

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6058010号
(P6058010)

(45) 発行日 平成29年1月11日 (2017. 1. 11)

(24) 登録日 平成28年12月16日 (2016. 12. 16)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 D 71/56 (2006. 01)

B O 1 D 71/56

B O 1 D 69/08 (2006. 01)

B O 1 D 69/08

B O 1 D 69/02 (2006. 01)

B O 1 D 69/02

B O 1 D 63/02 (2006. 01)

B O 1 D 63/02

D O 1 F 6/60 (2006. 01)

D O 1 F 6/60

3 2 1 A

請求項の数 3 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2014-531602 (P2014-531602)

(86) (22) 出願日 平成25年8月14日 (2013. 8. 14)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2013/071916

(87) 国際公開番号 W02014/030585

(87) 国際公開日 平成26年2月27日 (2014. 2. 27)

審査請求日 平成28年6月3日 (2016. 6. 3)

(31) 優先権主張番号 特願2012-181875 (P2012-181875)

(32) 優先日 平成24年8月20日 (2012. 8. 20)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町 1 丁目 5 〇番地

(74) 代理人 100156845

弁理士 山田 威一郎

(74) 代理人 100124431

弁理士 田中 順也

(74) 代理人 100124039

弁理士 立花 顕治

(74) 代理人 100112896

弁理士 松井 宏記

(72) 発明者 原 有希

京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ
株式会社宇治事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細孔径多孔質ポリアミド中空糸膜及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記第 1 ～ 3 工程を含む、ポリアミド中空糸膜の製造方法：

メチレン基とアミド基を -CH₂- : -NHCO- = 4 : 1 ～ 10 : 1 のモル比で有するポリアミド樹脂を 23 ～ 35 質量% の範囲の濃度で、150 以上の沸点を有し且つ 100 未満の温度では当該ポリアミド樹脂と相溶しない有機溶媒であるスルホランとジメチルスルホンの混合溶媒に溶解させた製膜原液を調製する第 1 工程、

二重管構造の中空糸製造用二重管状ノズルを用い、外側の環状ノズルから前記製膜原液を吐出すると共に内側のノズルから内部液を吐出し、多価アルコール又は多価アルコールと水の混合液を含む凝固浴中に浸漬させて、中空糸膜を形成する第 2 工程、及び第 2 工程で形成された中空糸膜から有機溶媒を除去する第 3 工程。

【請求項 2】

前記混合溶媒において、スルホラン：ジメチルスルホンの質量比が、100 : 50 ～ 1000 である、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記ポリアミド樹脂の濃度が、23 ～ 28 質量% の範囲である、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【 0 0 0 1 】

本発明は、半導体工業、食品工業、医薬品工業、医療品工業などの分野で用いられる微細孔径で優れた透水量と分離能、異物の高捕捉性を有し、かつ膜表面が親水性に優れ、金属元素などの不純物の溶出が少ないポリアミド中空系膜、及びその製造方法に関する。更に本発明は、当該ポリアミド中空系膜を利用した中空系膜モジュールに関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

近年、限外濾過膜や精密濾過膜等の多孔質濾過膜は、レジスト液の異物濾過などの半導体工業分野、飲料水製造や上下水処理などの水処理分野、血液浄化等の医療分野、ウイルス除去等の製薬分野、食品工業分野等、多くの産業分野において利用が進んでおり、様々な孔径を有する多孔質濾過膜が開発されている。例えば、半導体分野においては、微細化技術の目まぐるしい進歩により、その製造工程で使用されるフォトレジスト、洗浄液、超純水等の高純度薬品の清浄度に対する要求が高まり、それに伴って微粒子の異物捕捉に要求される性能も一段と高まっている。また、製薬分野においてはウイルス除去への要求が増大しており、10 nm ~ 50 nm 程度の孔径を有するウイルス除去膜の利用が進んでいる。特に、そのような微粒子捕捉の多孔質濾過膜として多用されている孔径が nm ~ μ m オーダーの濾過膜は、有機高分子溶液の相分離を利用して作製されることが多い。この手法は多くの有機高分子化合物に対して適応することができ、工業化も容易であるため、現在、濾過膜の工業的生産の主流となっている。

【 0 0 0 3 】

多孔質濾過膜の製造法は、大きく非溶媒誘起相分離法 (N I P S 法) と熱誘起相分離法 (T I P S 法) に分けることができる。N I P S 法では、均一な高分子溶液は、非溶媒の浸入によって相分離を起こす。一方、T I P S 法は比較的新しい方法であり、高温で溶解させた均一な高分子溶液を1相領域と2相領域の境界であるバイノーダル (b i n o d a l) 線以下の温度へ冷却させることにより相分離を誘起し、高分子の結晶化やガラス転移により構造を固定する。

【 0 0 0 4 】

従来、多孔質濾過膜の素材としては、一般的にポリエチレンやポリプロピレンといったポリオレフィン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリロニトリル、酢酸セルロース等が用いられることが多かった。しかし、ポリオレフィン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン等は、疎水性が強い為に水の流量が小さくなることやタンパク質等の疎水性物質を吸着する性質から、疎水性物質が多い液では容易にファウリングし透水量が低下する問題があった。製薬、食品工業の分野ではタンパク質の吸着により有用タンパクの損失や味の変化等の重大な問題もあった。一方、親水性の異物に対しては捕捉性能が低く、除去対象が親水性物質の場合には除去性能が悪くなる問題があった。また、ポリアクリロニトリル、酢酸セルロース等は比較的親水性の高い樹脂であるが、膜強度が低い上、高温に弱く、耐薬品性も低いため、使用温度や使用 pH 域が非常に狭い問題があった。

【 0 0 0 5 】

そこで、従来、比較的親水性が高く、耐薬品性も強いポリアミド系樹脂を用いて多孔質膜を製造する方法が検討されてきた。しかしながら、ポリアミドは室温では強酸であるギ酸、濃硫酸や高価な含フッ素溶媒にしか溶解しない為、N I P S 法を用いる製法としてはこれらの溶媒が使われてきた。例えば、特許文献 1 ~ 4 に記載の方法では、ギ酸を溶媒として用いた製膜法が開示されているが、安全衛生上問題があった。また、特許文献 5 には、ポリアミド 6 をポリカプロラクトンと混合してヘキサフルオロイソプロパノールに溶解したものをキャストし、そこからカプロラクトンを抽出して多孔質化する方法が開示されているが、使用する溶媒も抽出除去する高分子も高価なもので実用的ではなかった。

【 0 0 0 6 】

一方、T I P S 法を用いる方法も検討されており、非特許文献 1 にはポリアミド 1 2 とポリエチレングリコールの系で多孔質膜が作製できることが報告されている。また、特許

文献 6 にはポリアミド 1 1 と炭酸エチレン又は炭酸プロピレン又はスルホランの系で多孔質膜が作製できることが報告されている。また、非特許文献 2 には、ポリアミド 6 及びポリアミド 1 2 の多孔質膜がトリエチレングリコールを溶媒として作製できることが記載されている。しかしながら、これらはすべて多孔質膜の形成ができただけに過ぎず、透水量の高い中空系膜への加工、微細孔径の制御はできていなかった。

【 0 0 0 7 】

そこで、本発明者らは、ポリアミド中空系膜及びその製造方法について鋭意検討した結果、製膜溶媒として限定されたある種の溶媒を使用し、TIPS法により製膜することで、親水性、透水性、分離性、強度等において優れた性能を備えたポリアミド中空系膜が作製できることを見出し、その技術内容について、特許文献 7 及び 8 に開示した。しかしながら、特許文献 7 及び 8 の技術では、製造されるポリアミド中空系膜の表面孔径が 1 0 0 μm と大きいため、孔径をより微細化させた中空系膜を求める要望に追従することができず、更なる改善が望まれている。

【 0 0 0 8 】

また、ポリオレフィンをはじめほとんどの樹脂には、重合時に使用した触媒が微量残存していたり、樹脂ペレットに投入時の滑り性を良くするために使用した滑剤などの添加剤が含まれているのが一般的である。これらの不純物は微量ではあるものの、中空系膜として使用する際に溶出物として分離液を汚染してしまう問題がある。その為、このような中空系膜は、半導体産業や製薬産業での使用が困難な場合があった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開昭 5 7 - 1 0 5 2 1 2 号公報

