

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/104797 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 69/00 (2006.01) *B01D 71/42* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/086430
- (22) 国際出願日: 2015年12月25日(25.12.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-264347 2014年12月26日(26.12.2014) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宮本 竜馬(MIYAMOTO Ryoma); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 浜田 剛志(HAMADA Tsuyoshi); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 岡部 淳(OKABE Jun); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 中辻 宏治(NAKATSUJI Koji); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 木村 将弘(KIMURA Masahiro); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所, 外(EIKOH PATENT FIRM, P.C. et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: SOLVENT-RESISTANT SEPARATION MEMBRANE AND METHOD FOR PRODUCING SOLVENT-RESISTANT SEPARATION MEMBRANE

(54) 発明の名称: 耐溶剤性分離膜及び耐溶剤性分離膜の製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a membrane that can be used for liquid mixtures including organic solvents, and that has excellent separation capability. This solvent-resistant separation membrane is provided with a porous layer containing an infusible polymer, wherein the size of the crystallites of the infusible polymer is at least 10.0 nm, as measured by X-ray diffraction.

(57) 要約: 本発明は、有機溶剤を含む液状混合物に適用可能であり、分離性能に優れた膜を提供することを目的とする。本発明の耐溶剤性分離膜は、不融化ポリマーを含む多孔質層を備える耐溶剤性分離膜であって、X線回折により測定される前記不融化ポリマーの結晶子のサイズが10.0 nm以上である。



WO 2016/104797 A1

明 細 書

発明の名称：耐溶剤性分離膜及び耐溶剤性分離膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、液状混合物の選択的分離に有用な耐溶剤性分離膜およびその製造方法に関する。

背景技術

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

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

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

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

[0006] 一方、特許文献1に記載されている複合分離フィルターは、炭素繊維を基

材として有することで、高温に耐え、さらに耐食性も良好である等の優れた特徴を有している。また、特許文献2および特許文献3には中空状炭素膜が開示されている。特許文献4は、基材を必要としないカーボンフィルター、特許文献5には平膜状炭素膜が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：日本国特開昭57-166354号公報
特許文献2：日本国特公昭51-005090号公報
特許文献3：日本国特公平5-000088号公報
特許文献4：日本国特開2002-219344号公報
特許文献5：日本国特表2010-510870号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 特許文献1の複合分離フィルターは、濾紙の代替材料として用いられるものであって固体と液体を分離する程度の分離性能しか持たない。

特許文献2および特許文献3の中空状炭素膜は、構造の内部に空孔が存在することから、炭素繊維が本来有する強度、耐圧性能および形態安定性が不足する恐れがある。

特許文献4のカーボンフィルターは、高温高压ガス中の微粒子等の捕集に用いられるものであって、液体分離膜として用いるとファウリングしやすく不適である。特許文献5の炭素膜は、細孔径が小さく、液体透過膜としては性能が不十分である。

- [0009] このように、分離膜には高温および高压下での使用を可能とする更なる性能の向上が求められており、本発明は、特に有機溶剤を含む液状組成物を選択的に分離することのできる耐溶剤性分離膜を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 上記課題を解決するために、本発明は以下の(1)～(7)の構成をとる

。

(1) 不融化ポリマーを含む多孔質層を備える耐溶剤性分離膜であって、X線回折により測定される前記不融化ポリマーの結晶子のサイズが10.0 nm以上である耐溶剤性分離膜。

(2) 前記不融化ポリマーのX線回折における回折ピークが、 2θ が 20° 以下である位置に現れる、前記(1)に記載の耐溶剤性分離膜。

(3) 前記多孔質層の2つの面のうち、少なくとも一方の面の平均孔径が0.005~1 μm である、前記(1)または(2)に記載の耐溶剤性分離膜。

(4) 前記多孔質層が、前記不融化ポリマーとして、不融化したポリアクリロニトリル系重合体を含有し、前記多孔質層のX線回折における回折ピークが $2\theta = 15^\circ \sim 20^\circ$ に現れる、前記(1)~(3)のいずれか1つに記載の耐溶剤性分離膜。

(5) 前記多孔質層が、前記不融化ポリマーとして、不融化したポリアクリロニトリル系重合体を含有し、かつ全反射赤外吸収スペクトル法で測定される環化度(I_{1600}/I_{2240})が0.5~50であるカーボンを含む、前記(1)~(4)のいずれか1つに記載の耐溶剤性分離膜。

(6) 不融化ポリマーを含む多孔質層を備える耐溶剤性分離膜の製造方法であって、

不融化ポリマーの前駆体を含有する溶液を凝固させることで前記前駆体を含有する層を形成する前駆体層の形成工程と、

前記前駆体層を、前記前駆体の結晶子が成長し、かつ下記不融化工程よりも低い温度で処理するアニール工程と、

前記アニール工程後に、前記前駆体層を熱処理によって、前記前駆体のポリマーを不融化する不融化工程とを含む、耐溶剤性分離膜の製造方法。

(7) 前記不融化ポリマーの前駆体はポリアクリロニトリル系重合体であり、前記アニール工程として、前記前駆体層を 120°C 以上 160°C 以下で熱

処理する工程を含む、前記（６）に記載の耐溶剤性分離膜の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によって、有機溶剤を含む液状混合物に適用可能であり、分離性能に優れた分離膜を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0012] （１）耐溶剤性分離膜

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

[0013] また、分離膜の形態は平膜、管状膜、中空糸膜等のいずれでもよい。

[0014] （２）多孔質層

多孔質層は、不融化ポリマーを含有する。

不融化とは、化学的処理または加熱処理により形成された架橋によって、ポリマーが熱に対して不融な状態になることである。不融化処理とは、ポリマーを化学処理または加熱処理することによって架橋を形成することで、そのポリマーを熱に対して富裕な状態にすることである。不融化ポリマーとは、不融化したポリマーであり、不融化温度とは加熱処理によってポリマーが不融化するときの温度である。

本明細書において、「不融化」は、「耐炎化」および「熱イミド化」を包含する用語として用いられる。「耐炎化」とは、ポリアクリロニトリル系重合体が環化反応によって熱に不融な状態になること、「熱イミド化」はポリアミド酸系重合体が環化反応によって熱に不融な状態になることである。環化反応は、架橋反応に包含される。

[0015] 多孔質層は、不融化されたポリアクリロニトリル系重合体及び不融化されたポリアミド酸系重合体から選択される少なくとも１種の不融化ポリマーを含有することが好ましい。

