



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102728239 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 17

(21) 申请号 201210226155. 8

17-19 行.

(22) 申请日 2006. 10. 11

CN 1556833 A, 2004. 12. 22, 说明书第 14 页第 19 行至 15 页第 17 行.

(30) 优先权数据

2005-298374 2005. 10. 13 JP

2006-128119 2006. 05. 02 JP

审查员 王维

(62) 分案原申请数据

200680037850. 2 2006. 10. 11

(73) 专利权人 旭化成化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 藤村宏和 久保田昇 桥野昌年

清水哲生

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰

(51) Int. Cl.

B01D 71/34(2006. 01)

B01D 69/12(2006. 01)

B01D 69/08(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1458859 A, 2003. 11. 26, 说明书第 6 页第

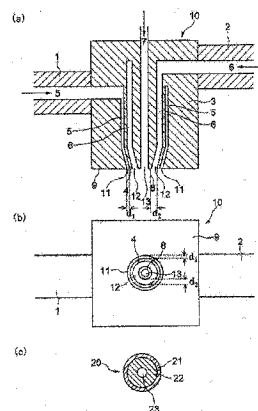
权利要求书1页 说明书25页 附图32页

(54) 发明名称

多孔性多层中空纤维膜

(57) 摘要

本发明提供一种多孔性多层中空纤维膜,其是由内外至少2层形成的多孔性多层中空纤维膜,其特征在于,其由热塑性树脂构成,该2层之中的至少1层(A)具有各向同性的三维网眼结构,并且表面孔径是截面中央孔径的0.6倍~1.4倍;该2层中的另1层(B)具有各向同性的三维网眼结构,并且表面孔径小于截面中央孔径的1/2。



1. 一种多孔性多层中空纤维膜,其是由内外至少 2 层形成的多孔性多层中空纤维膜,其特征在于,其由热塑性树脂构成,该 2 层之中的至少 1 层 (A) 具有各向同性的三维网眼结构,并且表面孔径是截面中央孔径的 0.6 倍~1.4 倍;该 2 层中的另 1 层 (B) 具有各向同性的三维网眼结构,并且表面孔径小于截面中央孔径的 1/2。

2. 如权利要求 1 所述的多孔性多层中空纤维膜,其特征在于,该 1 层 (B) 的表面孔径为 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上且小于 $5\ \mu\text{m}$ 。

3. 如权利要求 1 所述的多孔性多层中空纤维膜,其特征在于,该截面中央孔径为 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 。

4. 如权利要求 1 所述的多孔性多层中空纤维膜,其特征在于,该 1 层 (B) 的表面开孔率为 20%~80%。

5. 如权利要求 1 所述的多孔性多层中空纤维膜,其特征在于,该 1 层 (B) 的厚度为膜厚的 $1/100 \sim 40/100$ 。

6. 如权利要求 1 所述的多孔性多层中空纤维膜,其特征在于,1 层 (A) 和 1 层 (B) 的各向同性率均为 80% 以上。

7. 如权利要求 1 所述的多孔性多层中空纤维膜,其特征在于,作为表示从膜厚的外表面到内表面的孔径变化率的值,参数 Q 中,满足 $-0.2 \leq Q \leq 0.2$ 的 Q 的数量为 Q 的全部测定值数量的 80% 以上。

8. 如权利要求 1 所述的多孔性多层中空纤维膜,其特征在于,该热塑性树脂选自聚烯烃和聚偏二氟乙烯。

9. 如权利要求 1 所述的多孔性多层中空纤维膜,其特征在于,其内径为 $0.4\text{mm} \sim 5\text{mm}$ 、膜厚为 $0.2\text{mm} \sim 1\text{mm}$ 。

多孔性多层中空纤维膜

[0001] 本申请是分案申请,其原申请的国际申请号是 PCT/JP2006/320251,国际申请日是 2006 年 10 月 11 日,中国国家申请号为 200680037850.2,进入中国的日期为 2008 年 4 月 11 日,发明名称为“多孔性多层中空纤维膜及其制造方法”。

技术领域

[0002] 本发明涉及多孔性中空纤维膜及其稳定的制造方法,所述多孔性中空纤维膜由热塑性树脂形成,适用于过滤用途,其同时具有致密的细孔和高透水性能,并且强度优异。

背景技术

[0003] 近年来,作为对江河水进行去污而用作自来水等的方法,利用多孔性中空纤维膜的过滤方法具有处理水的安全性高、设备空间小等优点,这种方法逐渐得到了广泛的普及。要求多孔性中空纤维膜具有下述 3 个性能:能够确实除去隐孢子虫等细菌和浊质成分的高阻止性能;处理大量水的高透水性能;在包括试剂清洗、高运转压力在内范围较宽的运转条件下具有能够长期使用的高强度。

[0004] 例如专利文献 1 公开了一种方案,其中,通过将小孔径的阻止层和大孔径的强度支持层贴合来得到同时具有高阻止性能和高透水性能的多孔性多层中空纤维膜。具体地说,公开了一种制造方法,其中,对聚乙烯等结晶性热塑性树脂在不添加溶剂的情况下进行熔融挤出,通过拉伸开孔法将中空纤维状挤出物制成多孔性多层中空纤维膜。拉伸开孔法是指,通过在中空纤维状挤出物的长度方向进行高倍拉伸来使层状结晶堆开裂而使其开孔从而制作多孔膜的方法(非专利文献 1)。专利文献 1 中,从配置成同心圆状的 2 个圆环状喷嘴分别进行具有不同的 MI(熔融指数)值的结晶性热塑性树脂的熔融挤出。其理由是由于利用了 MI 值不同即通常是分子量不同的树脂在进行拉伸开孔后形成不同的孔径的性质。结果会得到中空纤维膜的外层与内层的孔径不同的多孔性 2 层中空纤维膜。但是,由于该制造方法具有下述的困难而没能得到高强度的多孔性多层中空纤维膜。

[0005] (1) 高倍拉伸后,拉伸轴向的强度增强。但是,作为进行过滤方面的关键,与拉伸轴垂直方向上的强度即破裂强度和压缩强度反而容易降低;

[0006] (2) 原理上,对于外层与内层,不得不改变分子量或聚合物种类。但是,通常耐试剂性、机械强度等必要的物性会随着分子量、聚合物种类的不同而不同。因此,使用强度低的树脂的情况下,膜整体的强度会降低;

[0007] 由于存在这些等困难而没能得到高强度的膜。并且,以该制造方法得到的膜的结构是中空纤维长度方向的孔径大于膜厚方向的孔径的结构,从而成为破裂强度和压缩强度低的膜。

[0008] 因此,迄今尚未得到同时具有高阻止性能、高透水量和高强度这 3 种性能的多孔性多层中空纤维膜及其稳定的制造方法。

[0009] 另一方面,作为多孔性膜的制造方法,已知有热致相分离法,其是与上述的拉伸开孔法不同的制造方法。该制造方法中使用热塑性树脂和有机液体。该有机液体使用在室温

不溶解该热塑性树脂但在高温下溶解该热塑性树脂的溶剂即潜在溶剂。在高温下对热塑性树脂和有机液体进行混炼,将热塑性树脂溶解到有机液体中后,将其冷却到室温,由此诱发相分离,然后除去有机液体,制造多孔体,这种方法(热致相分离法)具有下述的优点。(a)即使对于不存在可在室温下将其溶解的适当的溶剂的聚乙烯等聚合物也可进行制膜;

[0010] (b) 由于是高温溶解后进行冷却固化来进行制膜,所以特别是当热塑性树脂为结晶性树脂的情况下,制膜时促进了结晶化,容易得到高强度膜。

[0011] 由于上述的优点,多孔性膜的制造方法常采用这种热致相分离法(例如参见非专利文献 1~4)。

[0012] 专利文献 1:日本特开昭 60-139815 号公报

[0013] 专利文献 2:日本特开平 3-215535 号公报

[0014] 专利文献 3:日本特开 2002-56979 号公报

[0015] 专利文献 4:日本特开 4-065505 号公报

[0016] 非专利文献 1:塑料-功能性高分子材料事典編集委員会,《塑料-功能性高分子材料事典(プラスチック・機能性高分子材料事典)》,产业调查会,2004 年 2 月,672-679 页

[0017] 非专利文献 2:松山秀人著,《利用热致相分离法(TIPS 法)进行的高分子系多孔膜的制作(熱誘起相分離法(TIPS 法)による高分子系多孔膜の作製)》,ケミカル・エンジニアリング志,1998 年 6 月号,45-56 页,化学工业社刊

[0018] 非专利文献 3:泷泽章著,《膜》,平成 4 年 1 月发行,404-406 页,IPC 社刊

[0019] 非专利文献 4:D. R. Lloyd, et. al., Journal of Membrane Science, 64(1991)1-11

发明内容

[0020] 本发明的目的是提供一种由热塑性树脂形成的多孔性多层中空纤维膜及其稳定的制造方法,所述多孔性多层中空纤维膜适用于过滤用途,其同时具有致密的细孔和高的透水性能,并且强度优异。

[0021] 为了解决上述课题,本发明人进行了深入研究,研究的目标是通过据认为有利于得到高强度膜的热致相分离法(非专利文献 1~4)确立有利于兼具致密的细孔和高透水性能的多孔性多层中空纤维膜及对其进行稳定制造的技术。结果发现,从相邻的挤出口挤出不同组成的熔融混炼物,并且在从至少一个挤出口挤出的熔融混炼物中含无机微粉,这对于稳定地将多孔性多层中空纤维膜进行纺丝(制膜),以及提高所得到的多孔性多层中空纤维膜的强度是极为重要的。另外还发现,下述多孔性多层中空纤维膜在高水平平衡阻止性能、透水性能和强度方面是有效的,从而完成了本发明,所述多孔性多层中空纤维膜由内外至少 2 层形成,其特征在于,其由热塑性树脂构成,上述 2 层之中的至少 1 层(A)具有各向同性的三维网眼结构,并且表面孔径是截面孔径的 0.6 倍~1.4 倍,上述 2 层中的另 1 层(B)的表面孔径小于截面孔径的 1/2。

[0022] 即本发明是下述技术方案。

[0023] (1) 一种多孔性多层中空纤维膜的制造方法,其中使用具有圆环状挤出口的中空纤维成型喷嘴,从该圆环状挤出口将含有热塑性树脂和有机液体的熔融混炼物挤出,从所得到的多层中空纤维中提取除去该有机液体,由此制造多孔性多层中空纤维膜,该制造方

法的特征在于,该中空纤维成型喷嘴具有两个以上配置成同心圆状的圆环状挤出口,组成相互不同的熔融混炼物从相邻的挤出口挤出,并且从至少一个该圆环状挤出口挤出的熔融混炼物中还含有无机微粉,从所得到的多层中空纤维中也要提取除去该无机微粉。

[0024] (2) 如(1)所述的多孔性中空纤维膜的制造方法,其特征在于,从该圆环状挤出口挤出的该熔融混炼物之中,至少在挤出量最多的熔融混炼物中除了该热塑性树脂和该有机液体之外还混炼了该无机微粉。

[0025] (3) 如(1)或(2)的任一项所述的多孔性多层中空纤维膜的制造方法,其特征在于,该无机微粉是二氧化硅微粉。

[0026] (4) 如(1)~(3)的任一项所述的多孔性多层中空纤维膜的制造方法,其特征在于,从一个该圆环状挤出口挤出的熔融混炼物中含有5质量%~40质量%的无机微粉。

[0027] (5) 如(1)~(4)的任一项所述的多孔性多层中空纤维膜的制造方法,其特征在于,有机液体相对于该熔融混炼物的质量比D、无机微粉相对于该熔融混炼物的质量比S以及每单位质量该无机微粉所吸收的该有机液体的最大质量M满足 $0.2 \leq (D/S)/M \leq 2$ 的关系。

[0028] (6) 如(1)~(5)的任一项所述的多孔性多层中空纤维膜的制造方法,其特征在于,从相邻的圆环状挤出口挤出的该熔融混炼物所含有的该有机液体之中,至少1种是相同的。

[0029] (7) 如(1)~(5)的任一项所述的多孔性多层中空纤维膜的制造方法,其特征在于,从相邻的圆环状挤出口挤出的该熔融混炼物所含有的该有机液体的种类全部是相同的,但其组成比是不同的。

[0030] (8) 如(1)~(7)的任一项所述的多孔性多层中空纤维膜的制造方法,其特征在于,挤出该熔融混炼物时,使至少一个纺口参数 $R(1/\text{秒})$ 为10~1000,所述纺口参数是将该熔融混炼物从纺口挤出时的线速度 $V(\text{m}/\text{秒})$ 除以纺口挤出口的狭缝宽度 $d(\text{m})$ 所得到的。

[0031] (9) 如(1)~(8)的任一项所述的多孔性多层中空纤维膜的制造方法,其特征在于,提取除去有机液体和/或无机微粉之前或之后,以1.1倍~3倍的拉伸倍率在中空纤维长度方向上拉伸多层中空纤维。

[0032] (10) 如(1)~(9)的任一项所述的多孔性多层中空纤维膜的制造方法,其特征在于,热塑性树脂选自聚烯烃和聚偏二氟乙烯。

[0033] (11) 一种多孔性多层中空纤维膜,其是由内外至少2层形成的多孔性多层中空纤维膜,其特征在于,其由热塑性树脂构成,该2层之中的至少1层(A)具有各向同性的三维网眼结构,并且表面孔径是截面中央孔径的0.6倍~1.4倍,该2层中的另1层(B)的表面孔径小于截面中央孔径的1/2。

[0034] (12) 如(11)所述的多孔性多层中空纤维膜,其特征在于,该1层(B)具有各向同性的三维网眼结构。

[0035] (13) 如(11)或(12)所述的多孔性多层中空纤维膜,其特征在于,该1层(B)的表面孔径为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且小于 $5\mu\text{m}$ 。

[0036] (14) 如(11)~(13)的任一项所述的多孔性多层中空纤维膜,其特征在于,该截面中央孔径为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 。

[0037] (15) 如 (11) ~ (14) 的任一项所述的多孔性多层中空纤维膜,其特征在于,该 1 层 (B) 的表面开孔率为 20% ~ 80%。

[0038] (16) 如 (11) ~ (15) 的任一项所述的多孔性多层中空纤维膜,其特征在于,该 1 层 (B) 的厚度为膜厚的 1/100 ~ 40/100。

[0039] (17) 如 (11) ~ (16) 的任一项所述的多孔性多层中空纤维膜,其特征在于,1 层 (A) 和 1 层 (B) 的各向同性率均为 80% 以上。

[0040] (18) 如 (11) ~ (17) 的任一项所述的多孔性多层中空纤维膜,其中,作为表示从膜厚的外表面到内表面的孔径变化率的值,参数 Q 中,满足 $-0.2 \leq Q \leq 0.2$ 的 Q 的数量为 Q 的全部测定值数量的 80% 以上。

[0041] (19) 如 (11) ~ (18) 的任一项所述的多孔性多层中空纤维膜,其特征在于,该热塑性树脂选自聚烯烃和聚偏二氟乙烯。

[0042] (20) 如 (11) ~ (19) 的任一项所述的多孔性多层中空纤维膜,其特征在于,其内径为 0.4mm ~ 5mm、膜厚为 0.2mm ~ 1mm。

[0043] (21) 一种多孔性多层中空纤维膜,其特征在于,其是由 (1) ~ (10) 的任一项所述的多孔性多层中空纤维膜的制造方法所制造的。

[0044] (22) 如 (11) ~ (20) 所述的多孔性多层中空纤维膜,其特征在于,其是由 (1) ~ (10) 的任一项所述的多孔性多层中空纤维膜的制造方法所制造的。

[0045] 根据本发明,能够稳定地制造多孔性中空纤维膜,所述多孔性中空纤维膜由热塑性树脂构成,适合用于过滤用途,其同时具有致密的细孔和高的透水性能,并且强度优异。

附图说明

[0046] 图 1 是说明 2 层中空纤维成型喷嘴的例子的图,图 1(a) 是在平行于挤出方向的面进行剖切的截面图,图 1(b) 是喷嘴挤出口的主视图,图 1(c) 是对 2 层中空纤维状挤出物在垂直挤出方向的面进行剖切的截面图。

[0047] 图 2 是说明 2 层中空纤维成型喷嘴的另一个例子的图。

[0048] 图 3 是各向同性的三维网眼结构的示意图。

[0049] 图 4 是球晶结构的示意图。

[0050] 图 5 是说明多孔性 2 层中空纤维膜的膜厚方向的孔径变化例子的示意图。

[0051] 图 6 是实施例 1 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的外表面的倍率 5000 倍的电子显微镜照片。

[0052] 图 7 是实施例 1 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的外表面附近截面的倍率 5000 倍的电子显微镜照片。

[0053] 图 8 是实施例 1 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的外表面附近截面的倍率 1000 倍的电子显微镜照片。

[0054] 图 9 是实施例 1 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的截面中央部的倍率 5000 倍的电子显微镜照片。

[0055] 图 10 是实施例 1 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的内表面附近截面的倍率 5000 倍的电子显微镜照片。

[0056] 图 11 是实施例 1 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的内表面的倍率 5000 倍的电子显

视镜照片。

[0057] 图 12 是实施例 1 中在熔融混炼物 (a) (外层) 混合石墨得到的中空纤维状挤出物的圆环截面的显微镜图像。

[0058] 图 13 是实施例 2 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的外表面的倍率 5000 倍的电子显微镜照片。

[0059] 图 14 是实施例 2 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的外表面附近截面的倍率 5000 倍的电子显微镜照片。

[0060] 图 15 是实施例 2 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的外表面附近截面的倍率 1000 倍的电子显微镜照片。

[0061] 图 16 是实施例 2 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的截面中央部的倍率 5000 倍的电子显微镜照片。

[0062] 图 17 是实施例 2 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的内表面附近截面的倍率 5000 倍的电子显微镜照片。

[0063] 图 18 是实施例 2 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的内表面的倍率 5000 倍的电子显微镜照片。

[0064] 图 19 是实施例 2 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的圆环截面全体的倍率 60 倍的电子显微镜照片。

[0065] 图 20 是实施例 2 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的圆环截面的倍率 300 倍的电子显微镜照片。

[0066] 图 21 是实施例 2 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的截面孔径变化的曲线图。

[0067] 图 22 是比较例 2 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的外表面的倍率 5000 倍的电子显微镜照片。

[0068] 图 23 是比较例 2 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的外表面附近截面的倍率 5000 倍的电子显微镜照片。

[0069] 图 24 是比较例 2 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的截面中央部的倍率 5000 倍的电子显微镜照片。

[0070] 图 25 是比较例 2 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的内表面附近截面的倍率 5000 倍的电子显微镜照片。

[0071] 图 26 是比较例 2 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的内表面的倍率 5000 倍的电子显微镜照片。

[0072] 图 27 是比较例 3 得到的多孔性中空纤维膜的外表面的倍率 5000 倍的电子显微镜照片。

[0073] 图 28 是比较例 3 得到的多孔性中空纤维膜的外表面附近截面的倍率 5000 倍的电子显微镜照片。

[0074] 图 29 是比较例 3 得到的多孔性中空纤维膜的截面中央部的倍率 5000 倍的电子显微镜照片。

[0075] 图 30 是比较例 3 得到的多孔性中空纤维膜的内表面附近截面的倍率 5000 倍的电子显微镜照片。

[0076] 图 31 是比较例 3 得到的多孔性中空纤维膜的内表面的倍率 5000 倍的电子显微镜

照片。

[0077] 图 32 是参考例得到的球晶结构的多孔性中空纤维膜的截面中央部的倍率 1000 倍的电子显微镜照片。

[0078] 图 33 是说明实施例 2 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的参数 Q 随膜厚位置而变动的图。横轴表示以整个膜厚为 1 时的膜厚的位置,纵轴表示 Q。

[0079] 符号说明

[0080] 1 挤出机 A(外层用)的前端部

[0081] 2 挤出机 B(内层用)的前端部

[0082] 3 中空纤维成型喷嘴

[0083] 4 外层用熔融混炼物挤出口与内层熔融混炼物挤出口之间的隔壁下端

[0084] 5 外层用熔融混炼物流动的空间

[0085] 6 内层用熔融混炼物流动的空间

[0086] 7 中空部形成用流体的流路

[0087] 8 内层用熔融混炼物挤出口与中空部形成用流体挤出口之间的隔壁的下端

[0088] 9 喷嘴下端面

[0089] 10 制造装置

[0090] 11 外层用熔融混炼物的圆环状挤出口

[0091] 12 内层用熔融混炼物的圆环状挤出口

[0092] 13 中空部形成用流体的挤出口

[0093] 20 挤出物(截面)

