

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



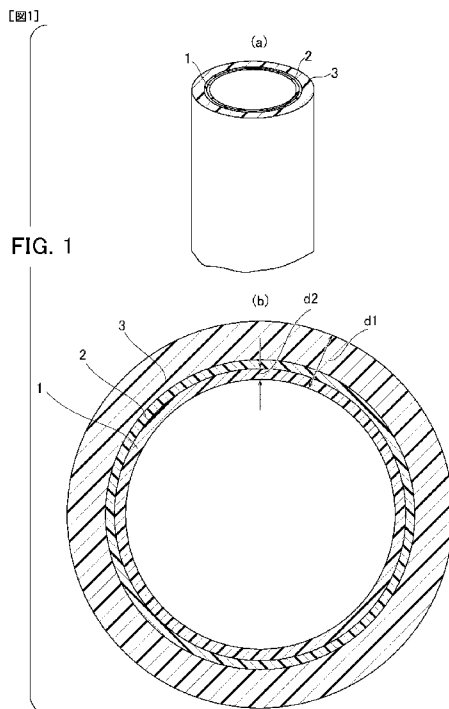
(10) 国際公開番号
WO 2013/147186 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 71/26 (2006.01) *B01F 1/00* (2006.01)
B01D 63/02 (2006.01) *B01F 5/06* (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01) *D01D 5/24* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) *D01F 8/06* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/059594
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-080259 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 柴田 規孝(SHIBATA Noritaka); 〒4408601 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 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 辻居 幸一, 外(TSUJII Koichi et al.); 〒1008355 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE HOLLOW FIBER MEMBRANE AND HOLLOW FIBER MEMBRANE MODULE

(54) 発明の名称: 複合中空糸膜及び中空糸膜モジュール



(57) Abstract: This composite hollow fiber membrane comprises a gas-permeable non-porous homogeneous layer which has a polyolefin resin (A) as the main component and a porous support layer which is made of a polyolefin resin (B) and which supports said non-porous homogeneous layer, and the composite hollow fiber membrane is characterized in that the polyolefin resin (A) of non-porous homogeneous layer is a block copolymer of ethylene units and at least one type of olefin unit selected from α -olefin units having a carbon number of 3-20. By this means, a gas-permeable composite hollow fiber membrane is provided which has good gas permeability, reduces the impact of condensate on the performance of a gas dissolving module, and has excellent elution properties.

(57) 要約: ポリオレフィン樹脂Aを主成分とする気体を透過する非多孔質均質層と、該非多孔質均質層を支持するポリオレフィン樹脂Bからなる多孔質支持層とを有する複合中空糸膜であって、前記非多孔質均質層のポリオレフィン樹脂Aが、エチレン単位と炭素数3～20の α -オレフィン単位から選ばれる少なくとも1種のオレフィン単位とのブロック共重合体であることを特徴とする複合中空糸膜により。気体透過性能が良好で、更に、凝縮水による気体溶解モジュールの性能への影響を減少させ、溶出性に優れた気体透過複合中空糸膜が提供された。

WO 2013/147186 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：複合中空糸膜及び中空糸膜モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、複合中空糸膜及びその製造方法、並びに複合中空糸膜を具備する中空糸膜モジュールに関する。

背景技術

[0002] 半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板、フォトリソ用石英基板などの電子材料の表面から、微粒子、有機物、金属などを除去するために、特定のガスをガス溶解装置で超純水に溶解し、必要に応じて微量の薬品を添加して調製した機能性洗浄水が高濃度薬液に代わって使用されるようになってきている。機能性洗浄水に用いられる特定のガスとしては、炭酸ガス、水素ガス、酸素ガス、オゾンガスのほか、希ガスなどの不活性ガスなどがある。中でも炭酸ガスや水素ガスを溶解させるための方法が検討されている。

[0003] 特に、炭酸水は、被洗浄物やノズルを帯電させずに被洗浄物表面をすすぐために用いられている。即ち、超純水を洗浄に用いると、その絶縁性の高さから、洗浄物との摩擦によって被洗浄物が帯電することがある。被洗浄物が帯電すると、例えば、被洗浄物に微細な回路パターンがある場合など、その回路が破壊されてしまうことがある。これを防ぐために超純水に炭酸ガスを溶解させて導電性を高めた炭酸水が用いられている。

