機能層の孔径、厚み制御の観点から、CVD法を好適に用いることができ、低温での反応が可能なプラズマCVDおよびCat-CVD(触媒化学気相成長法)をより好適に用いることができる。

[0121] CVD法の原料ガスに含有される炭素含有分子としては、炭化水素、ヘテロ原子含有分子等が挙げられる。

[0122] 炭化水素としては、具体的には、例えば、メタン、エタン、エチレン、ア

セチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブタジエン、ペンタン、ペンテン、シクロペンタジエン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0123] ヘテロ原子含有分子としては、好ましくは炭素数5以下の酸素、窒素、ホウ素等のヘテロ原子を含有する化合物を用いることができる。具体的には、例えば、メタノール、エタノール等のアルコールやジメチルエーテル等のエーテルや一酸化炭素、二酸化炭素等が挙げられる。

[0124] このような炭素含有分子を含有する原料ガスは、多孔質層を配置したチャンバ内に一定の圧力で供給することが好ましい。このとき、キャリアガスとして、チャンバ内にヘリウム、アルゴン等の不活性ガスや水素ガスを共に供給してもよい。

[0125] 分離機能層形成の際の雰囲気圧力（チャンバ内圧力）は、目的とする炭素材料が合成できる限り限定はないが、通常は、10気圧から減圧下の圧力下であり、具体的には、好ましくは1Pa以上1MPa以下、より好ましくは100Pa以上0.2MPa以下である。

[0126] 反応温度は、原料ガスにおける含有される炭素含有分子の種類や濃度、反応圧力、を勘案して好適な温度が決定されるが、多孔質層の構造を維持しつつ、分離機能層の形成速度や良好な薄膜を得る点からは、好ましくは150～500℃、より好ましくは200～400℃である。

[0127] 炭素材料生成のための触媒として多孔質層上に金属膜を生成してもよい。金属膜の金属種としては、例えば、Co、Ni、Fe、Cu、Pt、Pd、Ru、Au、Ir、Ti、Al、Ag、Mg、Mn、Cr、Sn等の遷移金属や貴金属が挙げられる。多孔質層上に金属膜を成膜する際には、スパッタリング等の方法を用いることができる。

[0128] Cat-CVDの場合は上記金属膜を作成する必要はなく、多孔質層から離れた位置に加熱した触媒を設置すればよい。

## 実施例

[0129] 以下に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

比較例、実施例における分離膜の各種特性は、以下の手法により求めた。

[0130] (環化度)

顕微ATR法により環化度を測定した。まず、試料を50℃で24時間真空乾燥させて、十分に水分を除去した。膜表面の場合は上記乾燥サンプルを、Nicolet (株) 製Avatar 360 FT-IR測定機を用い、全反射測定用のアクセサリとして同社製の一回反射型水平状ATR測定装置 (OMN I-Sampler) およびゲルマニウム製のATRクリスタルを用いて、膜表面に赤外線を照射することで、スペクトルを得た。測定条件として、分解能を4 cm<sup>-1</sup>に設定し、スキャン回数を256回に設定した。また、こうして得られたスペクトルについて、オートベースライン補正を行った。表1中、環化度 (表) とは、水が流入する側の膜表面を示し、環化度 (裏) とは、透過水が流出する側の膜表面を示す。分離膜が基材を含む場合には、基材をはがして多孔質層のみ取り出し、膜表面の環化度を測定した。

[0131] 深さ方向の場合はGSP (精密斜め切削法) により位相差フィルムを切断して厚み方向の断面が出るよう切断し、視野領域を100 μm×100 μmとし、視野領域を移動させることによって膜表面と反対側表面から5~10 μmの領域のスペクトルを得た。また、こうして得られたスペクトルについて、オートベースライン補正を行った。

こうして、ニトリル基とナフチリジン環に対応する吸収ピーク値を測定し、下記式 (1) から環化度を算出した。

$$\text{環化度} = I_{1600} / I_{2240} \cdots (1)$$

$I_{1600}$  : 1600 cm<sup>-1</sup>のナフチリジン環に対応する吸収ピーク値

$I_{2240}$  : 2240 cm<sup>-1</sup>のニトリル基に対応する吸収ピーク値

[0132] (平均孔径)

分離膜を白金-パラジウムを薄くコーティングして、15 kVの加速電圧で日立製S-900型電子顕微鏡によって倍率60,000倍の画像を撮影

した。画像解析ソフトウェア（ATImage）を用いて画像の2値化を行い、2値化した画像を球形近似することによって、多孔質層の表側の面（水が流入する側の面、つまり基材と接するのとは逆の面）の平均細孔径を求めた。

