

(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
2022年3月10日(10.03.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/050007 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 69/06 (2006.01) B01D 71/34 (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01) B01D 71/56 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) B01D 71/68 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)

松 賢作(KOMATSU, Kensaku); 〒7138550 岡山
県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会社ク
ラレ内 Okayama (JP). 榎本 清文(ENOMOTO,
Kiyofumi); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4
5 番地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/029538

(22) 国際出願日: 2021年8月10日(10.08.2021)

(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 2020-148357 2020年9月3日(03.09.2020) JP

(71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6
2 1 番地 Okayama (JP).

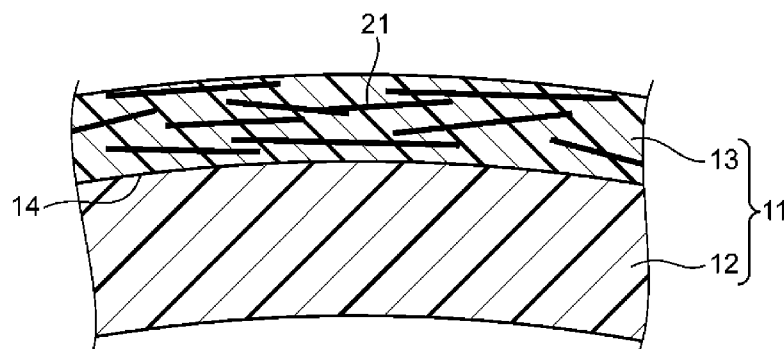
(72) 発明者:三原 孝太(MIHARA, Kota); 〒7138550
岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会社
クラレ内 Okayama (JP). 薮野 洋平(YABUNO,
Youhei); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4
7 1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 小

(74) 代理人:小谷 昌崇, 外(KOTANI, Masataka et
al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島 2 丁目
2 番 2 号大阪中之島ビル 2 階 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, 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, IT, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: COMPOSITE SEMIPERMEABLE MEMBRANE

(54) 発明の名称: 複合半透膜



(57) Abstract: One aspect of the present invention is a composite semipermeable membrane comprising a semipermeable membrane layer and a porous support layer, wherein the semipermeable membrane layer is provided with a plurality of flakes that include a crosslinked polyamide formed by polymerizing a polyfunctional amine compound and a polyfunctional acid halide compound, the plurality of flakes are in a stacked state such that at least one surface of the support layer is covered by the plurality of flakes, the thickness of the semipermeable membrane layer is 0.1-10 μm, and the fractional particle size of the support layer is 0.1-10 μm.

(57) 要約: 本発明の一局面は、半透膜層と、多孔質な支持層とを備え、前記半透膜層は、多官能アミン化合物と多官能酸ハライド化合物とを重合させてなる架橋ポリアミドを含む薄片体を複数備え、前記複数の薄片体によって、前記支持層の少なくとも一方の面を覆うように、前記複数の薄片体が積み重なった状態であり、前記半透膜層の厚みは、0.1 μm 以上 10 μm 以下であり、前記支持層の分画粒子径は、0.1 μm 以上 10 μm 以下である複合半透膜である。

(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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：複合半透膜

技術分野

[0001] 本発明は、複合半透膜に関する。

背景技術

[0002] 半透膜を用いる膜分離技術が、省エネルギー、省資源、及び環境保全等の観点から注目を集めている。この半透膜を用いる膜分離技術には、例えば、ナノフィルトレーション（Nano Filtration：NF）膜、逆浸透（Reverse Osmosis：RO）膜、及び正浸透（Forward Osmosis：FO）膜等の、半透膜の機能を有する半透膜層を備える膜が用いられる。このような半透膜を用いる膜分離技術に用いられる膜としては、前記半透膜層だけではなく、前記半透膜層を支持する支持層も備えられる複合半透膜等が挙げられる。このような複合半透膜としては、例えば、特許文献１～４に記載の膜等が挙げられる。

[0003] 特許文献１には、多官能アミンの水溶液と多官能酸ハライドの有機溶媒溶液とを多孔性支持膜上で接触させ、所定の脂肪族カルボン酸エステルの存在下で行う界面重縮合によって得られた架橋ポリアミドを含む分離機能層を備える複合半透膜が記載されている。特許文献１によれば、より低い操作圧力で運転が可能な透水性の高い複合半透膜が得られる旨が開示されている。

[0004] また、特許文献２には、正浸透膜であって、親水性多孔質支持層と、第１のポリアミドバリア層とを含み、前記支持層及び前記バリア層が、薄膜複合膜に組み込まれており、かつ前記薄膜複合膜内で互いに隣接配置されている正浸透膜が記載されている。特許文献２によれば、正浸透及び浸透圧発電の性能を向上させることができる旨が開示されている。

[0005] また、特許文献３には、スキン層が多孔性支持体の表面に形成されている複合半透膜において、前記多孔性支持体は、三次元網目状骨格と連通する空孔とを有する熱硬化性樹脂多孔シートを含み、前記熱硬化性樹脂多孔シート

は、平均孔径が $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ である複合半透膜が記載されている。

特許文献3によれば、耐薬品性に優れ、かつ実用的な透水性及び塩阻止性を有する複合半透膜が得られる旨が開示されている。

[0006] また、特許文献4には、微多孔性支持膜と架橋芳香族ポリアミドからなる複合半透膜であって、上記微多孔性支持膜の平均表面孔径が 30 nm 以上 40 nm 以下である複合半透膜が記載されている。特許文献4によれば、高透過流束を発現させるための添加剤を使用しない場合でも、実用性のある脱塩を可能にし、高い透過流束を有する複合半透膜が得られる旨が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2000-15067号公報

特許文献2：特表2013-545593号公報

特許文献3：特開2010-99654号公報

特許文献4：特開2009-226320号公報

発明の概要

[0008] 本発明は、半透膜層による分離を好適に行うことができる複合半透膜を提供することを目的とする。

[0009] 本発明の一局面は、半透膜層と、多孔質な支持層とを備え、前記半透膜層は、多官能アミン化合物と多官能酸ハライド化合物とを重合させてなる架橋ポリアミドを含む薄片体を複数備え、前記複数の薄片体によって、前記支持層の少なくとも一方の面を覆うように、前記複数の薄片体が積み重なった状態であり、前記半透膜層の厚みは、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であり、前記支持層の分画粒子径は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする複合半透膜である。

[0010] 上記並びにその他の本発明の目的、特徴及び利点は、以下の詳細な記載と添付図面から明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図 1 は、本発明の一実施形態に係る複合半透膜（複合中空糸膜）を示す部分斜視図である。

[図2]図 2 は、図 1 に示す複合半透膜（複合中空糸膜）の層構造の一例を示す概略図である。

[図3]図 3 は、図 1 に示す複合半透膜（複合中空糸膜）の層構造の他の一例を示す概略図である。

[図4]図 4 は、実施例 1 に係る複合半透膜（複合中空糸膜）の断面における外周面付近の走査型電子顕微鏡写真を示す図である。

[図5]図 5 は、比較例 1 に係る複合半透膜（複合中空糸膜）の断面における外周面付近の走査型電子顕微鏡写真を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 半透膜層と支持層とを備える複合半透膜を用いる膜分離技術では、水等の溶媒を溶質より透過させやすい半透膜層を用いて分離する。すなわち、前記複合半透膜を膜分離技術に用いる場合、その分離に寄与するのは、主に前記半透膜層である。このことから、前記支持層は、複合半透膜の強度や耐久性等を高める等の、前記半透膜を好適に支持することだけではなく、前記半透膜層による分離をより阻害しないことが求められることに、本発明者等は着目した。

[0013] また、前記複合半透膜は、上述したように、様々な用途の膜が挙げられるが、この中でも、正浸透膜として用いる場合、膜分離の駆動力としては、自然の浸透圧差が用いられることから、エネルギー消費量の低減が期待される。さらに、正浸透膜を用いた膜分離技術が、例えば、浸透圧発電技術、及び濃縮技術等の、様々な分野で応用されることが期待され、注目を集めている。

[0014] 前記複合半透膜を、例えば、このような正浸透法に用いる場合、すなわち、正浸透膜として用いる場合において、前記複合半透膜には、以下のことが求められることに本発明者等は着目した。

- [0015] 正浸透法は、溶質濃度の異なる2つの溶液を、半透膜を介して接触させることにより、これらの濃度差から生じる浸透圧差を駆動力として、溶質濃度の低い希薄溶液から、溶質濃度の高い濃厚溶液へと、水等の溶媒を透過させることによって、分離を行う方法である。この半透膜の代わりに、半透膜層と支持層とを備える複合半透膜を用いた場合、駆動力としての浸透圧差は、前記複合半透膜を挟んで存在する溶液の溶質濃度差から生じる浸透圧差ではなく、前記複合半透膜に備えられる前記半透膜層を挟んで存在する溶液の溶質濃度差から生じる浸透圧差である。このことから、前記支持層内における溶液の流動性が低い等の理由から、前記支持層内に存在する溶液に、溶質濃度の偏り、すなわち、内部濃度分極現象が発生すると、駆動力としての浸透圧差が小さくなることが考えられる。このため、前記複合半透膜に備えられる支持層には、前記支持層内の溶液の流動性を高め、内部濃度分極現象が発生しにくいことが求められる。よって、このような支持層を備える複合半透膜は、複合半透膜の強度や耐久性等を高める等の、前記半透膜を好適に支持することだけでなく、前記半透膜層による分離を好適に行うことができること、例えば、高い脱塩性能を維持しつつ、高い透水性能を充分に発揮できることが求められる。
- [0016] 以上のことから、半透膜層と支持層とを備える複合半透膜には、前記支持層によって、前記半透膜層による分離が阻害されることを抑制して、半透膜層による分離を好適に行うことができることが求められる。
- [0017] 半透膜層による分離を阻害しにくい支持層を得るためには、前記支持層内部の貫通空隙を溶質及び水等の溶媒が通りやすくなるように、例えば、内部濃度分極現象が発生しにくいように、前記支持層の内部及び表面に形成させる孔を大きくすることが考えられる。
- [0018] しかしながら、支持層に形成される孔、特に支持層の、半透膜層と接する側の表面に形成される孔が大きすぎると、前記支持層を前記半透膜層で好適に覆うことができず、半透膜層による分離を好適に行うことができないと考えられていた。

[0019] そこで、本発明者等は、種々検討した結果、支持層に形成される孔を大きくして、支持層が半透膜層による分離を阻害しにくくし、さらに、半透膜層と接する側の表面に形成される孔がある程度大きくても、半透膜層の構造等を検討することにより、半透膜層による分離を好適に行うことができることを見出した。すなわち、本発明者等は、種々検討した結果、以下の本発明により、半透膜層による分離を好適に行うことができる複合半透膜を提供するといった上記目的は達成されることを見出した。

[0020] 以下、本発明に係る実施形態について説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

[0021] [複合半透膜]

本発明の実施形態に係る複合半透膜は、半透膜層と、多孔質な支持層とを備える。前記半透膜層は、多官能アミン化合物と多官能酸ハライド化合物とを重合させてなる架橋ポリアミドを含む薄片体を複数備える。前記複数の薄片体は、前記支持層の少なくとも一方の面を覆うように積み重なった状態である。すなわち、前記半透膜層は、前記複数の薄片体によって、前記支持層の少なくとも一方の面を覆うように、前記複数の薄片体が積み重なった状態である。前記半透膜層の厚みは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下である。また、前記支持層の分画粒子径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0022] このような複合半透膜は、半透膜層による分離を好適に行うことができる。このことは、以下のことによると考えられる。まず、前記支持層の分画粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であると、前記支持層が半透膜層による分離を阻害することを十分に抑制することができる。このような支持層上に前記半透膜層を形成するために、多官能アミン化合物と多官能酸ハライド化合物とを重合させてなる架橋ポリアミドを前記支持層上に形成させると、前記架橋ポリアミドを含む薄片体を複数形成することができる。そして、前記支持層の分画粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以下であれば、このような複数の薄片体を、前記半透膜層の厚みが $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下となるように積み重ねた状態で、前記半透膜層を形成することができる。このような半透膜層であれば、前記半透

膜層が前記支持層の少なくとも一方の面を好適に覆った状態となる。これらのことから、半透膜層による分離を阻害することが十分に抑制された支持層上に、好適な半透膜層が形成されるので、得られた複合半透膜は、前記半透膜層による分離を好適に行うことができると考えられる。

[0023] 前記複合半透膜は、例えば、正浸透法に用いた場合、溶質濃度の異なる２つの溶液を、前記複合半透膜を介して接触させることによって、溶質濃度差から生じる浸透圧差を駆動力として、溶質濃度の低い希薄溶液から、溶質濃度の高い濃厚溶液へと、水を好適に透過させることができる。前記複合半透膜は、正浸透法に用いると、例えば、高い脱塩性能を維持しつつ、高い透水性性能を発揮することができる。

