

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5772959号
(P5772959)

(45) 発行日 平成27年9月2日(2015.9.2)

(24) 登録日 平成27年7月10日(2015.7.10)

(51) Int.Cl. F I
B O 1 D 69/08 (2006.01) B O 1 D 69/08
B O 1 D 71/34 (2006.01) B O 1 D 71/34
B O 1 D 69/10 (2006.01) B O 1 D 69/10
B O 1 D 69/12 (2006.01) B O 1 D 69/12
B O 1 D 71/48 (2006.01) B O 1 D 71/48

請求項の数 14 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-528149 (P2013-528149)	(73) 特許権者	000006035
(86) (22) 出願日	平成25年5月31日(2013.5.31)		三菱レイヨン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/065204		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02013/180272	(74) 代理人	100064908
(87) 国際公開日	平成25年12月5日(2013.12.5)		弁理士 志賀 正武
審査請求日	平成25年6月20日(2013.6.20)	(74) 代理人	100108578
(31) 優先権主張番号	特願2012-125875 (P2012-125875)		弁理士 高橋 詔男
(32) 優先日	平成24年6月1日(2012.6.1)	(74) 代理人	100094400
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 鈴木 三義
		(72) 発明者	高橋 周作
			愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
			菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
		(72) 発明者	大場 隆人
			愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
			菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中空状多孔質膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数の多孔質膜層を有する中空状多孔質膜であって、
 前記多孔質膜層のうちの少なくとも2層が、質量平均分子量が50万以上の熱可塑性樹脂(a)を用いて形成され、

前記熱可塑性樹脂(a)がポリフッ化ビニリデンであり、

前記中空状多孔質膜は、内圧をかけた際の破裂圧が200kPa以上であり、かつ、MS2ファージを供試菌として用いた場合のウイルス除去性能がLRV4以上であり、かつ、透水性能が $8\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hr}/\text{MPa}$ 以上である中空状多孔質膜。

【請求項2】

マルチフィラメントからなる筒状の支持体を備え、前記複数の多孔質膜層は前記支持体の外周面に積層されている、請求項1に記載の中空状多孔質膜。

【請求項3】

前記マルチフィラメントからなる筒状の支持体が、円筒状に丸編みした編紐支持体である請求項2に記載の中空状多孔質膜。

【請求項4】

前記マルチフィラメントがポリエステルである請求項2に記載の中空状多孔質膜。

【請求項5】

前記マルチフィラメントの織度が50～1000dtxである請求項2に記載の中空状多孔質膜。

10

20

【請求項 6】

前記熱可塑性樹脂（a）を用いて形成される層のうちの少なくとも一層は、分子量の異なる複数種の熱可塑性樹脂の混合物を用いて形成された請求項 1に記載の中空状多孔質膜。

【請求項 7】

熱可塑性樹脂（a）を用いて形成される層のうち、最も外側の層に使用される熱可塑性樹脂（a）の質量平均分子量が、それ以外の各層に使用される熱可塑性樹脂（a）の質量平均分子量よりも大きい請求項 1に記載の中空状多孔質膜。

【請求項 8】

前記支持体が熱処理された支持体である請求項 2に記載の中空状多孔質膜。

10

【請求項 9】

外径が 1.0 ～ 5.0 mm である請求項 1に記載の中空状多孔質膜。

【請求項 10】

前記複数種の熱可塑性樹脂は、いずれも質量平均分子量が 40 万以上である請求項 6に記載の中空状多孔質膜。

【請求項 11】

熱可塑性樹脂（a）を用いて形成される層のうち、最も外側の層に使用される熱可塑性樹脂（a）の質量平均分子量が 60 万以上である請求項 1に記載の中空状多孔質膜。

【請求項 12】

前記複数の多孔質膜層の合計厚みが 50 μm 以上 200 μm 以下である請求項 1に記載の中空状多孔質膜。

20

【請求項 13】

内径が 0.6 mm 以上である請求項 1に記載の中空状多孔質膜。

【請求項 14】

全ての多孔質膜層が、質量平均分子量が 50 万以上の熱可塑性樹脂（a）から形成されている請求項 1に記載の中空状多孔質膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水処理に好適に使用される中空状多孔質膜に関する。

30

本願は、2012 年 06 月 01 日に、日本に出願された特願 2012-125875 号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境問題への関心が高まり、また、水質に関する規制が強化されていることから、分離の完全性、コンパクト性等に優れた濾過膜を用いた水処理が注目を集めている。濾過膜としては、例えば、中空状多孔質膜が用いられ、下排水処理や浄水処理などさまざまな水処理において採用されている。

中空状多孔質膜としては、種々の構成のものが検討されている。例えば、糸を円筒状に丸編みした編紐支持体を中空状多孔質膜用支持体（以下、単に支持体という場合がある。）として用い、その外周面に多孔質膜層を設けた中空状多孔質膜がある。該中空状多孔質膜は、例えば次のように製造される。まず、支持体を 2 重管紡糸ノズルに連続的に通す際に、2 重管紡糸ノズルから製膜原液を吐出し、支持体の外周面に製膜原液を塗布する。その後、製膜原液が塗布された支持体を凝固浴槽に通し、凝固浴槽内の凝固液で製膜原液を凝固させる。これにより、中空状多孔質膜が得られる。

40

【0003】

中空状多孔質膜には、優れた分離特性および透過特性や、高い機械特性が必要とされる。例えば、浄水処理分野においては、規制の強化などを背景に、河川中などに含まれる数十～50 nm ほどの粒径のウイルスを物理的に除去することが求められている。

また、各種水処理において中空状多孔質膜が活性炭と併用された場合や、処理原水中に

50

砂などの無機粒子が含まれる場合には、エアスクラビング処理時などに膜表面と活性炭や無機粒子とが接触し、膜表面が磨耗したり、膜表面に活性炭や無機粒子が突き刺さって膜に欠陥点が生じたりし、膜の濾過性能が低下することがある。よって、中空状多孔質膜には、このような突き刺さりや磨耗に対する耐性を備え、そのために、活性炭との併用時や、処理原水中に無機粒子が含まれる場合であっても、ウイルスの除去性能を維持できることが求められる。ウイルスの除去機構としては、一般に、ウイルスより小さい孔径でろ過を行うシービング（篩い分け）濾過、ウイルスを細孔内で捕捉する、いわゆるデプス濾過等がある。

【0004】

中空状多孔質膜として、例えば特許文献1には、溶融粘度2500Pa・s以上のポリフッ化ビニリデンを含有する三次元網目構造の分離機能層が、球状構造を有するポリフッ化ビニリデン系の支持層に積層された膜が記載されている。特許文献1には、該膜は、高いウイルス除去性能、物理強度を有すると記載されている。

10

また、特許文献2には、質量平均分子量40万以上の熱可塑性樹脂からなる外層と、質量平均分子量40万未満の熱可塑性樹脂からなる軟らかい内層とを有する中空状多孔質膜が開示されている。特許文献2には、この中空状多孔質膜は、内層が軟らかいために、膜同士が接触した際の外表面における押し圧が分散・低下され、擦過を低減させることができると記載されている。

また、特許文献3には、膜表面と膜内部とに緻密層を有する中空状多孔質膜が開示されている。特許文献3には、この中空状多孔質膜は、膜表面の緻密層に傷が発生して、除去対象物質の阻止率が低下したとしても、膜内部の緻密層が除去対象物質を阻止するため、極めて高い安全性を維持できると記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2010-94670号公報

【特許文献2】特開2009-219979号公報

【特許文献3】特開2006-224051号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0006】

しかしながら、特許文献1に開示された膜は、活性炭や無機粒子などの突き刺さりおよび磨耗に対する耐性は充分ではなく、そのため、このような突き刺さりや磨耗に起因したウイルス除去性能の低下が懸念される。

また、特許文献2に開示された膜は、磨耗に対する耐性はたとえ備えていたとしても、突き刺さりに対する耐性は充分とは言えない。

また、特許文献3の実施例1および2に記載された膜は、元々の平均孔径が80nmと大きいうえ、落砂試験によって平均孔径が80nmから100nmへと変化しており、粒径が数十～50nmの小さなウイルスの除去性能を維持できるものではない。

【0007】

40

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、エアスクラビング処理時などにおける活性炭、無機粒子などの膜表面への突き刺さりや、これらの粒子による膜表面の磨耗への耐性を有し、そのため、高いウイルス除去性能を維持できる中空状多孔質膜の提供を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は鋭意検討した結果、活性炭や無機粒子などの突き刺さりや磨耗に対する耐性は、中空状多孔質膜の多孔質膜層を構成している熱可塑性樹脂の分子量、多孔質膜層の数、中空状多孔質膜の破裂圧と相関があることを見出し、本発明を完成させるに至った。