[0133] （窒素組成比）

まず、基材上に多孔質層を有する多孔性支持体を50℃で24時間真空乾燥させて、十分に水分を除去した。多孔性支持体から基材をはがして多孔質層のみ取り出し、パーキンエルマー社製の全自動元素分析装置2400IIを用い、CHNモードおよびOモードにて多孔質層を測定した。その後測定して得られた各元素の量から窒素の元素組成比を算出した。

[0134] （耐溶剤性）

分離膜をN，N-ジメチルホルムアミドに一晩浸漬する前と後とで、透水性の変化率が10%未満である場合に耐溶剤性を良と判断し、10%以上である場合に耐溶剤性を不良と判断した。

透水性（ $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ）は、以下のとおり算出した。分離膜に蒸留水を操作圧力100kPa、温度25℃の条件下で供給し、10分経過後から2分あたりの透過水量を測定した。測定結果から、膜面積（ $\text{m}^2$ ）当たり、かつ1時間当たりの透水量（ $\text{m}^3$ ）として、透水性を算出した。

N，N-ジメチルホルムアミドに浸漬する前と後とで透水性を測定し、その差の絶対値の、N，N-ジメチルホルムアミドに浸漬する前の透水性に対する割合を、透水性の変化率として算出した。

[0135] （取扱性）

分離膜を半径30mmの円柱に一周巻き付けて追従させる前と後とで透水性F1およびF2をそれぞれ測定し、その変化率R（%）を $R = \{ |F2 - F1| / F1 \} \times 100$ の式に従い算出した。変化率Rが10%未満である場合に、取扱性を良と判断し、10%以上の場合に取扱性を不良と判断した。

透水性F1およびF2（ $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ）の測定条件は、耐溶剤性の評価時

の条件と同様である。分離膜に蒸留水を操作圧力100kPa、温度25℃の条件下で供給し、10分経過後から2分あたりの透過水量を測定した。測定結果から、膜面積(m<sup>2</sup>)当たり、かつ1時間当たりの透水量(m<sup>3</sup>)として、透水性を算出した。

[0136] (比較例1)

アクリロニトリルモノマーを、ジメチルスルホキシドを溶媒とし、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤として用い、窒素雰囲気下で溶液重合法により重合を行い、ポリアクリロニトリル重合体溶液を得た。

ポリエチレンテレフタレート繊維からなる不織布(厚み:約90μm、通気度:1.3cc/cm<sup>2</sup>/sec)上に、ポリアクリロニトリル重合体溶液15.0%を40℃でキャストした後、ただちに40℃の純水中に5分間浸漬することによって、基材と、基材上に形成された厚み60μmの多孔質層とを有する複合体を得た。

この複合体を、95℃の熱水に2分間浸漬してジメチルスルホキシドを洗い出し、分離膜を得た。

[0137] (実施例1)

比較例1で得た分離膜を固定し、50℃のオーブンで24時間乾燥させた後に、空気雰囲気下、230℃の耐炎化炉で2時間熱処理を行うことで耐炎化した分離膜を得た。

[0138] (実施例2)

比較例1で得た分離膜を固定し、50℃のオーブンで24時間乾燥させた後に、空気雰囲気下、250℃のホットプレートに分離膜表面側を20分間接触させることで耐炎化した分離膜を得た。

[0139] (比較例2)

アクリロニトリルモノマーとアクリル酸のモル比がそれぞれ99mol%、1mol%となるように調整し、ジメチルスルホキシドを溶媒とし、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤として用い、窒素雰囲気下で溶液重合法により重合を行い、ポリアクリロニトリル-アクリル酸共重合

体溶液を得た。

ポリエチレンテレフタレート繊維からなる不織布（厚み：約90 $\mu$ m、通気度：1.3cc/cm<sup>2</sup>/sec）上に、ポリアクリロニトリル-アクリル酸共重合体溶液15.0%を40℃でキャストした後、ただちに40℃の純水中に5分間浸漬することによって、厚みが60 $\mu$ mである多孔質層を作製した。

この分離膜を、95℃の熱水に2分間浸漬してジメチルスルホキシドを洗い出し、分離膜を得た。

[0140] （実施例3）

比較例2で得た分離膜を固定し、50℃のオーブンで24時間乾燥させた後に、空気雰囲気下、200℃の耐炎化炉で2時間熱処理を行うことで耐炎化した分離膜を得た。

[0141] （比較例3）

比較例2のポリアクリロニトリル-アクリル酸共重合体溶液と比較例1のポリアクリロニトリル重合体溶液を混合し、両重合体が1：1の重量比で含まれる混合溶液を調製した。

ポリエチレンテレフタレート繊維からなる不織布（厚み：約90 $\mu$ m、通気度：1.3cc/cm<sup>2</sup>/sec）上に、混合溶液15.0%を40℃でキャストした後、ただちに40℃の純水中に5分間浸漬することによって、厚みが60 $\mu$ mである多孔質層を作製した。

