

(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
2019年12月12日(12.12.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/235441 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 71/56 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
B01D 69/00 (2006.01) *B01D 71/10* (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) *B32B 5/24* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)

市旭三丁目1番1号 Nagano (JP). 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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/022036

(22) 国際出願日: 2019年6月3日(03.06.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

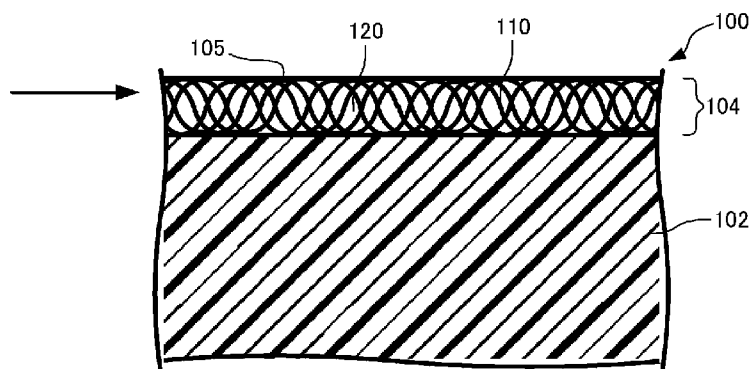
(30) 優先権データ:
特願 2018-106719 2018年6月4日(04.06.2018) JP

(71) 出願人: 国立大学法人信州大学 (SHINSHU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本

(72) 発明者: 遠藤 守信 (ENDO, Morinobu); 〒3808553 長野県長野市若里四丁目17番1号 国立大学法人信州大学工学部内 Nagano (JP). 野口 徹(NOGUCHI, Toru); 〒3808553 長野県長野市若里四丁目17番1号 国立大学法人信州大学工学部内 Nagano (JP). 山田 博之(YAMADA, Hiroyuki); 〒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).

(54) Title: SEMIPERMEABLE COMPOSITE MEMBRANE, METHOD FOR PRODUCING SAME AND SEMIPERMEABLE COMPOSITE MEMBRANE ELEMENT

(54) 発明の名称: 半透複合膜及びその製造方法並びに半透複合膜エレメント



(57) Abstract: The present invention provides: a semipermeable composite membrane which is reduced in burden on the environment; and a method for producing this semipermeable composite membrane. A semipermeable composite membrane 100 according to the present invention is obtained by providing a semipermeable membrane 104, which contains a crosslinked polyamide 120 and cellulose nanofibers 110, on a porous supporting body 102. A method for producing a semipermeable composite membrane according to the present invention comprises: a step for obtaining a mixed liquid that contains cellulose nanofibers 110, water and an amine component; and a step for obtaining a semipermeable composite membrane 100 by bringing the mixed liquid into contact with a porous supporting body 102 and subsequently causing a crosslinking reaction of the amine component in the mixed liquid that adheres to the porous supporting body 102.

(57) 要約: 本発明は、環境負荷を低減する半透複合膜及びその製造方法を提供する。半透複合膜100は、多孔性支持体102上に、架橋ポリアミド120とセルロースナノファイバー110を含む半透膜104を設けている。半透複合膜の製造方法は、セルロースナノファイバー110、水およびアミン成分を含む混合液を得る工程と、混合液を多孔性支持体102に接触させた後、多孔性支持体102に付着した混合液中のアミン成分を架橋反応させることによって半透複合膜100を得る工程と、を含む。

(74) 代理人: 大 淵 美 千 栄, 外 (OFUCHI, Michie et al.); 〒1010064 東京都千代田区神田猿樂町二丁目 8 番 1 6 号 平田ビル 8 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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))

明 細 書

発明の名称：

半透複合膜及びその製造方法並びに半透複合膜エレメント

技術分野

[0001] 本発明は、液状混合物の選択的分離に有用な半透複合膜及びその製造方法並びに半透複合膜エレメントに関するものである。本発明によって得られる半透複合膜は、例えば海水やかん水の淡水化に好適に用いることができる。

背景技術

[0002] 世界的な水不足と水の汚染に対応するため、半透膜の性質を利用した逆浸透膜（RO膜）やナノろ過膜（NF膜）による分離膜技術・水処理技術が注目されている。その中でも1nm以下の孔径により塩分などのイオン成分も除去できる芳香族ポリアミドを用いた逆浸透膜が、透水性や塩除去性の高い分離膜として海水淡水化プラントにおいて広く普及している（特許文献1）。

[0003] 一方、近年、天然セルロース繊維をナノサイズに解繊したセルロースナノファイバーが注目されている。天然セルロース繊維は、木材などのパルプを原料とするバイオマスであって、これを有効利用することによって、環境負荷低減が期待される。このような環境負荷低減が期待されるセルロースナノファイバーを用いた複合材料が提案されている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-169332号公報

特許文献2：特開2011-208293号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] そこで、本発明の目的は、環境負荷を低減する半透複合膜及びその製造方法並びに半透複合膜エレメントを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

[0007] [適用例 1]

本適用例に係る半透複合膜は、
多孔性支持体上に、架橋ポリアミドとセルロースナノファイバーとを含む半透膜を設けた半透複合膜であることを特徴とする。

[0008] [適用例 2]

本適用例に係る半透複合膜において、
前記半透膜は、セルロースナノファイバーの含有量が 0.2 質量%以上 18 質量%以下であることができる。

[0009] [適用例 3]

本適用例に係る半透複合膜において、
濃度 100 ppm のウシ血清アルブミンを含む水溶液に 140 時間接触後の水透過流束の低下率が 20%未満であることができる。

[0010] [適用例 4]

本適用例に係る半透複合膜において、
原子間力顕微鏡を用いて ISO 25178 に準拠して測定した前記半透膜の表面の算術平均高さ (Sa) が 10 nm 以上 37 nm 以下であることができる。

[0011] [適用例 5]

本適用例に係る半透複合膜において、
セルロースナノファイバーは、繊維径の平均値が 3 nm 以上 200 nm 以下であることができる。

[0012] [適用例 6]

本適用例に係る半透複合膜において、
pH 6～8、温度 25℃、濃度 3.2% の NaCl 水溶液を操作圧力 5、

5 MPaで1時間供給したときの水透過流束が $0.9 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上で、NaCl阻止率が99%以上であることができる。

[0013] [適用例7]

本適用例に係る半透複合膜の製造方法は、
セルロースナノファイバー、水およびアミン成分を含む混合液を得る工程と、前記混合液を多孔性支持体に接触させた後、前記多孔性支持体に付着した前記混合液中のアミン成分を架橋反応させることによって半透複合膜を得る工程と、を含む。

[0014] [適用例8]

本適用例に係る半透複合膜エレメントは、
上記適用例に係る半透複合膜であって、前記半透膜側の面同士、および逆側の面同士がそれぞれ向かい合うように重ねられた前記半透複合膜と、
前記半透複合膜の前記半透膜側の面の間に設けられ、かつ 0.15 mm 以上 0.9 mm 以下の厚みを有する原水側流路材と、
前記半透複合膜の前記半透膜とは逆側の面の間に設けられる透過側流路材と、
前記透過側流路材によって形成される透過側流路を流れる透過水を集水できる有孔集水管と、
を備える。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、環境負荷が低減される半透複合膜及びその製造方法並びに半透複合膜エレメントを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、半透複合膜100を模式的に示す縦断面図である。
[図2]図2は、水透過流束－セルロースナノファイバー含有量のグラフである。
[図3]図3は、脱塩率－セルロースナノファイバー含有量のグラフである。
[図4]図4は、濃度 100 ppm のウシ血清アルブミンを含む水溶液に 140

時間接触したときの水透過流束の変化を示すグラフである。

[図5]図5は、比較例1の半透複合膜の表面の走査型電子顕微鏡による写真である。

[図6]図6は、実施例2の半透複合膜の表面の走査型電子顕微鏡による写真である。

[図7]図7は、実施例4の半透複合膜の表面の走査型電子顕微鏡による写真である。

[図8]図8は、実施例6の半透複合膜の表面の走査型電子顕微鏡による写真である。

[図9]図9は、実施例7の半透複合膜の表面の走査型電子顕微鏡による写真である。

[図10]図10は、算術平均高さ（ S_a ）－セルロースナノファイバー含有量のグラフである。

[図11]図11は、一実施形態に係る半透複合膜エレメントの一部を分解して示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

[0018] A. 半透複合膜

本発明の一実施の形態に係る半透複合膜は、多孔性支持体上に、架橋ポリアミドとセルロースナノファイバーとを含む半透膜を設けた半透複合膜であることを特徴とする。

[0019] 図1は、半透複合膜100を模式的に示す縦断面図である。

[0020] 半透複合膜100は、多孔性支持体102上に半透膜104が設けられる。多孔性支持体102は、少なくとも一方の面を半透膜104によって覆われる。半透膜104は、架橋ポリアミド120（以下、架橋芳香族ポリアミドの例について説明するが、これに限られるものではない）とセルロースナノファイバー110とを含む。半透膜104の表面105は、全体が架橋芳香族ポリアミド120によって覆われる。半透複合膜100は、セルロース

ナノファイバー１１０を含むことにより環境負荷を低減することができる。

[0021] 半透膜１０４は、架橋芳香族ポリアミド１２０中に、セルロースナノファイバー１１０を含む。半透膜１０４は、架橋芳香族ポリアミド１２０がマトリクスとなり、隣接する解繊されたセルロースナノファイバー１１０の間が架橋芳香族ポリアミド１２０で満たされている。なお、半透膜１０４を走査型透過電子顕微鏡（Scanning Transmission Electron Microscope（STEM））を用いて分析することによりセルロースナノファイバー１１０の存在を検出することができる。

[0022] 本発明において、「セルロースナノファイバー」とは、天然セルロース繊維及び／又は酸化セルロース繊維をナノサイズレベルまで解きほぐしたものであり、特に繊維径の平均値が３ｎｍ～２００ｎｍであることができ、さらに３ｎｍ～１５０ｎｍであることができ、特に３ｎｍ～１００ｎｍのセルロースマイクロフィブリル及び／又はセルロースマイクロフィブリル束であることができる。すなわち、セルロースナノファイバー１１０は、シングルセルロースナノファイバー単体、またはシングルセルロースナノファイバーが複数本集まった束を含むことができる。ここで本明細書において「～」で示す数値範囲は上限と下限を含む。

[0023] セルロースナノファイバー１１０のアスペクト比（繊維長／繊維径）は、平均値で、１０～１０００であることができ、さらに１０～５００であることができ、特に１００～３５０であることができる。

[0024] 半透膜１０４の厚みは、１０ｎｍ以上２００ｎｍ以下であることができ、さらに１０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下であることができる。半透膜１０４の厚さが１０ｎｍ以上であれば膜厚より細い例えば繊維径が３ｎｍ程度のセルロースナノファイバー１１０によって半透膜１０４を補強することが可能となる。半透膜１０４の厚さが１５０ｎｍ以下であれば半透膜１０４を逆浸透膜に用いた場合に実用的な水透過流束が得られると推測される。

[0025] 半透複合膜１００は、セルロースナノファイバー１１０の補強効果により耐圧性に優れるため、比較的高い操作圧力でも使用することができる。操作

圧力を高くできることは半透膜 104 を逆浸透膜として用いた場合に水透過流束を高くすることに貢献する。また、セルロースナノファイバー 110 を含む半透膜 104 を用いることにより半透複合膜 100 の耐ファウリング特性が芳香族ポリアミド単体の半透膜を用いた複合膜に比べて向上することが推測される。後述するように耐ファウリング特性は半透膜 104 の表面 105 の算術平均高さ (S_a) が小さくなることにより向上すると考えられる。半透膜 104 の表面 105 の算術平均高さ (S_a) はセルロースナノファイバー 110 を含むことで小さくなる。そして算術平均高さ (S_a) が小さくなると例えば有機ファウラントが半透膜 104 の表面 105 から剥がれやすくなり、ファウリングによって低下した水透過流束が回復する。

