

(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
2009 年 8 月 27 日(27.08.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/104705 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 69/08 (2006.01) *B01D 71/68* (2006.01)
B01D 61/14 (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)
B01D 71/44 (2006.01) *D01F 6/94* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/052950
- (22) 国際出願日: 2009 年 2 月 20 日(20.02.2009)
- (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 2008-039550 2008 年 2 月 21 日(21.02.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社(TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 高地 健太(KOCHI, Kenta) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 内 Shiga (JP). 寶子山 剛(HOSHIYAMA, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒7408567 山口県岩国市灘町 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 内 Yamaguchi (JP). 杉原 秀紀(SUGIHARA, Hideki) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社

内 Shiga (JP). 有地 章浩(ARIJI, Akihiro) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 内 Shiga (JP). 馬場 幸一(BABA, Koichi) [JP/JP]; 〒7408567 山口県岩国市灘町 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 内 Yamaguchi (JP). 山田 英樹(YAMADA, Hideki) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 東洋紡績株式会社 内 Osaka (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

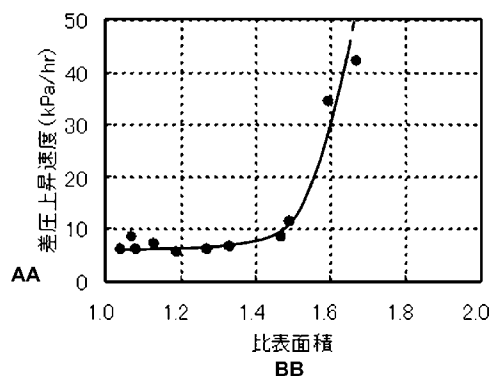
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

[続葉有]

(54) Title: HOLLOW-FIBER ULTRAFILTRATION MEMBRANE WITH EXCELLENT FOULING RESISTANCE

(54) 発明の名称: 耐ファウリング性に優れる中空糸型限外ろ過膜

[図3]



AA - RATE OF DIFFERENTIAL-PRESSURE INCREASE (kPa/hr)
BB - SPECIFIC SURFACE AREA

(57) Abstract: A hollow-fiber ultrafiltration membrane is provided which can be used in various treatments of aqueous fluids, such as a water purification, beverage treatment, and seawater clarification. The membrane has excellent fractionation characteristics and permeability and, despite this, is inhibited from decreasing in performance with time. The membrane is excellent in the property of recovering membrane separation characteristics through cleaning. The hollow-fiber ultrafiltration membrane is characterized in that the membrane surface on the side to which a raw water is supplied has a specific surface area of 1.10-1.55. Also provided is a process for producing a hollow-fiber ultrafiltration membrane, characterized by subjecting a hollow-fiber ultrafiltration membrane in the state of having a residual organic solvent content of 300 mg/g or lower to a heat treatment.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2009/104705 A1



CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, 添付公開書類:
TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】本発明の課題は、浄水処理、飲料処理、海水除濁等の種々の水性流体の処理において使用することができ、優れた分画特性、透過性を有しながら、経時的な性能の低下が抑制され、洗浄による膜分離特性の回復性に優れた中空糸型限外ろ過膜を提供することにある。【解決手段】本発明は、原水が供給される側の膜表面の比表面積が 1.10 以上 1.55 以下であることを特徴とする中空糸型限外ろ過膜である。また、中空糸型限外ろ過膜の製造方法において、該膜の残有機溶媒量が 300 mg/g 以下の状態で熱処理を施すことを特徴とする中空糸型限外ろ過膜の製造方法である。

明 細 書

耐ファウリング性に優れる中空糸型限外ろ過膜

技術分野

- [0001] 本発明は、主に水中の細菌、ウイルス、SS成分等の除去に使用される中空糸型限外ろ過膜に関する。詳しくは耐ファウリング性能に優れた中空糸型限外ろ過膜に関する。さらに詳しくは、長期間の安定した膜性能、洗浄による膜性能の回復性に優れた中空糸型限外ろ過膜に関するものである。

背景技術

- [0002] 水処理を目的とした中空糸膜には、精密濾過膜、限外濾過膜、ナノ濾過膜、逆浸透膜などの種類があり、上水、下水、排水等の処理等に広く利用されている。その素材としてポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、セルロース、酢酸セルロースなどが用いられている。
- [0003] 膜分離に使用される中空糸型限外ろ過膜に求められる基本的な要求特性としては、例えば、次の各点が挙げられる。
- (1)被除去物質の除去性が高いこと。
 - (2)透過物質の透過性が高いこと。
(以下、(1)、(2)をあわせて分画特性という。)
 - (3)処理流体の透過性が高いこと。(透過性)
(以下、(1)、(2)、(3)をあわせて膜分離特性という。)
 - (4)強度が十分に高く、破断やリークしにくいこと。(強度)
 - (5)分画特性が経時的に低下しにくいこと。(分画特性の保持性)
 - (6)処理流体の透過性が経時的に低下しにくいこと。(透過性の保持性)
(以下、(5)、(6)をあわせて膜分離特性の保持性という。)
- また、人工透析膜等の使い捨てにされる分離膜以外の分離膜においては、
- (7)洗浄による分画特性の回復に優れていること。(分画特性の回復性)
 - (8)洗浄による透過性の回復に優れていること。(透過性の回復性)

(以下、(7)、(8)をあわせて膜分離特性の回復性という。)

も加えられる。

[0004] 河川水や湖沼水、地下水等の淡水水源から水道水を製造する上水分野の濾過処理においては、従来、砂濾過および凝集沈殿と砂濾過の併用が広く利用されてきたが、耐塩素性が高く濾過後の塩素滅菌では完全に無害化できない恐れのあるクリプトスポリジウムによる水源汚染の懸念等を背景に、より容易かつ精度良く濁質を除去できる膜濾過法が単独で、あるいは凝集沈殿や砂濾過等の他の技術と組み合わせて、多く採用されているようになりつつある。一方、逆浸透膜による海水の淡水化に際しても、逆浸透膜に供給される海水は、あらかじめ凝集沈殿、砂濾過等の前処理によって除濁処理を施された後、逆浸透膜に供給され脱塩処理がなされるが、これについても、凝集沈殿、砂濾過に代わって、あるいは他の水処理技術と組み合わされて、膜濾過による除濁が採用される場合が増加しつつある。

[0005] 一般的に膜濾過プロセスにおいては、膜濾過操作時間の経過につれて、原水が供給される側の膜表面にファウリング物質が付着、蓄積し、膜濾過抵抗が増大して膜濾過効率が低下する現象が生じる。その時、膜表面に付着したファウリング物質を除去するために、逆洗やエアスクラブ、供給水の脱液、化学洗浄等の洗浄操作を行って膜濾過抵抗を回復させ、再度膜濾過を再開する。左記の膜濾過操作と洗浄操作を繰り返し、膜濾過プロセスは運用される。洗浄操作には電気、水等のユーティリティを必要とし、また洗浄操作を行っている期間は生産水は得られないため、洗浄操作頻度は低く洗浄操作時間は短い方が好ましい。従って、膜濾過操作時間の経過につれて生じる膜濾過抵抗の増大が小さく、洗浄操作による膜濾過抵抗の回復が大きい分離膜を得ることができれば、非常に有用である。

[0006] 従来技術においては、膜表面を親水化して耐ファウリング性を向上させ、膜濾過操作中の濾過抵抗の増大を抑制する方向での技術開発が多数行われてきた。例えば、疎水性高分子からなる多孔質膜を得る際に用いる製膜原液にポリビニルピロリドン(PVP)やポリビニルアルコール(PVA)等の親水性高分子を混入し、製膜後もこれらの親水性高分子が残存し、膜表面の親水性を向上させて耐ファウリング性を向上させようというものである。この方法は製膜が簡便で膜の生産効率が高く、優れた方法

であるが、いまだ、耐ファウリング性は十分ではない。

[0007] また、従来技術においては、疎水性高分子からなる膜をまず形成し、その後に各種の表面処理を行って疎水性高分子膜の表面を親水性高分子で被覆し、耐ファウリング性を向上させようとするものがある。これらの方法は、製膜原液に親水性高分子を混入して製膜する方法に比べて製造工程が複雑であり、また工程の制御が困難である等、実用上問題が多い。

[0008] これらは両者とも膜表面の化学的性質、化学的組成に着目し、膜表面の親水化により耐ファウリング性を向上させようとの技術思想が根底をなしている。これに対し、膜表面の形状と膜分離特性との関係に言及している例として、特許文献5および特許文献6を挙げることができる。特許文献5には、ポリアミド系スキン層を有する複合逆浸透膜に関する発明が開示されており、原水の供給される側の膜表面の比表面積を特定の範囲とすることによって、透水性能が向上することが示されている。また、特許文献6には、やはりポリアミド系スキン層を有する複合逆浸透膜に関する発明が開示されており、原水の供給される側の膜表面の表面凹凸の隣接頂点間水平距離の平均値Xと互いに隣接する頂点と底辺の凹凸差の平均値Zとが特定の関係を満足する場合に高い阻止性能を示す複合逆浸透膜が得られることが開示されている。しかしながら、特許文献5、特許文献6のいずれも、複合逆浸透膜に関する検討であり、さらに耐ファウリング性向上に関しては何ら言及されていない。

特許文献1:特公平07-090154号公報

特許文献2:特許3594946号公報

特許文献3:特許3216910号公報

特許文献4:特開平11-179176号公報

特許文献5:特開平09-19630号公報

特許文献6:特開2005-169332号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の課題は、浄水処理、飲料処理、海水除濁等の種々の水性流体の処理において使用することができ、優れた分画特性、透過性を有しながら、経時的な性能の

低下が抑制され、洗浄による膜分離特性の回復性に優れた中空糸型限外ろ過膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、原水が供給される側の膜表面を平滑化することによって膜表面とファウリング物質との接触面積を小さくし、これによってファウリング物質と膜表面の物理的結合力が低減され、膜表面へのファウリング物資の付着が軽減され、膜表面に付着したファウリング物質の剥離を容易にすることができる、との考え方のもと、原水が供給される側に平滑な膜表面をもつ中空糸型限外ろ過膜を種々試作し、膜表面の平滑性と膜分離特性の保持性および回復性との関係を検討した。その結果、本発明に至ったものである。すなわち、

(1) 原水が供給される側の膜表面の比表面積が1.10以上1.55以下であることを特徴とする中空糸型限外ろ過膜。

(2) 疎水性高分子と親水性高分子を含有していることを特徴とする(1)に記載の中空糸型限外ろ過膜。

(3) 前記疎水性高分子がポリスルホン系樹脂を含有することを特徴とする(2)に記載の中空糸型限外ろ過膜。

(4) 前記親水性高分子がポリビニルピロリドンを含有することを特徴とする(2)または(3)に記載の中空糸型限外ろ過膜。

(5) 25℃で測定した純水透水性能が5～300m³/d/100kPaであることを特徴とする(1)～(4)いずれかに記載の中空糸型限外ろ過膜。

(6) 分子量200,000のポリエチレングリコールの除去率が70%以上であることを特徴とする(1)～(5)いずれかに記載の中空糸型限外ろ過膜。

(7) 前記中空糸型限外ろ過膜が表流水、地下水、湖沼水または海水の膜ろ過用である(1)～(6)いずれかに記載の中空糸型限外ろ過膜。

(8) (1)～(7)いずれかに記載の中空糸型限外ろ過膜の製造方法において、該膜の残有機溶媒量が300mg/g以下の状態で熱処理を施すことを特徴とする中空糸型限外ろ過膜の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、膜分離特性の保持性と回復性に優れた中空糸型限外ろ過膜を得ることができる。本発明の中空糸型限外ろ過膜は、浄水膜、飲料処理膜、海水除濁膜等の種々の水性流体の処理において使用することができ、特に浄水処理に適する中空糸型限外ろ過膜を提供することができる。また、本願の中空糸型限外ろ過膜は、優れた分画特性、透過性を有しながら、モジュール成型時や実際の使用時の破断やリークを招くことのない十分な膜強度を有し、これらの特性の経時的な低下の抑制が実現され、洗浄による膜分離特性の回復性に優れている。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例1の中空糸型限外ろ過膜の内表面のAFM画像である。