【 特許文献 2 】 特開昭 5 8 - 6 5 0 0 9 号公報

【 特許文献 3 】 米国特許 4 3 4 0 4 7 9 号

【 特許文献 4 】 米国特許 4 4 7 7 5 9 8 号

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 0 - 1 6 1 2 号公報

【 特許文献 6 】 米国特許 4 2 4 7 4 9 8 号

【 特許文献 7 】 特開 2 0 1 0 - 1 0 4 9 8 3 号公報

【 特許文献 8 】 特開 2 0 1 2 - 2 0 2 3 1 号公報

【 非特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 非特許文献 1 】 Journal of membrane science 1 0 8 , 2 1 9 - 2 2 9 (1 9 9 5)

【 非特許文献 2 】 「膜技術 第 2 版」 Marcel Mulder 著、吉川正和、松浦剛、仲川勤 監修、発行(株)アイピーシー 9 5 頁 (1 9 9 7)

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

本発明は、上記のような問題点を解決し、微細粒子の透過を効率的に阻止でき、優れた透水量を有し、かつ膜表面が親水性に優れ、金属元素などの不純物の溶出が少ないポリアミド中空系膜を提供することを技術的な課題とするものである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 2 】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、TIPS法による特定の製造条件、即ち下記第 1 工程～第 3 工程を経てポリアミド中空系膜を製造することにより、ポリアミド中空系膜に、(1)膜表面の水に対する接触角が 8 0 ° 以下、(2)外圧透水量が 5 0 L / ($\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h}$) 以上、且つ(3) 5 0 nm の粒子の阻止率が 9 0 % 以上という特性を備えさせ得ることを見出した。

第 1 工程：メチレン基とアミド基を - CH_2 - : - NHCO - = 4 : 1 ~ 1 0 : 1 のモル比で有

するポリアミド樹脂を 21 ~ 35 質量%の範囲の濃度で、150 以上の沸点を有し且つ 100 未満の温度では当該ポリアミド樹脂と相溶しない有機溶媒に溶解させた製膜原液を調製する。

第 2 工程：二重管構造の中空系製造用二重管状ノズルを用い、外側の環状ノズルから前記製膜原液を吐出すると共に内側のノズルから内部液を吐出し、多価アルコール又は多価アルコールと水の混合液を含む凝固浴中に浸漬させて、中空系膜を形成する。

第 3 工程：第 2 工程で形成された中空系膜から有機溶媒を除去する。

【 0 0 1 3 】

本発明は、かかる知見に基づいて更に検討を重ねることにより完成したものである。即ち、本発明は、下記に掲げる態様のポリアミド中空系膜、ポリアミド中空系膜の製造方法、及び中空系膜モジュールを提供する。

項 1 . 以下の(1)~(4)の特性を備えるポリアミド中空系膜：

(1)メチレン基とアミド基を $-CH_2-$: $-NHCO-$ = 4 : 1 ~ 10 : 1 のモル比で有するポリアミド樹脂からなり、

(2)膜表面の水に対する接触角が 80 ° 以下であり、

(3)外圧透水量が $50 L / (m^2 \cdot atm \cdot h)$ 以上であり、

(4)50 nm の粒子の阻止率が 90 % 以上である。

項 2 . ポリアミド樹脂が、ポリアミド 6、ポリアミド 66、ポリアミド 46、ポリアミド 610、ポリアミド 11、及びポリアミド M X D 6 からなる群から選択される少なくとも 1 種である、項 1 に記載のポリアミド中空系膜。

項 3 . 5 nm の粒子の阻止率が 90 % 以上である、項 1 に記載のポリアミド中空系膜。

項 4 . 外圧透水量が $150 L / (m^2 \cdot atm \cdot h)$ 以上であり、且つ 10 nm の粒子の阻止率が 90 % 以上である、項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリアミド中空系膜。

項 5 . 外圧透水量が $250 L / (m^2 \cdot atm \cdot h)$ 以上であり、且つ 20 nm の粒子の阻止率が 90 % 以上である、項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリアミド中空系膜。

項 6 . 金属元素の含有量が、各々の金属元素ごとに 10 ppm 以下である、項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポリアミド中空系膜。

項 7 . モジュールケースに、項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリアミド中空系膜が収容されてなる、中空系膜モジュール。

項 8 . 下記第 1 ~ 3 工程を含む、ポリアミド中空系膜の製造方法：

メチレン基とアミド基を $-CH_2-$: $-NHCO-$ = 4 : 1 ~ 10 : 1 のモル比で有するポリアミド樹脂を 21 ~ 35 質量%の範囲の濃度で、150 以上の沸点を有し且つ 100 未満の温度では当該ポリアミド樹脂と相溶しない有機溶媒に溶解させた製膜原液を調製する第 1 工程、

二重管構造の中空系製造用二重管状ノズルを用い、外側の環状ノズルから前記製膜原液を吐出すると共に内側のノズルから内部液を吐出し、多価アルコール又は多価アルコールと水の混合液を含む凝固浴中に浸漬させて、中空系膜を形成する第 2 工程、

及び第 2 工程で形成された中空系膜から有機溶媒を除去する第 3 工程。

項 9 . 前記第 1 工程において、製膜原液の調製に使用される有機溶媒が、非プロトン性極性溶媒である、項 8 に記載の製造方法。

項 10 . 非プロトン性極性溶媒が、スルホラン、ジメチルスルホン、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、炭酸エチレン、及び炭酸プロピレンから選択される少なくとも 1 種である、項 9 に記載の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明のポリアミド中空系膜によれば、親水性が高く、微細な粒子を除去でき、金属元素などの溶出が少なく、且つ高流量での処理に使用可能な中空系膜モジュールが得られる。また、本発明のポリアミド中空系膜は、特定のポリアミドに基づく水素結合や親水性相互作用による親水性成分からなる異物の特異的な吸着除去効果、疎水性成分を吸着しにくいことによる流量低下の抑制効果を有し、半導体工業、食品工業、医薬品工業、医療品工

10

20

30

40

50

業などの分野で好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明のポリアミド中空系膜の外圧透水量を測定する装置の概略図である。

【図2】本発明の中空系膜を製造するための中空系製造用二重管状ノズル（紡糸口金）の断面構造を示す図である。

【図3】本発明のポリアミド中空系膜を製造する方法の一実施態様を示す装置図である。

【図4】実施例1で得られたポリアミド中空系膜の走査型電子顕微鏡写真である。Aには断面図、Bには断面拡大図、Cには内表面を観察した写真、Dには外表面を観察した写真を示す。

【図5】Aには実施例15で得られたクロスフロー型中空系膜モジュールの外観を観察した写真を、Bには実施例16で得られたデッドエンド型中空系膜モジュールの外観を観察した写真を示す。

【発明を実施するための形態】

【0016】

1. ポリアミド中空系膜

本発明のポリアミド中空系膜は、(1)メチレン基とアミド基を $-\text{CH}_2- : -\text{NHCO}- = 4 : 1 \sim 10 : 1$ のモル比で有するポリアミド樹脂からなり、(2)膜表面の水に対する接触角が 80° 以下であり、(3)外圧透水量が $50 \text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 以上であり、(4) 50 nm の粒子の阻止率が 90% 以上であることを特徴とする。以下、本発明のポリアミド中空系膜について詳述する。

【0017】

本発明のポリアミド中空系膜は、メチレン基とアミド基を $-\text{CH}_2- : -\text{NHCO}- = 4 : 1 \sim 10 : 1$ のモル比で有するポリアミド樹脂によって形成される。このようなポリアミド樹脂を使用することにより、所望の微細孔径を有し、高い親水性を有する中空系膜を形成することが可能になる。当該ポリアミド樹脂におけるメチレン基とアミド基のモル比としては、より親水性を高め、微細孔径をより効率的に形成させるという観点から、好ましくは $-\text{CH}_2- : -\text{NHCO}- = 4 : 1 \sim 7 : 1$ 、更に好ましくは $-\text{CH}_2- : -\text{NHCO}- = 4 : 1 \sim 5 : 1$ が挙げられる。尚、本発明において、芳香環を有するポリアミドの $-\text{CH}-$ 基又は $-\text{C}=\text{C}-$ 基は、 $-\text{CH}_2-$ 基とみなしてメチレン基のモル比を計算するものとする。

【0018】

本発明に使用されるポリアミド樹脂としては、具体的には、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド46、ポリアミド610、ポリアミド11、ポリアミドMXD6等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、ポリアミド6、ポリアミド46、ポリアミド610、ポリアミドMXD6が挙げられる。本発明において、ポリアミド中空系膜は、1種のポリアミド樹脂により形成されていてもよく、また2種以上のポリアミド樹脂のブレンドポリマーにより形成されていてもよい。

【0019】

本発明に使用されるポリアミド樹脂は、繊維形状に成形可能であることを限度として、架橋の有無は問わない。コスト低減の観点からは、架橋されていないポリアミド樹脂が好ましい。