[0026] 多孔性支持体 102 は、半透膜 104 に力学的強度を与えるために設けられる。多孔性支持体 102 は、実質的には分離性能を有さなくてもよい。

[0027] 多孔性支持体 102 としては、公知の半透複合膜の多孔性支持体を適用することができる。例えば、特許第 5120006 号公報に記載されている多孔性支持体を採用することができる。

[0028] 多孔性支持体 102 の厚さは、10 μm ~ 200 μm であることができ、さらに 30 μm ~ 100 μm が好ましい。多孔性支持体 102 は、対称構造でも非対称構造でもよいが、薄膜の支持機能と通液性を両立させる上で、非対称構造であることができる。

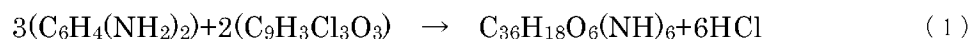
[0029] 多孔性支持体 102 は、表面から裏面にわたって微細な孔を有する。多孔性支持体 102 における半透膜 104 が形成される側面の平均孔径は、0.1 nm 以上 100 nm 以下であることができ、当該側面の大部分が直径数十 nm 以下であることができる。多孔性支持体 102 は織布、不織布等による裏打ちにて補強されていてもよい。

[0030] 半透膜 104 におけるセルロースナノファイバー 110 の含有量は、0.2 質量% 以上 18 質量% 以下であることが好ましく、0.3 質量% 以上 18 質量% 以下であることがより好ましく、さらに 0.35 質量% 以上 18 質量% 以下であることが好ましい。セルロースナノファイバー 110 の含有量が

0.2質量%以上であれば芳香族ポリアミド単体の半透膜に比べ高い透水性が得られる。セルロースナノファイバー110の含有量が0.2質量%以上であれば半透膜104の算術平均高さ（S_a）が小さくなるため芳香族ポリアミド単体の半透膜に比べ耐有機ファウリング特性が向上すると推測できる。本発明者の実験によればセルロースナノファイバー110の含有量が18質量%以下であれば、セルロースナノファイバーの水分散液を塗布し易く半透複合膜100の製造が容易である。半透膜104におけるセルロースナノファイバー110の含有量は、界面重合の反応式から求められる。

[0031] セルロースナノファイバー110の含有量の求め方についてm-フェニレンジアミンとトリメシン酸クロライドとの架橋反応を例に説明する。界面重合による架橋反応で生成するポリアミドは、m-フェニレンジアミンの2つの-NH₂基及びトリメシン酸クロライドの3つの-COCl基が完全に反応しているのではなく部分的には残っているが、まず下記反応式（1）のように3モルのm-フェニレンジアミン（324.4g）と2モルのトリメシン酸クロライド（530.9g）が重合し、ポリアミド（636.7g）が生成するものと仮定した。

[0032] [化1]



[0033] 半透膜104におけるセルロースナノファイバー110の含有量（CNF含有量（質量%））は、下記式（1）により算出することができる。上記反応式（1）と、m-フェニレンジアミンとセルロースナノファイバーを含む水溶液の組成により、生成されるポリアミドの質量を求め、次にm-フェニレンジアミンとトリメシン酸クロライドとの界面重合の際の未反応m-フェニレンジアミンの量を求め、実際に生成するポリアミドの質量（M_a）を算出することができる。この未反応のm-フェニレンジアミンの質量は後述する実験により測定し生成されるポリアミドの質量推定を行い、セルロースナノファイバーの含有量（質量%）を決めることができる。m-フェニレンジ

アミンとトリメシン酸クロライドとの組み合わせ以外についてもそれぞれの反応式に適用して同様に質量推定等を行うことでCNF含有量を決定できる。

[0034] [数1]

$$\text{CNF 含有量 (質量\%)} = \frac{\text{質量 } e}{\text{質量 } h + \text{質量 } e} \times 100 \quad (1)$$

ここに、CNF 含有量：セルロースナノファイバーの含有量，
質量 e ：セルロースナノファイバーの質量，
質量 h ：実際に生成するポリアミドの質量を表す

[0035] 半透複合膜 100 は、架橋芳香族ポリアミド 120 中にセルロースナノファイバー 110 を含むことにより脱塩率に優れると共に水透過流束に優れ、さらに耐有機ファウリング特性に優れることができる。半透複合膜 100 は、pH 6～8、温度 25℃、濃度 3.2%のNaCl水溶液を操作圧力 5.5 MPa で 1 時間供給したときの水透過流束が 0.9 m³ / (m² · day) 以上で、NaCl 阻止率が 99%以上であることができる。

[0036] 半透複合膜 100 の水透過流束は、次のように測定した。すなわち、φ 25 mm (有効面積 3.46 cm²) の半透複合膜のテストセルを膜テスト装置に装着し、純水を操作圧力 5.5 MPa、流量 300 mL / min で 3 時間供給し、水透過流束を安定させた。クロスフローろ過方式により、温度 25℃、3.2 質量%の塩化ナトリウム水溶液を操作圧力 5.5 MPa、流量 300 mL / min で供給し水透過流束を測定した。

[0037] 耐有機ファウリング特性は、市販の膜テスト装置を用いて測定することができる。膜テスト装置としては、メンブレン・ソルティック社の卓上平膜テストユニット FTU-1 等を用いることができる。φ 25 mm (有効面積 3.46 cm²) の半透複合膜のテストセルを膜テスト装置に装着し、クロスフローろ過方式により、温度 23℃、10 mmol の塩化ナトリウム水溶液を操作圧力 0.7 MPa、流量 500 mL / min で、半透複合膜に 3 日間以上供給する。通常、半透複合膜の水透過流束は水溶液を供給すると低下し、3 日を超えると水透過流束が安定する。そして、この水透過流束が安定した

とき、具体的には水透過流束の変化率が±5%以内で6時間にわたって維持されるまで供給したときの水透過流束を初期水透過流束とする。サンプルによって水透過流束が安定するまでの時間に差があるからである。クロスフロー過方式は、水溶液を半透膜の表面に対し平行に流しながらろ過する方式である。

[0038] 半透複合膜100は、耐有機ファウリング特性に優れる。半透複合膜100は、濃度100ppmのウシ血清アルブミンを含む水溶液に140時間接触後の水透過流束の低下率が20%未満であることができる。半透複合膜100は水透過流束が回復することで、ファウリングによる水透過流束の低下を抑制する。このように耐有機ファウリング特性を向上するためには、半透膜104の表面の凹凸を減らし膜表面の平滑性を向上することにより達成できると推測される。これにより、半透膜104への汚れの付着が抑制され、また時間経過とともに剥がれ易くなり、半透膜104がファウリングによって低下した水透過流束を回復させることができる。水透過流束を測定しながら半透膜104の状態を蛍光色素処理したファウラントを使用し顕微鏡観察することでファウラントが剥がれる様子を観測できる。また、半透膜104におけるセルロースナノファイバー110の含有量が0.2質量%以上であれば、セルロースナノファイバー110を含まない芳香族ポリアミド単体の膜に比べ膜性能を低下させることなく優れた耐有機ファウリング特性が得られる。

[0039] 耐有機ファウリング特性は、初期水透過流束を求め、初期水透過流束の測定に用いた塩化ナトリウム水溶液に100ppmのウシ血清アルブミン(BSA)を投入したpH7.5の被処理水を、温度23℃、操作圧力0.7MPa、流量500mL/minで、少なくとも140時間供給することで評価できる。この間の半透複合膜100の水透過流束の低下率は、初期水透過流束の20%未満であることができる。

[0040] 半透複合膜100は、半透膜104の表面105の算術平均高さ(Sa)が10nm以上50nm以下であることができ、さらに10nm以上41nm

m以下であることができる。表面105は多孔性支持体102とは反対側の半透膜104の面である。特に、同測定法による半透膜104の表面105の算術平均高さ(Sa)が10nm以上37nm以下であることができ、さらに10nm以上26nm以下であることができる。半透膜104の表面105の算術平均高さ(Sa)が小さくなると、例えば有機ファウラントが膜表面から剥がれやすくなり、ファウリングによって低下した水透過流束が回復する。半透膜104の表面105の算術平均高さ(Sa)が50nm以下、さらに41nm以下、特に37nm以下であると、耐有機ファウリング特性に優れる。半透膜104の算術平均高さ(Sa)が10nm以上であれば、所定量以上のセルロースナノファイバー110を配合することで製造可能である。半透膜104の算術平均高さ(Sa)は、セルロースナノファイバー110を含むことで耐ファウリング特性に影響を与える程度に平滑になる。

[0041] 算術平均高さ(Sa)は、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)を用いて測定することができる。算術平均高さ(Sa)は、国際規格(ISO 25178)の三次元表面性状パラメータ(表面粗さパラメータ)の1種であり、粗さ(二次元)パラメータである算術平均粗さRaを三次元に拡張したパラメータである。算術平均粗さRaは、JIS B0601-2013に準拠する。

[0042] 半透複合膜100によって分離する溶液の種類としては、例えば、高濃度かん水、海水、濃縮海水などがある。

[0043] 半透複合膜は、例えば、スパイラル、チューブラー、プレート・アンド・フレームのエレメントに組み込んで、また中空糸は束ねた上でエレメントに組み込んで使用することができる。

[0044] 半透複合膜100についての、ファウリングによって低下した水透過流束の回復については後述する。

[0045] B. 原料

まず、半透複合膜の製造方法に用いる各原料について説明する。

[0046] B-1. セルロースナノファイバー

セルロースナノファイバーは、天然セルロース繊維及び／又は酸化セルロース繊維をナノサイズレベルまで解きほぐしたものであり、特に繊維径の平均値が3 nm～200 nmであることができ、さらに3 nm～150 nmであることができ、特に3 nm～100 nmのセルロースマイクロフィブリル及び／又はセルロースマイクロフィブリル束であることができる。すなわち、セルロースナノファイバーは、シングルセルロースナノファイバー単体、またはシングルセルロースナノファイバーが複数本集まった束を含むことができる。

[0047] セルロースナノファイバーのアスペクト比（繊維長／繊維径）は、平均値で、10～1000であることができ、さらに10～500であることができ、特に100～350であることができる。

[0048] セルロースナノファイバーは、セルロースナノファイバー水分散液として提供される。水分散液は、酸化セルロース繊維を含んでもよい。セルロースナノファイバーは木材などのパルプを原料とするバイオマスであるため、セルロースナノファイバーを有効利用することによって環境負荷低減が期待される。

[0049] B-2. セルロースナノファイバー水分散液の製造方法

セルロースナノファイバーを含む水分散液は、例えば天然セルロース繊維を酸化して酸化セルロース繊維を得る酸化工程と、酸化セルロース繊維を微細化処理する微細化工程とを含む製造方法によって得ることができる。酸化セルロース繊維を含む水分散液は、例えば天然セルロース繊維を酸化して酸化セルロース繊維を得る酸化工程により製造することができる。

[0050] まず、酸化工程は、原料となる天然セルロース繊維に対して水を加え、ミキサー等で処理して、水中に天然セルロース繊維を分散させたスラリーを調製する。ここで、天然セルロース繊維としては、例えば、木材パルプ、綿系パルプ、バクテリアセルロース等が含まれる。より詳細には、木材パルプとしては、例えば針葉樹系パルプ、広葉樹系パルプ等を挙げることができ、綿

系パルプとしては、コットンリントー、コットンリントなどを挙げることができ、非木材系パルプとしては、麦わらパルプ、バガスパルプ等を挙げることができる。天然セルロース繊維は、これらの少なくとも1種以上を用いることができる。

[0051] 天然セルロース繊維は、セルロースマイクロフィブリル束とその間を埋めているリグニン及びヘミセルロースから構成された構造を有する。すなわち、セルロースマイクロフィブリル及び／又はセルロースマイクロフィブリル束の周囲をヘミセルロースが覆い、さらにこれをリグニンが覆った構造を有していると推測される。リグニンによってセルロースマイクロフィブリル及び／又はセルロースマイクロフィブリル束間は、強固に接着しており、植物繊維を形成している。そのため、植物繊維中のリグニンはあらかじめ除去されていることが、植物繊維中のセルロース繊維の凝集を防ぐことができるという点で好ましい。具体的には、植物繊維含有材料中のリグニン含有量は、通常40質量%程度以下、好ましくは10質量%程度以下である。また、リグニンの除去率の下限は、特に限定されるものではなく、0質量%に近いほど好ましい。なお、リグニン含有量の測定は、K l a s o n法により測定することができる。

