

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5641553号
(P5641553)

(45) 発行日 平成26年12月17日 (2014.12.17)

(24) 登録日 平成26年11月7日 (2014.11.7)

| | |
|--------------------------------|----------------|
| (51) Int.Cl. | F 1 |
| B O 1 D 71/34 (2006.01) | B O 1 D 71/34 |
| B O 1 D 69/08 (2006.01) | B O 1 D 69/08 |
| D O 1 F 6/04 (2006.01) | D O 1 F 6/04 C |
| D O 1 F 6/12 (2006.01) | D O 1 F 6/12 Z |

請求項の数 1 (全 12 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2007-233668 (P2007-233668) | (73) 特許権者 | 000003159 |
| (22) 出願日 | 平成19年9月10日 (2007.9.10) | | 東レ株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2008-105016 (P2008-105016A) | | 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 |
| (43) 公開日 | 平成20年5月8日 (2008.5.8) | (72) 発明者 | 皆木 尚 |
| 審査請求日 | 平成22年9月3日 (2010.9.3) | | 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 |
| 審判番号 | 不服2013-19610 (P2013-19610/J1) | | 式会社滋賀事業場内 |
| 審判請求日 | 平成25年10月9日 (2013.10.9) | (72) 発明者 | 峯岸 進一 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2006-260147 (P2006-260147) | | 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 |
| (32) 優先日 | 平成18年9月26日 (2006.9.26) | | 式会社滋賀事業場内 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | (72) 発明者 | 花川 正行 |
| | | | 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 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中空糸膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリフッ化ビニリデン系樹脂とジメチルスルホキシドまたは - ブチロラクトンとを含有する樹脂溶液を用い、熱誘起相分離法による固液相分離によって、球状の固形部が互いにその一部を共有することにより連結された球状構造を備えるポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる中空糸膜を形成すること、および該中空糸膜の融点を T_m としたとき、 $T_m - 40 < T < T_m$ を満たす温度 T で熱処理するとともに、前記熱処理時の中空糸膜の長さ方向の収縮率を 5 % 以上 25 % 以下とすることを特徴とするポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる中空糸膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液状混合物の成分を選択分離するためのポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる中空糸膜およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、廃水処理、浄水処理、工業用水製造などの水処理に用いられるポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる中空糸精密ろ過膜や中空糸限外ろ過膜およびそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

精密ろ過膜や限外ろ過膜などの分離膜は、食品工業、医療、用水製造および廃水処理分

野などをはじめとして様々な方面で利用されている。特に近年では、飲料水製造分野すなわち浄水処理過程においても分離膜が使われるようになってきている。浄水処理などの水処理用途で用いられる場合、処理しなければならない水量が大きいため、単位体積あたり有効膜面積が大きい中空系膜が一般的に用いられている。さらに該中空系膜の純水透過性能が優れていれば、膜面積を減らすことが可能となり、装置がコンパクトになるため設備費が節約でき、膜交換費や設置面積の点からも有利になってくる。

【 0 0 0 3 】

また、透過水の殺菌や膜のバイオフィウリング防止の目的で次亜塩素酸ナトリウムなどの殺菌剤を膜モジュール部分に添加したり、膜の薬液洗浄として、塩酸、クエン酸、シュウ酸などの酸や水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ、塩素、界面活性剤などで膜を洗浄したりすることがあるため、近年では耐薬品性の高い素材であるポリフッ化ビニリデン系樹脂を用いた分離膜が開発され、利用されている。また、浄水処理分野では、クリプトスポリジウムなどの耐塩素性を有する病原性微生物が飲料水に混入する問題が 20 世紀終盤から顕在化してきており、中空系膜には膜が切れて原水が混入しないような高い強伸度特性が要求されている。