【0020】

本発明に使用されるポリアミド樹脂は、金属を含有する重合触媒を使用せずに合成されたものであることが好ましく、また、酸化防止剤、滑剤、加水分解抑制剤、末端封止剤、可塑剤、重合開始剤等の添加物が添加されていないものが好ましい。このようなポリアミド樹脂を用いることにより、本発明のポリアミド中空系膜が濾過膜として使用される際の不純物の溶出を非常に低くすることが可能となる。このような観点から、本発明に使用されるポリアミド樹脂の好適な例としては、ポリアミド6、ポリアミド11等であって、水を重合開始剤とした開環重合により重合されたものが挙げられる。

【0021】

また、ポリアミド樹脂の相対粘度としては、特に制限されないが、例えば 2.0 ~ 6.2、好ましくは 3.0 ~ 5.5 が挙げられる。このような相対粘度を備えるポリアミド樹脂を使用することにより、中空系膜状への成形性、相分離の制御を容易ならしめることができる。本明細書において、相対粘度とは、96%硫酸を用い、ポリアミド樹脂濃度 1 g / d l で溶解し、25 の条件でウベローデ型粘度計によって測定された値である。

【0022】

本発明のポリアミド中空系膜は、膜表面の親水性に優れており、膜表面の水に対する接触角が 80°以下である。膜表面の水に対する接触角として、好ましくは 70°以下、更に好ましくは 40 ~ 65°が挙げられる。本明細書において、水に対する接触角は、膜の表面に 1.8 μ l 量の純水の水滴を優しく接触させ、膜の表面に形成された水滴の端点における接線と膜表面とのなす角度を接触角計で測定し、 $\theta/2$ 法にて求められる値である。従って、この値が小さいほど親水性が高いといえる。

【0023】

本発明のポリアミド中空系膜は、膜表面の水に対する接触角が 80°以下という特性を備えることにより、疎水性物質の吸着を抑制でき、膜の濾過性能が短時間で低下するのを防止することができる。また、上記接触角を備えることにより、本発明のポリアミド中空系膜を乾燥状態で水の濾過に供しても、表面張力により水の透過が阻害されるのを抑制することができる。更に、本発明のポリアミド中空系膜は、当該接触角の範囲を備えることにより、有機溶剤系での濾過においては、親水性の異物を特異的に吸着除去することができる。

【0024】

また、本発明のポリアミド中空系膜は、透過性能の一つとして外圧透水量が 50 L / ($m^2 \cdot atm \cdot h$) 以上 2500 L / ($m^2 \cdot atm \cdot h$) 以下である。外圧透水量は孔径によっても変わるが、孔径 5 nm の粒子を 90%以上阻止する性能を有する中空系膜においては、50 L / ($m^2 \cdot atm \cdot h$) 以上であることが好ましく、100 L / ($m^2 \cdot atm \cdot h$) 以上であることが更に好ましい。孔径 5 nm の粒子を 10%以上透過させるが孔径 10 nm の粒子を 90%以上阻止する性能を有する中空系膜においては、150 L / ($m^2 \cdot atm \cdot h$) 以上であることが好ましく、200 L / ($m^2 \cdot atm \cdot h$) 以上であることが更に好ましい。孔径 10 nm の粒子を 10%以上透過させるが孔径 20 nm の粒子を 90%以上阻止する性能を有する中空系膜においては、250 L / ($m^2 \cdot atm \cdot h$) 以上であることが好ましく、350 L / ($m^2 \cdot atm \cdot h$) 以上であることが更に好ましい。孔径 20 nm の粒子を 10%以上透過させるが孔径 50 nm の粒子を 90%以上阻止する性能を有する中空系膜においては、500 L / ($m^2 \cdot atm \cdot h$) 以上であることが好ましく、1000 L / ($m^2 \cdot atm \cdot h$) 以上であることが更に好ましい。本発明のポリアミド中空系膜は、このように高い外圧透水性能を有しているので、処理液の流量を高く設定でき、濾過効率を高めることができる。

【0025】

本明細書において、ポリアミド中空系膜の外圧透水量は、外圧式濾過によって測定される値であり、具体的には、ポリアミド中空系膜を 9 ~ 12 cm に切断し、両端の中空部分に内径に合う径の注射針を挿入し、一方の注射針をキャップ 20 で封止し、他方の注射針を排出口部 21 に連結させて、図 1 に示すような装置にセットした後、所定時間（時間）送液ポンプ 14 で純水を通しながら、出口弁 18 のバルブを調整して 0.05 MPa の一定の圧力に維持させ、膜を透過して受け皿 19 に貯まった水の容量（L）を透過水量として測定し、以下の式により算出される値である。なお、入口圧は図 3 の入口圧力計 15 で測定され、出口圧は図 3 の出口圧力計 17 で測定される。

【0026】

外圧透水量 = 透過水量（L） / [外径（m）× 3.14 × 長さ（m）× {（入口圧（atm）+ 出口圧（atm）） / 2 } × 時間（h）]

【0027】

また、本発明のポリアミド中空系膜は、濾過性能として、50 nm の粒子の阻止率が 9

10

20

30

40

50

0 % 以上である。本発明のポリアミド中空系膜が備える 5 0 n m の粒子の阻止率として、好ましくは 9 5 % 以上、更に好ましくは 9 9 % 以上が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

また、本発明のポリアミド中空系膜における濾過性能の好適な例として、2 0 n m の粒子の阻止率が 9 0 % 以上、好ましくは 9 5 % 以上、更に好ましくは 9 9 % 以上が例示される。更に、本発明のポリアミド中空系膜における濾過性能のより好適な例として、1 0 n m の粒子の阻止率が 9 0 % 以上、好ましくは 9 5 % 以上、更に好ましくは 9 9 % 以上が例示される。特に、本発明のポリアミド中空系膜における濾過性能のより一層好適な例として、1 0 n m の粒子の阻止率が 9 0 % 以上、好ましくは 9 5 % 以上、更に好ましくは 9 9 % 以上が例示される。本発明のポリアミド中空系膜は、このように微小な粒子を分離できるような細孔構造を有しており、微細粒子の除去が可能になっている。

10

【 0 0 2 9 】

本明細書において、各粒径の粒子の阻止率は、所定の平均粒子径をもつ金コロイド粒子を用いて濾過試験をした場合に、除去された金コロイド粒子の割合から算出される。金コロイド粒子は、粒子径の分布が非常に狭いため、金コロイドを用いて濾過試験により中空系膜の粒子の阻止率を正確に反映できる。金コロイド粒子を用いた濾過試験は、具体的には、所定の平均粒子径をもつ金コロイドを 1 0 p p m 含む水分散液に、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタンを 2 m m o l / l を添加し、濾過圧力 0 . 3 M P a 、濾過温度 2 5 の条件で定圧デッドエンド濾過を行い、ろ液を積算濾過量 0 . 0 0 5 (m ³ / m ²) 毎に分取し、2 番目の分取液の波長 5 2 4 n m の吸光度を測定し、次式から各粒径の粒子の阻止率が算出される。

20

粒子の阻止率 (%) = { (濾過原液の吸光度 - 濾液の吸光度) / 濾過原液の吸光度 } × 1 0 0

【 0 0 3 0 】

本発明のポリアミド中空系膜が備える破断強度については、特に制限されないが、例えば 5 ~ 3 0 M P a 、好ましくは 7 ~ 2 5 M P a 、更に好ましくは 9 ~ 2 0 M P a が挙げられる。また、本発明のポリアミド中空系膜が備える破断伸度についても、特に制限されないが、例えば 5 0 ~ 3 0 0 % 、好ましくは 8 0 ~ 2 5 0 % 、更に好ましくは 1 0 0 ~ 2 3 0 % が挙げられる。更に、発明のポリアミド中空系膜が備える引張弾性率についても、特に制限されないが、例えば 5 0 ~ 2 5 0 M P a 、好ましくは 5 0 ~ 2 0 0 M P a 、更に好ましくは 7 0 ~ 1 7 0 M P a が挙げられる。本明細書において、破断強度、破断伸度、及び引張弾性率は、J I S L - 1 0 1 3 に準拠し、試長 5 0 m m 、引張速度 5 0 m m / m i n 、測定数 = 5 にて測定される値である。

30

【 0 0 3 1 】

本発明のポリアミド中空系膜の内径及び外径については、特に制限されず、使用目的等に応じて適宜設定されるが、内径としては、例えば 8 0 0 ~ 1 0 0 μ m 、好ましくは 6 0 0 ~ 1 5 0 μ m 、更に好ましくは 4 5 0 ~ 2 0 0 μ m が挙げられ、外径としては、例えば 1 8 0 0 ~ 2 5 0 μ m 、好ましくは 1 5 0 0 ~ 3 0 0 μ m 、更に好ましくは 1 0 0 0 ~ 4 0 0 μ m が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