[0052] セルロースマイクロフィブリルとしては、繊維径3〜4nm程のセルロースマイクロフィブリルが最小単位として存在し、これをシングルセルロースナノファイバーと呼ぶことができる。

[0053] 次に、酸化工程として、水中においてN-オキシル化合物を酸化触媒として天然セルロース繊維を酸化処理して酸化セルロース繊維を得る。セルロースの酸化触媒として使用可能なN-オキシル化合物としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシル（以下、TEMPOとも表記する）、4-アセトアミド-TEMPO、4-カルボキシー-TEMPO、4-フォスフォノオキシ-TEMPO等を用いることができる。

[0054] 酸化工程後、例えば水洗とろ過を繰り返す精製工程を実施し、未反応の酸化剤や各種副生成物等の、スラリー中に含まれる酸化セルロース繊維以外の

不純物を除去することができる。酸化セルロース繊維を含む溶媒は、例えば水に含浸させた状態であり、この段階では酸化セルロース繊維はセルロースナノファイバーの単位まで解繊されていない。溶媒は、水を用いることができるが、例えば、水以外にも目的に応じて水に可溶な有機溶媒（アルコール類、エーテル類、ケトン類等）を使用することができる。

[0055] 酸化セルロース繊維は、セルロースナノファイバーの水酸基の一部がカルボキシル基を有する置換基で変性され、カルボキシル基を有する。

[0056] 酸化セルロース繊維は、繊維径の平均値が $10\ \mu\text{m}$ ~ $30\ \mu\text{m}$ であることができる。なお、酸化セルロース繊維の繊維径の平均値は、電子顕微鏡の視野内の酸化セルロース繊維の少なくとも50本以上について測定した算術平均値である。

[0057] 酸化セルロース繊維は、セルロースマイクロフィブリルの束であることができる。酸化セルロース繊維は、後述する混合工程および乾燥工程において、セルロースナノファイバーの単位まで解繊されることを要しない。酸化セルロース繊維は微細化工程においてセルロースナノファイバーに解繊することができる。

[0058] 微細化工程は、酸化セルロース繊維を水等の溶媒中で攪拌処理することができ、セルロースナノファイバーを得ることができる。

[0059] 微細化工程において、分散媒としての溶媒を水とすることができる。また、水以外の溶媒として、水に可溶な有機溶媒、例えば、アルコール類、エーテル類、ケトン類等を単独でまたは組み合わせて使用することができる。

[0060] 微細化工程における攪拌処理は、例えば、離解機、叩解機、低圧ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、グラインダー、カッターミル、ボールミル、ジェットミル、短軸押出機、2軸押出機、超音波攪拌機、家庭用ジューサーミキサー等を用いることができる。

[0061] また、微細化処理における酸化セルロース繊維を含む溶媒の固形分濃度は、例えば50質量%以下とすることができる。この固形分濃度が50質量%以下であれば、小さなエネルギーで分散が可能である。

[0062] 微細化工程によってセルロースナノファイバーを含む水分散液を得ることができる。セルロースナノファイバーを含む水分散液は、無色透明又は半透明な懸濁液であることができる。懸濁液には、表面酸化されると共に解繊されて微細化した繊維であるセルロースナノファイバーが水中に分散されている。すなわち、この水分散液においては、ミクロフィブリル間の強い凝集力（表面間の水素結合）を、酸化工程によるカルボキシル基の導入によって弱め、更に微細化工程を経ることで、セルロースナノファイバーが得られる。そして、酸化工程の条件を調整することにより、カルボキシル基含有量、極性、平均繊維径、平均繊維長、平均アスペクト比等を制御することができる。

[0063] このようにして得られた水分散液は、セルロースナノファイバーを0.1質量%～10質量%含むことができる。また、例えば、セルロースナノファイバーの固形分1質量%に希釈した水分散液であることができる。さらに、水分散液は、光透過率が40%以上であることができ、さらに光透過率が60%以上であることができ、特に80%以上であることができる。水分散液の透過率は、紫外可視分光硬度計を用いて、波長660nmでの透過率として測定することができる。

[0064] B-3. ポリアミド

ポリアミドは、芳香族系のポリアミドであることができる。半透膜におけるポリアミドは、架橋体である。

[0065] 芳香族系ポリアミドは、芳香族アミン成分を含む。芳香族系ポリアミドは、全芳香族系ポリアミドであることができる。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、1,2,4-トリアミノベンゼン、3,5-ジアミノ安息香酸、2,4-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノアニソール、アミドール、キシリレンジアミン、*N*-メチルー*m*-フェニレンジアミンおよび*N*-メチルー*p*-フェニレンジアミンからなる群から選択される少なくとも一つの芳香族多官能アミンが好ましく、これらは単独で用いてもよく若しくは2種類以上

併用してもよい。

[0066] 架橋芳香族ポリアミドは、 COO^- 、 NH_4^+ 、及び COOH からなる群から選択される官能基を有することができる。

[0067] B-4. 多孔性支持体

多孔性支持体102としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、酢酸セルロース、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホンなどを用いることができる。ポリスルホンは化学的、機械的、熱的に安定性が高いため、多孔性支持体102に好適である。

[0068] C. 半透複合膜の製造方法

次に、半透複合膜の製造方法について説明する。本発明の一実施の形態に係る半透複合膜の製造方法は、セルロースナノファイバー、水およびアミン成分を含む混合液を得る工程と、前記混合液を多孔性支持体に接触させた後、前記多孔性支持体に付着した前記混合液中のアミン成分を架橋反応させることによって半透複合膜を得る工程と、を含む。

[0069] C-1. 混合液を得る工程

混合液を得る工程は、例えば、アミン成分を含む第1水溶液と解繊されたセルロースナノファイバーを含む水分散液とを混合して、アミン成分とセルロースナノファイバーとを含む第2水溶液を得る工程を含むことができる。第1水溶液は、水とアミン成分を含む。アミン成分としては、上記B-2で説明した芳香族アミンから少なくとも1種を選択できる。第1水溶液に用いる溶媒は水が好ましい。水分散液は、上記B-1で説明した水とセルロースナノファイバーを含む。第2水溶液は、第1水溶液と水分散液とを混合してえられる。この混合方法は公知の方法を用いることができ、例えばマグネティックスターラーや超音波攪拌機等を用いることができる。

[0070] 第2水溶液における芳香族アミン成分の濃度は0.5質量%～5.0質量%であり、セルロースナノファイバー110の濃度は0.01質量%～0.6質量%であることができる。第2水溶液における芳香族アミンが0.5質

量%以上であれば、半透膜として必要な複合膜活性層の厚みと架橋密度が形成できるために、好適な脱塩率と透水性が実現可能となり好ましい。また当該芳香族アミンが、5.0質量%以下であれば、半透膜中の未反応の残留アミンが少ないため膜透過水中に溶出する可能性が低くなり、この範囲にすることが好ましい。また、第2水溶液におけるセルロースナノファイバーが0.01質量%未満であると水透過流束の向上が得られにくくなり、0.6質量%を超えると水分散液を用いた加工が困難となるため、この範囲にすることが好ましい。

[0071] C-2. 半透複合膜を得る工程

半透複合膜100を得る工程は、上記のようにして得られた第2水溶液を多孔性支持体102に接触させた後、多孔性支持体102に付着した第2水溶液中の芳香族アミンを架橋反応させる。

[0072] 第2水溶液は、多孔性支持体102に塗布し乾燥する。そののち架橋剤を含む溶液を第2水溶液の上にさらに塗布し、重縮合反応を起こさせて架橋させ、室温で乾燥した後蒸留水で洗浄して半透膜104を形成する。こうして、上記「A. 半透複合膜」で説明した半透複合膜100を作成できる。

[0073] 第2水溶液を多孔性支持体102に塗布する工程は、バーコーターを用いて均一に塗布することができる。均一に塗布できればバーコーターに限らず他の公知の装置を採用してもよい。

[0074] 架橋剤としては、例えば、トリメシン酸クロライド、テレフタル酸クロライド、イソフタル酸クロライド、ビフェニルジカルボン酸クロライドなどの酸クロライド成分を含む有機溶媒溶液を用いることができる。また、架橋剤以外に界面重合で複製する塩酸を捕捉するための塩基触媒を含有させる。当該塩基触媒としては、トリエチルアミン、ピリジン等を挙げることができる。

[0075] D. 利用

半透複合膜の用途は、例えば、海水、かん水脱塩の処理などがある。また、半透複合膜の用途は、半透膜が耐汚染性に優れるため、例えば、食品工業

排水処理、産業プロセス排水処理、活性汚泥処理水のRO前処理などがある。

[0076] 半透複合膜は、半透複合膜エレメントに組み込まれてもよい。半透複合膜エレメントは例えば、半透膜側の面（半透膜表面）同士、及び逆側の面同士がそれぞれ向かい合うように重ねられた半透複合膜と、半透膜側の面の間に設けられる原水側流路材と、半透膜とは逆側の面の間に設けられる透過側流路材と、透過側流路材によって形成される透過側流路を流れる透過水を集水できる有孔集水管と、を備える。つまり、半透複合膜エレメントは、半透複合膜、原水側流路材、半透複合膜、透過側流路材、半透複合膜が、この順に重ねられる。

[0077] 半透複合膜エレメントの機能について説明する。原水が、原水側流路材によって半透複合膜間に形成された原水側流路を流れる間に、原水の一部が半透複合膜を透過する。こうして得られる透過水は、原水よりも低い溶質濃度を有する。一方で、原水側流路を流れる水の溶質は濃縮される。

[0078] D-1. 原水側流路材

原水側流路材は、半透膜の供給側の面に挟まれるように配置され、半透複合膜に原水を供給する流路（すなわち原水側流路）を形成する。原水側流路材は、原水側流路の濃度分極を抑制するために、例えば原水側流体の流れを乱すような形状になっていることが好ましい。原水側流路材は、フィルムやネット、あるいは空隙を有するシートに、凸形状が設けられたような連続形状を有している部材であってもよい。なお、原水側流路材の材質は、特に限定されない。

[0079] 原水側流路材がネットである場合、ネットは複数の糸により構成される。複数の糸は、交点において互いに交差し、交点部分が最も厚みが大きくなる。ネットを構成する糸の材質は、原水側流路材としての剛性を維持することができ、半透複合膜の表面を傷つけないものであれば特に限定されず、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ乳酸、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、熱硬化性エラストマーなどが好ましく用いられる。

。

[0080] 原水側流路材の厚みとしては、ファウラントによる原水側流路の閉塞防止のため、また原水側流路の抵抗を抑えるために厚いほど好ましい。しかしながら、本発明の半透複合膜は、ファウリング性に優れることから、原水側流路の閉塞を抑制することが期待できる。

[0081] そのため、原水側流路材を薄くしても、半透複合膜エレメントの造水量を高い水準に維持できる。また、原水側流路材を薄くするほど半透複合膜エレメントに充填できる半透複合膜の量を増やすことができるため、原水側流路材の厚みは0.15mm以上0.9mm以下が好ましく、0.28mm以上0.8mm以下がさらに好ましい。

[0082] D-2. 透過側流路材

透過側流路材は、半透膜とは逆側の面、例えば多孔性支持体の面の間に挟まれるように配置され、半透複合膜を透過した透過水が流れる透過側流路を形成する。透過側流路材の形態としては、編み物や織物、多孔性フィルムや不織布、ネットなどを用いることができる。特に不織布の場合では、不織布を構成する繊維同士で形成された流路となる空間が広がるため、水が流動しやすく、その結果、半透複合膜エレメントの性能が向上するため好ましい。