【 0 0 0 4 】

これまでに高透水性かつ高強伸度の耐薬品性の高い中空系膜を課題とし、種々の製造方法が開示されている。例えば、特許文献 1 にはポリフッ化ビニリデン系樹脂を良溶媒に溶解したポリマー溶液を、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の融点よりかなり低い温度で、口金から押し出して、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の非溶媒を含む液体に接触させて非対称多孔構造を形成させる非溶媒誘起相分離法が開示されている、しかしながら非溶媒誘起相分離法では、膜厚方向に均一に相分離を起こすことが困難であり、マクロポイドを含む非対称三次元網目構造の膜となるため機械的な破断強度が十分でないという問題がある。

【 0 0 0 5 】

さらに比較的近年では、特許文献 2 に記載されているように、ポリフッ化ビニリデン系樹脂に無機微粒子と有機液状体を熔融混練しポリフッ化ビニリデン系樹脂の融点以上の温度で口金から押し出して冷却固化し、その後有機液状体と無機微粒子を抽出することにより多孔構造を形成する熔融抽出法が提案されている。熔融抽出法の場合、空孔性の制御が容易で、マクロポイドは形成されず比較的均質な三次元網目構造の膜が得られ破断伸度は高いが、破断強度は十分でなく、また無機微粒子の分散性が悪いとピンホールのような欠陥を生じる可能性がある。さらに、熔融抽出法は、製造コストが極めて高くなるという欠点を有している。

【 0 0 0 6 】

また特許文献 3 では、ポリフッ化ビニリデン系樹脂および該樹脂の貧溶媒を含有し、温度が相分離温度以上であるポリフッ化ビニリデン系樹脂溶液を相分離温度以下の冷却浴に吐出し凝固させて中空系膜を得る熱誘起相分離法が開示されている。この方法により得られる中空系膜は 0.3 ~ 30 μm の球状構造を有しており強伸度性能は比較的高いが、必ずしも十分でない。

【 0 0 0 7 】

さらに高い破断強度を有する中空系膜として、中空系膜の長軸方向に配向した有機ポリマーの繊維状組織（フィブリル）で構成された膜が報告されている。例えば特許文献 4 では、ポリエチレンを熔融賦形し、アニール処理を施し延伸する、いわゆる延伸開孔法により中空系膜の長軸方向に配向したマイクロフィブリルと中空系膜の厚さ方向に配向したスタックドラメラとの結節部とから形成されるスリット状微細孔を有する中空繊維膜が開示されている。この膜は破断強度に優れ、製造過程で溶剤を使用しないことから安全性に優れるという利点を有している。しかしながら、熔融紡糸では微細孔を形成するために非常に高倍率で延伸するので、破断伸度が低く、また十分な純水透過性能を得るには孔径が大きくなってしまう。

【特許文献 1】特公平 1 - 2 2 0 0 3 号公報

【特許文献 2】特許第 2 8 9 9 9 0 3 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献3】国際公開第03/031038号パンフレット

【特許文献4】特開昭57-66114号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明では上記のような従来技術の問題点に鑑み、耐薬品性の高いポリフッ化ビニリデン系樹脂を用い、高い強伸度性能をもち、かつ高い純水透過性能を有する中空系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】

【0009】

上記課題を解決するための本発明は、

(1) 熱誘起相分離法あるいは非溶媒誘起相分離法により製造された、ポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる中空系膜を、該中空系膜の融点を T_m としたとき $T_m - 40 < T < T_m$ を満たす温度 T で熱処理することを特徴とするポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる中空系膜の製造方法。

(2) 前記熱処理時の中空系膜の長さ方向の収縮率を5%以上25%以下とする(1)に記載の中空系膜の製造方法。

により構成される。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、化学的および物理的耐久性が非常に高く、かつ高い純水透過性能を有する中空系膜を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる中空系膜であり、水銀圧入法により測定した、直径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 未満の細孔の容積が $10^{-2}\text{cm}^3/\text{g}$ 以下であり、かつ直径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の細孔の容積が $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 以上であることを特徴とする。