[図2]比較例1の中空糸型限外ろ過膜の内表面のAFM画像である。

[図3]実施例および比較例の中空糸型限外ろ過膜の、比表面積と差圧上昇速度の関係を示すグラフである。

[図4]実施例および比較例の中空糸型限外ろ過膜の、算術平均面粗さと差圧上昇速度の関係を示すグラフである。

[図5]実施例および比較例の中空糸型限外ろ過膜の、比表面積と純水透水性の関係を示すグラフである。

[図6]実施例および比較例の中空糸型限外ろ過膜の、算術平均面粗さと純水透水性の関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 本発明における中空糸型限外ろ過膜は、原水が供給される側の膜表面の平滑性が適切な範囲に制御されることにより、優れた分画特性、透過性を有しながら、逆流洗浄(以下、逆洗)による膜分離特性の回復性に優れることを特徴とする。例えば、河川水や湖沼水、井戸水などを膜ろ過処理した場合、水の透過性が経時的に低下する現象が見られるが、これは原水に含まれるファウリング物質が膜の細孔や膜表面に付着して、水の透過抵抗が増すことによって生じる。このような現象に対抗するため、定期的に逆洗を行い、水の透過性を回復させる操作が行われるのが一般的である。ファウリング物質の大きさについては大別して2種に分類でき、大きい方の成分は粒径がサブミクロンから数十 μm 程度のものであり、小さい方の成分は10nmから数十n

mのものである。ファウリング物質のうちの大きい方の成分は、シルトや藻類などであり、小さい方の成分はフミン質に代表されるような有機成分を多く含む。ファウリング物質の外表面の形状、大きさが、分離膜表面の凹凸の形状、大きさと近い場合には、ファウリング物質と膜表面の接触面積が大きくなって接着性が増し、このため逆洗によってファウリング物質を膜表面から引き剥がすことが困難になる。つまり、膜表面の凹凸の形状、大きさが、ファウラント物質の形状、大きさと異なる分離膜が、膜分離特性の回復性に優れた分離膜となり得る。ファウリング物質のうちの大きい方の成分、つまりサブミクロンから数十ミクロンの大きさよりも粗い膜表面形態の場合、実質的には膜表面の粗さは細孔の大きさに依存することとなり、細孔内にまでファウリング物質が侵入して分離膜を閉塞してしまい、好ましくない。一方で平滑性が高く、ファウリング物質の小さい方の成分の大きさよりもはるかに平滑である膜表面形態では、ファウリング物質の付着は抑制され、逆洗による膜分離特性の回復性にも優れるが、膜表面の細孔の開孔率が非常に低いか、細孔半径が極めて小さくなるので、十分な透過性を得られず実用的でないという問題が生じる。

- [0014] 表面の平滑性の指標については、JIS B 0601-1994に詳しく記載されており、粗さ曲線の算術平均粗さ Ra' や十点平均粗さ Rz' などが指標として利用されていることがわかる。例えば算術平均粗さ Ra' は、粗さ曲線からその平均線の方に基準長さ L だけ抜き取り、その抜き取り部分の平均線の方を X 軸とし、粗さ曲線を関数 $Z(X)$ であらわしたときに、式(1)で定義される。

式1

[0015]

$$Ra' = \frac{1}{L} \int_0^L Z(X) dX \quad \dots \dots (1)$$

- [0016] 分離膜の膜表面の平滑性については、原子間力顕微鏡(以下、AFMと略記する)により測定することができる。AFMにより測定、算出される算術平均面粗さ Ra は、JIS B 0601-1994で定義される粗さ曲線の算術平均粗さ Ra' を測定面に対して適用できるよう三次元に拡張したものである。本発明における中空糸型限外ろ過膜に

おいては、原水が供給される側の膜表面の算術平均面粗さRaが5nm以上17nm以下であることが好ましく、より好ましくは6nm以上16nm以下であり、さらに好ましくは7nm以上15nm以下である。算術平均面粗さRaが5nm未満の場合には実用上十分な処理流体の透過性が得られず、17nmよりも大きい場合には逆洗による膜分離特性の回復性が著しく悪くなるため、逆洗を併用してもなお膜分離操作の際の差圧上昇速度が著しく大きく実用に耐えない。

[0017] しかしながら、算術平均面粗さRaが5nm以上17nm以下にあっても必ずしも十分な平滑性を有する分離膜ではない場合も存在する。その理由は算術平均面粗さRaの定義にある。算術平均面粗さRaは平均面に対する粗さ曲面の高低差にのみ依存し、曲面の山－山間、あるいは谷－谷間の距離、つまりは凹凸の頻度についてなんら情報が反映されていない。算術平均面粗さRaが5nm以上17nm以下にあっても、山－谷－山で構成される凹部分の大きさがファウラント物質と近く、かつ該凹部分の頻度が高ければ、ファウラント物質は容易に該凹部分に付着、堆積し、逆洗によって容易には除去できないので、膜分離特性の回復性が著しく悪くなると考えられる。

[0018] 表面の凹凸の頻度をある程度反映した指標として比表面積Sratioがあり、鋭意検討の結果、筆者らは逆洗による膜分離特性の回復性と原水が供給される側の膜表面の比表面積の間に強い相関があることを見出し、本発明を完成するに至った。本願における比表面積はAFMで測定し、膜表面の表面積をS、測定面の投影面積をS1としたとき、 $S/S1$ で定義される値である。比表面積は、その定義から表面凹凸の高低差と、該凹凸の頻度の両方を反映した複合的なパラメータであることが容易に理解できる。三次元で表される粗さ曲面において山－山間距離を定義し算出することは容易ではなく、AFM観察面の特定のある断面について山谷を特定し、山－山間距離を計測することは通常でも行われているが、ごく限られた一断面における情報となるか、もしくは煩雑な測定を繰り返してデータの精度を上げなければならない。一方、比表面積は上述の如く複合パラメータであるから必ずしも凹凸の頻度を正確に記述するものではないが、測定面全体の平均的な情報として得られ、測定も簡便であるため非常に有用な指標である。本発明における中空糸型限外ろ過膜は、原水が供給される側の膜表面の比表面積Sratioが1.10以上1.55以下であることを特徴とする。

より好ましくは比表面積が1.15以上であり、さらに好ましくは1.20以上である。また、比表面積は1.50以下であることがより好ましい。比表面積が小さすぎると、膜表面凹凸の高低差および頻度が小さく、膜表面の細孔の開孔率が非常に低いか、細孔半径が極めて小さいために実用上十分な処理流体の透過性が得られず実用的でない。また、比表面積が大きすぎるとは、膜表面凹凸の高低差および頻度が大きくなり、ファウリング物質が膜表面に付着しやすい表面形態となり、膜分離特性の保持性と回復性が低下する傾向となり、逆洗を併用してもなお膜分離操作の際の差圧上昇速度が著しく大きく実用に耐えない。

[0019] 本発明における中空糸型限外ろ過膜は、中空糸膜形状への成型加工の容易さおよび先に挙げた分離膜に要求される基本的な要求特性の実現の容易さから、疎水性高分子から主として形成されることが好ましい。疎水性高分子としては、溶媒に溶解できる高分子材料で限外濾過性能を発現できる高分子であれば特に限定されない。例えば、酢酸セルロース系高分子、ポリスルホン系高分子、ポリアミド系高分子、ポリアクリロニトリル系高分子、およびこれら高分子を化学的に変性したもの、これらの高分子を主成分とする高分子混合物およびポリマーアロイなどがあげられる。なかでも限外濾過膜に求められる高い透水性能とシャープな分画性能の発現が比較的容易な酢酸セルロース系、ポリスルホン系、ポリアミド系、ポリアクリロニトリル系高分子を用いるのが好ましい。高い機械的強度と高い化学的安定性の面より、特にポリスルホン(以下PSfと略記する)、ポリエーテルスルホン(以下PESと略記する)が好適であり、PESが更に好ましい。これらの高分子原料を単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良く、その場合、特定の疎水性高分子を50重量%以上含有することが特に好ましい。

[0020] 本発明における中空糸型限外ろ過膜は、疎水性高分子と併せて親水性高分子を含有することが好ましい。親水性高分子としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、デンプンなどの高分子化合物が例示される。中でも、中空糸型限外ろ過膜の主要構成成分であるポリスルホン系高分子との相溶性、水性流体処理膜としての使用実績からポリビニルピロリドン(以下PVPと略記する)が好ましい。親水性高分子は単独で使用しても

2種類以上を混合してもよい。親水性高分子としてPVPを使用する場合は、PVPの分子量としては重量平均分子量10,000～1,500,000のものが好ましく用いられる。また、分子量の異なる2種以上の、同一若しくは異なる種類の親水性高分子を混合使用しても良い。PVPについて例示すると、株式会社日本触媒より市販されているK30(重量平均分子量45,000)、K85(重量平均分子量450,000)、K90(重量平均分子量1,200,000)を好ましい例として挙げることができる。ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)によって測定された重量平均分子量が2倍以上異なる2種類のPVPを使用することは、より好ましい親水性高分子の例であり、さらに好ましくは前記K30/K90を100/0～80/20の比率で混合して用いるのが、透過性と分画性に優れる中空糸型限外ろ過膜が得られる傾向にある。

[0021] 本発明の中空糸型限外ろ過膜において、原水が供給される側の膜表面は、内表面側であっても外表面側であっても良いが、内表面側に供給される方が好ましい。本発明の中空糸型限外ろ過膜においては、膜断面方向の孔径分布が小―大―小、密度分布が密―疎―密となっていることが好ましい。内表面及び外表面に緻密層を有し、内表面における孔径が外表面における孔径よりも小さく、内表面から外表面に向かって当初空孔率が増大し、少なくともひとつの極大部を通過後、再び外表面側に向かって空孔率が減少する構造であることが更に好ましい。

[0022] 原水が供給される側の膜表面が内表面側の場合、このような構造であれば、内表面および外表面が分画特性と透過性を規定し、その分画特性と透過性への寄与は内表面側の緻密層が主、外表面側の緻密層が従となる。原水を内表面側に供給しクロスフロー濾過により処理すると、膜の内表面付近では流体によるせん断力が生じるため、膜表面へのファウリング物質の蓄積を避けやすい。この際、表面に緻密層があることでよりその効果は高くなる。また、この緻密層の背後の部分は、大孔径、大空孔率のスポンジ状支持層となっているほうが、流体の抵抗が低くなり、高透過性を得られやすい点で有利である。また、内表面が緻密層であるため、ファウリング物質が膜内部に進入しにくく逆洗時に被除去物質が外れやすく、膜分離特性の回復性に優れる点で有利である。これとは逆の疎―密構造では、膜厚部分へのファウリング物質の目詰まりが進行してしまい、好ましくない。