[0083] また、透過側流路材の材質は、耐薬品性等を考慮し、また、透過側流路材としての形状を保持し、透過水中への成分の溶出が少ないものであるならば特に限定されず、例えば、ナイロン等のポリアミド系、ポリエステル系、ポリアクリロニトリル系、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリ塩化ビニリデン系、ポリフルオロエチレン系等の合成樹脂が挙げられる。

[0084] D-3. 有孔集水管

有孔集水管は、その中を透過水が流れるように構成されていればよく、材質、形状は特に限定されず、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等が用いられる。

[0085] 有孔集水管としては、複数の孔が設けられた側面を有する例えば円筒状の部材が用いられる。複数の孔は、透過側流路に臨んで配置され、透過側流路から有孔集水管内へ透過水を導入する。

[0086] 半透複合膜並びに原水側流路材及び透過側流路材は、有孔集水管の周囲に巻回されていてもよい。このような構造の半透複合膜エレメントはスパイラル型と呼ばれる。スパイラル型エレメントにおいては、巻回方向外側端部に原水供給部または濃縮水排出部を有することが好ましい。

[0087] D-4. 半透複合膜エレメント

具体的な形態として、図11に、半透複合膜エレメントの一実施形態であるスパイラル型エレメント10を示す。図11は、スパイラル型エレメント10の一部を分解して示す斜視図である。スパイラル型エレメント10は、有孔集水管6の周りに、複数枚の半透複合膜100が巻回されている。

[0088] また、スパイラル型エレメント10は、上述した構成に加えて、さらに以下の構成を備える。

[0089] すなわち、スパイラル型エレメント10は、その両端に孔付端板92を両端（すなわち第1端および第2端）に備える。また、スパイラル型エレメント10において、巻回された半透複合膜100の外周面には、外装体81が巻回されている。

[0090] また、半透複合膜100は、封筒状膜11を形成しており、封筒状膜11の内側には、透過側流路材31が配置されている。封筒状膜11の間には、供給側流路材32が配置されている。

[0091] 次に、スパイラル型エレメント10を用いた水処理について説明する。スパイラル型エレメント10の第1端から供給された原水1は、孔付端板92の孔を通して、供給側流路に流入する。こうして、半透複合膜100の供給側の面に接触した原水1は、半透複合膜100によって、透過水2と濃縮水3とに分離される。

[0092] 透過水2は、透過側流路を経て、有孔集水管6に流入する。有孔集水管6を通った透過水2は、スパイラル型エレメント10の第2端から、スパイラ

ル型エレメント 10 の外へと流出する。

[0093] 濃縮水 3 は、供給側流路を通して、第 2 端に設けられた孔付端板 92 の孔から、スパイラル型エレメント 10 の外部へ流出する。

[0094] 本発明は、本願に記載の特徴や効果を有する範囲で一部の構成を省略したり、各実施形態や変形例を組み合わせたりしてもよい。

[0095] 本発明は、実施の形態で説明した構成と実質的に同一の構成（機能、方法および結果が同一の構成、あるいは目的および効果が同一の構成）を含む。また、本発明は、実施の形態で説明した構成の本質的でない部分を置き換えた構成を含む。また、本発明は、実施の形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成又は同一の目的を達成することができる構成を含む。また、本発明は、実施の形態で説明した構成に公知技術を付加した構成を含む。

実施例

[0096] 以下、本発明の実施例について述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0097] (1) 実施例 1 のサンプルの作製 (CNF 0.35 質量%)

(1-1) 多孔性支持体の作製

単糸繊度 0.5 デシテックスのポリエステル繊維と 1.5 デシテックスのポリエステル繊維との混繊糸からなる、通気度 $0.7 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 、平均孔径 $7 \mu\text{m}$ 以下の湿式不織布であって、縦 30 cm 、横 20 cm の大きさの物を、ガラス板上に固定し、その上に、ジメチルホルムアミド (DMF) 溶媒のポリスルホン濃度 15 重量%の溶液 (20°C) を、総厚み $210 \mu\text{m} \sim 215 \mu\text{m}$ になるようにキャストし、直ちに水に浸漬してポリスルホンの多孔性支持体を製造した。

[0098] (1-2) 第 2 水溶液の作製

m-フェニレンジアミン 6 g に蒸留水 50 g を加え、マグネティックスターラーを用いて攪拌混合して得た第 1 水溶液と、セルロースナノファイバー濃度が 0.6 質量%の水分散液 5 g とを、マグネティックスターラーを用いて攪拌混合し、20 g の蒸留水に溶かした添加剤 (SLS (ラウリル硫酸ナ

トリウム) 0.45 g、CSA (カンファスルホン酸) 12 g、TEA (トリエチルアミン) 6 g、IPA (イソプロピルアルコール) 18 g) を加え、蒸留水で全量を300 gとし、マグネティックスターラーを用いて攪拌して第2水溶液を得た。第2水溶液は、*m*-フェニレンジアミン2.0質量%、セルロースナノファイバー0.01質量%、SLS 0.15質量%、CSA 4.0質量%、TEA 2.0%、IPA 6.0質量%を含む。セルロースナノファイバーの繊維径の平均値は3 nm~4 nmである。

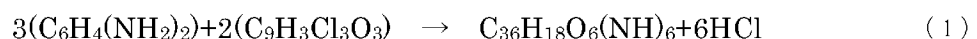
[0099] (1-3) 半透複合膜の作製

80 cm²の多孔性支持体に、バーコーター (#6 wired bar) を用いて多孔性支持体表面を10 mm/sの速度で第2水溶液を塗布した後、多孔性支持体表面から余分な水溶液をゴムブレードで除去した後、トリメシン酸クロライド0.18質量%を含む室温のIPソルベント溶液2 mlを膜表面が完全に濡れるように塗布した。膜から余分な溶液を除去するために膜面を鉛直に保持して液切りし、その後、120℃の恒温槽中で3分間乾燥後、蒸留水に浸漬洗浄することで、実施例1~実施例9の半透複合膜を得た。

[0100] (1-4) セルロースナノファイバー含有量の推定

半透膜内のセルロースナノファイバー含有量は、下記反応式(1)と未反応の*m*-フェニレンジアミンの量を求める実験とから推定した。

[0101] [化1]



[0102] 上記反応式(1)は3モルの*m*-フェニレンジアミン(324.4 g)と2モルのトリメシン酸クロライド(530.9 g)が重合し、ポリアミド(636.7 g)が生成するもので、1 gのポリアミドは0.51 gの*m*-フェニレンジアミンから生成されることを示す。

[0103] 具体的な推定の手順として、まず塗布された*m*-フェニレンジアミンの全量が上記反応式(1)により界面重合すると仮定した。塗布された*m*-フェニレンジアミンの全量に対するセルロースナノファイバーの量は第2水溶液

における m -フェニレンジアミンとセルロースナノファイバーの濃度の比から算出した。次に未反応の m -フェニレンジアミンの比率を実験により求めて実際に界面重合する m -フェニレンジアミンを算出し、セルロースナノファイバー含有量（質量％）を算出した。なお、CSAは後述の水透過流束の測定の際に溶けて流れ出てしまうのでセルロースナノファイバー含有量の算出には影響しない。

[0104] 具体的には、セルロースナノファイバーを含まない第2水溶液と、セルロースナノファイバー0.2質量％を含む第2水溶液を用いて、未反応の m -フェニレンジアミンを求める実験を次のように行った。セルロースナノファイバーを含まない場合は、2質量％の m -フェニレンジアミン、0.15質量％のSLS、6質量％のIPAを含む第2水溶液を多孔性支持体に塗布し、トリメシン酸クロライド0.1質量％を含む室温のIPソルベント溶液を塗布して界面重合させ余分なトリメシン酸クロライド溶液を極力液切りし、120℃で5分間乾燥し測定用サンプルを作製した。セルロースナノファイバーを含む場合は第2水溶液に0.2％のセルロースナノファイバーを加えた以外は同様にしてサンプルを作製した。

[0105] 乾燥後の測定用サンプルをリングポンチで打ち抜き精密天秤で秤量した。これを純水で加圧洗浄・乾燥後、同様に秤量した。この洗浄前後の質量差を質量差 i とした。質量差 i は純水洗浄により洗い流された物質の質量とみることができる。多孔性支持体に塗布する水溶液は m -フェニレンジアミンの他、SLS及びIPAを含む。ここで、IPAは乾燥時に飛散するものとし、未反応 m -フェニレンジアミンの質量を質量 a とした。質量 a は質量差 i からSLSの分を差し引くことにより求めた。半透膜中に残存していたSLSは、第2水溶液中の m -フェニレンジアミンとSLSの質量比（1対0.075）及び多孔性支持体に塗布された m -フェニレンジアミンの総量とから求めた。 m -フェニレンジアミンの総量は、後述する質量 c （質量 b に対応する m -フェニレンジアミン換算質量）と未反応 m -フェニレンジアミンの量とを合計することにより求めた。ここで未反応 m -フェニレンジアミン

の量は、まず、質量差 i を未反応 m -フェニレンジアミンと仮定し質量 c と合計して m -フェニレンジアミン総量 α_1 とし、これに 0.075 を乗じて SLS 質量 β_1 とし、質量差 i から SLS 質量 β_1 を差し引いて未反応 m -フェニレンジアミン α_2 とした。

[0106] 次に、未反応 m -フェニレンジアミン α_2 と質量 c を合計して m -フェニレンジアミン総量 α_3 とし、これに 0.075 を乗じて SLS 質量 β_2 を求め、質量差 i から SLS 質量 β_2 を差し引いて未反応 m -フェニレンジアミン α_4 とした。同様の計算を繰り返し未反応 m -フェニレンジアミンの値を収斂させて未反応 m -フェニレンジアミンの質量とした。なお、低濃度のトリメシン酸溶液を使用し、かつ、界面重合後のトリメシン酸溶液の液切りを十分行っているため、測定用サンプル中に残存する未反応のトリメシン酸クロライドの量は SLS の量と比較すると 1 ケタ小さく無視できるものとした。

[0107] [数2]

$$\text{質量 } a = \text{質量差 } i - SLS \text{ 塗布量} \quad (2)$$

ここに、質量 a : 未反応 m -フェニレンジアミンの質量、

質量差 i : 洗浄前後の測定用サンプルの質量差、

SLS 塗布量 : 塗布された m -フェニレンジアミンの総量に

対応する SLS の質量を表す

[0108] 次に、このサンプルをクロロホルムに短時間浸漬し多孔性支持体を溶解してポリアミド膜を採取した。この膜を 150°C で乾燥した後秤量しポリアミド膜の質量 b とした。ポリアミド 1 g は 0.51 g の m -フェニレンジアミンから生成するので、質量 b に 0.51 を乗じ m -フェニレンジアミンに換算した質量 c ($0.51 \times \text{質量 } b$) とした。未反応 m -フェニレンジアミンの比率 d は下記式 (3) により求めたが、No. 1 ~ No. 3 がセルロースナノファイバーを含まない場合、No. 4 ~ No. 6 がセルロースナノファイバーを含む場合でほぼ同じ値となった。セルロースナノファイバーの含有率を推定する際にはこの 6 回の平均値を用いた。表 1 に 6 回の実験と計算で得た数値を示した。

[0109]

[数3]

$$\text{比率 } d = \frac{\text{質量 } a}{\text{質量 } a + \text{質量 } c} \quad (3)$$

ここに、比率 d : 未反応 m -フェニレンジアミンの比率、

質量 a : 未反応 m -フェニレンジアミンの質量、

質量 c : ポリアミド膜の質量 $b \times 0.51$ を表す

[0110] セルロースナノファイバー含有量はセルロースナノファイバーを含むポリアミドの質量に対するセルロースナノファイバーの質量の比で求めた。塗布されたセルロースナノファイバーは端部が多孔性支持体の細孔部に入ったとしても多孔性支持体の深部には入らず表層に全量が存在し第2水溶液の塗布液厚を $15 \mu\text{m}$ と仮定して、セルロースナノファイバーの濃度からセルロースナノファイバーの質量を算出し、これを質量 e とした。