【0012】

水銀圧入法とは水銀の表面張力が大きいことを利用し、水銀を浸入させるために加えた圧力から空隙の大きさを、浸入した水銀量から空隙の容積を測定する方法である。本発明ではJIS R 1655に準拠し行えばよく、実施例に記載の方法が好ましく採用される。試料の中空系膜は十分に水洗した後、凍結乾燥を行い、さらに真空乾燥させ絶乾状態にして用いる。

【0013】

直径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 未満の細孔は主に中空系膜を形成する固形部内の空隙であり、直径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の細孔は中空系膜を形成する固形部間の空隙である。固形部内の空隙が小さいということは、固形部を構成するポリマー分子がより密に配列していることを意味し、そのような固形部で形成される中空系膜は高い破断強度、破断伸度を有する。

【0014】

さらに中空系膜を形成する固形部間の空隙が大きいと、高い純水透過性能を示す。すなわち直径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 未満の細孔の容積が $10^{-2}\text{cm}^3/\text{g}$ 以下であり、かつ直径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の細孔の容積が $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 以上 $9\text{cm}^3/\text{g}$ 以下である中空系膜は、高い破断強度、破断伸度、純水透過性能を併せ有することができる。

【0015】

直径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 未満の細孔の容積は好ましくは $10^{-2}\text{cm}^3/\text{g}$ 以下であり、より好ましくは $10^{-3}\text{cm}^3/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $10^{-5}\text{cm}^3/\text{g}$ 以下である。直径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 未満の細孔の容積が 10^{-2}cm^3

10

20

30

40

50

/ g を超えると、十分な破断強度、破断伸度が得られない。また直径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下の細孔の容積は好ましくは $0.2 \text{cm}^3/\text{g}$ 以上 $5 \text{cm}^3/\text{g}$ 以下であり、より好ましくは $0.3 \text{cm}^3/\text{g}$ 以上 $2 \text{cm}^3/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $0.3 \text{cm}^3/\text{g}$ 以上 $1 \text{cm}^3/\text{g}$ 以下である。直径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下の細孔の容積が、 $0.2 \text{cm}^3/\text{g}$ 未満では純水透過性能が低くなる場合があり、 $5 \text{cm}^3/\text{g}$ 以下を超えると、破断強度、破断伸度とともに阻止性能が著しく低下する場合がある。

【0016】

本発明の中空系膜は、耐薬品性、物理的強度が高いポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる。ポリフッ化ビニリデン系樹脂とは、フッ化ビニリデンホモポリマーおよび/またはフッ化ビニリデン共重合体を含む樹脂を意味し、複数の種類のフッ化ビニリデン共重合体を含むしても構わない。フッ化ビニリデン共重合体は、フッ化ビニリデン残基構造を有するポリマーであり、典型的にはフッ化ビニリデンモノマーとそれ以外のフッ素系モノマーなどの共重合体である。かかる共重合体としては、例えば、フッ化ビニル、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化塩化エチレンから選ばれた1種類以上とフッ化ビニリデンとの共重合体が挙げられる。また、本発明の効果を損なわない程度に、前記フッ素系モノマー以外の例えばエチレンなどのモノマーが共重合されていても良い。

【0017】

また本発明の中空系膜は平均直径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $3 \mu\text{m}$ 以下の球状構造からなることが好ましい。球状構造とは中空系膜の長さ方向に垂直な断面に見られる、球状の固形部が互いにその一部を共有することにより連結された構造である。比較的大きな固形部がその多くの部分を共有して連結された構造であることから物理的強度が高く、同時に空隙も大きくなることから純水透過性能も高くなる。

【0018】

またその球状構造の平均直径とは球状の固形部の平均直径（長径と短径の平均値）である。球状構造の平均直径は $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $3 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.9 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 以下である。平均直径が $0.5 \mu\text{m}$ 未満では、球状構造間の空隙が小さくなり純水透過性能が低下してしまう。逆に $3 \mu\text{m}$ を超えると、球状の固形部間の連結が少なくなり、物理的強度が低下したり、球状構造間の空隙が大きくなりすぎて阻止性能が低下したりする。