この炭酸水の炭酸ガス濃度は、超純水に導電性を与えるだけであるので1～100mg/Lと低濃度とされる。上記の気体を効率よく溶解させるために、気体のみを透過させる性質を有する気体透過膜を内蔵した気体溶解膜モジュールが活用されている（例えば、特許文献1）。気体溶解膜モジュールを用いると、気泡を含まないガス溶解水を容易に製造することができる。

他には中空糸膜として多孔質の中空糸膜を用いる方法が提案されている（特許文献2）。

気体溶解膜モジュールに多孔質中空糸膜を用いた場合、長期間の使用によ

り膜が親水化し、水がガス側に漏れ出して膜表面を塞いでしまい、初期の炭酸ガス添加性能を得ることが出来なくなる懸念があった。

非多孔質の気体分離膜としては、エチレンービニルアルコール系重合体およびアミン化合物からなるガス分離膜用エチレンービニルアルコール系重合体複合膜（特許文献3）や直鎖状ポリエチレンからなる均質層が、2つの多孔質層で挟まれた3層構造を有する複合中空糸膜（特許文献4）などが挙げられる。

[0004] 非多孔質の中空糸膜を用いた場合、ガス側と液側の間に非多孔質の膜が存在するため、長期間使しても水がガス側に漏れ出すことはないが、膜の水蒸気透過性能により、透過した水蒸気が水温の変化や圧力の変動などでガス側で凝縮し、やはり凝縮水（ドレイン）が膜表面を塞いでしまうという懸念があった。

凝縮水が少量であれば、気体溶解モジュールの性能に及ぼす影響は軽微であるが、凝縮水の量が増すと、気体室の底部から次第に上方へ溜まっていき、気体の溶解に寄与する気体透過膜の有効面積が減少し、気体溶解モジュールの性能が低下して、機能性洗浄水中に含まれる気体濃度が減少する。

気体溶解モジュールは、気体室に溶解すべき気体を送り込み、気体成分を膜を通して水室へ移行させるのであり、通常、膜を通して逆方向への水蒸気の移行はほとんど考慮されず、凝縮水の対策は十分に検討されていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2000-271549号公報

特許文献2：特開平2-279158号公報

特許文献3：特開2010-155207号公報

特許文献4：特開平11-47565号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献3のエチレンービニルアルコール系重合体およびアミン化合物からなるガス分離膜用エチレンービニルアルコール系重合体複合膜は、含水率が100%と高く、水蒸気透過性が著しく高く定期的なドレン水の排出が必要であるという問題点を有する。

特許文献4の複合中空糸膜は、均質層の酸素透過係数が低いため、実用上有効な溶存気体の透過流量を得るには、均質層を0.3 μm 以下の極めて薄い膜とする必要がある。しかし、均質膜の薄膜化が難しいため、膜の機械的強度が低下してピンホールが発生することがある。均質層膜層がPEで有るために水蒸気透過性は低い、ピンホールからの凝縮水の漏れを避けることができないという問題点を有する。

本発明の課題は、上記問題点を解決し、気体透過性能が良好で、更に、凝縮水による気体溶解モジュールの性能への影響を減少させ、溶出性に優れた脱気用複合中空糸膜を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 前記課題は、複合中空糸膜の均質層を、気体を透過する非多孔質のポリオレフィン樹脂Aを含む均質層とし、均質層を支持する支持層をポリオレフィン樹脂Bを含む多孔質層として、前記均質層のポリオレフィン樹脂Aとして、エチレン単位と、炭素数3～20の α -オレフィン単位から選ばれる少なくとも1種のオレフィン単位とのブロック共重合体を用いることにより解決されることが見出された。

すなわち、本発明は以下を提供する。

[1] ポリオレフィン樹脂Aを主成分とする気体を透過する非多孔質均質層と、該非多孔質均質層を支持するポリオレフィン樹脂Bを主成分とする多孔質支持層とを有する複合中空糸膜において、前記非多孔質均質層のポリオレフィン樹脂Aが、エチレン単位と炭素数3～20の α -オレフィン単位から選ばれる少なくとも1種のオレフィン単位とのブロック共重合体である複合中空糸膜。

[2]非多孔質均質層の前記 α -オレフィン単位が、炭素数6～20の α -オレフィン単位である[1]に記載の複合中空糸膜。

[3]非多孔質均質層の前記 α -オレフィン単位が、1-オクテン単位である[2]に記載の複合中空糸膜。

[4]非多孔質均質層のポリオレフィン樹脂Aの酸素透過係数(JIS K 7126)が $50 \times 10^{-16} \text{mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ (25℃)以上であることを特徴とする[1]～[3]のいずれかに記載の複合中空糸膜。