[0024] 前記複合半透膜において、前記支持層は、中空糸膜（中空糸状の支持層）であってもよいし、平膜（平膜状の支持層）であってもよい。すなわち、前記支持層が中空糸膜であっても平膜であっても、その支持層上に前記半透膜層を備えることによって、前記複合半透膜となり、この複合半透膜は、前記半透膜層による分離を好適に行うことができる。また、前記支持層は、中空糸膜であっても平膜であってもよいが、中空糸膜が、平膜にした場合より膜面積を広くすることができる点等から好ましい。

[0025] 以下、前記支持層として中空糸膜を用いた複合半透膜である複合中空糸膜を例に挙げて説明する。

[0026] [複合中空糸膜]

本発明の実施形態に係る複合中空糸膜１１は、図１に示すように、中空糸状の膜である。また、前記複合中空糸膜１１は、図２及び図３に示すように、中空糸状の多孔質な支持層１２と、半透膜層１３とを備える。なお、図１は、本発明の実施形態に係る複合中空糸膜１１を示す部分斜視図である。また、図２及び図３は、図１に示す係る複合中空糸膜１１の一部Ａを拡大して、複合中空糸膜１１の層構造を示す。なお、図２及び図３は、層の位置関係を表すものであって、層の厚みの関係を特に表してはいない概略図である。

[0027] 前記半透膜層１３は、図２及び図３に示すように、多官能アミン化合物と

多官能酸ハライド化合物とを重合させてなる架橋ポリアミドを含む薄片体 21 を複数備える。そして、前記半透膜層 13 は、前記複数の薄片体 21 によって、前記支持層 12 の少なくとも一方の面を覆うように、前記複数の薄片体 21 が積み重なった状態である。前記半透膜層 13 の厚みは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下である。また、前記支持層 12 の分画粒子径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下である。このような複合中空糸膜 11 は、上述したように、前記複合半透膜の場合と同様、半透膜層による分離を好適に行うことができる。

[0028] 前記複合中空糸膜 11 は、図 2 に示すように、前記半透膜層 13 が前記支持層 12 の外周面上に備えられるものであってもよいし、図 3 に示すように、前記半透膜層 13 が前記支持層 12 の内周面上に備えられるものであってもよい。また、前記複合中空糸膜 11 は、前記半透膜層 13 が前記支持層 12 の両面に備えられるものであってもよい。

[0029] (半透膜層)

前記半透膜層 13 は、多官能アミン化合物と多官能酸ハライド化合物とを重合させてなる架橋ポリアミドを含む薄片体 21 を複数備える。前記架橋ポリアミドは、多官能アミン化合物と多官能酸ハライド化合物とからなり、多官能アミン化合物と多官能酸ハライド化合物との重合の際に生じる、多官能アミン化合物及び多官能酸ハライド化合物以外の他の成分を含んでいてもよい。

[0030] 前記半透膜層 13 は、前記複数の薄片体 21 によって、前記支持層 12 の少なくとも一方の面を覆うように、前記複数の薄片体 21 が積み重なった状態である。また、前記半透膜層 13 は、前記複数の薄片体 21 を備え、薄片体 21 を構成しない架橋ポリアミドを含んでいてもよい。前記半透膜層 13 は、前記支持層 12 の少なくとも一方の面の全部、より具体的には、前記支持層 12 における、透過等に利用する領域（前記複合中空糸膜 11 における、透過等に利用する領域に相当する前記支持層 12 の領域）の全部を覆っていることが好ましい。前記半透膜層 13 は、前記支持層 12 の一方の面上に

備えられる場合、前記支持層 12 の主面のうち、表面に存在する気孔の径が小さいほうの面である緻密面 14 上に備えることが好ましい。

[0031] 前記薄片体 21 は、前記架橋ポリアミドを含み、前記半透膜層 13 を構成することができれば、特に限定されない。また、前記薄片体 21 の大きさは、複数の薄片体 21 を積み重ねて、前記支持層 12 の少なくとも一方の面を覆うことができれば、特に限定されない。例えば、前記薄片体 21 の面積は、 $0.0001 \sim 20 \mu\text{m}^2$ であることが好ましく、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}^2$ であることがより好ましい。また、前記薄片体 21 の厚みは、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.01 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。前記薄片体 21 が小さすぎると、前記支持層 12 を好適に覆うことができず、前記半透膜層 13 が好適に形成できない。また、前記薄片体 21 は大きいほど好ましいが、前記支持層 12 上に前記架橋ポリアミドを形成させた場合、得られた薄片体 21 の大きさは、上記のような大きさになる。一方で、1つの薄片体で前記支持層 12 全面を覆うことは困難であるが、上記のような大きさの薄片体 21 を複数積み重ねて、前記支持層 12 の少なくとも一方の面を覆うことができる。

[0032] 前記半透膜層 13 の厚みは、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であり、 $0.25 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.45 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。前記半透膜層が薄すぎると、前記半透膜層による分離を好適に行うことができない傾向がある。例えば、前記複合半透膜を正浸透膜として用いた場合は、十分な脱塩性能を発揮できず、塩逆流速度が上昇する等のように、前記半透膜層による分離を好適に行うことができない傾向がある。このことは、前記半透膜層が薄すぎて、前記半透膜層の機能を十分に発揮することができなかつたり、前記複数の薄片体 21 を積み重ねても、前記半透膜層が前記支持層上を十分に覆うことができないこと等によると考えられる。また、前記半透膜層が厚すぎると、透過性が低下する傾向がある。このことは、前記半透膜層が厚すぎて、透水抵抗が高くなるため、水が透過しにくくなることによると考えられる。

[0033] 前記多官能アミン化合物は、アミノ基を分子内に2つ以上有する化合物であれば、特に限定されない。前記多官能アミン化合物としては、例えば、芳香族多官能アミン化合物、脂肪族多官能アミン化合物、及び脂環族多官能アミン化合物等が挙げられる。また、前記芳香族多官能アミン化合物としては、例えば、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、及び*o*-フェニレンジアミン等のフェニレンジアミン、1, 3, 5-トリアミノベンゼン及び1, 3, 4-トリアミノベンゼン等のトリアミノベンゼン、2, 4-ジアミノトルエン及び2, 6-ジアミノトルエン等のジアミノトルエン、3, 5-ジアミノ安息香酸、キシリレンジアミン、及び2, 4-ジアミノフェノール二塩酸塩（アミドール）等が挙げられる。また、前記脂肪族多官能アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、プロレンジアミン、及びトリス（2-アミノエチル）アミン等が挙げられる。前記脂環族多官能アミン化合物としては、例えば、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、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、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、及び4-アミノメチルピペラジン等が挙げられる。この中でも、芳香族多官能アミン化合物が好ましく、フェニレンジアミンがより好ましい。また、前記多官能アミン化合物としては、上記例示の化合物を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0034] 前記多官能酸ハライド化合物（多官能酸ハロゲン化物）は、カルボン酸等の酸を分子内に2つ以上有する多官能有機酸化合物に含まれる酸からヒドロキシル基を2つ以上除去し、ヒドロキシル基が除去された酸にハロゲンが結びついた化合物であれば、特に限定されない。前記多官能酸ハライド化合物は、2価以上であればよく、3価以上であることが好ましい。また、前記多官能酸ハライド化合物としては、例えば、多官能酸フッ化物、多官能酸塩化物、多官能酸臭化物、及び多官能酸ヨウ化物等が挙げられる。この中でも、多官能酸塩化物（多官能酸クロライド化合物）が、最も容易に得られ、反応性も高いので好ましく用いられるが、これに限らない。また、以下、多官能酸塩化物を例示するが、多官能酸塩化物以外の多官能酸ハロゲン化物として

は、下記例示の塩化物を、他のハロゲン化物に変えたもの等が挙げられる。

[0035] 前記多官能酸クロライド化合物としては、例えば、芳香族多官能酸クロライド化合物、脂肪族多官能酸クロライド化合物、及び脂環族多官能クロライド化合物等が挙げられる。前記芳香族多官能酸クロライド化合物としては、例えば、トリメシン酸トリクロライド、テレフタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド、ビフェニルジカルボン酸ジクロライド、ナフタレンジカルボン酸ジクロライド、ベンゼントリスルホン酸トリクロライド、及びベンゼンジスルホン酸ジクロライド等が挙げられる。また、前記脂肪族多官能酸クロライド化合物としては、例えば、プロパンジカルボン酸ジクロライド、ブタンジカルボン酸ジクロライド、ペンタンジカルボン酸ジクロライド、プロパントリカルボン酸トリクロライド、ブタントリカルボン酸トリクロライド、ペンタントリカルボン酸トリクロライド、グルタリルクロライド、及びアジポイルクロライド等が挙げられる。また、脂環族多官能クロライド化合物としては、例えば、シクロプロパントリカルボン酸トリクロライド、シクロブタンテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロペンタントリカルボン酸トリクロライド、シクロペンタンテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロヘキサントリカルボン酸トリクロライド、テトラヒドロフランテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロペンタンジカルボン酸ジクロライド、シクロブタンジカルボン酸ジクロライド、シクロヘキサンジカルボン酸ジクロライド、及びテトラヒドロフランジカルボン酸ジクロライド等が挙げられる。この中でも、芳香族多官能酸クロライド化合物が好ましく、トリメシン酸トリクロライドがより好ましい。また、前記多官能酸ハライド化合物としては、上記例示の化合物を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0036] (支持層)

前記支持層12は、多孔質な支持層であれば、特に限定されず、前記複合中空糸膜に備えられる支持層の場合、中空糸状であって、多孔質である。そして、前記支持層12は、前記支持層12の気孔が、内周面及び外周面の一

方から他方に向かって漸次的に大きくなる傾斜構造を有することが好ましい。この傾斜構造としては、前記支持層 1 2 の気孔が内周面から外周面に向かって漸次的に大きくなる傾斜構造であってもよいし、外周面から内周面に向かって漸次的に大きくなる傾斜構造であってもよい。また、前記支持層 1 2 は、前記支持層 1 2 の気孔が、内周面から中央部に向かって漸次的に大きくなり、中央部から外周面に向かって漸次的に小さくなる傾斜構造を有していてもよい。

[0037] 前記支持層 1 2 が、前記傾斜構造を有している場合、前記半透膜層 1 3 との接触面 1 4 が、前記支持層 1 2 の気孔が小さい側の表面である緻密面であることが好ましい。すなわち、前記半透膜層 1 3 が、前記支持層 1 2 の気孔が小さい側の表面である緻密面 1 4 に接触して設けられることが好ましい。例えば、前記支持層 1 2 の外周面が緻密面 1 4 である場合には、図 2 に示すように、前記半透膜層 1 3 は、前記外周面上に設けられることが好ましい。また、前記支持層 1 2 の内周面が緻密面 1 4 である場合には、図 3 に示すように、前記半透膜層 1 3 は、前記内周面上に設けられることが好ましい。

[0038] 前記支持層 1 2 の分画粒子径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $0.25\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.45\ \mu\text{m}$ 以上 $2\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。すなわち、前記支持層 1 2 の、前記半透膜層 1 3 側の表面 1 4（例えば、前記支持層 1 2 の緻密面 1 4）に存在する気孔は、前記支持層 1 2 の分画粒子径が上記範囲内になる気孔であることが好ましい。本実施形態に係る複合半透膜（複合中空糸膜）の場合、前記支持層 1 2 の分画粒子径が、上記範囲のように比較的大きくても、前記薄片体が積み重なることで、前記支持層 1 2 上に、好適な半透膜層が形成される。そうであっても、前記支持層 1 2 の分画粒子径が大きすぎると、前記支持層 1 2 の、前記半透膜層 1 3 側の表面、例えば、緻密面に存在する気孔が大きくなりすぎて、前記支持層 1 2 上に半透膜を好適に形成できない傾向がある。すなわち、前記支持層 1 2 の全体を、前記半透膜層 1 3 で覆うことができず、半透膜層による分離を好適に行うことができない傾向がある。前記複合中空

糸膜を、例えば、正浸透（F O）膜として用いると、十分な脱塩性能を得られにくい傾向がある。一方で、前記支持層 1 2 の分画粒子径が小さすぎると、半透膜層による分離を好適に行うことができ、例えば、脱塩性能を十分に発揮できるものの、透過流束が低下する傾向がある。よって、前記支持層 1 2 の分画粒子径が上記範囲内であると、半透膜層による分離と透過性とを両立できる。なお、分画粒子径は、支持層の通過を阻止できる最小粒子の粒子径のことをいい、具体的には、例えば、支持層によって透過を阻止する割合（支持層による阻止率）が 90% となるときの粒子の径等が挙げられる。