本発明の中空状多孔質膜は、以下の態様を有する。

50

〔１〕複数の多孔質膜層を有する中空状多孔質膜であって、多孔質膜層のうちの少なくとも２層が、質量平均分子量が５０万以上の熱可塑性樹脂（ａ）を用いて形成され、前記中空状多孔質膜は、内圧をかけた際の破裂圧が２００ｋＰａ以上であり、かつ、ＭＳ２ファージを供試菌として用いた場合のウイルス除去性能がＬＲＶ４以上である中空状多孔質膜。

〔２〕前記熱可塑性樹脂（ａ）がポリフッ化ビニリデンである、〔１〕に記載の中空状多孔質膜。

〔３〕マルチフィラメントからなる筒状の支持体を備え、前記複数の多孔質膜層は前記支持体の外周面に積層されている、〔１〕または〔２〕のいずれかに記載の中空状多孔質膜。

10

〔４〕前記マルチフィラメントからなる筒状の支持体が、円筒状に丸編みした編紐支持体である〔３〕に記載の中空状多孔質膜。

〔５〕前記マルチフィラメントがポリエステルである〔３〕または〔４〕のいずれかに記載の中空状多孔質膜。

〔６〕前記マルチフィラメントの繊維度が５０～１０００ｄｔｅｘである〔３〕～〔５〕のいずれかに記載の中空状多孔質膜。

〔７〕前記熱可塑性樹脂（ａ）を用いて形成される層のうちの少なくとも一層は、分子量の異なる複数種の熱可塑性樹脂の混合物を用いて形成された〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の中空状多孔質膜。

〔８〕前記熱可塑性樹脂（ａ）を用いて形成される層のうち、最も外側の層に使用される熱可塑性樹脂（ａ）の質量平均分子量が、それ以外の各層に使用される熱可塑性樹脂（ａ）の質量平均分子量よりも大きい〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の中空状多孔質膜。

20

〔９〕前記支持体が、熱処理された支持体である〔３〕～〔６〕のいずれかに記載の中空状多孔質膜。

〔１０〕外径が１．０～５．０ｍｍである〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の中空状多孔質膜。

〔１１〕前記複数種の熱可塑性樹脂は、いずれも質量平均分子量が４０万以上である〔７〕に記載の中空状多孔質膜。

〔１２〕熱可塑性樹脂（ａ）を用いて形成される層のうち、最も外側の層に使用される熱可塑性樹脂（ａ）の質量平均分子量が６０万以上である〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の中空状多孔質膜。

30

〔１３〕前記複数の多孔質膜層の総膜厚が５０μｍ以上２００μｍ以下である〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載の中空状多孔質膜。

〔１４〕透水性能が $8\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h r}/\text{MPa}$ 以上である〔１〕～〔１３〕のいずれかに記載の中空状多孔質膜。

〔１５〕内径が０．６ｍｍ以上である〔１〕～〔１４〕のいずれかに記載の中空状多孔質膜。

〔１６〕全ての多孔質膜層が、質量平均分子量が５０万以上の熱可塑性樹脂（ａ）から形成されている〔１〕～〔１５〕のいずれかに記載の中空状多孔質膜。

【発明の効果】

40

【０００９】

本発明の中空状多孔質膜は、高いウイルス除去性能を有するとともに、エアスクラビング処理時などにおける活性炭、無機粒子などの膜表面への突き刺さりや、これらの粒子による膜表面の磨耗に対する耐性を有する。そのため、高いウイルス除去性能を維持でき、良好な処理水を安定的に供給することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【図１】支持体製造装置の一例を示す概略構成図である。

【図２】中空状多孔質膜製造装置の一例を示す概略構成図である。

【図３】エアスクラビング試験で用いた活性炭の電子顕微鏡写真である。

50

【図4】エアスクラビング試験後の中空状多孔質膜（比較例3）の電子顕微鏡写真である。

【図5】本発明の中空状多孔質膜の一例を模式的に示す横断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明について詳細に説明する。

<中空状多孔質膜>

本発明の中空状多孔質膜は、複数の多孔質膜層を有する中空状多孔質膜であって、多孔質膜層のうちの少なくとも2層が、質量平均分子量が50万以上の熱可塑性樹脂（a）を用いて形成されている。また、本発明の中空状多孔質膜は、内圧をかけた際の破裂圧が200kPa以上、かつ、MS2ファージを供試菌として用いた場合のウイルス除去性能がLRV4以上とされている。

【0012】

ここで、内圧をかけた際の破裂圧とは、中空状多孔質膜の内側（中空部）に徐々に空気圧をかけていき、膜が破裂した際の空気圧のことを意味する。具体的には、例えば長さ4cmに切断された中空状多孔質膜の一端をポリウレタン樹脂で封じたものをサンプルとして、次の方法で測定する。

まず、サンプルをエタノール（25℃）中に浸漬する。一方、容器を用意する。ついで、サンプルの他端（すなわち、ポリウレタン樹脂で封じていない方の開放端部）と容器とをチューブで繋ぎ、容器内に圧縮空気により徐々に内圧をかけていき、サンプルの中空部に圧力がかかるようにする。そして、サンプルの膜が破裂した時の圧力値を測定する。この測定を3回実施し、測定された3回の圧力値のうちの最小値を中空状多孔質膜の破裂圧とする。

また、MS2ファージを供試菌として用いた場合のウイルス除去性能を測定する方法は、詳しくは後述するが、以下のとおりである。供試菌として *Escherichia coli* phage MS2（粒径約25nm）を用い、大腸菌中で 10^6 pfu/mlオーダーに増殖させ、0.1ml Mリン酸バッファーにてpH7に調製し、これを試験原液とする。そして、後述の非破壊性の除去性能試験を行う。この結果より、除去性能の指標であるLRVを算出する。

LRV4以上とは、すなわち、流した供試菌の99.99%以上を阻止することを表している。米国環境保護庁（USEPA）の「National primary drinking water standards」において、表層水を飲料水に適用させるには、ウイルスを99.99%以上除去する必要があることが明記されていることから、ウイルスの除去性能はLRV4以上であることが望ましく、LRV4.5以上であるとより好ましい。

【0013】

このような中空状多孔質膜は、各種水処理で活性炭と併用されたり、処理原水中に砂などの無機粒子が含まれたりする状況下において、エアスクラビング処理により膜が揺動し、膜と膜との間に活性炭や無機粒子が挟み込まれたような場合でも、活性炭や無機粒子により膜表面が磨耗しにくい。また、これら粒子が膜表面に突き刺さりにくい。そのため、エアスクラビング処理を繰り返し行っても、膜表面が磨耗して塑性変形することによる孔径の増大が生じにくい。また、エアスクラビング処理において、粒子の突き刺さりによる欠陥点が生じにくく、高いウイルス除去性能を維持できる。以降、本明細書において、単に「欠陥点」と記載した場合、エアスクラビング処理などにより生じたものを意味する。

【0014】

具体的には、質量平均分子量50万以上の熱可塑性樹脂（a）を用いて多孔質膜層を形成することによって、多孔質膜層の耐摩耗性を高め、磨耗による膜表面の塑性変形を抑制して、塑性変化による孔径の増大を防止できる。

そして、このような多孔質膜層を2層以上形成することによって、これらの層のうち外側の層が仮に磨耗して孔径が増大するなどし、ウイルス除去性能が低下した場合であって

も、内側の層により、ウイルス除去性能を維持することができる。

また、中空状多孔質膜の破裂圧が200kPa以上であると、中空状多孔質膜の膜表面に活性炭や無機粒子が突き刺さりにくく、欠陥点が生じにくい。

【0015】

ここで多孔質膜層のうちの少なくとも2層が質量平均分子量50万以上の熱可塑性樹脂(a)を用いて形成されていても、内圧をかけた際の破裂圧が200kPa未満の場合は、活性炭や無機粒子が突き刺さることで欠陥点が生じやすい。一方、内圧をかけた際の破裂圧が200kPa以上であっても、質量平均分子量が50万以上の熱可塑性樹脂(a)を用いて形成された多孔質膜層が1層以下の場合は、膜表面の磨耗によるウイルス除去性能の低下を十分に抑制できない。

10

その結果、これらの場合、MS2ファージを供試菌として用いた場合のウイルス除去性能がLRV4以上との要件を満たさなくなる。

【0016】

多孔質膜層の形成に用いられる熱可塑性樹脂(a)の質量平均分子量は、好ましくは60万以上である。質量平均分子量の上限値は、特に制限されないが、質量平均分子量が高すぎると膜の製造時に吐出圧が非常に高くなり、賦形性が悪くなることから、300万が好ましく、さらに好ましくは200万である。

