(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4343535号
(P4343535)

(45)発行日　平成21年10月14日(2009.10.14)　(24)登録日　平成21年7月17日(2009.7.17)

(51)Int.Cl.		F I	
B01D 69/08	(2006.01)	B01D	69/08
B01D 61/14	(2006.01)	B01D	61/14
B01D 71/26	(2006.01)	B01D	71/26
B01D 71/34	(2006.01)	B01D	71/34
B01D 71/44	(2006.01)	B01D	71/44

請求項の数 22　(全 25 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号	特願2002-575101 (P2002-575101)
(86)(22)出願日	平成13年10月18日 (2001.10.18)
(65)公表番号	特表2004-529756 (P2004-529756A)
(43)公表日	平成16年9月30日 (2004.9.30)
(86)国際出願番号	PCT/US2001/032327
(87)国際公開番号	WO2002/076593
(87)国際公開日	平成14年10月3日 (2002.10.3)
審査請求日	平成16年2月20日 (2004.2.20)
(31)優先権主張番号	09/817,889
(32)優先日	平成13年3月26日 (2001.3.26)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　502085684
コーク　メンブレイン　システムズ　インコーポレーテッド
アメリカ合衆国マサチュセッツ州ウイルミントン　メイン　ストリート　８５０
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100111903
弁理士　永坂　友康
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】疎水性ポリマーを含む親水性中空糸限外ろ過膜及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

疎水性ポリマーと、

網目構造を形成し、該疎水性ポリマーの網目構造と均一に絡み合った水溶性ポリマー－遷移金属錯体とを含み、

前記水溶性ポリマーがポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン及びそれらの組合せからなる群より選択される、親水性中空糸膜。

【請求項２】

引張強さが200～700 psi（1378～4823 kPa）である請求項１の膜。

【請求項３】

40 psi（276kPa）での透過水流束が100～1500 gfd（4.1～61.5 m^3/m^2/日）である請求項１の膜。

【請求項４】

150kデキストラン分子量マーカーに対する阻止率が5～99.9%である請求項１の膜。

【請求項５】

疎水性ポリマーがフィルム又は糸を形成することができる合成ポリマーであって、ポリフッ化ビニリデン、ポリエーテルケトン、ポリプロピレン、ポリエチレン及びそれらの組合せからなる群より選択されることを特徴とする請求項１の膜。

【請求項６】

ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルピロリドン及び鉄錯体を含んでなる請求項１の膜。

【請求項７】
限外ろ過膜である請求項１の膜。
【請求項８】
水溶性ポリマー成分が疎水性ポリマー膜母材中に永続的に固定化されることを特徴とする請求項１の膜。
【請求項９】
水溶性ポリマー成分を水又は12.5%次亜塩素酸ナトリウム漂白剤で洗い流せないことを特徴とする請求項１の膜。
【請求項１０】
親水性中空糸膜の製造方法であって、
(a)疎水性ポリマーと溶媒を混合して混合物とするステップ;
(b)該混合物を加熱して溶液とするステップ;
(c)該溶液に遷移金属含有化合物と、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン及びそれらの組合せからなる群より選択される水溶性ポリマーとを加えるステップ;
(d)該溶液を加熱混合して、該水溶性ポリマーが該遷移金属含有化合物と錯体を形成し、もって該溶解疎水性ポリマーと均一に絡み合って粘稠ドープを形成するようにするステップ;
(e)該ドープを環状オリフィスから押し出して中空糸を成形するステップを含む製造方法。
【請求項１１】
前記中空糸を凝固浴中に送り、該凝固浴中で該中空糸が転相により形成されるようにするステップをさらに含む請求項１０の方法。
【請求項１２】
前記中空糸を凝固浴中に送る前に湿度調節環境に導き、そこで中空糸を部分的に凝固させるようにするステップをさらに含む請求項１１の方法。
【請求項１３】
浸漬浴に部分的に浸した巻取りホイールで中空糸を回収するステップをさらに含む請求項１１の方法。
【請求項１４】
加熱ステップ(b)及び(d)を0℃ないし溶媒沸点の温度で行って前記ドープが溶媒還流下に混合されるようにする請求項１０の方法。
【請求項１５】
粘稠ドープの粘度が25℃で100～600,000センチポワズ(cp)(0.1～600 Pa・s）である請求項１０の方法。
【請求項１６】
湿度調節環境の相対湿度が0～100%であり、温度が0～100℃である請求項１０の方法。
【請求項１７】
湿度が内表面に落水を有するカラムによって加えられ、該カラムは0.2～100℃の温度で相対湿度を50～100%に維持することを特徴とする請求項１６の方法。
【請求項１８】
凝固浴が0～60%v/vの前記溶媒を含んでなり、浴温が0～100℃であることを特徴とする請求項１１の方法。
【請求項１９】
浸出浴が水を含んでなり、浴温が0.1～100℃であることを特徴とする請求項１３の方法。
【請求項２０】
中空糸が5～300フィート/分（1.5～91.5 m/分）の速度で形成される請求項１３の方法。
【請求項２１】
溶媒が極性溶媒である請求項１０の方法。

【請求項２２】
極性溶媒がジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホン、トリアルキルホスフェート及びそれらの組合せからなる群より選択される請求項２１の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明はろ過膜とその製造方法に関連する。本発明は特に、疎水性高分子から成形される親水性中空糸膜に関連する。
【背景技術】
【０００２】
ろ過膜は流体混合物の特定成分を選択的に通過させ、それ以外の成分を遮断し、もって分離を実現する薄い隔膜である。ろ過膜は一般にポリマーを素材とし、半透過性である。膜の具体的な物理的形状又は形態は様々であり、平膜、管状膜、中空糸などを含む。その構造形態を決めるのは想定される個別の用途である。中空糸膜は現在、透析、気体分離、限外ろ過、精密ろ過及びナノろ過などを含む多様な用途に使用されている。
【０００３】
ポリフッ化ビニリデン(PVDF)系の膜は機械的強度が高く、また化学安定性特に遊離塩素の攻撃に対する安定性に優れている。あいにくPVDFホモポリマー膜は疎水性であり、界面活性剤が存在しない限り疎水性PVDF膜の表面を水で濡らすことはできない。こうしたPVDF膜の疎水性は水の透過に対し大きな抵抗を示すため、透過水流束が低くなる。さらに、疎水性PVDF膜はしばしばひどいファウリングを起こし透過流束をさらに低下させる。これは疎水性の膜表面に溶質が非選択的に吸着するためである。
【０００４】
PVDF膜の親水性を改善しファウリングを緩和するために、化学的表面改質法を使用して親水性PVDF系の膜を製造する試みがなされてきた。PVDF膜改質法には、PVDF膜をまずNaOHとNaS_2O_4で還元し次いでNaOClで酸化して膜の親水性を高めるという1つの方法である。
【０００５】
別の化学的表面改質法として、二重結合を与えるためのPVDF主鎖からのフッ酸(HF)脱離反応の触媒としてNaOHの代りに粒子状のか焼アルミナを使用することが提案されている。膜を親水性にするための後続の改質反応は、水との反応又は部分的に加水分解したポリ酢酸ビニルとの反応で完了する。
【０００６】
さらに別の化学的改質法では、PVDF粉末をメタノール中でKOHと反応させ、次いで98% H_2SO_4と反応させて親水性ヒドロキシル基を含むPVDF膜とする。この改質膜は改質前よりもファウリングが少ない。
【０００７】
エポキシドを含むポリマーをPVDF膜にグラフトさせて膜の機械的強度と親水性を改善するという方法も提案されている。さらにまた、正に荷電した有機ホスホニウム化合物をPVDF膜表面にグラフトさせてその親水性を高めるという方法も提案されている。また、正に荷電したPVDF膜に第四級アンモニウム基を共有結合させる方法も提案されている。その種の膜は医薬の分離にすでに使用されている。さらにまた、紫外線などの放射線照射により水溶性ポリマーたとえばポリエチレングリコールジメタクリレートなどを疎水性膜母材にグラフトさせて親水性の微孔質PVDF膜を製造するという方法も提案されている。
【０００８】
化学的改質法は共有結合により親水基をPVDF膜に永続的に付加するものの、そうした方法で製造される膜には難点もある。改質反応はしばしば歩留まりが低く、再現性もよくない。加えて、改質反応に有害化学物質を使用する回数も多い。さらにその製造方法は場合によっては時間がかかりコストもかさむ。
【０００９】

PVDF膜の親水性を改善する代替方法は疎水性PVDFに親水性ポリマーをブレンドする方法である。PVDFにブレンドすることができる成分は酢酸セルロース、スルホン化ポリスルホン、グリセロールモノアセテート、グリセロールジアセテート、グリセロールトリアセテート及びスルホン化ポリエーテルケトンなどである。

【００１０】

このポリマーブレンド方式は化学的改質法よりも低コスト、高能率である。しかし、ポリマーブレンド方式にも欠点がある。PVDFと親水性成分の間に共有結合が存在しないため、時間の経過と共に膜母材から親水性成分が次第に失われ、膜の性能が劣化することがよくある。

【００１１】

表面コーティングという別の方法も提案されている。たとえば疎水性PVDF膜を水溶性ビニルアルコール-酢酸ビニルのコポリマーでコーティングする。しかしこのコーティング層は遊離塩素の攻撃をPVDFよりも受けやすい。そのため、遊離塩素を含む洗浄試薬たとえば漂白剤などと頻繁に接触させると、親水性コーティング層を施した膜は疎水性になる。