ポリアクリロニトリル系重合体、ポリアミド酸系重合体については、後述の製造方法の欄で詳細を述べる。

[0016] 多孔質層は、その断面において10nm以上の直径を有する孔を含む、三次元網目構造からなる層であることが好ましい。

[0017] 多孔質層は、その2つの表面のうち、少なくとも一方の表面における平均孔径が、0.005~1 μ mであることが好ましい。また、この表面の平均孔径の下限値は、0.05 μ m以上であることがより好ましく、0.07 μ m以上であることが更に好ましく、0.08 μ m以上であることが特に好ましい。多孔質層の表面の平均孔径の上限値は、0.5 μ m以下であることがより好ましく、0.3 μ m以下であることが更に好ましく、0.2 μ m以下であることが特に好ましい。多孔質層の少なくとも一方の表面の平均孔径が0.005 μ m以上であることで、十分な溶質透過性能を得ることができ、また、多孔質層の少なくとも一方の面の平均孔径が1 μ m以下であることで、溶質中に含まれる固形物などを除去する性能が実現される。

[0018] 本発明において、不融化ポリマーの結晶子サイズは10.0nm以上であり、結晶子サイズは10.5nm以上であることが好ましい。また、不融化ポリマーの結晶子サイズは、11.6nm以下であることが好ましく、11.5nm以下であることがより好ましい。結晶子サイズが11.6nmより大きいと、微細孔が消失し粗大孔が形成され分離性能が低下する場合がある。

[0019] 結晶子とは、単結晶と見なせる最大の集まりであり、結晶子サイズはその大きさを示す。

不融化ポリマーの結晶子サイズは、広角X線回折法により測定できる。高分子材料を広角X線回折する際には、X線が試料の表面から10 μ m~100 μ mの範囲にまで入り込むので、多孔質層が薄い場合（厚み100 μ m以下）、多孔質層の下に基材などがあれば、基材を剥がしてX線回折をすればよい。X線回折を測定し、得られた解説強度プロファイルから、結晶ピークについて半値幅を求め、この値から次式に示すシェラー（S c h e r r e r

) の式によって結晶サイズを算出できる。

$$\text{結晶サイズ (nm)} = K \lambda / \beta_0 \cos \theta$$

ここで、 K : シェラー定数、 λ : 0.154 nm (X線の波長)、 β_0 : $(\beta_E^2 - \beta_1^2)^{1/2}$ 、 β_E : 見かけの半値幅 (測定値) rad 、 β_1 : $1.046 \times 10^{-2} \text{ rad}$ 、 θ : Braggの回折角である。

[0020] 本発明において、不融化したポリアクリロニトリル系重合体のX線回折における回折ピークは、 2θ が 20° 以下である位置に現れることが好ましく、 $2\theta = 15^\circ \sim 20^\circ$ の範囲内に現れることがより好ましい。前記範囲に回折ピークを有することで、炭素化による構造変化を抑制でき、不融化後に製膜時の孔構造をより確実に維持することができる。

[0021] 多孔質層の表面および断面の平均孔径は、走査電子顕微鏡により観察して求めた孔径値を平均することにより求められる。この際の倍率は、得られた膜の微多孔の大きさに応じて適宜選択することができるが、通常30万～100万倍程度が好ましい。

[0022] 多孔質層は、不融化ポリマーを主成分として含むことが好ましい。不融化ポリマーを含有することで、多孔質層は十分な耐溶剤性と共に耐熱性、耐圧性を獲得することができる。

[0023] 「XがYを主成分として含有する」とは、XにおいてYが占める割合が60重量%以上であることを指し、前記割合が80重量%以上であることが好ましく、90重量%以上がより好ましい。なお、XがYのみからなる場合であってもよい。また、「XがYを主成分として含有する」とは、「XがYをベースとする」と言い換えられてもよい。

[0024] 多孔質層は、全反射赤外吸収スペクトル法で測定される環化度 (I_{1600}/I_{2240}) が0.5～50であるカーボンを含む。環化度は、1～20であることがより好ましく、3～15であることがさらに好ましい。

[0025] 環化度 (I_{1600}/I_{2240}) とは、ポリアクリロニトリル系重合体の不融化の程度の指標として用いられる値である。環化度は下記式(1)で定義されるようにニトリル基に対する吸収ピーク値とナフチリジン環に対応する吸収

ピーク値との比であり、大きいほどニトリル基が少なく、環化が進んでいることを示す。

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

式(1)中、 I_{1600} は 1600 cm^{-1} のナフチリジン環に対応する吸収ピーク値を示し、 I_{2240} は 2240 cm^{-1} のニトリル基に対応する吸収ピーク値を示す。

[0026] 環化度の測定は、以下のとおり行うことができる。まず、測定する分離膜を十分に乾燥させる。次に、分離膜の表面（つまり多孔質層の表面）の赤外線照射して、反射光を検知することで、スペクトルを得る。より具体的な測定方法については実施例に記載されている。本書に記載の環化度は、具体的には、実施例に記載の方法によって測定される値である。

[0027] 多孔質層が0.5以上の環化度を示す場合、ポリアクリロニトリル系重合体が十分に環化しており、その結果、分離膜は、溶剤に対して高い耐久性を示す。また、50以下の環化度を有することで、分離膜は、適度な靱性を有する。

[0028] 多孔質層の厚みは、分離膜の強度に影響を与える。十分な機械的強度および充填密度を得るためには、 $30 \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましく、 $50 \sim 250\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内にあることがより好ましい。

[0029] 多孔質層の構成は、単一の層からなる構成に限られるものではなく、複数の層が積層された構成を有してもよい。複数の層が積層された構成を有する場合は、同一組成の層が積層されてもよく、また、異なった組成を有する複数の層が積層されてもよい。

[0030] より具体的には、多孔質層は、支持層および支持層の表面に形成されたスキン層からなることが好ましい。支持層はスキン層の形状を保持し、スキン層は、小さな孔径を有する微多孔を備えることで、所望の分離機能を発揮する。

[0031] スキン層とは、断面において $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の平均孔径を有する層であり、支持層とは断面において $1\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きい平均孔径を有

する層である。また、支持層の厚みは、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましく、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内にあることがより好ましい。