[0094] 21 外层

[0095] 22 内层

[0096] 23 中空部

[0097] 30 制造装置

[0098] 31 外层用熔融混炼物挤出口与内层用熔融混炼物挤出口之间的隔壁下端

[0099] 32 内层用熔融混炼物挤出口与中空部形成用流体挤出口之间的隔壁下端

具体实施方式

[0100] 下面具体且详细地对本发明进行说明。

[0101] 热塑性树脂在常温具有弹性,没有可塑性,其是通过适当的加热表现出可塑性而能够进行成型的树脂。经冷却,温度下降时,其再次恢复为原来的弹性体,并且其间不发生分子结构等化学变化(化学大辞典編集委员会編集,化学大辞典 6 缩印版,共立出版,860 页和 867 页,1963 年)。

[0102] 作为热塑性树脂的例子,可以举出 12695 的化学商品(化学工业日报社,1995 年)的热塑性塑料一项(829~882 页)记载的树脂、化学便览应用篇修订 3 版(日本化学会编,丸善,1980 年)的 809~810 页记载的树脂等。作为其具体例子,可以举出聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃;聚偏二氟乙烯;乙烯-乙烯醇共聚物;聚酰胺;聚醚酰亚胺;聚苯乙烯;聚砜;聚乙烯醇;聚苯醚;聚苯硫醚;乙酸纤维素;聚丙烯腈等。其中,从强度表达的方面考虑,优选使用具有结晶性的聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯、乙烯-乙烯醇共聚物、聚乙烯醇等结晶

性热塑性树脂。另外,优选使用基于疏水性的耐水性高且在通常的水系液体的过滤中可以期待耐久性的聚烯烃、聚偏二氟乙烯等。特别优选使用耐试剂性等化学耐久性优异的聚偏二氟乙烯。作为聚偏二氟乙烯,可以举出偏二氟乙烯均聚物、偏二氟乙烯比例为 50 摩尔 % 以上的偏二氟乙烯共聚物。作为偏二氟乙烯共聚物,可以举出偏二氟乙烯与从四氟乙烯、六氟丙烯、三氟氯乙烯或乙烯中选出的 1 种以上物质的共聚物。作为聚偏二氟乙烯,最优选偏二氟乙烯均聚物。

[0103] 有机液体使用本申请中使用的热塑性树脂的潜在溶剂。本申请中,潜在溶剂是指室温(25℃)下基本不溶解该热塑性树脂,但在高于室温的温度下能够溶解该热塑性树脂的溶剂。其在与热塑性树脂熔融混炼的温度下是液态即可,常温下不必一定是液体。

[0104] 热塑性树脂是聚乙烯的情况下,作为有机液体的例子,可以举出:

[0105] 邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸双十三烷酯等邻苯二甲酸酯类;

[0106] 癸二酸二丁酯等癸二酸酯类;

[0107] 己二酸二辛酯等己二酸酯类;

[0108] 苯偏三酸三辛酯等苯偏三酸酯类;

[0109] 磷酸三丁酯、磷酸三辛酯等磷酸酯类;

[0110] 丙二醇二癸酸酯、丙二醇二油酸酯等甘油酯类;

[0111] 液体石蜡等链烷烃类;

[0112] 和这些的混合物等。

[0113] 热塑性树脂是聚偏二氟乙烯的情况下,作为有机液体的例子,可以举出:

[0114] 邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯等邻苯二甲酸酯类;

[0115] 苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯等苯甲酸酯类;

[0116] 磷酸三苯酯、磷酸三丁酯、磷酸三甲苯酯等磷酸酯类; γ -丁内酯、乙烯碳酸酯、丙烯碳酸酯、环己酮、苯乙酮、异佛尔酮等酮类;

[0117] 和这些的混合物等。

[0118] 作为无机微粉,可以举出二氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆、碳酸钙等,特别优选平均一次粒径为 3nm~500nm 的二氧化硅微粉。更优选平均粒径为 5nm~100nm。更优选难以凝聚且分散性良好的疏水性二氧化硅微粉,进一步优选 MW(甲醇润湿性)值为 30 容量 % 以上的疏水性二氧化硅。此处所称 MW 值是指粉体被完全润湿的甲醇的容量 % 的值。具体地说,在纯水中加入二氧化硅,搅拌状态下在液面下添加甲醇后,计算二氧化硅的 50 质量 % 发生了沉降时的水溶液中的甲醇的容量 %,由此确定 MW 值。

[0119] 对于无机微粉的添加量,优选熔融混炼物中无机微粉所占的质量比例为 5 质量 %~40 质量 %。无机微粉的比例为 5 质量 % 以上时,能够充分地体现混炼无机微粉所带来的效果,而无机微粉的比例为 40 质量 % 以下时,能够稳定地进行纺丝。

[0120] 对于熔融混炼中的混合比例,从所得到的中空纤维的透水性能与强度的平衡以及作为熔融挤出操作的纺丝操作的稳定性方面考虑,以质量除以比重得到的容量的比例计,优选热塑性树脂在 15 容量 %~50 容量 % 的范围,且有机液体与无机微粉这两种物质的总

量在 50 容量%～85 容量%的范围。从所得到的多孔性多层中空纤维膜的强度与纺丝稳定性的方面考虑,优选热塑性树脂在 15 容量%以上。并且,从所得到的多孔性多层中空纤维膜的透水性能与纺丝稳定性的方面考虑,优选热塑性树脂为 85 容量%以下。

[0121] 热塑性树脂与有机液体和无机微粉的熔融混炼可以使用通常的熔融混炼装置例如双螺杆挤出机进行。将具有配置成同心圆状的 2 个以上的圆环状挤出口的中空纤维成型喷嘴安装在挤出机的前端,使熔融混炼物能够由各自不同的挤出机供给到各圆环状挤出口并挤出。由不同的挤出机供给的熔融混炼物在挤出口合流而叠加,由此可以得到具有多层结构的中空纤维状挤出物。此时,从彼此相邻的圆环状挤出口挤出组成不同的熔融混炼物,由此可以得到彼此相邻的层的孔径不同的多层膜。彼此不同的组成是指熔融混炼物的构成物质不同的情况或是构成物质相同但构成比例不同的情况。即使是同种的热塑性树脂,在分子量、分子量分布明显不同的情况下,也认为构成物质是不同的。利用层数为 2 的多层熔融挤出进行多层中空纤维状挤出物制作的要领的示意图见图 1、图 2。彼此组成不同的熔融混炼物的合流位置可以是中空纤维成型用喷嘴下端(图 1),也可以不是中空纤维成型用喷嘴下端(图 2)。从层间的粘结性的角度出发,更优选使用通过喷嘴下端面前即冷却后开始相分离前进行合流的图 2 的喷嘴。

[0122] 通过使用图 1、图 2 所示的具有配置成同心圆状的 2 个以上圆环状挤出口的中空纤维成型用喷嘴,能从至少一个圆环状挤出口挤出除热塑性树脂和有机液体之外还混炼有无机微粉的熔融混炼物。结果能够容易地得到在阻止性能、透水性能和强度方面取得高度平衡的多孔性多层中空纤维膜。

[0123] 通过添加无机微粉,由于下述的 3 个具体的效果,能够稳定地得到具有优异性能的多孔性多层中空纤维膜。

[0124] (1) 具有多层结构的中空纤维状挤出物的挤出稳定性(纺丝稳定性)明显提高。这是因为,通过加入无机微粉,熔融混炼物的粘度大大增加。与 1 层挤出相比,多层挤出容易变得不稳定,但本发明中,贴合层中的至少一个层的粘度高,这样的层是“硬”层,所以具有了稳定性。具体地说,其能够在保持正圆性的同时,容易地得到层界面的不清得以抑制的多层中空纤维状挤出物。抑制层界面的波动等层界面的不清对于进行多层挤出是重要的。

[0125] (2) 孔径分布变窄,能够得到在阻止性能、透水性能和强度这三者之间取得高度平衡的膜。据认为这是因为,由于熔融混炼物的粘度高或者无机微粉的凝聚体将有机液体吸收到其内部,抑制了有机液体向相邻的层的渗出,并且,有机液体从相邻的层渗入的情况下,无机微粉也发挥吸收有机液体即缓冲剂的作用。由于粘度高,所以抑制了有机液体的移动,或者由于有机液体在层间的混合缓和了膜结构的变化。

[0126] (3) 其原因尚不清楚,但是在至少一层中添加无机微粉的情况下,无论在提取除去有机液体和无机微粉之前,还是在提取除去之后,膜的机械强度和化学强度(耐试剂性)均趋于增高。

[0127] 挤出的 2 种以上的熔融混炼物之中,挤出量最多的熔融混炼物中含无机微粉的情况下,上述的三个效果更明显,所以优选在挤出量最多的熔融混炼物含无机微粉。更优选在挤出的全部的熔融混炼物中含无机微粉。

[0128] 另外,含无机微粉的熔融混炼物的组成中,有机液体的质量比 D 除以无机微粉的质量比 S,再除以每单位质量的所述无机微粉吸收所述有机液体的最大质量 M 所得到的

值在 0.2 ~ 2 的范围时,能够进一步提高抑制有机液体在熔融混炼物间的移动的效果,因而这样的组成是更优选的。此处所称的有机液体是与熔融混炼物所含有的有机液体组成相同的物质,即是单一的有机液体,或者在为混合的有机液体时,是混合比例相同的有机液体。该值为 0.2 以上时,在层界面附近,抑制有机液体从相邻的层移动,不会形成致密的层,维持了高的纯水透水率。该值为 2 以下时,未被无机微粉吸收的有机液体十分少,有机液体不易在界面附近发生移动。这导致膜结构的变化缓和,从而维持了阻止性能。该值更优选为 0.3 ~ 1.5,进一步优选为 0.4 ~ 1.0。在被挤出的 2 种以上的熔融混炼物之中,挤出量最多的熔融混炼物中含有无机微粉时,这种效果也更大,因此优选。更优选被挤出的全部的熔融混炼物中含有无机微粉。此外,此处所称的无机微粉每单位质量吸收有机液体的最大质量 M 可以如下求出:混炼无机微粉的同时滴加有机液体,混炼时的扭矩初次达到最大扭矩的 70% 时用有机液体的添加质量除以无机微粉的添加质量,由此求出最大质量 M 。

[0129] 另外,相邻的 2 种熔融混炼物中混炼的有机液体中,至少有 1 种相同时,熔融混炼物间的有机液体发生移动时的结构变化的影响变小,所以是优选的。另外,更优选相邻的熔融混炼物中所用的有机液体的种类全部相同且混合比例不同。有机液体全部相同的情况下,容易回收提取得到的有机液体,所以这样是更优选的。

[0130] 使彼此相邻的熔融混炼物合流时的树脂温度的差优选为 20℃ 以下。树脂温度的差为 20℃ 以下时,在熔融混炼物的界面不易引起致密化或形成空隙。结果可以得到高透水性能和高强度的膜。合流时的树脂温度的差更优选为 10℃ 以下,进一步优选为 0℃。

[0131] 从圆环状挤出口挤出熔融混炼物时,以纺口挤出参数 $R(1/\text{秒})$ 为 10 ~ 1000 的值的条件进行挤出时,可以得到高生产性和纺丝稳定性以及高强度的膜,因此是优选的。此处,纺口挤出参数 R 是用挤出线速度 $V(\text{m}/\text{秒})$ 除以挤出口的狭缝宽度 $d(\text{m})$ 所得到的值。挤出线速度 $V(\text{m}/\text{秒})$ 是用熔融混炼物单位时间的挤出容量 ($\text{m}^3/\text{秒}$) 除以挤出口的截面积 (m^2) 所得到的值。 R 为 10 以上时,不存在中空状挤出物的纤维径发生波动等问题,能够生产率好且稳定地进行纺丝。另外, R 为 1000 以下时,作为所得到的多孔性多层中空纤维膜的重要强度之一的断裂伸长率可以维持得足够高。断裂伸长率是指在膜长度方向拉伸时相对于原长度的伸长率。如图 2 所示的纺口喷嘴那样,熔融混炼物在挤出前合流的情况下,用在图 2 的下端面 9 处合流后的经层压的熔融混炼物的挤出线速度 V 除以挤出口的狭缝宽度 d 得到的值为纺口参数 R 。此外,如图 1 所示的纺口喷嘴那样,熔融混炼物在挤出的同时或者在挤出后合流的情况下,对于图 1 的下端面 9 的圆环状挤出口 11 和 12 的各自的 d_1 、 d_2 ,求出纺口参数 R_1 、 R_2 。这样情况下,优选至少一个纺口参数 R 为 10 ~ 1000。更优选挤出量最多的挤出口的的纺口参数 R 为 10 ~ 1000,更优选全部的圆环状挤出口的纺口参数 R 为 10 ~ 1000。 R 的范围更优选为 50 ~ 800,进一步优选为 100 ~ 500。

[0132] 可以根据目的适当地设定形成多层的层数和各层的孔径、各层的厚度的比例。例如以 2 层过滤膜为目的的情况下,(i) 小孔径且薄的外层与大孔径且厚的内层的组合、或者(ii) 大孔径且厚的外层与小孔径且薄的内层的组合对于同时具有致密的细孔和高透水性能是有效的;例如 3 层的情况下,(iii) 小孔径且薄的外层和内层与大孔径且厚的中间层的组合、或者(iv) 大孔径且厚的外层和内层与小孔径且薄的中间层的组合对于同时具有致密的细孔和高透水性能是有效的。

[0133] 从挤出口以多层结构挤出的中空纤维状熔融混炼物在空气中或者通过水等冷介

质而被冷却固化,并根据需要缠绕成束等。冷却中诱发热致相分离。冷却固化后的中空纤维状物中,聚合物富含部分相与有机液体富含部分相会微细地分散存在。此外,无机微粉是二氧化硅微粉的情况下,二氧化硅微粉集中存在于有机液体富含部分相。通过从该冷却固化中空纤维状物中提取除去有机液体和无机微粉,有机液体富含相部分成为空孔。由此可得到多孔性多层中空纤维膜。

[0134] 对于有机液体的提取除去和无机微粉的提取除去来说,能够利用相同的溶剂进行提取除去的情况下,可以同时进行。通常分别进行提取除去。

[0135] 有机液体的提取除去中,使用适合提取的液体,其不使所用的热塑性树脂溶解或者变性,并可以与有机液体混和。具体地说,通过浸渍等方法使其与有机液体接触,由此可以进行有机液体的提取除去。该液体优选具有挥发性,以便于在提取后从中空纤维膜中除去。作为该液体的例子,可以举出醇类、二氯甲烷等。有机液体是水溶性时,也可以使用水作为提取用液体。

[0136] 无机微粉的提取除去通常使用水系的液体进行。例如无机微粉是二氧化硅的情况下,首先使其与碱性溶液接触,从而使二氧化硅转化成硅酸盐,接着,使其与水接触,提取除去硅酸盐,由此可以进行无机微粉的提取除去。

[0137] 有机液体的提取除去和无机微粉的提取除去先进行哪一个均可以。有机液体与水是非混和性的情况下,优选先进行有机液体的提取除去,其后进行无机微粉的提取除去。通常有机液体和无机微粉混合共存于有机液体富含部分相,所以能够顺利地进行无机微粉的提取除去,是有利的。

[0138] 如此地,通过从冷却固化后的多层中空纤维中提取除去有机液体和无机微粉,能够得到多孔性多层中空纤维膜。

[0139] 此外,对于冷却固化后的多层中空纤维,可以在下述 (i) ~ (iv) 的任意阶段在拉伸倍率 3 倍以内的范围进行多层中空纤维在长度方向上的拉伸;所述各阶段为:(i) 有机液体和无机微粉的提取除去前、(ii) 有机液体的提取除去后无机微粉的提取除去前、(iii) 无机微粉的提取除去后有机液体的提取除去前、(iv) 有机液体和无机微粉的提取除去后。通常,在长度方向上拉伸多层中空纤维膜时,透水性能提高,但是耐压性能(破裂强度和压缩强度)降低,所以大多情况下,拉伸后不能得到具有实用强度的膜。但是,用本申请的制造方法得到的多孔性多层中空纤维膜的机械强度高。因此,可实施拉伸倍率 1.1 倍~3 倍的拉伸。通过拉伸,多孔性多层中空纤维膜的透水性能提高。此处所称拉伸倍率是指拉伸后的中空纤维长除以拉伸前的中空纤维长所得到的值。例如,拉伸中空纤维长 10cm 的多层中空纤维,将中空纤维长拉伸到 20cm 的情况下,根据下式,拉伸倍率为 2 倍。

[0140] $20\text{cm} \div 10\text{cm} = 2$

[0141] 另外,根据需要,对拉伸后的膜进行热处理,可以提高压缩强度。热处理温度通常优选在热塑性树脂的熔点以下。

[0142] 在阻止性能、透水性能和强度方面取得高度平衡的本申请发明的多孔性多层中空纤维膜是具有至少 2 层的由热塑性树脂构成的多层膜。

[0143] 下面,以多孔性 2 层中空纤维膜的示意图(参照图 5)为例,说明本申请的多孔性多层中空纤维膜。

[0144] 设 2 层之中具有大的孔径的层为 1 层(A)、具有小的孔径的层为 1 层(B)。另外,

以 1 层 (A) 为内层、1 层 (B) 为外层进行说明。但是,本申请发明不受这些的限定。例如 1 层 (A)、1 层 (B) 之间还可以存在其他的层,也可以在 1 层 (A)、1 层 (B) 层压其他的层。

[0145] 图 5(1) 是说明 1 层 (A) 和 1 层 (B) 均为各向同性的三维网眼结构的情况下的膜厚方向的孔径变化的图,图 5(2) 是说明 1 层 (B) 是各向异性的三维网眼结构的情况下的孔径变化的图,图 5(3) 是说明在图 5(1) 的外表面侧形成了孔径小的层即表皮层的情况下的孔径变化的图。图 5(1) ~ 图 5(3) 给出了表示各个中空纤维膜截面的膜厚与截面孔径的关系的曲线图。曲线图的纵轴表示各截面的孔径相对于截面中央孔径的比,横轴表示以总膜厚为 1 时从外表面到进入膜厚方向的位置之间的距离。由于即使产生表面的摩擦,阻止性能也不易发生变化,所以优选 1 层 (A) 和 1 层 (B) 均制成各向同性的三维网眼结构。

[0146] 2 层之中的 1 层 (A) 是所谓的支持层。该支持层确保耐压性能等高机械强度的同时,具有尽可能不使透水性降低的功能。

[0147] 该 1 层 (A) 具有各向同性的三维网眼结构。此处所称各向同性是指在膜厚方向、膜圆周方向和膜长度方向上孔径的变化均小,是大致均质的结构。各向同性的结构是指不易产生大孔等强度弱的部分的结构。因此,能够维持多孔性多层中空纤维膜的透水性并同时提高耐压性能等机械强度。

[0148] 另外,本申请所称三维网眼结构是指图 3 示意性表示的结构。热塑性树脂 a 相接合而形成网眼,并形成了空隙部 b。另外,图 9 中给出了实施例 1 得到的实际的多孔性 2 层中空纤维膜的各向同性的三维网眼结构的显微镜照片的一例。形成网眼的热塑性树脂的粗度大致恒定。该三维网眼结构中,基本没有如图 4 示意性表示的所谓的球晶结构的树脂的块状物。三维网眼结构的空隙部被热塑性树脂包围,空隙部的各部分相互连通。所用的热塑性树脂基本上形成了有助于中空纤维膜的强度的三维网眼结构,因而能够形成高强度的支持层。另外,还提高了耐试剂性。耐试剂性得到提高的原因尚不清楚,但是据认为,由于形成有助于强度的网眼的热塑性树脂的量多,所以即使网眼的一部分被试剂腐蚀,也不会对层整体上的强度有较大影响。另一方面,据认为,图 4 示意性表示的所谓的球晶结构中,树脂聚集成块状物,所以相对来说有助于强度的热塑性树脂的量少,一部分被试剂腐蚀时,容易影响层整体的强度。图 4 给出了球晶结构的示意图,以供参考。图 4 中,球晶 c 部分密集,该球晶 c 的密集部分之间的间隙是空隙部 d。另外,图 23 给出了后述的参考例 1 得到的球晶结构的显微镜照片。