- [0023] 本発明において、中空糸型限外ろ過膜の処理流体の透過性は、純水透水性能(FR)を指標として評価した。浄水膜、飲料処理膜、海水除濁膜として実用的であるためには、 5m/d/100kPa 以上であることが好ましく、 10m/d/100kPa であることがより好ましく、 20m/d/100kPa であることが更に好ましい。上限は特にないが、処理流体透過性と実用的な膜強度および分画特性と両立させるためには、 300m/d/100kPa 以下であることが好ましく、 200m/d/100kPa 以下であることがより好ましく、 100m/d/100kPa 以下であることがさらに好ましく、 50m/d/100kPa 以下であることがさらに好ましい。
- [0024] 本発明において、処理流体の透過性の経時的な低下と洗浄による透過性の回復の度合いを評価する指標として、フミン酸を溶解した特定の模擬原水を特定の膜ろ過条件で処理した際の差圧上昇速度を採用した。具体的な操作条件は後述するとおりである。該特定の膜ろ過条件は、特定流束での膜ろ過を一定時間継続し、ついで特定流束での逆流洗浄を行う、との工程を繰り返し、その間のろ過時間に対する差圧上昇の大きさを評価するものである。したがって、逆流洗浄を伴わないろ過操作の際の処理流体の透過性の経時的な低下の度合い(処理流体透過性の保持性)と、逆流洗浄による透過性の回復の度合い(処理流体透過性の回復性)とを、複合的に評価する指標であり、現実の膜ろ過操作における流体透過性の保持性と回復性を反映するものである。浄水膜、飲料処理膜、海水除濁膜として実用的であるためには、該差圧上昇速度が 30kPa/hr 以下であることが好ましく、 18kPa/hr 以下であることがより好ましく、 12kPa/hr 以下であることが更に好ましい。下限は特にないが、もし該差圧上昇速度が負であれば、分離膜の孔径が大きくなっているか分離膜に破損が生じている恐れが高い。
- [0025] 前記差圧上昇速度の評価を行う前後にポリエチレングリコール200,000の除去率(RjPEG200K)の測定を行なった。RjPEG200Kは分画分子量の代替指標であり、RjPEG200Kが70%であれば、分画分子量約150,000に相当する。中空糸型限外ろ過膜を浄水膜あるいは海水除濁膜として使用する場合には、RjPEG200Kが70%以上であることが好ましい。
- [0026] RjPEG200Kの変化の絶対値を差圧上昇速度の評価を行う前のRjPEG200Kで

除してRjPEG200Kの変化率を算出し、これを逆流洗浄を伴わないろ過操作の際の分画特性の経時的な変化の度合い(分画特性の保持性)と、逆流洗浄による分画特性の変化の回復の度合い(分画特性の回復性)を複合的に評価する指標とした。RjPEG200Kの変化率は小さいほど好ましいが、10%以下であることが好ましく、より好ましくは5%以下、さらに好ましくは3%以下である。RjPEG200Kの変化率が大きいと、膜ろ過運転の過程で分画特性に大きな変化が生じたことを示す。

[0027] 本発明の中空糸型限外ろ過膜は、限外ろ過膜であることが好ましく、原水が供給される側の表面における孔径は、 $0.001\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.01\mu\text{m}\sim 0.07\mu\text{m}$ がより好ましい。これよりも孔径が小さいと透過性が低くなる傾向にあり実用的な価値が低くなることがある。また、これよりも大きいと、原水中の除去対象物質の除去率が低下することがある。

[0028] 本発明の中空糸型限外ろ過膜の製造方法はなんら限定されるものではないが、疎水性高分子、親水性高分子、溶媒、非溶媒を混合溶解し、脱泡したものを製膜溶液として芯液とともに二重管ノズルの環状部、中心部から同時に吐出し、空走部(エアギャップ部)を経て凝固浴中に導いて中空糸型限外ろ過膜を形成し(乾湿式紡糸法)、水洗後巻き取り、乾燥する方法が好ましい。

[0029] 製膜溶液に使用される溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略記する)、N,N-ジメチルホルムアミド(以下DMFと略記する)、N,N-ジメチルアセトアミド(以下DMAcと略記する)、ジメチルスルホキシド(以下DMSOと略記する)、 ϵ -カプロラクタムなどが例示でき、使用される疎水性高分子、親水性高分子の良溶媒であれば広く使用することが可能である。疎水性高分子としてPSf、PESなどのポリスルホン系高分子を使用する場合には、NMP、DMF、DMAcなどのアミド系アプロティック溶媒が好ましく、NMPが特に好ましい。これらの溶媒を用いることにより、透過性と分画性に優れたおかつ膜分離特性の保持性と回復性に優れる中空糸分離膜を得やすい傾向にある。なお、本発明においてアミド系溶媒とは、構造中にアミド結合を含有する溶媒を意味し、アプロティック溶媒とは、構造中においてヘテロ原子に直接結合した水素原子を含有していない溶媒を意味する。

[0030] また、製膜溶液には前記疎水性高分子の非溶媒を添加することも可能である。使

用される非溶媒としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール(以下DEGと略記する)、トリエチレングリコール(以下TEGと略記する)、ポリエチレングリコール(以下PEGと略記する)、グリセリン、水などが例示されるが、疎水性高分子としてPSf、PESなどのポリスルホン系高分子、親水性高分子としてPVPを使用する場合には、DEG、TEG、PEGなどのエーテルポリオールが好ましく、TEGが特に好ましい。これらの非溶媒を用いることにより、透過性と分画性に優れたおかつ膜分離特性の保持性と回復性に優れる中空糸分離膜を得やすい傾向にある。なお、本発明においてエーテルポリオールとは、構造中に少なくともひとつのエーテル結合と、ふたつ以上の水酸基を有する物質を意味する。

[0031] 詳細な機構は不明であるが、これらの溶媒、非溶媒を使用して調製した製膜原液を使用することで、紡糸工程における相分離(凝固)が制御され、本発明の好ましい膜構造を形成するのに有利になると考えられる。なお、相分離の制御には、後述の芯液組成や凝固浴中の液(外部凝固液)の組成も重要である。

[0032] 製膜原液における前記疎水性高分子の濃度は、該原液からの製膜が可能であれば特に制限されないが、10～35重量%が好ましく、10～30重量%がより好ましく、15～25%が更に好ましい。高い透過性を得るには疎水性高分子の濃度は低いほうが好ましいが、過度に低いと中空糸型限外ろ過膜の強度の低下や、分画特性の悪化を招く場合がある。前記親水性高分子の添加量は、中空糸型限外ろ過膜に親水性を付与し、水性流体処理時のファウリング物質の化学的な吸着を抑制するのに十分な量であれば特に制限されないが、前記疎水性高分子に対する前記親水性高分子の比率として10～30重量%が好ましく、10～20重量%がより好ましい。親水性高分子の添加量がこれよりも少ないと、膜への親水性付与が不十分となり、膜分離特性の保持性が低下する傾向がある。また、これよりも多いと、親水性付与効果が飽和してしまいファウリング物質の吸着抑制効果が向上しないだけでなく、製膜原液の相分離が過度に進行しやすくなり、本発明の好ましい膜構造を形成するのに不利となる。

[0033] 製膜原液中における溶媒と非溶媒の比は、紡糸工程における相分離の制御に重要な要因である。具体的には、溶媒／非溶媒が重量比で30／70～70／30であることが好ましく、35／65～60／40であることがより好ましく、35／65～55／45であ

ることがさらに好ましい。溶媒の含有率がこれよりも少ないと凝固が進行しやすくなり、膜構造が緻密化しすぎて透過性が低下することがある。また、溶媒の含有率がこれよりも多いといわゆる遅延型相分離を引き起こしやすく、膜断面においてマクロポイドが生じやすくなり、分画特性や強度の低下を招く可能性が大きくなる。

[0034] 製膜原液は、疎水性高分子、親水性高分子、溶媒、非溶媒を混合、攪拌して溶解することで得られる。この際、適宜温度をかけることで効率的に溶解を行うことができるが、過度の加熱は製膜原液の構成成分の熱分解を招く危険があるので、過度の加温は避けるべきである。また、製膜原液の構成成分としてPVP等の空気中の酸素の影響により酸化分解を起こす傾向にあるものを用いる場合には、紡糸溶液の溶解は不活性気体封入下で行うのが好ましい。不活性気体としては、窒素、アルゴンなどが上げられるが、入手の容易性およびコスト面から、窒素を用いるのが好ましい。このとき、溶解タンク内の残存酸素濃度は3%以下であることが好ましい。

[0035] 本発明の中空糸型限外ろ過膜を得る方法として、芯液とともに二重管ノズルから製膜原液を吐出する方法がある。該ノズルの温度は製膜原液の溶解温度以上であればよく、例えば膜素材がPESであるならば90～30℃が好ましく、更に好ましくは80～40℃である。

[0036] 本発明の中空糸型限外ろ過膜を得る好ましい製造方法としては、芯液とともに二重管ノズルから吐出した製膜原液を、エアギャップ部分を経て外部凝固液を満たした凝固浴中に導いて中空糸型限外ろ過膜を形成する乾湿式紡糸法が例示されるが、ノズルから吐出された製膜原液の、エアギャップ部分での滞留時間が膜構造を制御する因子のひとつとなり得る。エアギャップ部での滞留時間が短すぎると、エアギャップ部分での相分離による凝集粒子の成長があまり進行しない状態で外部凝固液により急速に冷却、固化されるので、外表面が緻密化して透過性が低下してしまう傾向がある。また、外表面の緻密化により、得られた中空糸型限外ろ過膜が互いに固着しやすい傾向がある。エアギャップ部での滞留時間が長すぎると、大孔径の空孔が生じやすくなり、分画特性や強度の低下を招く傾向がある。エアギャップ部における滞留時間の好ましい範囲は0.01～4秒であり、0.05～3秒がより好ましい。

[0037] 比表面積および算術平均面粗さを制御する重要な因子の一つとして、ノズルから

製膜原液が吐出された後に膜表面に接する凝固液濃度条件が重要である。中空糸型限外ろ過膜の原水が供給される側が外側である場合には外部凝固液濃度、原水が供給される側が中空糸型限外ろ過膜内腔部である場合には芯液濃度を制御することにより、好適な比表面積および／または算術平均面粗さを有する中空糸型限外ろ過膜を得ることができる。特に中空糸型限外ろ過膜内腔部に原水を供給する内圧濾過を行う場合、膜の内表面近傍でのせん断速度が増加しファウリング物質の堆積が抑制されるので、好適な形態として、内側に緻密層を有する中空糸型限外ろ過膜が例示される。内表面側の芯液の溶媒濃度を高くすると製膜原液との間で溶媒と非溶媒との置換速度が遅くなり、膜表面が粗くなることで比表面積および／または算術平均面粗さが過度に大きくなることがある。逆に、芯液の濃度が低すぎると、製膜原液との間で溶媒と非溶媒との置換速度が過度に速くなり、膜表面に孔構造が成長せず比表面積および／または算術平均面粗さが過度に小さくなり透過性も小さくなることがある。芯液は製膜原液に含まれる溶媒および非溶媒と、水との混合液を使用することが、中空糸型限外ろ過膜の製膜工程の簡素化が容易となり好ましい。この際、芯液中に含まれる該溶媒と該非溶媒の比率を製膜原液の溶媒／非溶媒比率と同一とすると、中空糸型限外ろ過膜の製膜工程の簡素化が更に容易となり、好ましい。芯液濃度は、溶媒、非溶媒、水3種の混合液の総重量に対し、溶媒及び非溶媒の重量を合わせたものの割合で定義し、該芯液濃度は62～78重量%が好ましく、更に好ましくは65～75重量%である。