[0039] 前記支持層 1 2 は、耐圧強度が 0.3 MPa 以上 5 MPa 未満であることが好ましく、0.3 MPa 以上 4 MPa 未満であることがより好ましく、0.3 MPa 以上 3 MPa 未満であることがさらに好ましい。この耐圧強度は、支持層の外側から圧力をかけたときに支持層の形状を維持できる最大圧力及び支持層の内側から圧力をかけたときに支持層の形状を維持できる最大圧力のうちの、低い方の圧力である。なお、支持層の外側から圧力をかけたときに支持層の形状を維持できる最大圧力とは、例えば、支持層の外側から圧力をかけていき、支持層が潰れたときの圧力である。また、支持層の内側から圧力をかけたときに支持層の形状を維持できる最大圧力とは、例えば、支持層の内側から圧力をかけていき、支持層が破裂したときの圧力である。前記耐圧強度が低すぎると、複合中空糸膜を用いた実用運転において、複合中空糸膜の耐久性が不十分になる傾向がある。前記耐圧強度は、高いほど好ましいが、高すぎる耐圧強度は、実用上、不要である場合がある。

[0040] 前記支持層 1 2 は、親水性樹脂を含むことによって、親水化されていることが好ましい。また、前記支持層 1 2 に含まれる親水性樹脂は、架橋されていることが好ましい。よって、前記支持層 1 2 は、中空糸状の多孔質な基材に、架橋された親水性樹脂を含むことが好ましい。この場合、前記緻密面 1 4 に、架橋された親水性樹脂が少なくとも含まれていればよく、前記支持層 1 2 の、前記緻密面 1 4 以外の部分にも、架橋された親水性樹脂が含まれていてもよい。

[0041] 前記中空糸状の多孔質な基材は、中空糸膜を構成することができる素材からなる基材であれば、特に限定されない。前記支持層 1 2 に含まれる成分（中空糸状の多孔質な基材を構成する成分）としては、例えば、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリクロロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、結晶性セルロース、ポリサルホン、ポリフェニルサルホン、ポリエーテルサルホン、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）樹脂、及びアクリロニトリルスチレン（AS）樹脂等が挙げられる。この中でも、ポリフッ化ビニリデン、ポリサルホン、及びポリエーテルサルホンが好ましく、ポリフッ化ビニリデン、及びポリサルホンがより好ましい。これらの樹脂は、親水性樹脂による親水性付与がより容易であり、これらの樹脂を含む支持層は、好適な傾斜構造にすることがより容易であると考えられる。このため、これらの樹脂を含む支持層を備える複合中空糸膜は、半透膜層による分離をより好適に行うことができ、耐久性により優れた複合中空糸膜を提供することができる。また、前記支持層 1 2 に含まれる成分（中空糸状の多孔質な基材を構成する成分）としては、上記例示の樹脂を単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0042] 前記親水性樹脂は、前記中空糸状の多孔質な基材に含ませることによって、前記支持層 1 2 を親水化させることができる樹脂であれば、特に限定されない。前記親水性樹脂としては、例えば、セルロース、セルロースアセテート及びセルローストリアセテート等の酢酸セルロース系ポリマー、ポリビニルアルコール及びポリエチレンビニルアルコール等のビニルアルコール系ポリマー、ポリエチレングリコール及びポリエチレンオキサイド等のポリエチレングリコール系ポリマー、ポリアクリル酸ナトリウム等のアクリル酸系ポリマー、及び、ポリビニルピロリドン等のポリビニルピロリドン系ポリマー等が挙げられる。この中でも、ビニルアルコール系ポリマーやポリビニルピ

ロリドン系ポリマーが好ましく、ポリビニルアルコールやポリビニルピロリドンがより好ましい。ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンは、より架橋させやすく、また、半透膜層との接着性をより高めることができると考えられる。すなわち、前記支持層を親水化させる際に用いる親水性樹脂として、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンの少なくとも一方を用いると、これらの樹脂は架橋させやすく、前記支持層に適切な親水性を付与しやすいと考えられる。そして、架橋された親水性樹脂が前記支持層に含まれることによって、前記架橋ポリアミド重合体を含む半透膜層との接着性を高めることができると考えられる。これらのことから、前記半透膜層を、前記支持層の緻密面上に好適に形成させることができ、形成された前記半透膜層が、前記支持層から剥離されることを十分に抑制できると考えられる。これらのことから、これらの樹脂を親水性樹脂として含む支持層を備える複合中空糸膜は、半透膜層による分離をより好適に行うことができ、耐久性により優れた複合中空糸膜を提供することができる。また、前記親水性樹脂としては、上記例示の樹脂を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、前記親水性樹脂としては、グリセリン及びエチレングリコール等の親水性の単分子を含んでいてもよく、これらの重合体であってもよく、これらを上記樹脂との共重合成分として含むものであってもよい。

[0043] 前記親水性樹脂の架橋は、前記親水性樹脂が架橋されて、前記親水性樹脂の水に対する溶解性が低下していればよく、例えば、水に溶解しないように不溶化させる架橋等が挙げられる。前記親水性樹脂の架橋としては、前記親水性樹脂としてポリビニルアルコールを用いた場合、例えば、ホルムアルデヒドを用いたアセタール化反応やグルタルアルデヒドを用いたアセタール化反応等が挙げられる。また、前記親水性樹脂としてポリビニルピロリドンを用いた場合、例えば、過酸化水素水との反応等が挙げられる。前記親水性樹脂の架橋は、その架橋度が高いと、複合中空糸膜を長期間にわたって使用しても、前記複合中空糸膜からの親水性樹脂の溶出を抑制できると考えられる。

。このため、前記半透膜層と前記支持層との剥離等を、長期間にわたって抑制できると考えられる。

[0044] 前記支持層全体が親水化されているほうが、前記支持層の親水化がより好適に行われている。このため、前記支持層上に前記半透膜層がより好適に形成され、前記半透膜層と前記支持層との剥離がより抑制された耐久性の高い複合中空糸膜となる。

[0045] なお、前記支持層が親水化されているか否かは、支持層を I R (I n f r a r e d S p e c t r o s c o p y) 分析及び X 線光電子分光 (X - r a y P h o t o e l e c t r o n S p e c t r o s c o p y : X P S) 分析等を行うことによって、判断することができる。例えば、前記支持層の内周面、外周面、及び前記支持層を切り出した内部の面のそれぞれに対して、上記分析を行うことによって、それぞれの位置に親水性樹脂が存在するか否かがわかる。そして、支持層の全体にわたって、親水性樹脂が存在するようであれば、支持層の全体が親水化されていることがわかる。すなわち、前記支持層の内周面、外周面、及び内部の全てに、親水性樹脂の存在が確認できれば、支持層の全体が親水化されていることがわかる。

[0046] 前記支持層は、上述したように、全体が親水化されているほうが好ましく、前記親水性樹脂が前記支持層全体に均一に拡散及び分散していることがより好ましい。前記親水性樹脂の拡散及び分散の状態は、上述したような、I R 分析及び X P S 分析等で確認できる。前記支持層は、具体的には、架橋された親水性樹脂を含むことによって、前記半透膜層と接触する側の表面を測定した X 線光電子分光分析における全原子量に対する酸素原子量の割合（酸素原子の存在率）が前記親水性樹脂を含まない場合の前記割合に対して 1.2 倍以上となるように、親水化されていることが好ましい。このような、親水性樹脂を含む場合の前記酸素原子の存在率の、親水性樹脂を含まない場合の前記酸素原子の存在率に対する比が、1.2 倍以上であることが好ましく、1.5～4 倍であることがより好ましい。また、前記酸素原子の存在率は、前記支持層の、前記半透膜層と接触する側の表面を X P S により測定して

得られるスペクトルから算出される全原子量に対する酸素原子量の割合（原子％）である。前記酸素原子の存在率が高いということは、酸素（O）の存在率が高いことを示し、この酸素原子の存在率が前記親水化（親水性樹脂を含ませること）によって1.2倍以上に高まるということは、前記親水性樹脂が前記支持層に好適に含まれたこと、すなわち、前記支持層が好適に親水化されたことを示す。上述したように、前記支持層（前記樹脂組成物を含む支持層）の前記酸素原子の存在率が、前記樹脂組成物を含まない場合の支持層の前記酸素原子の存在率に対して、1.2倍となるように、前記支持層に前記親水性樹脂を含ませることによって親水化させることによって、半透膜層による分離をより好適に行うことができる複合半透膜を提供することができる。このことは、より好適な前記半透膜層が前記支持層上に備えられることによると考えられる。すなわち、前記支持層上に前記半透膜層がより好適に形成されることによると考えられる。

[0047] なお、前記酸素原子の存在率は、例えば、以下のようにして測定することができる。前記支持層の、前記半透膜層と接触する側の表面を、X線光電子分光装置を用いて表面X線分析を行う。そして、この表面X線分析により得られたスペクトルを、所定の解析ソフトで分析することによって、各原子に由来のピーク面積及びピーク強度を算出する。そして、この得られたピーク面積及びピーク強度を、所定の解析ソフトで分析することによって、このXPSで測定される全原子量に対する酸素原子量の割合を算出する。前記X線光電子分光装置としては、X線光電子分光法による測定ができれば、特に限定されず、例えば、走査型X線光電子分光分析装置（アルバック・ファイ株式会社製のPHI Quanter a SXM）等が挙げられる。前記表面X線分析の測定条件としては、前記酸素原子の存在率の測定ができる条件であれば、特に限定されないが、例えば、X線励起条件が $100\mu\text{m}-25\text{W}-15\text{kV}$ 、対陰極Alの条件等が挙げられる。また、前記解析ソフトも、前記酸素原子の存在率を算出できれば特に限定されないが、例えば、Multi pakソフトウェア（MATLABソフトウェアを利用したデータ

処理ソフトウェア)等が挙げられる。

[0048] 前記支持層12は、前記緻密面14に対する水の接触角が、 90° 以下であることが好ましく、 65° 以下であることがより好ましく、 $10\sim65^{\circ}$ であることがさらに好ましい。前記接触角が大きすぎると、前記支持層の親水化が不十分であり、前記支持層上に、前記半透膜層を好適に形成できない傾向がある。これは、以下のことによると考えられる。前記半透膜層を形成する際、まず、前記支持層の前記緻密面側に、前記半透膜層を構成する架橋ポリアミド重合体の原料である多官能アミン化合物の水溶液を接触させる。このとき、前記緻密面14に対する水の接触角が、 90° 以下であれば、前記支持層の前記緻密面側に、前記多官能アミン化合物の水溶液が十分にしみ込む。この状態で、前記支持層の前記緻密面側に、前記架橋ポリアミド重合体の原料である多官能酸ハライド化合物の有機溶媒を接触させた後、乾燥させると、前記多官能アミン化合物と前記多官能酸ハライド化合物とが界面重合して、前記支持層の前記緻密面に接触するように、前記架橋ポリアミド重合体を含む半透膜層が形成される。その一方で、前記緻密面14に対する水の接触角が大きすぎると、前記多官能アミン化合物の水溶液が、前記支持層の前記緻密面側に十分にしみ込めず、上記界面重合を好適に行うことができない傾向がある。このため、前記支持層上に、前記半透膜層を好適に形成できない傾向がある。また、このような、前記緻密面14に対する水の接触角が大きすぎる場合、前記半透膜層が形成されても、その半透膜層は、前記支持層からの剥離が発生しやすい傾向もある。

[0049] 前記支持層12は、前記緻密面14に対する水の接触角が、上述したように、 90° 以下になるように親水化されていることが好ましいが、前記支持層12は、全体が親水化されていることがより好ましい。例えば、前記複合中空糸膜をFO法で用いて水処理をした場合、FO膜として用いた複合中空糸膜の半透膜層を介して、供給溶液及び駆動溶液としての2つの水溶液が効率的に接触されることが好ましい。このため、前記支持層全体が親水化されていると、水溶液である供給溶液及び駆動溶液が、前記支持層内を効率的に

拡散するので、いわゆる内部濃度分極が抑制され、半透膜層による分離をより好適に行うことができる。

[0050] また、前記支持層の全体が親水化されているか否かは、透水性からもわかる。具体的には、湿潤状態での膜間差圧 98 kPa 及び 25℃における純水の透過速度が、乾燥状態での膜間差圧 98 kPa 及び 25℃における純水の透過速度と同等程度であれば、前記支持層の全体が親水化されていることがわかる。具体的には、湿潤状態での膜間差圧 98 kPa 及び 25℃における純水の透過速度が、乾燥状態での膜間差圧 98 kPa 及び 25℃における純水の透過速度に対して、0.9～2倍であることが好ましい。

[0051] 乾燥状態での膜間差圧 98 kPa 及び 25℃における純水の透過速度としては、例えば、以下の方法により測定される透過速度等が挙げられる。まず、測定対象物である支持層（中空糸膜）を乾燥させる。この乾燥は、支持層を乾燥できれば、特に限定されないが、例えば、60℃の送風定温乾燥器での24時間以上の乾燥等が挙げられる。この乾燥状態の支持層の一端を封止し、有効長 20 cm の 1 本の中空糸膜モジュールを用い、原水として純水を利用し、ろ過圧力が 98 kPa、温度 25℃の条件で外圧ろ過して、1 分の透水量を測定する。この測定した透水量から、単位膜面積、単位時間、及び単位圧力当たりの透水量に換算して、純水の透過速度（ $L/m^2/時$ ：LMH）を得る。