[0032] なお、本書において、特に付記しない限り、各層および膜の厚みとは、平均値を意味する。ここで平均値とは相加平均値を表す。すなわち、各層および膜の厚みは、断面観察で厚み方向に直交する方向（膜の面方向）に $20 \mu\text{m}$ 間隔で測定した20点の厚みの平均値を算出することで求められる。

[0033] (3) 基材

分離膜は、多孔質層を支持する基材をさらに備えることが好ましい。つまり、分離膜は、基材と、基材の片面の上に設けられた多孔質層とを備えることが好ましい。分離膜が基材と多孔質層との複合物であることで、高圧下での使用にも耐えうる十分な耐久性が得られる。また後述の分離膜の作製は高温での処理工程を伴うが、基材を備えることで、膜収縮を抑制することができる。なお、分離膜が基材を含まない場合にも、延伸等により膜収縮を抑制することで、膜中の流路を確保することができる。

[0034] 分離膜を構成する基材としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、塩化ビニルホモポリマーおよびコポリマー、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル類、ポリビニリデンフルオライド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン類、ポリエーテルスルホン類、ポリエーテルケトン類、ポリフェニレンオキシド、並びにポリフェニレンスルフィドからなる群より選択される少なくとも1種の高分子を主成分とする基材、またはガラス繊維、炭素繊維、グラファイト、アルミナおよびシリカからなる群より選択される少なくとも1種の無機材料をベースとする基材等が挙げられる。中でも、耐酸、耐アルカリ、耐有機溶剤への安定性および高温での処理工程時に膜収縮を抑制する観点から、ポリテトラフルオロエチレン系樹脂若しくはポリフェニレンスルフィド樹脂を主成分とする基材、又は炭素繊維を主成分とする基材が好ましい。繊維の加工性、コスト、多孔質層との接着性の観点から、特にポリフェニレンスルフィドを主成分とする基材が好ましい。

- [0035] ポリテトラフルオロエチレン系樹脂とは、テトラフルオロエチレンホモポリマー、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体などのテトラフルオロエチレンを主体とした共重合体単独あるいはそれらの混合物である。
- [0036] ポリフェニレンスルフィド樹脂とは、日本国特許第2924202号公報、日本国特許第2814505号公報、日本国特公昭63-35406号公報、日本国特許第2722577号公報などで代表されるように、ポリーパラ(P)ーフェニレンスルフィドを含む樹脂、好ましくはポリーパラ(P)ーフェニレンスルフィドを70mol%以上含む樹脂である。ポリーパラ(P)ーフェニレンスルフィドの含有量が70mol%を下回ると耐熱性、寸法安定性、機械特性などの諸特性が低下する傾向にある。ポリフェニレンスルフィド樹脂は、ポリーメタ(m)ーフェニレンスルフィドポリマーに、アリール基、ビフェニル基、ターフェニル基、ビニレン基、カーボネート基などを有した他のモノマーを少量、例えば30mol%未満の範囲で任意の形態で共重合または混合させたものであってもよい。
- [0037] 炭素繊維とは、繊維状の炭素を意味し、繊維の耐久性の点から、原料が、アクリル繊維、ピッチ系繊維、レーヨン繊維、フェノール繊維であるものが好ましく、アクリル繊維、レーヨン繊維、フェノール繊維であるものがより好ましく、アクリル繊維が特に好ましい。
- [0038] 炭素繊維からなる不織布は、アクリル繊維を不融化したアクリル耐炎繊維不織布を炭化することや、炭素繊維を不織布化することによって得られる。炭素繊維を乾式法で不織布化することは難しく、湿式法で不織布化した場合にも、炭素繊維を絡合させるのは難しく、炭素繊維を接着するバインダーが必要となる。従って、アクリル耐炎繊維不織布の炭化により得られる炭素繊維不織布が好ましい。
- [0039] 基材の目付は、50～150g/m²が好ましく、より好ましくは60～110g/m²、さらに好ましくは70～95g/m²である。基材の目付が1

50 g/m²以下であることで、基材の厚さが小さくなり、圧力をかけた際の寸法変化が小さくなる。また、基材の目付が小さいことで、モジュールのサイズも低減できる。また、目付が50 g/m²以上であることで、基材の引張強さが大きくなり、高い耐久性が得られる。

[0040] 基材の厚さは、10～250 μmの範囲内にあることが好ましく、20～200 μmの範囲内にあることがより好ましく、30～120 μmの範囲内にあることがさらに好ましい。厚さが10 μm以上であることで大きな強度が得られ、厚さが250 μm以下であることで、液体のろ過抵抗が小さく抑えられる。

[0041] 基材としては、強度、凹凸形成能、流体透過性の点で繊維状基材を用いることが好ましい。基材としては、長繊維不織布及び短繊維不織布のいずれも好ましく用いることができる。特に、長繊維不織布は基材には高分子重合体の溶液を流延した際の浸透性に優れ、多孔質層が剥離すること、さらには基材の毛羽立ち等により膜が不均一化すること、及びピンホール等の欠点が生じたりすることを抑制できる。また、基材が熱可塑性連続フィラメントより構成される長繊維不織布からなることにより、短繊維不織布を用いたときに起こる、毛羽立ちによって生じる高分子溶液流延時の不均一化や、膜欠点を抑制することができる。また、分離膜の連続製膜においては、製膜方向に対し張力がかけられることから、基材にはより寸法安定性に優れる長繊維不織布を用いることが好ましい。

[0042] 長繊維不織布は、成形性、強度の点で、多孔質層とは反対側の表層における繊維が、多孔質層と接触している側の表層の繊維よりも縦配向であることが好ましい。そのような構造によれば、強度を保つことで膜破れ等を防ぐ高い効果の実現されるため好ましい。より具体的に、前記長繊維不織布の、多孔質層とは反対側の表層における繊維配向度は、0°～25°であることが好ましく、また、多孔質層表層における繊維配向度との配向度差が10°～90°であることが好ましい。

[0043] 分離膜の製造工程やエレメントの製造工程においては加熱する工程が含ま

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

[0044] ここで、繊維配向度とは、分離膜を構成する不織布基材の繊維の向きを示す指標であり、連続製膜を行う際の製膜方向を 0° とし、製膜方向と直角方向、すなわち不織布基材の幅方向を 90° としたときの、不織布基材を構成する繊維の平均の角度のことを言う。よって、繊維配向度が 0° に近いほど縦配向であり、 90° に近いほど横配向であることを示す。