[5]非多孔質均質層のポリオレフィン樹脂Aの透湿係数が $1.00 \times 10^{-3} \text{g} / \text{m} \cdot 24 \text{hr}$ (25℃)以下であることを特徴とする[1]～[4]のいずれかに記載の複合中空糸膜。

[6]該非多孔質均質層を支持するポリオレフィン多孔質層が、非多孔質均質層の外層側に配置されていると共に、非多孔質均質層が、中空糸膜の最内面から膜厚方向に膜厚の $1/10 \sim 1/4$ 以内の領域に配置されていることを特徴とする[1]～[5]のいずれかに記載の複合中空糸膜。

[7]前記非多孔質均質層のポリオレフィン樹脂の密度が $0.86 \sim 0.89 \text{g} / \text{cm}^3$ であることを特徴とする[1]～[6]のいずれかに記載の複合中空糸膜。

[8]前記非多孔質均質層のポリオレフィン樹脂Aが、100℃以上、135℃以下の融点を有することを特徴とする[1]～[7]のいずれかに記載の複合中空糸膜。

[9]前記非多孔質均質層のポリオレフィン樹脂Aの、JIS K 7210のコードDに準拠して測定したMFRDが $0.1 \sim 1.0 \text{g} / 10 \text{分} \cdot 190^\circ \text{C}$ にあることを特徴とする[1]～[8]のいずれかに記載の複合中空糸膜。

[10]前記ポリオレフィン樹脂Aが、ポリエチレンである[1]～[9]のいずれかに記載の複合中空糸膜。

[11][1]～[10]のいずれかに記載の複合中空糸膜を具備する中空糸膜モジュール。

発明の効果

[0008] 本発明は、低水蒸気透過性で気体透過性に優れ、ドレン水の発生を抑制でき、高効率に溶存気体量を上げることが可能な複合中空糸膜、及び該複合中空糸膜の製造方法、並びに該複合中空糸膜を具備する中空糸膜モジュール提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1](a)実施例1及び2の複合中空糸膜の模式図を示す。(b)実施例1及び2の複合中空糸膜の模式的断面図を示す。

発明を実施するための形態

[0010] (複合中空糸膜)

本発明の複合中空糸膜（以下、「本複合中空糸膜」ともいう。）は、気体を透過する非多孔質の均質層と、該均質層を支持する多孔質層とを有する複合中空糸膜である。本発明の複合中空糸膜は気体透過の目的で使用されるため、気体透過複合中空糸膜とも呼ぶ。

[0011] (均質層)

均質層は、ポリオレフィン樹脂Aを主成分として含む、気体透過性を有する非多孔質の層である。ポリオレフィン樹脂Aは、エチレン単位と、炭素数3～20の α -オレフィン単位から選ばれる少なくとも1種のオレフィン単位と、のブロック共重合体である。

本明細書において「気体を透過する」あるいは「気体透過性」とは、液体などを透過することなく気体のみを透過する特性、例えば水は透過しないが、水蒸気は透過する膜を意味する。

本明細書において「非多孔質」とは、実質的に孔径がマイクロメートルオーダーの孔が無く内部が樹脂で詰まった中実の状態を意味する。

[0012] 本発明における非多孔質のポリオレフィン均質層を形成するオレフィンブロック共重合体において、 α -オレフィン単位は、3～20の炭素数を含むオレフィン単位であり、炭素数6～20の α -オレフィン単位を含むことが好ましい。 α -オレフィン単位がオクテン単位であることがより好ましく、1-オクテン単位であることが最も好ましい。

本発明におけるオレフィンブロック共重合体において、エチレン単位含有量は、好ましくは25～97モル%、より好ましくは40～96モル%、さらにより好ましくは55～95モル%である。

本発明におけるポリオレフィン樹脂AのJIS K7210のコードDに準拠して測定したMFRD（メルトフローレート）は、0.1～1.0g/10分・190℃であることが好ましく、0.3～1.0g/10分・190℃であることが更に好ましい。前記範囲にあれば気体透過性及び剛性に優れた複合中空糸膜が得られるからである。