[0149] 1 层 (A) 的表面孔径为截面中央孔径的 0.6 倍 ~ 1.4 倍。1 层 (A) 的表面孔径是截面中央孔径的 0.6 倍 ~ 1.4 倍这一点与 1 层 (A) 具有各向同性的网眼结构是匹配的。1 层 (A) 的表面孔径是截面中央孔径的 0.6 倍以上时,支持层表面的过滤阻力不会变得过大,膜整体上能够表现出足够实用的高透水性。另外,1 层 (A) 的表面孔径是截面中央孔径的 1.4 倍以下时,能够表现出高机械强度。

[0150] 中空纤维膜与通常搭载在筛孔状的金属、塑料等支持体上使用的平膜不同,其需要膜自身表现耐受过过滤压的强度。因此,重要的是能够表现出对过滤方向的强度即破裂强度和压缩强度的膜结构设计。通过抑制孔径从截面中央附近向中空纤维内表面侧增大,能够同时得到低过滤阻力和高压压缩强度。通过如此调整膜截面方向的孔径,能够在阻止性能、机械强度和透水性方面取得高度平衡。1 层 (A) 的表面孔径优选为截面中央孔径的 0.7 倍 ~ 1.3 倍,进一步优选为 0.8 倍 ~ 1.2 倍。

[0151] 此外,此处所称1层(A)的表面孔径是指从外部观察中空纤维膜的情况下,在1层(A)露出的表面上观察到的孔的平均孔径。该平均孔径如下测定。首先,使用扫描型电子显微镜,以能够明确辨认尽量多的孔的形状的程度的倍率对多孔性多层中空纤维膜的1层(A)所露出的表面进行拍摄。接着,在该照片上,以大致均等的间隔在纵横方向各画出5条相互垂直的线,测定这些线横切照片中的孔的长度。接着,求出这些测定值的算术平均值,以该平均值作为平均孔径。为了提高孔径测定的精度,优选纵横共10条的线所横切的孔径的数量为20个以上。孔径在 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 时,使用倍率为5000倍的电子显微镜图像是适宜的。

[0152] 另外,此处所称截面中央孔径是如下求出的值:以垂直于长度方向的截面切断多孔性多层中空纤维膜时,对于该截面,在距膜厚的中央位置为总膜厚的10%以内的范围内,以任意的倍率拍摄扫描型电子显微镜照片,使用该照片,与上述的平均孔径同样地计算孔径的算术平均值。截面中央孔径具体优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。在该范围的情况下,能够得到所优选的透水性及机械强度的良好平衡。截面中央孔径更优选为 $0.3\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$,进一步优选为 $0.6\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$,进一步优选为 $0.8\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ 。

[0153] 对于1层(B)的表面的开孔率,可以根据目的适当设定,而没有特别的限制,从含有悬浮物质等的被处理液的过滤稳定性的角度出发,优选1层(B)的表面的开孔率为20%以上,更优选为23%以上,进一步优选为25%以上。此外,从提高表面部分的机械强度的观点考虑,优选开孔率为80%以下。更优选开孔率为60%以下,进一步优选为50%以下。开孔率可以如国际公开公报PCT/WO 01/53213A1记载那样进行计算,其中,在电子显微镜图像的复制物上叠置透明片,使用黑笔等将孔部分全面涂黑,其后将透明片复制到白纸上,由此明确地区分了黑的孔部分和白的非孔部分,其后,使用市售的图像解析软件进行计算。

[0154] 2层之中的另一个1层(B)是所谓的阻止层。其通过小的表面孔径,发挥出阻止被处理液中所含有的异物透过膜的功能。此处所称的1层(B)的表面孔径是指从外部观察中空纤维膜的情况下,在1层(B)露出的表面上观察到的孔的平均孔径。与1层(A)的表面孔径的测定相同,可以使用扫描型电子显微镜照片对1层(B)的表面孔径进行测定。此外,1层(B)的具体的表面孔径优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且小于 $5\mu\text{m}$ 。表面孔径为 $0.01\mu\text{m}$ 以上时,致密表面的过滤阻力小,容易表现出足够实用的透水性。另外,表面孔径为 $5\mu\text{m}$ 以下时,能够表现出作为过滤膜的重要的必要功能的除浊性能。表面孔径更优选为 $0.05\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$,进一步优选为 $0.05\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$,最优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ 。

[0155] 该1层(B)的表面孔径小于上述截面中央孔径的 $1/2$ 。由此,1层(B)作为理想的阻止层发挥功能。可以根据要阻止的对象物的尺寸适当选择表面孔径的下限。从确保透水性的方面考虑,优选该1层(B)的表面孔径为截面中央孔径的 $1/1000$ 以上。更优选为截面中央孔径的 $1/3\sim 1/500$,进一步优选为 $1/4\sim 1/100$ 。

[0156] 优选1层(B)的厚度为膜厚度的 $1/100$ 以上且小于 $40/100$ 。通过如此较厚地设定1层(B)的厚度,即使被处理液含有沙子、凝聚物等不溶物,这样的中空纤维膜也能使用。这是因为,即使有一些磨耗,表面孔径也不会变化。只要1层(B)的厚度在该厚度的范围内,就能够得到理想的阻止性能与高的透水性能的平衡。更优选的是1层(B)的厚度为膜厚度的 $3/100\sim 20/100$,进一步优选为 $5/100\sim 15/100$ 。

[0157] 另外,1层(B)与1层(A)不同,其可以是各个孔的径从表面向膜内部慢慢增大的

各向异性的结构。另外,也可与 1 层 (A) 相同,各个孔的径与距表面的距离无关,而是均匀的各向同性的结构。1 层 (B) 的优选结构是与 1 层 (A) 相同的各向同性的三维网眼结构。由此,能够在维持理想的阻止能的同时提高中空纤维膜整体的机械强度。

[0158] 1 层 (A) 与 1 层 (B) 的厚度如下求出。对于各膜厚部,以实施例的 (7) 所记载的方法求出各膜厚部的截面孔径。在从截面中央朝向 1 层 (B) 的表面的方向上,将直至最接近截面中央孔径的 0.7 倍的孔径的膜厚部的厚度设为两层的分界线,将从该分界线到 1 层 (A) 的表面的距离设为 1 层 (A) 的厚度,同样地,将从分界线到 1 层 (B) 的表面的距离设为 1 层 (B) 的厚度。此外,存在两个以上最接近截面中央孔径的 0.7 倍的孔径的截面部的情况下,以直至最接近截面中央的点的部分为 1 层 (A)。

[0159] 优选 1 层 (A) 的各向同性率为 80% 以上。这意味着 1 层 (A) 是极其各向同性的结构。各向同性率为 80% 以上时,能够在维持高透水性能的同时表现出高强度。1 层 (A) 的各向同性率更优选为 90% 以上,进一步优选为 95% 以上。

[0160] 此外,1 层 (A) 的各向同性率是下述的比率:在上述测定的 1 层 (A) 所含有的各膜厚部之中,截面孔径为截面中央孔径的 0.8 倍~1.2 倍的膜厚部的数量除以 1 层 (A) 所含有的膜厚部的总数的比率。

[0161] 另外,同样地,优选 1 层 (B) 的各向同性率为 80% 以上。同样地,这意味着 1 层 (B) 是极其各向同性的结构。各向同性率为 80% 以上时,能够表现出高阻止性能,并且即使在 1 层 (B) 的表面被处理液中的沙子、凝聚物等不溶物磨耗的情况下,也能极力抑制阻止性能的降低。1 层 (B) 的各向同性率是下述比率:以 1 层 (B) 的厚度的 1/2 处的膜厚部的截面孔径为截面中央孔径 (B),1 层 (B) 所含有的各膜厚部之中,截面孔径为截面中央孔径 (B) 的 0.8 倍~1.2 倍的膜厚部的数量除以 1 层 (B) 所含有的膜厚部的总数的比率。1 层 (B) 的各向同性率更优选为 90% 以上,进一步优选为 95% 以上。此外,1 层 (B) 相对于总膜厚极薄的情况下,增加 1 层 (B) 的截面孔径的个数来进行本测定。两层中,各测定 20 处以上的截面孔径是适宜的。

[0162] 另外,最优选 1 层 (A) 和 1 层 (B) 的各向同性率均为 80% 以上。1 层 (A) 和 1 层 (B) 的各向同性率均为 80% 以上时,其是以阻止层和强度支持层无浪费地构成的膜结构,所以能够最优选地得到在阻止性能、透水性能和强度方面高度平衡的膜。更优选两层的各向同性率为 90% 以上,进一步优选为 95% 以上。

[0163] 本申请所称各向同性可以以下述所示的参数 Q 表示。

[0164] 参数 Q 是表示从外表面到内表面的膜厚的各位置的孔径的变化率的值。具体地说,如下计算参数 Q。

[0165] 膜厚的各位置的截面孔径以从外表面到内表面的位置顺序排列。

[0166] 在此,将外表面孔径设为 D_0 ,将截面孔径从外表面侧起依次设为 D_1 、 D_2 、 $\cdots$ 、 D_n ,将内表面孔径设为 D_i 。

[0167] 此时,Q 以通式如下表示。

$$[0168] \quad Q = (D_n - D_{n-1}) / D_n$$

[0169] 进行涉及外表面孔径的计算时,

$$[0170] \quad Q = (D_1 - D_0) / D_1$$

[0171] 进行涉及内表面孔径的计算时,

[0172] $Q = (D_i - D_n) / D_i$ 。

[0173] 本申请发明的多孔性多层中空纤维膜优选满足 $-0.2 \leq Q \leq 0.2$ 的 Q 的数量为 Q 的总测定值数量的 80% 以上。更优选为 85% 以上, 进一步优选为 90% 以上。在该范围的情况下, 孔径整齐的部分占膜的大部分, 所以能得到在阻止性能、透水性能和强度方面高度平衡的膜。

[0174] 另外, 还优选满足 $-0.1 \leq Q \leq 0.1$ 的 Q 的数量为 Q 的总测定值数量的 50% 以上。更优选为 60% 以上, 进一步优选为 70% 以上。

[0175] 对于该参数 Q 小于 -0.2 或者大于 0.2 的部分, 不同膜厚位置的孔径的变化特别大。

[0176] 另外, 此时的外表面孔径、内表面孔径以上述的方法进行测定, 并且通过实施例的测定方法 (7) 进行截面孔径的测定。

[0177] 此外, 1 层 (A) 与 1 层 (B) 中的任一个可以位于中空纤维膜的外侧, 并可以根据目的适当配置。对于自来水的过滤用途, 从长期持续稳定运转方面考虑, 优选将阻止层配置在中空纤维膜的外侧。

[0178] 中空纤维膜的内径优选为 $0.4\text{mm} \sim 5\text{mm}$ 。中空纤维膜的内径为 0.4mm 以上时, 在中空纤维膜内流动的液体的压力损失变得过大, 中空纤维膜的内径为 5mm 以下时, 容易以比较薄的膜厚表现出足够的压缩强度、破裂强度。中空纤维膜的内径更优选为 $0.5\text{mm} \sim 3\text{mm}$, 进一步优选为 $0.6\text{mm} \sim 1\text{mm}$ 。

[0179] 膜厚优选为 $0.1\text{mm} \sim 1\text{mm}$ 。膜厚为 0.1mm 以上时, 容易表现出足够的压缩强度、破裂强度, 膜厚为 1mm 以下时, 容易表现出足够的透水性能。膜厚更优选为 $0.15\text{mm} \sim 0.8\text{mm}$, 进一步优选为 $0.2\text{mm} \sim 0.6\text{mm}$ 。

[0180] 这样理想的结构的中空纤维膜在透水性能、阻止性能和机械强度方面高度平衡, 在对应范围较宽的运转条件的同时发挥出高性能。并且, 即使被处理液中含有沙子、凝聚物等不溶物, 阻止性能也不易变化, 具有高耐摩耗性。

[0181] 对于本申请发明的目的, 特别优选的膜物理性能为: $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 的均匀乳胶球的阻止率为 95% 以上、纯水透水率为 $5000\text{L}/\text{m}^2/\text{hr}/0.1\text{MPa}$ 以上且压缩强度为 0.3MPa 以上的膜。

[0182] 实施例

[0183] 下面基于实施例更具体地说明本发明。如下对各种物理性能的测定方法进行说明。此外, 除了有测定温度的记载的测定之外, 全部在 25°C 进行测定。

[0184] (1) 纤维径 (mm)、扁平率

[0185] 用剃刀等将中空纤维膜在垂直于膜长度方向的方向上薄薄地削切, 用显微镜观察截面。测定中空纤维的内径的长径和短径、外径的长径和短径, 通过下式分别确定内径和外径。

[0186]

$$\text{内径}[\text{mm}] = \frac{\text{内长径}[\text{mm}] + \text{内短径}[\text{mm}]}{2}$$

[0187]

$$\text{外径}[\text{mm}] = \frac{\text{外长径}[\text{mm}] + \text{外短径}[\text{mm}]}{2}$$

[0188] 另外,通过将内径的长径除以内径的短径,确定扁平率。

[0189] (2) 纯水透水率 (L/m²/hr/0.1MPa)

[0190] 将中空纤维膜在 50 质量 % 的乙醇水溶液中浸泡 30 分钟后,在水中浸泡 30 分钟,润湿中空纤维膜。将 10cm 长的湿润中空纤维膜的一端封住,将注射针插入另一端的中空部内。以 0.1MPa 的压力由注射针将纯水注入到中空部内,测定向外表面透过的纯水的透过水量。根据下式确定纯水透水率。

[0191]

$$\text{纯水透水率[L/m}^2\text{/hr]} = \frac{60[\text{分钟/hr}] \times \text{透过水量[L]}}{\pi \times \text{膜内径[m]} \times \text{膜有效长度[m]} \times \text{测定时间[分钟]}}$$

[0192] 此处所称膜有效长度是指除了注射针插入的部分的实质的膜长。

[0193] (3) 断裂强度 (MPa)、断裂伸长率 (%)

[0194] 在下述条件测定拉伸、断裂时的负荷和位移。

[0195] 试样 : (2) 的方法制作的湿润中空纤维膜

[0196] 测定机器 : 英斯特朗型拉伸试验机 (岛津制作所制 AGS-5D), 卡盘间距离 : 5cm

[0197] 拉伸速度 : 20cm/ 分钟

[0198] 根据下式确定断裂强度和断裂伸长率。

[0199]

$$\text{断裂强度[kgf/cm}^2\text{]} = \frac{\text{断裂时负荷[kgf]}}{\text{膜截面积[cm}^2\text{]}}$$

[0200]

$$\text{断裂伸长率[\%]} = \frac{\text{断裂时位移[cm]}}{5 [\text{cm}]} \times 100$$

[0201] 此处,根据下式求出膜截面积。

[0202]

$$\text{膜截面积[cm}^2\text{]} = \pi \times \left\{ \left[\frac{\text{膜外径[cm]}}{2} \right]^2 - \left[\frac{\text{膜内径[cm]}}{2} \right]^2 \right\}$$

[0203] (4) 乳胶阻止率 (%)

[0204] 将粒径为 0.208 μm 的单分散的乳胶 (JSR (株) 制, 商品名 : STADEX, 固体成分为 1 质量 %) 用 0.5 质量 % SDS (十二烷基磺酸钠) 水溶液稀释, 制备乳胶浓度为 0.01 质量 % 的悬浮液。将 100mL 乳胶悬浮液装入烧杯, 用软管泵以 0.1m/ 秒的线速度从外表面以 0.03MPa 的压力对有效长度约为 12cm 的湿润中空纤维膜进行供给, 使透过液从中空纤维膜的两端 (大气开放) 出去, 由此进行乳胶悬浮液的过滤。将过滤液重新装入烧杯, 以液封体系进行过滤。过滤 10 分钟后, 分别对来自中空纤维膜的两端的透过液和来自烧杯的供给液进行采样, 使用吸光度计, 测定 600nm 的吸光度, 并通过下式确定乳胶阻止率。

[0205]

$$\text{乳液阻止率}[\%]=\left[1-\frac{\text{透过液的吸光度}}{\text{供给液的吸光度}}\right]\times 100$$

[0206] (5) 压缩强度 (MPa)

[0207] 将约 5cm 长的湿润中空纤维膜的一端封住,将另一端对大气开放,由外表面加压 40℃ 的纯水,使透过水从大气开放端放出。此时采取对其总量进行过滤而不使膜供给水循环的方式即总量过滤方式。将加压压力从 0.1MPa 起以 0.01MPa 的等级升压,在各压力下保持压力 15 秒,在该 15 秒内对从大气开放端出来的透过水进行采样。在中空纤维膜的中空部未被压坏之前,随着加压压力的增加,透过水量 (质量) 的绝对值也增加,加压压力超过中空纤维膜的压缩强度时,中空部被压坏,开始发生堵塞,所以,尽管加压压力增加,透过水量的绝对值也会降低。以透过水量的绝对值达到最大时的加压压力为压缩强度。

[0208] (6) 内外表面孔径和截面中央孔径 (μm)

[0209] 使用能够通过扫描型电子显微镜确认 20 个以上孔的形状的照片,测定多孔性中空纤维膜的内外两表面孔径和截面中央孔径。在 A4 版的照片上以均等的间隔在纵横方向各画出相互垂直的 5 条线,将纵横方向均分成 6 份,测定该线横切照片中的空孔部的长度,算术平均地计算出其长度的平均值,分别作为内外表面孔径和截面中央孔径。孔径为 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 左右时,使用倍率为 5000 倍程度的扫描型显微镜图像是适宜的。此外,对于截面中央孔径,以距膜厚的中央位置为总膜厚的 10% 的范围为对象进行测定。

[0210] (7) 各膜厚部的截面孔径以及 1 层 (A) 和 1 层 (B) 的厚度

[0211] 利用扫描型电子显微镜拍摄中空纤维膜的截面,使用能够确认 20 个以上孔的形状的照片。在 A4 版的照片上,以将总膜厚等分为 101 份的间隔画出 100 条线上各点距外表面的距离相等的线 (即将处于相同膜厚的点连接而成的线),测定该线的横切照片中的空孔部的长度。算术平均地计算出该长度的平均值,求出各膜厚部处的截面孔径。扫描型电子显微镜照片的倍率足够高的情况下,线上各点距外表面的距离相等的线近似于直线。在从截面中央朝向 1 层 (B) 的表面的方向上,将最接近截面中央孔径的 0.7 倍的点作为两层的分界线,将从 1 层 (A) 的表面到分界线的距离设为 1 层 (A) 的厚度,将从 1 层 (B) 的表面到分界线的距离设为 1 层 (B) 的厚度。孔径为 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 左右时,倍率为 5000 倍程度的扫描型显微镜图像是适宜的。本申请中,将总膜厚分 14 份进行拍摄。即,使用 14 张中空纤维膜的截面的 5000 倍电子显微镜照片进行上述的测定。另外,由于倍率足够高,线上各点距外表面的距离相等的线近似于直线。

[0212] (8) 1 层 (A) 的各向同性率 (%)

[0213] (7) 中测定的 1 层 (A) 的各膜厚部处的截面孔径之中,截面中央孔径的 0.8 倍~1.2 倍的膜厚部的数量除以 1 层 (A) 所含有的膜厚部的总数得到的值为 1 层 (A) 的各向同性率。

[0214] (9) 1 层 (B) 的各向同性率 (%)

[0215] 以将 (7) 测定的 1 层 (B) 的厚度 20 等分的间隔,画出与中空纤维的截面所示的圆为同心圆状的线,测定该线横切照片中的空孔部的长度,算术平均地计算出其长度的平均值,求出 1 层 (B) 的各膜厚部处的截面孔径。

[0216] 将 1 层 (B) 的厚度的 $1/2$ 的厚度部的截面孔径设为截面中央孔径 (B),将测定的 1

层 (B) 的各膜厚部之中截面中央孔径 (B) 的 0.8 倍 ~ 1.2 倍的膜厚部的数量除以 1 层 (B) 所含有的膜厚部的总数 20 得到的比率设为 1 层 (B) 的各向同性率。

[0217] (10) 无机微粉吸油的最大质量 M

[0218] 参照 JIS K6217-4 所述的方法, 使用吸油量测定机 (FRONTEX 社制造 S410) 进行吸油量的测定。将 5g 二氧化硅微粉装入试样室, 以 125rpm 的速度旋转旋转桨, 同时以 4mL/分钟的速度滴加有机液体。随着二氧化硅微粉吸收有机液体, 扭矩增高, 达到最大值后, 扭矩降低。由扭矩初次达到最大值的 70% 时的有机液体的总滴加质量, 利用下式求出无机微粉的每单位质量的吸油最大质量 M。