【００１２】

ポリビニルピロリドン(PVP)などのような水溶性ポリマーはこれまで、疎水性PVDF膜製造用のポリマーブレンドの成分としては使用されてこなかった。この種の水溶性ポリマーは、米国特許第5,151,193号明細書の教示によれば、水で膜から洗い流されてしまうためである。米国特許第5,834,107号明細書(以下‘107特許)はこの教示に反駁しているが、その内容は技術的に不正確である。もしも‘107特許で開示されているPVDF膜が請求項に記載のとおり1～30重量%のPVPを含有するとしたら、それは‘107特許に記載のように親水性になるであろう。しかし、‘107特許の膜は実際には親水性ではないし、また1～30重量%のPVPを含有してもいない。‘107特許の膜が親水性でない証拠には、‘107特許は同膜を親水性にするには湿潤剤たとえばヒドロキシプロピルセルロースなどに接触させなければならないと教示している。同膜が実際に親水性であるのならば、こうした処理は不必要であろう。‘107特許膜の製造で実際に行われるのは、PVPを細孔形成剤として成膜液に添加し、次いで成膜時に凝固浴中、水で膜から洗い流すという手順である。PVDF膜の製造にPVPを添加剤として使用する方法ならすでに米国特許第5,151,193号及び4,399,035号明細書で開示されている。

【００１３】

さらにまた、‘107特許では100%もの高相対湿度と温度27℃という環境で成膜するが、温度を高くして水蒸気圧を上昇させるわけではない。その代りに同特許は成形膜を湿り空気に接触させる時間を長くする。これは、成形膜を湿り空気に接触させる時間を長くすると生産速度があげられなくなり、不利である。たとえば接触時間を‘107特許が提案しているように2分間とし、また成膜速度を10フィート/分とすると、20フィートもの長さの接触帯が必要となる。従って‘107特許の方法では、接触時間2分という要求条件を成膜機が満たすようにするために多額の設備投資が必要になる。さらに、紡糸口金と凝固浴の間の距離が長すぎると押し出された糸は凝固浴に到達する前に重力により破断してしまうであろう。

【００１４】

前述のような膜に見られる欠点を克服するには、強度と親水性を備えた膜とその製造方法が求められる。特にその親水性が水又は漂白剤によって失われることのないような膜が求められる。さらにまた、そうした膜を製造するための、効率的で歩留まりが高く再現性のよい方法が求められる。また、生産性を高めるには成膜環境の湿度を調節する、より優れた方法も求められる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１５】

本発明の目的はPVDF膜の機械的強度と化学的安定性を備えた親水性の膜及びその製造方法を提供することである。

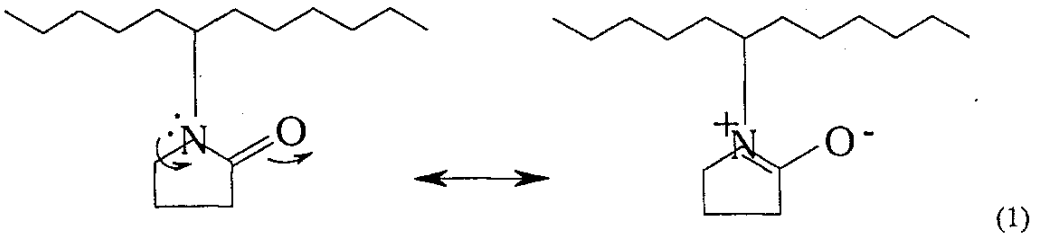
【００１６】
膜の構造と性能の改善を目的とした成膜時の湿度調節もまた本発明の目的である。
【課題を解決するための手段】
【００１７】
本発明によれば、以上の目的は他の目的と共に、疎水性ポリマーと水溶性ポリマー-金属錯体とを含む親水性膜によって実現される。この膜は、疎水性ポリマー、添加剤及び溶媒からなる混合物を加熱し、該混合物に金属化合物と水溶性ポリマーを加え、得られた溶液を加熱混合することによって製造する。水溶性ポリマーは金属化合物と錯体を形成し溶解した疎水性ポリマーと均一に絡まって粘稠ドープを形成する。このドープを環状オリフィスから押し出して中空糸へと成形する。この中空糸を湿度調節環境に導き、そこで部分的に凝固させ、次いで凝固浴に導入する。中空糸を凝固浴中で転相により形成し、部分的に浸出浴に浸した巻取りホイールで回収する。
【００１８】
本発明の追加的な目的、利点及び新規の特徴は以下の説明でも述べるし、また当業者には以下の説明を検討すれば明白にもなるであろう。あるいは本発明を実施すればわかるものもあろう。本発明の目的と利点は、添付請求項で特に明示した手段や組み合わせを用いて実現、達成されよう。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１９】
本発明の膜は親水性中空糸膜であり、疎水性ポリマーを主成分および水溶性ポリマー－金属錯体を副成分として含む。水溶性ポリマー－金属錯体は網目構造を形成し、膜母材内の疎水性ポリマー網目構造と均一に絡まる。本発明の膜は水に不溶性であり、膜中の水溶性ポリマーは成膜時にも成膜後にも水で膜から洗い落とされる心配がない。
【００２０】
本発明の膜は、疎水性ポリマー、相溶性の水溶性ポリマー及び少なくとも1種類の金属含有化合物から均質な成膜液を調製することによって製造する。さらに具体的には、添加剤と疎水性ポリマーを溶媒に溶解し、Myerミキサー(Myer Engineering, Inc.; 8376 Salt Lake Avenue, Bell, California 90201)を使用して高温で混合する。添加剤は金属含有化合物の一種である塩化リチウム、又はポリエチレングリコールであろう。次に、得られた粘稠液を追加の金属含有化合物(異なる金属含有化合物でもよいが、そうである必要はない)及び水溶性ポリマーと高温で、褐色の均質な粘稠液が得られるまで十分な時間にわたり混合する。あるいは、使用するすべての金属含有化合物、疎水性ポリマー、及び水溶性ポリマーを同時に溶媒に加え、次いでMyerミキサーを使用して高温で数時間混合して褐色の粘稠液を得るようにしてもよい。
【００２１】
この粘稠液又は粘稠ドープは粘度が25℃で約100～600,000センチポワズ(cp)である。この粘稠ドープは成膜液であるが、これを環状オリフィスから押し出して中空糸へと成形する。さらに具体的には、成膜液は加圧により貯蔵タンクからギアポンプに送り、次いで一般にチューブ・イン・オリフィス(tube-in-orifice)タイプ紡糸口金の環状オリフィスから押し出して中空糸の押出物とする。しばしば中空糸の内腔を形成するために中空糸膜内に芯液を同時に押し出す。押出後、本発明のポリマー膜を、中空糸外部からの水又は水蒸気の拡散と中空糸膜内部からの芯液の拡散で誘発される転相過程により形成させる。
【００２２】
さらに具体的に言えば、中空糸膜は図1に示す紡糸装置8を使用して成膜液から製造することができる。この装置は紡糸口金10を含み、紡糸口金は成膜液から糸11を紡ぎ出し円筒カラム12に供給する。円筒カラム12頂部には注水口14を設けてあり、そこから注水して円筒カラム12内表面に落水16を形成させる。落水16は押出中空糸11を囲み、湿度調節環境を提供する。落水16からの水は凝固浴18に入り、成膜液11の凝固処理が凝固浴18中で凝固浴に浸漬した2個の動力駆動ホイール20を使用して行われる。次に糸11は凝固浴を出てゴデット・ステーション22を経てレーザー走査マイクロメーター24を通過する。ホイール26と

図では省略した他の一連のホイールが糸11を紡糸装置の経路に沿って移動させる。浸出浴30に部分的に浸した巻取りホイール28で押出中空糸11を浸出浴30中に導く。糸11は巻取りホイールに巻き付き、回収される。

【００２３】

水溶性ポリマーのPVPは 次の共鳴式で示すように酸素原子上に負電荷が局在し窒素原子上に正電荷が局在する共鳴構造を有する:

【化１】

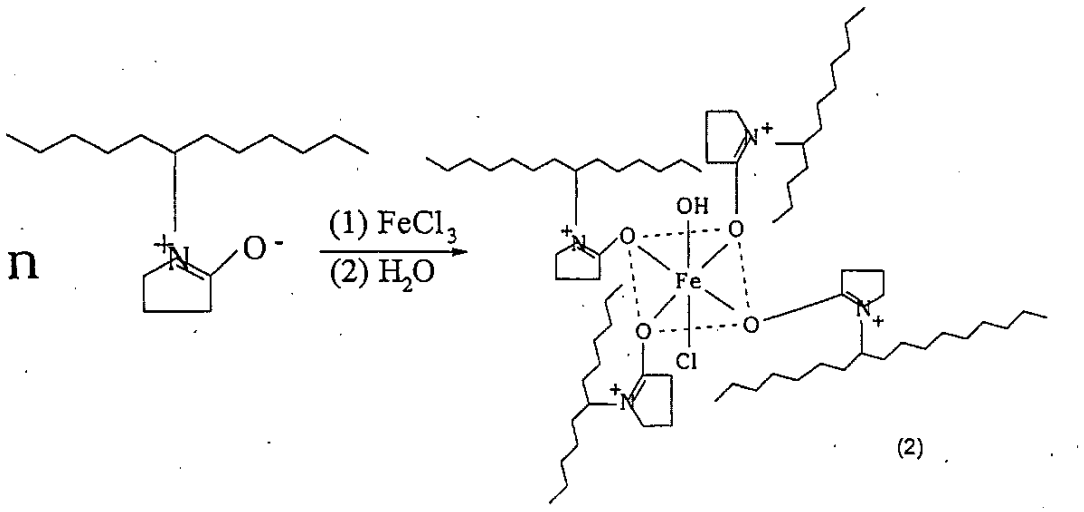


(1)