40

本発明のポリアミド中空系膜の金属含有量は、各々の金属元素ごとに、例えば 1 0 p p m 以下であり、5 p p m 以下であることが好ましく、1 p p m 以下であることがより好ましい。このように、本発明のポリアミド中空系膜は、金属元素などの不純物の含有量が少ないため、濾過膜として使用される際の不純物の溶出が非常に少ない。ここでいう金属としては、A g 、A l 、A s 、A u 、B 、B a 、B e 、B i 、C a 、C d 、C e 、C o 、C r 、C u 、D y 、E r 、E u 、F e 、G a 、G d 、G e 、H f 、H g 、H o 、I n 、I r 、K 、L a 、L i 、L u 、M g 、M n 、M o 、N a 、N b 、N d 、N i 、P 、P b 、P d 、P r 、P t 、R e 、R h 、R u 、S b 、S c 、S e 、S i 、S m 、S n 、S r 、T a 、T b 、T e 、T i 、T l 、T m 、V 、W 、Y 、Y b 、Z n 、Z r が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

50

本発明のポリアミド中空系膜の金属含有量は、中空系膜の乾燥試料を硝酸、硫酸、ギ酸、トリクロロ酢酸等の室温でポリアミドを溶解する溶媒に溶解させ、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析法により測定して得られた値をいう。

【0034】

2. ポリアミド中空系膜の製造方法

本発明のポリアミド中空系膜は、TIPS法による特定の製造条件を採用することにより製造することができる。具体的には、本発明のポリアミド中空系膜は、下記第1～3工程を経て製造される。

【0035】

第1工程：メチレン基とアミド基を $-\text{CH}_2-$: $-\text{NHCO}-$ = 4 : 1 ~ 10 : 1 のモル比で有するポリアミド樹脂を 21 ~ 35 質量% の範囲の濃度で、150 以上の沸点を有し且つ 100 未満の温度では当該ポリアミド樹脂と相溶しない有機溶媒に溶解させた製膜原液を調製する。

10

第2工程：二重管構造の中空系製造用二重管状ノズルを用い、外側の環状ノズルから前記製膜原液を吐出すると共に内側のノズルから内部液を吐出し、多価アルコール又は多価アルコールと水の混合液を含む凝固浴中に浸漬させて、中空系膜を形成する。

第3工程：第2工程で形成された中空系膜から有機溶媒を除去する。

【0036】

以下、本発明のポリアミド中空系膜の製造方法について工程毎に詳述する。

【0037】

20

第1工程

第1工程では、メチレン基とアミド基を $-\text{CH}_2-$: $-\text{NHCO}-$ = 4 : 1 ~ 10 : 1 のモル比で有するポリアミド樹脂を 21 ~ 35 質量% の範囲の濃度で、150 以上の沸点を有し且つ 100 未満の温度では当該ポリアミド樹脂と相溶しない有機溶媒に溶解させた製膜原液を調製する。

【0038】

150 以上の沸点を有し且つ 100 未満の温度ではポリアミド樹脂と相溶しない有機溶媒としては、例えば、非プロトン性極性溶媒、グリセリンエステル類、グリコール類、有機酸及び有機酸エステル類、高級アルコール類、グリコール類等が挙げられる。非プロトン性極性溶媒の具体例としては、スルホラン、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、 ϵ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどが挙げられる。グリセリンエステル類の具体例としては、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。グリコール類の具体例としては、グリセリン、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、テトラ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、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール (分子量 100 ~ 600)、1,3-ブタンジオール等が挙げられる。有機酸及び有機酸エステル類の具体例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル、サリチル酸メチル、オレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ラウリン酸等が挙げられる。これらの中でも、強度が高く、均質で微細な孔径を有するポリアミド中空系膜を得るという観点から、好ましくは非プロトン性極性溶媒、更に好ましくはスルホラン、ジメチルスルホン、 ϵ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、特に好ましくはスルホラン、ジメチルスルホンが挙げられる。これらの有機溶媒は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

30

40

【0039】

前記有機溶媒の中でも、とりわけ、スルホランとジメチルスルホンの混合溶媒は、微細

50

な孔径を形成する上で特に有効であり、本発明において好適に使用される。スルホランとジメチルスルホンの混合溶媒を使用する場合、その混合比としては、例えば、スルホラン：ジメチルスルホンの質量比が、100：50～1000、好ましくは100：100～500、更に好ましくは100：200～400が挙げられる。

【0040】

また、ポリアミド中空系膜の孔径制御や性能向上のために、必要に応じてこれらの前記有機溶媒には、増粘剤、界面活性剤、アミド系添加剤等を添加してもよい。

【0041】

ポリアミド樹脂を前記有機溶媒に溶解する際の濃度は、21～35質量%の範囲内で設定すればよいが、好ましくは21～30質量%、更に好ましくは23～28質量%である。このような濃度範囲を満たすことにより、外圧透水量と粒子の阻止率を前述する範囲内で充足させることが可能になる。

【0042】

また、ポリアミド樹脂を前記有機溶媒に溶解するに当たり、溶媒の温度を100以上にしておくことが必要である。具体的には、その系の相分離温度の10～50高い温度、好ましくは20～40高い温度で溶解させるのがよい。その系の相分離温度とは、樹脂と溶媒を十分に高い温度で混合したものを徐々に冷却し、液-液相分離又は結晶析出による固-液相分離が起こる温度である。相分離温度の測定は、ホットステージを備えた顕微鏡等を使用することで好適に行うことができる。

【0043】

第2工程

第2工程では、二重管構造の中空系製造用二重管状ノズルを用い、外側の環状ノズルから前記製膜原液を吐出すると共に内側のノズルから内部液を吐出し、多価アルコール又は多価アルコールと水の混合液を含む凝固浴中に浸漬させて、中空系膜を形成する。

【0044】

ここで、中空系製造用二重管状ノズルとしては、熔融紡糸において芯鞘型の複合繊維を作製する際に用いられるような二重環状構造を有する口金を用いることができる。中空系製造用二重管状ノズルの断面構造の一例を図2に示す。中空系製造用二重管状ノズルの外側の環状ノズルの径、内側のノズルの径については、ポリアミド中空系膜の内径と外径に応じて適宜設定すればよい。

【0045】

また、第2工程において、中空系製造用二重管状ノズルの内側のノズルから吐出される内部液については、ポリアミド樹脂に対して不活性であることを限度として、液体と気体の別を問わないが、液体は、製膜原液の粘性が低く糸状形成が難しい条件でも紡糸が可能であるため好適に使用される。内部液として使用される液体は、ポリアミド樹脂に対して不活性であることを限度として特に制限されないが、ポリアミド中空系内表面の孔を大きくしたい場合には当該ポリアミド樹脂と親和性の高い良溶媒を、ポリアミド中空系内表面の孔を小さくしたい場合には貧溶媒を使用することができる。かかる良溶媒の具体例としては、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール200、 ϵ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、プロピレングリコール、ベンジルアルコール、1,3-ブタンジオール、スルホラン等が挙げられる。また、かかる貧溶媒の具体例としては、ポリエチレングリコール(300～600)、高級脂肪酸類、流動パラフィン等が挙げられる。これらの溶媒は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。また、製膜原液の粘性が高く、曳糸性に優れている場合には、不活性ガス等の気体を流入する方法を用いてもよい。

【0046】

これらの内部液の中でも、グリセリン、1,3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール200、スルホランは、ポリアミド中空系の外圧透水量と粒子の阻止率を前述する範囲内で充足させる上で特に好適に

使用される。

【 0 0 4 7 】

さらに、孔径を 1 0 n m 以下と微細にする際には、貧溶媒を使用又は混合使用することが好ましい。かかる貧溶媒の具体例としては、ポリエチレングリコール 3 0 0、ポリエチレングリコール 4 0 0 が好ましい。これらを使用又は混合使用することにより、本発明のポリアミド中空系膜は、高い透水量を維持したまま孔径を小さくでき、より微細な粒子を捕捉することが可能となる。