[0045] 繊維配向度は、不織布からランダムに小片サンプル10個を採取し、該サンプルの表面を走査型電子顕微鏡で $100 \sim 1000$ 倍で撮影し、各サンプルから10本ずつ、計100本の繊維について、不織布の長手方向（縦方向、製膜方向）を 0° とし、不織布の幅方向（横方向）を 90° としたときの角度を測定し、それらの平均値を、小数点以下第一位を四捨五入して繊維配向度として求められる。

[0046] （４）分離膜モジュール

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

[0047] 分離膜モジュールは、分離膜の形態によって、平板型、スパイラル型、プリーツ型、管状型、中空糸型等に分けられるが、上述の分離膜は、いずれの形態にも適用可能である。

[0048] （５）分離膜の製造方法

本発明の分離膜の製造方法について具体的に説明する。分離膜の製造方法は、後述するように、多孔質層を形成する工程を含む。基材および多孔質層

を有する分離膜を製造する場合は、分離膜の製造方法は、基材として市販の基材を用いて、多孔質層を形成する後述の工程を含んでもよいし、基材を形成する工程と、多孔質層を形成する工程とを含んでもよい。上述した基材を形成する工程としては、従来公知の方法を適用することができる。

[0049] (5-1) 多孔質層の形成

上述した平均細孔径を有する多孔質層は、不融化する前のポリマーで3次元網目構造を形成したのちに、そのポリマーを後述の条件で不融化処理することにより得ることができる。不融化する前のポリマー、つまり不融化ポリマーの前駆体を、不融化ポリマーと区別するために、以下、単に「前駆体」と称することがある。

多孔質層の形成工程は、不融化ポリマーの前駆体を含有する溶液（重合体溶液）を調製する工程、前記重合体溶液から三次元網目構造を有する層を形成する工程、及び不融化工程を含む。

[0050] (5-2) 重合体溶液を調製する工程

前駆体としてはポリアミド酸系重合体及びポリアクリロニトリル系重合体から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

[0051] まず、前駆体としては、ポリアクリロニトリル系重合体を用いる場合にについて述べる

ポリアクリロニトリル系重合体の重量平均分子量は、30万以上であることが好ましい。上記重量平均分子量以上のポリアクリロニトリル系重合体を不融化の前駆体として使用することで、不融化後に所望の耐薬品性を有する分離膜を得ることができる。

[0052] ポリアクリロニトリル系重合体は、アクリロニトリルを95mol%以上含有することが好ましい。ポリアクリロニトリル系重合体には、製膜性の向上または不融化促進の目的から、5mol%を超えない範囲で共重合成分が共重合していてもよい。共重合量は、好ましくは3mol%以下であり、より好ましくは1mol%以下であり、さらに好ましくは0.5mol%以下である。不融化反応を速やかに進める目的から、0.1mol%以上の不融

化促進成分を共重合成分として共重合させることができる。

[0053] ポリアクリロニトリル系重合体は、溶液重合、懸濁重合および乳化重合など公知の重合方式により得ることができるが、溶液重合を用いることが好ましい。溶液重合は、重合開始から終了まで、また、製膜原液となり製膜に供する段階まで、ポリアクリロニトリル系重合体を単離する必要がなく、ポリマー溶液の状態における溶媒中のポリアクリロニトリル系重合体分子鎖の絡み合い状態が均一となることから、他の重合方法に比べて好ましい。

[0054] ポリアクリロニトリル系重合体溶液を調製する工程において、好ましいポリアクリロニトリル系重合体濃度は10～21重量%であり、より好ましくは11～18重量%であり、さらに好ましくは12～16重量%である。

重合体濃度が10重量%以上であることで、高い耐圧性および耐久性を有する多孔質層を得ることができる。また、重合体濃度が高いほど、多孔質層の耐圧性および耐久性は高くなる。また、ポリアクリロニトリル系重合体が21重量%以下であることで、製膜原液の粘度が適切な範囲に抑えられるので、製膜が容易であるという利点がある。この重合体濃度は、ポリアクリロニトリル系重合体に対する溶媒の割合により調整することができる。

[0055] ポリアクリロニトリル系重合体溶液において、溶媒は、ポリアクリロニトリル系重合体を溶解できるものであれば特に限定されない。溶媒として、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドなどが挙げられる。中でも、溶解性の観点から、ジメチルスルホキシドが好ましく用いられる。ポリアクリロニトリル系重合体の重合に溶液重合を用いる場合、重合に用いられる溶媒と製膜に用いられる溶媒とが同じ溶媒であれば、得られたポリアクリロニトリル系重合体を分離し再溶解する工程が不要となる。

[0056] 上記ポリアクリロニトリル系重合体溶液は、多孔質層の孔径、空孔率、親水性、弾性率などを調節するための添加剤を含有してもよい。孔径および空孔率を調節するための添加剤としては、水、アルコール類、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸

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

[0057] 上記ポリアクリロニトリル系重合体溶液は、組成が異なる複数のポリアクリロニトリル系重合体溶液の混合物であってもよい。例えば、不融化を促進する成分を共重合させたポリアクリロニトリル共重合体を単一成分のポリアクリロニトリルと混合した場合、凝固浴浸漬時に非溶媒との親和性が高いポリアクリロニトリル共重合体が膜表面に局在化した多孔質層が得られる。不融化を促進する成分を共重合させたポリアクリロニトリル共重合体が膜表面に局在する多孔質層を不融化することにより、環化度の厚み方向の勾配が連続的に変化する多孔質層を得ることができる。

[0058] 前駆体の他の例であるポリアミド酸系重合体は、ポリアミド酸を95mol%以上含有することが好ましい。ポリアミド酸系重合体には、製膜性の向上または不融化促進の目的から、5mol%を超えない範囲で共重合成分が共重合していてもよい。共重合量は、好ましくは3mol%以下であり、より好ましくは1mol%以下であり、さらに好ましくは0.5mol%以下である。不融化反応を速やかに進める目的から、0.1mol%以上の不融化促進成分を共重合成分として共重合させることができる。

[0059] 前駆体としてポリアミド酸系重合体を用いる場合は、テトラカルボン酸成分とジアミン成分を重合してポリアミド酸を生成する。前記のテトラカルボン酸成分には芳香族モノマーが好ましく、たとえばビフェニルテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。他にも、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸などが挙げられる。前記のジアミン成分としては、ジアミノジフェニルエーテル、フェニレンジアミン、ジアミノピリジンなどが挙げられる。有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドなどが挙げられる。フェニレンジアミンとして、具体的には、パラフェニレンジ