【００２４】

この水溶性ポリマーは次の反応式で示すように溶液中で金属含有化合物と反応して水溶性ポリマー－金属錯体を形成する。次式では塩化鉄(III)を金属含有化合物として、またPVPを水溶性ポリマーとして使用している:

【化２】



(2)

(式中nは整数である。)

【００２５】

成膜液に金属含有化合物を添加することで、水溶性ポリマーは金属含有化合物の金属と反応して三次元網目構造を形成し、成膜液中で疎水性ポリマーの網目構造と相互浸透するようになる。水溶性ポリマーは膜母材中に永続的に保持され、親水性の膜を与える。

【００２６】

転相速度は少なくとも部分的には芯液及び/又は凝固浴を利用することにより調節される。芯液を糸の内腔中に同時に押し出して、中空糸膜の凝固と内腔の形成を助ける。次いで押出中空糸を、浴に通し、そこでまた糸の凝固をさらに促進する。膜の微孔径は、少なくとも部分的には凝固浴及び/又は芯液の溶媒濃度調節により調節することができる。

【００２７】

形成膜を凝固浴中で急冷する手前の成膜環境の湿度は、膜の構造と性能に大きく影響する。そこで糸を凝固浴の手前で湿度調節環境に導き、部分的に凝固させる。次いで凝固浴中での転相により中空糸を形成させるが、そこでは溶媒を非溶媒に置換する物質移動により凝固がさらに促進される。

【００２８】

本発明の別の態様は、紡糸口金と凝固浴の間の空間で膜の構造と性能に対する湿度の影響を調節する方法である。この空間はエアギャップという。エアギャップが大きければ大きいほどポリマーの硬化は進む。エアギャップの湿度と温度を調節するために、紡糸口金と凝固浴の間にケーシングを使用して、水トラップを介して窒素を通しケーシング内の水蒸気圧を調節するようにしてもよい。新形成膜を囲む落水を使用すれば、さらに高い水蒸気圧が多様な温度で実現される。カラム12内の水蒸気圧は水温で調節する。水蒸気圧はカラム12内表面を伝って落ちる水と平衡に達する。落水16を伴うこのカラム12は、所望の膜構造及び性能次第で糸11の調製に使用しても使用しなくてもよい。

【００２９】

エアギャップ環境は相対湿度を約0～100%とし、温度範囲を約0～100℃とする。カラム12内に水が存在しないとき、カラムの湿度は約0～100%であろう。この湿度は約40～70%であるのが好ましいが、約50～60%であるのが最も好ましい。カラム12内に水が存在しないとき、エアギャップの温度は約5～35℃である。この温度は約10～25℃であるのが好ましいが、約20～25℃であるのが最も好ましい。

【００３０】

カラム12の内表面への落水16でカラムを加湿するとき、カラムは多様な温度で100%の相対湿度に向かう。カラム12内を水が滴り落ちるとき、湿度は約50～100%である。この湿度は約70～100%であるのが好ましいが、約80～100%であるのが最も好ましい。カラム落水温度は約0.2～100℃である。このカラム落水温度は約20～100℃であるのが好ましいが、約50～100℃であるのが最もこの好ましい。

【００３１】

凝固浴又はゲル化浴は0～60%の溶媒からなり、約0.2～100℃の温度である。その温度は約20～80℃であるのが好ましいが、約50～70℃であるのが最も好ましい。

【００３２】

凝固浴を出た糸は水などの非溶媒からなる浸出浴で約24時間浸出処理して、糸から残留溶媒を除去する。浸出後、糸を約24時間グリセリン+非溶媒浴に浸す。グリセリンは仕上げ膜の微孔を満たすことにより、ろ過装置への使用前の保存時に微孔が潰れるのを防ぐ膜微孔径維持剤として機能する。

【００３３】

浸出浴は温度が約0.1～100℃の非溶媒浴である。この温度は約20～80℃であるのが好ましいが、約50～70℃であるのが最も好ましい。

【００３４】

中空糸は約5～300フィート/分の紡糸速度で成形する。この紡糸速度は約50～250フィート/分であるのが好ましいが、約100～200フィート/分であるのが最も好ましい。

【００３５】

前記の疎水性ポリマーはフィルム又は糸を形成することができる合成ポリマーである。疎水性ポリマーの非限定的な例はポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリプロピレン、ポリエチレン又はそれらの組み合わせなどである。

【００３６】

前記の水溶性ポリマーは種々の金属と錯体を形成しうるポリマー配位子である。水溶性ポリマーの非限定的な例はポリビニルピロリドン(PVP)、ポリビニルピリジン又はそれらの組み合わせなどである。

【００３７】

前記の金属化合物は種々の配位子と錯体を形成しうる電子受容体である。錯体をつくる

金属は任意の遷移金属たとえば鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マンガン又はクロムなどでよい。金属錯化剤は塩化鉄(III)であるのが好ましい。本発明の膜はPVDFとFe-PVP錯体を含むのが好ましい。

【００３８】

本発明の成膜液に使用しうる好ましい溶媒は数多いが、使用溶媒はプロトン性でも非プロトン性でもよい。好適な溶媒は疎水性ポリマーを可溶化しうる溶媒である。膜成分の混合に使用する溶媒は極性溶媒であるのが好ましく、その非限定的な例はジメチルアセトアミド、N-メチル-ピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホン、トリアルキルホスフェート又はそれらの組み合わせである。芯液は一般に水を含み、また好ましくは当初にポリマー混合物の溶媒として使用した同じ溶媒の一部と水との混合物を含む。芯液の役目は糸の内側から外への成形を促進することであり、それによって糸の内壁は芯液と接触すると凝固し始める。芯液の場合と同様、凝固浴の液体は一般に水を含み、また好ましくは水と当初にポリマー混合物の溶媒として使用した同じ溶媒の一部との混合物を含む。

【００３９】

本発明の膜はろ過用である。この膜はファウリングに対して抵抗し、化学的安定性、特に塩素の攻撃に対する安定性に優れる。内表面に分離隔層を有する中空糸はインサイド・アウト（内から外）透過流れモードで、また外表面に分離隔層を有する中空糸はアウトサイド・イン（外から内）透過流れモードで、それぞれ使用することができる。この膜は精密ろ過、限外ろ過又は逆浸透膜法に使用することができるが、限外ろ過に使用するのが好ましい。本発明の膜の水溶性ポリマーは塩素の攻撃に対してきわめて安定であり、また水で、又は12.5%次亜塩素酸ナトリウムからなる漂白剤で、膜母材から洗い流されることもない。

【００４０】

本発明の膜は引張強さが約200～700psiである。膜の透過水流束は約40psiで約100～1500 gfd(ガロン/平方フィート/日)である。膜の150kデキストラン分子量マーカーに対する阻止率は約5～99.9%である。この膜は油性の産業廃棄物からの油の分離など多様な用途分野に好適である。

【００４１】

周知のように、前述のような紡糸口金を使用して紡いだ中空糸は防止口金の規格に応じた膜厚及び外径となる。本発明によれば、中空糸の膜厚は大幅に変化させることができるが、約5～15ミルであるのが好ましい。外径もまた大幅に変化させることができるが、約10～750ミルであるのが好ましい。これらの値は最終製品となる膜の所望の性質に応じて容易に変えられるのは言うまでもない。中空糸の外径はレーザー走査マイクロメーターを使用してモニターしてもよい。

【００４２】

本発明の一実施態様では、紡糸口金と凝固浴の間の空間の湿度調節に落水カラムを使用しなかった。前述の成膜液は加圧により貯蔵タンクからギアポンプへと送った。次いで紡糸口金10の環状オリフィスから押し出して糸11にした。内腔に芯液を使用して糸を中空に保つようにした。押し出された糸11はエアギャップ内の0～60インチ区間を垂下して、水を凝固剤として含む凝固浴18に到達した。糸をここで急冷し、凝固浴18内に5フィート間隔で設けた2つの動力駆動ホイール20に数往復巻き付けた。浴温度は13～100℃の範囲内で変動させた。凝固浴を通過した中空糸11はゴデットステーション22を経てレーザー走査マイクロメーター24に導き、そこで糸の外径を縦横に測定した。次いで糸11を、浸出浴30に部分的に浸した巻取りホイール28で回収した。糸の外径は製造する膜の用途に応じて2～200ミルの範囲内で調節した。こうして製造された中空糸膜は膜中にFeが存在するため黄色を呈した。

【００４３】

走査電子顕微鏡(SEM)を使用して、本発明で得られた代表的な中空糸の組織形態を調べた。図5～図7は後述の本発明の実施例1で得られた中空糸膜の顕微鏡写真である。図5に示

すように内表面付近に指状空洞（finger like void）が存在する。指状空洞は断面積の約40%を占める。指状空洞領域の上部には比較的緻密な層が存在し、それが優れた機械的強度をもたらす。この膜は図6に示すような比較的開放的で粗い外表面と図7に示すような比較的緻密で平滑な内表面を有する。これはインサイド・アウト型の中空糸膜には理想的な構造である。比較的平滑緻密な内表面は分離に適した、また溶質の吸着と供給液中の懸濁粒子の沈着とに起因するファウリングの緩和に適した、良好な隔層となる。開放的な粗い外表面は透過抵抗を弱め透過流束を増す。