- [0038] 外部凝固液の組成は、製膜原液に含まれる溶媒および非溶媒と、水との混合液を使用することが、中空糸型限外ろ過膜の製膜工程の簡素化が容易となり好ましい。この際、外部凝固液中に含まれる該溶媒と該非溶媒の比率は、製膜原液の溶媒／非溶媒比率と同一であることが好ましい。製膜原液に使用されるのと同じの溶媒および非溶媒を、製膜原液中の比率と同一にして混合し、これに水を添加して希釈したものが好ましく用いられる。芯液濃度と同様に定義される外部凝固液の濃度は、好ましくは15～70重量%、より好ましくは20～60重量%である。外部凝固液濃度が低すぎると凝固が進行しやすくなり、膜構造が緻密化しすぎて透過性が低下する傾向がある。また、外部凝固液濃度が70重量%よりも高すぎると、外表面に大孔径の空孔が生

じやすくなり、分画特性や強度の低下を招く可能性が大きくなる傾向がある。また、外部凝固液の温度は、低すぎると凝固が進行しやすくなり、膜構造が緻密化しすぎて透過性が低下することがある。また、高すぎても、大孔径の空孔が生じやすくなり、分画特性や強度の低下を招く傾向にある。好適に用いられる外部凝固液の温度は30～80℃であり、より好ましくは40～70℃である。

[0039] 上記、比較的滞留時間の短いエアギャップ部分を経て、凝固浴に導かれた中空糸型限外ろ過膜は、芯液からの凝固が進行しながら、外部からの凝固はある程度抑制された状態で、比較的凝固性のマイルドな外部凝固液と接触する。すなわち、凝固浴内に突入した直後の中空糸型限外ろ過膜は未だ完全に構造が固定されていない状態にあるが、この中空糸型限外ろ過膜が凝固浴内で完全に凝固し、構造が固定されて引き上げられる。前述のとおり、外部凝固液の凝固性は比較的マイルドであるので、凝固浴内での滞留時間は完全に凝固が完了するまで十分にとる必要がある。具体的には、2～20秒が好ましく、5～20秒がより好ましい。凝固浴内での滞留時間がこれよりも短いと凝固が不十分となり糸切れ等の可紡性の低下や孔構造の粗大化の原因となる。これよりも長いと製膜速度の低下や凝固浴の大型化が必要となり生産工程上不利になる。

[0040] 本発明の中空糸型限外ろ過膜は、原水の供給される側の膜表面が特定の範囲の比表面積を示し、また、内表面および外表面に緻密層を有し内表面における孔径が外表面における孔径よりも小さく内表面から外表面に向かって当初空孔率が増大し少なくともひとつの極大部を通過後、再び外表面側で空孔率が減少する構造を持つことが好ましいが、このような構造を実現するには、上記の製膜原液を使用し、上記の紡糸条件によって中空糸型限外ろ過膜を得る方法を採用するのが好適である。内表面から外表面に向かって密－疎－密の非対称構造を構成させるには、中空糸型限外ろ過膜の内側からの凝固（主として芯液による相分離・凝固）と外側からの凝固（主としてエアギャップ、外部凝固液での相分離・凝固）のバランスをとり、両者を拮抗させることで内外両表面から膜壁内部に向かっての凝固を制御すればよい。そのための有効な制御手段が、上記芯液の組成、外部凝固液の組成・温度、エアギャップ部分での滞留時間、凝固浴内での滞留時間である。これらを上記の範囲に設定すること

によって、本発明の特徴的な膜構造を得ることができる。

[0041] 本発明の中空糸型限外ろ過膜を得るには、内外両表面からの凝固進行を微妙に制御する必要があるが、その際に注意しなければならない点として、中空糸型限外ろ過膜の凝固浴中における屈曲がある。乾湿式紡糸においては、通常、下向きに配列したノズルから製膜原液を重力方向に吐出、エアギャップ部分を経て凝固浴に導き、凝固浴内で進行方向を上向きまたは斜め上方向きに変更して凝固浴から引き上げ、水洗浴での洗浄を経て巻き取るのが一般的である。本発明の中空糸型限外ろ過膜は、凝固浴内突入直後には完全に構造が固定されていない。構造が完全に固定される以前に分離膜の方向転換が急激に行われると、膜構造の欠陥や破壊を招くため好ましくない。具体的には、方向転換時の曲率半径が20～300mm、より好ましくは30～200mmとするのが好ましい。また、多点ガイドを使用し、複数のポイントで徐々に方向を転換する方法も好ましい。

[0042] 本発明の中空糸型限外ろ過膜の製造において、完全に中空糸型限外ろ過膜構造が固定される以前に実質的に延伸をかけないことが好ましい。実質的に延伸を掛けないとは、ノズルから吐出された紡糸溶液に弛みや過度の緊張が生じないように、紡糸工程中のローラー速度をコントロールすることを意味する。吐出量をノズル断面積で割り返したものを吐出線速度とすると、吐出線速度／凝固浴第一ローラー速度比（ドラフト比）は0.7～1.8が好ましい範囲である。前記比が0.7未満では、走行する中空糸型限外ろ過膜に弛みが生じ生産性の低下につながるがあるので、ドラフト比は0.8以上がより好ましく、0.9以上がさらに好ましく、0.95以上がよりさらに好ましい。1.8を超える場合には中空糸型限外ろ過膜の緻密層が裂けるなど膜構造が破壊されることがある。そのため、ドラフト比は、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.6以下、よりさらに好ましくは1.5以下、特に好ましくは1.4以下である。ドラフト比をこの範囲に調整することにより細孔の変形や破壊を防ぐことができ、膜性能の保持性やシャープな分画特性を発現することが可能となる。

[0043] 製膜速度（紡速）については、欠陥のない中空糸型限外ろ過膜が得られ、生産性が確保できれば特に制限されないが、好ましくは、5～200m/minである。これよりも紡速が低いと、生産性が低下することがある。これよりも紡速が高いと、上記の紡糸

条件、特にエアギャップ部分での滞留時間や、凝固浴内での滞留時間を確保するのが困難となる。

[0044] 製膜後、水洗浴での洗浄を経て巻き取ることで得られた中空糸型限外ろ過膜は、使用中や洗浄操作による膜分離特性の変化を抑制し、膜分離特性の保持性・安定性、膜分離特性の回復性を確保するために、加熱処理を施すのが好ましい。この加熱処理を熱水への浸漬処理とすることで、同時に、中空糸型限外ろ過膜に残存する溶媒や非溶媒などを洗浄・除去する効果も期待できる。しかしながら、熱水浸漬処理の前に、中空糸型限外ろ過膜に残存している有機溶媒をある程度除去しておくことがより好ましい。中空糸型限外ろ過膜に残存している有機溶媒の濃度が高い状態で熱水浸漬処理を行うと、膜構造の溶解や透水性能の極端な低下が生じる場合がある。この場合、膜表面の比表面積および算術平均粗さが同時に低下する。熱水浸漬処理を行う時点での中空糸型限外ろ過膜に残存している有機溶媒濃度は、好ましくは400mg/g以下、より好ましくは300mg/g以下、さらに好ましくは150mg/g以下である。中空糸型限外ろ過膜に残存している溶媒の除去方法の例としては、冷水浸漬が挙げられる。また、中空糸型限外ろ過膜を切断して束状にし、中空糸型限外ろ過膜内腔部の液体を抜き出し、更に中空糸型限外ろ過膜内腔部に通水することも有効である。

[0045] 中空糸型限外ろ過膜の熱水浸漬処理の際の熱水の温度は、60～100℃、より好ましくは80～100℃、処理時間は1～120分、より好ましくは5～90分、さらに好ましくは10～80分である。温度がこれよりも低く、処理時間がこれよりも短いと、中空糸型限外ろ過膜にかかる熱履歴が不十分となり膜分離特性の保持性・安定性が低下する可能性があり、また、洗浄効果が不十分となり溶出物が増加する可能性が高くなる。処理時間がこれよりも長いと、処理に長時間を要するため生産性が低下することがある。熱水に対する中空糸型限外ろ過膜の浴比は、中空糸型限外ろ過膜が十分に浸る量の熱水を使用すれば、特に制限されない。

[0046] 製膜、加熱処理を完了した中空糸型限外ろ過膜は、乾燥することによって、最終的に完成する。乾燥方法は、風乾、減圧乾燥、熱風乾燥など通常利用される乾燥方法が広く利用できる。マイクロ波乾燥なども利用可能であるが、簡便な装置で効率的に

大量の中空糸型限外ろ過膜を乾燥できる点で、熱風乾燥が好ましく利用され得る。乾燥に先立って、上記の加熱処理を施しておくことで、熱風乾燥による膜分離特性の変化を抑制することができる。熱風乾燥時の熱風温度は特に制限されないが、好ましくは40～100℃、より好ましくは50～80℃である。これよりも温度が低いと乾燥までに長時間を要し、これよりも温度が高いと熱風生成のためのエネルギーコストが高くなる。熱風の温度は、上記の熱水加熱処理の温度よりも低いことが好ましい。

実施例

[0047] 以下本発明の実施例を記載するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0048] (純水透水性能(FR)の測定方法)

ケースに中空糸型限外ろ過膜束を挿入し、両端をポリウレタン樹脂で接着固定し、両端を開口してテストモジュールとした。内圧デッドエンド方式で、0.05MPa、25℃の条件で純水を通水し、そのときの膜透過水量を膜間差圧100kPaあたり一日あたりの透過流束に換算し、FR(単位:m/day/100kPa)を得た。

[0049] (ポリエチレングリコール200000の除去率(RjPEG200K)の測定方法)

純水にポリエチレングリコール200000(シグマアルドリッチ製、以下PEG200Kと略記する)が0.5g/Lとなるよう溶解したものを原水とし、内圧クロスフロー方式で、0.05MPa、25℃、回収率1%以下の条件で該原水を前記のテストモジュールに通水した。供給液中のPEG200Kの濃度(Cf)と透過液中のPEG200Kの濃度(Cp)からPEG200Kの除去率(RjPEG200K)を算出した。なお、 $RjPEG200K(\%) = (1 - Cp/Cf) \times 100$ とした。

[0050] (膜表面の算術平均面粗さ(Ra)および比表面積(Sratio)の測定方法)

中空糸型限外ろ過膜をナイフで切り開いて内表面を露出させ、内表面を上に向けて固体基板上に固定した。中空糸型限外ろ過膜を固体基板ごとシャーレセル中に設置し、純水に浸してAFM観察試料とした。AFM装置はエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製走査型プローブ顕微鏡E-Sweepを使用した。カンチレバーはDF3を、スキャナーは20μmスキャナーを使用した。観察モードをダイナミック・フォース・モード(DFMモード)とし、2μm四方の領域について膜表面の観察および表面積S

、算術平均面粗さRaの測定を行った。比表面積Sratioは、AFMで測定した表面積Sを視野面積S1で割り返すことで算出した。

[0051] (差圧上昇速度の測定方法)