【 0 0 4 8 】

本第 2 工程において、凝固浴として多価アルコール又は多価アルコールと水の混合液を含む凝固浴を使用する。このような凝固浴を採用することにより、前記特性のポリアミド中空系を形成することが可能になる。凝固浴に使用される多価アルコールとしては、具体的には、グリセリン、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、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジグリセリン、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール (2 0 0 ~ 4 0 0)、1, 3 - ブタンジオール等が挙げられる。これらの多価アルコールの中でも、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、ポリエチレングリコール 2 0 0 は、ポリアミド中空系の外圧透水量と粒子の阻止率を前述する範囲内で充足させる上で特に好適に使用される。これらの多価アルコールは、1 種単独で使用してもよく、また 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

【 0 0 4 9 】

また、凝固浴として、多価アルコールと水の混合液を使用する場合、これらの混合比については、特に制限されないが、例えば、多価アルコール：水の質量比が、2 5 ~ 8 0 : 7 5 ~ 2 0、好ましくは 4 0 ~ 7 0 : 6 0 ~ 3 0 が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

凝固浴の温度は、特に限定されないが、通常、- 2 0 ~ 1 0 0、好ましくは - 1 0 ~ 8 0、更に好ましくは 0 ~ 4 0 が挙げられる。凝固浴の温度を変化させることにより、結晶化速度を変えることができるため、孔径サイズ、透水量、強度を変化させることができる。一般には、凝固浴の温度が低ければ孔径サイズは小さくなり透水量は低下し強度が向上する傾向がみられ、凝固浴の温度が高ければ孔径サイズが大きくなり透水量は向上し強度は低下する傾向がみられるが、製膜原液に含まれる溶媒と内部液との溶解性や樹脂自体の結晶化速度によっても変わり得る。ポリアミド中空系の外圧透水量と粒子の阻止率を前述する範囲内で充足させるためには凝固浴は低温度が好ましいが、条件によっては必ずしも低温度である必要はない。凝固浴の温度が上記範囲内であれば、ポリアミド中空系の外圧透水量と粒子の阻止率を前述する範囲内で充足させつつ、膜の強度を高め、しかも温度制御に要するエネルギーを低減することもできる。

【 0 0 5 1 】

また、中空系製造用二重管状ノズルの外側の環状ノズルから前記製膜原液を吐出させる際の流量については、特に制限されないが、例えば 2 ~ 2 0 g / 分、好ましくは 3 ~ 1 5 g / 分、更に好ましくは 4 ~ 1 0 g / 分が挙げられる。また、内部液の流量については、中空系製造用二重管状ノズルの内側ノズルの径、使用する内部液の種類、製膜原液の流量等を勘案して適宜設定されるが、例えば製膜原液の流量に対して、0 . 1 ~ 2 倍、好ましくは 0 . 2 ~ 1 倍、更に好ましくは 0 . 4 ~ 0 . 7 倍が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

斯して第 2 工程を実施することにより、中空系製造用二重管状ノズルから吐出された製膜原液が凝固浴中で凝固してポリアミド中空系膜が形成される。

【 0 0 5 3 】

第 3 工程

第 3 工程では、第 2 工程で形成された中空系膜から有機溶媒を除去する。中空系膜から有機溶媒を除去する方法については、特に制限されず、ドライヤーで乾燥させて有機溶媒を揮散させる方法であってもよいが、抽出溶媒に浸漬して中空系膜内部で相分離を起こし

10

20

30

40

50

ている有機溶媒を抽出除去する方法が好ましい。有機溶媒の抽出除去に使用される抽出溶媒としては、安価で沸点が低く抽出後に沸点の差などで容易に分離できるものが好ましく、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、ジエチルエーテル、ヘキサン、石油エーテル、トルエンなどが挙げられる。これらの中でも、好ましくは水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、更に好ましくは水が挙げられる。また、フタル酸エステル、脂肪酸等の水に不溶の有機溶媒を抽出する際は、イソプロピルアルコール、石油エーテル等を好適に用いることができる。また、抽出溶媒に中空糸膜を浸漬する時間としては、特に制限されないが、例えば0.2時間～2ヶ月間、好ましくは0.5時間～1ヶ月間、更に好ましくは2時間～10日間が挙げられる。ポリアミド中空糸に残留する有機溶媒を効果的に抽出除去する為に、抽出溶媒を入れ替えたり、攪拌したりしてもよい。特に本発明のポリアミド中空糸膜を、半導体工業、食品工業、浄水用に使用する場合には、不純物（メタル）、有機溶媒等の残存が問題となる為、本第3工程は時間をかけて徹底的に行うことが望ましい。

【0054】

斯して第3工程を実施することにより、本発明のポリアミド中空糸膜が製造される。

【0055】

本発明のポリアミド中空糸膜の製造は、前述する第1～3工程を経ればよく、その製造に使用される装置については、特に制限されないが、好ましくは、図3に示すような乾湿式紡糸に用いられる一般的な装置が挙げられる。図3に示す装置を例として挙げて、本発明のポリアミド中空糸膜の製造フローを以下に概説する。第1工程で調製された製膜原液は、コンテナ3に収容される。又は、コンテナ3中で第1工程を実施し、製膜原液を調製してもよい。コンテナ3に収容された製膜原液と、内部液導入口5から導入された内部液は、それぞれ定量ポンプ4によって計量され、中空糸製造用二重管状ノズル（紡糸口金）6に送液される。中空糸製造用二重管状ノズル（紡糸口金）6から吐出された製膜原液は、わずかなエアギャップを介して凝固浴7に導入され、冷却固化される。製膜原液が冷却固化される過程で、熱誘起の相分離が起こって、海島構造を有するポリアミド中空糸膜8が得られる。このようにして得られたポリアミド中空糸膜8を巻き取り機9で巻き取りながら、ボビンを設置しているボビン巻き取り機10にて巻き取りを行う。ボビンへの巻き取りと同時に洗浄用シャワー11にて、凝固浴の溶媒及び、中空糸膜に残存する海島構造の島成分である有機溶媒、及び中空部に流し込んだ内部液を除去することにより、ポリアミド中空糸膜が得られる。

【0056】

3. ポリアミド中空糸膜を利用した中空糸膜モジュール

本発明のポリアミド中空糸膜は、濾過フィルターとして好適に使用するために、被処理液流入口や透過液流出口等を備えたモジュールケースに収容され、中空糸膜モジュールとして使用される。

【0057】

具体的には、中空糸膜モジュールは、本発明のポリアミド中空糸膜を束にし、モジュールケースに収容して、ポリアミド中空糸膜束の端部的一方又は双方をポッティング剤により封止して固着させた構造であればよい。中空糸膜モジュールには、被処理液の流入口又は濾液の流出口として、ポリアミド中空糸膜の外壁面側を通る流路と連結した開口部と、ポリアミド中空糸膜の中空部分と連結した開口部が設けられていればよい。

【0058】

中空糸膜モジュールの形状は、特に制限されず、デッドエンド型モジュールであっても、クロスフロー型モジュールであってもよい。中空糸膜モジュールの形状として、具体的には、中空糸膜束をU字型に折り曲げて充填し、中空糸膜束の端部を封止後カットして開口させたデッドエンド型モジュール；中空糸膜束の一端の中空開口部を熱シール等により閉じたものを真っ直ぐに充填し、開口している方の中空糸膜束の端部を封止後カットして開口させたデッドエンド型モジュール；中空糸膜束を真っ直ぐに充填し、中空糸膜束の両端部を封止し片端部のみをカットして開口部を露出させたデッドエンドモジュール；中空

系膜束を真っ直ぐに充填し、中空系膜束の両端部を封止し、中空系膜束の両端の封止部をカットし、フィルターケースの側面に2箇所の流路を作ったクロスフロー型モジュール等が挙げられる。

【0059】

モジュールケースに挿入するポリアミド中空系膜の充填率は、特に制限されないが、例えば、モジュールケース内部の体積に対する中空部分の体積を入れたポリアミド中空系膜の体積が30～90体積%、好ましくは35～75体積%、更に好ましくは40～65体積%が挙げられる。このような充填率を満たすことによって、十分な濾過面積を確保しつつ、ポリアミド中空系膜のモジュールケースへの充填作業を容易にし、中空系膜の間を流体が流れ易くすることができる。

10

【0060】

中空系膜モジュールの製造に使用されるポッティング剤については、特に制限されないが、例えば、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド、シリコン樹脂、メラミン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリウレア樹脂等が挙げられる。これらのポッティング剤の中でも、硬化した時の収縮や膨潤が小さく、硬度が硬過ぎないものが好ましい。ポッティング剤の好適な例として、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド、シリコン樹脂、ポリエチレンが挙げられ、更に好ましくはポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミドが挙げられる。これらのポッティング剤は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

20

【0061】

中空系膜モジュールに使用するモジュールケースの材質については、特に制限されず、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリフェニレンサルファイド等が挙げられる。これらの中でも、好ましくはポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、更に好ましくはポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。