[0052] また、湿潤状態での膜間差圧 98 kPa 及び 25℃における純水の透過速度としては、例えば、以下の方法により測定される透過速度等が挙げられる。まず、測定対象物である支持層（中空糸膜）を湿潤状態にする。本実施形態に係る支持層の場合、支持層に含まれる親水性樹脂を湿潤させる。この湿潤状態にする湿潤処理は、支持層を好適に湿潤状態にすることができれば、特に限定されない。具体的には、支持層を、エタノール 50 質量%水溶液に 20 分間浸漬させ、その後、20 分間純水で洗浄するといった湿潤処理を施す。この湿潤状態にした中空糸膜を、乾燥状態の中空糸膜の代わりに用いること以外、上記乾燥状態の透過速度の測定方法と同様の方法により、膜間差

圧 9.8 kPa 及び 25℃ における純水の透過速度 ($L/m^2/時$: LMH) を得る。

[0053] 前記支持層 12 は、膜間差圧 9.8 kPa における水の透過速度が、5000 LMH 以上 100000 LMH 以下であることが好ましく、7000 LMH 以上 90000 LMH 以下であることがより好ましく、8000 LMH 以上 80000 LMH 以下であることがさらに好ましい。前記支持層 12 が、このような水の透過速度であれば、前記支持層の、水の透過性が優れていることから、支持層における内部濃度分極現象の発生をより抑制でき、半透膜層による分離をより好適に行うことができる。

[0054] 前記支持層 12 は、前記緻密面 14 とは反対側の面に形成されている気孔の平均径（反対側細孔径）が、1～50 μm であることが好ましく、1～30 μm であることがより好ましく、1～20 μm であることが好ましい。この平均径が小さすぎると、前記支持層の傾斜構造における、前記支持層の気孔が、内周面及び外周面の一方から他方に向かって大きくなる度合いが低すぎて、透過性が不十分になる傾向がある。また、この平均径が大きすぎると、前記支持層の強度が不十分になる傾向がある。

[0055] 前記支持層 12 の製造方法は、上記のような構成の中空糸膜を製造することができれば、特に限定されない。前記中空糸膜の製造方法としては、多孔性の中空糸膜を製造する方法等が挙げられる。このような多孔性の中空糸膜の製造方法としては、相分離を利用する方法が知られている。この相分離を利用する中空糸膜の製造方法としては、例えば、非溶剤誘起相分離法 (Nonsolvent Induced Phase Separation: NIPS 法) や、熱誘起相分離法 (Thermally Induced Phase Separation: TIPS 法) 等が挙げられる。

[0056] NIPS 法とは、ポリマーを溶剤に溶解させた均一なポリマー原液を、ポリマーを溶解させない非溶剤と接触させることで、ポリマー原液と非溶剤との濃度差を駆動力とした、ポリマー原液の溶剤と非溶剤との置換により、相分離現象を起こさせる方法である。NIPS 法は、一般的に、溶剤交換速度

によって、形成される細孔の孔径が変化する。具体的には、溶剤交換速度が遅いほど、細孔が粗大化する傾向がある。また、溶剤交換速度は、中空糸膜の製造においては、非溶剤との接触面が最も速く、膜内部に向かうにしたがって、遅くなる。このため、NIPS法で製造した中空糸膜は、非溶剤との接触面付近は緻密であって、膜内部に向かって、徐々に細孔を粗大化した非対称構造を有するものが得られる。

[0057] また、TIPS法とは、ポリマーを、高温下では溶解させることができるが、温度が低下すると溶解できなくなる貧溶剤に、高温下で溶解させ、その溶液を冷却することにより、相分離現象を起こさせる方法である。熱交換速度は、一般的に、NIPS法における溶剤交換速度より速く、速度の制御が困難であるため、TIPS法は、膜厚方向に対して、均一な細孔が形成されやすい。

[0058] また、前記中空糸膜の製造方法としては、前記中空糸膜を製造することができれば、特に限定されない。具体的には、この製造方法としては、以下のような製造方法が挙げられる。この製造方法としては、中空糸膜を構成する樹脂と溶剤とを含む製膜原液を調製する工程（調製工程）と、前記製膜原液を中空糸状に押し出す工程（押出工程）と、押し出された中空糸状の製膜原液を凝固させて、中空糸膜を形成する工程（形成工程）とを備える方法等が挙げられる。

[0059] （複合中空糸膜）

本実施形態に係る複合中空糸膜11は、前記半透膜層13と、前記半透膜層13を支持する前記支持層12とを備えていれば、特に限定されない。前記複合中空糸膜の形状は、特に限定されない。前記複合中空糸膜は、中空糸状であって、長手方向の一方側は開放し、他方側は、開放していても閉じていてもよい。前記複合中空糸膜の開放した側の形状としては、例えば、図1に示すような形状である場合等が挙げられる。

[0060] 前記複合中空糸膜の外径R1は、0.1～2mmであることが好ましく、0.2～1.5mmであることがより好ましく、0.3～1.5mmである

ことがさらに好ましい。前記外径が小さすぎると、前記複合中空糸膜の内径も小さくなりすぎる場合があり、この場合、中空部分の通液抵抗が大きくなり、十分な流量を確保できなくなる傾向がある。そして、前記複合中空糸膜を正浸透膜等として用いた場合は、十分な流量で駆動溶液を流すことができなくなる傾向がある。また、前記外径が小さすぎると、外側にかかる圧力に対する耐圧強度が低下する傾向もある。さらに、前記外径が小さすぎると、前記複合中空糸膜の膜厚が薄くなりすぎる場合があり、この場合、複合中空糸膜の強度が不十分になる傾向がある。すなわち、好適な耐圧強度を実現できない傾向がある。また、前記外径が大きすぎると、複数の複合中空糸膜を筐体に収容した中空糸膜モジュールを構成した際、筐体に収容する中空糸膜の本数が少なくなるので、中空糸膜の膜面積が減少し、中空糸膜モジュールとして、実用上、十分な流量を確保することができない傾向がある。前記外径が大きすぎると、内側からかかる圧力に対する耐圧強度が低下する傾向がある。よって、前記複合中空糸膜の外径が上記範囲内であれば、複合中空糸膜が十分な強度を有しつつ、透過性に優れた、半透膜による分離を好適に行うことができる。

- [0061] 前記複合中空糸膜の内径 R_2 は、 $0.05 \sim 1.5 \text{ mm}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 1 \text{ mm}$ であることが好ましく、 $0.2 \sim 1 \text{ mm}$ であることがさらに好ましい。前記内径が小さすぎると、中空部分の通液抵抗が大きくなり、十分な流量を確保できなくなる傾向がある。そして、前記複合中空糸膜を正浸透膜等として用いた場合は、十分な流量で駆動溶液を流すことができなくなる傾向がある。また、前記内径が小さすぎると、前記複合中空糸膜の外径も小さくなりすぎる場合があり、この場合、外側にかかる圧力に対する耐圧強度が低下する傾向がある。また、前記内径が大きすぎると、前記複合中空糸膜の外径も大きくなりすぎる場合があり、この場合、複数の複合中空糸膜を筐体に収容した中空糸膜モジュールを構成した際、筐体に収容する中空糸膜の本数が少なくなるので、中空糸膜の膜面積が減少し、中空糸膜モジュールとして、実用上、十分な流量を確保することができない傾向がある。

そして、前記内径が大きすぎると、前記複合中空糸膜の外径も大きくなりすぎる場合があり、この場合、内側からかかる圧力に対する耐圧強度が低下する傾向がある。また、前記内径が大きすぎると、前記複合中空糸膜の膜厚が薄くなりすぎる場合があり、この場合、複合中空糸膜の強度が不十分になる傾向がある。すなわち、好適な耐圧強度を実現できない傾向がある。よって、前記複合中空糸膜の内径が上記範囲内であれば、複合中空糸膜が十分な強度を有しつつ、透過性に優れた、半透膜による分離を好適に行うことができる。

[0062] また、前記複合中空糸膜の膜厚 T は、 $0.02 \sim 0.3 \text{ mm}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 0.3 \text{ mm}$ であることがより好ましく、 $0.05 \sim 0.28 \text{ mm}$ であることがさらに好ましい。前記膜厚が薄すぎると、複合中空糸膜の強度が不十分になる傾向がある。すなわち、好適な耐圧強度を実現できない傾向がある。また、前記膜厚が厚すぎると、透過性が低下する傾向がある。また、前記膜厚が厚すぎると、支持層における内部濃度分極が起こりやすくなり、半透膜による分離を阻害する傾向もある。すなわち、前記複合中空糸膜を正浸透膜等として用いた場合は、駆動溶液と供給溶液との接触抵抗が増大するため、透過性が低下する傾向がある。よって、前記複合中空糸膜の膜厚が上記範囲内であれば、複合中空糸膜が十分な強度を有しつつ、透過性に優れ、半透膜による分離も好適に行うことができる。

[0063] 前記支持層12の膜厚は、前記複合中空糸膜の膜厚と前記半透膜層13の膜厚との差分であり、具体的には、 $0.02 \sim 0.3 \text{ mm}$ であり、 $0.05 \sim 0.3 \text{ mm}$ であることがより好ましく、 $0.05 \sim 0.25 \text{ mm}$ であることがさらに好ましい。なお、支持層の膜厚は、半透膜層が、支持層と比較して非常に薄いため、複合中空糸膜の膜厚とほぼ同じである。前記膜厚が薄すぎると、複合中空糸膜の強度が不十分になる傾向がある。すなわち、好適な耐圧強度を実現できない傾向がある。また、前記膜厚が厚すぎると、透過性が低下する傾向がある。また、前記膜厚が厚すぎると、支持層における内部濃度分極が起こりやすくなり、半透膜による分離を阻害する傾向もある。す

なわち、前記複合中空糸膜を正浸透膜等として用いた場合は、駆動溶液と供給溶液との接触抵抗が増大するため、透過性が低下する傾向がある。よって、前記複合中空糸膜の膜厚が上記範囲内であれば、複合中空糸膜が十分な強度を有しつつ、透過性に優れ、半透膜による分離も好適に行うことができる。

[0064] 前記複合中空糸膜は、半透膜を用いる膜分離技術に適用可能である。すなわち、前記複合中空糸膜は、例えば、NF膜、RO膜、及びFO膜等として用いることができる。この中でも、前記複合中空糸膜は、FO法に用いられるFO膜であることが好ましい。

[0065] 一般的に、RO膜であれば、半透膜の機能を奏するので、FO膜としても利用できる。しかしながら、従来のRO膜をそのままFO膜として用いると、内部濃度分極の影響を受け、半透膜による分離を好適に行うことができない場合があった。すなわち、FO法は、FO膜による分離が内部濃度分極の影響を受けやすいことが知られている。本実施形態に係る複合中空糸膜であれば、上述したように、内部濃度分極の発生を十分に抑制できるので、FO法に用いられるFO膜としても好適に用いることができる。

[0066] [複合中空糸膜の製造方法]

本実施形態に係る複合中空糸膜の製造方法は、上述の複合中空糸膜を製造することができれば、特に限定されない。前記製造方法としては、例えば、以下のような製造方法が挙げられる。前記製造方法としては、前記支持層の前記緻密面側に、前記多官能アミン化合物の水溶液を接触させる工程（第1接触工程）と、前記多官能アミン化合物の水溶液を接触させた前記支持層の前記緻密面側に、前記多官能酸ハライド化合物の有機溶媒溶液をさらに接触させる工程（第2接触工程）と、前記多官能アミン化合物の水溶液及び前記多官能酸ハライド化合物の有機溶媒溶液を接触させた前記支持層を乾燥させる工程（乾燥工程）とを備える。

[0067] 前記第1接触工程は、前記支持層の前記緻密面側に、前記多官能アミン化合物の水溶液を接触させる。そうすることによって、前記多官能アミン化

物の水溶液が、前記支持層に前記緻密面側からしみ込む。

[0068] 前記多官能アミン化合物の水溶液は、前記多官能アミン化合物の濃度が、0.1～5質量%であることが好ましく、0.1～3質量%であることがより好ましい。前記多官能アミン化合物の濃度が低すぎると、形成された半透膜層にピンホールが形成される等、好適な半透膜層が形成されない傾向がある。このため、半透膜層による分離が不十分になる傾向がある。また、前記多官能アミン化合物の濃度が高すぎると、前記半透膜層が厚くなりすぎる傾向がある。そして、前記半透膜層が厚くなりすぎると、得られた複合中空糸膜の透過性が低下する傾向がある。

[0069] 前記多官能アミン化合物の水溶液は、前記多官能アミン化合物を水に溶解させた溶液であり、必要に応じて、塩類、界面活性剤、及びポリマー等の添加剤を加えてもよい。