中空状多孔質膜の破裂圧は、好ましくは220kPa以上である。破裂圧の上限値は特に制限されないが、製造面から、現実的には1000kPaである。

【0017】

20

熱可塑性樹脂(a)としては、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド等の1種以上を使用できるが、なかでも、耐熱性や、次亜塩素酸塩などの中空状多孔質膜の洗浄用薬品への耐性に優れる点から、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。

熱可塑性樹脂(a)としては、異なる種類、異なる分子量の樹脂を複数種混合して使用してもよく、その場合には、混合物としての質量平均分子量が50万以上であればよい。ただし、混合物の分子量分布が低分子量側に広がると、該混合物から形成された多孔質膜層において、局部的に欠陥点が生じやすくなるため、混合前の複数種の熱可塑性樹脂は、いずれも質量平均分子量が40万以上であることが好ましい。

質量平均分子量が $(M_w)_1$ である熱可塑性樹脂(1)と、質量平均分子量が $(M_w)_2$ である熱可塑性樹脂(2)とを $w_1:w_2$ の質量比率(ただし、 $w_1 + w_2 = 1$ 。)で混合して、これを熱可塑性樹脂(a)として使用する場合には、混合物としての質量平均分子量 M_w は、「日本レオロジー学会誌, Vol. 28 (2000), No. 3 p 99-103」に記載の下記式(1)により求められる。

30

【0018】

【数1】

$$M_w = w_1(M_w)_1 + w_2(M_w)_2 \cdots (1)$$

【0019】

40

質量平均分子量50万以上の熱可塑性樹脂(a)を用いて形成される多孔質膜層には、熱可塑性樹脂(a)以外の成分として、製膜原液の粘度を調整する目的などで、ポリビニルピロリドンなどの親水性ポリマーを製膜原液に添加してもよい。しかしながら、添加された親水性ポリマーは、中空状多孔質膜の製造工程において除去され、通常、最終的に得られた中空状多孔質膜には、親水性ポリマーは残存しない。

【0020】

質量平均分子量50万以上の熱可塑性樹脂(a)を用いて形成される多孔質膜層の層数は、2層以上であれば特に制限はないが、層数が増加するにつれ製造工程が長く、複雑になる点から、2~4層が好ましい。

また、質量平均分子量50万以上の熱可塑性樹脂(a)を用いて形成される多孔質膜層

50

の層数が2層以上であれば、中空状多孔質膜の破裂圧を200kPa以上に制御しやすいが、熱可塑性樹脂(a)を用いて形成される層のうち、最も外側の層に使用される熱可塑性樹脂(a)の質量平均分子量が、それ以外の各層に使用される熱可塑性樹脂(a)の質量平均分子量よりも大きいと、中空状多孔質膜の破裂圧を200kPa以上により制御しやすい。また、その場合、最も外側の層に使用される熱可塑性樹脂(a)の質量平均分子量をより好ましくは60万以上とし、さらに好ましくは70万以上とすると、中空状多孔質膜の破裂圧を200kPa以上により一層制御しやすい。

【0021】

中空状多孔質膜の破裂圧は、上述のように、多孔質膜層を形成する熱可塑性樹脂の質量平均分子量の影響を受けるが、それ以外に、中空状多孔質膜を製造する際の製膜原液中の樹脂濃度(固形分濃度)；均質構造、不均質構造といった膜構造；膜の厚み(膜厚)；などにも依存し、これらを調整することによっても制御できる。これらのなかでも、破裂圧は、多孔質膜層を形成する熱可塑性樹脂の質量平均分子量の影響を大きく受ける傾向にある。

10

また、中空状多孔質膜は、マルチフィラメントを円筒状などの筒状に丸編みした編組支持体などの支持体(中空状多孔質膜用支持体)を具備するものでもよく、このような支持体を具備することにより、破裂圧を200kPa以上にしやすくなる傾向にある。

本発明の好ましい形態としては、支持体を備え、該支持体の外周面に積層された全ての多孔質膜層が、質量平均分子量が50万以上の熱可塑性樹脂(a)から形成されている中空状多孔質膜が挙げられる。

20

【0022】

支持体の製造に用いられるマルチフィラメントの素材としては、合成繊維、半合成繊維、再生繊維、天然繊維等が挙げられる。マルチフィラメントは、複数種類の繊維を組み合わせたものであってもよい。

合成繊維としては、ナイロン6、ナイロン66、芳香族ポリアミド等のポリアミド系繊維；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ乳酸、ポリグリコール酸等のポリエステル系繊維；ポリアクリロニトリル等のアクリル系繊維；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系繊維；ポリビニルアルコール系繊維；ポリ塩化ビニリデン系繊維；ポリ塩化ビニル系繊維；ポリウレタン系繊維；フェノール樹脂系繊維；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系繊維；ポリアルキレンパラオキシベンゾエート系繊維等が挙げられる。

30

半合成繊維としては、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、キチン、キトサン等を原料としたセルロース誘導体系繊維：プロミックスと称される蛋白質系繊維等が挙げられる。再生繊維としては、ビスコース法、銅-アンモニア法、有機溶剤法等により得られるセルロース系再生繊維(レーヨン、キュプラ、ポリノジック等。)が挙げられる。天然繊維としては、亜麻、黄麻等が挙げられる。

【0023】

これらの素材のうち、中空状多孔質膜は次亜塩素酸塩などで薬品洗浄されることが多いことから、耐薬品性に優れるポリエステル系繊維、アクリル系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリアミド系繊維又はポリオレフィン系繊維が好ましく、特にポリエステル系繊維がより好ましい。

40

マルチフィラメントの繊維度は、中空状多孔質膜の破断強度や、外径制御のしやすさから、50~1000dtexが好ましく、100~400dtexがより好ましい。

【0024】

中空状多孔質膜を構成する全ての多孔質膜層の合計厚み、すなわち多孔質膜層の総膜厚(支持体の厚みを含まない。)は、膜表面の磨耗や粒子の膜表面への突き刺さりに対する耐性の観点、透水性能の観点、中空状多孔質膜の破裂圧の観点などから、50μm以上200μm以下が好ましく、60μm以上150μm以下がより好ましい。多孔質膜層の総膜厚が50μm未満では、濾過抵抗が低減するため透水性能は向上するが、膜表面の磨耗や粒子の膜表面への突き刺さりに対する耐性が低下する傾向にあり、また、細孔内におけ

50

るウイルスの捕捉能（デプス濾過能）や製膜安定性も低下しやすくなる。一方、多孔質膜層の総膜厚が $200\mu\text{m}$ を超えると、膜表面の磨耗や粒子の膜表面への突き刺さりに対する耐性は充分となるが、濾過抵抗が上昇して透水性能が低下する、原料コストが増えるといった問題が生じる。

【0025】

各多孔質膜層それぞれの厚みは、多孔質膜層の総膜厚や、多孔質膜層の総数にもよるが、 $20\sim100\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

また、中空状多孔質膜の外径は、潰れに対する中空形状維持の観点から $1.0\sim5.0\text{mm}$ 程度が好ましく、より好ましくは $1.2\text{mm}\sim3.0\text{mm}$ 程度である。また、中空状多孔質膜の内径は、管内抵抗による透水性能を抑制する観点から 0.6mm 以上が好ましく、 0.7mm 以上がより好ましい。

【0026】

ここで、図5に、支持体の外周面に、複数の多孔質膜層が積層した本発明の中空状多孔質膜の一例を示す。図5において、符号10は支持体を示し、符号2は複数の多孔質膜層からなる層を示す。図5を参照して、多孔質膜層の総膜厚 t 、中空状多孔質膜の内径および外径について説明する。

図5において、符号 D で示す長さが、中空状多孔質膜の外径 D で、符号 r で示す長さが、中空状多孔質膜の内径 r である。内径 r は、支持体10の内周面の凹凸の凸部分どうしを、中空状多孔質膜の軸線（中心線）と直交するように結んだ線の長さをいう。

図5において、符号 t で示す長さが、多孔質膜層の総膜厚である。総膜厚 t は、多孔質膜層からなる層2と支持体10の外周面の凹凸の凸部分との境界から、中空状多孔質膜の最外表面までの径方向の長さである。

【0027】

多孔質膜層の総膜厚 t 、中空状多孔質膜の外径 D および内径 r は、以下の方法で測定できる。

まず、中空状多孔質膜を数本束ねて、その外側全体をポリウレタン樹脂で覆うとともに、各中空状多孔質膜の中空部にもポリウレタン樹脂を充填し、硬化させる。ついで、硬化した束を中空状多孔質膜の径方向に沿って、その長手方向の長さが約 0.5mm となるようにスライスし、厚み約 0.5mm の薄片状のサンプルを得る。ついで、このサンプルの断面の光学像を投影機を用いて例えば100倍の倍率でスクリーンに投影する。投影された像において、中空状多孔質膜の外径 D および内径 r 、多孔質膜層の総膜厚 t を測定する。