【0062】

本発明のポリアミド中空系膜を利用した中空系膜モジュールは、半導体工業、食品工業、医薬品工業、医療品工業等の分野で、水の浄化、異物の除去等に使用される。特に、半導体工業におけるフォトレジストの濾過においては、マイクロチップ上の配線幅の1/10以上の異物は欠陥を生じる可能性があると考えられており（非特許文献：M. Yang, D. L. Tolliver, The Journal of Environmental sciences 32(4), 35-42(1989)）、配線の微細化が進んだ近年においては、微細で高親水性を示す本発明のポリアミド中空系膜モジュールは、極めて有効である。また、医薬品工業の分野では、血液製剤やバイオ医薬品の製造過程においてウイルスの除去が重要な課題となっており、例えば、パルボウイルスのような20～25nm程度の小型のウイルスの除去には、本発明のポリアミド中空系膜モジュールは好適に使用される。

30

40

【実施例】

【0063】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、実施例中、中空系膜についての各物性値は、以下の方法により測定した。

【0064】

<接触角>

協和界面科学製の自動接触角計DM-500を使用し、水に対する接触角を上述した方法により測定した。

【0065】

50

< 外圧透水量 >

図 1 に示す装置を用いて、外圧透水量を上述した方法により測定した。

【 0 0 6 6 】

< 粒子の阻止率 >

以下に示す各粒径の金コロイド粒子を用いて、粒子の阻止率を上述した方法により測定した。

50 nm：商品名「Gold colloid - 50 nm」（ブリティッシュ・バイオセル・インターナショナル社製）

20 nm：商品名「Gold colloid - 20 nm」（ブリティッシュ・バイオセル・インターナショナル社製）

10 nm：商品名「Gold colloid - 10 nm」（ブリティッシュ・バイオセル・インターナショナル社製）

5 nm：商品名「Gold colloid - 5 nm」（ブリティッシュ・バイオセル・インターナショナル社製）

【 0 0 6 7 】

< ポリアミド中空系膜の内径及び外径 >

ポリアミド中空系膜の内径及び外径は、ポリアミド中空系膜の横断面を光学顕微鏡にて 200 倍に拡大観察して測定し、 $n = 3$ の平均値として算出した。

【 0 0 6 8 】

< ポリアミド中空系膜の金属元素含有量 >

乾燥させたポリアミド中空系膜 0.5 g を硝酸 5 ml と混合し、150 10 分、180 15 分の加熱条件でマイクロウェーブ湿式分解により分解させた。これを試料として、サーモフィッシャーサイエンティフィック製 iCAP 6500 Duo ICP 発光分光分析装置によって、金属元素含有量を測定した。

【 0 0 6 9 】

実施例 1

ポリアミド 6 のチップ（ユニチカ（株）製 A1030 BRT、相対粘度 3.53）260 g、スルホラン（東京化成（株）製）197 g、ジメチルスルホン（東京化成（株）製）543 g を 180 で 1.5 時間攪拌し溶解させ製膜原液を調製した。製膜原液を定量ポンプを介して紡糸口金（二重管構造の中空系製造用二重管状ノズル）に送液し、5g / 分で押出した。紡糸口金の孔径は外径 1.5 mm、内径 0.6 mm のものを用いた。内部液にはグリセリンを 2.0 g / 分の送液速度で流した。押出された紡糸原液は 10 mm のエアギャップを介して、5 の 50 質量%プロピレングリコール水溶液からなる凝固浴に投入して冷却固化させ、20 m / 分の巻取速度にて巻き取った。得られた中空系は 24 時間、水に浸漬して溶媒を抽出し、その後 50 の熱風乾燥機で 1 時間乾燥させてポリアミド中空系膜を得た。

【 0 0 7 0 】

得られたポリアミド中空系膜は外径 550 μm 、内径 300 μm であった。性能は表 1 に示すように接触角が 52°であり、外圧透水量は 450 L / ($\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h}$) であり、10 nm の粒子の阻止率は 93% であった。得られた中空系膜の破断強度は 12 MPa、破断伸びは 200%、弾性率は 80.0 MPa であった。また、得られた中空系膜の電子顕微鏡写真を図 4 に示す。断面には緻密で大きさのそろった孔が存在しマクロポイドが無いことが観察され、内表面、外表面共に多くの緻密な孔が観察された。

【 0 0 7 1 】

このポリアミド中空系膜に含まれる金属元素の含有量を ICP 発光分光分析により測定した結果を表 2 に示す。その結果、ほとんどの金属元素が検出されず、多く含有される金属元素でも 4 ppm 程度と低濃度であった。

【 0 0 7 2 】

実施例 2

凝固浴を 5 の 50 質量%グリセリンに変えたこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリ

アミド中空系膜を作製した。得られたポリアミド中空系膜は表 1 に示すように接触角が 52° であり、透水量は $410 \text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ であり、 10 nm の粒子の阻止率は 98% であった。

【0073】

実施例 3

凝固浴をグリセリンとエチレングリコールの等重量混合物に変えたこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリアミド中空系膜を作製した。得られたポリアミド中空系膜は表 1 に示すように接触角が 52° であり、外圧透水量は $200 \text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ であり、 10 nm の粒子の阻止率は 94% であった。

【0074】

10

実施例 4

製膜原液を $10 \text{ g} / \text{分}$ で押出し、内部液を $4 \text{ g} / \text{分}$ で送液し、巻取速度 $40 \text{ m} / \text{分}$ で巻き取ったこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリアミド中空系膜を得た。得られたポリアミド中空系膜は、外径 $540 \mu\text{m}$ 、内径 $290 \mu\text{m}$ であった。性能は表 1 に示すように接触角が 52° であり、外圧透水量は $560 \text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ であり、 10 nm の粒子の阻止率は 90% であった。

【0075】

実施例 5

製膜原液の溶媒をスルホラン 740 g にしたこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリアミド中空系膜を作製した。得られたポリアミド中空系膜は表 1 に示すように接触角が 53° であり、外圧透水量は $400 \text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ であり、 10 nm の粒子の阻止率は 61% 、 20 nm の粒子の阻止率は 98% であった。

20

【0076】

実施例 6

製膜原液の溶媒を γ -ブチロラクトン 740 g にしたこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリアミド中空系膜を作製した。得られたポリアミド中空系膜は表 1 に示すように接触角が 53° であり、外圧透水量は $350 \text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ であり、 10 nm の粒子の阻止率は 85% 、 20 nm の粒子の阻止率は 94% であった。

【0077】

実施例 7

製膜原液の調製において、ポリアミド 6 のチップを 230 g 、溶媒をスルホラン 770 g にしたこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリアミド中空系膜を作製した。得られたポリアミド中空系膜は表 1 に示すように接触角が 53° であり、外圧透水量は $720 \text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ であり、 10 nm の粒子の阻止率は 81% 、 20 nm の粒子の阻止率は 97% であった。

30

【0078】

実施例 8

製膜原液の調製において、ポリアミド 6 のチップを 210 g 、溶媒をスルホラン 211 g 、ジメチルスルホン 579 g にしたこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリアミド中空系膜を作製した。得られたポリアミド中空系膜は表 1 に示すように接触角が 50° であり、外圧透水量は $940 \text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ であり、 20 nm の粒子の阻止率は 20% 、 50 nm の粒子の阻止率は 99% であった。

40

【0079】

実施例 9

製膜原液の調製において、ポリアミド 6 のチップを 300 g 、溶媒をスルホラン 187 g 、ジメチルスルホン 513 g にしたこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリアミド中空系膜を作製した。得られたポリアミド中空系膜は表 1 に示すように接触角が 55° であり、外圧透水量は $70 \text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ であり、 5 nm の粒子の阻止率は 93% 、 10 nm の粒子の阻止率は 99% であった。

【0080】

50

実施例 1 0

製膜原液の調製において、ポリアミド6のチップを350 g、溶媒をスルホラン173 g、ジメチルスルホン477 gにし、製膜原液を4 g / 分で、内部液を2.5 g / 分で流して製膜したこと以外は、実施例1と同様にしてポリアミド中空系膜を作製した。得られたポリアミド中空系膜は外径490 μm 、内径320 μm であり、表1に示すように接触角が55°であり、外圧透水量は53 L / ($\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h}$)であり、5 nmの粒子の阻止率は98%、10 nmの粒子の阻止率は100%であった。