[0070] 前記第2接触工程は、前記多官能アミン化合物の水溶液を接触させた前記支持層の前記緻密面側に、前記多官能酸ハライド化合物の有機溶媒溶液をさらに接触させる。そうすることによって、前記支持層に前記緻密面側にしみ込まれた前記多官能アミン化合物の水溶液と前記多官能酸ハライド化合物の有機溶媒溶液との界面が形成される。そして、前記界面において、前記多官能アミン化合物と前記多官能酸ハライド化合物との反応が進行する。すなわち、前記多官能アミン化合物と前記多官能酸ハライド化合物との界面重合が起こる。この界面重合によって、架橋ポリアミドが形成される。分画粒子径0.1 μm 以上10 μm 以下である前記支持層を用いた場合、前記界面重合で架橋ポリアミドを形成させても、一枚の架橋ポリアミド膜で前記支持層の全面を覆うことができず、架橋ポリアミドを含む薄片体を複数備え、前記複数の薄片体が積み重なった状態の層で、前記支持層を覆うことができる。このことは、前記支持層の表面に存在する気孔が大きいために、前記支持層を覆うように架橋ポリアミドを形成させても、前記架橋ポリアミドの層が割れるが、前記架橋ポリアミドの層が割れても、前記架橋ポリアミドをさらに形成することにより、前記薄片体を複数形成することができると考えられる。

[0071] 前記多官能酸ハライド化合物の有機溶剤溶液は、前記多官能酸ハライド化合物の濃度が、0.01～5質量%であることが好ましく、0.01～3質量%であることがより好ましい。前記多官能酸ハライド化合物の濃度が低すぎると、形成された半透膜層にピンホールが形成される等、好適な半透膜層が形成されない傾向がある。このため、半透膜層による分離、例えば、脱塩性能が不十分になる傾向がある。また、前記多官能酸ハライド化合物の濃度が高すぎると、前記半透膜層が厚くなりすぎる傾向がある。そして、前記半透膜層が厚くなりすぎると、得られた複合中空糸膜の透過性が低下する傾向がある。

[0072] 前記多官能酸ハライド化合物の有機溶媒溶液は、前記多官能酸ハライド化合物を有機溶媒に溶解させた溶液である。前記有機溶媒としては、前記多官能酸ハライド化合物を溶解し、水に溶解しない溶媒であれば、特に限定されない。前記有機溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、及びノナン等のアルカン系飽和炭化水素等が挙げられる。前記有機溶媒には、必要に応じて、塩類、界面活性剤、及びポリマー等の添加剤を加えてもよい。

[0073] 前記乾燥工程は、前記多官能アミン化合物の水溶液及び前記多官能酸ハライド化合物の有機溶媒溶液を接触させた前記支持層を乾燥させる。前記第2接触工程において、前記多官能アミン化合物の水溶液と前記多官能酸ハライド化合物の有機溶媒溶液との接触による界面重合により得られた架橋ポリアミドが、前記支持層の前記緻密面上を覆うように形成されている。この支持層を乾燥させることにより、形成された架橋ポリアミドが乾燥され、架橋ポリアミドを含む半透膜層が形成される。

[0074] 前記乾燥は、形成された架橋ポリアミド重合体が乾燥されれば、その温度等は特に限定されない。乾燥温度としては、例えば、50～150℃であることが好ましく、80～130℃であることが好ましい。前記乾燥温度が低すぎると、乾燥が不十分になる傾向があるだけでなく、乾燥時間が長くなりすぎ、生産効率が低下する傾向がある。また、前記乾燥温度が高すぎると

、形成された半透膜層が熱劣化し、半透膜による分離を好適には行いにくくなる傾向がある。例えば、脱塩性能が低下したり、透水性が低下する傾向がある。また、乾燥時間としては、例えば、1～30分間であることが好ましく、1～20分間であることがより好ましい。前記乾燥時間が短すぎると、乾燥が不十分になる傾向がある。また、前記乾燥時間が長すぎると、生産効率が低下する傾向がある。また、形成された半透膜層が熱劣化し、半透膜による分離を好適には行いにくくなる傾向もある。例えば、脱塩性能が低下したり、透水性が低下する傾向がある。

[0075] 前記複合中空糸膜の製造方法は、前記支持層上に、前記半透膜層（前記複数の薄片体によって、前記支持層の少なくとも一方の面を覆うように、前記複数の薄片体が積み重なった状態の半透膜層）が形成されるように、各種条件を適宜調整して行う。具体的には、前記支持層を変えたり、形成させる半透膜層の厚みを変えたりすること等によって、調整する。より具体的には、用いる支持層の分画粒子径を、例えば、0.1 μm 以上10 μm 以下の範囲内で調整する方法、前記支持層を親水化させて、前記支持層の前記酸素原子の存在率が、前記親水性樹脂を含ませていない状態の支持層の前記酸素原子の存在率に対して、1.2倍以上の範囲内で調整する方法、及び前記支持層の表面（前記半透膜層と接触する側の表面）に対する水の接触角が、例えば、90°以下の範囲内で調整する方法等が挙げられる。また、形成させる半透膜層の厚みを、例えば、0.1 μm 以上10 μm 以下の範囲内で調整する方法等が挙げられる。前記複合中空糸膜の製造方法は、これらを含めて各種条件を適宜調整することによって、前記半透膜層を前記支持層上に形成できる方法である。

[0076] 上記のような製造方法によれば、半透膜層による分離を好適に行うことができ、さらに、耐久性に優れた複合中空糸膜を好適に製造することができる。

[0077] 本明細書は、上述したように、様々な態様の技術を開示しているが、そのうち主な技術を以下に纏める。

[0078] 本発明の一局面は、半透膜層と、多孔質な支持層とを備え、前記半透膜層は、多官能アミン化合物と多官能酸ハライド化合物とを重合させてなる架橋ポリアミドを含む薄片体を複数備え、前記複数の薄片体によって、前記支持層の少なくとも一方の面を覆うように、前記複数の薄片体が積み重なった状態であり、前記半透膜層の厚みは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、前記支持層の分画粒子径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする複合半透膜である。

[0079] このような構成によれば、半透膜層による分離を好適に行うことができる複合半透膜を提供することができる。このことは、以下のことによると考えられる。

[0080] まず、前記支持層の分画粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であると、前記支持層が半透膜層による分離を阻害することを十分に抑制することができる。一方で、このような支持層であれば、前記半透膜層が好適に形成されないと考えられていた。すなわち、前記支持層の少なくとも一方の面を覆うように前記半透膜層を形成することができないと考えられていた。本発明者等の検討によれば、前記半透膜層を形成するために、多官能アミン化合物と多官能酸ハライド化合物とを重合させてなる架橋ポリアミドを前記支持層上に形成させると、前記架橋ポリアミドを含む薄片体を複数形成することができる。より具体的には、前記支持層の表面に存在する気孔が大きいために、前記支持層を覆うように架橋ポリアミドを形成させても、前記架橋ポリアミドの層が割れる。前記架橋ポリアミドの層が割れても、前記架橋ポリアミドをさらに形成することにより、前記薄片体を複数形成することができる。そして、前記支持層の分画粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以下であれば、このような複数の薄片体を、前記半透膜層の厚みが $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下となるように積み重ねた状態で、前記半透膜層を形成することができる。前記薄片体は、1つだけだと、前記支持層の少なくとも一方の面を覆うことができなくても、前記薄片体を複数形成させ、前記複数の薄片体で前記半透膜層の厚みが $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下となるように積み重ねることによって、前記複数の薄片体によ

って、前記支持層の少なくとも一方の面を覆うことができる。すなわち、このような半透膜層であれば、前記半透膜層が前記支持層の少なくとも一方の面を好適に覆った状態となる。これらのことから、半透膜層による分離を阻害することが十分に抑制された支持層上に、好適な半透膜層が形成されるので、半透膜層による分離を好適に行うことができる複合半透膜が得られると考えられる。

[0081] また、前記複合半透膜において、前記半透膜層は、前記支持層に接触しており、前記支持層は、架橋された親水性樹脂を含むことによって、前記半透膜層と接触する側の表面を測定したX線光電子分光分析における全原子量に対する酸素原子量の割合が前記親水性樹脂を含まない場合の前記割合に対して1.2倍以上となるように、親水化されていることが好ましい。

[0082] このような構成によれば、半透膜層による分離をより好適に行うことができる複合半透膜を提供することができる。このことは、より好適な前記半透膜層が前記支持層上に備えられることによると考えられる。すなわち、前記支持層上に前記半透膜層がより好適に形成されることによると考えられる。

[0083] また、前記複合半透膜において、前記支持層は、ポリフッ化ビニリデン及びポリサルホンの少なくとも一方を含むことが好ましい。

[0084] このような構成によれば、半透膜層による分離を好適に行うことができ、耐久性等にも優れた複合半透膜を提供することができる。

[0085] また、前記複合半透膜において、正浸透法に用いられる正浸透膜であることが好ましい。

[0086] このような構成によれば、正浸透法に用いられる正浸透膜として好適に用いることができる。

[0087] 正浸透法は、正浸透膜による分離が内部濃度分極現象の影響を受けやすいことが知られている。前記複合半透膜であれば、内部濃度分極現象の発生を十分に抑制できるので、正浸透法に用いられる正浸透膜として好適に用いることができる。前記複合半透膜は、正浸透法に用いると、例えば、高い脱塩性能を維持しつつ、高い透水性能を発揮することができる。

[0088] また、前記複合半透膜において、前記支持層は、中空糸膜又は平膜であることが好ましい。

[0089] このような構成によれば、半透膜層による分離を好適に行うことができる複合半透膜であって、中空糸膜状又は平膜状の複合半透膜を提供することができる。すなわち、前記複合半透膜であれば、前記支持層が中空糸膜であっても平膜であっても、その支持層上に前記半透膜層を備えることによって、半透膜層による分離を好適に行うことができる。

[0090] 本発明によれば、半透膜層による分離を好適に行うことができる複合半透膜を提供することができる。

[0091] 以下に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されない。

実施例

[0092] [実施例 1]

(支持層の作製)

複合半透膜（複合中空糸膜）の支持層として、下記の方法により得られた中空糸膜を用いた。

[0093] まず、中空糸膜（支持層）を構成する樹脂（膜素材）として、フッ化ビニリデン系樹脂であるポリフッ化ビニリデン（PVDF：ソルベイススペシャルティポリマーズジャパン株式会社製のSOLEF6010）と、溶剤としてγーブチロラクトン（三菱ケミカル株式会社製のGBL）と、無機粒子としてシリカ（株式会社トクヤマ製のファインシールX-45）と、凝集剤としてグリセリン（花王株式会社製の精製グリセリン）とを、重量比で36：47：18：19の割合となるように混合物を調製した。この混合物を溶解させることによって、製膜原液を得た。なお、この製膜原液の素材（膜素材及び後述する親水性樹脂）を表1に示す。

[0094] 得られた製膜原液を、二軸混練押出機中で加熱混練（温度150℃）して、外径1.6mm、内径0.8mmの二重環構造のノズルを装着した押出機（150℃）を用いて押出した。このとき、親水性樹脂として、ポリビニル

アルコール（PVA、株式会社クラレ製のPVA-205、平均重合度：500、けん化度：87～89モル%）とジメチルアセトアミド（三菱ガス化学株式会社製のDMAc）とグリセリン（花王株式会社製の精製グリセリン）とを重量比で2：58.8：39.2の割合からなる溶液を、親水性樹脂を含む内部凝固液として、押出物の中空部内に注入して、この内部凝固液とともに、前記製膜原液を吐出した。

[0095] この内部凝固液とともに押し出した製膜原液（紡口から空気中に押し出した押出成形物）を、3cmの空中走行距離を経て、20重量%硫酸ナトリウム水溶液からなる外部凝固液中（温度60℃）に入れ、約100cm水浴中を通過させて冷却固化させた。次いで、溶剤、凝集剤、及び無機粒子の大部分が中空糸状物中に残存している状態で、90℃の熱水中で繊維方向に原長の約1.5倍長となるよう延伸処理をした後、得られた中空糸状物を95℃の流水中で180分間熱処理と溶剤（γ-ブチロラクトン）、凝集剤（グリセリン）、内部凝固液（ジメチルアセトアミド、グリセリン）、過剰のポリビニルアルコールの抽出除去を行った。このとき、ポリビニルアルコールの抽出除去率は70%であった。30%のポリビニルアルコールが中空糸状物に残り、ポリビニルアルコールを含有する中空糸膜を形成することができた。その後、ポリビニルアルコールをアセタール化し不溶性にした。続いて、水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して無機粒子（シリカ）を抽出除去し、乾燥させて中空糸を得た。

[0096] （分画粒子径）

次に、得られた中空糸膜（支持層）の分画粒子径（＝孔径）を、以下の方法で測定した。

[0097] 異なる粒子径を有する少なくとも2種類の粒子の阻止率を測定し、その測定値を元にして下記の近似式において、Rが90となるSの値を求め、これを分画粒子径とした。