この分離膜を、95℃の熱水に2分間浸漬してジメチルスルホキシドを洗い出し、分離膜を得た。

[0142] （実施例4）

比較例3で得た分離膜を固定し、50℃のオーブンで24時間乾燥させた後に、空気雰囲気下、230℃の耐炎化炉で2時間熱処理を行うことで耐炎化した分離膜を得た。実施例3、実施例4ともに本発明の取扱性基準では良好であったが、実施例4の方が基材との接着性（耐剥離性）が優れていた。

[0143] （比較例4）

比較例3において、基材としてポリフェニレンスルフィドからなる不織布（厚み：119 $\mu\text{m}$ 、通気度：4.0 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ ）を用いた以外は、比較例2と同様にして、分離膜を得た。

[0144] （実施例5）

比較例4で得た分離膜を固定し、50 $^{\circ}\text{C}$ のオーブンで24時間乾燥させた後に、空気雰囲気下、230 $^{\circ}\text{C}$ の耐炎化炉で2時間熱処理を行うことで耐炎化した分離膜を得た。実施例3、実施例4ともに本発明の取扱性基準では良好であったが、実施例5の方が基材との接着性（耐剥離性）が優れていた。

[0145] （実施例6）

実施例5で得た分離膜を $m$ -フェニレンジアミン水溶液に浸漬し、余分な水溶液を液切りで落とした後、多孔質層側の表面にトリメチン酸クロリドのデカン溶液を塗布しポリアミド機能層を形成した。次いで90 $^{\circ}\text{C}$ の水で2分間洗浄を行い、分離機能層を有する複合分離膜を得た。なお、表1において、実施例6における環化度および平均孔径としては、実施例5の多孔質層について測定された環化度および平均孔径と同値を記載した。

[0146] （実施例7）

実施例5で得た分離膜をプラズマCVD装置のチャンバ内に設置し、原料ガスにアセチレン、キャリアガスに水素を用いて250 $^{\circ}\text{C}$ で蒸着を行い、窒素構成比16.7%の分離機能層を形成した。なお、表1において、実施例7における環化度および平均孔径としては、実施例5の多孔質層について測定された環化度および平均孔径と同値を記載した。

[0147] （比較例5）

比較例3において、基材として炭素繊維不織布（厚み：125 $\mu\text{m}$ 、通気度：3.5 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ ）を用いた以外は、比較例2と同様にして、分離膜を得た。

[0148] （実施例8）

比較例5で得た分離膜を固定し、50 $^{\circ}\text{C}$ のオーブンで24時間乾燥させた後に、空気雰囲気下、230 $^{\circ}\text{C}$ の耐炎化炉で2時間熱処理を行うことで耐炎

化した分離膜を得た。

[0149] (実施例 9)

実施例 8 で得た分離膜をプラズマ CVD 装置のチャンバ内に設置し、原料ガスにアセチレン、キャリアガスに水素を用いて 250℃で蒸着を行い、窒素構成比 14.2% の分離機能層を形成した。なお、表 1 において、実施例 9 における環化度および平均孔径としては、実施例 8 の多孔質層について測定された環化度および平均孔径と同値を記載した。

[0150] (比較例 6)

比較例 5 で得た分離膜を固定し、50℃のオーブンで 24 時間乾燥させた後に、空気雰囲気下、250℃の耐炎化炉で耐炎化処理を 2 時間行った後、窒素雰囲気下、900℃の炭化炉にて前炭化処理を 2 時間行った（環化度：>100、窒素構成比：11.5%）。得られた多孔質層をプラズマ CVD 装置のチャンバ内に設置し、原料ガスにアセチレン、キャリアガスに水素を用いて 250℃で蒸着を行い、分離機能層を有する複合分離膜を得た。

[0151] (比較例 7)

比較例 3 において、不織布の代わりにガラス基板を用いた以外は、比較例 1 と同様にして、分離膜を得た。得られた分離膜を固定し、50℃のオーブンで 24 時間乾燥させた後に、空気雰囲気下、230℃の耐炎化炉で 2 時間熱処理を行うことで耐炎化した分離膜を得た。

[0152] (比較例 8)

比較例 1 において、ポリアクリロニトリル重合体溶液の代わりに分子量 50000 のポリスルホン重合体溶液 15.0% を 40℃でキャストした以外は、比較例 2 と同様にして、複合半透膜を得た。分離膜を固定し、50℃のオーブンで 24 時間乾燥させた後に、空気雰囲気下、230℃の耐炎化炉で 2 時間熱処理を行うことで耐炎化した分離膜を得た。