【0019】

本発明では主に球状構造からなることが好ましいが、三次元網目構造などその他の構造を含んでいてもよい。また中空系膜の長さ方向に垂直な断面では球状の固形部が見られるが、同じ中空系膜を径方向に垂直な断面で観察すると柱状構造が見られる、即ち三次元的には実際は球状ではなく円柱状であっても、本発明では球状構造と判断する。

【0020】

次に、本発明の中空系膜を得るための好ましい方法について述べる。

【0021】

ポリフッ化ビニリデン系樹脂から中空系膜を製造する方法としては、熱誘起相分離法、非溶媒誘起相分離法、溶融抽出法、延伸開孔法などが挙げられるが、このうち本発明では熱誘起相分離法あるいは非溶媒誘起相分離法を利用することが必要である。

【0022】

熱誘起相分離とは、高温で溶解した樹脂溶液を冷却することにより固化せしめる相分離であり、非溶媒誘起相分離とは、樹脂溶液を非溶媒に接触させることにより固化せしめる相分離である。

【0023】

熱誘起相分離法を利用して中空系膜を製造する場合、ポリフッ化ビニリデン系樹脂溶液の溶媒としては、樹脂の貧溶媒が好ましく、シクロヘキサノン、イソホロン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド等のアルキルケトン、エステル等の比較的樹脂の溶解度が高い貧溶媒が特に好ましく採用される。

【0024】

また非溶媒誘起相分離法を利用して中空系膜を製造する場合、ポリフッ化ビニリデン系樹脂溶液の溶媒としては、樹脂の良溶媒が好ましく、この良溶媒としては、N - メチル - 2 - ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン等の低級アルキルケトン、エステル、アミド等およびその混合溶媒が挙げられる。他方、非溶媒は、樹脂の非溶媒であり、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、四塩化炭素、o - ジクロルベンゼン、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、ペンタジオール、ヘキサジオール、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、脂肪族多価アルコール、芳香族多価アルコール、塩素化炭化水素、またはその他の塩素化有機液体およびその混合溶媒等が挙げられる。

10

【0025】

本発明のもう一つの態様は、熱誘起相分離法あるいは非溶媒誘起相分離法により製造された、ポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる中空系膜を、該中空系膜の融点を T_m としたとき $T_m - 40 < T < T_m$ を満たす温度 T で熱処理することとを特徴とする。さらに、該熱処理により該中空系膜の長さ方向に収縮率5%以上25%以下の収縮を生じさせることが好ましい。

【0026】

ここで中空系膜の融点 T_m は前記の通り、DSC測定装置を用いて乾燥状態の中空系膜を速度10 / minで昇温させたときのピークトップの温度であり、ポリフッ化ビニリデンからなる中空系膜の場合175 付近である。

20

【0027】

中空系膜を、上記したように中空系膜融点に近い高温で熱処理すると、中空系膜を形成する固形部内の非晶部でポリマーのミクロブラウン運動が活発化した後、一部で結晶化したり、あるいは固形部内の中空系膜の融点より低温で溶融する結晶部が、一度溶融した後、より高温で溶融する結晶部に再結晶化したりすることで、固形部が収縮し、破断強度が大幅に向上すると考えられる。しかし熱処理時に固形部間の大きな空隙はほとんど変化しないために、純水透過性能の低下は抑制され则认为られる。ここで中空系膜の融点より低温で溶融する結晶部とは次の結晶部を示す。乾燥状態の中空系膜を示差走査熱量測定(DSC測定)装置を用いて、速度10 / minで昇温させたとき、ブロードな吸熱ピークが現れる。この吸熱ピークの中で中空系膜の融点にあたるピークトップより低温側にテーリングした部分に起因する結晶部が中空系膜の融点より低温で溶融する結晶部である。すなわち結晶部全体の中でエネルギー的に不安定な結晶部であると考えられる。