このようにサンプルを切り出して測定する操作を3回繰り返し、3回の数値の平均値をもって、中空状多孔質膜の外径 D および内径 r 、多孔質膜層の総膜厚 t とする。

【0028】

中空状多孔質膜の透水性能は $8\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}/\text{MPa}$ 以上であることが好ましく、 $10\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}/\text{MPa}$ 以上であることがより好ましい。中空状多孔質膜の透水性能が $8\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}/\text{MPa}$ 以上であると、中空状多孔質膜が摩耗して膜構造が塑性変形し、そのために透水性能の低下が起きたとしても、膜ろ過運転に影響が及ばない。

【0029】

<中空状多孔質膜の製造方法>

本発明の中空状多孔質膜は、各多孔質膜層を形成するための製膜原液をそれぞれ調製し、ついで、各製膜原液を多重管紡糸ノズルの各吐出口から凝固液が入った凝固浴槽中に吐出し、凝固させる方法など、公知の方法を採用して製造できる。

【0030】

製膜原液は、多孔質膜層の材料である樹脂と溶剤とを含む液である。すなわち、熱可塑性樹脂（a）を用いて形成される多孔質膜層の製膜原液は、熱可塑性樹脂（a）と溶剤とを少なくとも含む。

溶剤としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられ、形成される多孔質膜層の

10

20

30

40

50

透水性が高い点から、N，N－ジメチルアセトアミドもしくはN－メチル－2－ピロリドンが好ましい。製膜原液には、製膜原液の粘度を調整する目的などで、ポリビニルピロリドンなどの親水性ポリマーを添加してもよい。

製膜原液中の樹脂濃度は、好適な多孔質膜構造を形成でき、また、中空状多孔質膜の破裂圧を200kPa以上に制御しやすい観点から、5～30質量%が好ましく、10～20質量%がより好ましい。

【0031】

凝固液としては、製膜原液の溶剤と同じ溶剤を含む水溶液が好ましい。製膜原液の溶剤が例えばN，N－ジメチルアセトアミドの場合、溶剤の濃度は、凝固液（100質量%）中、1～50質量%が好ましく、凝固液の温度は、50～90℃が好ましい。また、溶剤がN－メチル－2－ピロリドンである場合、溶剤の濃度は、凝固液（100質量%）中、1～50質量%が好ましく、凝固液の温度は、10～90℃が好ましい。

10

【0032】

中空状多孔質膜が、マルチフィラメントを筒状に丸編みした編紐支持体を具備し、複数の多孔質膜層が編紐支持体の外周面に積層された形態である場合には、次に説明する方法で製造できる。

【0033】

まず、マルチフィラメントを筒状に丸編みした編紐支持体を製造する。編紐支持体は、下記の（a）および（b）の工程を有する製造方法により製造できる。

（a）マルチフィラメントを筒状に丸編みする工程。

20

（b）丸編みした筒状のマルチフィラメントを熱処理し、収縮させる工程。

【0034】

なお、丸編みとは、丸編機を用いて筒状のよこメリヤス生地を編成することであり、マルチフィラメントを円筒状に丸編みした編紐とは、マルチフィラメントを湾曲させて螺旋状に伸びる連続したループを形成し、これらループを前後左右に互いに関係させたものである。

【0035】

編紐支持体は、例えば図1に示す支持体製造装置を用いて製造できる。

図1の支持体製造装置20は、複数のボビン22と、ボビン22から引き出されたマルチフィラメント16を丸編する丸編機24と、丸編機24によって編成された編紐支持体12を一定の張力で引っ張る紐供給装置26と、編紐支持体12を熱処理する金型28と、熱処理された編紐支持体12を引き取る引取り装置30と、編紐支持体12を支持体10としてボビンに巻き取る巻取り機32とを具備している。

30

【0036】

工程（a）：

工程（a）では、マルチフィラメント16を丸編して編紐支持体12を編成する。製編速度は、編紐支持体12の形状により若干変わるが、シリンダの回転数によってほぼ決まる。シリンダ回転数は、1～4000rpmに設定可能であり、安定して編成できる点から、100～3000rpmが好ましい。

こうして編成された編紐支持体12は、その構造上、伸縮性を有している。よって、次の工程（b）では、編紐支持体12に金型28を用いて熱処理を施すことによって、編紐支持体12を収縮させ、伸縮性（外径変化）を抑制することが好ましい。また、熱処理によって、編紐支持体12は潰れにくくなる。

40

【0037】

工程（b）：

工程（b）では、丸編機24によって丸編された編紐支持体12を金型28によって熱処理する。金型28は、長手方向両端に貫通孔が形成された金属製のブロック、プレート等からなる本体と、加熱手段とを有して構成される。加熱手段としては、バンドヒーター、アルミ鑄込みヒーター等が挙げられる。

【0038】

50

金型 28 での処理温度は、マルチフィラメント 16 の素材にもよるが、素材の融点（またはガラス転移温度）を T_m とした場合に $(T_m - 80^\circ\text{C})$ 以上 T_m 以下で熱処理することが好ましい。例えば、マルチフィラメント 16 の材料がポリエステル系繊維の場合、処理温度は通常 $180 \sim 250^\circ\text{C}$ が好ましく、 $190 \sim 230^\circ\text{C}$ がより好ましい。

【0039】

なお、図示例では、ボビン 22 は 3 つであるが、ボビンは 1 つであってもよく、4 つ以上であってもよい。また、マルチフィラメント 16 は、複数のボビン 22 から供給して合糸してもよい。合糸することにより、所望の織度およびフィラメント数のマルチフィラメントを供給できる。また、同じ種類のマルチフィラメント 16 でも、熱収縮性等の性状の異なるマルチフィラメント 16 を合糸したり、種類の異なるマルチフィラメント 16 を合糸したりすることにより、編紐支持体 12 の性状を変えてもよい。なお、張力管理を適切に行うためにも、マルチフィラメント 16 を合糸する際はマルチフィラメント 1 本ごとに張力調節装置 23 を設ける必要がある。

10

また、マルチフィラメント 16 の熱収縮率が小さい場合、紐供給装置 26 を設置しなくてもよい。この場合、編紐支持体 12 の熱収縮により丸編機 24 と金型 28 との間にダンサーロール等を配置して張力を一定に保つとよい。

【0040】

次に、上述のようにして製造された支持体の外周面に、以下のようにして多孔質膜層を形成する。質量平均分子量が 50 万以上の熱可塑性樹脂 (a) を用いて形成される多孔質膜層を 2 層形成する場合には、例えば下記 (i) ~ (vii) の工程を有する方法で製造できる。

20

(i) 支持体の外周面に、質量平均分子量が 50 万以上の熱可塑性樹脂 (a) が溶解した第 1 の製膜原液を塗布する工程。

(ii) 支持体に塗布された第 1 の製膜原液を凝固させて、第 1 の多孔質膜層を形成し、中空状多孔質膜前駆体を得る工程。

(iii) 中空状多孔質膜前駆体の外周面に、質量平均分子量が 50 万以上の熱可塑性樹脂 (a) が溶解した第 2 の製膜原液を塗布する工程。

(iv) 中空状多孔質膜前駆体に塗布された第 2 の製膜原液を凝固させて、第 2 の多孔質膜層を形成し、中空状多孔質膜を得る工程。

(v) 中空状多孔質膜を洗浄する工程。

30

(vi) 中空状多孔質膜を乾燥する工程。

(vii) 中空状多孔質膜を巻き取る工程。

【0041】

図 2 は、(i) ~ (ii) 工程に用いられる中空状多孔質膜製造装置の一例を示す概略構成図である。中空状多孔質膜製造装置 40 は、巻き出し装置（図示略）から連続的に供給された支持体 10 に、連続的に製膜原液を塗布する 2 重管紡糸ノズル 42 と、2 重管紡糸ノズル 42 に製膜原液を供給する原液供給装置 44 と、支持体 10 に塗布された製膜原液を凝固させる凝固液が入った凝固浴槽 46 と、製膜原液が塗布された支持体 10 を凝固浴槽 46 に連続的に導入するガイドロール 48 とを具備する。

40

【0042】

工程 (i) :

2 重管紡糸ノズル 42 の中央には、支持体 10 が通過する管路が形成されている。管路の途中には、管路の円周方向にスリット状の製膜原液吐出口が形成され、製膜原液を吐出する構造となっている。支持体 10 が管路を通過する際、原液供給装置 44 から第 1 の製膜原液が一定量で供給され、支持体 10 の外周面に第 1 の製膜原液が塗布されて所定の膜厚の塗膜が形成される。

【0043】

2 重管紡糸ノズル 42 の管路の内径は、支持体 10 の外径より若干大きく、2 重管紡糸ノズル 42 の管路の内周面と支持体 10 とは一定の間隙を有する。該間隙は、塗膜の厚さ、製膜原液の粘度、支持体 10 の走行速度等によって決まる。