フミン酸(ナカライテスク株式会社製)0.2gを1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液20mLに加え、30分間以上攪拌して溶解し、次いで全量が2Lになるように純水を加えて希釈し、さらに30分間攪拌した。これに硫酸を少量ずつ静かに加えてpH7に調整し、100mg/Lのフミン酸原液を得た。さらに左記フミン酸原液を純水で希釈して、4mg/Lのフミン酸を含有する模擬原水を得た。

前記のテストモジュールを使用し、内圧デッドエンド方式で前記模擬原水を供給し、供給圧力を随時調整して流束2.5m/dayを維持しながら59分間正濾過を行い、ついで膜外表面から純水を供給して流束15m/dayで1分間逆洗を行う、との操作を繰り返し、この操作の間の膜間差圧の推移を記録した。ろ過運転開始時の膜間差圧と逆洗30回目終了後のろ過再開時の膜間差圧の差を差圧上昇とし、1時間当たりの平均差圧上昇速度に換算して耐ファウリング性(性能回復性)の指標とした。なお、この操作の間、模擬原水の温度は25°Cに保った。

[0052] (残有機溶媒量の測定方法)

所定量の中空糸型限外ろ過膜(乾燥時のポリマー重量が約1gとなる量)を長さおよそ1cmに切り刻み、ソクスレー抽出器で5時間、還流抽出操作を行った。なお、抽出溶媒にはエタノールを使用した。抽出後の残有機溶媒を含んだエタノールをガスクロマトグラフィーで定量分析し、NMPおよびTEGの総重量(A)を得た。一方、抽出操作後の中空糸型限外ろ過膜は温度105°Cの恒温乾燥機で15時間乾燥し、電子天秤で乾燥膜重量(B)を測定した。残有機溶媒量はA/B(mg/g)により算出した。

[0053] (実施例1)

市販のPES(住友化学工業株式会社製、4800P)20重量部、PVP K-30(株式会社日本触媒製)2.5重量部、PVP K-90(株式会社日本触媒製)0.5重量部、NMP(三井化学株式会社製)34.7重量部、TEG(住友化学工業株式会社製)42.3重量部を70°Cで混合溶解し均一な溶液を得た。一方、NMP31.5重量部、TEG38.5重量部、水30.0重量部の混合液を調整し、この溶液を芯液とした。二重管ノ

ズルの管状部から上記の製膜原液を中心部から上記芯液を吐出し50mmのエアギャップを経てNMP13.5重量部、TEG16.5重量部、水70.0重量部の混合液からなる外部凝固液を満たした凝固槽に導いた。この際、ノズル温度は75℃、外部凝固液温度は60℃であった。続いて凝固槽、水洗工程を経て12m/分の紡速で引き出し中空糸膜束を得た。中空糸膜束は中空糸本数300本×長さ1.3mに両端をカッターで切りそろえて中空部を開口させ、30秒間垂直に把持して中空部の残液を液切りした後、中空糸膜束1束に対し5L/分の流量で30秒間中空部を通水洗浄した。通水洗浄後の中空糸膜に含まれる残有機溶媒量は乾燥膜重量1gあたり121mgであった。中空糸膜束を98℃の水に60分間浸漬し、ついで50℃で15時間にわたり熱風乾燥を実施し、外径1300 μ m、膜厚250 μ mの乾燥中空糸膜を得た。このようにして得た中空糸膜を評価したところ、純水透水性能FR32.3m/day/100kPa、RjPEG200K74%、差圧上昇速度6.6kPa/hr、比表面積Sratio1.33、算術平均粗さ10.7nmであった。膜の内表面側断面構造を走査型電子顕微鏡で1万倍に拡大して観察したところ、内表面に緻密層とそれに続いて膜内部方向に微細な構造から粗大な構造へと連続的に変化する網目構造が観察された。また、図1に実施例1で得られた中空糸膜の内表面のAFM画像を示した。

[0054] (実施例2)

市販のPES(住友化学工業株式会社製、4800P)20重量部、PVP K-30(株式会社日本触媒製)3.0重量部、NMP(三井化学株式会社製)34.7重量部、TEG(住友化学工業株式会社製)42.3重量部を70℃で混合溶解し均一な溶液を得た。一方、NMP31.5重量部、TEG38.5重量部、水30.0重量部の混合液を調整し、この溶液を芯液とした。二重管ノズルの管状部から上記の製膜原液を中心部から上記芯液を吐出し50mmのエアギャップを経てNMP13.5重量部、TEG16.5重量部、水70.0重量部の混合液からなる外部凝固液を満たした凝固槽に導いた。この際、ノズル温度は75℃、外部凝固液温度は60℃であった。続いて凝固槽、水洗工程を経て12m/分の紡速で引き出し中空糸膜束を得た。中空糸膜束は中空糸本数300本×長さ1.3mに両端をカッターで切りそろえて中空部を開口させ、30秒間垂直に把持して中空部の残液を液切りした後、中空糸膜束1束に対し5L/分の流量で

30秒間中空部を通水洗浄した。通水洗浄後の中空糸膜に含まれる残有機溶媒量は乾燥膜重量1gあたり98mgであった。中空糸膜束を98℃の水に60分間浸漬し、ついで50℃で15時間にわたり熱風乾燥を実施し、外径1300 μ m、膜厚250 μ mの乾燥中空糸膜を得た。このようにして得た中空糸膜を評価したところ、純水透水性能FR26.5m/day/100kPa、RjPEG200K85%、差圧上昇速度8.4kPa/hr、比表面積Sratio1.47、算術平均粗さ10.8nmであった。

[0055] (実施例3)

市販のPES(住友化学工業株式会社製、4800P)21重量部、PVP K-30(株式会社日本触媒製)2.5重量部、PVP K-90(株式会社日本触媒製)0.5重量部、NMP(三井化学株式会社製)34.2重量部、TEG(住友化学工業株式会社製)41.8重量部を70℃で混合溶解し均一な溶液を得た。一方、NMP33.8重量部、TEG41.2重量部、水25.0重量部の混合液を調整し、この溶液を芯液とした。二重管ノズルの管状部から上記の製膜原液を中心部から上記芯液を吐出し50mmのエアギャップを経てNMP13.5重量部、TEG16.5重量部、水70.0重量部の混合液からなる外部凝固液を満たした凝固槽に導いた。この際、ノズル温度は75℃、外部凝固液温度は60℃であった。続いて凝固槽、水洗工程を経て12m/分の紡速で引き出し中空糸膜束を得た。中空糸膜束は中空糸本数300本×長さ1.3mに両端をカッターで切りそろえて中空部を開口させ、30秒間垂直に把持して中空部の残液を液切りした後、中空糸膜束1束に対し5L/分の流量で30秒間中空部を通水洗浄した。通水洗浄後の中空糸膜に含まれる残有機溶媒量は乾燥膜重量1gあたり163mgであった。中空糸膜束を98℃の水に60分間浸漬し、ついで50℃で15時間にわたり熱風乾燥を実施し、外径1300 μ m、膜厚250 μ mの乾燥中空糸膜を得た。このようにして得た中空糸膜を評価したところ、純水透水性能FR33.6m/day/100kPa、RjPEG200K73%、差圧上昇速度6.0kPa/hr、比表面積Sratio1.27、算術平均粗さ13.3nmであった。

[0056] (実施例4)

市販のPES(住友化学工業株式会社製、4800P)20重量部、PVP K-30(株式

会社日本触媒製)3.0重量部、NMP(三井化学株式会社製)34.7重量部、TEG(住友化学工業株式会社製)42.3重量部を70℃で混合溶解し均一な溶液を得た。一方、NMP29.3重量部、TEG35.7重量部、水35.0重量部の混合液を調整し、この溶液を芯液とした。二重管ノズルの管状部から上記の製膜原液を中心部から上記芯液を吐出し50mmのエアギャップを経てNMP13.5重量部、TEG16.5重量部、水70.0重量部の混合液からなる外部凝固液を満たした凝固槽に導いた。この際、ノズル温度は75℃、外部凝固液温度は60℃であった。続いて凝固槽、水洗工程を経て12m/分の紡速で引き出し中空糸膜束を得た。中空糸膜束は中空糸本数300本×長さ1.3mに両端をカッターで切りそろえて中空部を開口させ、30秒間垂直に把持して中空部の残液を液切りした後、中空糸膜束1束に対し5L/分の流量で30秒間中空部を通水洗浄した。通水洗浄後の中空糸膜に含まれる残有機溶媒量は乾燥膜重量1gあたり113mgであった。中空糸膜束を98℃の水に60分間浸漬し、ついで50℃で15時間にわたり熱風乾燥を実施し、外径1300 μ m、膜厚250 μ mの乾燥中空糸膜を得た。このようにして得た中空糸膜を評価したところ、純水透水性能FR20.3m/day/100kPa、RjPEG200K71%、差圧上昇速度5.7kPa/hr、比表面積Sratio1.19、算術平均粗さ7.6nmであった。

[0057] (実施例5)

市販のPES(住友化学工業株式会社製、4800P)21重量部、PVP K-30(株式会社日本触媒製)2.5重量部、PVP K-90(株式会社日本触媒製)0.5重量部、NMP(三井化学株式会社製)34.2重量部、TEG(住友化学工業株式会社製)41.8重量部を70℃で混合溶解し均一な溶液を得た。一方、NMP35.1重量部、TEG42.9重量部、水22.0重量部の混合液を調整し、この溶液を芯液とした。二重管ノズルの管状部から上記の製膜原液を中心部から上記芯液を吐出し50mmのエアギャップを経てNMP13.5重量部、TEG16.5重量部、水70.0重量部の混合液からなる外部凝固液を満たした凝固槽に導いた。この際、ノズル温度は75℃、外部凝固液温度は60℃であった。続いて凝固槽、水洗工程を経て12m/分の紡速で引き出し中空糸膜束を得た。中空糸膜束は中空糸本数300本×長さ1.3mに両端をカッターで切りそろえて中空部を開口させ、30秒間垂直に把持して中空部の残液を液切り

した後、中空糸膜束1束に対し5L／分の流量で30秒間中空部を通水洗浄した。通水洗浄後の中空糸膜に含まれる残有機溶媒量は乾燥膜重量1gあたり142mgであった。中空糸膜束を98℃の水に60分間浸漬し、ついで50℃で15時間にわたり熱風乾燥を実施し、外径1300 μ m、膜厚250 μ mの乾燥中空糸膜を得た。このようにして得た中空糸膜を評価したところ、純水透水性能FR31.1m/day/100kPa、RjPEG200K70%、差圧上昇速度11.5kPa/hr、比表面積Sratio1.49、算術平均粗さ14.6nmであった。

[0058] (実施例6)