アミン（PPD）が挙げられる。

[0060] 前記ポリアミド酸系重合体濃度は1～60重量%であり、より好ましくは5～30重量%であり、さらに好ましくは10～15重量%である。

[0061] その他、ポリアクリロニトリル系重合体溶液についての説明は、ポリアミド酸系重合体溶液についても適用される。

[0062] (5-3) 三次元網目構造を有する層を形成する工程（前駆体層の形成工程）

重合体溶液から三次元網目構造を有する層を形成する工程は、不融化ポリマーの前駆体を含有する溶液（重合体溶液）を基板または基材上に塗布する工程、塗布された不融化ポリマーの前駆体を含有する溶液を、不融化ポリマーの前駆体の良溶媒と比較して前記重合体の溶解度が小さい非溶媒に浸漬させて前記重合体を凝固させ、三次元網目構造を生成させて、不融化ポリマーの前駆体を含有する前駆体層を形成する工程、および洗浄工程を備える。前駆体の具体例は、上述したとおりである。

[0063] 前駆体を含有する溶液（前駆体溶液）を塗布する際の溶液の温度は、通常20～60℃の範囲内とするとよい。この範囲内であれば、前駆体が析出することなく固化することができる。なお、前駆体溶液の好ましい温度範囲は、用いる前駆体溶液の粘度などによって適宜調整すればよい。

[0064] 膜形態が平膜の場合には、膜形成工程時に前駆体溶液を基材上に塗布することが好ましい。前駆体溶液の基材への含浸を制御するためには、基材への前駆体溶液の塗布後、非溶媒に浸漬させるまでの時間を制御するか、または前駆体溶液の温度または濃度を制御することにより粘度を調整すればよい。また、塗布してから非溶媒に浸漬させるまでの時間および溶液の粘度の両方を調整してもよい。

[0065] ポリアクリロニトリル系重合体の非溶媒としては、例えば水、ヘキサン、ペンタン、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、トリクロルエチレン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキ

サンジオール、低分子量のポリエチレングリコール等の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪族アルコール、またはこれらの混合溶媒などが挙げられる。

[0066] 非溶媒からなる凝固浴としては、上記非溶媒の中でも安全性や製造コストの観点から通常水が使われるが、重合体を溶解しないものであればよい。また、凝固浴の温度は、 -20°C ～ 100°C が好ましい。さらに好ましくは $20\sim40^{\circ}\text{C}$ である。この範囲より高いと、熱運動により凝固浴面の振動が激しくなり、膜形成後の膜表面の平滑性が低下しやすい。逆に低すぎると凝固速度が遅くなり、製膜性に問題が生じる。

[0067] 次に、このような好ましい条件下で得られた多孔質層（前駆体層）に対して、膜中に残存する製膜溶媒を除去するために水洗浄を行う。洗浄時の水の温度は $50\sim100^{\circ}\text{C}$ が好ましく、さらに好ましくは $60\sim95^{\circ}\text{C}$ である。水の温度が 100°C 以下であることで、前駆体層の収縮度を小さく抑えることができるので、透水性の低下を抑制できる。また、水の温度が 50°C 以上であることで、高い洗浄効果が得られるので、製膜溶媒を前駆体層中から充分に除くことができる。その結果、熱処理の工程での細孔の変形およびつぶれを抑制できる。また、水洗時に、膜を延伸してもよい。

[0068] 膜形態が平膜の場合には、膜形成工程時に前駆体溶液を基材上に塗布することが好ましい。基材への塗布時には、例えば、基材上に前駆体溶液を塗布した後、非溶媒に浸漬させるまでの時間を制御する方法、前駆体溶液の温度または濃度を制御することにより粘度を調整する方法、またはこれらの製造方法の組み合わせによって、前駆体溶液の基材への含浸を制御することが可能である。

[0069] 中空糸膜については、加圧スチーム中において、好ましくは長さが3倍以上になるように、より好ましくは長さが4倍以上になるように、更に好ましくは長さが5倍以上になるように延伸する、スチーム延伸を行うことが好ましい。

[0070] 水洗浄工程およびスチーム延伸工程の全体にわたる延伸倍率（トータル延

伸倍率)は、得られる中空糸膜の力学物性を高める目的から、8～15倍であることが好ましい。トータル延伸倍率は、より好ましくは10～14.5倍であり、更に好ましくは11～14倍である。トータル延伸倍率が8倍以上であることで、得られる仕掛品である中空糸(つまり不融化前の中空糸)において、前駆体の配向度が適切に調整され、続く不融化工程において、高い延伸性を得ることができる。また、トータル延伸倍率を15倍以下とすることで、延伸中における糸切れを抑制できるので、中空糸膜の品質を保つことができる。

[0071] 本明細書では、完成した分離膜において、不融化したポリマーを含み、かつ三次元網目構造を有する層を主に多孔質層と呼ぶ。一方で、上述の工程で形成される、まだ不融化していない前駆体を含有する層も、多孔質である。後者の層を「前駆体層」と呼ぶことで、前者の層と区別することができる。

[0072] (5-4) アニール工程

このようにして得た多孔質層(前駆体層)に対して不融化処理を行うが、本発明では、不融化工程の前に、アニール工程を行う。アニール工程とは、上記(5-3)の工程で得られた前駆体ポリマーの前駆体層を、不融化温度よりも低温で処理することで、孔構造を維持したまま結晶子を成長させる工程である。

「孔構造を維持する」とは、前駆体のポリマーの前駆体層における三次元網目構造を維持すること、またはこの前駆体層における微細孔を消失しないように維持すること、と言い換えてもよい。

[0073] 結晶子の成長は、結晶子のサイズを測定することで確認できる。結晶子サイズの測定方法としては、後述の実施例に記載の方法を適用することができる。

[0074] アニール工程は、不融化工程の前に、不融化工程とは分離した工程として行ってもよいが、不融化工程において、前駆体のポリマーから得られた前駆体層を不融化温度に達するまで加熱する過程に、アニール処理を組み込んでもよい。

[0075] アニール工程によって、不融化ポリマーの前駆体の結晶子を成長させることで、不融化時の膜の収縮、細孔の消失、粗大孔の形成を抑制することができる。よって、アニール工程により、均一な大きさの孔をもち、その結果として高い分離性能を有する膜を得ることができる。