【0081】

実施例 1 1

製膜原液の調製において、ポリアミド6のチップを280 g、溶媒をスルホラン192 g、ジメチルスルホン528 gにし、製膜原液を4 g / 分で、内部液をグリセリン：ポリエチレングリコール300 = 75 : 25に変更して2.5 g / 分で流して製膜したこと以外は、実施例1と同様にしてポリアミド中空系膜を作製した。得られたポリアミド中空系膜は外径500 μm 、内径300 μm であり、表1に示すように接触角が54°であり、外圧透水量は280 L / ($\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h}$)であり、5 nmの粒子の阻止率は93%、10 nmの粒子の阻止率は100%であった。

【0082】

実施例 1 2

製膜原液を8 g / 分で、内部液を5 g / 分で流し、巻取速度40 m / 分で製膜したこと以外は、実施例11と同様にしてポリアミド中空系膜を作製した。得られたポリアミド中空系膜は外径500 μm 、内径310 μm であった。性能は表1に示すように接触角が52°であり、外圧透水量は310 L / ($\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h}$)であり、5 nmの粒子の阻止率は92%、10 nmの粒子の阻止率は100%であった。

【0083】

実施例 1 3

内部液をポリエチレングリコール200に変えたこと以外は実施例1と同様にして中空系膜を作製した。得られた中空系膜は表1に示すように接触角が51°であり、外圧透水量は550 L / ($\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h}$)であり、10 nmの粒子の阻止率は91%であった。

【0084】

実施例 1 4

内部液をスルホランに変えたこと以外は、実施例1と同様にしてポリアミド中空系膜を作製した。得られたポリアミド中空系膜は表1に示すように接触角が53°であり、外圧透水量は330 L / ($\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h}$)であり、10 nmの粒子の阻止率は94%であった。

【0085】

実施例 1 5

凝固浴を100質量%プロピレングリコールに変えたこと以外は、実施例1と同様にしてポリアミド中空系膜を作製した。得られたポリアミド中空系膜は表1に示すように接触角が52°であり、外圧透水量は550 L / ($\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h}$)であり、10 nmの粒子の阻止率は92%であった。

【0086】

実施例 1 6

製膜原液の調製においてポリアミド樹脂としてポリアミド610のチップ（東レ（株）製CM2001）を使用したこと以外は、実施例1と同様にしてポリアミド中空系膜を作製した。得られたポリアミド中空系膜は表1に示すように接触角が68°であり、外圧透水量は200 L / ($\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h}$)であり、10 nmの粒子の阻止率は99%であった。

【0087】

実施例 1 7

10

20

30

40

50

製膜原液の調製においてポリアミド樹脂としてポリアミド M X D 6 のチップ（三菱ガス化学（株）製 S 6 1 2 1）を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリアミド中空系膜を作製した。得られたポリアミド中空系膜は表 1 に示すように接触角が 7 2 ° であり、外圧透水量は 3 2 0 L / (m² · a t m · h) であり、1 0 n m の粒子の阻止率は 9 5 % であった。

【 0 0 8 8 】

比較例 1

製膜原液の調製において、ポリアミド樹脂としてポリアミド 1 2 のチップ（アルケマ社製 リルサン A E C N 0 T L、相対粘度 2 . 2 5）を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリアミド中空系膜を作製した。得られたポリアミド中空系膜は表 1 に示すように接触角が 9 5 ° と高く、外圧透水量は 3 0 L / (m² · a t m · h) と低かった。1 0 n m の粒子の阻止率は 1 0 0 % であった。

【 0 0 8 9 】

比較例 2

製膜原液の調製において、ポリアミド 6 を 1 9 0 g、スルホランを 2 1 6 g、ジメチルスルホンを 5 9 4 g 用いて行ったこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリアミド中空系膜を作製した。得られたポリアミド中空系膜は表 1 に示すように接触角が 5 1 ° であり、外圧透水量は 1 1 7 0 L / (m² · a t m · h) と高かったが、5 0 n m の粒子の阻止率は 7 6 % であった。

【 0 0 9 0 】

比較例 3

製膜原液の調製において、ポリアミド 6 を 4 1 0 g、スルホランを 1 5 7 g、ジメチルスルホンを 4 3 3 g 用いて行ったこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリアミド中空系膜を作製した。得られたポリアミド中空系膜は表 1 に示すように接触角が 5 5 ° であった。なお、外圧透水量の測定を試みたが、0 . 3 M P a まで圧力をかけても水が通らなかった。

【 0 0 9 1 】

比較例 4

凝固浴を 5 の水に変えたこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリアミド中空系膜を作製した。得られたポリアミド中空系膜は表 1 に示すように接触角が 5 5 ° であり、外圧透水量は 2 0 L / (m² · a t m · h) と低かった。1 0 n m の粒子の阻止率は 9 9 % であった。

【 0 0 9 2 】

比較例 5 - 1 7

製膜原液の溶媒を、1 - プロパノール（比較例 5）、イソプロパノール（比較例 6）、n - ブタノール（比較例 7）、テトラヒドロフラン（比較例 8）、クロロホルム（比較例 9）、アセトン（比較例 1 0）、メチルエチルケトン（比較例 1 1）、メチルイソブチルケトン（比較例 1 2）、ヘキサン（比較例 1 3）、トルエン（比較例 1 4）、シクロヘキサン（比較例 1 5）、ピリジン（比較例 1 6）、又は酢酸エチル（比較例 1 7）に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリアミド中空系膜を作製を試みたが、いずれの溶媒も、ポリアミド樹脂を溶解させるには沸点が低く、沸点より 5 低い温度で攪拌してもいずれも均一に溶解せず、ポリアミド中空系膜を作成できなかった。

【 0 0 9 3 】

< ポリアミド中空系膜の物性値の纏め >

【 0 0 9 4 】

実施例 1 ~ 1 7 及び比較例 1 ~ 4 のポリアミド中空系膜の製造条件及び各物性値を表 1 に纏めて示す。これらの結果から、製膜原液、内部液、及び凝固浴として、特定の組成のものを採用することにより、水に対する接触角が 8 0 ° 以下、外圧透水量が 5 0 L / (m² · a t m · h) 以上、且つ 5 0 n m の粒子の阻止率が 9 0 % 以上という高性能のポリアミド中空系膜が得られることが明らかとなった（実施例 1 - 1 7 参照）。

【 0 0 9 5 】

【表 1】

	ポリアミド		有機溶媒		内部液	巻取速度 (m/分)	凝固浴	接触角 (°)	外圧透水量 [L/(m ² ・atm・h)]	阻止率(%)			
	種類	使用量	種類	使用量						5nm	10nm	20nm	50nm
実施例 1	PA6	260g	ジメチルスルホン スルホラン	543g 197g	グリセリン	20	50% ブロビレングリコール	52	450	62	93	100	100
実施例 2	PA6	260g	ジメチルスルホン スルホラン	543g 197g	グリセリン	20	50% グリセリン	52	410	75	98	100	100
実施例 3	PA6	260g	ジメチルスルホン スルホラン	543g 197g	グリセリン	20	グリセリン：エチレングリコール =1:1	52	200	68	94	100	100
実施例 4	PA6	260g	ジメチルスルホン スルホラン	543g 197g	グリセリン	40	50% ブロビレングリコール	52	560	59	90	100	100
実施例 5	PA6	260g	スルホラン	740g	グリセリン	20	50% ブロビレングリコール	53	400	25	61	98	100
実施例 6	PA6	260g	γ-ブチロラクトン	740g	グリセリン	20	50% ブロビレングリコール	53	350	52	85	94	99
実施例 7	PA6	230g	スルホラン	770g	グリセリン	20	50% ブロビレングリコール	53	720	50	81	97	100
実施例 8	PA6	210g	ジメチルスルホン スルホラン	579g 211g	グリセリン	20	50% ブロビレングリコール	50	940	5	12	20	99
実施例 9	PA6	300g	ジメチルスルホン スルホラン	513g 187g	グリセリン	20	50% ブロビレングリコール	55	70	93	99	100	100
実施例 10	PA6	350g	ジメチルスルホン スルホラン	477g 173g	グリセリン	20	50% ブロビレングリコール	55	53	98	100	100	100
実施例 11	PA6	280g	ジメチルスルホン スルホラン	528g 192g	グリセリン：PEG300 =75:25	20	50% ブロビレングリコール	54	280	93	100	100	100
実施例 12	PA6	280g	ジメチルスルホン スルホラン	528g 192g	グリセリン：PEG300 =75:25	40	50% ブロビレングリコール	52	310	92	100	100	100
実施例 13	PA6	260g	ジメチルスルホン スルホラン	543g 197g	PEG200	20	50% ブロビレングリコール	51	550	62	91	99	100
実施例 14	PA6	260g	ジメチルスルホン スルホラン	543g 197g	スルホラン	20	50% ブロビレングリコール	53	330	70	94	100	100
実施例 15	PA6	260g	ジメチルスルホン スルホラン	543g 197g	グリセリン	20	100% ブロビレングリコール	52	550	71	92	100	100
実施例 16	PA610	260g	ジメチルスルホン スルホラン	543g 197g	グリセリン	20	50% ブロビレングリコール	68	200	85	99	100	100
実施例 17	MXD6	260g	ジメチルスルホン スルホラン	543g 197g	グリセリン	20	50% ブロビレングリコール	72	320	75	95	100	100
比較例 1	PA12	260g	ジメチルスルホン スルホラン	543g 197g	グリセリン	20	50% ブロビレングリコール	95	30	91	100	100	100
比較例 2	PA6	190g	ジメチルスルホン スルホラン	594g 216g	グリセリン	20	50% ブロビレングリコール	51	1170	2	5	35	76
比較例 3	PA6	410g	ジメチルスルホン スルホラン	433g 157g	グリセリン	20	50% ブロビレングリコール	55	0	—	—	—	—
比較例 4	PA6	260g	ジメチルスルホン スルホラン	543g 197g	グリセリン	20	水	55	20	96	99	100	100