[0013] ポリマーの構造としては、エチレン単位を主体とする結晶性の重合体ブロック（ハードセグメント）と、炭素数3～20の α -オレフィン単位から選ばれる少なくとも1種の α -オレフィン単位を含む（ソフトセグメント）とを含むオレフィンブロック共重合体であり、各ブロックが交互に2以上、好ましくは3以上繋がったマルチブロック構造であることが望ましい。また直鎖状構造、ラジアル構造があるが特に直鎖状構造が好ましい。

[0014] また、ブロックの長さは、前記触媒の比率および種類、鎖シャトリング剤（チェーンシャトリング剤）の比率および種類、重合温度等を制御することによって変化させることができる。

この技術を使用することによって連続法で新規のオレフィンブロックコポリマー（OBC）を合成することができる。チェーンシャトリング反応触媒の技術によって合成されるブロックコポリマーは、モノマー含量が非常に少なく、融点が高い結晶性エチレン/ α -オレフィンブロック（硬質）からなり、モノマー含量が多い非晶質エチレン-オクテンブロック（軟質）に代わるものである。したがって、OBCはまた、エチレン/ α -オレフィンブロックインターポリマー（ethylene/ α -olefin block interpolymers）とも呼ばれる。

本発明では、非多孔質均質層としてブロック共重合体を使用することにより、気体透過性を維持しながら低水蒸気透過性の複合中空糸膜を得ることができたものである。かかる中空糸膜により、長期にわたりドレン水の発生を

抑制でき、安定して、高効率に洗浄水中の溶存気体量を上げることが可能となる。

[0015] 非多孔質均質層を形成するポリオレフィン樹脂Aの密度は、 $0.860 \sim 0.890 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。ポリオレフィン樹脂Aの密度が前記範囲内であれば、均質層の気体透過性が向上する。一般に密度が小さければ小さいほど気体透過性能が高くなる。

そのため 0.89 g/cm^3 より密度が大きければ、 25°C における酸素透過係数（JIS K7126） $50 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ より小さくなるために十分な気体透過性能を得ることができない。また、密度が 0.86 g/cm^3 よりも小さいと、気体透過性能は満足されるが、 25°C における透湿係数が $3.00 \times 10^{-3} \text{ g/m} \cdot 24 \text{ hr}$ より高くなり、水及び水を50%以上含むような溶液の脱気及び気体溶解の際に、運転時の温度変化・圧力変化などにより凝結水を生じドレン水となるのみでなく多孔質支持層に浸透した凝結水が気体の透過を抑制するため気体透過性のそのものが低下するので好ましくない。 25°C における透湿係数は $3.00 \times 10^{-3} \text{ g/m} \cdot 24 \text{ hr}$ 以下が好ましく、より好ましくは $1.0 \times 10^{-3} \text{ g/m} \cdot 24 \text{ hr}$ 以下であることがより好ましい。

[0016] また、本発明におけるオレフィンブロック共重合体において、DSCによる融点は $100 \sim 135^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $115 \sim 125^\circ\text{C}$ であることが支持層側との成形性の一致の点で更に好ましい。

ここで、DSCによる融点は、示差走査熱量計（DSC）によって得られるピークトップ融点であり、具体的には、DSCを用い、サンプル量 10 mg を採り、 190°C で5分間保持した後、 -10°C まで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の降温速度で結晶化させ、 -10°C で5分間保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 200°C まで測定して求める値である。

[0017] 非多孔質均質層を構成するポリオレフィン樹脂Aの 25°C における透湿係数は、 $1.00 \times 10^{-3} \text{ g/m} \cdot 24 \text{ hr}$ 以下であることが好ましい。気体透

過膜としてその気体分離能を有する均質膜が非多孔質であっても、透湿係数が高いと、水が漏れなくとも水蒸気が透過することによる凝結水を生じやすくなる。そのため透湿係数が低いことが好ましい。

[0018] ポリオレフィン樹脂Aの重量平均分子量と数平均分子量の比率 M_w/M_n は、3.0以下であることが好ましく、1.5～2.5であることが更に好ましい。一般に、樹脂の成形性には粘度が影響する。さらに、粘度は M_w への依存度が高い。均質層における欠陥（リーク等）を減らすためには、 M_n を高める必要がある。また、成形性を維持しながらクレイズ強度を大きくするには、比率 M_w/M_n （多分散度）を小さくすることが好ましい。

比率 M_w/M_n が前記範囲内であれば、成形性を維持しつつ強度を向上させることができ、気体透過性及び欠陥の無い優れた本複合中空糸膜が得られやすいからである。

[0019] 本発明の均質層において用いるポリオレフィン樹脂Aとしては、例えば、ポリエチレンが挙げられる。ここで、本発明におけるポリエチレンとは、エチレン単位からなるセグメントが他の重合体ブロックセグメントより多いことをいう。