30

【0028】

このように熱誘起相分離法および非溶媒誘起相分離法では、樹脂の溶解度が高い良溶媒あるいは貧溶媒を用いることにより、樹脂と溶媒を分子レベルで混合させられるため、固化させた際に、樹脂の分子間に溶媒分子が介在する。そのため形成される分子間の空隙が多くなり、また中空系膜の融点より低温で溶融する結晶部すなわちエネルギー的に不安定な結晶部が多くなると考えられる。このような状態の中空系膜を熱処理することにより、破断強度が向上すると考えられる。

40

【0029】

なお、熱誘起相分離法には主に2種類の相分離機構がある。一つは高温時に均一に溶解した樹脂溶液が、降温時に溶液の溶解能力低下が原因で樹脂の濃厚相と希薄相に分離する液 - 液相分離法、もう一つが高温時に均一に溶解した樹脂溶液が、降温時に樹脂の結晶化が起こりポリマー固体相とポリマー希薄溶液相に相分離する固 - 液相分離法である。前者の方法では主に三次元網目構造が、後者の方法では球状構造が形成される。本発明では上述した理由から、後者の相分離機構により球状構造を形成させることがより好ましい。球状構造の場合、固形部がバルキーであるため、固形部間の空隙が収縮しにくく、高い純水透過性能を維持できることも好ましい理由である。このことから固 - 液相分離が誘起される樹脂濃度および溶媒を選択することが好ましく採用される。また冷却する際は冷却浴を

50

用いることが好ましく、樹脂溶液の溶媒と同じか、固化を速くさせるなどのために前記樹脂の非溶媒を低濃度で含有することが好ましい。

【0030】

熱誘起相分離法および非溶媒誘起相分離法に対して溶融抽出法は、樹脂と無機微粒子と樹脂への溶解度の低い有機液状体とを高温で混練することにより高温の液状体とした後に固化させ、その後に無機微粒子と有機液状体を抽出して、分子が集まった固形部の間に空隙を形成させる方法である。この方法では高温の液状体において樹脂と有機液状体とが分子レベルで混合していないため、固化させた際に樹脂の分子間に溶媒分子が介在しない。また混練温度は樹脂の融点以上である。このため、固化させた後に中空系膜を融点未満の温度で熱処理しても、結晶状態は変化せず破断強度の向上はみられない。

10

【0031】

また、延伸開孔法は、樹脂を溶融賦形し、アニール処理を施し延伸する方法である。この方法も溶融抽出法と同様に、溶媒を使用せず、溶融するが、固化させた後に3倍以上の非常に高倍率で延伸することで結晶状態が変化する。しかしこの変化は結晶化の促進であり、その後融点未満の温度で熱処理しても、熱処理温度以下での寸法安定性は向上するが結晶状態はほとんど変化せず、強度の向上など本発明の効果が発現しない。

【0032】

以上の理由から本発明の中空系膜の製造方法としては、熱誘起相分離法あるいは非溶媒誘起相分離法を利用することが必要であり、さらに球状構造を形成させるため熱誘起相分離法の固-液相分離法がより好ましく採用され、得られた中空系膜に融点に近い高温で熱処理することが必要である。

20

【0033】

ここで、非溶媒誘起相分離法あるいは熱誘起相分離法を利用して製造された中空系膜は、熱処理前に空隙を拡大し純水透過性能を向上させることおよび破断強度を強化させるために延伸することも好ましく採用される。延伸の条件は、好ましくは50～120、より好ましくは60～100の温度範囲で、好ましくは1.1～4倍、より好ましくは1.1～2倍の延伸倍率である。50未満では、安定して均質に延伸することが困難であり、120を超える温度では、中空系膜が軟化し中空部がつぶれてしまうことがある。また、延伸は液体中で行う方が温度制御が容易であり好ましいが、スチームなどの気体中で行っても構わない。液体としては水が簡便で好ましいが、90程度以上で延伸する場合