【００４４】

本発明の実施例1で得られた代表的な中空糸膜の赤外スペクトルを図2のスペクトルAに示す。図2のスペクトルBは漂白剤で処理した後のスペクトルAに示したものと同じ中空糸の、スペクトルCは成膜液に添加剤のPVPと塩化鉄(III)とを使用しないでPVDFから調製した中空糸の、各FT-IRスペクトルである。図2に示す赤外スペクトルをとるために使用したこれら3種類の中空糸試料は逆浸透処理水で十分に洗浄し120℃で一晩乾燥させてから、同じ条件で赤外スペクトルをとった。スペクトルCでは1700cm^{-1}付近にピークが観測されなかったが、これは明らかに、PVDFだけで調製した中空糸には予想どおりカルボニル基がまったく存在しないことを示唆する。3400cm^{-1}付近でピークが見られなかったのは、このPVDF膜にはヒドロキシル基が存在しないことを示唆する。スペクトルCとは対照的に、スペクトルAでは1600～1750cm^{-1}の間に強いピークが観測されたが、これは膜中にカルボニル基が存在することを示唆する。スペクトルAでは1550cm^{-1}で中程度のピークも観測された。スペクトルAにおける1650cm^{-1}ピークの存在は何らかのPVP-Fe錯体の膜中での形成と符合する。スペクトルAでは3400cm^{-1}付近で非常に幅の広い、強いピークが観測されたが、これは膜中にヒドロキシル基が存在することを示唆する。

【００４５】

PVPがPVDF膜母材に不可逆的に固定されているかどうかを確認するために、後述の実施例1で得られた中空糸を12.5(重量)%次亜塩素酸ナトリウムを含む漂白剤に室温で1週間浸漬する実験を行った。比較のため、ポリスルホン中空糸膜を使用して前記と同じ条件で対照実験も行った。

【００４６】

ポリスルホン膜は漂白剤(塩素)に1週間浸漬すると、ポリスルホンが化学分解を起こして白色の粉末状物質に変化した。周知のようにポリスルホンは主鎖に電子求引性のスルホン基が存在するためPVPよりもずっと安定である。この使用条件がポリスルホンの分解を引き起こしうるとすれば、それがPVPの分解を引き起こすのは確実である。この結果は、PVPを親水性成分として含む膜の構造と性能に対する塩素の影響を示すにはこの使用条件で十分であることを示唆する。

【００４７】

本発明の中空糸膜を漂白剤(塩素)に1週間浸漬した後、逆浸透処理水で48時間十分にすすぎ洗いし、次いで乾燥させ、赤外分光法で分析した。この塩素処理試料から得られたFT-IRスペクトルは、こうした過酷な塩素処理後も図2のスペクトルBに示すように1600～1750cm^{-1}の間に強いピークがなお残ることを示した。しかし、スペクトルBのカルボニル基領域のピーク形状は図2のスペクトルAの同じ領域と比較すると、ある程度変化している。1650cm^{-1}付近のピーク強度(高さ)は1720cm^{-1}付近のピークと比べて弱まっており、これはFeと会合したカルボニル基の数が塩素処理後に減少したことを示唆する。そのため、Feと会合していないカルボニル基のせいでピークはやや高波数側にシフトした。塩素処理はまた3050cm^{-1}ピークの2950cm^{-1}ピークに対する相対強度を変化させる結果ともなった。スペクトルAでは3050cm^{-1}ピークは2950cm^{-1}ピークよりも弱い。塩素処理後は3050cm^{-1}ピークの2950cm^{-1}ピークに対する相対強度が逆転し、PVP無添加中空糸のスペクトルCで見られたものと同じになっている。すなわちスペクトルB及びCでは3050cm^{-1}ピークのほうが2950cm^{-1}ピークよりも強くなっている。この結果から、塩素処理は本発明で得られた中空糸の化学構造に観測可能な影響を及ぼすものの、その影響は膜を破壊するほどではないことが明らかである。スペクトルBでは1720cm^{-1}の強いピークに隣接するショルダーピークが顕著で

ある。

【００４８】

後述の実施例2ではさらに過酷な処理を行っている。この過酷な処理は12.5%次亜塩素酸ナトリウムを含む漂白剤に中空糸膜を室温で1か月間浸漬するというものであり、その結果は中空糸の引張り強さに大きな変化が起こらないことを示した(実施例2の表3を参照)。また、実施例1で得られた中空糸を200ppmの塩素を含む溶液に1週間浸漬しても中空糸膜のIRスペクトルには何の影響も見られなかった。これらの結果は本発明で得られる中空糸膜が塩素の攻撃に対してきわめて安定であることを示す。中空糸は塩素処理後も引き続き元の黄色を呈したが、これは膜中のFeの存在を示唆する。以上の結果は本発明で得られる中空糸膜の驚くべき安定性が膜中のFeの存在に関係することを示唆する。これは正に荷電したFeは電子を求引して膜を安定させる性質を有するからであると考えられる。

【００４９】

スペクトルBでは3400cm^{-1}付近に幅広い中程度のピークも観測されたが、これは膜中のヒドロキシル基の存在を示唆する。図2のスペクトルA、B及びCをとるために使用した試料は共に同じ条件で調製し、スペクトルも同じ条件でとった。これら３種の膜試料は同じ雰囲気に接触させたが、図3に示す3400cm^{-1}付近で観測されたヒドロキシル基バンドの強度はまったく異なる。これら3種類の膜の3400cm^{-1}ピーク強度はA>B>Cの順であり、これはスペクトルAを有する膜は図2に示す他の膜よりもヒドロキシル基を多く含み、従ってスペクトルBで示す塩素処理膜よりも親水性が強いことを示唆する。この発見は後述の実施例2の表3に示す透過水流束データとも符合する。PVP－金属錯体を欠く膜(スペクトルC)は疎水性そのものである。

【００５０】

膜中のFeの存在を確認するために、実施例1で得られた中空糸をESCAで分析した。実施例1で得られた中空糸の代表的なESCAスペクトルを図3に示す。711 eVの結合エネルギーで検出されたシグナルはFeの2p電子に帰属されたが、これは膜表面にFeが存在することを明らかに示す。図2のスペクトルBを有する塩素処理試料もまた、PVDFだけで調製した対照中空糸と共にESCAで分析した。ESCAで得られた中空糸膜の表面組成を表1に示す。

【００５１】

【表１】

表1

表面組成	PVDF中空糸[a]	Fe/PVP/PVDF中空糸[b]	Fe/PVP/PVDF中空糸[c]	Fe/PVP/PVDF中空糸[d]
C	51.86	55.27	48.68	48.99
O	7.04	13.94	11.70	6.12
F	38.29	22.86	32.88	42.75
N	2.08	1.67	0.94	0.24
Fe	0	5.29	5.13	1.42
S	0.05	0.17	0.12	0
Cl	0.11	0.66	0.48	0.27
Na	0.50	0.08	0	0.14
Ca	0.05	0.06	0.06	0.06
合計	100	100	99.99	99.99

a　PVDFだけで調製した中空糸。
b　実施例1で得られた中空糸。
c　実施例1で得られた中空糸を、200ppm次亜塩素酸ナトリウムを含む水溶液に室温で1週間浸漬した。
d　実施例1で得られた中空糸を、12.5%wt次亜塩素酸ナトリウムを含む水溶液に室温で1週間浸漬した。

【００５２】

予想どおり、塩化鉄(III)とPVPを添加せずにPVDFだけで調製した中空糸膜の表面ではFeの原子濃度がゼロである。しかし、膜表面でOとNが検出されたのは意外である。その理由は現時点では必ずしもよくわからない。一方、塩化鉄(III)とPVPを添加したPVDFから調製した中空糸膜の表面ではFeの原子濃度が5.29%である。この膜を、200ppm次亜塩素酸ナトリウムを含む水溶液で後処理しても膜表面のFe濃度にはほとんど影響ないが、C、F、O及びNの膜表面濃度には大きく影響する。塩化鉄(III)、PVP及びPVDF (Fe/PVP/PVDF)から調製した中空糸ではPVDFだけから調製した中空糸よりもO/N比がずっと高い点に注目する必要がある。塩化鉄(III)、PVP及びPVDFから調製した本発明の中空糸では、12.5%wt次亜塩素酸ナトリウムを含む漂白剤の原液に室温で1週間浸漬するという過酷な後処理でも、膜表面のFe原子濃度は1.42%もの高さを維持した。この結果は、Feが膜と強く会合し、塩素の攻撃に対し膜を安定させるうえで決定的な役割を果たすことを示唆する。これはESCA分析の結果とも符合する。中空糸の色、ESCAスペクトル、それにFe、N及びO濃度の定量分析は前述の中空糸膜の赤外スペクトルと符合しており、これはPVDF系中空糸膜の中にFeとPVPが存在することを示唆する。Feは3価の正電荷を有し(Fe^{3+})、PVP自体は水溶性である。従って膜母材中のPVPとFe^{3+}の存在は膜に親水性表面を与える。