[0219]

$$\text{每单位质量的无机微粉吸油的最大质量}[-] = \frac{\text{达到最大扭矩的 70\% 时有机液体的总滴加质量}[\text{g}]}{5[\text{g}]}$$

[0220] (11) 最大孔径 (μm) (起泡点法)

[0221] 基于 ASTM F316-03, 测定膜的最大孔径。

[0222] (12) 平均孔径 (μm) (半干燥法)

[0223] 基于 ASTM F316-03, 测定膜的最小孔径层的平均孔径。

[0224] (13) 纺丝稳定性

[0225] 对中空纤维膜进行 8 小时连续纺丝, 挤出熔融混炼物, 熔融混炼物经冷却而形成多层中空纤维, 目视观察该工序。若中空纤维的纤维径没有变动, 界面清楚, 保持了正圆性, 则记作优。若界面清楚, 但 (a) 稍微没能保持正圆性; (b) 纤维径变动, 但不影响生产等, 则全部记作良。若界面不清, 不能保持正圆性, 则记作差。

[0226] 下面说明实施例中使用的原材料。

[0227] [原材料]

[0228] 热塑性树脂

[0229] (R-1) 偏二氟乙烯均聚物 (株式会社 Kureha 制, 商品名: KF # 1000)

[0230] (R-2) 高密度聚乙烯树脂 (旭化成化学株式会社制, 商品名: SH800)

[0231] 有机液体

[0232] (L-1) 邻苯二甲酸二 (2- 乙基己基) 酯 (CG Ester Co. 制造)

[0233] (L-2) 邻苯二甲酸二丁酯 (CG Ester Co. 制造)

[0234] (L-3) γ -丁内酯 (和光纯药工业株式会社制, 特级试剂)

[0235] 无机微粉

[0236] (P-1) 二氧化硅微粉 (NipponAerosil Co., Ltd. 制, 商品名: AEROSIL-R972, 1 次粒径约 16nm)

[0237] 各实施例的配比和制造条件见表 1。

[0238] 实施例 1

[0239] 使用偏二氟乙烯均聚物作为热塑性树脂, 使用邻苯二甲酸二 (2- 乙基己基) 酯和邻苯二甲酸二丁酯的混合物作为有机液体, 使用二氧化硅微粉作为无机微粉, 使用图 2 所示的中空纤维成型用喷嘴, 通过 2 台挤出机进行 2 层中空纤维膜的熔融挤出。使用偏二氟乙烯均聚物: 邻苯二甲酸二 (2- 乙基己基) 酯: 邻苯二甲酸二丁酯: 二氧化硅微粉 = 40.0:30.8:6.2:23.0 (质量比) (以容量比计为 32.2:44.4:8.4:15.0) 的组成的熔融混

炼物作为外层用熔融混炼物 (a), 使用偏二氟乙烯均聚物 : 邻苯二甲酸二 (2- 乙基己基) 酯 : 邻苯二甲酸二丁酯 : 二氧化硅微粉 = 40.0:35.1:1.9:23.0 (质量比) (以容量比计为 32.0:50.0:2.6:14.9) 的组成的熔融混炼物作为内层用熔融混炼物 (b), 使用空气作为中空部形成用流体, 均以 240℃ 的树脂温度, 由外径 2.00mm、内径 0.92mm 的中空纤维成型用喷嘴, 以 14.2m/ 分钟的挤出线速度 (即纺口挤出参数 R 为 440/ 秒) 进行挤出以使外层 : 内层的膜厚比 = 10:90。此处所称喷嘴的外径是指图 2 中挤出口的最外径。另外, 喷嘴的内径是指内层用熔融混炼物挤出口与中空部形成用流体挤出口之间的隔壁下端的最大径。

[0240] 挤出的中空纤维状挤出物经 60cm 的空中移动后, 被导入 40℃ 的水浴中, 由此冷却固化, 以 40m/ 分钟的速度缠在桃子上。将所得到的 2 层中空纤维浸泡在二氯甲烷中, 提取除去邻苯二甲酸二 (2- 乙基己基) 酯和邻苯二甲酸二丁酯后, 对其进行干燥。接着, 将其在 50 质量 % 的乙醇水溶液中浸泡 30 分钟后, 在水中浸泡 30 分钟, 接着, 在 20 质量 % 氢氧化钠水溶液中, 于 70℃ 浸泡 1 小时, 进一步反复进行水洗, 提取除去二氧化硅微粉。

[0241] 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的界面清楚, 正圆性高。用电子显微镜观察截面时, 阻止层、支持层均是没有大孔的各向同性的 3 维网眼结构。所得到的膜的外径、内径、扁平率、纯水透水率、均匀乳胶球阻止率、断裂强度、断裂伸长率、压缩强度、外表面孔径 (相当于 1 层 (B) 的表面孔径)、内表面孔径 (相当于 1 层 (A) 的表面孔径)、截面中央孔径、外表面孔径与截面中央孔径的比、内表面孔径与截面中央孔径的比、1 层 (A) 和 1 层 (B) 的各向同性率见表 2。纯水透水率、乳胶阻止率、各种机械强度均是优异的值。

[0242] 用 (2) 的方法将得到的多孔性 2 层中空纤维膜润湿, 然后将其在游离氯浓度为 0.5 质量 % 的含有次氯酸钠的 4 质量 % 氢氧化钠水溶液中于室温浸泡 10 天, 测定浸泡前后的断裂伸长率, 结果浸泡后的断裂伸长率保持了浸泡前的断裂伸长率的 90% 的值, 具有良好的耐试剂性。

[0243] 另外, 所得到的多孔性 2 层中空纤维膜的外表面的倍率 5000 倍的电子显微镜图像见图 6, 截面的外表面附近的倍率 5000 倍的电子显微镜图像见图 7, 截面的外表面附近的倍率 1000 倍的电子显微镜图像见图 8, 截面中央部的倍率 5000 倍的电子显微镜图像见图 9, 截面的内表面附近的倍率 5000 倍的电子显微镜图像见图 10, 内表面的倍率 5000 倍的电子显微镜图像见图 11。由这些图 6 ~ 图 11 的电子显微镜图像可知, 形成了小孔径的外层和大孔径的内层。并且, 1 层 (B) 的表面开孔率为 25%。

[0244] 另外, 在熔融混炼物 (a) (外层) 混合少量的石墨, 得到 2 层中空纤维 (未除去有机液体)。可以确认到, 2 层中空纤维的外表面全面为黑色, 熔融混炼物 (a) 覆盖外表面侧全体。在整个 100 米以上的 2 层中空纤维上, 在外表面没有发现表示熔融混炼物 (b) 暴露在外表面上的缺陷部分的白色区域。该 2 层中空纤维的圆环截面的显微镜图像见图 12。由此图 12 可知, 在截面方向上, 黑色层 (熔融混炼物 (a) 的层) 没有缺陷, 以均匀的厚度薄薄地覆盖着外表面。

[0245] 实施例 2

[0246] 使用偏二氟乙烯均聚物 : 邻苯二甲酸二 (2- 乙基己基) 酯 : 邻苯二甲酸二丁酯 : 二氧化硅微粉 = 34:33.8:6.8:25.4 (质量比) 的组成的熔融混炼物作为外层用熔融混炼物 (a), 使用偏二氟乙烯均聚物 : 邻苯二甲酸二 (2- 乙基己基) 酯 : 邻苯二甲酸二丁酯 : 二氧化硅微粉 = 36:35.3:5.0:23.7 (质量比) 组成的熔融混炼物作为内层用熔融混炼物 (b), 除

此以外,与实施例 1 同样地操作,得到多孔性 2 层中空纤维膜。

[0247] 另外,所得到的多孔性 2 层中空纤维膜的外表面的倍率 5000 倍的电子显微镜图像见图 13,截面的外表面附近的倍率 5000 倍的电子显微镜图像见图 14,截面的外表面附近的倍率 1000 倍的电子显微镜图像见图 15,截面中央部的倍率 5000 倍的电子显微镜图像见图 16,截面的内表面附近的倍率 5000 倍的电子显微镜图像见图 17,内表面的倍率 5000 倍的电子显微镜图像见图 18,截面的倍率 70 倍的电子显微镜照片见图 19,截面的 300 倍的电子显微镜照片见图 20。由这些图 13 ~ 图 20 的电子显微镜图像可知,形成了小孔径的外层和大孔径的内层。并且,1 层 (B) 的表面开孔率为 30%。

[0248] 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的界面清楚,正圆性高。用电子显微镜观察截面时,阻止层、支持层均是没有大孔的各向同性的 3 维网眼结构。所得到的膜的物理性能评价结果见表 2。纯水透水率、乳胶阻止率、各种机械强度均为优异的值。并且,将所得到的多孔性 2 层中空纤维膜的截面分为 100 等份,测定截面孔径的结果见图 21。可知其是结构与图 5(3) 极为相近的膜。另外,测定的参数 Q 的值见图 33。

[0249] 实施例 3

[0250] 使用偏二氟乙烯均聚物:邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯:邻苯二甲酸二丁酯=40.0:36.0:24.0(质量比)的组成的熔融混炼物作为外层用熔融混炼物(a),除此以外,与实施例 1 同样地操作,得到多孔性 2 层中空纤维膜。

[0251] 得到的多孔性 2 层中空纤维膜的界面清楚,正圆性高。用电子显微镜观察截面时,阻止层、支持层均是没有大孔的各向同性的 3 维网眼结构。所得到的膜的物理性能评价结果见表 2。纯水透水率、乳胶阻止率、各种机械强度均为优异的值。

[0252] 实施例 4

[0253] 将内层和外层反转,即内层侧使用偏二氟乙烯均聚物:邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯:邻苯二甲酸二丁酯:二氧化硅微粉=40.0:30.8:6.2:23.0(质量比)的组成的熔融混炼物,外层侧使用偏二氟乙烯均聚物:邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯:邻苯二甲酸二丁酯:二氧化硅微粉=40.0:35.1:1.9:23.0(质量比)的组成的熔融混炼物,以外层:内层的膜厚比=90:10 的量比进行挤出,除此以外,与实施例 1 同样地操作,得到多孔性 2 层中空纤维膜。所得到的多孔性 2 层中空纤维膜用电子显微镜观察截面时,阻止层、支持层均是没有大孔的各向同性的 3 维网眼结构。所得到的膜的物理性能评价结果见表 2。与实施例 1 相同,纯水透水率、乳胶阻止率、各种机械强度均是优异的值。

[0254] 实施例 5

[0255] 外层用熔融混炼物(a)的组成中,使用高密度聚乙烯树脂作为热塑性树脂,使用邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯作为有机液体,使用二氧化硅微粉作为无机微粉,聚乙烯树脂:邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯:二氧化硅微粉=20.0:56.0:24.0(质量比)(以容量比计为 23.5:64.2:12.3),除此以外,与实施例 1 同样地操作,得到多孔性 2 层中空纤维膜。所得到的多孔性 2 层中空纤维膜用电子显微镜观察截面时,阻止层、支持层均是没有大孔的各向同性的 3 维网眼结构。所得到的膜的物理性能评价结果见表 2。

[0256] 用(2)的方法将得到的多孔性 2 层中空纤维膜润湿,然后将其在游离氯浓度为 0.5 质量%的含有次氯酸钠的 4 质量%氢氧化钠水溶液中于室温浸泡 10 天,测定浸泡前后的断裂伸长率,结果浸泡后的断裂伸长率保持了浸泡前的断裂伸长率的 60% 的值,具有良好的

耐试剂性。

[0257] 实施例 6

[0258] 用手拿着实施例 2 得到的提取除去有机液体和无机微粉后的有效长度为 10cm 的多孔性 2 层中空纤维膜的两端,将其拉伸 2 倍至纤维长度为 20cm 后,从两端松手。由于松手,纤维长度缩短,最终纤维长度为 13cm。所得到的膜的物理性能评价结果见表 2。

[0259] 实施例 7

[0260] 使外层用熔融混炼物 (a) 和内层用熔融混炼物 (b) 合流时的树脂温度分别为 270℃、250℃,除此以外,与实施例 1 同样地操作,得到多孔性 2 层中空纤维膜。所得到的膜的物理性能评价结果见表 2。

[0261] 实施例 8

[0262] 使用偏二氟乙烯均聚物:邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯:邻苯二甲酸二丁酯:二氧化硅微粉=40:19.1:1.0:39.9(质量比)的组成的熔融混炼物作为内层用熔融混炼物 (b),除此以外,与实施例 1 同样地操作,得到多孔性 2 层中空纤维膜。所得到的膜的物理性能评价结果见表 2。

[0263] 实施例 9

[0264] 使用偏二氟乙烯均聚物:邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯:邻苯二甲酸二丁酯:二氧化硅微粉=40:49.9:2.6:7.5(质量比)的组成的熔融混炼物作为内层用熔融混炼物 (b),除此以外,与实施例 1 同样地操作,得到多孔性 2 层中空纤维膜。所得到的中空纤维膜稍呈扁平,未保持正圆性,但属于不存在问题的范围。所得到的膜的物理性能评价结果见表 2。

[0265] 实施例 10

[0266] 使用外径 1.75mm、内径 0.92mm 的中空纤维成型用喷嘴,以挤出线速度为 20.2m/分钟即纺口挤出参数 R 为 814/秒的条件进行挤出,除此以外,与实施例 1 同样地操作,得到多孔性多层中空纤维膜。所得到的膜的物理性能评价结果见表 2。

[0267] 实施例 11

[0268] 使用外径 1.75mm、内径 0.92mm 的中空纤维成型用喷嘴,以挤出线速度为 10.1m/分钟即纺口挤出参数 R 为 407/秒的条件进行挤出,经 30cm 的空中移动后,导入 40℃的水浴中,由此进行冷却固化,以 20m/分钟的速度缠在枕子上,除此以外,与实施例 1 同样地操作,得到多孔性 2 层中空纤维膜。所得到的膜的物理性能评价结果见表 2。

[0269] 实施例 12

[0270] 使用外径 1.75mm、内径 0.92mm 的中空纤维成型用喷嘴,以挤出线速度为 0.20m/分钟即纺口挤出参数 R 为 8/秒的条件进行挤出,经 0.6cm 的空中移动后,导入 40℃的水浴中,由此进行冷却固化,以 0.4m/分钟的速度缠在枕子上,除此以外,与实施例 1 同样地操作,得到多孔性 2 层中空纤维膜。在空中移动部,发现纤维径稍微发生了变动,但属于不存在问题的范围。所得到的膜的物理性能评价结果见表 2。

[0271] 实施例 13

[0272] 使用外径 1.75mm、内径 0.92mm 的中空纤维成型用喷嘴,以挤出线速度为 25.3m/分钟即纺口挤出参数 R 为 1017/秒的条件进行挤出,经 75cm 的空中移动后,导入 40℃的水浴中,由此进行冷却固化,以 50m/分钟的速度缠在枕子上,除此以外,与实施例 1 同样地操作,

得到多孔性 2 层中空纤维膜。所得到的膜的物理性能评价结果见表 2。

[0273] 实施例 14

[0274] 以外层：内层的膜厚比 = 5:95 的量比进行挤出，经 30cm 的空中移动后，导入后 40℃ 的水浴中，由此进行冷却固化，以 20m/ 分钟的速度缠在枕子上，除此以外，与实施例 1 同样地操作，得到多孔性 2 层中空纤维膜。所得到的膜的物理性能评价结果见表 2。

[0275] 比较例 1

[0276] 使用偏二氟乙烯均聚物：邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯：邻苯二甲酸二丁酯 = 40.0:42.0:18.0(质量比)的组成作为内层用熔融混炼物(b)，除此以外，与实施例 3 同样地操作，得到多孔性 2 层中空纤维膜。所得到的多孔性 2 层中空纤维膜与实施例得到的多孔性 2 层中空纤维膜不同，不能稳定地成为正圆状，形成了椭圆形，或者表面呈波浪状。所得到的膜的物理性能评价结果见表 2。

[0277] 用(2)的方法将得到的多孔性 2 层中空纤维膜润湿，然后将其在游离氯浓度为 0.5 质量%的含有次氯酸钠的 4 质量%氢氧化钠水溶液中于室温浸泡 10 天，测定浸泡前后的断裂伸长率，结果，浸泡后的断裂伸长率降低为浸泡前的断裂伸长率的 20% 的值。

[0278] 与实施例 1 同样地操作，在熔融混炼物(a)(外层)混合少量的石墨，得到 2 层中空纤维(未除去有机液体)。2 层中空纤维的外表面不是全面为黑色，见到了大量的白色条纹和白色斑点，熔融混炼物(a)没有完全覆盖外表面侧全体，熔融混炼物(b)(内层)在外表面露出的部分多。另外，切断中空纤维截面，观察其截面可知，其并不是像图 12 所示那样，黑色层(熔融混炼物(a)的层)没有缺陷地以均匀的厚度薄薄地覆盖外表面，而是熔融混炼物(a)的层(黑色层、外层)与熔融混炼物(b)的层(白色层、内层)的分界面起伏，切开一部分外层，发现内层在外表面露出。

[0279] 比较例 2

[0280] 不进行外层的熔融混炼物(a)的挤出，仅将作为内层的熔融混炼物(b)的组成为偏二氟乙烯均聚物：邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯：邻苯二甲酸二丁酯：二氧化硅微粉 = 40.0:30.8:6.2:23.0(质量比)的熔融混炼物从内层侧的狭缝挤出，除此以外，包括膜整体的厚度在内与实施例 1 同样地得到多孔性中空纤维膜。所得到的多孔性中空纤维膜用电子显微镜观察截面时，发现其是没有大孔的各向同性的 3 维网眼结构。所得到的膜的物理性能评价结果见表 2。乳胶阻止率高，并且具有高的机械强度，但纯水透过率明显降低。

[0281] 得到的多孔性中空纤维膜的外表面的倍率 5000 倍的电子显微镜图像见图 22，截面的外表面附近的倍率 5000 倍的电子显微镜图像见图 23，截面中央部的倍率 5000 倍的电子显微镜图像见图 24，截面的内表面附近的倍率 5000 倍的电子显微镜图像见图 25，内表面的倍率 5000 倍的电子显微镜图像见图 26。

[0282] 另外，用(2)的方法将得到的多孔性中空纤维膜润湿，然后将其在游离氯浓度为 0.5 质量%的含有次氯酸钠的 4 质量%氢氧化钠水溶液中于室温浸泡 10 天，测定浸泡前后的断裂伸长率，结果，浸泡后的断裂伸长率保持了浸泡前的断裂伸长率的 90% 的值。

[0283] 比较例 3

[0284] 不进行外层的熔融混炼物(a)的挤出，仅进行内层的熔融混炼物(b)的挤出，除此以外，与实施例 1 同样地操作，得到多孔性中空纤维膜。所得到的多孔性中空纤维膜用电子显微镜观察截面时，发现其是没有孔隙的各向同性的 3 维网眼结构。所得到的膜的物理性

能评价结果见表 2。其纯水透过率高,并且具有高的机械强度,但阻止率明显低。

[0285] 得到的多孔性中空纤维膜的外表面的倍率 5000 倍的电子显微镜图像见图 27,截面的外表面附近的倍率 5000 倍的电子显微镜图像见图 28,截面中央部的倍率 5000 倍的电子显微镜图像见图 29,截面的内表面附近的倍率 5000 倍的电子显微镜图像见图 30,内表面的倍率 5000 倍的电子显微镜图像见图 31。

[0286] 另外,用 (2) 的方法将得到的多孔性中空纤维膜润湿,然后将其在游离氯浓度为 0.5 质量 % 的含有次氯酸钠的 4 质量 % 氢氧化钠水溶液中于室温浸泡 10 天,测定浸泡前后的断裂伸长率,结果,浸泡后的断裂伸长率保持了浸泡前的断裂伸长率的 90% 的值。

[0287] 比较例 4

[0288] 不进行外层的熔融混炼物 (a) 的挤出,仅进行内层的熔融混炼物 (b) 的挤出,并且将熔融混炼物 (b) 的组成设定为聚乙烯树脂:邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯:二氧化硅微粉=20.0:56.0:24.0(质量比)(以容量比计为 23.5:64.2:12.3),除此以外,与实施例 1 同样地操作,得到多孔性中空纤维膜。所得到的膜的物理性能评价结果见表 2。