市販のPES(住友化学工業株式会社製、4800P)20重量部、PVP K-30(株式会社日本触媒製)2.5重量部、PVP K-90(株式会社日本触媒製)0.5重量部、NMP(三井化学株式会社製)34.7重量部、TEG(住友化学工業株式会社製)42.3重量部を70℃で混合溶解し均一な溶液を得た。一方、NMP31.5重量部、TEG38.5重量部、水30.0重量部の混合液を調整し、この溶液を芯液とした。二重管ノズルの管状部から上記の製膜原液を中心部から上記芯液を吐出し50mmのエアギャップを経てNMP13.5重量部、TEG16.5重量部、水70.0重量部の混合液からなる外部凝固液を満たした凝固槽に導いた。この際、ノズル温度は75℃、外部凝固液温度は60℃であった。続いて凝固槽、水洗工程を経て12m／分の紡速で引き出し中空糸膜束を得た。中空糸膜束は中空糸本数300本×長さ1.3mに両端をカッターで切りそろえて中空部を開口させ、30秒間垂直に把持して中空部の残液を液切りした後、中空糸膜束1束に対し5L／分の流量で15秒間中空部を通水洗浄した。通水洗浄後の中空糸膜に含まれる残有機溶媒量は乾燥膜重量1gあたり268mgであった。中空糸膜束を98℃の水に60分間浸漬し、ついで50℃で15時間にわたり熱風乾燥を実施し、外径1300 μ m、膜厚250 μ mの乾燥中空糸膜を得た。このようにして得た中空糸膜を評価したところ、純水透水性能FR18.2m/day/100kPa、RjPEG200K77%、差圧上昇速度7.2kPa/hr、比表面積Sratio1.13、算術平均粗さ5.2nmであった。

[0059] (比較例1)

市販のPES(住友化学工業株式会社製、4800P)21重量部、PVP K-30(株式

会社日本触媒製)2.5重量部、PVP K-90(株式会社日本触媒製)0.5重量部、NMP(三井化学株式会社製)34.2重量部、TEG(住友化学工業株式会社製)41.8重量部を70°Cで混合溶解し均一な溶液を得た。一方、NMP36.0重量部、TEG44.0重量部、水20.0重量部の混合液を調整し、この溶液を芯液とした。二重管ノズルの管状部から上記の製膜原液を中心部から上記芯液を吐出し50mmのエアギャップを経てNMP13.5重量部、TEG16.5重量部、水70.0重量部の混合液からなる外部凝固液を満たした凝固槽に導いた。この際、ノズル温度は75°C、外部凝固液温度は60°Cであった。続いて凝固槽、水洗工程を経て12m/分の紡速で引き出し中空糸膜束を得た。中空糸膜束は中空糸本数300本×長さ1.3mに両端をカッターで切りそろえて中空部を開口させ、30秒間垂直に把持して中空部の残液を液切りした後、中空糸膜束1束に対し5L/分の流量で30秒間中空部を通水洗浄した。通水洗浄後の中空糸膜に含まれる残有機溶媒量は乾燥膜重量1gあたり192mgであった。中空糸膜束を98°Cの水に60分間浸漬し、ついで50°Cで15時間にわたり熱風乾燥を実施し、外径1300 μ m、膜厚250 μ mの乾燥中空糸膜を得た。このようにして得た中空糸膜を評価したところ、純水透水性能FR26.2m/day/100kPa、RjPEG200K66%、差圧上昇速度34.2kPa/hr、比表面積Sratio1.60、算術平均粗さ18.6nmであった。また、図2に比較例1で得られた中空糸膜の内表面のAFM画像を示した。

[0060] (比較例2)

市販のPES(住友化学工業株式会社製、4800P)22重量部、PVP K-30(株式会社日本触媒製)2.5重量部、PVP K-90(株式会社日本触媒製)0.5重量部、NMP(三井化学株式会社製)33.8重量部、TEG(住友化学工業株式会社製)41.2重量部を70°Cで混合溶解し均一な溶液を得た。一方、NMP32.9重量部、TEG40.1重量部、水27.0重量部の混合液を調整し、この溶液を芯液とした。二重管ノズルの管状部から上記の製膜原液を中心部から上記芯液を吐出し50mmのエアギャップを経てNMP13.5重量部、TEG16.5重量部、水70.0重量部の混合液からなる外部凝固液を満たした凝固槽に導いた。この際、ノズル温度は75°C、外部凝固液温度は60°Cであった。続いて凝固槽、水洗工程を経て12m/分の紡速で引き出

し中空糸膜束を得た。中空糸膜束は中空糸本数300本×長さ1.3mに両端をカッターで切りそろえて中空部を開口させ、30秒間垂直に把持して中空部の残液を液切りした後、中空糸膜束1束に対し5L／分の流量で30秒間中空部を通水洗浄した。通水洗浄後の中空糸膜に含まれる残有機溶媒量は乾燥膜重量1gあたり130mgであった。中空糸膜束を98℃の水に60分間浸漬し、ついで50℃で15時間にわたり熱風乾燥を実施し、外径1300 μ m、膜厚250 μ mの乾燥中空糸膜を得た。このようにして得た中空糸膜を評価したところ、純水透水性能FR28.9m/day/100kPa、RjPEG200K69%、差圧上昇速度42.0kPa/hr、比表面積Sratio1.67、算術平均粗さ14.3nmであった。

[0061] (比較例3)

市販のPES(住友化学工業株式会社製、4800P)20重量部、PVP K-30(株式会社日本触媒製)1.0重量部、PVP K-90(株式会社日本触媒製)2.0重量部、NMP(三井化学株式会社製)34.7重量部、TEG(住友化学工業株式会社製)42.3重量部を70℃で混合溶解し均一な溶液を得た。一方、NMP27.0重量部、TEG33.0重量部、水40.0重量部の混合液を調整し、この溶液を芯液とした。二重管ノズルの管状部から上記の製膜原液を中心部から上記芯液を吐出し50mmのエアギャップを経てNMP13.5重量部、TEG16.5重量部、水70.0重量部の混合液からなる外部凝固液を満たした凝固槽に導いた。この際、ノズル温度は75℃、外部凝固液温度は60℃であった。続いて凝固槽、水洗工程を経て12m／分の紡速で引き出し中空糸膜束を得た。中空糸膜束は中空糸本数300本×長さ1.3mに両端をカッターで切りそろえて中空部を開口させ、30秒間垂直に把持して中空部の残液を液切りした後、中空糸膜束1束に対し5L／分の流量で30秒間中空部を通水洗浄した。通水洗浄後の中空糸膜に含まれる残有機溶媒量は乾燥膜重量1gあたり93mgであった。中空糸膜束を98℃の水に60分間浸漬し、ついで50℃で15時間にわたり熱風乾燥を実施し、外径1300 μ m、膜厚250 μ mの乾燥中空糸膜を得た。このようにして得た中空糸膜を評価したところ、純水透水性能FR2.3m/day/100kPa、RjPEG200K94%、差圧上昇速度6.0kPa/hr、比表面積Sratio1.08、算術平均粗さ9.2nmであった。

[0062] (比較例4)

市販のPES(住友化学工業株式会社製、4800P)20重量部、PVP K-30(株式会社日本触媒製)2.5重量部、PVP K-90(株式会社日本触媒製)0.5重量部、NMP(三井化学株式会社製)34.7重量部、TEG(住友化学工業株式会社製)42.3重量部を70℃で混合溶解し均一な溶液を得た。一方、NMP31.5重量部、TEG 38.5重量部、水30.0重量部の混合液を調整し、この溶液を芯液とした。二重管ノズルの管状部から上記の製膜原液を中心部から上記芯液を吐出し50mmのエアギャップを経てNMP13.5重量部、TEG16.5重量部、水70.0重量部の混合液からなる外部凝固液を満たした凝固槽に導いた。この際、ノズル温度は75℃、外部凝固液温度は60℃であった。続いて凝固槽、水洗工程を経て12m/分の紡速で引き出し中空糸膜束を得た。中空糸膜束は中空糸本数300本×長さ1.3mに両端をカッターで切りそろえて中空部を開口させ、30秒間垂直に把持して中空部の残液を液切りしたが、通水洗浄は行わなかった。液切り後の中空糸膜に含まれる残有機溶媒量は乾燥膜重量1gあたり1750mgであった。中空糸膜束を98℃の水に60分間浸漬し、ついで50℃で15時間にわたり熱風乾燥を実施し、外径1300 μ m、膜厚250 μ mの乾燥中空糸膜を得た。このようにして得た中空糸膜を評価したところ、純水透水性能FR1.9m/day/100kPa、RjPEG200K84%、差圧上昇速度6.1kPa/hr、比表面積Sratio1.04、算術平均粗さ2.0nmであった。膜の内表面側断面構造を走査型電子顕微鏡で1万倍に拡大して観察したところ、内表面の緻密層にあたる部分が滑らかな樹脂フィルム様になり、それに続く膜内部の網目構造の骨格は飴様に溶解した樹脂を固めたような形態で構造自体も粗大であった。

[0063] (比較例5)

市販のPES(住友化学工業株式会社製、4800P)20重量部、PVP K-30(株式会社日本触媒製)2.5重量部、PVP K-90(株式会社日本触媒製)0.5重量部、NMP(三井化学株式会社製)34.7重量部、TEG(住友化学工業株式会社製)42.3重量部を70℃で混合溶解し均一な溶液を得た。一方、NMP31.5重量部、TEG 38.5重量部、水30.0重量部の混合液を調整し、この溶液を芯液とした。二重管ノズルの管状部から上記の製膜原液を中心部から上記芯液を吐出し50mmのエアギ

ャップを経てNMP13.5重量部、TEG16.5重量部、水70.0重量部の混合液からなる外部凝固液を満たした凝固槽に導いた。この際、ノズル温度は75℃、外部凝固液温度は60℃であった。続いて凝固槽、水洗工程を経て12m／分の紡速で引き出し中空糸膜束を得た。中空糸膜束は中空糸本数300本×長さ1.3mに両端をカッターで切りそろえて中空部を開口させ、30秒間垂直に把持して中空部の残液を液切りした後、中空糸膜束1束に対し5L／分の流量で5秒間中空部を通水洗浄した。通水洗浄後の中空糸膜に含まれる残有機溶媒量は乾燥膜重量1gあたり476mgであった。中空糸膜束を98℃の水に60分間浸漬し、ついで50℃で15時間にわたり熱風乾燥を実施し、外径1300 μ m、膜厚250 μ mの乾燥中空糸膜を得た。このようにして得た中空糸膜を評価したところ、純水透水性能FR1.9m／day／100kPa、RjPEG 200K84%、差圧上昇速度6.1kPa／hr、比表面積Sratio1.04、算術平均粗さ2.0nmであった。膜の内表面側断面構造を走査型電子顕微鏡で1万倍に拡大して観察したところ、内表面の緻密層にあたる部分が滑らかな樹脂フィルム様になり、それに続く膜内部の網目構造の骨格は飴様に溶融した樹脂を固めたような形態で構造自体も粗大であった。

[0064] 中空糸膜の評価結果を表1および表2に併せて掲載した。さらに、図3に比表面積と差圧上昇速度の関係のグラフを、図4に算術平均面粗さと差圧上昇速度の関係のグラフを、図5に比表面積と純水透水性能の関係を示すグラフを、図6に算術平均面粗さと純水透水性能の関係を示すグラフをそれぞれ示した。

[0065] [表1]

	製膜原液組成（重量％）					芯液組成（重量％）			残有機溶媒量 (mg/g)
	PES	PVP K30	PVP K90	NMP	TEG	NMP	TEG	RO 水	
実施例 1	20.0	2.5	0.5	34.7	42.3	31.5	38.5	30.0	121
実施例 2	20.0	3.0	0.0	34.7	42.3	31.5	38.5	30.0	98
実施例 3	21.0	2.5	0.5	34.2	41.8	33.8	41.2	25.0	163
実施例 4	20.0	3.0	0.0	34.7	42.3	29.3	35.7	35.0	113
実施例 5	21.0	2.5	0.5	34.2	41.8	35.1	42.9	22.0	142
実施例 6	20.0	2.5	0.5	34.7	42.3	31.5	38.5	30.0	268
比較例 1	21.0	2.5	0.5	34.2	41.8	36.0	44.0	20.0	192
比較例 2	22.0	2.5	0.5	33.8	41.2	32.9	40.1	27.0	130
比較例 3	20.0	1.0	2.0	34.7	42.3	27.0	33.0	40.0	93
比較例 4	20.0	2.5	0.5	34.7	42.3	31.5	38.5	30.0	1750
比較例 5	20.0	2.5	0.5	34.7	42.3	31.5	38.5	30.0	476