【００５３】

アミド中のカルボニル基とNは、多様な金属と錯体を形成することができる優れた配位子である。図2の赤外スペクトル、図3のESCAスペクトル及び表1のデータを基にして、FeとPVPから形成される錯体を示したのが前掲の式(2)である。ポリビニルピロリドンは、式ではただ1個のピロリドン環だけを示しているが、カルボニル基の酸素原子上に負電荷を局在させた共鳴構造を有する。それは式(1)に示すように、Feと錯体を形成する優れた配位子として振舞うことができる。式(2)に示すFe錯体のヒドロキシル基配位子は図2スペクトルA及びBの3400cm^{-1}付近の幅広のピークに符合する。Feへのカルボニル基の配位は図2スペクトルAの1650cm^{-1}ピークと符合する。塩素処理後の1650cm^{-1}ピーク強度の変化とスペクトルBに見られるカルボニル基伸縮振動のやや高波数側へのシフトは式(2)に示す錯体

と符合する。この塩素処理はPVP-Fe錯体の性質を変化させ、その結果として1650cm^{-1}、1550cm^{-1}、1720cm^{-1}、2950cm^{-1}、3050cm^{-1}及び3400cm^{-1}のIRスペクトルが変化するのかもしれない。

【００５４】

結果的に配位子となるClは表1のESCAデータと符合する。膜表面のCl濃度は0.27%～0.66%である。高分解能ESCAで検出された529.7 eVと711.0 eVでのシグナルは式(2)に示すFe-O結合の存在と符合する。式(2)では可能な錯体のうち1個だけを示している。O配位子の数は1～6の範囲で変動しうる。これらのO配位子は異なるPVP高分子に、又は単一PVP高分子に由来しうる。というのは1個のPVP分子は多数のピロリドン環をもつからである。異なるPVP分子に由来する配位子がFeと錯体を形成するならば、異なるPVP高分子間に架橋が起こり網目構造を形成しようが、その網目構造はPVDF高分子から形成される他の網目分子と絡み合うことができる。従って本発明のドープから膜が形成された後は、水溶性PVPはFeとの錯体形成によりPVDF母材中に永続的にに固定化され、親水性の膜をもたらすことになろうが、その膜は塩素の攻撃に対して安定であることがすでに判明している。本発明では、膜の塩素処理に12.5%wt次亜塩素酸ナトリウムを含む漂白剤の原液を使用して、塩素処理条件を厳しくした。通常は200ppm未満の次亜塩素酸ナトリウム溶液を膜の洗浄に使用する。200ppm次亜塩素酸ナトリウム溶液による対照実験では、本発明で得られた膜のIRスペクトルにも分離性能にもまったく影響がなかった。

【００５５】

疎水性ポリマー母材中に水溶性ポリマーを固定化するには、該水溶性ポリマーと錯体を形成しうる任意の金属を使用することができる。本発明では説明例として鉄を使用したが、それは本発明の範囲を限定するものではない。空いている価電子軌道をもつ遷移金属及び他の金属は中性体であれ荷電体であれ、鉄の代りに使用できる。そのうえ、任意の金属と錯体を形成しうる任意の水溶性ポリマーは、又は小さな分子でさえも、PVPの代りに使用できる。またPVDFも他の任意の疎水性ポリマーたとえばポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリプロピレン、ポリエチレン及びポリエーテルケトンなどで代用することができる。本発明のカギは、水溶性ポリマーと金属との安定した錯体の形成及び該錯体と疎水性ポリマーの相溶性にある。

【００５６】

本発明の別の実施態様では、エアギャップの湿度を調節するための円筒カラム12を備えた図1に示す装置を使用して中空糸膜を製造した。円筒カラム12頂部の注水口から注水して、押出中空糸を囲む円筒カラム内表面に落水16を形成させ、湿度調節環境を提供するようにした。カラム内の水蒸気圧は水温で調節した。水蒸気圧はカラム内表面沿いに落ちる水と平衡に達した。カラム内の相対湿度はこのようにして調節して100%としたが、絶対蒸気圧は水温に応じて変化した。粘稠ポリマー液をカラム上部から押し出し、カラム全長を通過させて凝固浴18に導入した。押し出された粘稠液は内表面沿いに落水16を有するカラム12の中心を通過する間に水蒸気との接触により部分的に凝固した。次いで糸を、凝固浴中の2つの動力駆動ローラー20間を数往復させてから、浸出浴30に部分的に浸した巻取りホイール28で巻き取った。中空糸の直径はレーザー走査マイクロメーター24でモニターした。凝固浴18と浸出浴30の温度は0～100℃であった。糸の直径は5～200ミル(mil）であった。中空糸膜の紡糸速度は5～300フィート/分(ft/min)であった。円筒カラム12は長さが1～200インチ、直径が1～12インチであった。従って、本発明の使用水蒸気圧は米国特許第5,834,107号明細書の使用水蒸気圧よりも高かった。押し出された糸は落水16と非常に接近した状態にあるため、本発明では先行技術よりも物質移動がずっと効率的である。その結果として、湿り空気に対する押出中空糸膜の接触時間は著しく短縮され、生産性が高まる結果となる。

【００５７】

水蒸気の拡散により形成される外表面付近の指状空洞は水の拡散により形成される内表面付近の指状空洞よりもずっと小さいため、中空糸外表面付近には図9～図11に示すように緻密な支持層が出現する結果となる。そうした支持層は断面中央層に比して機械的強度

が大きいし、またインサイド・アウト透過流れからの透過水に対する抵抗が小さい。

【００５８】

以下、本発明の中空糸膜の製造方法例を示すが、これらの実施例は本発明の範囲を何ら限定するものではない。

【実施例１】

【００５９】

2ガロン・ミキサーに、1.91ポンド(lb)のポリフッ化ビニリデン(商品名Kynar)(ELF Atochem North America, Inc.; 2000 Market St. Philadelphia, PA 19103, U.S.A.)、5.98ポンドのジメチルアセトアミド(DMAc)及び0.42ポンドの塩化リチウムを含む8.3ポンドのドープを加えた。ドープを、温度が47℃に達するまで約1時間撹拌した。次いで0.17ポンドの塩化鉄(III)と0.97ポンドのPVP K15(平均分子量15,000のポリビニルピロリドン)をドープに加えた。この混合物を60℃で4時間撹拌し、次いで減圧脱気して褐色の粘稠ドープを得た。このドープは47℃で少なくとも24時間静置してから使用した。

【００６０】

前記のドープを、カラム12無しの図1の装置を使用して中空糸に押し出した。使用した紡糸条件と得られた中空糸の特性は表2のとおりである。前述のドープはギアポンプに圧送し、次いで紡糸口金の環状オリフィスから押し出して糸にした。芯液としての水を糸の内腔に使用して糸を中空に保った。押し出した糸はエアギャップ中を15インチ垂下させ、水を凝固剤として含む凝固浴に導いた。急冷糸を、凝固浴中に5フィート間隔で設けた2個の動力駆動ホイールに3往復巻き付けた。浴温は50℃に設定した。中空糸は凝固浴を通過させた後、ゴデットステーションを経てレーザー走査マイクロメーターへと導いて、糸の外径を縦横に測定した。次いで糸を、浸出浴に部分的に浸した巻取りホイールで回収した。中空糸膜の紡糸速度は15フィート/分(ft/min)であった。得られた中空糸膜は膜中にFeが存在するため黄色を呈した。糸は水でさらに一晩浸出し、次いで30重量%グリセリン水溶液に漬け、最後に50℃のオーブンで24時間乾燥させた。

【００６１】

【表２】

表2

紡糸条件	
ドープ押出速度(rpm)	10
芯液(水)流量(ml/分)	9.5
紡糸速度(ft/分)	15
エアギャップ(in.)	15
糸の特性	
糸外径(mil)	89.3
糸内径(mil)	46.5
膜厚(mil)	21.4
引張強さ(psi)	385
泡立ち点(psi)	98
純水透過流束@40psi (gfd)	567
150k デキストラン阻止率	95%

【００６２】

本発明の実施例1で得られた中空糸膜の主要な特性は表2のとおりである。中空糸の外径(OD)は89.3ミル、内径(ID)は46.5ミル、膜厚は21.4ミルである。引張強さは385psi、泡立ち点は水を湿潤剤として測定して98psiである。純水透過流速は40psiで567gfdである。平均分子量150,000 Daのデキストランマーカーに対する阻止率は95%である。

【００６３】

本発明の実施例1で得られた中空糸膜のファウリング挙動を、油性水の透過流速を時間の関数として測定して調べた。試験には1”×25”カートリッジを使用した。供給液はKoch Membrane Systems, Inc. (KMS)から入手した5% 10W30潤滑油、10%鉱油及び85%廃切削油(油2%、界面活性剤10%及び水88%)の混合液であるが、これを40℃で循環させた。油性水の透過流束は入口圧30psi、出口圧20psで測定した。測定結果を図4に示す。図4の曲線Aは実施例1で得られた中空糸膜であり、その油除去率は98.8%である。曲線Bはポリアクリロニトリル素材の市販中空糸膜すなわちKMSのCM50であり、その油除去率は98.4%である。また曲線Cは反応式(2)に示す錯体を含まないPVDF中空糸膜である。曲線Cの膜では油除去率は他の2種類の膜すなわち図4の曲線A及びBに示す膜と大差ないが、透過流束はずっと低い。図4から明らかなように、実施例1で得られた中空糸膜(曲線A)の透過流束は反応式(2)に示す錯体を含まないPVDF中空糸膜の3倍にもなる。本発明の中空糸膜(曲線A)の透過流束はまた、以前に油性水処理用に開発されたKMSの市販膜(曲線B)にもまさる。この結果は、本発明の膜では油性水処理面での透過流束が大幅に改善されることを明示している。この優れた性能は反応式(2)に示すPVP-Fe錯体又は類似錯体が膜中に存在し、それが膜の親水性を著しく高め、また油性水処理面での透過流束を向上させることに由来する。