[0111] 生成されるポリアミドの質量については、塗布された m -フェニレンジアミンの全量が界面重合するときに生成するポリアミドの質量を質量 f とし、第2水溶液の塗布液厚が $15 \mu\text{m}$ の場合の m -フェニレンジアミンの質量をその濃度から算出した。実際に生成するポリアミドの質量を質量 h とすれば、未反応 m -フェニレンジアミンにより質量 h は質量 f より小さくなる。塗布された m -フェニレンジアミンの全量は質量 a と質量 c の和と考えることができるので、質量 h は下記式 (4) により求めた。

[0112] [数4]

$$\text{質量 } h = \text{質量 } f \times (1 - \text{比率 } d) \quad (4)$$

ここに、比率 d : 未反応 m -フェニレンジアミンの比率、

質量 f : 塗布された m -フェニレンジアミンの全量が界面重合するときに生成するポリアミドの質量、

質量 h : 実際に生成するポリアミドの質量を表す

[0113] 比率 d は、第2水溶液の m -フェニレンジアミン濃度、セルロースナノファイバーの濃度等、半透膜作製条件により変動するものであるが、ここでは比率 d が 0.27 で一定とし質量 h を求めた。この質量 h を用いて、半透膜内のセルロースナノファイバーの含有量 (CNF 含有量) (質量%) は下記

式（１）により求めた。

[0114] [数1]

$$\text{CNF 含有量 (質量\%)} = \frac{\text{質量 e}}{\text{質量 h} + \text{質量 e}} \times 100 \quad (1)$$

ここに、CNF 含有量：セルロースナノファイバーの含有量、

質量 e：セルロースナノファイバーの質量、

質量 h：実際に生成するポリアミドの質量を表す

[0115] 実施例 1 の半透複合膜のセルロースナノファイバーの含有量は 0.35 質量％であった。

[0116] [表1]

No.	洗浄前 (mg)	洗浄後 (mg)	質量差 (mg)	質量a	質量b	質量c	比率d
				MPD換算 (mg)	薄膜重量 (mg)	MPD換算 (mg)	未反応MPD 比率
1	48.96	48.57	0.39	0.302	1.72	0.877	0.26
2	49.19	48.85	0.34	0.266	1.4	0.714	0.27
3	48.1	47.75	0.35	0.276	1.39	0.709	0.28
4	48.3	47.94	0.36	0.274	1.57	0.877	0.24
5	48.29	47.91	0.38	0.303	1.42	0.714	0.3
6	48.61	48.28	0.33	0.259	1.36	0.709	0.27
平均							0.27

※1:表中のMPDはm-フェニレンジアミンの略

※2:質量aは未反応m-フェニレンジアミンの質量

※3:比率dは質量aと質量cの和に対する質量aの比率

[0117] (2) 実施例 2 のサンプルの作製 (CNF 2.3 質量%)

上記 (1-2) の第 2 水溶液の作製工程及びトリメシン酸クロライドの濃度を 0.25 質量％とした以外は実施例 1 と同様にして実施例 2 のサンプルを作製した。実施例 2 では、m-フェニレンジアミン 9 g に蒸留水 50 g を加え、マグネティックスターラーを用いて攪拌混合して得た第 1 水溶液と、セルロースナノファイバー濃度が 0.6 質量％の水分散液 50 g とを、マグネティックスターラーを用いて攪拌混合し、20 g の蒸留水に溶かした添加剤 (SLS 0.45 g、CSA 18 g、TEA 9 g、IPA 18 g) を加え、蒸留水で全量を 300 g とし、マグネティックスターラーを用いて攪拌して第 2 水溶液を得た。第 2 水溶液は、m-フェニレンジアミン 3.0 質量％

、セルロースナノファイバー 0.1 質量%、SLS 0.15 質量%、CSA 6.0 質量%、TEA 3.0%、IPA 6.0 質量%を含む。セルロースナノファイバーの繊維径の平均値は 3 nm～4 nm である。

[0118] 上記（1-4）と同様に実施例 2 のサンプルのセルロースナノファイバー含有量の推定を行った。実施例 2 の半透膜のセルロースナノファイバーの含有量は 2.3 質量%であった。

[0119] （3）実施例 3 のサンプルの作製（CNF 3.4 質量%）

上記（1-2）の第 2 水溶液の作製工程以外は実施例 1 と同様にして実施例 3 のサンプルを作製した。実施例 3 の第 2 水溶液は、0.6 質量%のセルロースナノファイバーの量を 50 g とした以外は実施例 1 と同様とした。この第 2 水溶液は、m-フェニレンジアミン 2.0 質量%、セルロースナノファイバー 0.1 質量%、SLS 0.15 質量%、CSA 4.0 質量%、TEA 2.0%、IPA 6.0 質量%を含む。セルロースナノファイバーの繊維径の平均値は 3 nm～4 nm である。

[0120] 上記（1-4）と同様に実施例 3 のサンプルのセルロースナノファイバー含有量の推定を行った。実施例 3 の半透膜のセルロースナノファイバーの含有量は 3.4 質量%であった。

[0121] （4）実施例 4 のサンプルの作製（CNF 4.5 質量%）

上記（1-2）の第 2 水溶液の作製工程及びトリメシン酸クロライドの濃度を 0.25 質量%とした以外は実施例 1 と同様にして実施例 4 のサンプルを作製した。実施例 4 の第 2 水溶液は、0.6 質量%のセルロースナノファイバーの量を 100 g とした以外は実施例 2 と同様とした。この第 2 水溶液は、m-フェニレンジアミン 3.0 質量%、セルロースナノファイバー 0.2 質量%、SLS 0.15 質量%、CSA 6.0 質量%、TEA 3.0%、IPA 6.0 質量%を含む。セルロースナノファイバーの繊維径の平均値は 3 nm～4 nm である。

[0122] 上記（1-4）と同様に実施例 4 のサンプルのセルロースナノファイバー含有量の推定を行った。実施例 4 の半透膜のセルロースナノファイバーの含

有量は4.5質量%であった。

[0123] (5) 実施例5のサンプルの作製(CNF 6.5質量%)

上記(1-2)の第2水溶液の作製工程以外は実施例1と同様にして実施例5のサンプルを作製した。実施例5の第2水溶液は、0.6質量%のセルロースナノファイバーの量を100gとした以外は実施例1と同様とした。この第2水溶液は、*m*-フェニレンジアミン2.0質量%、セルロースナノファイバー0.2質量%、SLS 0.15質量%、CSA 4.0質量%、TEA 2.0%、IPA 6.0質量%を含む。セルロースナノファイバーの繊維径の平均値は3nm~4nmである。

[0124] 上記(1-4)と同様に実施例5のサンプルのセルロースナノファイバー含有量の推定を行った。実施例5の半透膜のセルロースナノファイバーの含有量は6.5質量%であった。

[0125] (6) 実施例6のサンプルの作製(CNF 10.1質量%)

上記(1-2)の第2水溶液の作製工程以外は実施例1と同様にして実施例6のサンプルを作製した。実施例6の第2水溶液は、*m*-フェニレンジアミン7.5gに蒸留水30gを加え、マグネティックスターラーを用いて攪拌混合して得た第1水溶液と、セルロースナノファイバー濃度が0.6質量%の水分散液200gとを、マグネティックスターラーを用いて攪拌混合し、20gの蒸留水に溶かした添加剤(実施例1と同じ)を加え、蒸留水で全量を300gとし、マグネティックスターラーを用いて攪拌して第2水溶液を得た。第2水溶液は、*m*-フェニレンジアミン2.5質量%、セルロースナノファイバー0.4質量%、SLS 0.15質量%、CSA 4.0質量%、TEA 2.0%、IPA 6.0質量%を含む。セルロースナノファイバーの繊維径の平均値は3nm~4nmである。

[0126] 上記(1-4)と同様に実施例6のサンプルのセルロースナノファイバー含有量の推定を行った。実施例6の半透膜のセルロースナノファイバーの含有量は10.1質量%であった。

[0127] (7) 実施例7のサンプルの作製(CNF 12.3質量%)

上記（１－２）の第２水溶液の作製工程以外は実施例１と同様にして実施例７のサンプルを作製した。実施例７の第２水溶液は、０．６質量％のセルロースナノファイバーの量を２００ｇとした以外は実施例１と同様とした。この第２水溶液は、*m*-フェニレンジアミン２．０質量％、セルロースナノファイバー０．４質量％、ＳＬＳ０．１５質量％、ＣＳＡ４．０質量％、ＴＥＡ２．０％、ＩＰＡ６．０質量％を含む。セルロースナノファイバーの繊維径の平均値は３ｎｍ～４ｎｍである。

[0128] 上記（１－４）と同様に実施例７のサンプルのセルロースナノファイバー含有量の推定を行った。実施例７の半透膜のセルロースナノファイバーの含有量は１２．３質量％であった。

[0129] （８）実施例８のサンプルの作製（ＣＮＦ１４．４質量％）

上記（１－２）の第２水溶液の作製工程以外は実施例１と同様にして実施例８のサンプルを作製した。実施例８の第２水溶液は、０．９質量％のセルロースナノファイバーの量を２００ｇとした以外は実施例６と同様とした。この第２水溶液は、*m*-フェニレンジアミン２．５質量％、セルロースナノファイバー０．６質量％、ＳＬＳ０．１５質量％、ＣＳＡ４．０質量％、ＴＥＡ２．０％、ＩＰＡ６．０質量％を含む。セルロースナノファイバーの繊維径の平均値は３ｎｍ～４ｎｍである。

[0130] 上記（１－４）と同様に実施例８のサンプルのセルロースナノファイバー含有量の推定を行った。実施例８の半透膜のセルロースナノファイバーの含有量は１４．４質量％であった。

[0131] （９）実施例９のサンプルの作製（ＣＮＦ１７．３質量％）

上記（１－２）の第２水溶液の作製工程以外は実施例１と同様にして実施例９のサンプルを作製した。実施例９の第２水溶液は、０．９質量％のセルロースナノファイバーの量を２００ｇとした以外は実施例１と同様とした。この第２水溶液は、*m*-フェニレンジアミン２．０質量％、セルロースナノファイバー０．６質量％、ＳＬＳ０．１５質量％、ＣＳＡ４．０質量％、ＴＥＡ２．０％、ＩＰＡ６．０質量％を含む。セルロースナノファイバーの繊維径の平均値は３ｎｍ～４ｎｍである。

繊維の平均値は3 nm～4 nmである。

[0132] 上記（1－4）と同様に実施例9のサンプルのセルロースナノファイバー含有量の推定を行った。実施例9の半透膜のセルロースナノファイバーの含有量は17.3質量%であった。

[0133] （10）比較例1のサンプルの作製（CNF0質量%）

比較例1として、セルロースナノファイバーを含まない第2水溶液で製作したポリアミド単体の比較例1のサンプルを得た。第2水溶液の組成は実施例2および実施例4の第2水溶液と同じ組成で、*m*-フェニレンジアミン3.0質量%、SLSO.15質量%、CSA6.0質量%、TEA3.0%、IPA6.0質量%を含む。界面重合に使用したトリメシン酸クロライド溶液の濃度は0.25質量%とした。

[0134] （11）比較例2のサンプル

比較例2のサンプルは、市販品の架橋芳香族ポリアミド膜であり、セルロースナノファイバーが含まれていなかった。

[0135] （12）透過流束及び脱塩率の測定

半透複合膜100の水透過流束は次のように測定した。 ϕ 25mm（有効面積3.46cm²）の半透複合膜のテストセルを膜テスト装置に装着し、純水を操作圧力5.5MPa、流量300mL/minで3時間供給し、水透過流束を安定させた。次にクロスフローろ過方式により、温度25℃、3.2質量%の塩化ナトリウム水溶液を操作圧力5.5MPa、流量300mL/minで供給し、10分ごとに水透過流束を測定し、供給開始後から30分から1時間までの水透過流束を測定した。実施例1～9及び比較例1の半透膜におけるセルロースナノファイバー含有量（CNF含有量（質量%））に対する水透過流束（m³/（day・m²））を図2に示した。