[0289] 参考例

[0290] 参考 Journal of Membrane Science,52(1990),239-261 页(D.Lloyd)和 ACS Symp. Ser., 269(1985),229-244 页(W.C.Hiatt et.al.),不进行形成外层的熔融混炼物 (a) 的挤出,仅进行形成内层的熔融混炼物 (b) 的挤出,并且将熔融混炼物 (b) 的组成设定为偏二氟乙烯均聚物: γ -丁内酯=40.0:60.0(质量比)(以容量比计为 29.4:70.6),除此以外,与实施例 1 同样地操作,得到多孔性中空纤维膜。所得到的膜的物理性能评价结果见表 2。纯水透过率、阻止率、机械强度均低。

[0291] 得到的中空纤维膜不是三维网眼结构,是具有球晶相连接形成的结构的膜。所得到的多孔性中空纤维膜的截面中央部的倍率 1000 倍的电子显微镜图像见图 32。并且,将得到的多孔性中空纤维膜在游离氯浓度为 0.5 质量 % 的含有次氯酸钠的 4 质量 % 氢氧化钠水溶液中于室温浸泡 10 天,测定浸泡前后的断裂伸长率,结果,浸泡后的断裂伸长率降低为浸泡前的断裂伸长率的 10% 的值。

[0292] [表 1]

[0293] 外层、内层的组成比全部是质量份

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	参考例
	热塑性树脂	R-1	40.0	34.0	40.0	40.0	-	20	34.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	-	-	-	-
	热塑性树脂	R-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
外层	有机液体	L-1	30.8	33.8	36.0	35.1	56.0	33.8	30.8	30.8	30.8	30.8	30.8	30.8	30.8	36.0	-	-	-	-
		L-2	6.2	6.8	24.0	1.9	-	6.8	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	24.0	-	-	-	-
	无机微粉	P-1	23.0	25.4	-	23.0	24.0	25.4	23.0	23.0	23.0	23.0	23.0	23.0	23.0	-	-	-	-	-
		R-1	40.0	36.0	40.0	40.0	40.0	36.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	-	40.0
内层	热塑性树脂	R-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20.0	-
		L-1	35.1	35.3	35.1	30.8	35.1	35.3	35.1	19.1	49.9	35.1	35.1	35.1	35.1	42.0	30.8	35.1	56.0	-
	有机液体	L-2	1.9	5.0	1.9	6.2	1.9	5.00	1.9	1.0	2.6	1.9	1.9	1.9	1.9	18.00	6.2	1.9	-	-
		L-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60.0
	无机微粉	P-1	23.0	23.7	23.0	23.0	23.0	23.7	23.0	39.9	7.5	23.0	23.0	23.0	23.0	-	23.0	23.0	24.0	-
		挤出线速度 m/min	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240
	挤出线速度 m/min	440	440	440	440	440	440	440	440	440	440	407	8	1017	440	440	440	440	440	440
		膜厚比 外层:内层	10:90	10:90	10:90	90:10	10:90	10:90	10:90	10:90	10:90	10:90	10:90	10:90	5:95	10:90	-	-	-	-
	喷嘴外径	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.75	1.75	1.75	1.75	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	喷嘴内径	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92
	空中移动距离 cm	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	30	0.6	75	30	60	60	60	60	60
	缠绕速度 m/min	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	20	0.4	50	20	40	40	40	40	40
	纺丝稳定性	优	优	优	优	优	优	优	优	良	优	优	良	优	优	差	优	优	优	优

[0294]

[0295] [表 2]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	参考例
外径	(mm)	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.22	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
内径	(mm)	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.66	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68
(D/S)/M	外层	0.52	0.52	—	0.51	0.75	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	—	—	—	—	—
	内层	0.51	0.57	0.51	0.52	0.51	0.51	0.51	0.16	2.22	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	—	0.52	0.51	0.75	—
扁平率	(—)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.2
分界面不清	(—)	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	有	—	—	—	—
纯水透水率	(L/m ² /hr)	7200	9000	5400	7100	5900	15000	6000	5500	11000	7200	7200	7200	7300	8300	4000	2000	10000	1200	2200
乳胶阻止率	(%)	>99	>99	>99	>99	>99	95	>99	>99	98	>99	>99	>99	>99	>99	50	>99	<5	>99	15
断裂强度	(MPa)	12.0	9.0	11.0	12.5	12.0	10.0	13.0	14.0	8.5	13.5	13.5	13.0	13.5	13.5	9.0	8.5	14.0	6.5	17.0
断裂伸长率	(%)	250	250	100	200	250	120	210	220	150	120	250	300	90	220	70	220	250	450	70
耐压强度	(MPa)	0.90	0.85	0.85	0.95	0.85	0.55	0.90	0.90	0.80	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.40	1.50	0.90	0.70	0.60
最大孔径	(μm)	0.29	0.39	0.50	0.39	0.27	0.59	0.25	0.21	0.50	0.31	0.29	0.30	0.29	0.39	0.67	0.27	0.71	0.24	—
平均孔径	(μm)	0.20	0.24	0.33	0.28	0.21	0.29	0.18	0.15	0.29	0.20	0.21	0.20	0.20	0.22	0.45	0.20	0.40	0.19	—
外表面孔径	(μm)	0.23	0.26	0.30	0.90	0.31	0.46	0.20	0.21	0.33	0.25	0.23	0.23	0.26	0.25	0.41	0.31	0.90	0.28	—
截面中央孔径	(μm)	1.18	1.12	1.25	1.30	1.35	1.42	1.21	1.26	1.55	1.23	1.18	1.25	1.22	1.28	1.83	0.30	1.30	0.29	—
内表面孔径	(μm)	1.15	1.01	1.18	0.36	1.21	1.59	1.13	1.18	1.63	1.14	1.12	1.19	1.16	1.14	3.27	0.38	1.10	0.33	—
外表面/截面孔径比	—	0.19	0.23	0.24	0.69	0.23	0.32	0.17	0.17	0.21	0.20	0.21	0.18	0.21	0.20	0.22	1.03	0.69	0.97	—
内表面/截面孔径比	—	0.97	0.90	0.94	0.28	0.90	1.12	0.93	0.94	1.05	0.93	0.95	0.95	0.95	0.89	1.79	1.27	0.85	1.14	—
1层(B)的厚度比	—	0.13	0.12	0.03	0.13	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.12	0.13	0.13	0.06	0.30	—	—	—	—
1层(A)	>99	>99	>99	98	96	>99	>99	>99	>99	87	>99	>99	>99	>99	>99	39	—	—	—	—
1层(B)	>95	>95	65	90	>95	>95	90	>99	85	75	>95	>95	>95	>95	95	45	—	—	—	—

[0296]