[0020] エラストマー特性は、ネットワークの接合部として働く房状ミセル結晶（*fringed micellar crystals*）に依存すると考えられている。しかし、房状ミセル結晶が低融点であるために、耐熱性すなわち使用温度領域が制限されてきた。

そこで、近年、Dow Chemical Companyが、チェーンシャトリング反応触媒の技術を開発した。具体的には特表2007-529617号公報に開示された方法にしたがって合成することもできる。

例えば、（A）第1のオレフィン重合触媒と、（B）同等の重合条件下で触媒（A）によって調製されるポリマーとは化学的性質又は物理的性質が異なるポリマーを調製可能な第2のオレフィン重合触媒と、（C）鎖シャトリング剤（チェーンシャトリング剤）と、を組み合わせ得られる混合物又は反応生成物を含む組成物を準備し、上記エチレンと α -オレフィンとを、付

加重合条件下で、該組成物と接触させる工程を経て製造することができる。重合は、好ましくは連続溶液重合法が適用される。連続溶液重合法は、触媒成分、鎖シャトルリング剤（チェーンシャトルリング剤）、モノマー類、ならびに場合により溶媒、補助剤、捕捉剤および重合助剤が反応ゾーンに連続的に供給され、ポリマー生成物はそこから連続的に取り出される。

[0021] 具体的には本発明におけるポリオレフィン樹脂Aであるオレフィンブロック共重合体は、市販されているものも利用することができる。例えば、ダウ・ケミカル社から商品名 INFUSE D9000、D9007、D9100、D9107、D9500、D9507、D9530、D9817、D9807等として市販されている。

[0022] 非多孔質均質層は、ポリオレフィン樹脂Aを主成分とする層であることが好ましい。ポリオレフィン樹脂Aを主成分とする層とは、ポリオレフィン樹脂Aの含有量が均質層全質量に対して90質量%以上の層である。ポリオレフィン樹脂Aを主成分とする層におけるポリオレフィン樹脂Aの含有量は、95質量%以上が好ましく、99質量%以上がより好ましく、100質量%が特に好ましい。

また、均質層には、本発明の目的を損なわない範囲内であれば、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、着色剤、難燃化剤等の添加物が添加されていてもよい。

[0023] 均質層の厚さは、0.5～10 μ mが好ましい。均質層の厚さが0.5 μ m以上であれば、耐圧性が向上する。均質層の厚さが10 μ m以下であれば、気体透過性が向上する。

前記均質層の厚さとは、本複合中空糸膜が複数の均質層を有する場合は、そのそれぞれの均質層の厚さである。

[0024] （多孔質支持層）

多孔質支持層は、非多孔質均質層を支持する、ポリオレフィン樹脂Bを主成分として含む層である。ポリオレフィン樹脂Bは、非多孔質均質層を構成するポリマーと相溶性があり、多孔質構造を形成可能な材料であれば特に限

定され無い。具体的には高密度ポリエチレンが好ましい。

高密度ポリエチレンは、一般に密度が高ければ高いほど結晶性が高く、延伸法による多孔化工程が容易である。そのため密度の好ましい範囲としては $0.960 \sim 0.968 \text{ g/cm}^3$ である。

高密度ポリエチレンは、エチレンホモポリマーであることが最も好ましい。また、他のオレフィンとの共重合体であってもよい。その際のオレフィンモノマーの量は $0 \sim 20$ モル%であることが好ましく、特に 5 モル%以下であることがより好ましい。

[0025] 本明細書において「多孔質」であるとは、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度の平均径を有する細孔が、少なくとも 20 体積%の空孔率をもつことをいう。

多孔質支持層の空孔率は、多孔質支持層全体 100 体積%に対して、 $30 \sim 80$ 体積%が好ましい。空孔率が 30 体積%以上であれば、優れた気体透過性が得られやすい。空孔率が 80 体積%以下であれば、耐圧性等の機械的強度が向上する。

多孔質支持層の細孔の大きさは、特に限定されず、十分な気体透過性と機械的強度が満足される大きさであればよい。例えば $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 程度の平均径であることが好ましい。