【実施例２】

【００６４】

実施例1の場合と同じドープ及び紡糸条件を使用して中空糸を調製した。使用した紡糸条件と得られた中空糸の特性は表3のとおりである。得られた糸はまず30重量%グリセリン溶液に漬け、次いで室温で乾燥させた。

【００６５】

【表３】

表3

紡糸条件		
ドープ押出速度(rpm)	10	
芯液(水)流量(ml/分)	9.5	
紡糸速度(ft/分)	15	
エアギャップ(in.)	15	
糸の特性		
後処理	無	有*
糸外径(mil)	88.6	86.7
糸内径(mil)	46.5	46.8
膜厚(mil)	21.1	20.0
引張強さ(psi)	349	395
純水透過流束@40psi (gfd)	999	341
150k デキストラン阻止率	94%	76%

＊ 試験前に中空糸を、12.5%次亜塩素酸ナトリウムを含む漂白剤に室温で1か月浸漬した。

【００６６】

実施例2の中空糸膜は実施例1と同じ条件で調製した。ただし実施例2の糸には高温での後処理を行わなかったので、膜透過水流束は表3の第2列に示すように40psiで999 gfdにもなった。糸を、12.5%次亜塩素酸ナトリウムを含む漂白剤に室温で1か月浸漬するという後処理では糸の引張強さにあまり変化がなかった。しかし、非処理糸と比較すると流束も阻止率も落ちた。この結果は図2のスペクトルB及び表1のESCAデータとも符合する。透過水流速と阻止率の両方が落ちたのは、塩素処理のために膜表面のPVP-Fe錯体が変性をこうむ

ったためらしい。しかし200ppm塩素による後処理は同じPVDF膜にまったく影響を及ぼさなかった。ポリスルホン中空糸による対照実験ではポリスルホン中空糸は12.5%次亜塩素酸ナトリウムを含む同じ漂白剤に室温で1週間接触させると、ポリスルホンの化学分解のため粉末状物質へと変化した。この結果は、本発明の親水性PVDF膜がポリスルホン膜よりも遊離塩素の攻撃に対しはるかに安定であることを示唆する。

【実施例３】

【００６７】

カラム12無しの図1の装置を使用して実施例の場合と同じドープを押し出した。得られた中空糸膜は膜中に存在するFeのために黄色を呈した。この糸を水でさらに一晩浸出し、次いで30重量%グリセリン溶液に漬け、最後に室温で風乾した。使用した紡糸条件と得られた中空糸の特性は表4のとおりである。

【００６８】

【表４】

表4

紡糸条件	
ドープ押出速度(rpm)	10
芯液(水)流量(ml/分)	9.5
紡糸速度(ft/分)	20
エアギャップ(in.)	39.5
糸の特性	
糸外径(mil)	77.8
糸内径(mil)	32.2
膜厚(mil)	22.8
引張強さ(psi)	291
純水透過流束@40psi (gfd)	385
150k デキストラン阻止率	83%

【００６９】

実施例3ではエアギャップを39.5インチに拡大する一方でそれ以外のパラメーターは基本的に同じに保つことで、実施例1で得られた中空糸に比して150k デキストランに対する阻止率を83%に落とし、また透過水流束も40psiで385 gfdに落とした中空糸が得られた。従って本発明は阻止率を小刻みに調節する有効な方法を提供する。この結果は、広い分子量分布をもつ高分子の分画にはきわめて重要である。

【実施例４】

【００７０】

2ガロン・ミキサーに、2.30ポンドのKynar(PVDF)、0.05ポンドの塩化リチウム及び7.2ポンドのDMAcを含む10ポンドのドープを加え、さらに1.0ポンドのPVP K15と 0.20ポンドの塩化鉄(III)を加えた。この混合物をさらに60℃で4時間撹拌し、次いで減圧脱気して褐色ドープを得た。このドープは47℃で少なくとも24時間静置してから使用した。

【００７１】

カラム12無しの図1の装置を使用して前記ドープから中空糸を調製した。中空糸は15フィート/分で押し出した。紡糸口金と水浴の間の距離(エアギャップ)は1.0インチであった。水浴と浸出浴の温度は50℃であった。芯液には水を使用した。使用した他の紡糸条件及び得られた中空糸の特性は表5のとおりである。

【００７２】

【表５】

表5

紡糸条件	
ドープ押出速度(rpm)	5
芯液(水)流量(ml/分)	9.5
紡糸速度(ft/分)	10
エアギャップ(in.)	1.0
糸の特性	
糸外径(mil)	84.8
糸内径(mil)	55.6
膜厚(mil)	14.6
引張強さ(psi)	365
純水透過流束@40psi (gfd)	1364
150k デキストラン阻止率	68.9%

【実施例５】

【００７３】

実施例1の場合と同じドープを、カラム12無しの図1の装置を使用して押し出した。使用した紡糸条件と得られた中空糸の特性は表6のとおりである。

【００７４】

【表６】

表6

紡糸条件	
ドープ押出速度(rpm)	5
芯液(水)流量(ml/分)	9.5
紡糸速度(ft/分)	10
エアギャップ(in.)	15
糸の特性	
糸外径(mil)	84.9
糸内径(mil)	44.6
膜厚(mil)	20.2
引張強さ(psi)	290
泡立ち点(psi)	80
純水透過流束@40psi (gfd)	833
150k デキストラン阻止率	55.4%

【実施例６】

【００７５】

実施例1の場合と同じドープを、カラム12無しの図1の装置を使用して押し出した。使用した紡糸条件と得られた中空糸の特性は表7のとおりである。

【００７６】

【表７】

表7

紡糸条件	
ドープ押出速度(rpm)	5
芯液(水)流量(ml/分)	9.5
紡糸速度(ft/分)	12
エアギャップ(in.)	39.5
糸の特性	
糸外径(mil)	78.3
糸内径(mil)	33.9
膜厚(mil)	22.2
引張強さ(psi)	218
純水透過流束@40psi (gfd)	650
150k デキストラン阻止率	66.3%

【００７７】

実施例4、5及び6では膜性能に対するドープ押出速度の影響を示す。これらの実施例を実施例1、2及び3と比較すると、実施例4、5及び6の糸は低押出速度である。さらに実施例4、5及び6ではエアギャップも変化させて1.0～39.5インチとした。

【００７８】

実施例4では短い1.0インチのエアギャップを使用して5rpmのドープ押出速度で膜厚の薄い(14.6ミル)糸を調製した。図8はこの中空糸の断面図である。図5と比較すると、外表面近くの比較的緻密な層を支持層とする類似の指状空洞が内表面近くに観察される。しかし図8の指状空洞は図5のものよりも大きく、断面積の約60%を占めるため、40psiで1364 gfdという高流束をもたらす。図8と図5の比較からわかるように、本発明は中空糸膜断面の指状空洞の大きさを調節する効果的な方法を提供する。実施例4で得られた中空糸は表5に示すように、引張強さが365psiであり、150k デキストラン分子量マーカーに対する阻止率が68.9%である。

【００７９】

実施例5でエアギャップを15インチに拡大する一方で他の紡糸パラメーターは不変のままにすると、表6に示すように膜厚20.2ミルの中空糸が得られたが、その透過水流束も阻止率もそれぞれ833 gfd、55.4%と低くなる。実施例6でエアギャップを39.5インチへとさらに拡大する一方で他の紡糸パラメーターは基本的に不変のままにすると、透過水流束は実施例5の場合よりもさらに低下した。その詳細は表7に示すとおりである。表5、表6及び表7のデータは明らかに、エアギャップを大きくすると膜透過水流束が低下するだけでなく引張強さも低下することを示す。この発見は実施例1及び3でより高ドープ押出速度の10rpmを使用して得られた発見と符合する。しかし、ドープ押出速度をあげると低ドープ押出速度の場合よりもデキストランマーカー阻止率が高まる。

【実施例７】

【００８０】

2.33ポンドのDMAc、0.71ポンドのPVP K15及び0.11ポンドの塩化鉄(III)を1ガロン入りガラスケトルに加え、固体成分がすべて溶解し褐色溶液となるまで撹拌した。次にこの溶液を、1.63ポンドのKynar (PVDF)、0.36ポンドの塩化リチウム及び5.11ポンドのDMAcを入れた2ガロン・ミキサーに加えた。この混合物を60℃で4時間撹拌し、次いで減圧脱気して褐色粘稠ドープとし、これを47℃で少なくとも24時間静置してから使用した。

【００８１】

カラム12無しの図1の装置を使用して前記ドープから中空糸膜を調製した。使用した紡糸条件と得られた中空糸の特性は表8のとおりである。

【００８２】

【表８】

表8

紡糸条件	
ドープ押出速度(rpm)	10
芯液(水)流量(ml/分)	9.5
紡糸速度(ft/分)	27
エアギャップ(in.)	15
糸の特性	
糸外径(mil)	66.7
糸内径(mil)	33.5
膜厚(mil)	16.6
引張強さ(psi)	238
泡立ち点(psi)	>30
純水透過流束@40psi (gfd)	860
150k デキストラン阻止率	96%