50

【0044】

(ii) 工程：

凝固浴槽46内の凝固液と第1の製膜原液の塗膜とを接触させ、第1の製膜原液を凝固させて、第1の多孔質膜層を形成し、中空状多孔質膜前駆体18を得る。

なお、(ii) 工程と (iii) 工程との間でも、後述の (v) ~ (vii) 工程を行ってもよい。

【0045】

(iii) ~ (iv) 工程：

(i) ~ (ii) 工程で用いた装置と同様の装置を用い、(i) ~ (ii) 工程と同様な条件にて、中空状多孔質膜前駆体18の外周面に第2の製膜原液を塗布し、第2の多孔質膜層を形成し、中空状多孔質膜を得る。

10

【0046】

(v) 工程：

例えば、中空状多孔質膜を60~100℃の熱水中で洗浄して溶剤を除去し、ついで、次亜塩素酸等の薬液で洗浄し、ついで、60~100℃の熱水中で洗浄して薬液を除去する。

【0047】

(vi) ~ (vii) 工程：

中空状多孔質膜を、60℃以上110℃未満で、1分以上24時間未満乾燥した後、ボビン、カセ等に巻き取る。

20

このようにして製造された中空状多孔質膜は、糸継ぎ部または繊維破断部の単繊維端に起因する膜の欠陥点のない中空状多孔質膜となる。

【0048】

なお、上述の説明においては、2重管紡糸ノズル42を用いて1層目の多孔質膜層と2層目の多孔質膜層を順次形成する方法を例示したが、2重管紡糸ノズル42の代わりに3重管紡糸ノズルを用いて、異なる2種の製膜原液を同時に吐出させ、これを凝固浴槽に導くことによって、1層目の多孔質膜層と2層目の多孔質膜層とを同時に形成してもよい。

【0049】

また、上述の説明においては、支持体10を具備し、該支持体10の外周面上に多孔質膜層が形成される中空状多孔質膜を例示してその製造方法を説明した。しかしながら、本発明の中空状多孔質膜は、多孔質膜層のうちの少なくとも2層が、質量平均分子量が50万以上の熱可塑性樹脂を用いて形成され、かつ、内圧をかけた際の破裂圧が200kPa以上であり、さらに、MS2ファージを供試菌として用いた場合のウイルス除去性能がLRV4以上である限り、支持体を具備していなくてもよい。支持体を具備しない中空状多孔質膜を製造する場合には、例えば、(i) 工程において、2重管紡糸ノズルの中央における支持体が通過するための管路に、支持体ではなく内部凝固液を供給して製膜する方法などが挙げられる。この場合の内部凝固液としては製膜原液の溶剤と同じ溶剤を含む水溶液が好ましい。

30

【0050】

また、上述の説明においては、多孔質膜層を2層有する中空状多孔質膜を例示して、その製造方法について説明したが、3層以上の多孔質膜層を有する中空状多孔質膜を製造する場合には、(iii) ~ (iv) 工程を層数に応じて増加させる方法などを採用すればよい。

40

また、上述の説明においては、多孔質膜層の形成方法として、いわゆる非溶媒誘起相分離法を例示して説明したが、例えば、公知の熱誘起層分離法を採用してもよい。

【0051】

以上説明したように、複数の多孔質膜層のうちの少なくとも2層が、質量平均分子量が50万以上の熱可塑性樹脂(a)を用いて形成され、かつ、内圧をかけた際の破裂圧が200kPa以上である中空状多孔質膜は、エアスクラビング処理時などにおける活性炭、無機粒子などの膜表面への突き刺さりや、これらの粒子による膜表面の磨耗に対する耐性

50

を有し、そのため、高いウイルス除去性能を維持できる。

【実施例】

【0052】

以下の各例において、各種物性値、性能は以下の方法より測定、評価した。

(中空状多孔質膜の外径、内径および多孔質膜層の膜厚)

支持体を有する中空状多孔質膜について、中空状多孔質膜の外径D、多孔質膜層の総膜厚tおよび中空状多孔質膜の内径rを、以下の方法で測定した。

支持体を有する中空状多孔質膜のサンプルを約10cmに切断した。切断後のサンプルを数本束ねた後、サンプル全体をポリウレタン樹脂で被覆した。ポリウレタン樹脂は支持体の中空部にも入るようにした。ポリウレタン樹脂が硬化した後、カミソリ刃を用いて厚さ(中空系膜の長手方向の長さに相当)約0.5mmの薄片を切り出した。次に、切り出した薄片断面の光学象を、投影機(ニコン社製、PROFILE PROJECTOR V-12)を用いて、倍率100倍(対物レンズ)にてスクリーンに投影し、投影された像からサンプルの中空状多孔質膜の外径D、多孔質膜層の総膜厚tおよび中空状多孔質膜の内径rを読み取った。この測定を3回行い、測定された数値の平均値を中空状多孔質膜の外径D、多孔質膜層の総膜厚tおよび中空状多孔質膜の内径rとした。

【0053】

(透水性能)

中空状多孔質膜を長さ4cmに切断し、切断された中空状多孔質膜の一端をポリウレタン樹脂で封じたものをサンプルとした。該サンプルをエタノールに浸漬し、中空状多孔質膜内を5分間以上減圧する操作を行った後、該サンプルを純水に浸して、細孔部内を純水で置換した。

ついで、純水(25℃)を入れた容器を準備し、サンプルの他端(すなわち、ポリウレタン樹脂で封じていない方の開放端部)と容器とをチューブで繋ぎ、容器内に100kPaの空気圧をかけることにより、サンプルの孔から純水を流出させた。このようにして孔から出た純水の量を1分間測定した。これを3回測定して平均値を求めた。この数値をサンプルの表面積で割り、1MPaの圧力に換算した値を中空状多孔質膜の透水性能とした。

【0054】

(破裂圧)

中空状多孔質膜を長さ4cmに切断し、切断された中空状多孔質膜の一端をポリウレタン樹脂で封じたものをサンプルとした。該サンプルをエタノール(25℃)に浸漬し、サンプルの他端と、用意された容器とをチューブで繋ぎ、容器内に圧縮空気により徐々に内圧をかけていき、サンプルが破裂した時の圧力値を測定した。この測定を3回実施し、測定された3回の圧力値のうちの最小値を中空状多孔質膜の破裂圧とした。

【0055】

(エアスクラビング試験)

長さ35cmに切断された中空状多孔質膜を表面積が280cm²となる本数だけ束ね、ポリウレタン樹脂で一端を封止したものをサンプル(a)とした。

純水(25℃)を入れた容器にサンプル(a)を浸漬し、サンプル(a)の封止していない端部にチューブを繋ぎ、チューブを通じてサンプル(a)に100kPaの空気により内圧をかけた。このとき、サンプル(a)からの気泡の発生は認められなかった。これにより、エアスクラビング試験前のサンプル(a)には欠陥点がないことを確認した。

一方、このサンプル(a)が充分に入る容量の容器に純水を満たし、該純水中に図3に示す木質系の活性炭(pica hydro MP23 Pica USA, Inc)を濃度6000ppmとなるように添加して、活性炭分散溶液を調製した。サンプル(a)をエタノールに浸漬し、中空状多孔質膜内を5分間以上減圧する操作を行った後、該サンプル(a)を純水に浸して、細孔部内を純水で置換した。その後、サンプル(a)を活性炭分散溶液中に浸漬させた。活性炭分散溶液が入った容器の下部より、35Nm³/m²/hrの空気を連続的に35日間供給し、エアスクラビング試験を行った。

なお、上述の木質系の活性炭は、鋭利な形状を有し、膜に突き刺さりやすい。よって、この木質系の活性炭を用いたエアスクラビング試験により、活性炭の突き刺さりが生じない膜は、他の種類の活性炭や、砂、カオリンなどの無機粒子の突き刺さりも起こらないものと考えることができる。

【0056】

(エアスクラビング試験後の欠陥点の有無)

エアスクラビング試験前の確認と同様に、純水(25℃)を入れた容器を用意した。該容器に、上記のエアスクラビング試験を行った後のサンプル(α)を浸漬し、サンプル(α)の封止していない端部にチューブを繋ぎ、チューブを通じてサンプル(α)に100kPaの空気により内圧をかけた。このとき、サンプル(α)から発生する気泡の有無を目視で確認し、それによりエアスクラビング試験後のサンプル(α)の欠陥点の有無を調べた。

【0057】

(ウイルス除去性能)

供試菌として *Escherichia coli* phage MS2 (粒径約25nm)を用い、大腸菌中で 10^6 pfu/mlオーダーに増殖させ、0.1ml Mリン酸バッファーにてpH7に調製し、これを試験原液とした。そして、次の非破壊性試験により、中空状多孔質膜のウイルス除去性能を評価した。