[0098]
$$R = 100 / (1 - m \times \exp(-a \times \log(S)))$$

上記式中の、aおよびmは、中空糸膜によって定まる定数であって、2種

類以上の阻止率の測定値をもとに算出される。

[0099] 上記測定方法により得られた分画粒子径は、 $2.0\ \mu\text{m}$ であった。

[0100] この支持層は、外周面が緻密面であり、この緻密面から内周面にむかって漸次的に、内部の気孔が大きくなる傾斜構造を有していた。この傾斜構造を有していることは、走査型電子顕微鏡の観察からもわかった。

[0101] 具体的には、前記支持層の内周面及び外周面を、走査型電子顕微鏡（株式会社日立製作所製のS-3000N）を用いて観察した。得られた画像から、前記支持層は、外周面に存在する孔が、内周面に存在する孔より小さくなる傾斜構造を有する中空糸膜であることがわかった。

[0102] 複合半透膜として、前記半透膜層として、後述する架橋ポリアミドを含む層、支持層として、前記中空糸膜とし、さらに、外周面側が前記半透膜層であり、内周面側が前記支持層である、外径 $1000\ \mu\text{m}$ 、内径 $600\ \mu\text{m}$ の複合中空糸膜を用意した。

[0103] （酸素原子の存在率比）

まず、得られた中空糸膜（支持層）の、後述する半透膜層を形成する側の表面を、走査型X線光電子分光分析装置（アルバック・ファイ株式会社製のPHI Quanter a SXM）を用いて、X線励起条件が $100\ \mu\text{m}$ — 25W — 15kV 、対陰極Alの条件で表面X線分析を行った。そして、この表面X線分析により得られたスペクトルを、Multi pakソフトウェア（MATLAB ソフトウェアを利用したデータ処理ソフトウェア）で分析することによって、各原子に由来のピーク面積及びピーク強度を算出した。そして、得られたピーク面積及びピーク強度を、前記Multi pakソフトウェア（MATLAB ソフトウェアを利用したデータ処理ソフトウェア）で解析することから、このXPSで測定される全原子量に対する酸素原子量の割合〔酸素原子の存在率（原子%）〕を算出した。

[0104] 一方で、前記親水性樹脂を用いないこと以外、前記中空糸膜と同様の方法で、前記親水性樹脂を含まない場合の中空糸膜を製造した。この親水性樹脂を含まない場合の中空糸膜の、酸素原子の存在率（原子%）を算出した。

[0105] そして、この親水性樹脂を含まない場合の中空糸膜の、酸素原子の存在率（原子％）に対する、本実施例で用いる支持層の酸素原子の存在率（原子％）の比（酸素原子の存在率比）を算出した。その結果、酸素原子の存在率比は、1.25であった。

[0106] （半透膜層の作製）

前記支持層の外周面側に、半透膜層を形成した。

[0107] 具体的には、まず、前記支持層を、エタノール50質量％水溶液に20分間浸漬させ、その後、20分間純水で洗浄することによって、湿潤処理を施した。この湿潤処理を施した湿潤状態の支持層を、他の支持層と接触しないように、枠に固定した。そして、この支持層を、芳香族多官能アミン化合物であるm-フェニレンジアミンの2質量％水溶液が支持層の外周面側に接触するように、m-フェニレンジアミンの2質量％水溶液に2分間浸漬させた。そうすることによって、支持層の外周面（緻密面）側から、m-フェニレンジアミンの2質量％水溶液を染み込ませた。その後、支持層に染み込まなかった余分なm-フェニレンジアミンの2質量％水溶液を除去した。

[0108] そして、この支持層を、芳香族酸ハライド化合物であるトリメシン酸クロライドの0.2質量％ヘキサン溶液が支持層の外周面側に接触するように、トリメシン酸クロライドの0.2質量％ヘキサン溶液に1分間浸漬させた。そうすることによって、前記支持層の外周面側に染み込まれたm-フェニレンジアミン水溶液と、トリメシン酸クロライドのヘキサン溶液との界面が形成される。この界面において、m-フェニレンジアミンとトリメシン酸クロライドとの界面重合が進行し、架橋ポリアミドが形成された。

[0109] その後、架橋ポリアミドが形成された支持層を、120℃の乾燥機にて乾燥させた。そうすることによって、前記支持層の外周面側に、前記接触するように半透膜層が形成された。この半透膜層の断面における外周面付近を、走査型電子顕微鏡（株式会社日立製作所製のS-3000N）を用いて観察したところ、この半透膜層は、図4に示すように、前記架橋ポリアミドを含む薄片体を複数備え、前記複数の薄片体によって、前記支持層の少なくとも

一方の面を覆うように、前記複数の薄片体が積み重なった状態であった。なお、図4は、実施例1に係る複合半透膜（複合中空糸膜）の断面における外周面付近の走査型電子顕微鏡写真を示す図である。

[0110] （半透膜層の厚み測定）

前記複合中空糸膜（複合半透膜）の長手方向の任意の3箇所について、前記長手方向に垂直な断面を走査型電子顕微鏡（株式会社日立製作所製のS-3000N）を用いて、5000倍で写真撮影し、各断面における任意の2点の半透膜層の厚みを測定した。前記半透膜層の厚みは、前記支持層の表面から最も支持層の表面から遠い半透膜層までを測定し、積層された半透膜層の合計とした。この測定によって測定された半透膜層の厚みは $1.20\mu\text{m}$ であった。なお、支持層の厚みが $200\mu\text{m}$ であった。また、複合半透膜の膜厚と支持層の膜厚とは、ほぼ同じであった。これは、半透膜層が支持層と比較して非常に薄いため、その厚みは誤差範囲内になることによる。

[0111] [評価]

得られた複合中空糸膜を、正浸透（FO）法に用い、透水性能及び脱塩性能を測定した。

[0112] （透水性能）

具体的には、得られた複合中空糸膜を介して、模擬駆動溶液（模擬DS）としての 0.6M のNaCl水溶液と、模擬供給溶液（模擬FS）としてのイオン交換水とを配置して、ろ過を行った。そのとき、複合中空糸膜の半透膜層側に模擬FSを、複合中空糸膜の支持層側に模擬DSを配置した。模擬FSから模擬DSへの水の透水量は、模擬FSと模擬DSとのそれぞれの重量変化から算出した。そして、この算出した透水量から、単位膜面積、単位時間、及び単位圧力当たりの透水量に換算して、純水の透過速度（ $\text{L}/\text{m}^2/\text{時}$ ：LMH）を得た。この透過速度を、透水性能として評価した。

[0113] （脱塩性能）

また、模擬FSの塩濃度の変化を測定した。この塩濃度の変化から、塩逆流速度（ $\text{g}/\text{m}^2/\text{時}$ ：gMH）を得た。そして、以下の式より、脱塩率（％

) を算出した。なお、この脱塩率から脱塩性能を評価できる。

$$[0114] \quad R_s = [1 - J_s / (J_w \times C_D)] \times 100$$

上記式中、 R_s は、脱塩率(%)を示し、 J_s は、塩逆流速度(g MH)を示し、 J_w は、水の透過速度(L MH)を示し、 C_D は、DSの塩濃度(g/L) [この場合、模擬DSのNaCl濃度(0.6 M)であり、約35 g/Lである。]を示す。

[0115] これらの結果は、表1に示す。

[0116] [実施例2]

支持層として、下記方法で得られた中空糸膜(分画粒子径2.0 μmのポリスルホン製中空糸膜)を用いたこと以外、実施例1と同様に、複合半透膜(複合中空糸膜)を製造した。

[0117] (支持層の作製)

まず、中空糸膜(支持層)を構成する樹脂(膜素材)として、ポリサルホン(PSF: BASFジャパン株式会社製のUltrason S3010)と、溶剤として、ジメチルアセトアミド(三菱ガス化学株式会社製のDMAc)と、無機粒子としてシリカ(株式会社トクヤマ製のファインシールX-30)と、添加剤として、エチレングリコール(三菱ガス化学株式会社製)を、質量比20:54:20:6になるように混合物を調製した。この混合物を50℃の恒温下で溶解タンク内にて溶解させることによって、製膜原液が得られた。得られた50℃の製膜原液を、中空状に押し出した。このとき、ジメチルホルムアミド(三菱ガス化学株式会社製のDMF)、親水性樹脂として、ポリビニルアルコール(PVA: 株式会社クラレ製のPVA-205、平均重合度: 500、けん化度87~89モル%)、及び水を、質量比78:1:21になるように調整した溶液を、親水性樹脂を含む内部凝固液として、押出物の中空部に注入して、この内部凝固液とともに、前記製膜原液を吐出した。

[0118] この内部凝固液とともに押し出した製膜原液を、8cmの空中走行距離を経て、外部凝固液として、50℃の水の中に浸漬させた。そうすることによ

って、製膜原液が固化され、中空糸膜が得られた。得られた中空糸を熱水洗浄することで溶剤、凝集剤、過剰なポリビニルアルコールを除去した。その後、ポリビニルアルコールをアセタール化し不溶性にし、続いて、水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して無機粒子（シリカ）を抽出除去し、乾燥させて中空糸を得た。

[0119] 得られた中空糸膜の分画粒子径は、上記測定方法によって測定したところ、 $2.0\mu\text{m}$ であった。

[0120] 実施例2に係る複合半透膜（複合中空糸膜）は、この中空糸膜を支持層として用いたこと以外、実施例1と同様の方法により製造した。得られた複合半透膜（複合中空糸膜）に備えられる半透膜層の断面における外周面付近を、走査型電子顕微鏡（株式会社日立製作所製のS-3000N）を用いて観察した。この半透膜層は、前記架橋ポリアミドを含む薄片体を複数備え、前記複数の薄片体によって、前記支持層の少なくとも一方の面を覆うように、前記複数の薄片体が積み重なった状態であった。そして、実施例1と同様の評価を行った。この結果は、表1に示す。

[0121] [実施例3]

支持層として、下記方法で得られた中空糸膜（分画粒子径 $0.85\mu\text{m}$ のポリスルホン製中空糸膜）を用いたこと以外、実施例1と同様に、複合半透膜（複合中空糸膜）を製造した。

[0122] （支持層の作製）

まず、中空糸膜（支持層）を構成する樹脂（膜素材）として、ポリサルホン（PSF：BASFジャパン株式会社製のUltrason S3010）と、溶剤として、ジメチルホルムアミド（三菱ガス化学株式会社製のDMF）と、無機粒子としてシリカ（株式会社トクヤマ製のファインシールF-80）と、添加剤として、エチレングリコール（三菱ガス化学株式会社製）を、質量比20：64：12：4になるように混合物を調製した。この混合物を60℃の恒温下で溶解タンク内にて溶解させることによって、製膜原液が得られた。得られた40℃の製膜原液を、中空状に押し出した。このとき、

ジメチルホルムアミド（三菱ガス化学株式会社製のDMF）、親水性樹脂として、ポリビニルアルコール（PVA：株式会社クラレ製のPVA-205、平均重合度：500、けん化度87～89モル%）、及び水を、質量比80：1：19になるように調整した溶液を、親水性樹脂を含む内部凝固液として、押出物の中空部内に注入して、この内部凝固液とともに、前記製膜原液を吐出した。

[0123] この内部凝固液とともに押し出した製膜原液を、8cmの空中走行距離を経て、外部凝固液として、50℃の水の中に浸漬させた。そうすることによって、製膜原液が固化され、中空糸膜が得られた。得られた中空糸を熱水洗浄することで溶剤、凝集剤、過剰なポリビニルアルコールを除去した。その後、ポリビニルアルコールをアセタール化し不溶性にし、続いて、水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して無機粒子（シリカ）を抽出除去し、乾燥させて中空糸を得た。

[0124] 得られた中空糸膜の分画粒子径は、上記測定方法によって測定したところ、0.85μmであった。

[0125] 実施例3に係る複合半透膜（複合中空糸膜）は、この中空糸膜を支持層として用いたこと以外、実施例1と同様の方法により製造した。得られた複合半透膜（複合中空糸膜）に備えられる半透膜層の断面における外周面付近を、走査型電子顕微鏡（株式会社日立製作所製のS-3000N）を用いて観察した。この半透膜層は、前記架橋ポリアミドを含む薄片体を複数備え、前記複数の薄片体によって、前記支持層の少なくとも一方の面を覆うように、前記複数の薄片体が積み重なった状態であった。そして、実施例1と同様の評価を行った。この結果は、表1に示す。

[0126] [実施例4]

支持層として、下記方法で得られた中空糸膜（分画粒子径0.45μmのポリスルホン製中空糸膜）を用いたこと以外、実施例1と同様に、複合半透膜（複合中空糸膜）を製造した。

[0127] （支持層の作製）

まず、中空糸膜（支持層）を構成する樹脂（膜素材）として、ポリサルホン（PSF：BASFジャパン株式会社製のUltrason S3010）と、溶剤として、ジメチルホルムアミド（三菱ガス化学株式会社製のDMF）と、無機粒子としてシリカ（株式会社トクヤマ製のファインシールB）と、添加剤として水とを、質量比20：64：15：1になるように混合物を調製した。この混合物を60℃の恒温下で溶解タンク内にて溶解させることによって、製膜原液が得られた。得られた45℃の製膜原液を、中空状に押し出した。このとき、ジメチルホルムアミド（DMF：三菱ガス化学株式会社製）、親水性樹脂として、ポリビニルアルコール（PVA-205、平均重合度：500、けん化度87～89モル%、株式会社クラレ製）、及び水を、質量比80：3：17になるように調整した溶液を、親水性樹脂を含む内部凝固液として、押出物の中空部内に注入して、この内部凝固液とともに、前記製膜原液を吐出した。