[0076] アニール工程の温度は、前駆体としてポリアクリロニトリル系重合体を用いる場合は120℃～160℃であることが好ましく、前駆体としてポリアミド酸系重合体を用いる場合は200℃～250℃であることが好ましい。前駆体としてポリアクリロニトリル系重合体を用いる場合は120℃以上の温度で処理することにより、前駆体としてポリアミド酸系重合体を用いる場合は200℃以上の温度で処理することにより、不融化ポリマーの前駆体の結晶子を成長させるというアニールの効果が得られる。また、前駆体としてポリアクリロニトリル系重合体を用いる場合は160℃以下の温度で処理することで、前駆体としてポリアミド酸系重合体を用いる場合は250℃以下の温度で処理することで、微細孔を維持することができ、不融化が生じにくい。

[0077] 上記の温度範囲で、アニール工程の時間は、好ましくは15分～240分、さらに好ましくは30分～120分である。アニール工程の時間が15分以上であることで、アニールの効果を十分に得ることができる。また、アニール工程の時間が240分以下であることで、膜の収縮が起きにくく、かつ孔構造を維持することができる。

[0078] (5-5) 不融化工程

次に、このようにしてアニールされた前駆体層に対して、不融化処理を行う。不融化とは、上述したとおり、化学的処理または加熱処理により、不融化ポリマーの前駆体を熱に対して不融な状態にすることである。不融化の温度は特に制限はないが、前駆体としてポリアクリロニトリル系重合体を用いる場合は通常160℃より大きく、好ましくは200℃より大きく、より好ましくは220℃より大きい温度である。不融化温度が160℃より大きいことで、比較的短時間で、不融化を完了させることができる。つまり、16

0℃より大きい温度で不融化处理することにより、比較的短時間で、高い耐久性を有する多孔質層を得ることができ、その結果、高耐久膜として要求される特性を満足する分離膜を得ることができる。前駆体としてポリアミド酸系重合体を用いる場合は、不融化する温度は250℃より高く、好ましくは300℃より高い温度である。

[0079] 不融化温度の上限は、不融化炉で熱処理される前駆体の熱重量分析測定より得られる重量減少開始温度に対して、(重量減少開始温度−20℃)以下の温度が好ましい。不融化温度は、より好ましくは、(重量減少開始温度−25℃)以下であり、さらに好ましくは(重量減少開始温度−30℃)以下である。

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

本発明においては、不融化处理は400℃以下の温度で行うことが好ましく、特にポリアクリロニトリル系重合体を用いる場合は、不融化处理を300℃以下の温度で行うことが好ましい。

[0080] 不融化温度の上限を決めるための熱重量分析測定は、

- ・不融化を1段階の熱処理によって行う場合の上限温度を決めるとき、または多段階に不融化处理を行う場合でその1段階目の処理における上限温度を決めるときは、前駆体層(つまり、前駆体でできたアニールしていない多孔質組成物)を対象に行えばよく、

- ・多段階に不融化处理を行う場合で、その2段階以降の処理における上限温度を決める場合は、その直前の処理によって一部が架橋されているが不融化が完了していない状態、つまり不融化途中の前駆体層を対象に行えばよい。

なお、後者の熱重量分析測定においては、測定対象の試料を、多孔質層—基材の複合物から基材を剥離して得ることができる。

多段階の不融化处理とは、複数の不融化炉で、若しくは互いに温度の異なる複数の領域を有する不融化炉によって処理することを指す。

- [0081] 温度の異なる領域とは、膜の進行方向に対して平行に炉内が分割されて、段を形成している場合に、それぞれの段が異なる温度となっているときの各段や、温度の異なるヒーターが膜の進行方向に対して垂直方向に並べられている場合の、それぞれのヒーターによって熱せられる部分を示す
- [0082] 熱処理は、酸化性ガス雰囲気下で行われることによって、より短時間で完了することができる。かかる酸化性ガス雰囲気として、空気や、酸素濃度を20%以上に高めた窒素と酸素の混合ガス、さらに少量のNO_xガスを添加した雰囲気ガスなどが例示される。このなかでも安全性や製造コストの観点から空気が好ましく用いられる。
- [0083] 熱処理の時間は、処理温度に応じて適宜選択することができるが、1～500分が望ましい。熱処理時間が1分以上であることで、表層と内部の構造差が抑制できるので、耐久性にむらが生じにくいという効果が得られる。また熱処理時間が500分以下であることで、表面付近の酸化を適度に抑制できるので、物理的強度を維持することができる。熱処理時間は、50～150分であることがより好ましく、80～120分であることがさらに好ましい。この熱処理時間とは、分離膜が不融化炉内に滞留している全時間をいう。
- [0084] 以上のように、前駆体に対して、不融化温度に至るまでに、不融化温度よりも低温で処理するアニール工程を設け、不融化ポリマー前駆体の結晶子を成長させることで、不融化時に膜の収縮、細孔の消失、粗大孔の発生を抑制でき、均一な孔をもつ高い分離性能を有する分離膜を得ることができる。また、アニール工程により、結晶子サイズを大きくし、具体的には結晶子サイズを10.0nm以上とすることができ、均一な孔を持つことで高い分離性能を示す膜を得ることができる。

実施例

- [0085] 以下に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。
- [0086] 実施例、比較例における分離膜の各種特性は、以下の手法により求めた。

[0087] (環化度)

A T R - I R 法により多孔質層の環化度を測定した。まず、基材上に多孔質層を有する多孔性支持体を 5 0 ° C で 2 4 時間真空乾燥させて、十分に水分を除去した。その後、N i c o l e t (株) 製 A v a t a r 3 6 0 F T - I R 測定機を用い、全反射測定用のアクセサリとして同社製の一回反射型水平状 A T R 測定装置 (O M N I - S a m p l e r) およびゲルマニウム (G e) 製の A T R クリスタルを用いて、多孔質層表面 (すなわち、多孔質層が基材に面している側と逆の面) に赤外線を照射することで、スペクトルを得た。測定条件として、分解能を 4 cm^{-1} に設定し、スキャン回数を 2 5 6 回に設定した。また、こうして得られたスペクトルについて、オートベースライン補正を行った。