30

【0034】

次に熱処理の方法について、詳細に述べる。

【0035】

熱処理する中空系膜は、加熱により溶解させないために、乾燥状態か樹脂の非溶媒で湿潤した状態が好ましい。熱処理温度 T は $T_m - 40$ $T < T_m$ が必要であり、再結晶化を促進し、破断強度をより向上させる観点から、好ましくは $T_m - 25$ $T < T_m$ 、さらに好ましくは $T_m - 15$ $T < T_m$ である。 $T < T_m - 40$ では固形部の収縮が小さく破断強度が十分に向上せず、 T_m T では溶融し固形部間の空隙を維持できずに透水量が著しく低下する。また熱処理時の長さ方向の収縮率は5%以上25%以下が好ましく、破断強度を向上させ、破断伸度、純水透過性能を維持させる観点から、より好ましくは10%以上25%以下、さらに好ましくは15%以上25%以下である。ここで長さ方向の収縮率とは、

40

$$\left[\frac{(\text{収縮前の中空系膜の長さ} - \text{収縮後の中空系膜の長さ})}{(\text{収縮前の中空系膜の長さ})} \right] \times 100 (\%)$$

で求められる。長さ方向の収縮率が5%未満では破断強度が十分に向上せず、25%を超えると純水透過性能が著しく低下する。ここで長さ方向の収縮率を、中空系膜を緊張状態にすることで5%未満に制御した場合、その分径方向に大きく収縮する。この場合、破断強度は向上するが、同時に破断伸度が低下してしまったり、中空系膜が過大な張力により潰れてしまったりする。

50

【0036】

長さ方向の収縮率を制御する手段としては、製造工程上で、収縮率に応じて後の駆動ロールの回転速度を前の駆動ロールの回転速度より減速させた二つの駆動ロール間で、加熱することが好ましく採用される。この際二つの駆動ロール間に、二つの駆動ロールの回転速度の間の回転速度で回転する駆動ロール、あるいはフリーロールを一つ以上設置してもよい。また加熱方法は、特に限定されないが、熱媒循環、電熱線ヒーターや熱風により雰囲気を加熱することによる乾熱加熱や、スチームを利用して加熱する湿熱加熱や、あるいは、ポリエチレングリコールなどの高沸点の液体を利用する高温液体中の加熱が好ましく採用される。またオフラインの場合、無張力の状態で、長さ方向の収縮率が5%以上25%以下になるように加熱温度、加熱時間を調整すればよい。加熱方法はオンラインの場合と同様である。

10

【0037】

膜の熱処理については一般的に知られているが、従来の技術では、熱処理温度以下での寸法安定性のために利用されている。そのため本発明に比べ熱処理温度は低く、収縮率も小さい。本発明では本質的に高い物理的強度と純水透過性能を有する球状構造の膜に、収縮率が大きくなる融点近くの高温で熱処理することにより、物理的強度を著しく高め、純水透過性能を維持できることを特徴とする。

【実施例】

【0038】

以下に具体的な実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。ここで本発明に関連するパラメーターは以下の方法で測定した。

20

【0039】

(1) 中空系膜の融点 T_m

セイコー電子(株)製の示差走査熱量計(DSC-6200)を用いて、乾燥状態の中空系膜を密封式DSC容器に密封し、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温する過程で観察されるピークのピークトップ温度を中空系膜の融点 T_m とした。

【0040】

(2) 中空系膜の純水透過性能

純水透過性能の測定方法は、中空系膜の2~5本程度からなる長さ約15cmの小型モジュールを作製し、温度 25°C 、ろ過差圧 16 kPa の条件で逆浸透膜処理水を送液し、一定時間の透過水量(m^3)を測定して得た値を、単位時間(hr)、単位有効膜面積(m^2)、 50 kPa あたりに換算して算出した。

30

【0041】

(3) 中空系膜の破断強度、破断伸度

引張試験機((株)東洋ボールドウィン製TENSILON/RTM-100)を用いて、逆浸透膜処理水で湿潤させた中空系膜を試験長50mm、フルスケール5kgの加重でクロスヘッドスピード $50\text{ mm}/\text{分}$ にて測定し求めた。