[0128] この内部凝固液とともに押し出した製膜原液を、4cmの空中走行距離を経て、外部凝固液として、40℃の水の中に浸漬させた。そうすることによって、製膜原液が固化され、中空糸膜が得られた。得られた中空糸を熱水洗浄することで溶剤、凝集剤、過剰なポリビニルアルコールを除去した。その後、ポリビニルアルコールをアセタール化し不溶性にし、続いて、水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して無機粒子（シリカ）を抽出除去し、乾燥させて中空糸を得た。

[0129] 得られた中空糸膜の分画粒子径は、上記測定方法によって測定したところ、0.45μmであった。

[0130] 実施例4に係る複合半透膜（複合中空糸膜）は、この中空糸膜を支持層として用いたこと以外、実施例1と同様の方法により製造した。得られた複合半透膜（複合中空糸膜）に備えられる半透膜層の断面における外周面付近を、走査型電子顕微鏡（株式会社日立製作所製のS-3000N）を用いて観察した。この半透膜層は、前記架橋ポリアミドを含む薄片体を複数備え、前記複数の薄片体によって、前記支持層の少なくとも一方の面を覆うように、

前記複数の薄片体が積み重なった状態であった。そして、実施例 1 と同様の評価を行った。この結果は、表 1 に示す。

[0131] [比較例 1]

支持層として、下記方法で得られた中空糸膜（分画粒子径 0.02 μm のポリフッ化ビニリデン製中空糸膜）を用いたこと以外、実施例 1 と同様に、複合半透膜（複合中空糸膜）を製造した。

[0132] まず、中空糸膜（支持層）を構成する樹脂（膜素材）として、フッ化ビニリデン系樹脂であるポリフッ化ビニリデン（PVDF：：ソルベイスペシャルティポリマーズジャパン株式会社製のSOLEF6010）と、溶剤として γ -ブチロラクトン（三菱ケミカル株式会社製のGBL）と、無機粒子としてシリカ（日本アエロジル株式会社製のアエロジル50）と、凝集剤としてポリエチレングリコール（三洋化成工業株式会社製のPEG200）とを、重量比で34：21：25：20の割合となるように混合物を調整した。

[0133] 得られた混合物を、二軸押し出し機に供給し、この二軸押し出し機中で加熱混練（温度155℃）して得られた製膜原液（紡糸原液）を、外径1.6 mm、内径0.8 mmの二重環構造のノズルから押出した。このとき、親水性樹脂として、ポリビニルアルコール（PVA：株式会社クラレ製のPVA-205、平均重合度：500、けん化度87～89モル%）とジメチルアセトアמיד（三菱ガス化学株式会社製のDMAc）とグリセリン（花王株式会社製の精製グリセリン）とを、重量比で2：58.8：39.2の割合からなる溶液を、親水性樹脂を含む内部凝固液として、押出物の中空部内に注入して、この内部凝固液とともに、155℃の製膜原液を吐出した。

[0134] この内部凝固液とともに押し出した製膜原液を、3 cmの空中走行距離を経て、20重量%硫酸ナトリウム水溶液からなる外部凝固浴中（温度80℃）に入れ、冷却固化させた後、遠心処理をした。得られた中空糸を熱水洗浄することで溶剤（ γ -ブチロラクトン）、凝集剤（PEG200）、注入液（DMAc、グリセリン）、過剰なポリビニルアルコールの抽出除去を行った。このとき、ポリビニルアルコールの抽出除去率は70%であった。30

%のポリビニルアルコールが中空糸状物に残り、ポリビニルアルコールを含有する中空糸膜を形成することができた。その後、ポリビニルアルコールをアセタール化し不溶性にした。続いて、水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して無機粒子（シリカ）を抽出除去し、乾燥させて中空糸を得た。

[0135] 得られた中空糸膜の分画粒子径は、上記測定方法によって測定したところ、 $0.02\mu\text{m}$ であった。

[0136] 比較例1に係る複合半透膜（複合中空糸膜）は、この中空糸膜を支持層として用いたこと以外、実施例1と同様の方法により製造した。得られた複合半透膜（複合中空糸膜）に備えられる半透膜層の断面における外周面付近を、走査型電子顕微鏡（株式会社日立製作所製のS-3000N）を用いて観察した。この半透膜層は、図5に示すように、前記架橋ポリアミドを含む薄片体を複数備え、前記複数の薄片体によって、前記支持層の少なくとも一方の面を覆うように、前記複数の薄片体が積み重なった状態ではなかった。なお、図5は、比較例1に係る複合半透膜（複合中空糸膜）の断面における外周面付近の走査型電子顕微鏡写真を示す図である。そして、実施例1と同様の評価を行った。この結果は、表1に示す。

[0137] [比較例2]

支持層として、下記方法で得られた中空糸膜（分画粒子径 $0.02\mu\text{m}$ のポリスルホン製中空糸膜）を用いたこと以外、実施例1と同様に、複合半透膜（複合中空糸膜）を製造した。

[0138] まず、中空糸膜（支持層）を構成する樹脂（膜素材）として、ポリサルホン（PSF：BASFジャパン株式会社製のUltrason S3010）と、溶剤として、ジメチルホルムアミド（DMF：三菱ガス化学株式会社製のDMF）と、添加剤として、ポリエチレングリコール（三洋化成工業株式会社製のPEG-600）を、質量比20：44：36になるように混合物を調製した。この混合物を25℃の恒温下で溶解タンク内にて溶解させることによって、製膜原液が得られた。得られた25℃の製膜原液を、中空状に押し出した。このとき、ジメチルホルムアミド（DMF：三菱ガス化学株式

会社製)、親水性樹脂としてポリビニルアルコール(PVA:株式会社クラレ製のPVA-205、平均重合度:500、けん化度87~89モル%)、及び水を、質量比85:2:13になるように調整した溶液を、親水性樹脂を含む内部凝固液として、押出物の中空部内に注入して、この内部凝固液とともに、前記製膜原液を吐出した。

[0139] この内部凝固液とともに押し出した製膜原液を、5cmの空中走行距離を経て、外部凝固液として、60℃の水の中に浸漬させた。そうすることによって、製膜原液が固化され、中空糸膜が得られた。得られた中空糸を熱水洗浄することで溶剤、凝集剤、過剰なポリビニルアルコールを除去した。その後、ポリビニルアルコールをアセタール化し不溶性にし、乾燥させて中空糸を得た。

[0140] 得られた中空糸膜の分画粒子径は、上記測定方法によって測定したところ、0.02μmであった。

[0141] 比較例2に係る複合半透膜(複合中空糸膜)は、この中空糸膜を支持層として用いたこと以外、実施例1と同様の方法により製造した。得られた複合半透膜(複合中空糸膜)に備えられる半透膜層の断面における外周面付近を、走査型電子顕微鏡(株式会社日立製作所製のS-3000N)を用いて観察した。この半透膜層は、前記架橋ポリアミドを含む薄片体を複数備え、前記複数の薄片体によって、前記支持層の少なくとも一方の面を覆うように、前記複数の薄片体が積み重なった状態ではなかった。そして、実施例1と同様の評価を行った。この結果は、表1に示す。

[0142] [比較例3]

支持層として、内部凝固液に親水性樹脂を含ませないこと以外、実施例1と同様に製造した中空糸膜を用いたこと以外、実施例1と同様に、複合半透膜(複合中空糸膜)を製造した。

[0143] この結果、比較例3では、前記支持層上には、半透膜層が好適に形成されなかった。このことから、表1において、半透膜層の厚みの欄は、「-」と示す。また、比較例3で得られた膜は、半透膜層が好適に形成されていない

ことから、前記評価を好適に行うことができず、表 1 において評価は「－」と示す。

[0144] [比較例 4]

支持層として、内部凝固液に親水性樹脂を含ませないこと以外、実施例 2 と同様に製造した中空糸膜を用いたこと以外、実施例 1（実施例 2）と同様に、複合半透膜（複合中空糸膜）を製造した。

[0145] この結果、比較例 4 では、前記支持層上には、半透膜層が好適に形成されなかった。このことから、表 1 において、半透膜層の厚みの欄は、「－」と示す。また、比較例 4 で得られた膜は、半透膜層が好適に形成されていないことから、前記評価を好適に行うことができず、表 1 において評価は「－」と示す。

[0146]

[表1]

		実施例				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
半透膜層	厚み (μm)	1.20	1.03	0.55	0.52	0.28	0.21	—	—
支持層	膜素材	PVDF	PSF	PSF	PSF	PVDF	PSF	PVDF	PSF
	親水性樹脂	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	—	—
	酸素原子の 存在率比	1.25	2.12	2.33	2.50	1.39	2.53	—	—
	分画粒子径 (μm)	2.0	2.0	0.85	0.45	0.02	0.02	2.0	2.0
評価	透水性能 (LMH)	172	100	50	33	15	10	—	—
	脱塩性能 (%)	99	99	99	99	98	98	—	—

[0147] 表1等の上記の記載からわかるように、分画粒子径が0.1 μm 以上10 μm 以下である支持層上に、厚みが0.1 μm 以上10 μm 以下となるように半透膜層を形成させることによって、実施例1～4に係る複合半透膜（複

合中空糸膜)のように、多官能アミン化合物と多官能酸ハライド化合物とを重合させてなる架橋ポリアミドを含む薄片体を複数備え、前記複数の薄片体によって、前記支持層の少なくとも一方の面を覆うように、前記複数の薄片体が積み重なった状態の半透膜層を形成された複合半透膜(複合中空糸膜)が得られることができることがわかった。そして、この実施例1~4に係る複合半透膜(複合中空糸膜)は、透水性能及び脱塩性能に優れたものであった。具体的には、実施例1~4に係る複合半透膜(複合中空糸膜)は、分画粒子径が小さい支持層を用いた場合(比較例1, 2)と比較しても、透水性能及び脱塩性能に優れ、透水性能に特に優れたものであった。また、親水性樹脂を含まない場合(比較例3, 4)では、支持層の分画粒子径が実施例1, 2と同程度であるにもかかわらず、好適な半透膜層を形成できなかった。

[0148] 以上のことから、分画粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である支持層上に、厚みが $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下となるように半透膜層を形成させて、前記架橋ポリアミドを含む薄片体によって、前記支持層の少なくとも一方の面を覆うように、前記複数の薄片体が積み重なった状態の半透膜層を形成された複合半透膜は、透水性能及び脱塩性能に優れ、半透膜層による分離を好適に行うことができることがわかる。

[0149] この出願は、2020年9月3日に提出された日本国特許出願特願2020-148357を基礎とするものであり、その内容は、本願に含まれるものである。

[0150] 本発明を表現するために、上述において実施形態を通して本発明を適切且つ十分に説明したが、当業者であれば上述の実施形態を変更および／または改良することは容易に為し得ることであると認識すべきである。したがって、当業者が実施する変更形態または改良形態が、請求の範囲に記載された請求項の権利範囲を離脱するレベルのものでない限り、当該変更形態または当該改良形態は、当該請求項の権利範囲に包括されると解釈される。

産業上の利用可能性

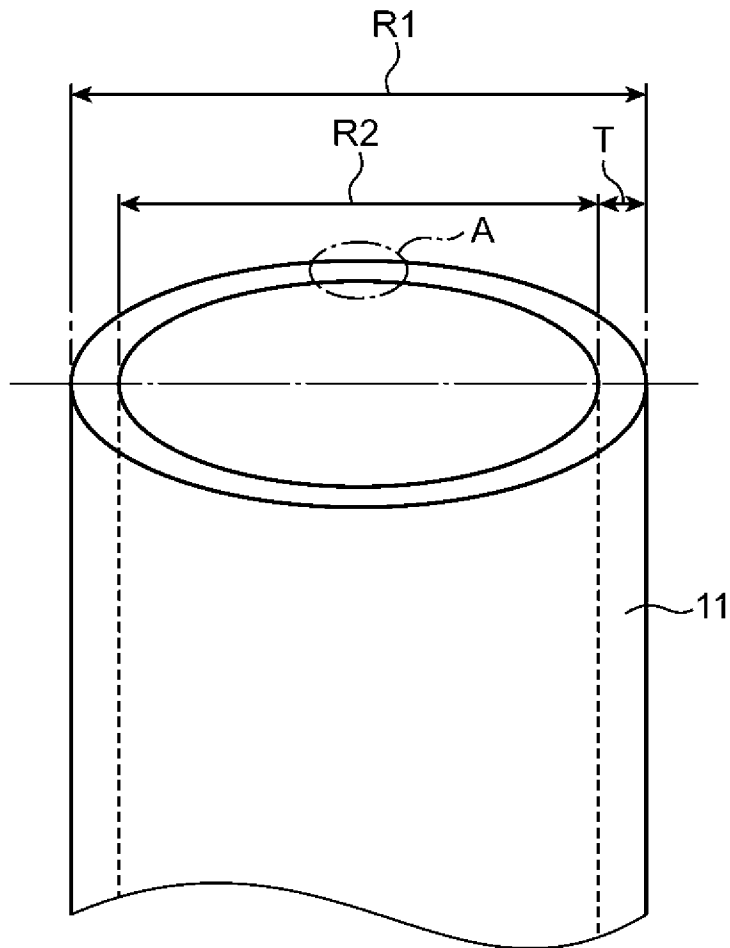
[0151] 本発明によれば、半透膜層による分離を好適に行うことができる複合半透