【００８３】

ドープ中のポリマー濃度が膜性能に及ぼす影響を実施例7で示す。中空糸の紡糸速度は27フィート/分であり、実施例2と比較するとほぼ2倍の速度であった。得られた中空糸膜の透過水流束と阻止率は実施例で得られた膜とほぼ同じであった。実施例7のドープ中のPVDFポリマー濃度は実施例2の場合よりも約25%低かった。この発見は、実施例2と比較して同程度の分離性能をもつ中空糸膜を、生産性を高めポリマー原料の使用量を少なくしながら製造する方法をもたらすという意味で重要である。

【実施例８】

【００８４】

14.0ポンドのSolef(登録商標)PVDF 1015/1001(Solvay Polymers, Inc. Houston, Texas)、4.59ポンドのPVP K15、0.61ポンドの塩化鉄(III)及び1.22ポンドの塩化アルミニウムを、79.5ポンドのN-メチルピロリドン(NMP)を入れた50ガロン・ミキサーに加え、固体成分がすべて完全に溶解するまで撹拌して褐色粘稠ドープとし、それを50℃で少なくとも24時間静置させてから使用した。

【００８５】

カラム12を備えた図1の装置を使用して前記ドープから中空糸膜を調製した。図1に示すように頂部の注水口からカラム内に注水して、カラム内表面に落水を形成させた。前記ドープを加圧してギアポンプに送り、次いで紡糸口金の環状オリフィスを通じて押し出して糸にした。芯液としての水を糸の内腔に使用し糸を中空に保った。押し出した糸は落水で囲まれた状態でカラム中央を垂下させ、水を凝固剤として含む凝固浴に導いた。急冷糸を、凝固浴中に5フィート間隔で設けた2個の動力駆動ホイールに3往復巻き付けた。浴温は50℃に設定した。中空糸は凝固浴を通過させた後、ゴデットステーションを経てレーザー走査マイクロメーターへと導きそこで糸の外径を縦横に測定した。次に糸を、浸出浴に部分的に浸した巻取りホイールで回収した。中空糸膜の紡糸速度は25フィート/分であった。得られた中空糸膜は膜中にFeが存在するため黄色を呈した。糸は水でさらに一晩浸出し、次に30重量%グリセリン水溶液に漬け、最後に室温で風乾させた。使用した他の紡糸条件及び得られた中空糸の特性は表9のとおりである。

【００８６】
【表９】

表9

紡糸条件	
ドープ押出速度(rpm)	5
芯液(水)流量(ml/分)	8.7
紡糸速度(ft/分)	25
落水長(in.)	38
落水温度(℃)	28
糸の特性	
糸外径(mil)	55.1
糸内径(mil)	31.6
膜厚(mil)	11.7
引張強さ(psi)	190
泡立ち点(psi)	20
純水透過流束@20psi (gfd)	229
150k デキストラン阻止率	94%

【００８７】
図9は実施例8で得られた中空糸の断面図である。中空糸の内表面付近には大指状空洞層が、外表面付近には小指状空洞層が、また両指状空洞層の間には緻密層がそれぞれ存在する。図10は外表面付近の拡大断面図である。外表面付近の小指状空洞層の下部に緻密層がはっきり見える。外表面付近の小指状空洞は水蒸気の拡散で誘発された転相により形成されたのに対して、内表面付近の大指状空洞は内腔内の水の拡散で誘発された転相により形成された。明らかに内腔内の拡散誘発型転相の原動力は中空糸外側のそれよりも大きい。そのため、得られた中空糸は緻密層が外表面側に片寄った非対称構造になっている。この構造は、米国特許第4,399,035号明細書に記載の、断面中央の緻密層が2つの指状空洞層に対称的に挟まれている二層スキン構造の中空糸とは異なる。実施例8で得られた中空糸は引張強さが190psi、膜透過水流束が20psiで229gfd、また平均分子量150k Daのデキストランに対する阻止率が94%である。
【実施例９】
【００８８】
1.0ポンドのSolef(登録商標) PVDF 1015/1001、0.33ポンドのPVP K15、0.044ポンドの塩化鉄(III)及び0.088ポンドの塩化アルミニウムを、5.72ポンドのNMPを入れた1ガロン・ガラスケトルに加えた。混合物を、固体成分がすべて完全に溶解するまで撹拌して褐色粘稠ドープとし、それを少なくとも24時間静置させてから使用した。
【００８９】
カラム12を備えた図1の装置を使用して前記ドープから中空糸を調製した。図1に示すように頂部の注水口からカラム内に注水して、カラム内表面に落水を形成させた。使用した紡糸条件及び得られた中空糸の特性は表10のとおりである。
【００９０】

【表１０】

表10

紡糸条件	
ドープ押出速度(rpm)	10
芯液(水)流量(ml/分)	5.0
紡糸速度(ft/分)	40
落水長(in.)	38
落水温度(℃)	50
糸の特性	
糸外径(mil)	55.6
糸内径(mil)	26.6
膜厚(mil)	14.5
引張強さ(psi)	230
泡立ち点(psi)	60
純水透過流束@30psi (gfd)	146
150k デキストラン阻止率	92%

【００９１】

図11は得られた中空糸のSEMである。その構造は図9の構造に類似するが、図11では2つの指状空洞領域の間の緻密層が図9の場合よりも厚くなっており、そのため阻止率はほぼ同じなのに引張強さは向上し、透過水流束は低下している。従って、図11と図9の比較から明らかなように本発明は、押出中空糸を囲む円筒状の落水を使用して中空糸膜断面の指状空洞構造を調節することにより膜透過流束を調節する新規の効果的な方法を提供する。

【００９２】

実施例1～7の落水を使用しない実施態様で得られた中空糸では内腔に水を使用し、また押出中空糸の外側の相対湿度が比較的低くなるため、微小空洞層は片側に形成される。実施例8と9の実施態様で得られた中空糸のほうは確かに内表面付近の大指状空洞層と外表面付近の小指状空洞層という2つの異なるの指状空洞層を備え、両指状空洞層の間の緻密層は外表面側に片寄っている。これは内腔に水を使用し、押出中空糸の外側に水蒸気を使用するためである。

【実施例１０】

【００９３】

実施例1の場合と同じ条件でドープを調製した。中空糸の調製もまた、実施例10の紡糸速度がはるかに高速である点を除けば、実施例1とほぼ同じ要領で行った。詳しい使用条件はそれぞれ表11、表12に示す。得られた中空糸をアウトサイド・イン透過流れで試験した。

【００９４】

【表１１】

表11

紡糸条件	
ドープ押出速度(rpm)	30
芯液(NMP/水=90/10 vol.)流量(ml/分)	0.4
紡糸速度(ft/分)	200
エアギャップ(in.)(湿度: 36%@25℃)	15
水浴温度(℃)	50
糸の特性	
糸外径(mil)	17.9
糸内径(mil)	10.2
膜厚(mil)	3.85
引張強さ(psi)	653
純水透過流束@15psi (gfd)	30.4
150k デキストラン阻止率	62.9%

【００９５】

表11に開示のアウトサイド・イン中空糸は紡糸速度200フィート/分で調製した。これをアウトサイド・イン透過流れで試験すると15psiでの透過水流束は30gfd、150kデキストラン阻止率は63%という結果になった。

【００９６】

表11に開示のものと類似の中空糸を、さらに高速の300フィート/分という紡糸速度で調製した(表12)。

【００９７】

【表１２】

表12

紡糸条件	
ドープ押出速度(rpm)	30
芯液((NMP/水,90/10 vol.)流量(ml/分)	0.4
紡糸速度(ft/分)	300
エアギャップ(in.) (湿度: 36%@25℃)	15
水浴温度(℃)	50
糸の特性	
糸外径(mil)	14.8
糸内径(mil)	8.6
膜厚(mil)	3.1
引張強さ(psi)	681
純水透過流束@15psi (gfd)	19.9
150k デキストラン阻止率	66.9%

【００９８】

以上の説明から、本発明が前記の諸目的並びに自明であり本発明の方法や構成に固有で

もある他の利点を実現するために十分に適合させてあることは見て取れよう。ある種の特徴や部分的な組み合わせが有効であれば、他の特徴や部分的な組み合せとは無関係に採用してもよいことは言うまでもない。それも特許請求の範囲で見込まれており、また特許請求の範囲に包含される。本発明は可能な数多くの実施態様がその範囲から逸脱することなく実行しうるので、本明細書の内容は当然ながら限定的な意味ではなく説明的な意味に解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【００９９】

【図１】本発明の膜の製造に使用される中空糸紡糸装置の略図である。

【図２】本発明の方法で得られた代表的な中空糸膜の赤外スペクトルである。

【図３】実施例1で略述する本発明の方法で得られた中空糸膜の電子分光（ESCA）スペクトルである。

【図４】本発明の中空糸膜の透過流束を時間の関数として示すグラフである。

【図５】実施例1で略述する本発明の方法で得られた中空糸膜の断面の走査電子顕微鏡写真である。

【図６】実施例1で略述する本発明の方法で得られた中空糸膜の外表面の走査電子顕微鏡写真である。

【図７】実施例1で略述する本発明の方法で得られた中空糸膜の内表面の走査電子顕微鏡写真である。

【図８】実施例4で略述する本発明の方法で得られた中空糸膜の走査電子顕微鏡写真である。

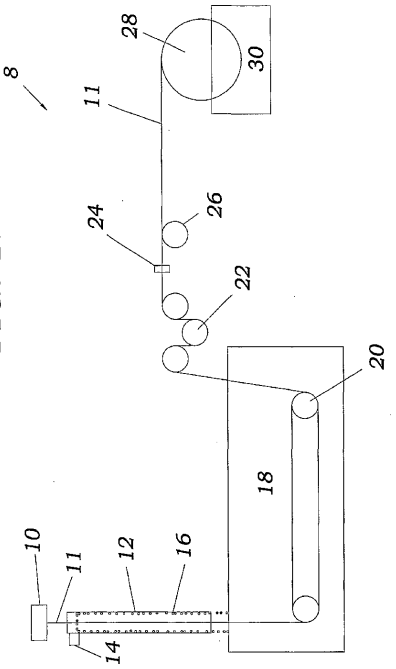
【図９】実施例8で略述する本発明の方法で得られた中空糸膜の走査電子顕微鏡写真である。