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

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

式 (1) 中、 I_{1600} は 1600 cm^{-1} のナフチリジン環に対応する吸収ピーク値を示し、 I_{2240} は 2240 cm^{-1} のニトリル基に対応する吸収ピーク値を示す。

[0088] (平均孔径)

多孔質層上に白金-パラジウム合金を薄くコーティングして、15 k V の加速電圧で (株) 日立製作所製 S - 9 0 0 型電子顕微鏡によって倍率 6 0 , 0 0 0 倍の画像を撮影した。画像解析ソフトウェア (A T I - i m a g e) を用いて画像の 2 値化を行い、2 値化した画像を球形近似することによって平均細孔径を求めた。

[0089] (耐溶剤性)

分離膜を N , N - ジメチルホルムアミド (D M F) に一晩浸漬する前後の透水性を測定し、その差が 1 0 % 未満の場合に耐溶剤性が「良」、1 0 % 以上の場合に耐溶剤性が「不良」と評価した。

透水性は、分離膜に蒸留水を操作圧力 1 0 0 k P a 、温度 2 5 ° C の条件下

で供給し、10分経過後から2分あたりの透過水量を測定して求めた。

[0090] (ポリスチレン微粒子阻止率)

ポリスチレン微粒子の阻止率は、攪拌式セル（アドバンテック（株）製VHP-43K）に多孔質膜（直径4.3cm）をセットし、評価圧力30kPa、攪拌速度700rpmにて、蒸留水にポリスチレン微粒子（Mags here（株）製 公称粒径0.115 μ m）を20ppmの濃度になるように分散させてなる50mlの評価原液を10mlろ過した後、透過液3mlと攪拌式セル内に残存した評価原液をサンプリングした。評価原液と透過液の波長（0.115 μ m：250nm）の紫外線の吸光度から、以下に示す式によって求めた。

$$\text{微粒子阻止率} = \left[(\text{原液の吸光度} - \text{透過液の吸光度}) / \text{原液の吸光度} \right] \times 100$$

ここで、吸光度測定には分光光度計（U-3200）（（株）日立製作所製）を用いた。

[0091] (粗大孔の有無)

多孔質層上に白金-パラジウム合金を薄くコーティングして、15kVの加速電圧で（株）日立製作所製S-900型電子顕微鏡によって倍率6,000倍の画像を10カ所撮影した。10カ所の画像に対して、平均孔径の10倍以上の大きさの孔が存在していれば粗大孔有り「有」と見なし、見られなければ粗大孔無し「無」、と判断した。

[0092] (結晶子のサイズ)

結晶子サイズは、（株）リガク製のUltima IVを用いた広角X線回折法により以下の条件で測定した。

X線源：CuK α 線（管電圧40kV、管電流30mA）

検出器：モノクロメーター+ゴニオメーター、シンチレーションカウンタ

—

走査範囲：2 θ = 10～40°

走査モード：ステップスキャン

ステップ単位：0.02°

計数時間：2秒

高分子材料を広角X線回折する際には、X線が試料に対して10μm～100μmの深さまで進入するため、多孔質層が薄い場合（厚み100μm以下）、多孔質層の下に基材などがあれば、基材を剥がしてX線回折を行った。X線回折を測定し、得られた解説強度プロファイルから、不融化ポリマーの前駆体としてポリアクリロニトリルを用いた場合は $2\theta = 15^\circ \sim 20^\circ$ 付近に現れるピーク、ポリイミドを用いた場合は $2\theta = 5 \sim 10^\circ$ 付近に現れるピークについて半値幅を求め、この値から次式に示すシェラー（Scherrer）の式によって結晶サイズを算出した。

$$\text{結晶サイズ (nm)} = K\lambda / \beta_0 \cos \theta$$

ここで、 $K : 1.0$ 、 $\lambda : 0.154 \text{ nm}$ （X線の波長）、 $\beta_0 : (\beta_E^2 - \beta_1^2)^{1/2}$ 、 β_E ：見かけの半値幅（測定値）rad、 $\beta_1 : 1.046 \times 10^{-2} \text{ rad}$ 、 θ ：Braggの回折角である。

ポリアクリロニトリルは炭素化の進行とともに、X線回折の結晶ピークが広角側にシフトしていき、完全に炭素化されたPANの結晶ピークは $2\theta = 15 \sim 20^\circ$ より広角側にシフトする。

[0093]（比較例1）

アクリロニトリルモノマーを、ジメチルスルホキシドを溶媒とし、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤として用い、窒素雰囲気下で溶液重合法により重合を行ない、重量平均分子量310000のポリアクリロニトリル重合体溶液を得た。

ポリエチレンテレフタレート繊維からなる不織布（糸径：1デシテックス、厚み：約90μm、通気度：1.3cc/cm²/sec）上に、ポリアクリロニトリル重合体溶液15.0%を40℃でキャストした後、ただちに40℃の純水中に5分間浸漬することによって、基材と、基材上に形成された厚み60μmの多孔質層とを有する複合体を得た。

この複合体を、70℃の熱水に1時間浸漬してジメチルスルホキシドを洗

い出し、分離膜を得た。

[0094] (比較例 2)

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

[0095] (比較例 3)

比較例 1 で得た分離膜を固定し、50℃のオーブンで24時間乾燥させた後に、空気雰囲気下、まず100℃の不融化炉で2時間アニール工程を設け、その後不融化炉を230℃にして2時間熱処理を行うことで不融化した分離膜を得た。

[0096] (比較例 4)

比較例 1 で得た分離膜を固定し、50℃のオーブンで24時間乾燥させた後に、空気雰囲気下、140℃の不融化炉で2時間熱処理を行うことで不融化した分離膜を得た。

[0097] (実施例 1)

比較例 1 で得た分離膜を固定し、50℃のオーブンで24時間乾燥させた後に、空気雰囲気下、140℃の不融化炉で2時間アニール工程を設け、その後不融化炉を230℃にして2時間熱処理を行うことで不融化した分離膜を得た。

[0098] (実施例 2)

比較例 1 で得た分離膜を固定し、50℃のオーブンで24時間乾燥させた後に、空気雰囲気下、160℃の不融化炉で2時間アニール工程を設け、その後不融化炉を230℃にして2時間熱処理を行うことで不融化した分離膜を得た。

[0099] (実施例 3)

比較例 1 で得た分離膜を固定し、50℃のオーブンで24時間乾燥させた後に、空気雰囲気下、200℃の不融化炉で2時間アニール工程を設け、その後不融化炉を230℃にして2時間熱処理を行うことで不融化した分離膜