(1) エアスクラビング試験後のウイルス除去性能

エアスクラビング試験に用いた上述のサンプル(α)の両端部を切り落とし、束ねられていた中空状多孔質膜を一旦ばらばらにした。その後、それらのうちの15本を再度束ねてU字に曲げた。一方、一端が開口した筒状ケースを用意した。そして、U字状に曲げられた中空状多孔質膜の両端の開口が維持されるように、ポリウレタン樹脂を用いて、中空状多孔質膜を筒状ケース内に固定した。そして、筒状ケースの壁面に設けられた穴から、筒状ケース内に、1000mlのファージ溶液を20kPaの圧力をかけて送液し、out-inにより、ファージ溶液を中空状多孔質膜に濾過させた。そして、中空状多孔質膜の開口した端部から濾過液を取り出し、その終流20mlをサンプリングした。試験原液、サンプリングされた濾過液のMS2をそれぞれ定量し、以下の式(2)より、エアスクラビング試験後のMS2ファージの除去性能を算出した。

なお、欠陥点が生じた場合、ウイルス除去性能は顕著に低下することがわかっているため、エアスクラビング試験後のウイルス除去性能評価は、エアスクラビング試験後に欠陥点が認められなかったサンプルに対してのみ実施した。

(2) エアスクラビング試験前のウイルス除去性能

エアスクラビング試験を行っていない中空状多孔質膜を用いた以外は、上述の方法と同様にして、エアスクラビング試験前のMS2ファージの除去性能も算出した。

【0058】

【数2】

$$\text{除去性能(LRV)} = -\log_{10} \left(1 - \frac{\text{試験原液中のMS2-ろ過液中のMS2}}{\text{試験原液中のMS2}} \right)$$

・・・(2)

【0059】

[実施例1]

次のようにして、マルチフィラメントを円筒状に丸編みした編紐支持体の外周面に、質量平均分子量が50万以上のポリフッ化ビニリデンからなる多孔質膜層が2層形成され、破裂圧が200kPa以上で、MS2ファージを供試菌として用いた場合のウイルス除去性能がLRV4以上である中空状多孔質膜を製造した。

なお、編紐支持体としては、図1の支持体製造装置を用いて、織度167 d t e xのポリエステル製のマルチフィラメントを円筒状に丸編みしたものを使用した。

【0060】

(第1の製膜原液の調製)

ポリフッ化ビニリデン(質量平均分子量： 6.8×10^5)の12.9質量%と、ポリビニルピロリドン(質量平均分子量： 4.0×10^4)の11.9質量%と、溶媒であるN-メチル-2-ピロリドンの75.2質量%を常温にて攪拌混合して、第1の製膜原液を得た。

(第2の製膜原液の調製)

ポリフッ化ビニリデン(質量平均分子量： 1.1×10^6)の18.3質量%と、ポリビニルピロリドン(質量平均分子量： 4.0×10^4)の8.3質量%と、溶媒であるN-メチルピロリドンの73.4質量%を常温にて攪拌混合して、第2の製膜原液を得た。

(中空状多孔質膜の製造)

【0061】

図2に示す製造装置を用いて中空状多孔質膜を製造した。

2重管紡糸ノズルの中央の管路に編紐支持体を通過させるとともに、その外側から第1の製膜原液を送液し、編紐支持体の外周面に第1の製膜原液を塗布した後、溶剤濃度が40質量%で温度が25℃のN-メチル-2-ピロリドン水溶液(凝固液)で満たされている第1の凝固浴槽へ導き、凝固させて第1の多孔質膜層を形成した。

次いで、第2の製膜原液を、第1の製膜原液の場合と同様にして、第1の多孔質膜層上に塗布し、溶剤濃度が30質量%で温度が61℃のN-メチル-2-ピロリドン水溶液(凝固液)で満たされている第2の凝固浴槽へ導き、凝固することで第2の多孔質膜層を形成した。

これを濃度13質量%で常温の次亜塩素酸ナトリウム溶液に浸漬した後、100℃の水蒸気雰囲気中に滞在させ、さらに90℃の温水中に浸漬するという一連の工程を3回繰り返し、膜中に残存するポリビニルピロリドンを洗浄、除去した。

洗浄の後に、105℃に熱した乾燥炉にて膜中に残存する水分を蒸発させて乾燥し、中空状多孔質膜を得た。

【0062】

得られた中空状多孔質膜は、表1のとおり、外径：1.56mm、内径：0.88mm、ポリフッ化ビニリデンからなる多孔質膜層の総膜厚：77μm、破裂圧：343kPa、純水の透水性能： $11.0 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{hr} / \text{MPa}$ であった。エアスクラビング試験後の欠陥点はなかった。ウイルス除去性能(LRV)は、エアスクラビング試験前は6.2で、試験後は5.4であり、ウイルス除去性能の大きな低下はなかった。

【0063】

[実施例2]

次のようにして、マルチフィラメントを円筒状に丸編みした編紐支持体の外周面に、質量平均分子量が50万以上のポリフッ化ビニリデンからなる多孔質膜層が2層形成され、破裂圧が200kPa以上で、MS2ファージを供試菌として用いた場合のウイルス除去性能がLRV4以上である中空状多孔質膜を製造した。

(第1の製膜原液の調製)

ポリフッ化ビニリデン(質量平均分子量： 6.8×10^5)の12.9質量%と、ポリビニルピロリドン(質量平均分子量： 4×10^4)の11.9質量%と、溶媒であるN-メチル-2-ピロリドンの75.2質量%を常温にて攪拌混合して、第1の製膜原液を得た。

(第2の製膜原液の調製)

ポリフッ化ビニリデン(質量平均分子量： 1.1×10^6)の15.2質量%と、ポリビニルピロリドン(質量平均分子量： 4×10^4)の8.6質量%と、溶媒であるN-メチル-2-ピロリドンの76.2質量%を常温にて攪拌混合して、第2の製膜原液を得た。

。

10

20

30

40

50

【0064】

(中空状多孔質膜の製造)

上述の第1の製膜原液、第2の製膜原液を用い、第1の凝固浴槽のN-メチル-2-ピロリドン水溶液(凝固液)の濃度を30質量%とし、温度を25℃とした以外は、実施例1と同様にして、中空状多孔質膜を製造した。

【0065】

得られた中空状多孔質膜は、表1のとおり、外径：1.59mm、内径：0.91mm、ポリフッ化ビニリデンからなる多孔質膜層の総膜厚：86μm、破裂圧：304kPa、純水の透水性能：13.5m³/m²/hr/MPaであった。エアスクラビング試験後の欠陥点はなかった。ウイルス除去性能(LRV)はエアスクラビング試験前は6.8、試験後は5.9であり、ウイルス除去性能の大きな低下はなかった。

10

【0066】

[実施例3]

次のようにして、マルチフィラメントを円筒状に丸編みした編組支持体の外周面に、質量平均分子量が50万以上のポリフッ化ビニリデンからなる多孔質膜層が2層形成され、破裂圧200kPa以上で、MS2ファージを供試菌として用いた場合のウイルス除去性能がLRV4以上である中空状多孔質膜を製造した。

(第1の製膜原液の調製)

ポリフッ化ビニリデン(質量平均分子量：6.8×10⁵)の11.1質量%と、ポリビニルピロリドン(質量平均分子量：4×10⁴)の12.1質量%と、溶媒であるN-メチル-2-ピロリドンの76.8質量%を常温にて攪拌混合して、第1の製膜原液を得た。

20

(第2の製膜原液の調製)

ポリフッ化ビニリデン(質量平均分子量：1.1×10⁶)の4.3質量%と、ポリフッ化ビニリデン(質量平均分子量：6.8×10⁵)の10.2質量%と、ポリビニルピロリドン(質量平均分子量：4.0×10⁴)の12.0質量%と、溶媒であるN-メチルピロリドンの73.5質量%を常温にて攪拌混合して、第2の製膜原液を得た。

なお、第2の製膜原液には、上述のように質量平均分子量が異なる2種のポリフッ化ビニリデンを用いた。この2種の混合物の質量平均分子量は、式(1)から、8.1×10⁵と算出された。

30

【0067】

(中空状多孔質膜の製造)

上述の第1の製膜原液、第2の製膜原液を用い、実施例2と同様にして、中空状多孔質膜を製造した。

【0068】

得られた中空状多孔質膜は、表1のとおり、外径：1.60mm、内径：0.91mm、ポリフッ化ビニリデンからなる多孔質膜層の総膜厚：83μm、破裂圧：230kPa、純水の透水性能：18.6m³/m²/hr/MPaであった。エアスクラビング試験後の欠陥点はなかった。ウイルス除去性能(LRV)はエアスクラビング試験前は4.7、試験後は4.2であり、ウイルス除去性能の大きな低下はなかった。