膜が提供される。

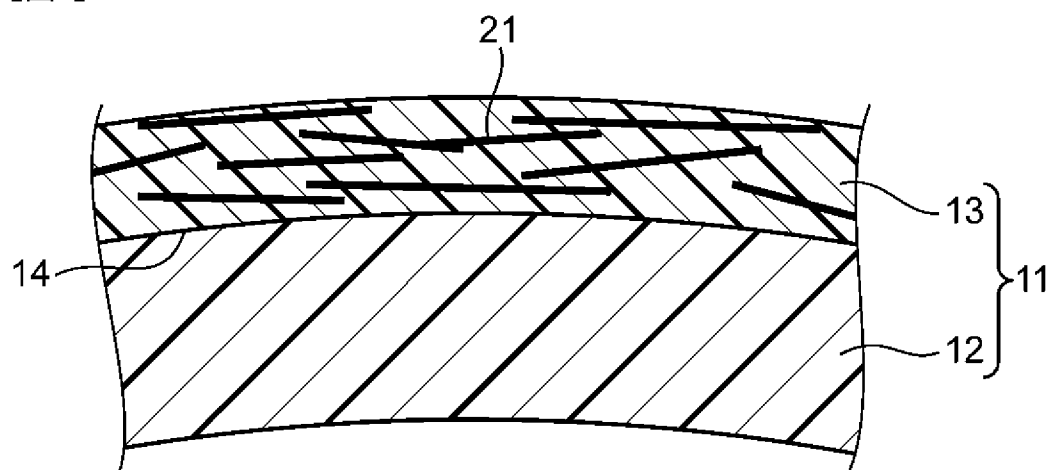
請求の範囲

- [請求項1] 半透膜層と、多孔質な支持層とを備え、
- 前記半透膜層は、多官能アミン化合物と多官能酸ハライド化合物とを重合させてなる架橋ポリアミドを含む薄片体を複数備え、前記複数の薄片体によって、前記支持層の少なくとも一方の面を覆うように、前記複数の薄片体が積み重なった状態であり、
- 前記半透膜層の厚みは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、
- 前記支持層の分画粒子径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする複合半透膜。
- [請求項2] 前記半透膜層は、前記支持層に接触しており、
- 前記支持層は、架橋された親水性樹脂を含むことによって、前記半透膜層と接触する側の表面を測定したX線光電子分光分析における全原子量に対する酸素原子量の割合が前記親水性樹脂を含まない場合の前記割合に対して1.2倍以上となるように、親水化されている請求項1に記載の複合半透膜。
- [請求項3] 前記支持層は、ポリフッ化ビニリデン及びポリサルホンの少なくとも一方を含む請求項1又は請求項2に記載の複合半透膜。
- [請求項4] 正浸透法に用いられる正浸透膜である請求項1～3のいずれか1項に記載の複合半透膜。
- [請求項5] 前記支持層は、中空糸膜又は平膜である請求項1～4のいずれか1項に記載の複合半透膜。

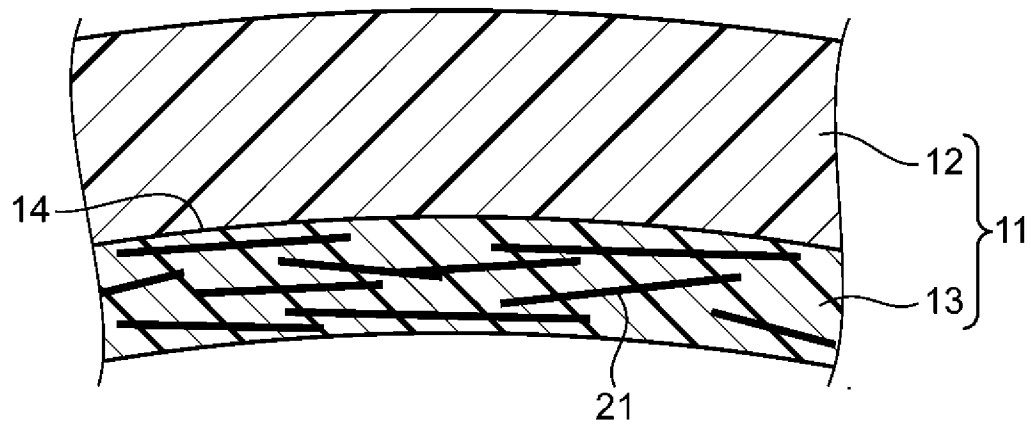
[図1]



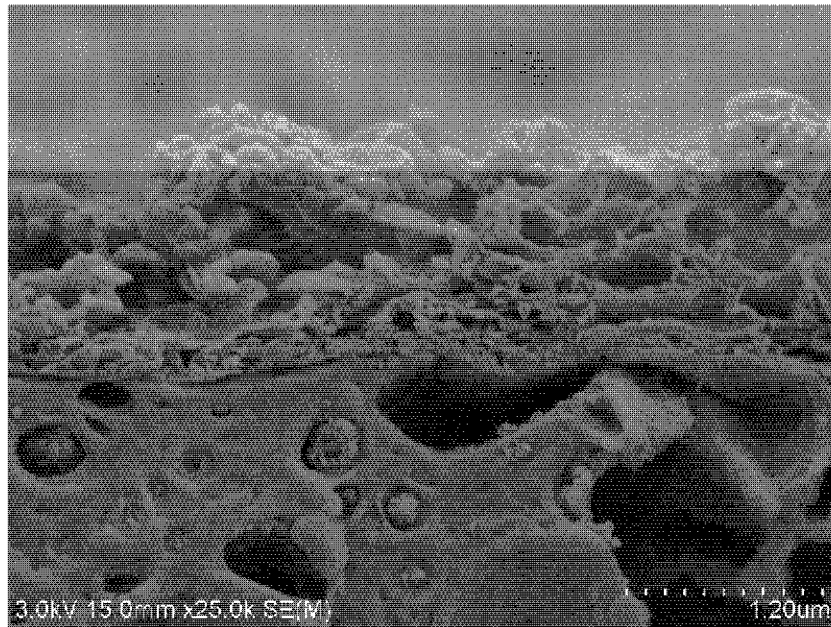
[図2]



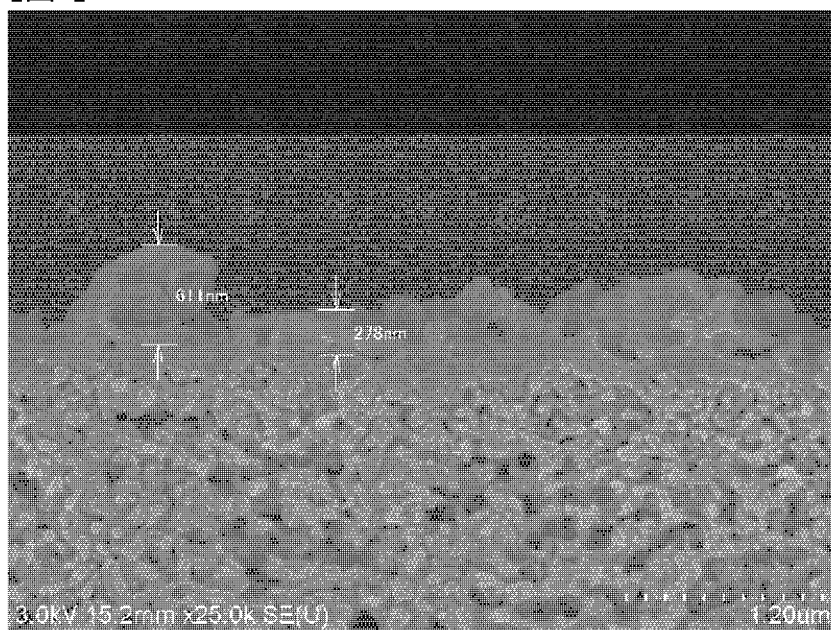
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/029538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 69/06(2006.01)i; **B01D 69/08**(2006.01)i; **B01D 69/10**(2006.01)i; **B01D 69/12**(2006.01)i; **B01D 71/34**(2006.01)i; **B01D 71/56**(2006.01)i; **B01D 71/68**(2006.01)i

FI: B01D71/56; B01D69/06; B01D69/08; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/34; B01D71/68

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)

A61M1/16-26; B01D61/00, 63/02-08, 69/06-12, 71/06-82; C02F1/44; G01N23/2273

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 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/024573 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 18 February 2016 (2016-02-18) claims, paragraphs [0020]-[0057], examples	1, 4-5
X	JP 2017-205740 A (UNIV KOBE) 24 November 2017 (2017-11-24) claims, paragraphs [0006], [0022]-[0045], examples	1, 3-5
X	JP 2019-115897 A (KURARAY CO) 18 July 2019 (2019-07-18) claims, paragraphs [0033]-[0067], examples	1-5
A	JP 2004-505764 A (STATKRAFT SF) 26 February 2004 (2004-02-26)	1-5
A	JP 2019-150818 A (UNIV ZHEJIANG) 12 September 2019 (2019-09-12)	1-5
A	US 2010/0062156 A1 (NANOHO2O INC.) 11 March 2010 (2010-03-11)	1-5

☐ 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

11 October 2021

Date of mailing of the international search report

19 October 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/029538

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2016/024573	A1	18 February 2016	US 2017/0225131 A1 paragraphs [0055]-[0139], examples, claims EP 3181215 A1 AU 2015302650 A1	
JP	2017-205740	A	24 November 2017	(Family: none)	
JP	2019-115897	A	18 July 2019	(Family: none)	
JP	2004-505764	A	26 February 2004	US 2008/0169723 A1 WO 2002/013955 A1 EP 1315554 A1	
JP	2019-150818	A	12 September 2019	US 2019/0282967 A1 CN 108079806 A	
US	2010/0062156	A1	11 March 2010	US 2012/0261344 A1 WO 2010/120325 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01D 69/06(2006.01)i; B01D 69/08(2006.01)i; B01D 69/10(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i; B01D 71/34(2006.01)i; B01D 71/56(2006.01)i; B01D 71/68(2006.01)i FI: B01D71/56; B01D69/06; B01D69/08; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/34; B01D71/68														
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）） A61M1/16-26; B01D61/00, 63/02-08, 69/06-12, 71/06-82; C02F1/44; G01N23/2273 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2021年													
日本国実用新案登録公報	1996-2021年													
日本国登録実用新案公報	1994-2021年													
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	WO 2016/024573 A1 (旭化成株式会社) 18.02.2016 (2016-02-18) [特許請求の範囲]、[0020]–[0057]、[実施例]	1,4-5												
X	JP 2017-205740 A (国立大学法人神戸大学) 24.11.2017 (2017-11-24) [特許請求の範囲]、[0006]、[0022]–[0045]、[実施例]	1,3-5												
X	JP 2019-115897 A (株式会社クラレ) 18.07.2019 (2019-07-18) [特許請求の範囲]、[0033]–[0067]、[実施例]	1-5												
A	JP 2004-505764 A (スタットクラフト エスエフ) 26.02.2004 (2004-02-26)	1-5												
A	JP 2019-150818 A (浙江大学) 12.09.2019 (2019-09-12)	1-5												
A	US 2010/0062156 A1 (NANO H2O INC.) 11.03.2010 (2010-03-11)	1-5												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 11.10.2021		国際調査報告の発送日 19.10.2021												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 中村 泰三 4D 9040 電話番号 03-3581-1101 内線 3468												

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/029538

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2016/024573	A1	18.02.2016	US	2017/0225131	A1	
				[0055]-[0139], EXAMPLES, claims			
				EP	3181215	A1	
				AU	2015302650	A1	
JP	2017-205740	A	24.11.2017	(ファミリーなし)			
JP	2019-115897	A	18.07.2019	(ファミリーなし)			
JP	2004-505764	A	26.02.2004	US	2008/0169723	A1	
				WO	2002/013955	A1	
				EP	1315554	A1	
JP	2019-150818	A	12.09.2019	US	2019/0282967	A1	
				CN	108079806	A	
US	2010/0062156	A1	11.03.2010	US	2012/0261344	A1	
				WO	2010/120325	A1	