[0153] 以上の結果を表 1 に示す。これらの結果より、本発明により、高温、高圧に耐え、さらには有機溶媒に対しても適用可能な耐溶剤性に優れた分離膜が得られることがわかる。

[0154] [表1]

[表1]

	環化度(表) (-)	環化度(裏) (-)	環化度比(表/裏) (-)	平均孔径 ( $\mu$ m)	耐溶剤性 (-)	取扱性 (-)
実施例1	1.1	1.0	1.1	0.089	良	良
実施例2	0.8	0.6	1.3	0.074	良	良
実施例3	1.8	1.6	1.1	0.042	良	良
実施例4	2.6	1.7	1.5	0.124	良	良
実施例5	2.8	1.8	1.6	0.115	良	良
実施例6	2.8	1.8	1.6	0.115	良	良
実施例7	2.8	1.8	1.6	0.115	良	良
実施例8	2.8	1.6	1.8	0.119	良	良
実施例9	2.8	1.6	1.8	0.119	良	良
比較例1	0.2	0.2	1.0	0.022	不良	良
比較例2	0.2	0.2	1.0	0.018	不良	良
比較例3	0.2	0.2	1.0	0.076	不良	良
比較例4	0.2	0.2	1.0	0.034	不良	良
比較例5	0.2	0.2	1.0	0.086	不良	良
比較例6	>100	>100	1.0	2.1	良	不良
比較例7	1.6	1.6	1.0	<0.005	良	不良
比較例8	—	—	—	0.025	不良	良

### 産業上の利用可能性

[0155] 本発明の耐溶剤性分離膜は、特に、有機溶剤を含む液状混合物の選択分離に好適に用いることができる。

[0156] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお本出願は、2014年8月8日付で出願された日本特許出願（特願2014-162142）および2014年8月29日付で出願された日本特許出願（特願2014-175395）に基づいており、その全体が引用により援用される。

## 請求の範囲

- [請求項1] 多孔質層を備える耐溶剤性分離膜であって、  
前記多孔質層の少なくとも一方の面の平均孔径が $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、  
前記多孔質層が、全反射赤外吸収スペクトル法で測定される環化度 ( $I_{1600}/I_{2240}$ ) が $0.5 \sim 50$ である部分を含むことを特徴とする耐溶剤性分離膜。
- [請求項2] 前記多孔質層は、前記多孔質層の厚み方向において、環化度の勾配を有する請求項1に記載の耐溶剤性分離膜。
- [請求項3] 前記環化度の厚み方向の勾配が、前記多孔質層の一方の表面において高く、他方の表面に向かって低くなる勾配である請求項2に記載の耐溶剤性分離膜。
- [請求項4] 前記環化度が、前記多孔質層の両表面で高く、中央部に向かって低くなる勾配を有する請求項2に記載の耐溶剤性分離膜。
- [請求項5] 前記多孔質層の一方の表面と他方の表面の環化度比が $1.1$ 以上である請求項1～3のいずれか1項に記載の耐溶剤性分離膜。
- [請求項6] 前記多孔質層上にさらに分離機能層を有する請求項1～5のいずれか1項に記載の耐溶剤性分離膜。
- [請求項7] 前記多孔質層を支持する基材をさらに備える請求項1～6のいずれか1項に記載の耐溶剤性分離膜。
- [請求項8] 前記基材が、ポリフェニレンスルフィドを含有する請求項7に記載の耐溶剤性分離膜。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/072587

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*B01D69/10(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/66(2006.01)i*  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
*B01D69/10, B01D69/02, B01D69/12, B01D71/66*

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2-221404 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 04 September 1990 (04.09.1990), claims; page 1, right column, lines 1 to 4; page 4, lower right column, lines 12 to 18; examples (Family: none)	1-5 6-8
Y	JP 2009-240902 A (Toray Industries, Inc.), 22 October 2009 (22.10.2009), paragraph [0026] (Family: none)	6-8
A	JP 2002-306936 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 22 October 2002 (22.10.2002), claims (Family: none)	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 21 October 2015 (21.10.15)	Date of mailing of the international search report 02 November 2015 (02.11.15)
---	---

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B01D69/10(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/66(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B01D69/10, B01D69/02, B01D69/12, B01D71/66		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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 Y	JP 2-221404 A（三菱レイヨン株式会社）1990.09.04, 特許請求の範囲、第1頁右欄第1-4行、第4頁右下欄第12-18行、実施例（ファミリーなし）	1-5 6-8
Y	JP 2009-240902 A（東レ株式会社）2009.10.22, [0026]（ファミリーなし）	6-8
A	JP 2002-306936 A（三菱レイヨン株式会社）2002.10.22, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-8
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献
国際調査を完了した日 21.10.2015	国際調査報告の発送日 02.11.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 手島 理 電話番号 03-3581-1101 内線 3421	4D 5083