[0297] 产业上的可利用性

[0298] 根据本发明,可以提供适合过滤用途的多孔性多层中空纤维膜,其同时具有致密

的细孔和高的透水性能,并且强度优异。并且,根据本发明能够稳定地制造该多孔性多层中空纤维膜。

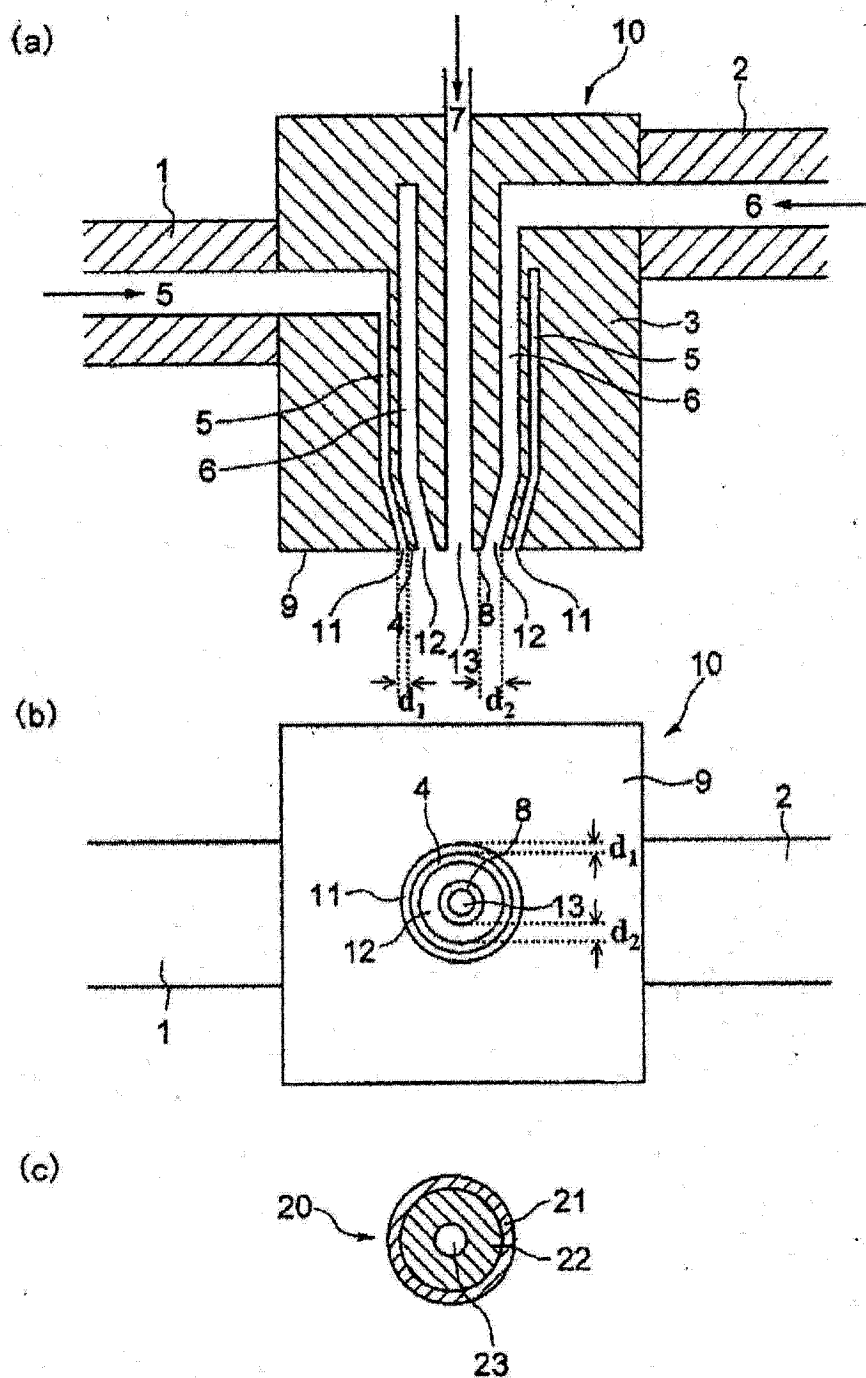


图 1

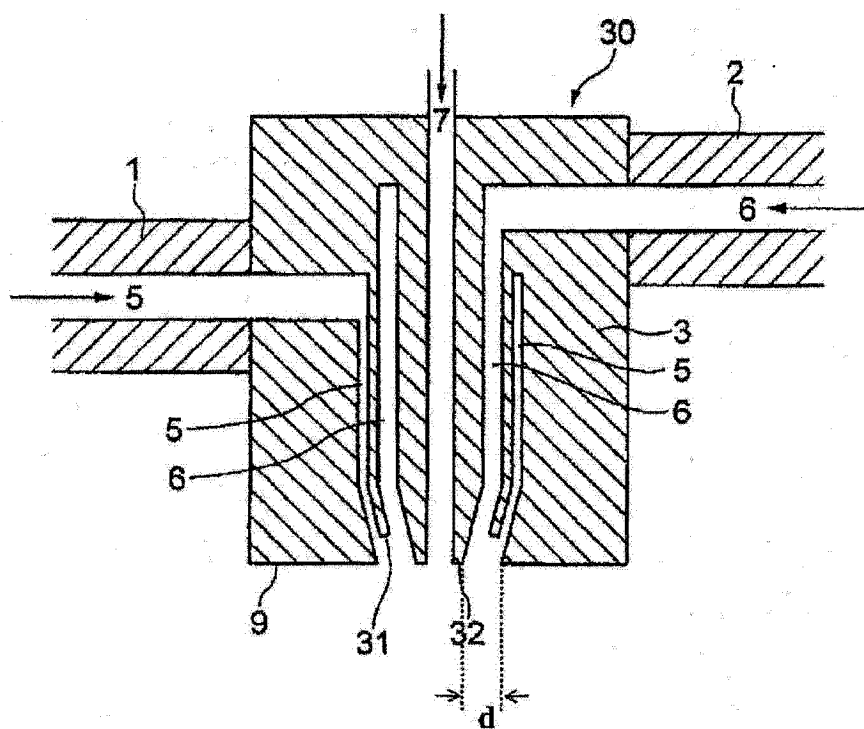


图 2

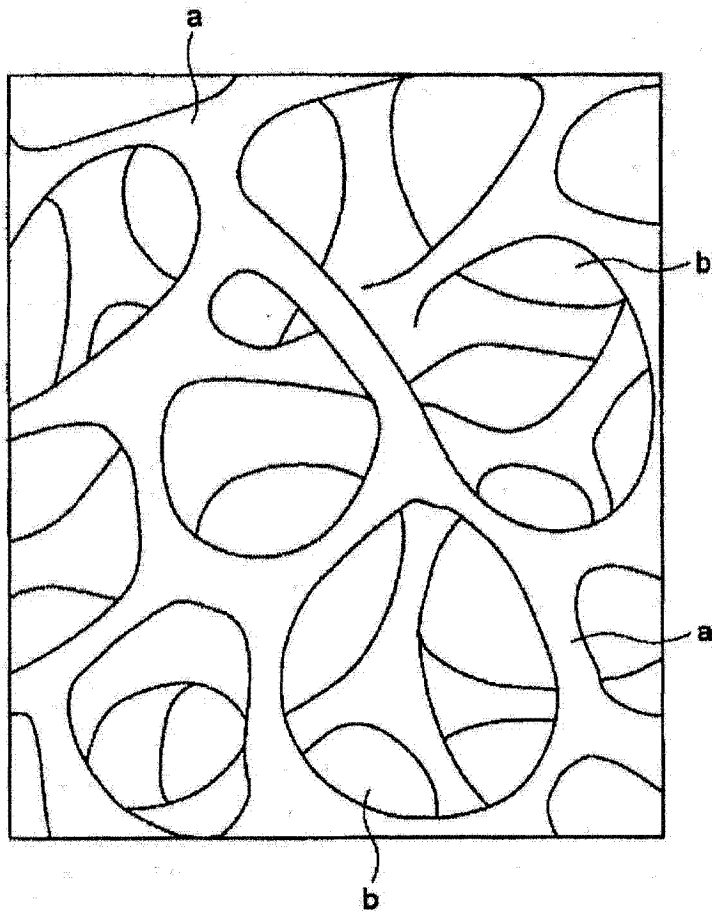


图 3

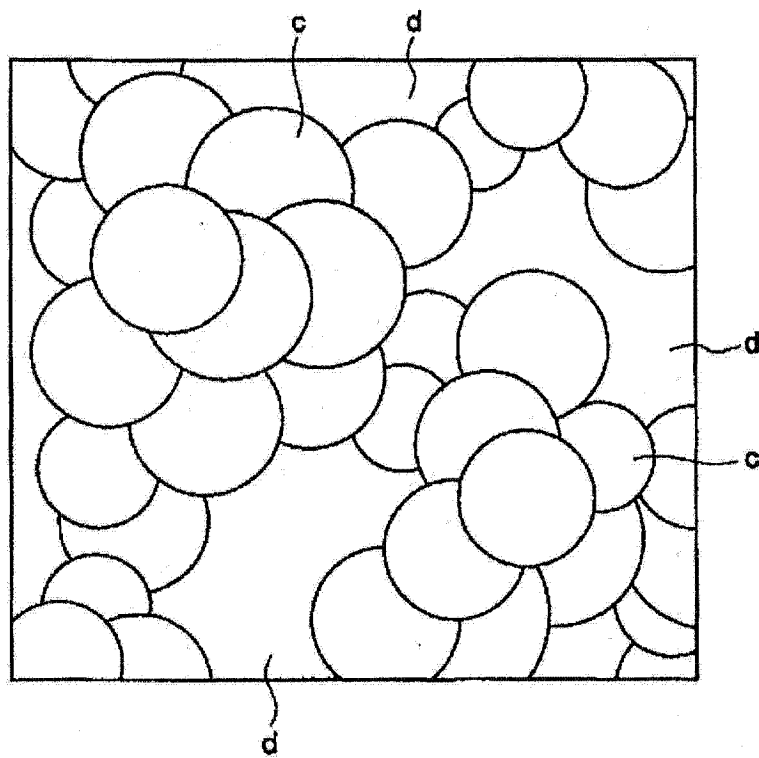


图 4

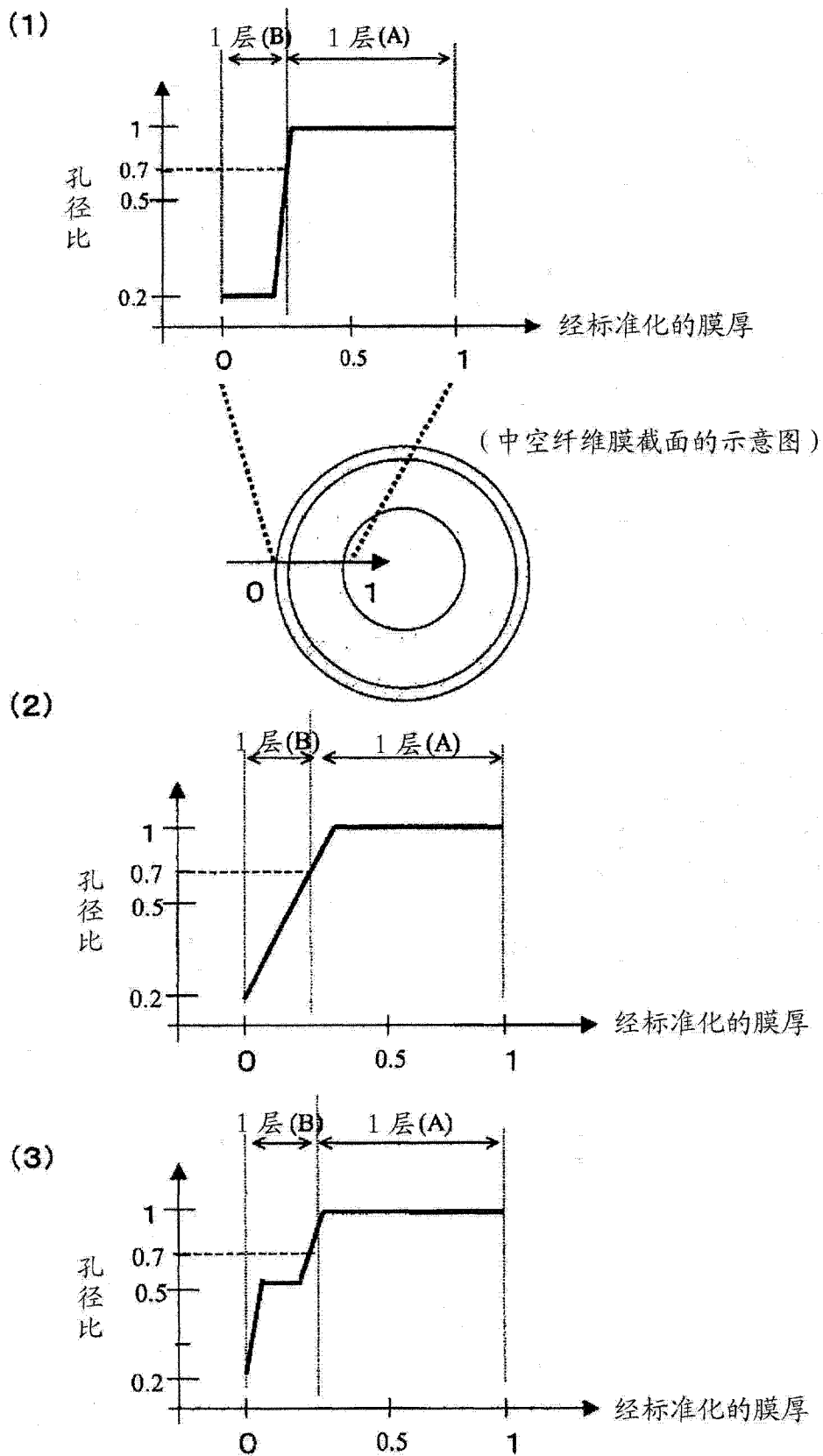


图 5

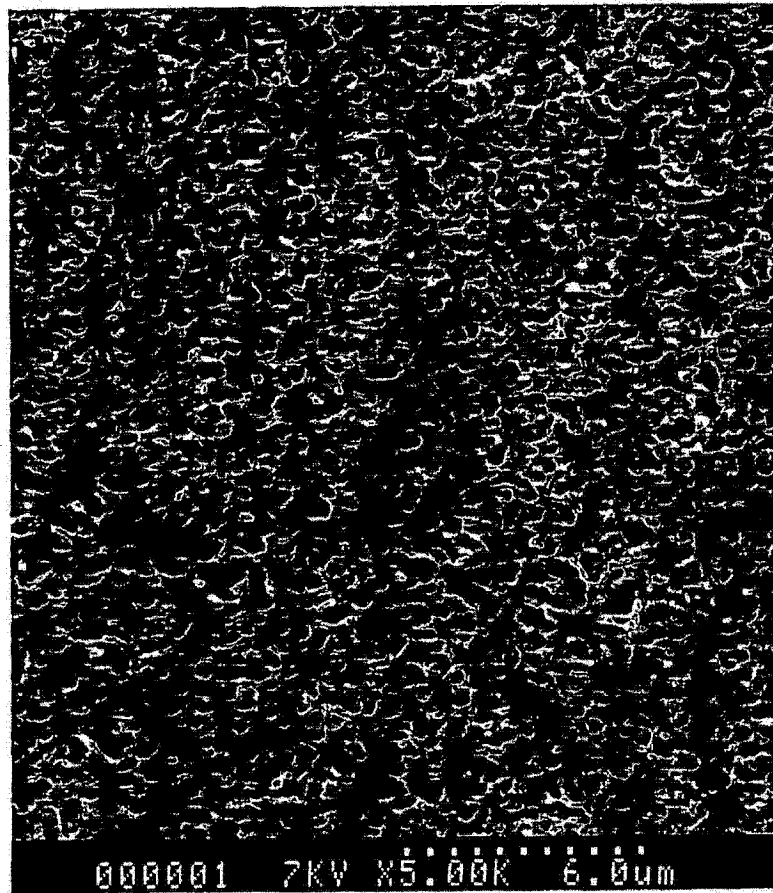


图 6

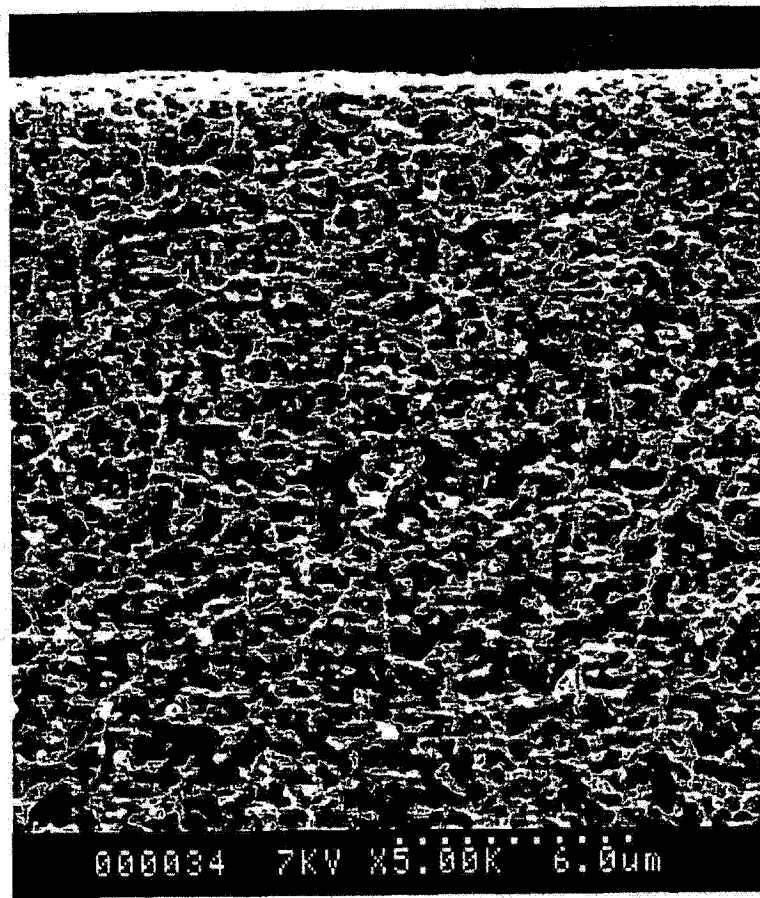


图 7

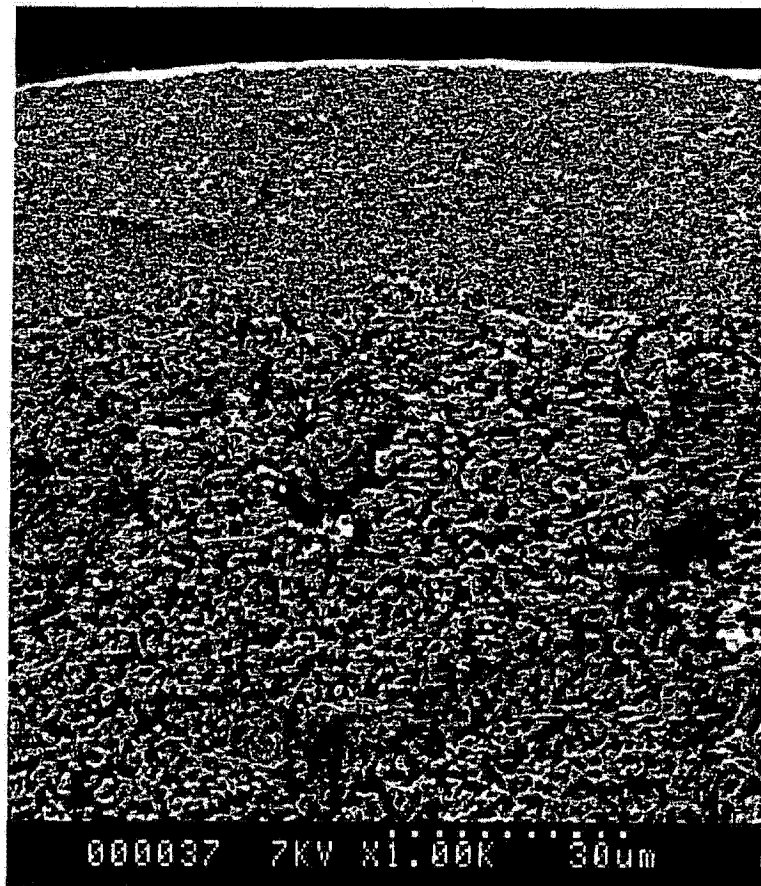


图 8

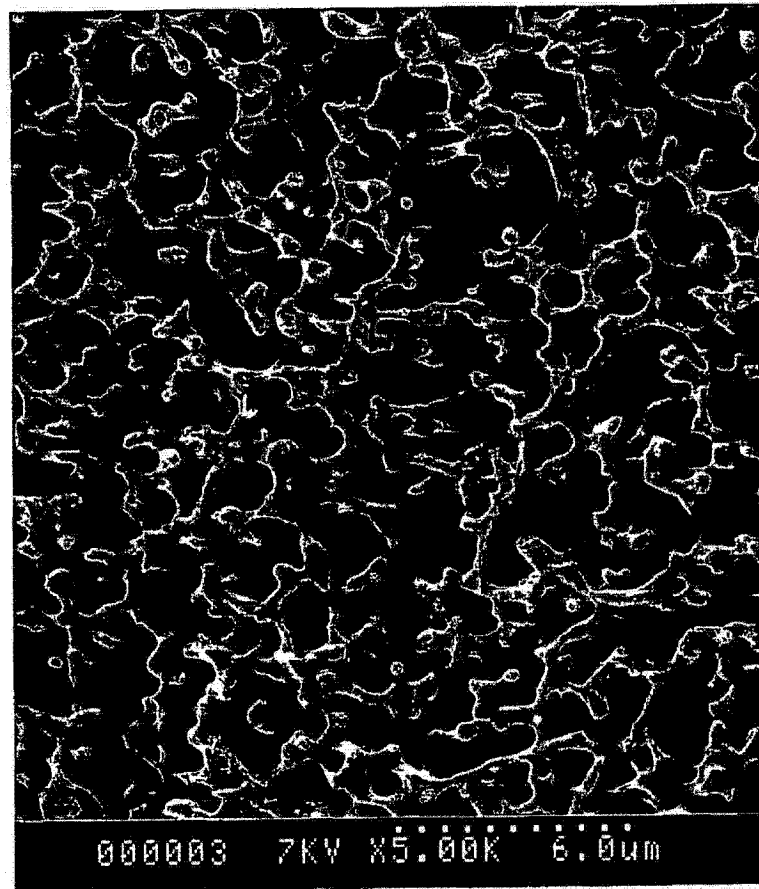


图 9