【図１０】実施例8で略述する本発明の方法で得られた中空糸膜の走査電子顕微鏡写真である。

【図１１】実施例9で略述する本発明の方法で得られた中空糸膜の走査電子顕微鏡写真である。

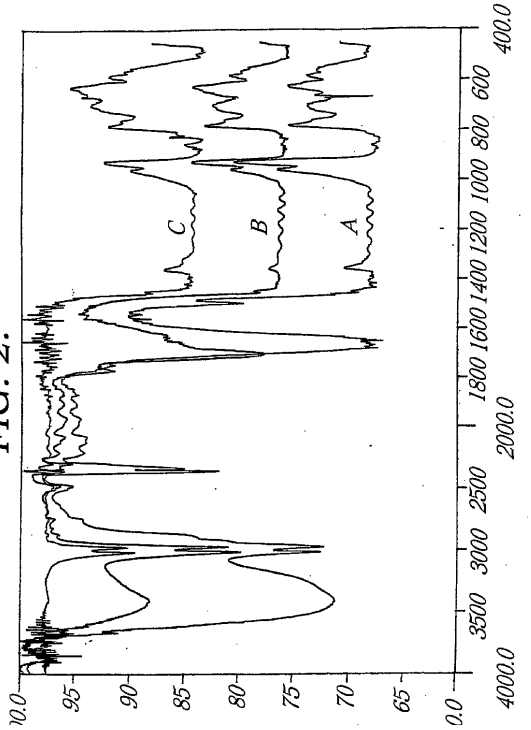
【図１】

FIG. 1.



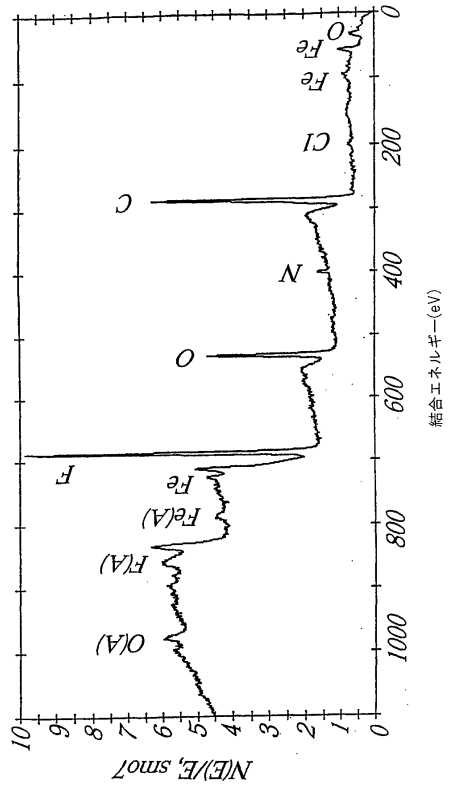
【図２】

FIG. 2.



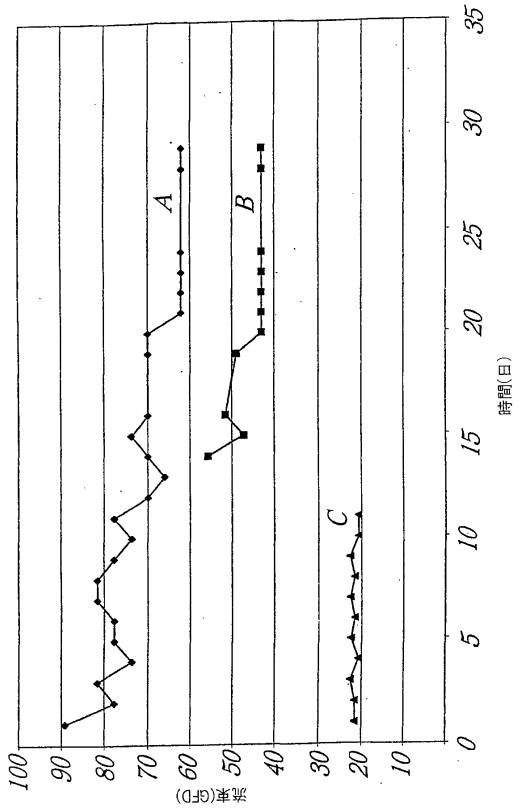
【図３】

FIG. 3.



【図４】

FIG. 4.



【図５】

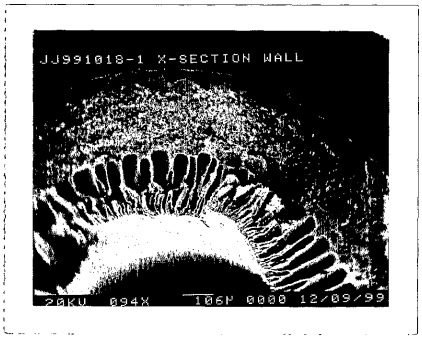


FIG. 5

【図６】

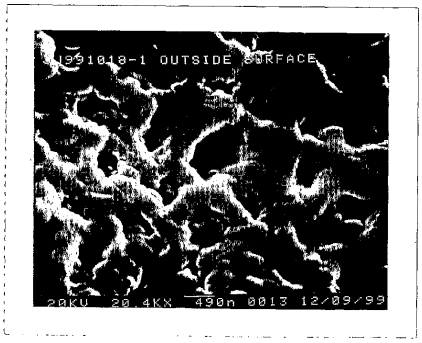


FIG. 6

【図７】

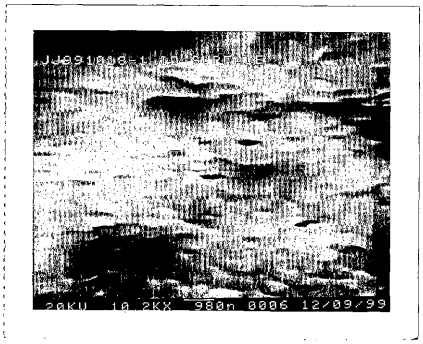


FIG. 7

【図８】

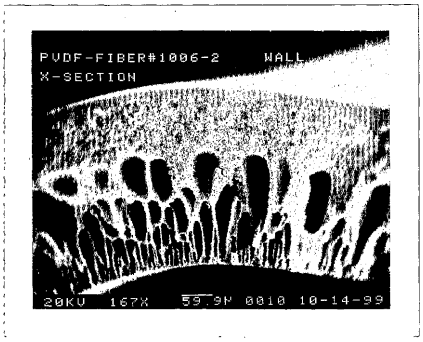


FIG. 8

【図９】

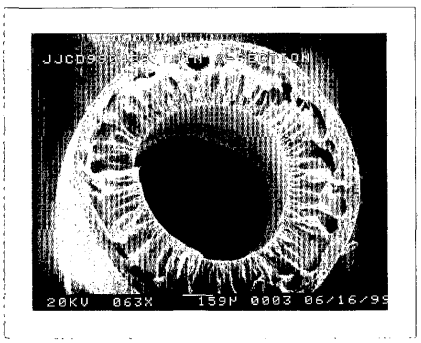


FIG. 9

【図１０】



FIG. 10

【図１１】

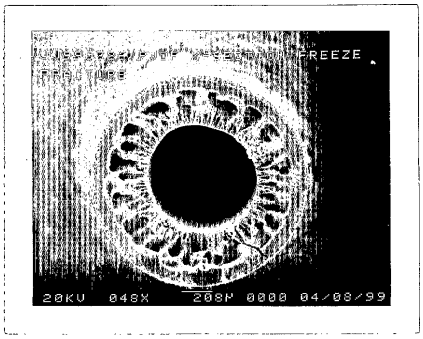


FIG. 11

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI		
B01D 71/52	***(2006.01)***	Ｂ０１Ｄ	71/52	
B01D 71/82	***(2006.01)***	Ｂ０１Ｄ	71/82	
D01D 5/06	***(2006.01)***	Ｄ０１Ｄ	5/06	Ｚ

(72)発明者　ジ，ジャン
アメリカ合衆国，マサチューセッツ　０１８１０，アンドーバー，ブルックサイド　ドライブ　２００，アパートメント　エフ
(72)発明者　ダイセッカ，キャンデロロ
アメリカ合衆国，マサチューセッツ　０２１４４，ソマービル，クラレンドン　アベニュ　４９エー
(72)発明者　メータ，マヘシュ　ジェイ.
アメリカ合衆国，マサチューセッツ　０２１９２，ニーダム，バリー　ロード　４３

審査官　小松　円香

(56)参考文献　特開昭６２－２８２６０４（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１３７９２７（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１６６２１９（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１５２３６６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－２１６８０４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－１５８３７９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１７４１０４（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９７／２６１３４（WO，Ａ１）
国際公開第９９／５９７０７（WO，Ａ１）
米国特許第５６４３９６８（ＵＳ，Ａ）
特開平０６－２２８８８７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01D 61/00 - 71/82
C02F 1/44