40

【0069】

[比較例1]

次のようにして、マルチフィラメントを円筒状に丸編みした編組支持体の外周面に、質量平均分子量が50万以上のポリフッ化ビニリデンからなる多孔質膜層が1層形成され、破裂圧200kPa以上の中空状多孔質膜を製造した。

(第1の製膜原液の調製)

ポリフッ化ビニリデン(質量平均分子量：1.1×10⁶)の18.3質量%と、ポリビニルピロリドン(質量平均分子量：4.0×10⁴)の8.3質量%と、溶媒であるN-メチルピロリドンの73.4質量%を常温にて攪拌混合して、第1の製膜原液を得た。

【0070】

50

(中空状多孔質膜の製造)

図2に示す製造装置を用いて中空状多孔質膜を製造した。

2重管紡糸ノズルの中央の管路に編紐支持体を通過させるとともに、その外側から第1の製膜原液を送液し、編紐支持体の外周面に第1の製膜原液を塗布した後、溶剤濃度が30質量%で温度が60℃のN-メチル-2-ピロリドン水溶液(凝固液)で満たされている第1の凝固浴槽へ導き、凝固させて膜を形成した。

これを濃度13質量%で常温の次亜塩素酸ナトリウム溶液に浸漬した後、100℃の水蒸気雰囲気中に滞在させ、さらに90℃の温水中に浸漬するという一連の工程を3回繰り返し、膜中に残存するポリビニルピロリドンを洗浄、除去した。

洗浄の後に、105℃に熱した乾燥炉にて膜中に残存する水分を蒸発させて乾燥し、中空状多孔質膜を得た。

【0071】

得られた中空状多孔質膜は、表1のとおり、外径：1.50mm、内径：0.88mm、ポリフッ化ビニリデンからなる多孔質膜層の総膜厚(一層の膜厚)は50μm、破裂圧は282kPa、純水の透水性能は $19.7\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hr}/\text{MPa}$ であった。エアスクラビング試験後の欠陥点はなかったが、ウイルス除去性能(LRV)は、エアスクラビング試験前では2.3となり、試験前の4.8から大きく低下した。

【0072】

[比較例2]

次のようにして、マルチフィラメントを円筒状に丸編みした編紐支持体の外周面に、質量平均分子量が50万以上のポリフッ化ビニリデンからなる多孔質膜層が2層形成され、破裂圧200kPa未満の中空状多孔質膜を製造した。

(第1の製膜原液の調製)

ポリフッ化ビニリデン(質量平均分子量： 6.8×10^5)の15.0質量%と、ポリビニルピロリドン(質量平均分子量： 4.0×10^4)の17.7質量%と、溶媒であるN-メチル-2-ピロリドンの67.3質量%を常温にて攪拌混合して、第1の製膜原液を得た。

(第2の製膜原液の調製)

ポリフッ化ビニリデン(質量平均分子量： 6.8×10^5)の15.0質量%と、ポリビニルピロリドン(質量平均分子量： 4.0×10^4)の17.7質量%と、溶媒であるN-メチル-2-ピロリドンの67.3質量%を常温にて攪拌混合して、第2の製膜原液を得た。

【0073】

(中空状多孔質膜の製造)

上述の第1の製膜原液、第2の製膜原液を用い、実施例1と同様にして、中空状多孔質膜を製造した。ただし、第1の凝固浴槽には、溶剤濃度が30質量%で温度が55℃のN-メチル-2-ピロリドン水溶液(凝固液)を用い、第2の凝固槽には、濃度30質量%で温度が59℃のN-メチル-2-ピロリドン水溶液(凝固液)を用いた。

【0074】

得られた中空状多孔質膜は、表1のとおり、外径：1.66mm、内径：0.91mm、ポリフッ化ビニリデンからなる多孔質膜層の総膜厚：93μm、破裂圧：159kPa、純水の透水性能： $7.1\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hr}/\text{MPa}$ であった。ウイルス除去性能(LRV)はエアスクラビング試験前は2.0であった。また、エアスクラビング試験において欠陥点が発生した。

破裂圧は前述のように、中空状多孔質膜の製造条件も影響するため、熱可塑性樹脂(a)からなる層を2層有していても破裂圧が200kPa未満の中空状多孔質膜は製造できる。この場合、熱可塑性樹脂(a)からなる層を2層有していても破裂圧が200kPa未満であることで欠陥点が生じやすい状態にあるため、エアスクラビング試験において欠陥点が生じてしまう。

【0075】

[比較例 3]

次のようにして、マルチフィラメントを円筒状に丸編みした編組支持体の外周面に、質量平均分子量が50万以上のポリフッ化ビニリデンからなる多孔質膜層と、質量平均分子量が50万未満のポリフッ化ビニリデンからなる多孔質膜層とが1層ずつ形成され、破裂圧200kPa以上の中空状多孔質膜を製造した。

(第1の製膜原液の調製)

ポリフッ化ビニリデン(質量平均分子量： 3.9×10^5)の23.5質量%と、ポリビニルピロリドン(質量平均分子量： 4.0×10^5)の11.8質量%と、溶媒であるN，N-ジメチルアセトアミドの64.7質量%を常温にて攪拌混合して、第1の製膜原液を得た。

10

(第2の製膜原液の調製)

ポリフッ化ビニリデン(質量平均分子量： 6.8×10^5)の19.0質量%と、ポリビニルピロリドン(質量平均分子量： 4.0×10^5)の11.0質量%と、溶媒であるN，N-ジメチルアセトアミドの70.0質量%を常温にて攪拌混合して、第2の製膜原液を得た。

【0076】

(中空状多孔質膜の製造)

図2に示す製造装置を用いて中空状多孔質膜を製造した。ただし、2重管紡糸ノズル42の代わりに、3重管紡糸ノズルを用いた。

3重管紡糸ノズルの中央の管路に編組支持体を通過させるとともに、その外側から第1の製膜原液および第2の製膜原液を同時送液し、編組支持体の外周面に、内側から第1の製膜原液、第2の製膜原液の順で塗布した後、溶剤濃度が20質量%で温度が64℃のN，N-ジメチルアセトアミド水溶液(凝固液)で満たされている第1の凝固浴槽へ導き、凝固させて膜を形成した。

20

これを濃度13質量%で常温の次亜塩素酸ナトリウム溶液に浸漬した後、100℃の水蒸気雰囲気中に滞在させ、さらに90℃の温水中に浸漬するという一連の工程を3回繰り返し、膜中に残存するポリビニルピロリドンを洗浄、除去した。

洗浄の後に、105℃に熱した乾燥炉にて膜中に残存する水分を蒸発させて乾燥し、中空状多孔質膜を得た。

【0077】

得られた中空状多孔質膜は、表1のとおり、外径：1.62mm、内径：0.88mm、ポリフッ化ビニリデンからなる多孔質膜層の総膜厚：98μm、破裂圧：242kPa、純水の透水性能は $19.8 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{hr} / \text{MPa}$ であった。ウイルス除去性能(LRV)はエアスクラビング試験前は6.4であった。また、エアスクラビング試験において欠陥点が発生した。

30

【0078】

[比較例 4]

830dtexのマルチフィラメント16本を円筒状に織った組紐支持体の外周面に、質量平均分子量が50万未満のポリフッ化ビニリデンからなる多孔質膜層が2層形成され、破裂圧200kPa以上の中空状多孔質膜を製造した。

40

(第1の製膜原液の調製)

ポリフッ化ビニリデン(質量平均分子量： 5.5×10^5)の3.0質量%と、ポリフッ化ビニリデン(質量平均分子量： 2.5×10^5)の2.0質量%と、ポリビニルピロリドン(質量平均分子量： 1.3×10^6)の2.0質量%と、溶媒であるN，N-ジメチルアセトアミドの93.0質量%を常温にて攪拌混合して、第1の製膜原液を得た。なお、上述のように質量平均分子量が異なる2種のポリフッ化ビニリデンを用いた。この2種の混合物の質量平均分子量は、式(1)から、 4.3×10^5 と算出された。

(第2の製膜原液の調製)

ポリフッ化ビニリデン(質量平均分子量： 5.5×10^5)の12.0質量%と、ポリフッ化ビニリデン(質量平均分子量： 2.5×10^5)の8.0質量%と、ポリビニルピ

50

ロリドン（質量平均分子量： 1.3×10^6 ）の10.0質量%と、溶媒であるN，N－ジメチルアセトアミドの70.0質量%を常温にて攪拌混合して、第2の製膜原液を得た。なお、上述のように質量平均分子量が異なる2種のポリフッ化ビニリデンを用いた。この2種の混合物の質量平均分子量は、式（1）から、 4.3×10^5 と算出された。