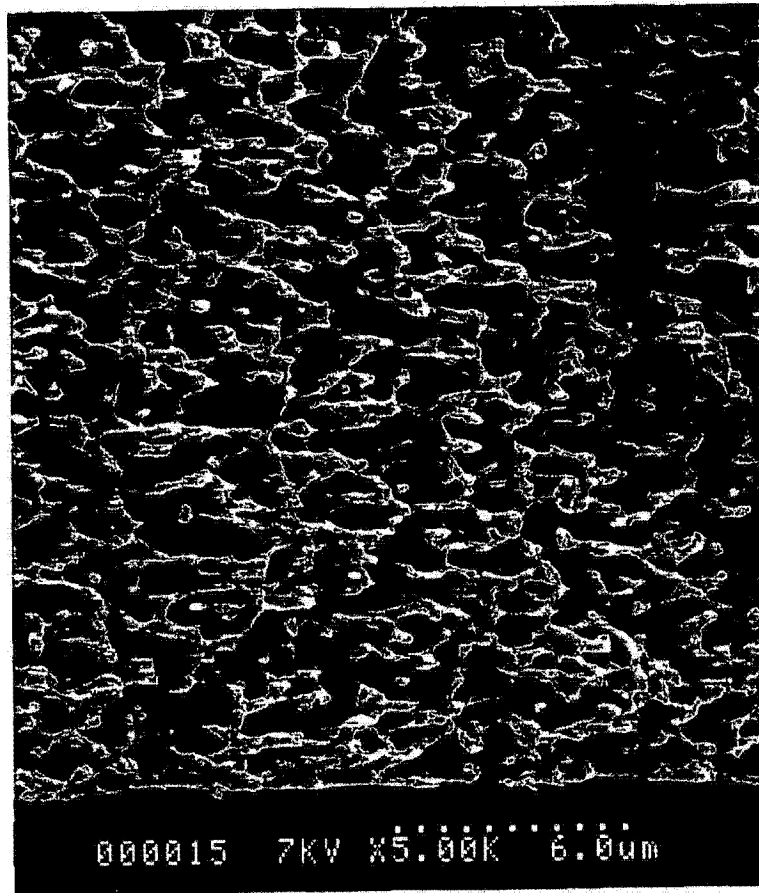


图 10

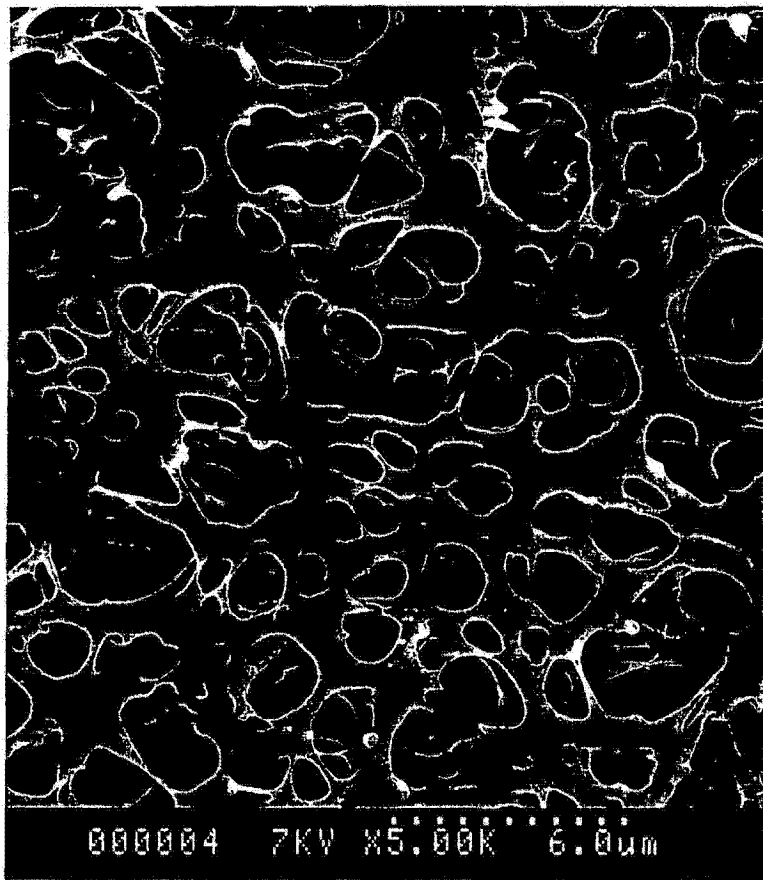


图 11

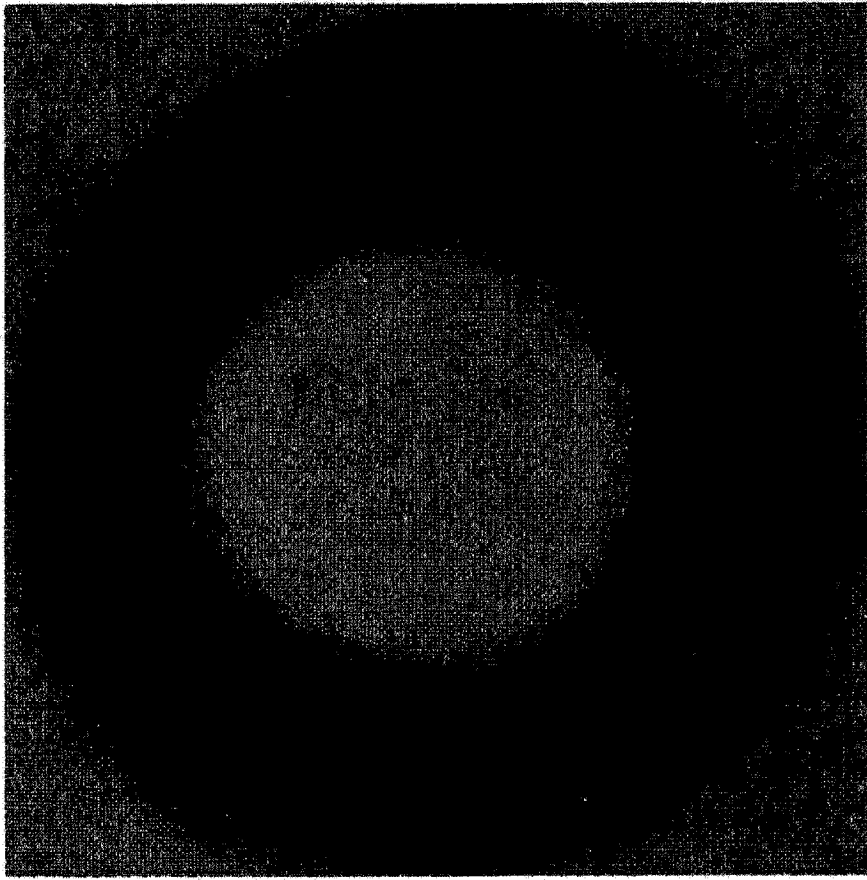


图 12

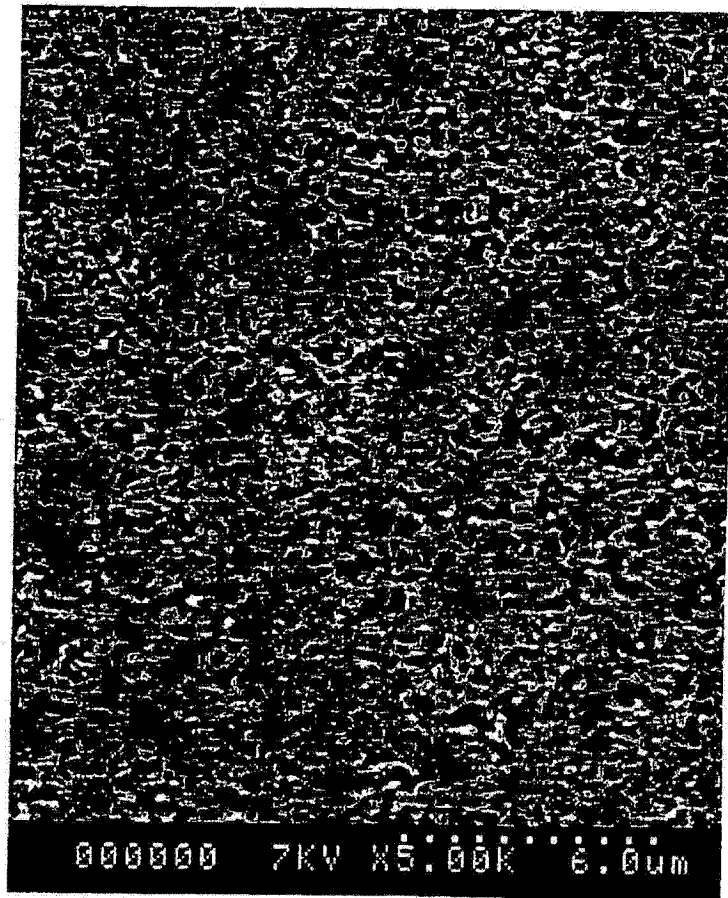


图 13

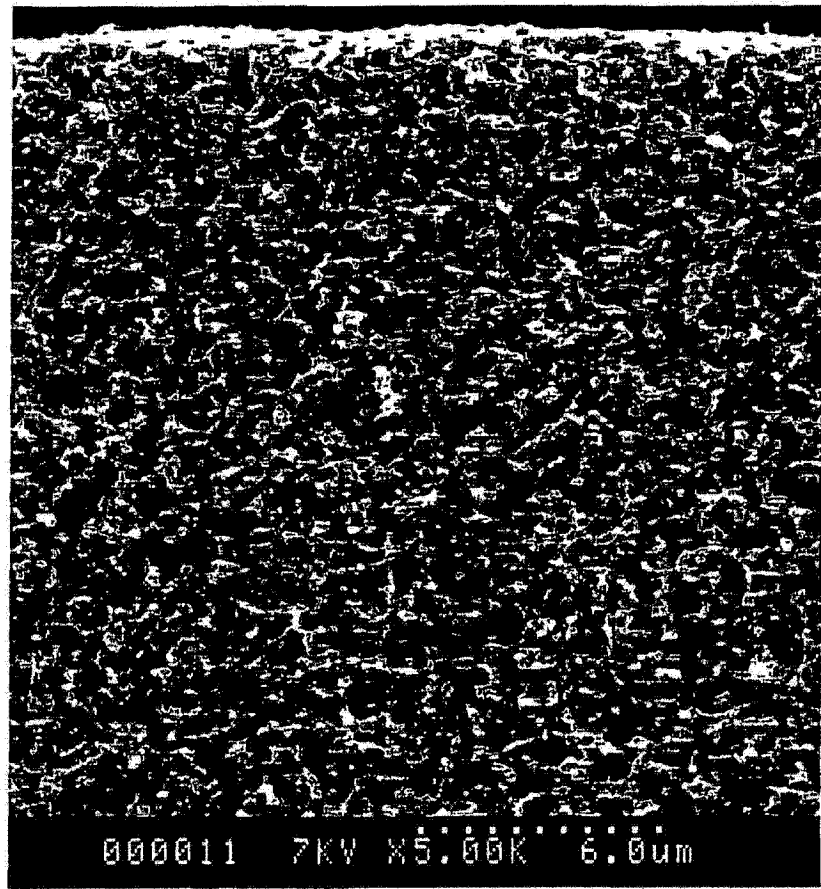


图 14



图 15

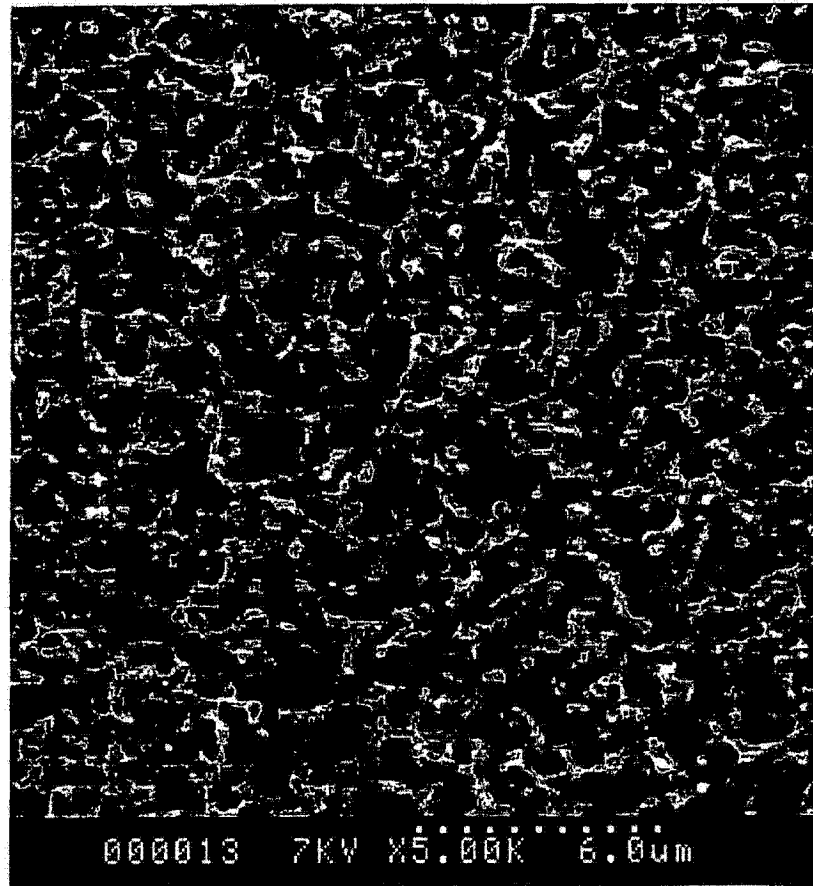


图 16

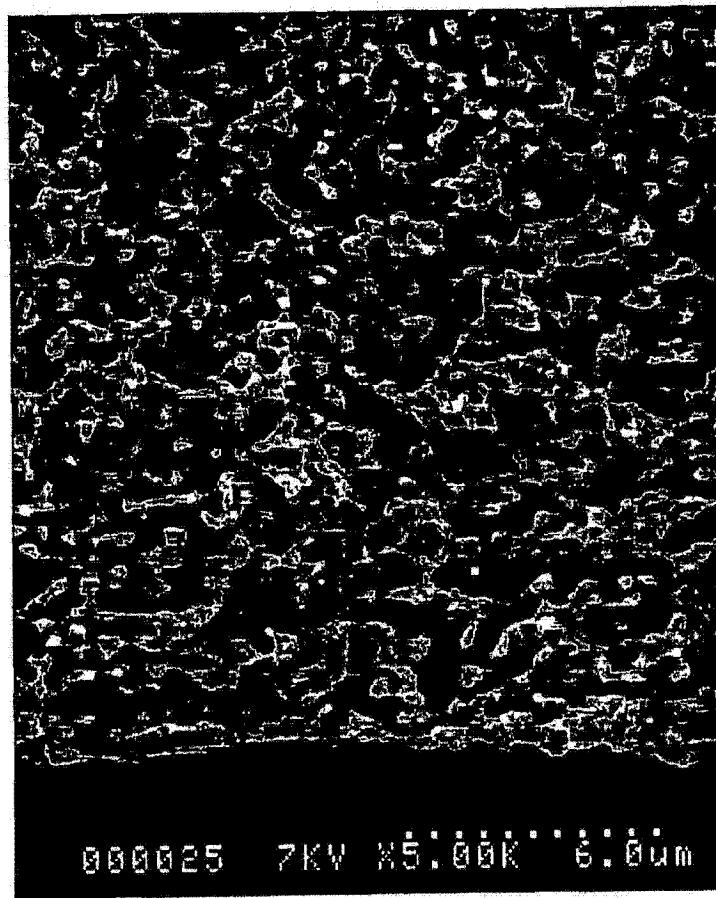


图 17

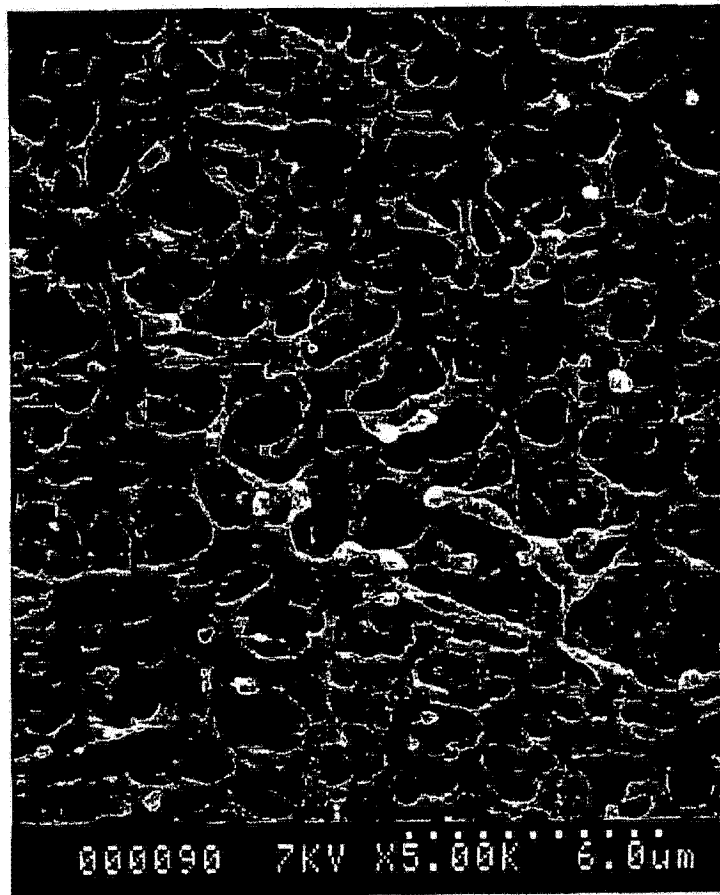


图 18

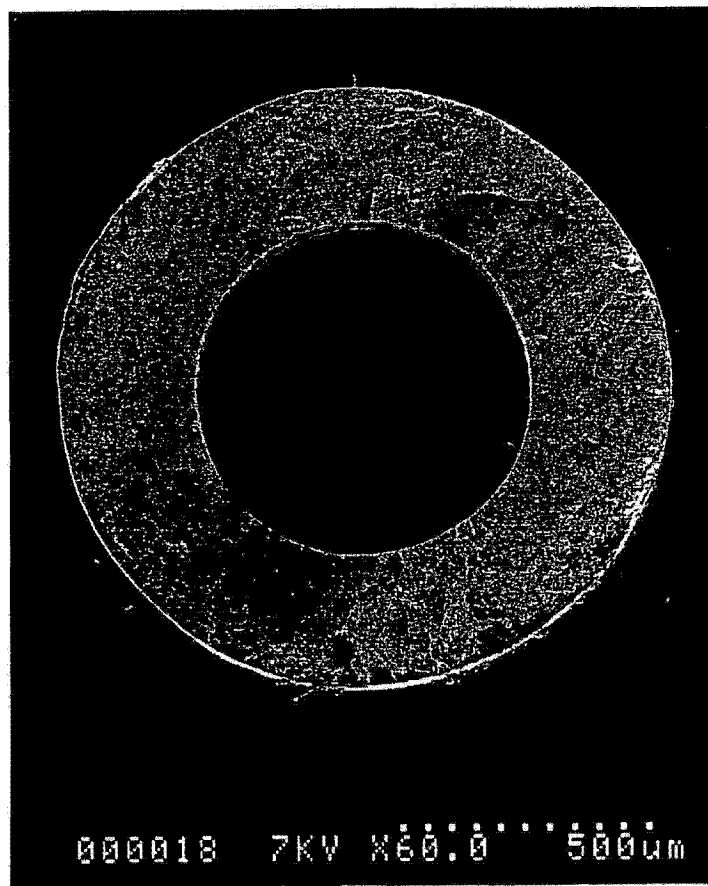


图 19

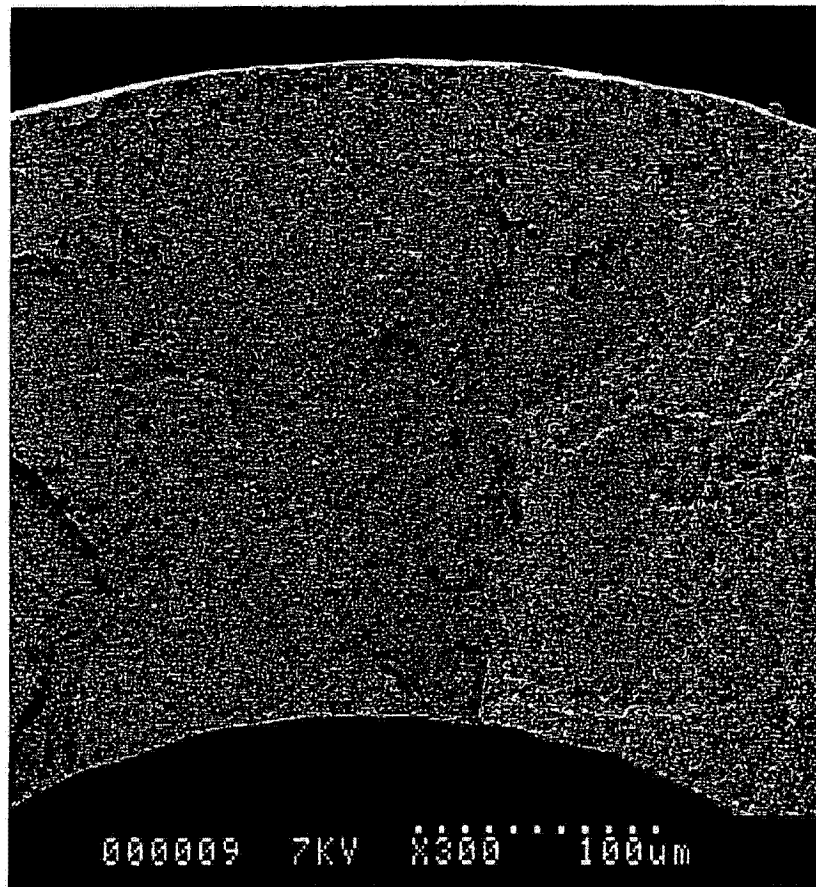


图 20

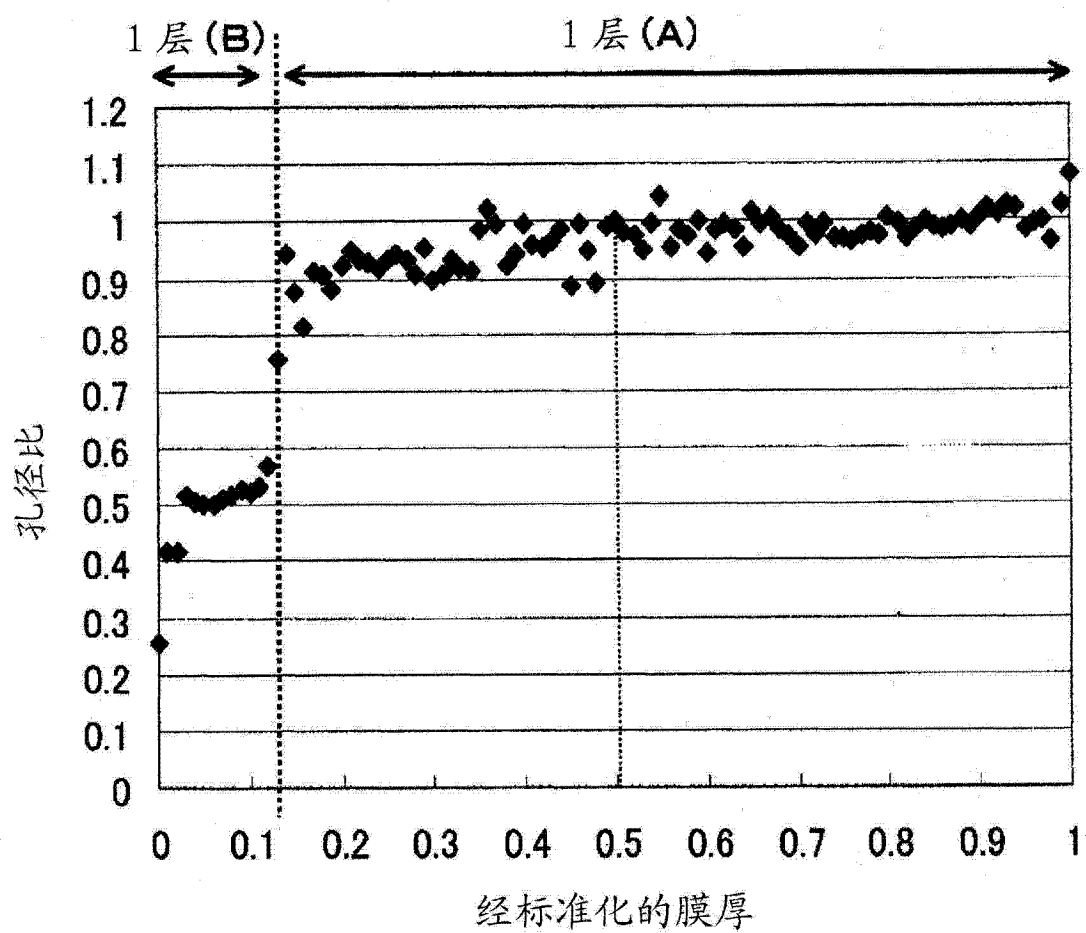


图 21

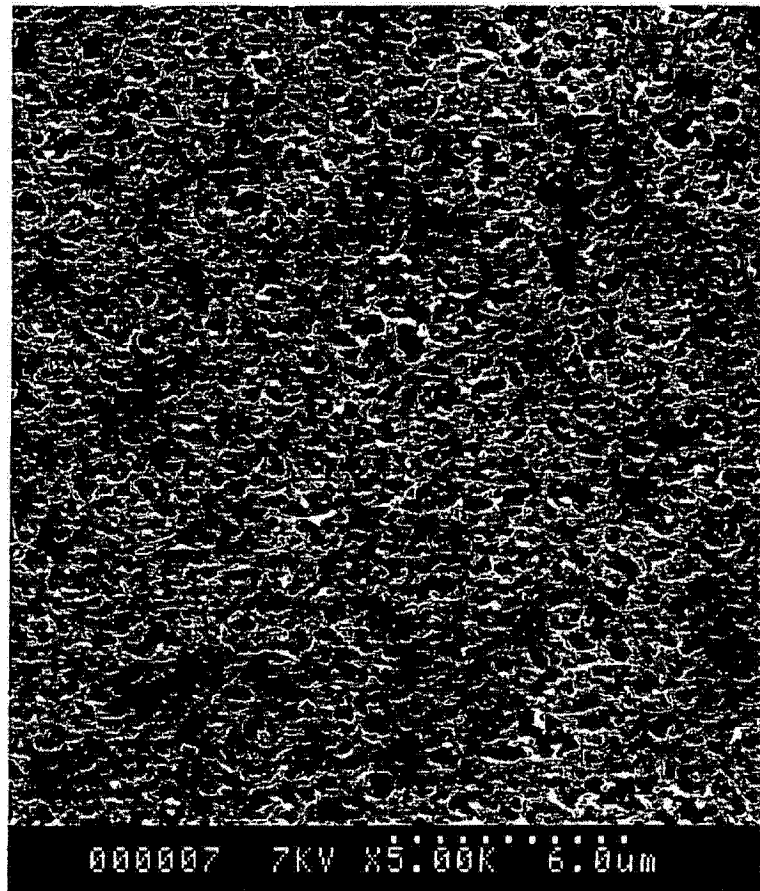