[0066] [表2]

	算術平均 面粗さ Ra (nm)	比表面積 Sratio (-)	差圧 上昇速度 (kPa/hr)	膜性能		差圧上昇速度 評価後	
				FR (m/d/100kPa)	Rj (%)	Rj (%)	Rj 変 化率 (%)
実施例 1	10.7	1.33	6.6	32.3	74	75	1.4
実施例 2	10.8	1.47	8.4	26.5	85	87	2.4
実施例 3	13.3	1.27	6.0	33.6	73	73	0.0
実施例 4	7.6	1.20	5.7	20.3	71	70	1.4
実施例 5	14.6	1.49	11.5	31.1	70	72	2.9
実施例 6	5.2	1.13	7.2	18.2	77	80	3.9
比較例 1	18.6	1.60	34.2	26.2	66	72	9.1
比較例 2	14.3	1.67	42.0	28.9	69	81	17.4
比較例 3	9.2	1.08	6.0	2.3	94	94	0.0
比較例 4	2.0	1.04	6.1	1.9	84	85	1.2
比較例 5	4.3	1.07	8.6	6.8	83	85	2.4

[0067] 図3から、比表面積Sratioが1.10～1.55の範囲では差圧上昇速度が低く、耐ファウリング性が優れていることがわかる。これに対し、比表面積Sratioが1.55を超えると、差圧上昇速度が顕著に高くなり、耐ファウリング性が顕著に劣ることが明らかである。一方、図6から比表面積Sratioが1.10～1.55の範囲では純水透水性能が優れていることがわかる。これに対し、比表面積Sratioが1.10を下回ると、純水透水

性能が顕著に低くなり、実用性に劣ることが明らかである。

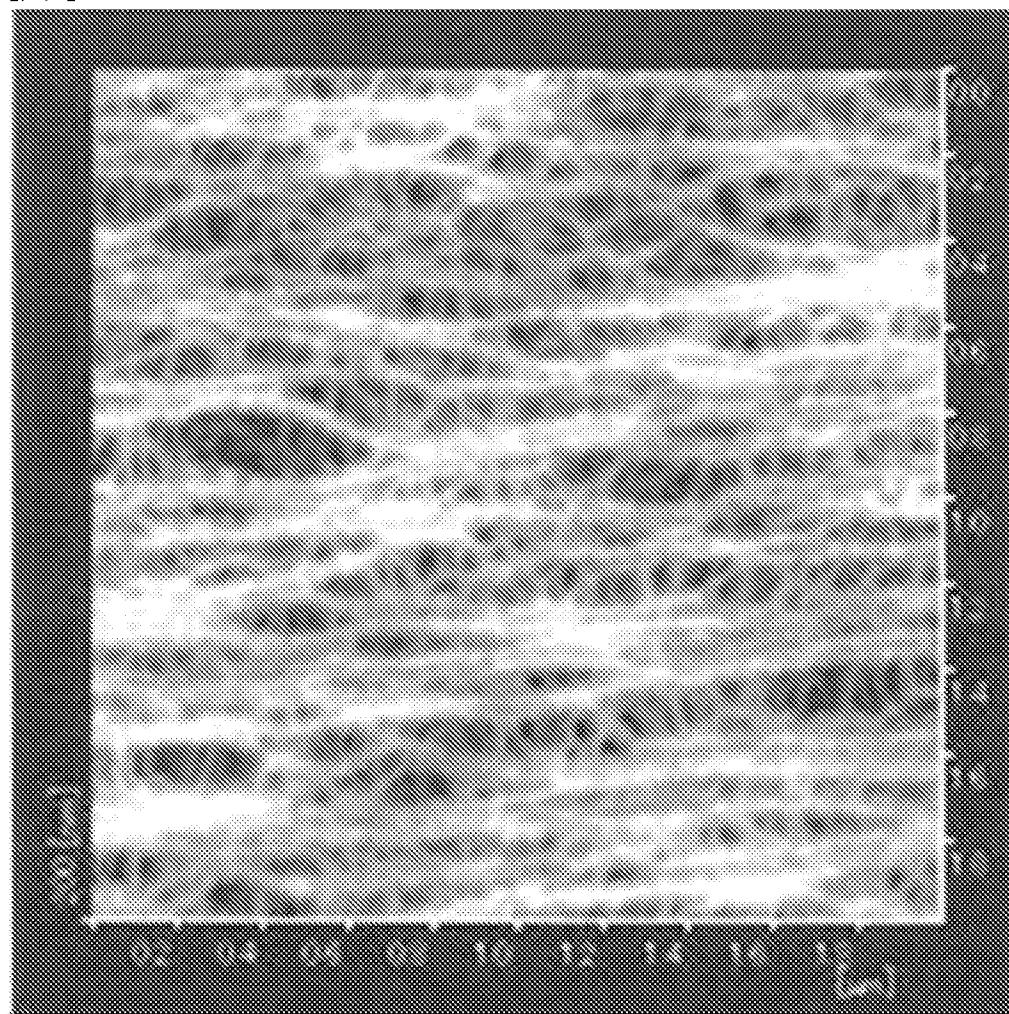
産業上の利用可能性

[0068] 本発明の中空糸型限外ろ過膜は、水中の細菌、ウイルス、SS成分等の除去に使用される中空糸型限外ろ過膜として利用でき、長期間の安定した膜性能、洗浄による膜性能の回復性に優れる。したがって、上水、下水、排水等の処理等に広く利用することができる。

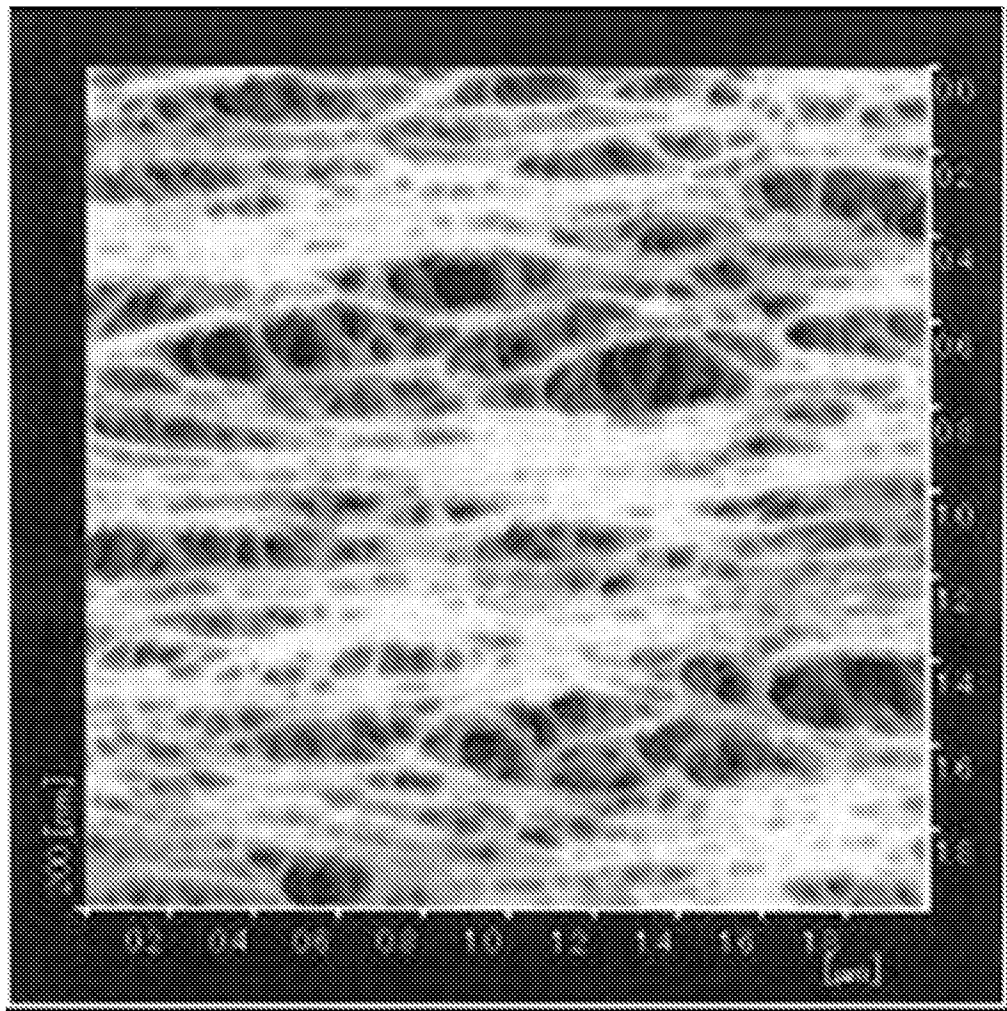
請求の範囲

- [1] 原水が供給される側の膜表面の比表面積が1.10以上1.55以下であることを特徴とする中空糸型限外ろ過膜。
- [2] 疎水性高分子と親水性高分子を含有していることを特徴とする、請求項1に記載の中空糸型限外ろ過膜。
- [3] 前記疎水性高分子がポリスルホン系樹脂を含有することを特徴とする請求項2に記載の中空糸型限外ろ過膜。
- [4] 前記親水性高分子がポリビニルピロリドンを含有することを特徴とする請求項2または3に記載の中空糸型限外ろ過膜。
- [5] 25℃で測定した純水透水性能が5～300m/d/100kPaであることを特徴とする請求項1～4いずれかに記載の中空糸型限外ろ過膜。
- [6] 分子量200,000のポリエチレングリコールの除去率が70%以上であることを特徴とする請求項1～5いずれかに記載の中空糸型限外ろ過膜。
- [7] 前記中空糸型限外ろ過膜が表流水、地下水、湖沼水または海水の膜ろ過用である請求項1～6いずれかに記載の中空糸型限外ろ過膜。
- [8] 請求項1～7いずれかに記載の中空糸型限外ろ過膜の製造方法において、該膜の残有機溶媒量が300mg/g以下の状態で熱処理を施すことを特徴とする中空糸型限外ろ過膜の製造方法。