[0136] また、水透過流束の測定とともに水透過流束を測定したときの脱塩率（NaCl阻止率）も測定した。脱塩率は、供給水及び透過水の電気伝導度を堀場社製電気伝導率計（ES-71）で脱塩率は供給開始から1時間後の値とした。電気伝導度を測定し、この電気伝導度を換算して得られるNaCl濃

度から、次の式により脱塩率（％）を求めた。半透膜におけるセルロースナノファイバー含有量（CNF含有量（質量％））に対する脱塩率（％）を図3に示した。

[0137] [数5]

$$\text{脱塩率}(\%) = 100 \times \left\{ 1 - \left(\frac{\text{透過水中の NaCl 濃度}}{\text{供給水中の NaCl 濃度}} \right) \right\} \quad (5)$$

[0138] 図2に示すように、水透過流束は比較例1のサンプルが $0.75 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day}) \sim 0.85 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ に対し、実施例1～9のサンプルは $0.98 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day}) \sim 1.54 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ であった。また、図3に示すように、比較例1のサンプルに比べて、実施例1～9のサンプルは、脱塩率が同等程度の99.0％以上であった。

[0139] (13) 耐有機ファウリング特性の測定

メンブレン・ソルティック社の卓上平膜テストユニットFTU-1を用いて、温度 23°C 、 100 ppm のウシ血清アルブミン（BSA）を含む塩化ナトリウム 10 mmol 水溶液に操作圧力 0.7 MPa 、流量 $500 \text{ mL} / \text{min}$ で、半透複合膜に供給し、1時間ごとの透過水量（g）を測定した。この透過水量を、膜面1平方メートルあたり、1日あたりの透水量（立方メートル）に換算し、水透過流束（ $\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）として求めた。また、供給開始後から1時間までの透過水量（g）から求めた水透過流束（ $\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ）を初期水透過流束とした。

[0140] 耐有機ファウリング特性の測定結果に基づいて、図4に実施例1、3、5及び比較例1、2のサンプルにおける耐有機ファウリング特性を示す水透過流束のグラフをまとめて示した。図4では、初期水透過流束を1.0（100％）として規格化した有機ファウラントを含む被処理水を供給後の水透過流束を縦軸に示し、被処理水を供給した時間を横軸に示した。横軸 0 hr における縦軸の規格化した水透過流束は1.0である。

[0141] 図4に示すように比較例1のサンプルは初期水透過流束の60％前後の水透過流束を示し、比較例2のサンプルは初期水透過流束の70％前後の水透

過流束を示したが、実施例3のサンプルは初期水透過流束の80%以上を維持し、実施例5は低下がみられなかった。実施例1、実施例3及び実施例5のサンプルの高い水透過流束は、有機ファウラントを含む被処理水を供給直後に半透膜の表面に付着していた有機ファウラントが時間経過とともに、表面から剥がれ落ち流れていったため水透過流束の低下が抑えられたことによる。

[0142] (14) 電子顕微鏡観察

図5は、比較例1のサンプルの半透複合膜（半透膜）の表面の走査型電子顕微鏡による写真である。図6～図9は、それぞれ実施例2、4、6および7の半透複合膜（半透膜）の表面の走査型電子顕微鏡による写真である。いずれのサンプルも半透複合膜の表面を半透膜が覆っていた。図6～図9のサンプルでは、半透膜の表面にセルロースナノファイバーの露出は確認できなかった。図5～図9によれば、比較例1のサンプルの表面よりも実施例2、4、6および7のサンプル表面の方が凹凸が少なく、比較的平滑な表面を有していた。

[0143] (15) 算術平均高さ（Sa）の測定

比較例1、2及び実施例1～9のサンプルの半透膜の表面を、原子間力顕微鏡5500AFM/SPM（Agilent Technologies, Inc. / 東陽テクニカ社製）を用いて、JIS B0601-2013に準拠する算術平均粗さRa（二次元）を三次元表面性状パラメータに拡張したISO25178に準拠した算術平均高さ（Sa）を測定した。測定条件は、単結晶Siカンチレバー（製品名「FRM、NANO WORLD 社製、材質：単結晶Si、探針の長さ：225nm、先端半径：8nm）、ばね定数：5.0N/m、走査モードがACモード、走査範囲が1μm×1μm四方であった。測定結果を表2及び図10に示した。

[0144]

[表2]

	CNF含有量 (質量%)	算術平均高さSa (nm)
実施例1	0.35	33.0
実施例2	2.3	25.1
実施例3	3.4	25.2
実施例4	4.5	21.0
実施例5	6.5	25.1
実施例6	10.1	14.0
実施例7	12.3	20.0
実施例8	14.4	22.4
実施例9	17.3	13.8
比較例1	0	42.3
比較例2	—	52.5

[0145] 表2に示すように、比較例1、2のサンプルの半透膜の表面は算術平均高さ(Sa)が42.3nm、52.5nmと大きく凹凸があつて荒れていたのに対し、実施例1～9のサンプルは13.8nm～33.0nm、特にCNF含有量が2.3質量%以上の実施例2～9のサンプルは25.2nm以下であつて、半透膜の表面は平滑になっていた。この平滑性の改善により、半透膜に付着したファウラントが剥がれ易くなり、半透膜のファウリングによって低下していた水透過流束が時間経過とともに回復したものである。

符号の説明

[0146] 1…原水、2…透過水、3…濃縮水、6…有孔集水管、10…スパイラル型エレメント、11…封筒状膜、31…透過側流路材、32…供給側流路材、81…外装体、92…孔付端板、100…半透複合膜、102…多孔性支持体、104…半透膜、105…表面、110…セルロースナノファイバー

、 1 2 0 … 架橋芳香族ポリアミド

請求の範囲

- [請求項1] 多孔性支持体上に、架橋ポリアミドとセルロースナノファイバーとを含む半透膜を設けた半透複合膜である、半透複合膜。
- [請求項2] 請求項1において、
前記半透膜は、セルロースナノファイバーの含有量が0.2質量%以上1.8質量%以下である、半透複合膜。
- [請求項3] 請求項1または2において、
濃度100ppmのウシ血清アルブミンを含む水溶液に140時間接触後の水透過流束の低下率が20%未満である、半透複合膜。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項において、
原子間力顕微鏡を用いてISO25178に準拠して測定した前記半透膜の表面の算術平均高さ（Sa）が10nm以上37nm以下である、半透複合膜。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項において、
セルロースナノファイバーは、繊維径の平均値が3nm以上200nm以下である、半透複合膜。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項において、
pH6～8、温度25℃、濃度3.2%のNaCl水溶液を操作圧力5.5MPaで1時間供給したときの水透過流束が0.9m³/（m²・day）以上で、NaCl阻止率が99%以上である、半透複合膜。
- [請求項7] セルロースナノファイバー、水およびアミン成分を含む混合液を得る工程と、
前記混合液を多孔性支持体に接触させた後、前記多孔性支持体に付着した前記混合液中のアミン成分を架橋反応させることによって半透複合膜を得る工程と、
を含む、半透複合膜の製造方法。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか1項の半透複合膜であって、前記半透膜側

の面同士、および逆側の面同士がそれぞれ向かい合うように重ねられた前記半透複合膜と、

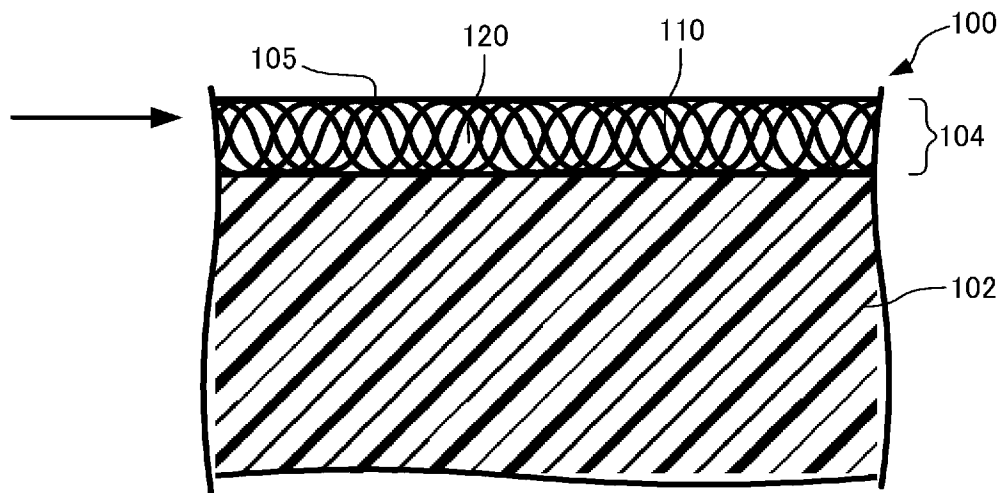
前記半透複合膜の前記半透膜側の面の間に設けられ、かつ0.15 mm以上0.9 mm以下の厚みを有する原水側流路材と、

前記半透複合膜の前記半透膜とは逆側の面の間に設けられる透過側流路材と、

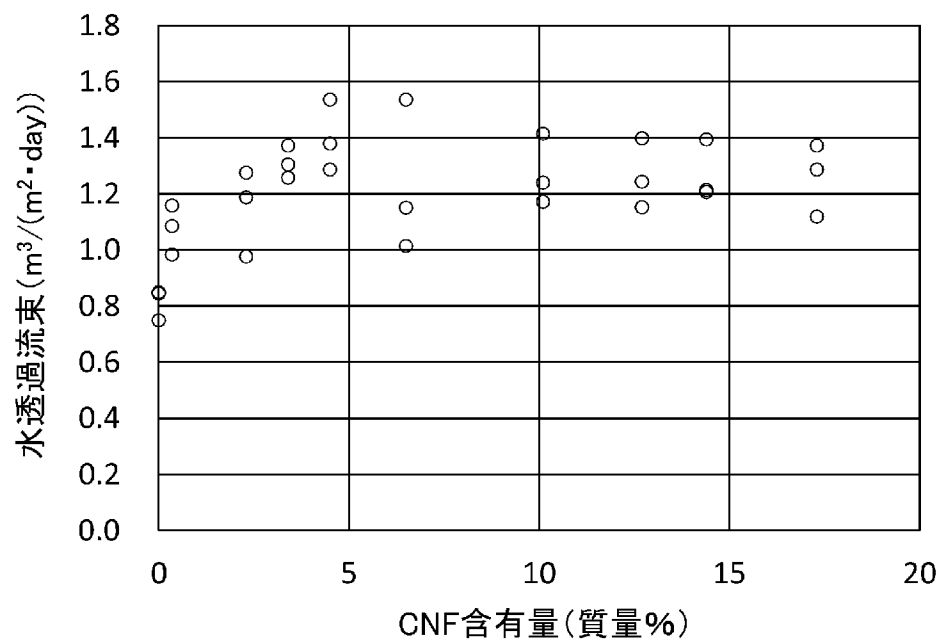
前記透過側流路材によって形成される透過側流路を流れる透過水を集水できる有孔集水管と、

を備える、半透複合膜エレメント。

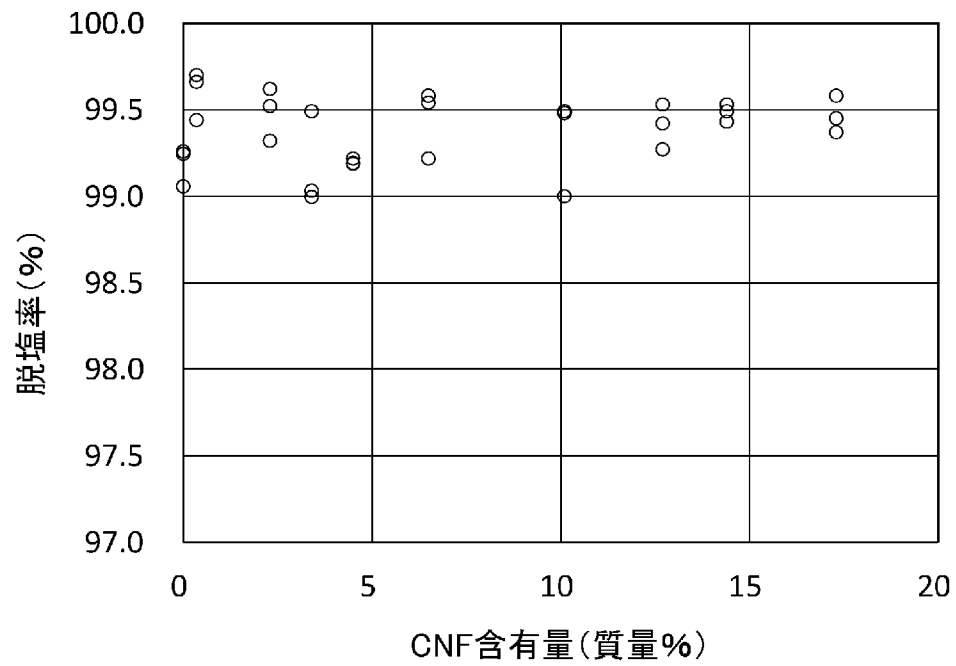
[図1]