图 22

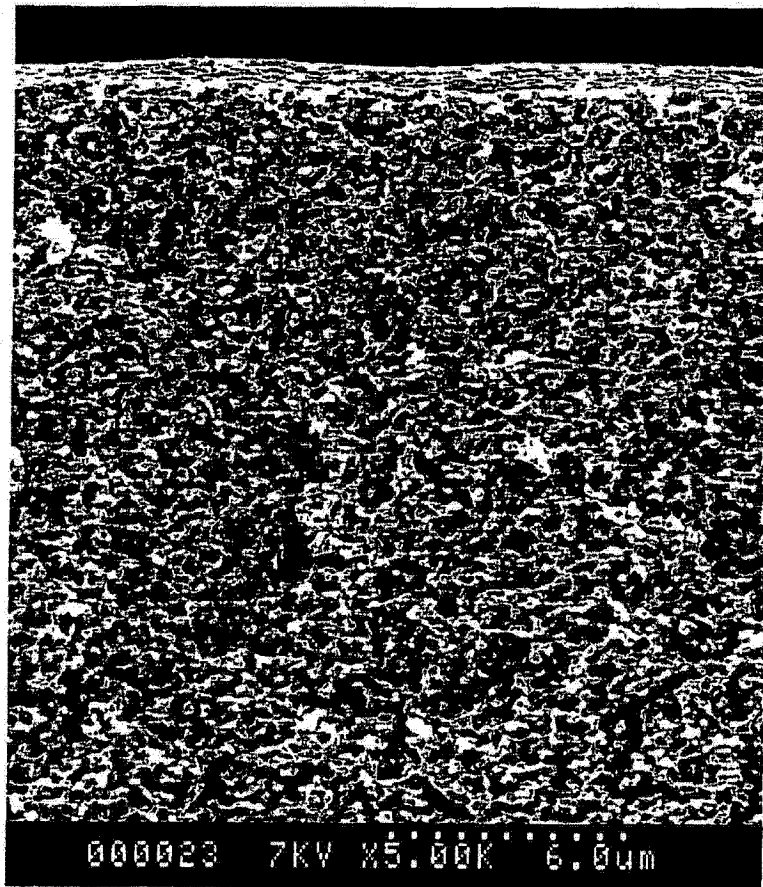


图 23

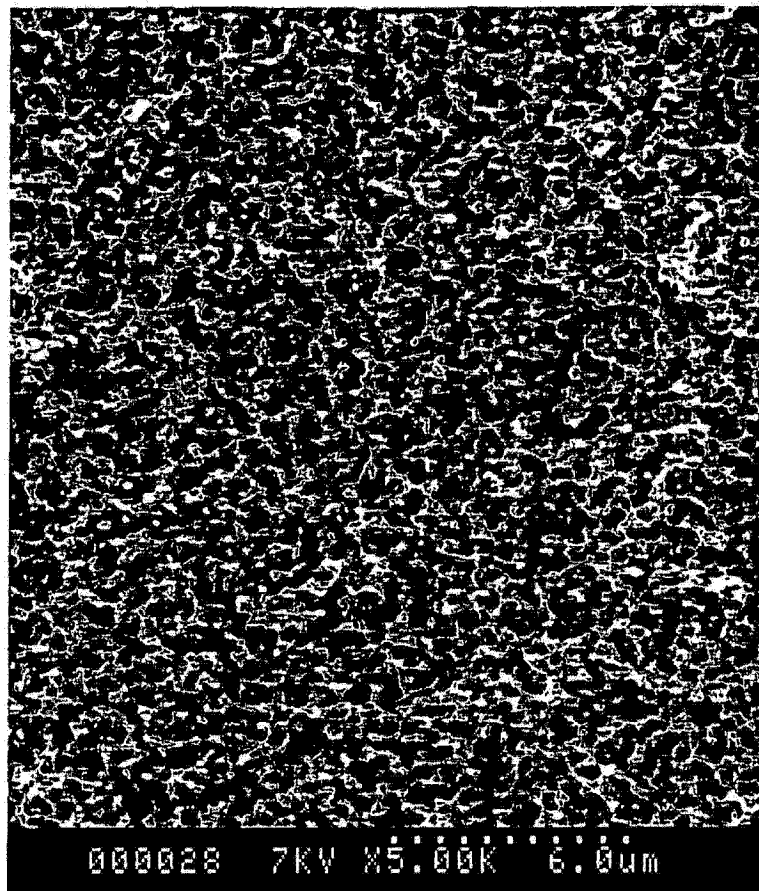


图 24

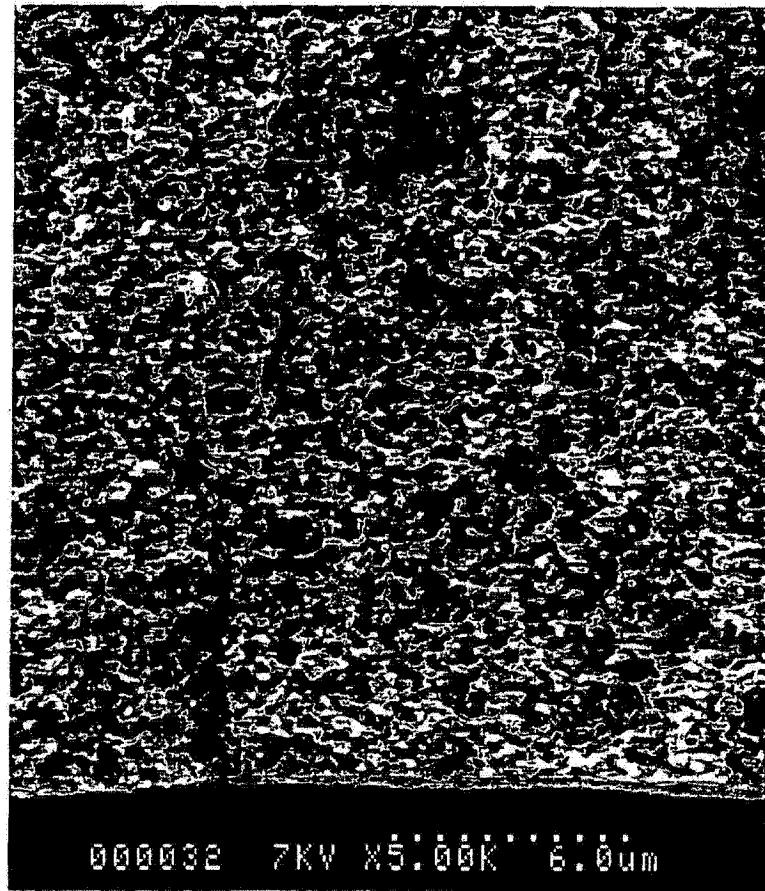


图 25

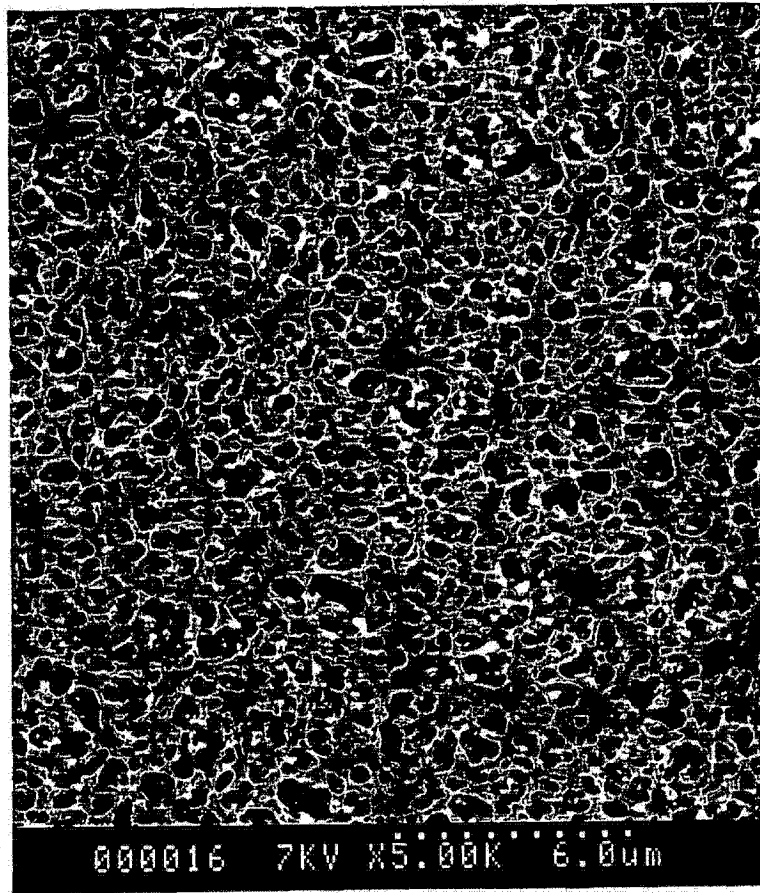


图 26

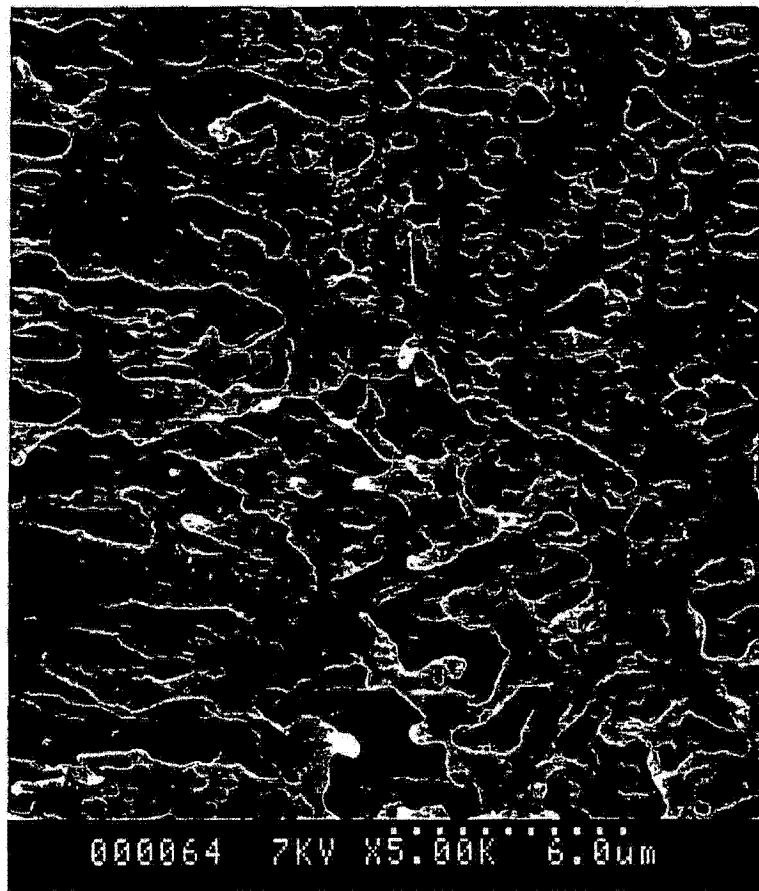


图 27

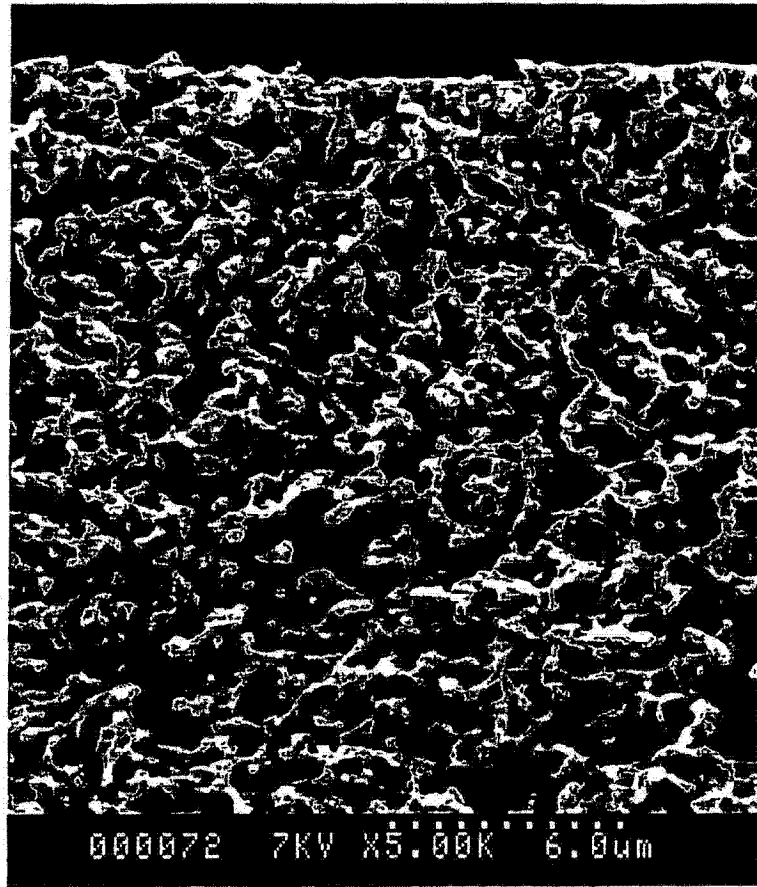


图 28

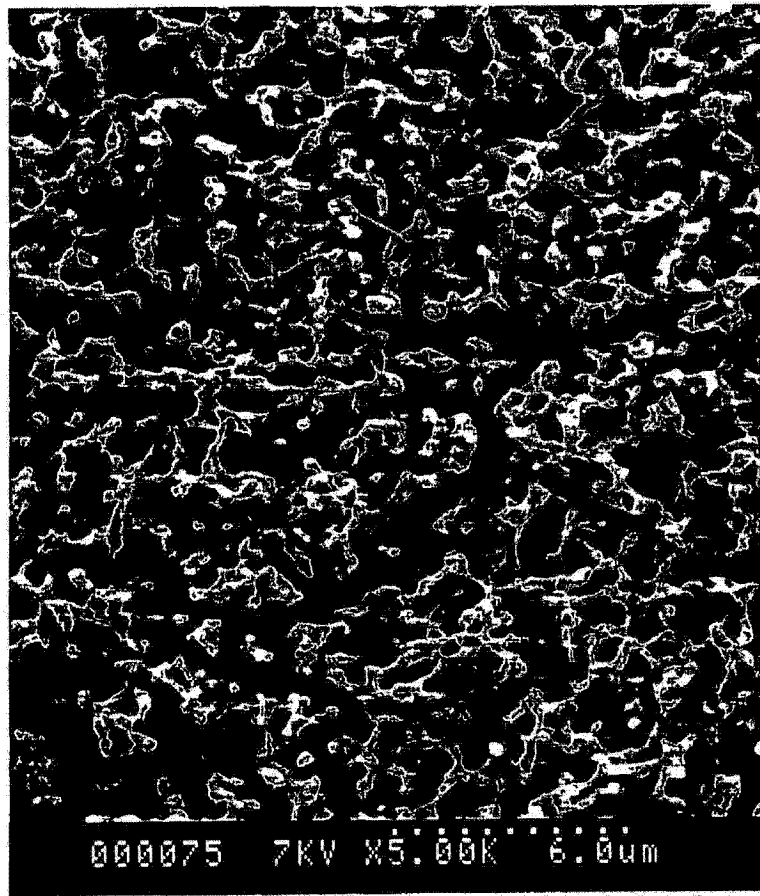


图 29

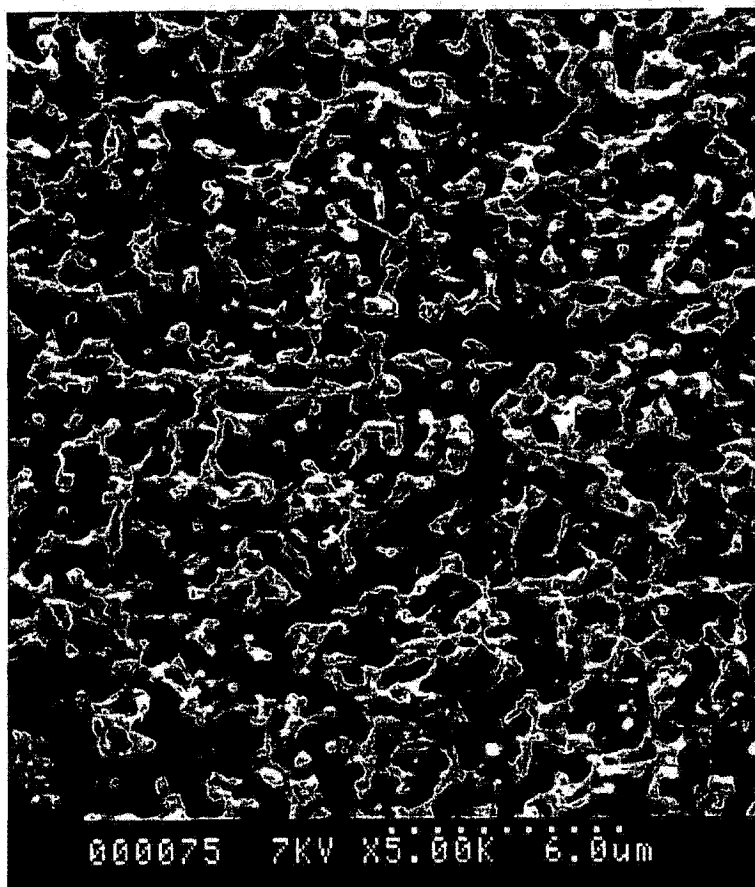


图 30

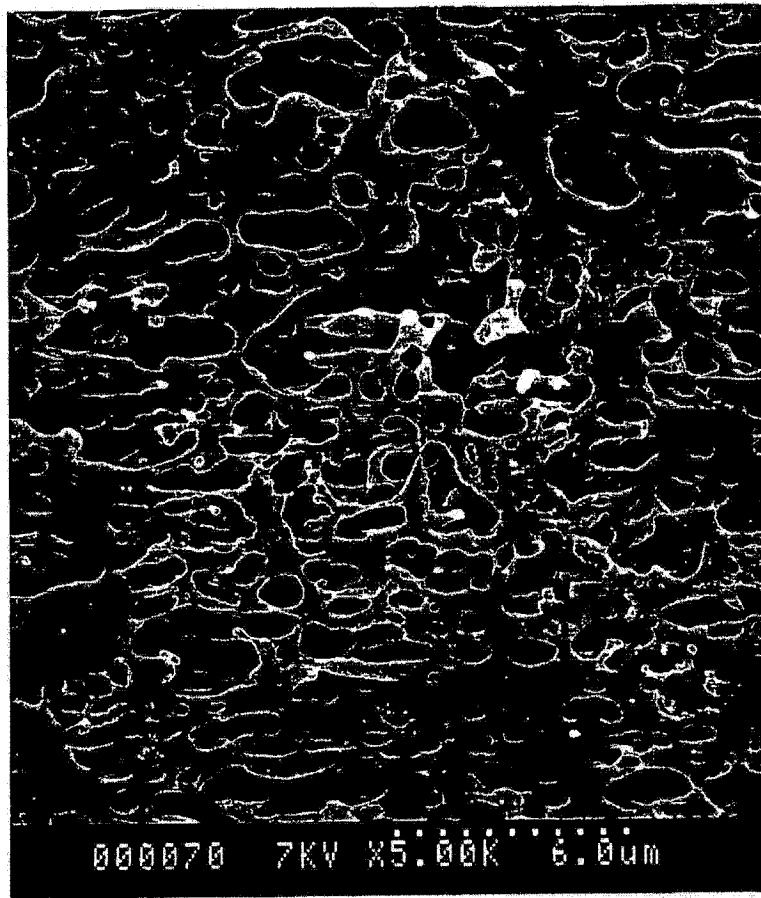


图 31

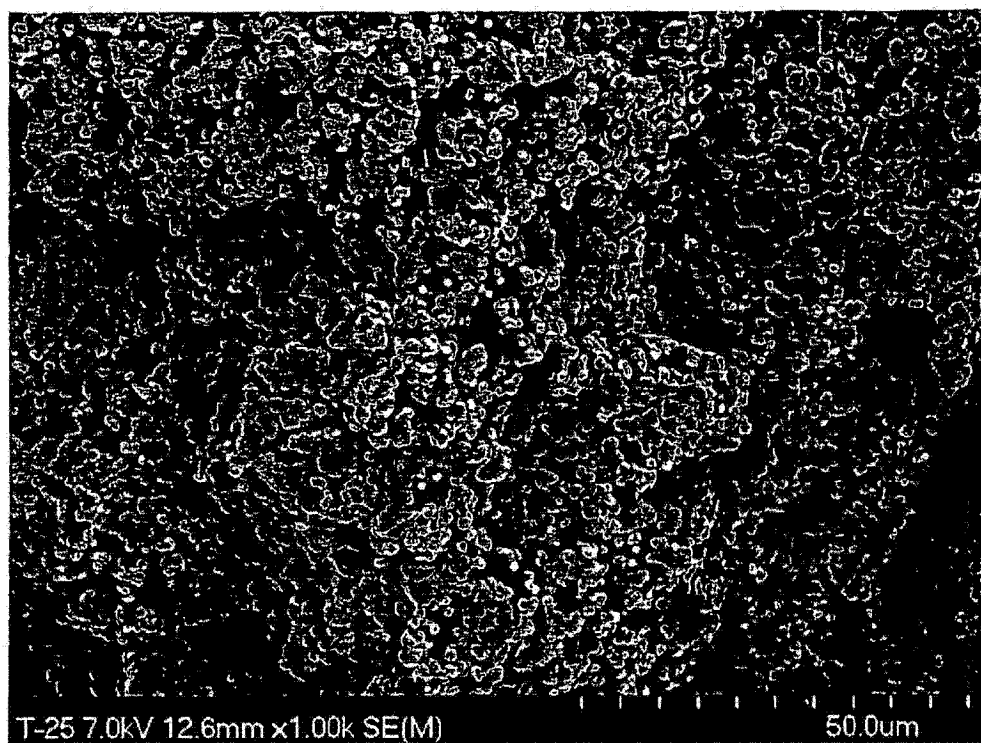


图 32

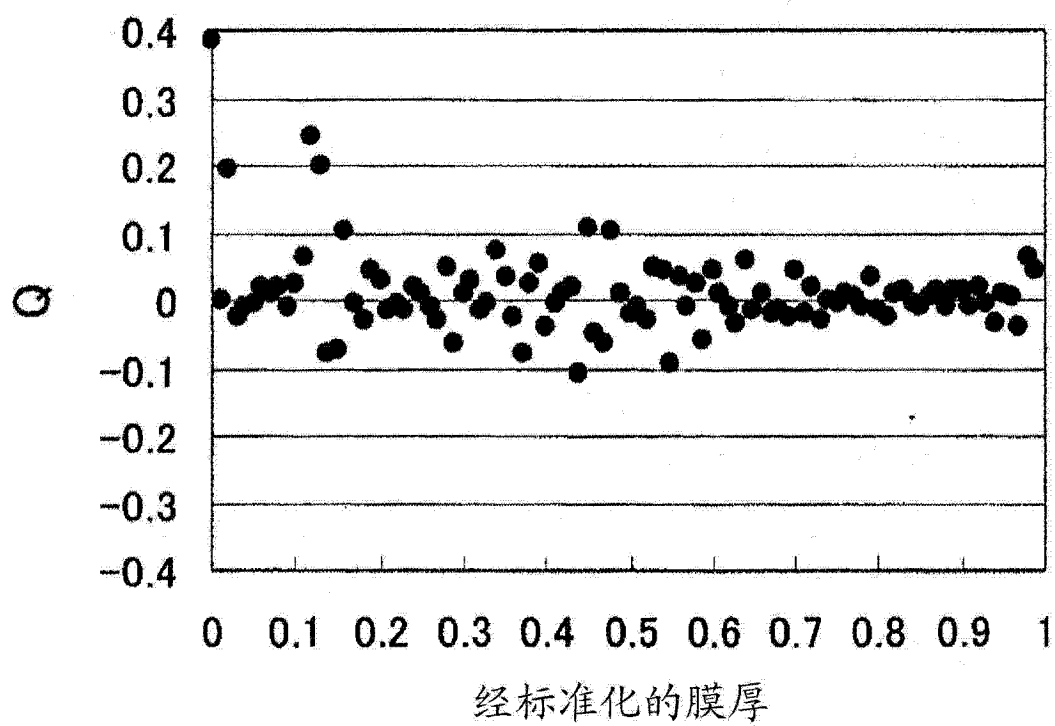


图 33