PA6 は、ポリアミド 6 (—CH₂—:—NICO—=5:1) を示す。
 PA610 は、ポリアミド 610 (—CH₂—:—NICO—=7:1) を示す。
 MXD6 は、ポリアミド MXD6 (—CH₂—, —CH—, —C= :—NICO—=6:1) を示す。
 PA12 は、ポリアミド 12 (—CH₂—:—NICO—=11:1) を示す。
 表中の表記「//」は、上のセルと同条件であることを示す。

【 0 0 9 6 】

【表 2】

ICP による元素分析結果

元素	濃度 (ppm)	元素	濃度 (ppm)	元素	濃度 (ppm)	元素	濃度 (ppm)	元素	濃度 (ppm)
A g	0. 0	A l	0. 0	A s	0. 0	A u	0. 0	B	0. 0
B a	0. 0	B e	0. 0	B i	0. 0	C a	2. 6	C d	0. 0
C e	0. 0	C o	0. 0	C r	1. 0	C u	0. 2	D y	0. 0
E r	0. 0	E u	0. 0	F e	4. 4	G a	0. 0	G d	0. 0
G e	0. 0	H f	0. 0	H g	0. 0	H o	0. 0	I n	0. 0
I r	0. 0	K	0. 2	L a	0. 0	L i	0. 0	L u	0. 0
M g	0. 6	M n	0. 0	M o	0. 0	N a	3. 6	N b	0. 0
N d	0. 0	N i	0. 0	P	0. 0	P b	0. 0	P d	0. 0
P r	0. 0	P t	0. 0	R e	0. 0	R h	0. 0	R u	0. 0
S b	0. 0	S c	0. 0	S e	0. 0	S i	1. 4	S m	0. 0
S n	0. 0	S r	0. 0	T a	0. 0	T b	0. 0	T e	0. 0
T i	0. 1	T l	0. 0	T m	0. 0	V	0. 0	W	0. 0
Y	0. 0	Y b	0. 0	Z n	0. 3	Z r	0. 0		

【 0 0 9 7 】

実施例 18 : クロスフロー型モジュールの作製

実施例 1 において得られた中空系膜を 2 5 0 mm 長に切断し、5 0 本を束ねて両端を熱

10

20

30

40

50

シーラーを用いて融着封止した。モジュールケースは両端からそれぞれ35mmの部分に出入水口を備えた塩化ビニル製の外径20mm、内径17mm、長さ140mmの円筒状パイプを作製した。次にモジュールケースと同じ外内径で25mm長のPTFE製ポットに、サンユレック(株)製の2液型ポリウレタンポッティング剤をすり切り一杯入れ、上記モジュールケースの片端を上部に装着し、膜束を上からポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製ポットの底に当たるまで押し込んだ。この状態で10時間静置し、片端をポッティングした。固化後、PTFE製ポットを引っ張りながら引き抜き、モジュールケースから出ているポリウレタン樹脂を膜束ごと切断し、中空部を露出させた。他方の膜束の端部も同様にポッティングし切断することで、両端に中空部が露出した状態とした。両端に出入水口を備えたキャップをかぶせて接着し、クロスフロー型モジュールが作製できた(図5のA参照)。このクロスフロー型モジュールの有効膜長は115mm×50本であった。

10

【0098】

実施例19：デッドエンド型モジュールの作製

実施例1において得られた中空系膜を200mm長に切断し、50本を束ねてU字状に折り曲げ、端部を熱シーラーを用いて融着封止した。モジュールケースは塩化ビニル製の外径20mm、内径17mm、長さ60mmの円筒状パイプを作製した。次にモジュールケースと同じ外内径で25mm長のPTFE製ポットに、サンユレック(株)製の2液型ポリウレタンポッティング剤をすり切り一杯入れ、上記フィルターケースの片端を上部に装着し、U字型膜束の封止部分を上からPTFE製ポットの底に当たるまで押し込んだ。この状態で10時間静置し、ポッティングした。固化後、PTFE製ポットを引っ張りながら引き抜き、モジュールケースから出ているポリウレタン樹脂を膜束ごと切断し、中空部を露出させた。モジュールケースの両端に出入水口を備えたキャップをかぶせて接着し、デッドエンド型モジュールが作製できた(図5のB参照)。このデッドエンド型モジュールの有効膜長は80mm×50本であった。

20

【符号の説明】

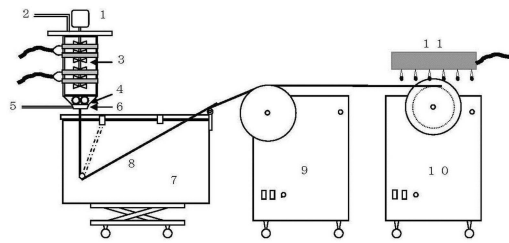
【0099】

- 1：攪拌モーター
- 2：加圧ガス流入口
- 3：コンテナ
- 4：定量ポンプ
- 5：内部液導入口
- 6：中空系製造用二重管状ノズル(紡糸口金)
- 7：凝固浴
- 8：ポリイミド中空系膜
- 9：巻き取り機
- 10：ボビン巻き取り機
- 11：洗浄用シャワー
- 12：内側のノズル(内部液の吐出に使用されるノズル部分)
- 13：外側の環状ノズル(製膜原液吐出に使用されるノズル部分)
- 14：送液ポンプ
- 15：入口圧力計
- 16：中空系膜
- 17：出口圧力計
- 18：出口弁
- 19：受け皿
- 20：キャップ
- 21：排出口部

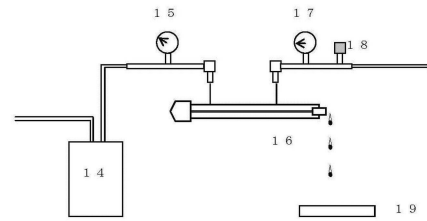
30

40

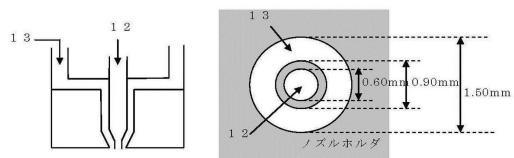
【図 1】



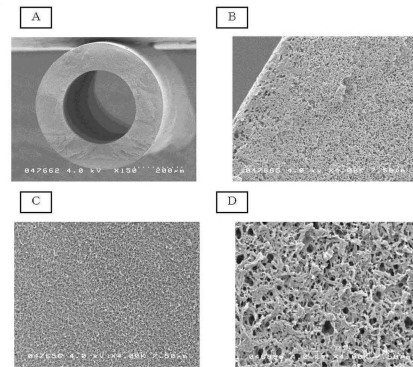
【図 3】



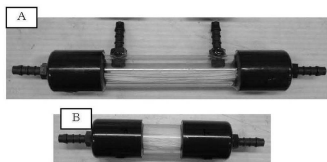
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 小野 貴博
京都府宇治市宇治小桜2 3 番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内
- (72)発明者 村田 照美
京都府宇治市宇治小桜2 3 番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内
- (72)発明者 井上 邦子
京都府宇治市宇治小桜2 3 番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内

審査官 富永 正史

- (56)参考文献 特開2010-104983(JP, A)
特開2012-020231(JP, A)
特開2010-240535(JP, A)
特開2005-193193(JP, A)
特開2012-183501(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|---------------|
| B01D | 61/00 - 71/82 |
| D01F | 6/60 |