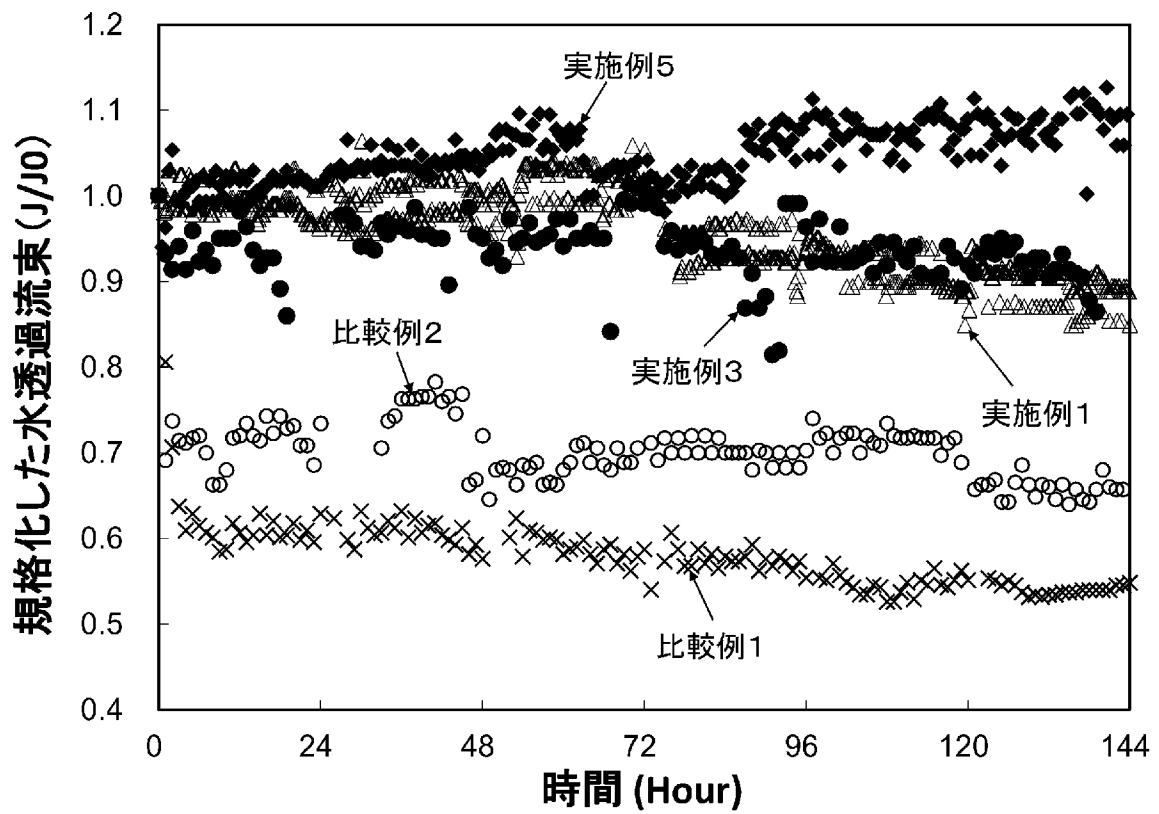
[図2]



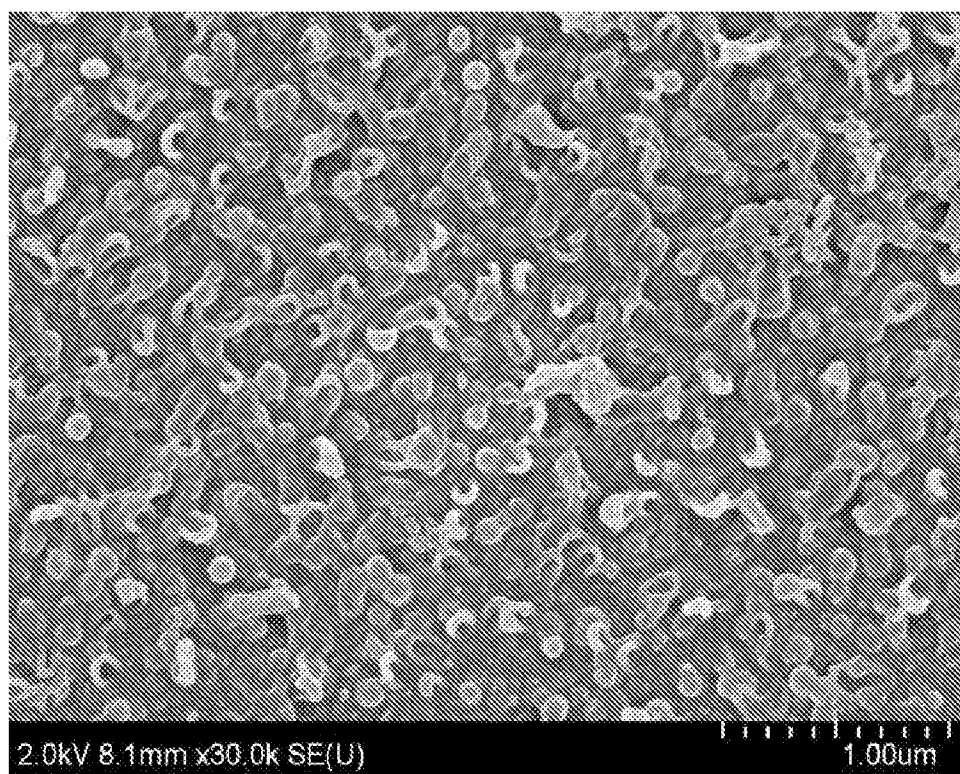
[図3]



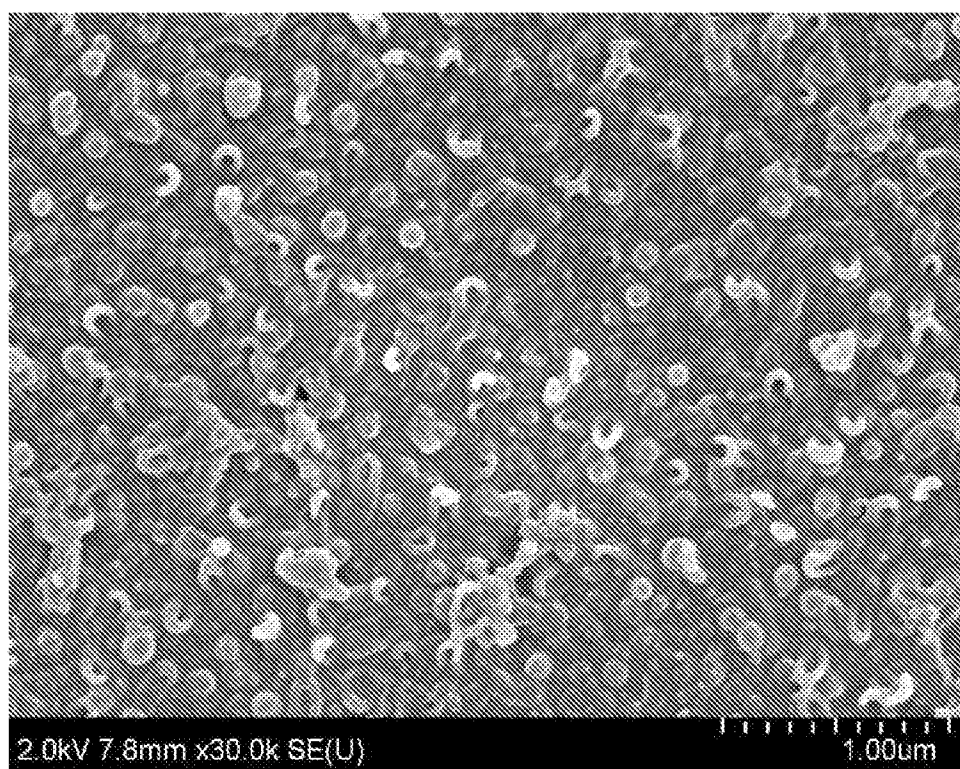
[図4]



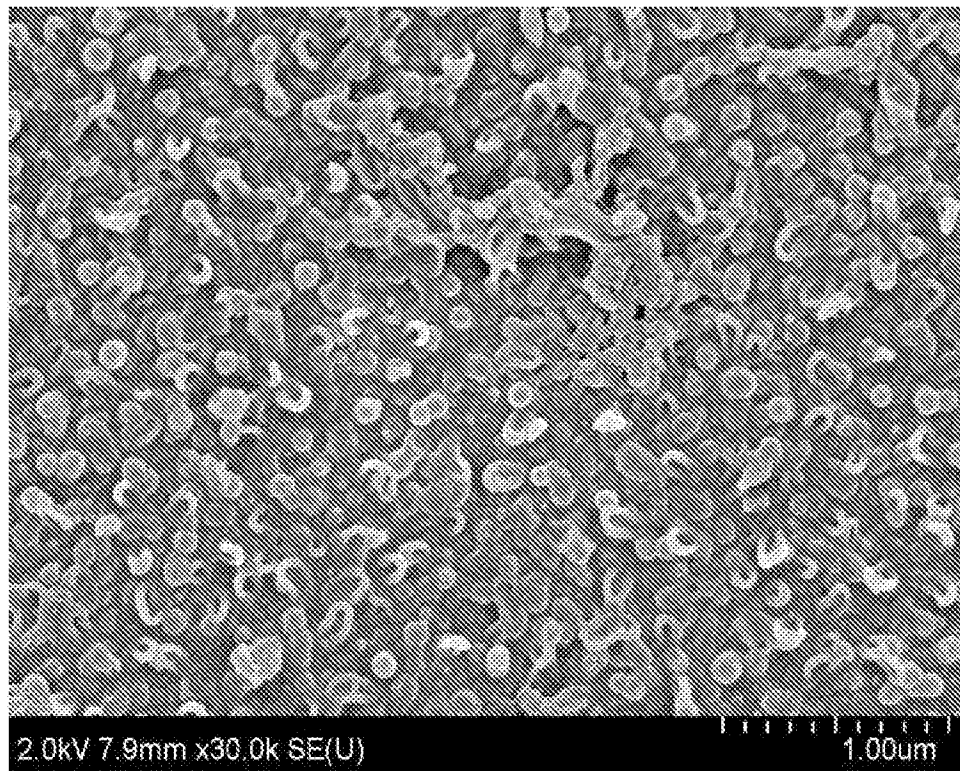
[図5]