を得た。

[0100] (比較例 5)

テトラカルボン酸成分として 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) を、ジアミン成分としてパラフェニレンジアミン (PPD) を用い、ジアミン成分に対する BPDA 成分のモル比が 1.0 になるように N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に 13 重量%で溶解し、40℃で 6 時間重合を行うことによりポリイミド前駆体を得た。炭素繊維からなる不織布 (糸径: 1.5 デシテックス、厚み: 約 100 μm、通気度: 10 cc/cm²/sec) 上に、ポリイミド前駆体溶液を 40℃でキャストした後、ただちに 40℃の純水中に 5 分間浸漬することによって、多孔質層を有する複合体を得た。この複合体を、70℃の熱水に 1 時間浸漬して NMP を洗い出し、分離膜を得た。分離膜を固定し、50℃のオーブンで 24 時間乾燥させた後に、空気雰囲気下、300℃の不融化炉で 30 分間熱イミド化処理を行うことで不融化した分離膜を得た。

[0101] (実施例 4)

比較例 5 で得た分離膜を固定し、50℃のオーブンで 24 時間乾燥させた後に、空気雰囲気下、200℃の不融化炉で 2 時間アニール工程を設け、その後不融化炉を 300℃にし、30 分間熱イミド化処理を行うことで不融化した分離膜を得た。

[0102] 以上の結果を表 1 に示す。

[0103]

[表1]

表 1

	環化度	平均孔径 (μm)	粗大孔の 有無	微粒子阻止率 (115nm) (%)	耐溶剤性	結晶子サイズ (nm)
実施例 1	1.19	0.089	無	99.5	良	11.0
実施例 2	1.21	0.095	無	99.3	良	11.3
実施例 3	1.55	0.082	無	95.2	良	11.6
実施例 4	—	0.071	無	96.6	良	10.5
比較例 1	0.1	0.022	無	99.9	不良	5.4
比較例 2	1.25	0.099	有	89.5	良	9.8
比較例 3	1.08	0.091	有	91.9	良	9.9
比較例 4	0.08	0.058	無	99.7	不良	7.5
比較例 5	—	0.121	有	89.2	良	8.5

[0104] 表 1 の結果より、実施例 1 ～ 4 は、耐溶剤性に優れ、結晶子サイズも 10 . 0 nm 以上であることから、高い分離性能を示すことがわかった。よって、本発明により、有機溶剤を含む液状混合物に適用可能であり、分離性能に優れた膜を得ることができることがわかった。

[0105] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2014 年 12 月 26 日出願の日本特許出願（特願 2014 - 264347）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0106] 本発明の耐溶剤性分離膜は、特に、有機溶剤を含む液状混合物の選択分離に好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 不融化ポリマーを含む多孔質層を備える耐溶剤性分離膜であって、
X線回折により測定される前記不融化ポリマーの結晶子のサイズが
10.0 nm以上である耐溶剤性分離膜。
- [請求項2] 前記不融化ポリマーのX線回折における回折ピークが、 2θ が 20°
以下である位置に現れる、請求項1に記載の耐溶剤性分離膜。
- [請求項3] 前記多孔質層の2つの面のうち、少なくとも一方の面の平均孔径が
0.005～1 μm である、請求項1または2に記載の耐溶剤性分離
膜。
- [請求項4] 前記多孔質層が、前記不融化ポリマーとして、不融化したポリアク
リロニトリル系重合体を含有し、
前記多孔質層のX線回折における回折ピークが $2\theta = 15^\circ \sim 20^\circ$
に現れる、請求項1～3のいずれか1項に記載の耐溶剤性分離膜。
- [請求項5] 前記多孔質層が、前記不融化ポリマーとして、不融化したポリアク
リロニトリル系重合体を含有し、かつ全反射赤外吸収スペクトル法で
測定される環化度 (I_{1600}/I_{2240}) が0.5～5.0であるカーボ
ンを含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の耐溶剤性分離膜。
- [請求項6] 不融化ポリマーを含む多孔質層を備える耐溶剤性分離膜の製造方法
であって、
不融化ポリマーの前駆体を含有する溶液を凝固させることで前記前
駆体を含有する層を形成する前駆体層の形成工程と、
前記前駆体層を、前記前駆体の結晶子が成長し、かつ下記不融化工
程よりも低い温度で処理するアニール工程と、
前記アニール工程後に、前記前駆体層を熱処理によって、前記前駆
体のポリマーを不融化する不融化工程と
を含む、耐溶剤性分離膜の製造方法。
- [請求項7] 前記不融化ポリマーの前駆体はポリアクリロニトリル系重合体であ
り、

前記アニール工程として、前記前駆体層を120℃以上160℃以下で熱処理する工程を含む、請求項6に記載の耐溶剤性分離膜の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D69/00(2006.01)i, B01D71/42(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)

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

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-277023 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 October 1992 (02.10.1992), claims; paragraphs [0010] to [0046]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-7
A	JP 5-184887 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 27 July 1993 (27.07.1993), claims; paragraphs [0021], [0032] (Family: none)	1-7
A	JP 2004-292987 A (Toray Industries, Inc.), 21 October 2004 (21.10.2004), claims; paragraphs [0032] to [0034] (Family: none)	1-7

☒ 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
25 March 2016 (25.03.16)

Date of mailing of the international search report
05 April 2016 (05.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086430

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-164558 A (Toray Industries, Inc.), 25 June 1996 (25.06.1996), claims; paragraph [0014] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01D69/00(2006.01)i, B01D71/42(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. B01D61/00-71/82, B01D53/22, C02F1/44

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 4-277023 A（三菱レイヨン株式会社）1992.10.02, 特許請求の範囲, 段落 0010-0046, 図 1-2（ファミリーなし）	1-7
A	JP 5-184887 A（工業技術院長）1993.07.27, 特許請求の範囲, 段落 0021, 段落 0032（ファミリーなし）	1-7

☒ 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

25.03.2016

国際調査報告の発送日

05.04.2016

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）

目代 博茂

4Q

9630

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

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
A	JP 2004-292987 A (東レ株式会社) 2004. 10. 21, 特許請求の範囲, 段落 0032-0034 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 8-164558 A (東レ株式会社) 1996. 06. 25, 特許請求の範囲, 段落 0014 (ファミリーなし)	1-7