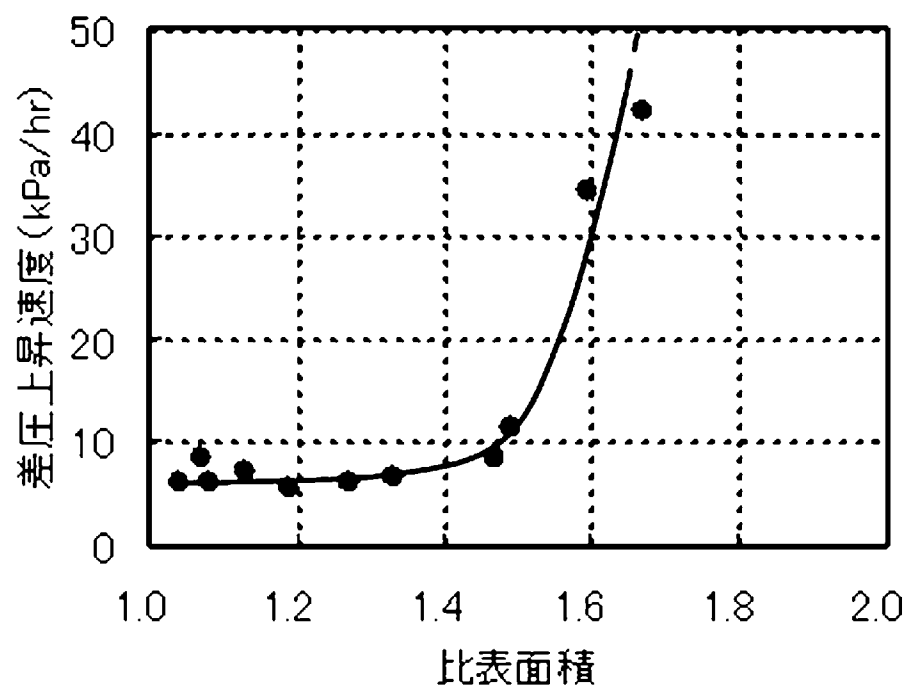
[図1]



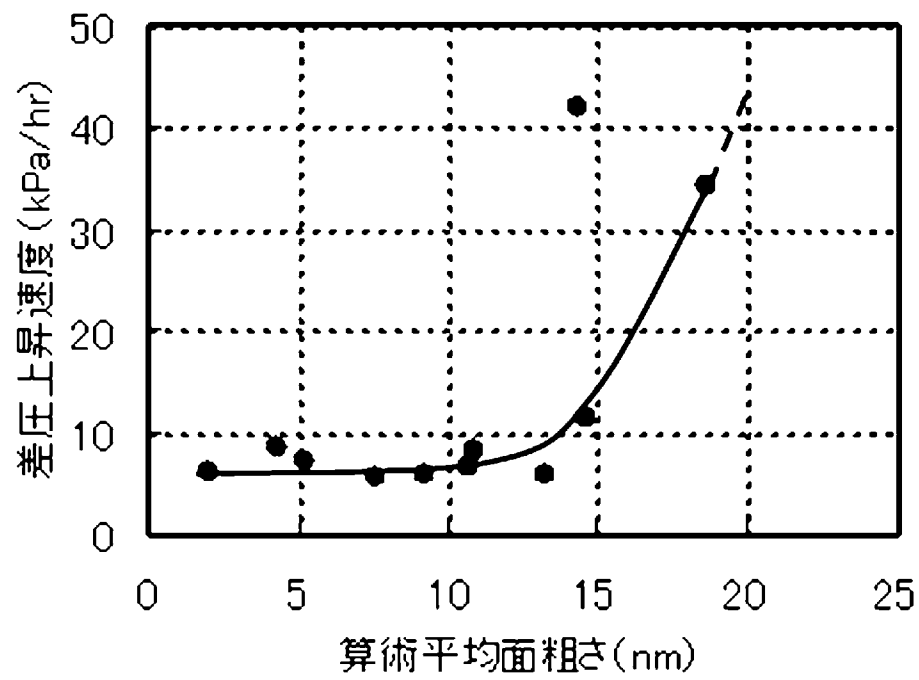
[図2]



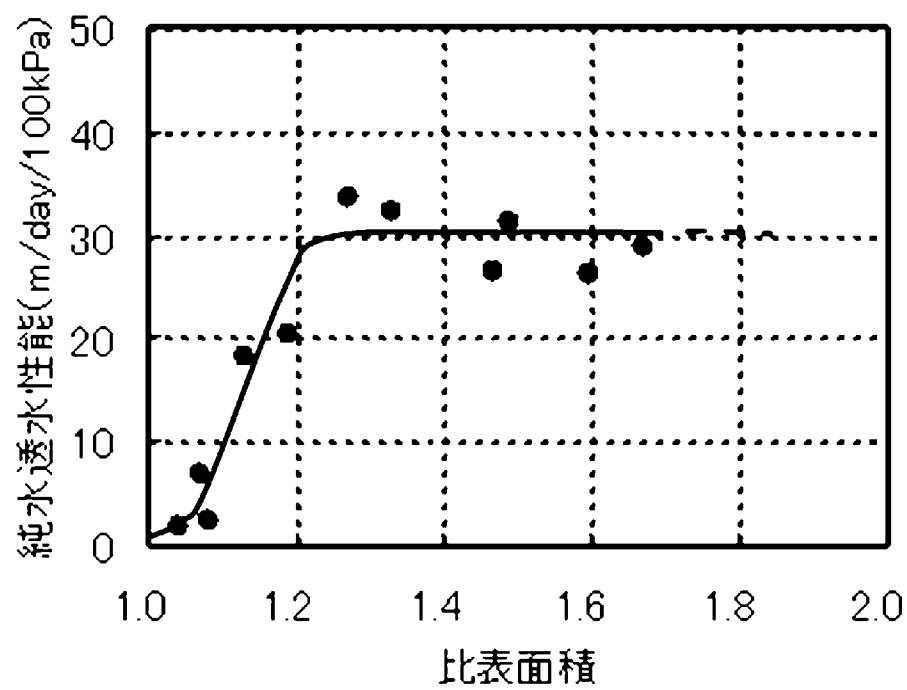
[図3]



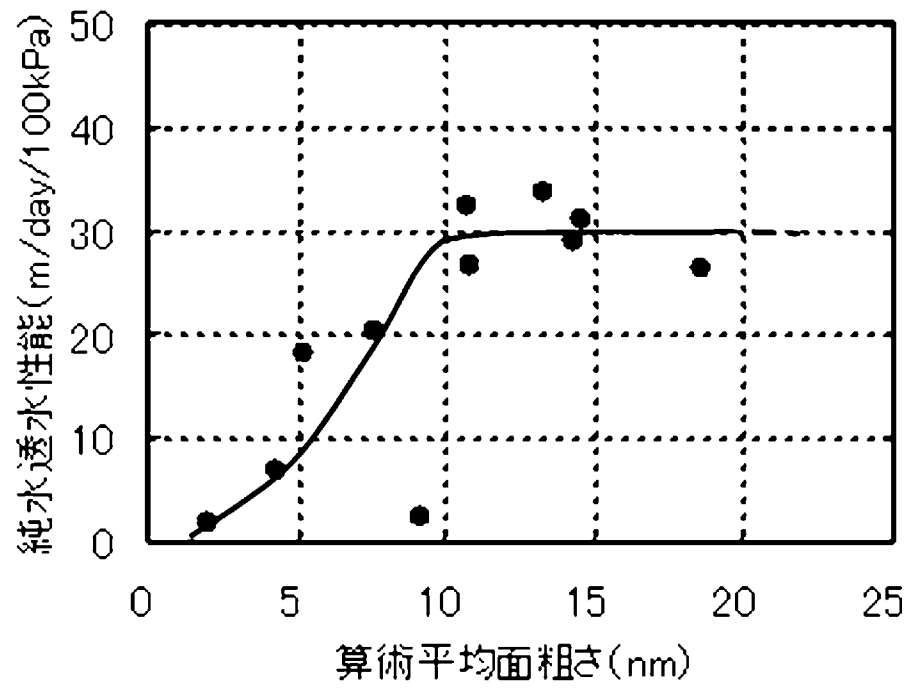
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/052950

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D69/08(2006.01)i, B01D61/14(2006.01)i, B01D71/44(2006.01)i, B01D71/68(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, D01F6/94(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)

B01D53/22, B01D61/00-71/82, C02F1/44, D01F6/94

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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	JP 2007-289886 A (Toyobo Co., Ltd.), 08 November, 2007 (08.11.07), Claims 1, 6, 7; examples 1, 2 & WO 2007/125943 A1	1-8
X	JP 2008-18231 A (Toray Industries, Inc.), 31 January, 2008 (31.01.08), Claims 3, 7; example 1 (Family: none)	1-8
X	JP 2006-239576 A (Toray Industries, Inc.), 14 September, 2006 (14.09.06), Claim 10; example 1 (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 March, 2009 (31.03.09)

Date of mailing of the international search report
07 April, 2009 (07.04.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/052950

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-87945 A (Toray Industries, Inc.), 07 April, 2005 (07.04.05), Claims 1, 3, 4; example 1 (Family: none)	1-8
X	JP 2003-245526 A (Toray Industries, Inc.), 02 September, 2003 (02.09.03), Claims 2, 4 (Family: none)	1-8
P,X	JP 2008-155009 A (Toray Industries, Inc.), 10 July, 2008 (10.07.08), Claims 4 to 6; example 1 (Family: none)	1-8
P,X	JP 2008-207153 A (Toray Industries, Inc.), 11 September, 2008 (11.09.08), Par. Nos. [0034], [0035] (Family: none)	1-8
P,X	JP 2008-194647 A (Toyobo Co., Ltd.), 28 August, 2008 (28.08.08), Claims 1, 2, 4 to 6; example 1 (Family: none)	1-8

Claim 1 involves all hollow-fiber ultrafiltration membranes having the desired property which is the specific surface area of a membrane surface. However, the modes disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to hollow-fiber ultrafiltration membranes satisfying the specific raw materials and production conditions described in the description, Examples 1-6, [0032]-[0043], [0045]. Claim 1 hence lacks a support in the meaning of Article 6 of the PCT.

Therefore, a search was made for the range which is supported by and disclosed in the description, i.e., the hollow-fiber ultrafiltration membranes obtained from the specific raw materials under specific production conditions which are specifically described in the description.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D69/08(2006.01)i, B01D61/14(2006.01)i, B01D71/44(2006.01)i, B01D71/68(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, D01F6/94(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（I P C））

Int.Cl. B01D53/22, B01D61/00-71/82, C02F1/44, D01F6/94

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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	JP 2007-289886 A（東洋紡績株式会社）2007.11.08, 請求項 1, 6, 7、実施例 1, 2 & WO 2007/125943 A1	1-8
X	JP 2008-18231 A（東レ株式会社）2008.01.31, 請求項 3, 7、実施例 1（ファミリーなし）	1-8
X	JP 2006-239576 A（東レ株式会社）2006.09.14, 請求項 10、実施例 1（ファミリーなし）	1-8

☒ 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
「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

3 1 . 0 3 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 4 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

馳平 裕美

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

4 Q

3 2 3 3

C (続き) . 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 2005-87945 A (東レ株式会社) 2005.04.07, 請求項 1, 3, 4、 実施例 1 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2003-245526 A (東レ株式会社) 2003.09.02, 請求項 2, 4 (フ ァミリーなし)	1-8
PX	JP 2008-155009 A (東レ株式会社) 2008.07.10, 請求項 4 - 6、実 施例 1 (ファミリーなし)	1-8
PX	JP 2008-207153 A (東レ株式会社) 2008.09.11, 【0034】、【0 035】 (ファミリーなし)	1-8
PX	JP 2008-194647 A (東洋紡績株式会社) 2008.08.28, 請求項 1, 2, 4 - 6、実施例 1 (ファミリーなし)	1-8

請求の範囲 1 は、膜表面の比表面積という所望の特性を有するあらゆる中空糸型限外ろ過膜を包含するものであるが、PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、明細書の実施例 1－6、[0 0 3 2]～[0 0 4 3]、[0 0 4 5]に記載された特定の原料及び製造条件を備えた中空糸型限外ろ過膜のみであり、PCT 第 6 条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、明細書に具体的に記載されている特定の原料及び製造条件からなる中空糸型限外ろ過膜について行った。