（中空状多孔質膜の製造）

上述の第1の製膜原液、第2の製膜原液を用い、実施例1と同様にして、中空状多孔質膜を製造した。ただし、第1の凝固浴槽には、溶剤濃度が5質量%で温度が80℃のN，N－ジメチルアセトアミド水溶液（凝固液）を用いた。

得られた中空状多孔質膜は、表1のとおり、外径：2.72mm、内径：1.20mm、ポリフッ化ビニリデンからなる多孔質膜層の総膜厚：433μm、破裂圧：208kPa、純水の透水性能： $84.7 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{hr} / \text{MPa}$ であった。ウイルス除去性能（LRV）はエアスクラビング試験前は0.04であり、十分なウイルス除去性能を有していなかった。

【0079】

【表 1】

	ポリフッ化 ビニリデン からなる 層の数	ポリフッ化 ビニリデンの 質量平均分子量		外径 mm	内径 mm	総膜厚 μm	透水性能 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}/\text{MPa}$	破裂圧 kPa	エア スクラ ビング 試験後の 欠陥点の 有無	ウイルス除去性能	
		第1の 多孔質 膜層	第2の 多孔質 膜層							エア スクラ ビング 試験前	エア スクラ ビング 試験後
実施例 1	2	6.8×10^5	1.1×10^6	1.56	0.88	77	11.0	343	無し	LRV	LRV
実施例 2	2	6.8×10^5	1.1×10^6	1.59	0.91	86	13.5	304	無し	6.2	5.4
実施例 3	2	6.8×10^5	8.1×10^5	1.60	0.91	83	18.6	230	無し	6.8	5.9
比較例 1	1	1.1×10^6	—	1.50	0.88	50	19.7	282	無し	4.7	4.2
比較例 2	2	6.8×10^5	6.8×10^5	1.66	0.91	93	7.1	159	有り	4.8	2.3
比較例 3	2	3.9×10^5	6.8×10^5	1.62	0.88	98	19.8	242	有り	2.0	—
比較例 4	2	4.3×10^5	4.3×10^5	2.72	1.20	433	84.7	208	—	6.4	—
										0.04	—

質量平均分子量が50万以上のポリフッ化ビニリデンからなる多孔質膜層を2層有し、破裂圧が200kPa以上である各実施例の中空状多孔質膜は、活性炭の存在下でエアスクラビング試験を行っても、欠陥点が生じず、また、活性炭による膜表面の磨耗に対する耐性を有し、そのため、高いウイルス除去性能を維持していた。

これに対して、比較例の中空状多孔質膜は、図4に示すように、エアスクラビング試験により活性炭が突き刺さり、欠陥点を生じたり、欠陥点を生じなくても膜表面が磨耗してウイルス除去性能が低下したりした。

【産業上の利用可能性】

【0081】

本発明の中空状多孔質膜は、エアスクラビング処理時などにおける活性炭、無機粒子などの膜表面への突き刺さりや、これらの粒子による膜表面の磨耗に対する耐性を有し、そのため、欠陥点が生じにくく、高いウイルス除去性能を維持できる。そのため、本発明の中空状多孔質膜によれば、ウイルスの残存リスクの低い安全な処理水を提供でき、下排水処理や浄水処理といった精密濾過、限外濾過等による水処理に好適に用いられる。また、無機物などとの接触による磨耗にも強いため、活性炭などと併用される用途にも適している。

10

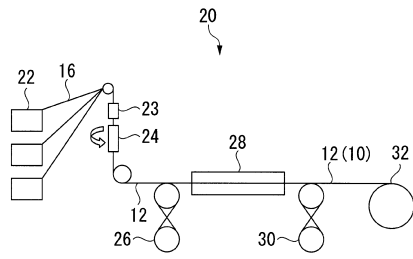
【符号の説明】

【0082】

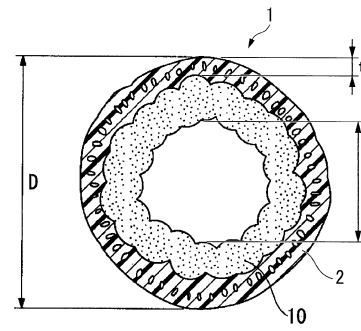
- 10 支持体（中空状多孔質膜用支持体）
- 12 編紐支持体
- 16 マルチフィラメント
- 18 中空状多孔質膜前駆体
- 24 丸編機
- 26 紐供給装置
- 28 金型
- 30 引取り装置
- 40 中空状多孔質膜製造装置
- 42 2重管紡糸ノズル
- 46 凝固浴槽

20

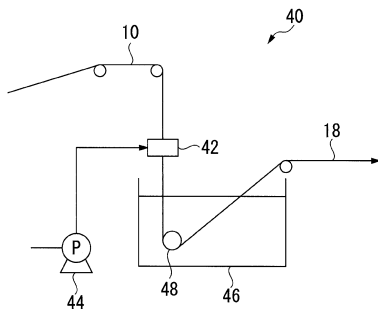
【図 1】



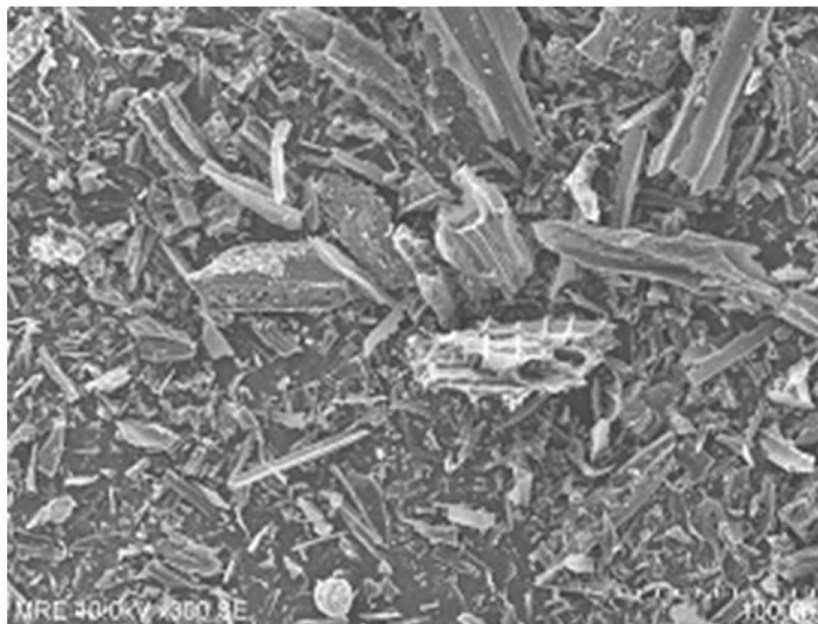
【図 5】



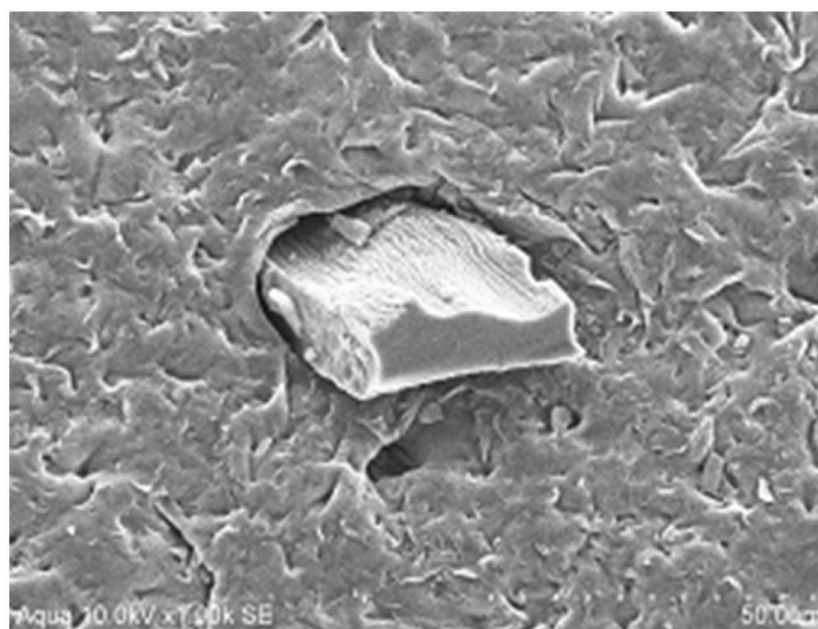
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 D 69/02 (2006.01) B 0 1 D 69/02

(72)発明者 寺町 正史
愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

審査官 池田 周士郎

(56)参考文献 特開2011-036848 (JP, A)
特表平04-505579 (JP, A)
特開昭62-079806 (JP, A)
特開2008-296220 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 0 1 D 61/00-71/82
B 3 2 B 5/24
C 0 8 J 9/28