【0042】

(4) 水銀圧入法による中空系膜の細孔径分布測定

40

中空系膜を次の方法により絶乾した。熱処理をしていない、水で湿潤した状態の中空系膜は、 -20°C で約50時間凍結乾燥した後、さらに常温で約8時間真空乾燥した。熱処理した中空系膜は、常温で約8時間真空乾燥した。この絶乾中空系膜を約5mmの長さに切断し、試料重量を電子天秤((株)島津製作所製AW220)で秤量した。細孔径分布はマイクロメリテックス社製ポアサイザー9320により測定した。試験片を装置付属の約 5 cm^3 のガラス製のセルに封入し減圧下に水銀を注入した後、装置付属の耐圧容器中でオイルを介して約 $4\text{ kPa} \sim 207\text{ MPa}$ (細孔径約 $7\text{ nm} \sim 350\text{ }\mu\text{m}$ に対応)の範囲で昇圧することで行った。水銀の表面張力は 484 dyne/cm 、水銀の接触角は 141.3° を用いて計算した。

【0043】

50

(実施例 1)

重量平均分子量 41,700 のフッ化ビニリデンホモポリマー 28 重量%とジメチルスルホキシド 72 重量%を 120 で溶解した。このフッ化ビニリデンホモポリマー溶液を二重管式口金の外側の管から吐出し、同時にジメチルスルホキシド 90 重量%の水溶液を二重管式口金の内側の管から吐出し、ジメチルスルホキシド 85 重量%の水溶液からなる温度 10 の浴中で固化させた後、水洗して 90 の水中で 1.4 倍に延伸した。得られた中空系膜の融点は 170 であり、球状構造であった。その後、回転速度が 8 m / 分と 6.8 m / 分の二つの駆動ロール間で、熱風により雰囲気を 160 にした乾熱雰囲気中を通過させて、長さ方向に収縮率 15 %で収縮させた。得られた中空系膜の性能を表 1 に示す。

10

【0044】

(実施例 2)

重量平均分子量 41,700 のフッ化ビニリデンホモポリマー 38 重量%と ϵ -ブチロラクトン 62 重量%を 150 で溶解した。このフッ化ビニリデンホモポリマー溶液を二重管式口金の外側の管から吐出し、同時に ϵ -ブチロラクトン 85 重量%の水溶液を二重管式口金の内側の管から吐出し、 ϵ -ブチロラクトン 85 重量%の水溶液からなる温度 9 の浴中で固化させた後、水洗して 85 の水中で 1.5 倍に延伸した。得られた中空系膜の融点は 173 であり、球状構造であった。その後、回転速度が 10 m / 分と 8 m / 分の二つの駆動ロール間で、熱風により雰囲気を 165 にした乾熱雰囲気中を通過させて、長さ方向に収縮率 20 %で収縮させた。得られた中空系膜の性能を表 1 に示す。

20

【0045】

(実施例 3)

延伸後の中空系膜を、回転速度が 10 m / 分と 9 m / 分の二つの駆動ロール間で、熱風により雰囲気を 165 にした乾熱雰囲気中を通過させて、長さ方向に収縮率 10 %で収縮させた以外は実施例 2 と同様にした。得られた中空系膜の性能を表 1 に示す。

【0046】

(実施例 4)

延伸後の中空系膜を、無緊張状態で、熱風により雰囲気を 170 にした乾熱雰囲気中に静置させて、長さ方向に収縮率 21 %で収縮させた以外は実施例 2 と同様にした。得られた中空系膜の性能を表 1 に示す。

30

【0047】

(実施例 5)

延伸後の中空系膜を、無緊張状態で、熱風により雰囲気を 160 にした乾熱雰囲気中に静置させて、長さ方向に収縮率 18 %で収縮させた以外は実施例 2 と同様にした。得られた中空系膜の性能を表 1 に示す。

【0048】

(実施例 6)