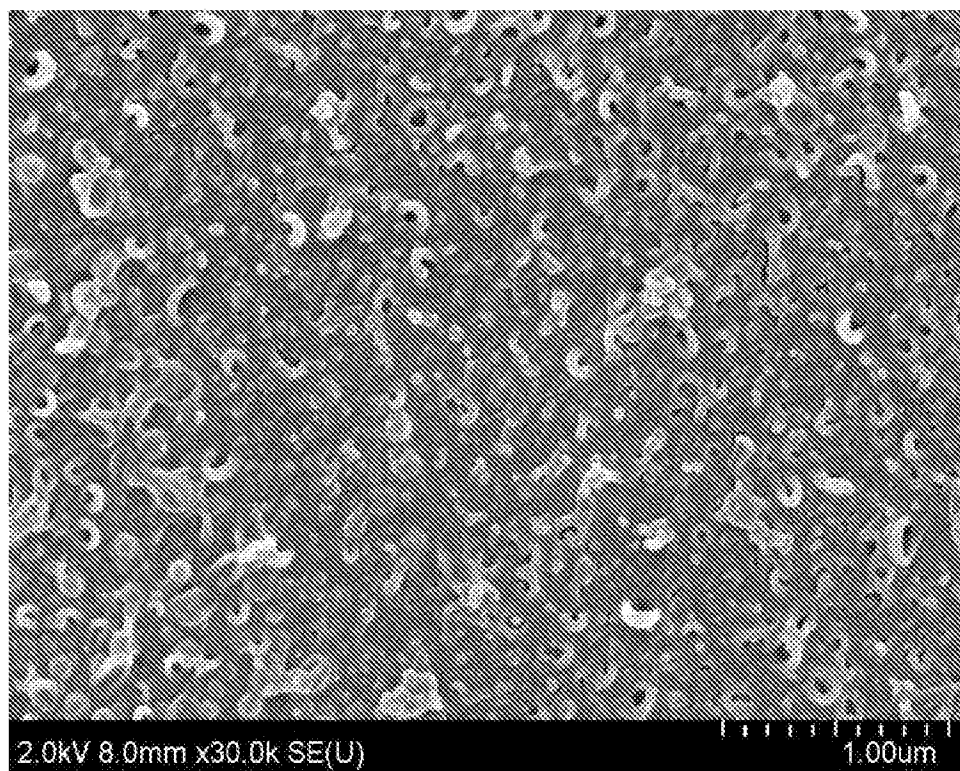
[図6]



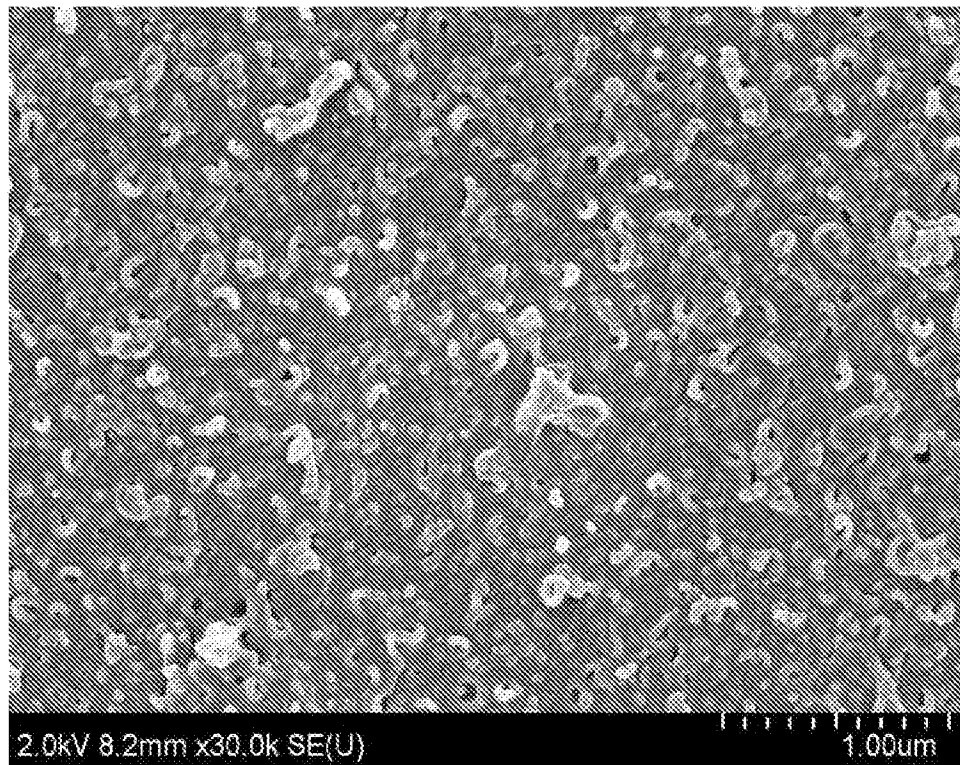
[図7]



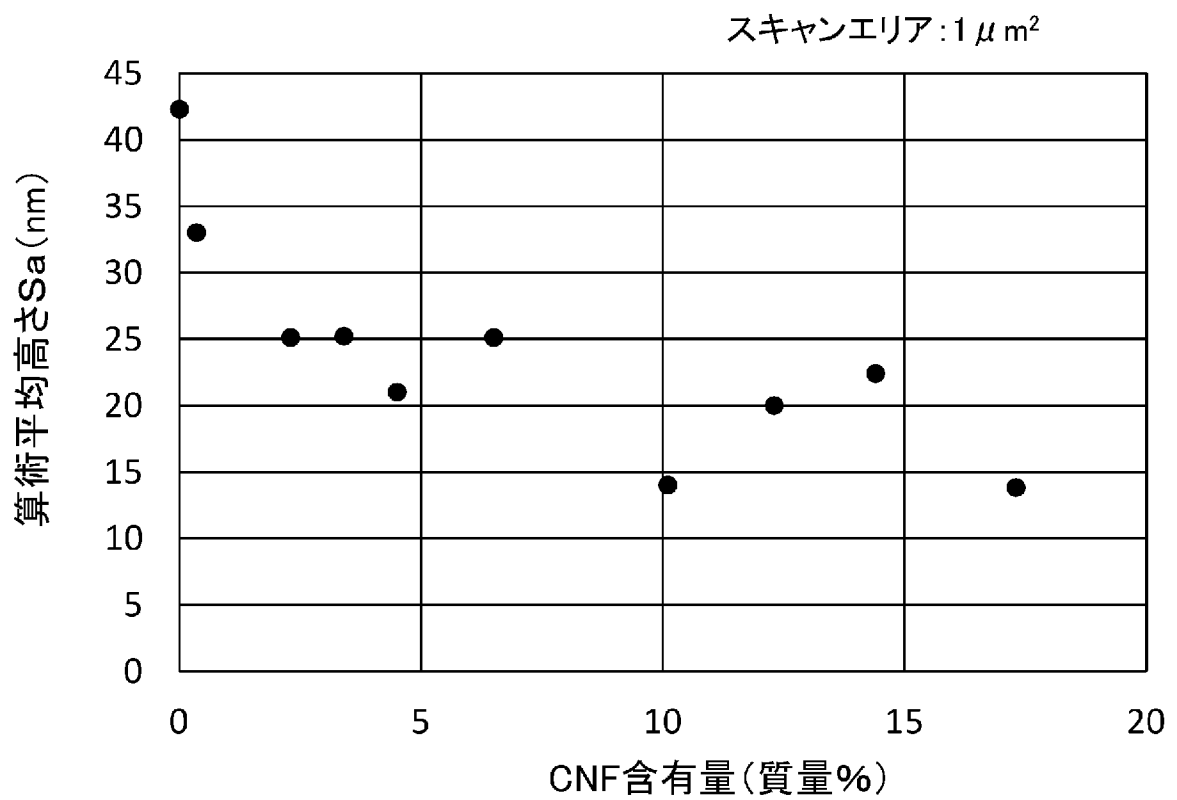
[図8]



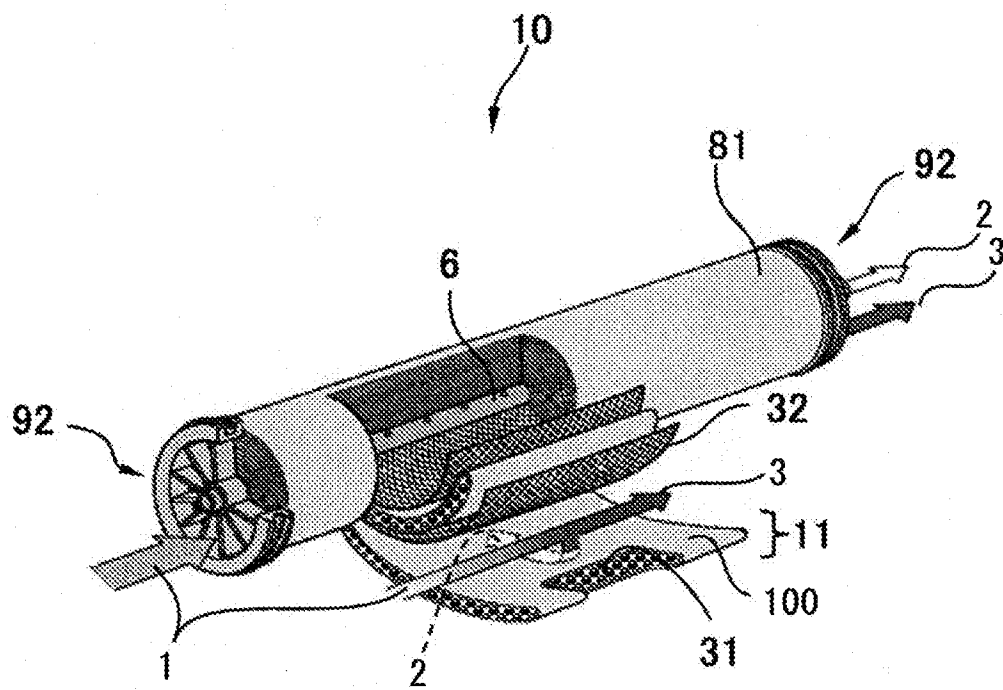
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/022036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01D71/56 (2006.01) i, B01D69/00 (2006.01) i, B01D69/02 (2006.01) i,
B01D69/10 (2006.01) i, B01D69/12 (2006.01) i, B01D71/10 (2006.01) i,
B32B5/24 (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)

Int.Cl. B01D71/56, B01D69/00, B01D69/02, B01D69/10, B01D69/12,
B01D71/10, B32B5/24

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 A	CN 105771694 A (WANG, Zelu) 20 July 2016, claim 1, paragraph [0001] (Family: none)	1-2 3-8
X Y A	WANG, Xiao et al., "Nanofiltration membranes prepared by interfacial polymerization on thin-film nanofibrous composite scaffold", Polymer, 24 March 2014, vol. 55 no. 6, 1358-1366	1, 5 8 2-4, 6-7
Y	WO 2018/056090 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 29 March 2018, claim 1, paragraph [0001] & CN 109715275 A & KR 10-2019-0049744 A	8
A	JP 2018-051498 A (SHINSHU UNIVERSITY) 05 April 2018, entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2016-145270 A (KURARAY CO., LTD.) 12 August 2016, entire text (Family: none)	1-8
A	WO 2016/136294 A1 (FUJIFILM CORP.) 01 September 2016, entire text & US 2017/0333835 A1	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
07 August 2019 (07.08.2019)

Date of mailing of the international search report
20 August 2019 (20.08.2019)

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. B01D71/56(2006.01)i, B01D69/00(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/10(2006.01)i, B32B5/24(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. B01D71/56, B01D69/00, B01D69/02, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/10, B32B5/24

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 A	CN 105771694 A (WANG Zelu) 2016.07.20, 請求項 1, [0001] (ファミリーなし)	1-2 3-8
X Y A	WANG, Xiao et al., Nanofiltration membranes prepared by interfacial polymerization on thin-film nanofibrous composite scaffold, Polymer, 2014.03.24, Vol.55 No.6, 1358-1366	1,5 8 2-4, 6-7

☑ 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

07.08.2019

国際調査報告の発送日

20.08.2019

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)

岡田 三恵

4 D

3768

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

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
Y	WO 2018/056090 A1 (東レ株式会社) 2018.03.29, [請求項 1], [0001] & CN 109715275 A & KR 10-2019-0049744 A	8
A	JP 2018-051498 A (国立大学法人信州大学) 2018.04.05, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2016-145270 A (株式会社クラレ) 2016.08.12, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2016/136294 A1 (富士フイルム株式会社) 2016.09.01, 全文 & US 2017/0333835 A1	1-8