延伸後の中空系膜を、無緊張状態で、熱風により雰囲気を 140 にした乾熱雰囲気中に静置させて、長さ方向に収縮率 17 %で収縮させた以外は実施例 2 と同様にした。得られた中空系膜の性能を表 1 に示す。

40

【0049】

(実施例 7)

延伸後の中空系膜を、両端を固定した緊張状態で、熱風により雰囲気を 160 にした乾熱雰囲気中に静置させて長さ方向の収縮率 0 %とした以外は実施例 2 と同様にした。得られた中空系膜の性能を表 1 に示す。

【0050】

(比較例 1)

熱処理をしなかった以外は実施例 2 と同様にして得られた中空系膜の性能を表 1 に示す。

【0051】

50

(比較例 2)

延伸後の中空系膜を、無緊張状態で、熱風により雰囲気を 190 にした乾熱雰囲気中に静置させて、長さ方向に収縮率 23 % で収縮させた以外は実施例 2 と同様にした。得られた中空系膜の性能を表 1 に示す。

【0052】

(比較例 3)

延伸後の中空系膜を、無緊張状態で、熱風により雰囲気を 120 にした乾熱雰囲気中に静置させて、長さ方向に収縮率 8 % で収縮させた以外は実施例 2 と同様にした。得られた中空系膜の性能を表 1 に示す。

【0053】

【表 1】

| 表 1 | 熱処理 温度 (°C) | 長さ方向 の収縮率 (%) | 外径 (mm) | 内径 (mm) | 直径0.01 ~0.1 μ m の細孔の容積 (cm^3/g) | 直径0.1~ 10 μ m の細孔の容積 (cm^3/g) | 破断強度 (MPa) | 破断伸度 (%) | 純水透過性能 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{r}$) |
|-------|-------------------|---------------------|------------|------------|--|--|---------------|-------------|---|
| 実施例 1 | 160 | 15 | 1.37 | 0.85 | 10^{-5} | 0.56 | 17 | 58 | 1.6 |
| 実施例 2 | 165 | 20 | 1.24 | 0.73 | 10^{-6} | 0.30 | 22 | 60 | 2.9 |
| 実施例 3 | 165 | 10 | 1.19 | 0.67 | 10^{-6} | 0.31 | 20 | 55 | 3.0 |
| 実施例 4 | 170 | 21 | 1.25 | 0.77 | 10^{-6} | 0.33 | 22 | 61 | 2.9 |
| 実施例 5 | 160 | 18 | 1.20 | 0.69 | 10^{-5} | 0.35 | 21 | 61 | 2.7 |
| 実施例 6 | 140 | 17 | 1.24 | 0.72 | 10^{-3} | 0.45 | 18 | 66 | 3.0 |
| 実施例 7 | 170 | 0 | 1.12 | 0.65 | 10^{-6} | 0.33 | 21 | 30 | 2.6 |
| 比較例 1 | — | 0 | 1.31 | 0.76 | 0.13 | 0.52 | 13 | 81 | 3.3 |
| 比較例 2 | 190 | 26 | 1.00 | 0.53 | 10^{-6} | 0.01 | 35 | 50 | 0 |
| 比較例 3 | 120 | 8 | 1.30 | 0.76 | 0.09 | 0.48 | 14 | 75 | 3.2 |

【産業上の利用可能性】

【0054】

本発明法により製造されるポリフッ化ビニリデン系中空糸膜は、化学的耐久性及び物理的耐久性が非常に高く、かつ高い純水透過性能を有するので、廃水処理、浄水処理、工業

10

20

30

40

50

用水製造などの水処理において用いられる中空系膜として有用である。

フロントページの続き

合議体

審判長 川端 修

審判官 中澤 登

審判官 河原 英雄

- (56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 2 1 0 9 5 4 (J P , A)
国際公開第 0 1 / 2 8 6 6 7 (W O , A 1)
国際公開第 0 3 / 0 3 1 0 3 8 (W O , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B01D53/22, 61/00-71/82
C02F 1/44
D01F 1/00- 6/96, 9/00- 9/04