[0026] 多孔質支持層に使用するポリオレフィン樹脂BのMFRDの好ましい範囲は $0.1 \sim 1.0 \text{ g/10分}$ である。ポリオレフィン樹脂BのMFRDが 0.1 g/10分 以上であれば、熔融粘性が大きくなりすぎず、結晶の配向を向上させることが可能な成形範囲が広がる。また、モジュールの充填率を上げるための細径化が要求される分野への適応が容易になる。ポリオレフィン樹脂BのMFRDが 1.0 g/10分 以下であれば、熔融粘性が小さくなりすぎることを抑制しやすく、ドラフト比を上げることで結晶の配向を向上させ、延伸により多孔質化することが容易になる。また、剛性が向上し、薄膜化や高空孔率化による気体透過性の向上が容易になる。

また、ポリオレフィン樹脂A（オレフィンブロック共重合体）とポリオレフィン樹脂Bは、気体透過性及び耐溶剤性の点から溶融特性を合わせるこ

が好ましいため、それぞれのMFRDの差が小さければ小さいほどが好ましく、差が0.5g/10分以下であることが好ましい。

[0027] 多孔質層は、ポリオレフィン樹脂Bを主成分とする層が好ましい。ポリオレフィン樹脂Bを主成分とする層とは、ポリオレフィン樹脂Bの含有量が90質量%以上の層である。ポリオレフィン樹脂Bを主成分とする層におけるポリオレフィン樹脂Bの含有量は、95質量%以上が好ましく、99質量%以上がより好ましく、100質量%が特に好ましい。

また、多孔質層には、本発明の目的を損なわない範囲内であれば、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、着色剤、難燃化剤等の添加物が添加されていてもよい。

[0028] (気体透過複合中空糸膜の製法)

本発明の複合中空糸膜は、上述した非多孔質均質層と多孔質支持層から形成される。例えば、多層複合紡糸工程と延伸多孔質化工程により得ることができる。

中空糸膜を構成する複合膜の形態としては、気体透過性能を有する非多孔質均質層（分離層）と非多孔質均質層を支持する多孔質支持層との二層複合膜であってもよいし、気体透過性能を有する非多孔質均質層が多孔質支持層で挟まれた三層複合膜であってもよい。更に四層以上の複合膜であってもよい。特に三層以上の複合膜からなることが好ましい。

[0029] 三層以上の複合膜における気体透過能を有する均質層の「位置」は、中空糸膜の厚さ（図1のd1）に対し、中空糸膜の内側から1/10～1/4の範囲内に配置することが好ましい。本明細書において「均質層の位置」とは、中空糸の最内面から、非多孔質均質層の前記最内面に最も近い端面までの距離を意味する（図1のd2）。モジュールに加工した際に、膜の外周方向からポッティング樹脂が含浸しアンカー効果を生じる。均質層は非多孔質構造なのでポッティング樹脂がそれより内側に含浸していくことはなく、ポッティング樹脂に包埋されている領域が多いほどポッティング部近傍における圧力変動に伴う屈曲などによる膜の破損を防止することができる。また、均

質層の内側の支持層の厚みを膜厚の $1/10$ 以下にすると、支持層ポリマーを多孔質化するための延伸工程において均質層ポリマーが溶着している内層の支持層ポリマーに引きずられて欠陥を生じる為に好ましくない。また、均質層の内側の支持層の厚みを $1/4$ 以上にするとポッティング樹脂の包埋領域が少なくなり屈曲などの影響を受けて破損するため好ましくない。

本発明の実施例の複合中空糸膜における非多孔質均質層と多孔質支持層の位置関係について、模式的な図を図1に示す。各図は模式的な概念図であり、実際の膜（層）の厚さや位置を忠実に表したものではない。

[0030] 本複合中空糸膜の太さは特に限定されないが、中空糸膜外径が $100 \sim 2000 \mu\text{m}$ であることが好ましい。中空糸膜外径が $100 \mu\text{m}$ 以上であれば、中空糸膜モジュールの製造時に中空糸膜間の隙間を充分に取りやすく、中空糸膜間にポッティング用樹脂を侵入させやすくなる。中空糸膜外径が $2000 \mu\text{m}$ 以下であれば、多数本の中空糸膜を用いた中空糸膜モジュールを製造したときにも、モジュール全体のサイズを小さくできる。これにより、ポッティング加工部の容積も小さくなるので、ポッティング加工時のポッティング用樹脂の収縮による寸法精度の低下を抑制しやすい。

中空糸膜の膜厚（ d_1 ）は、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましい。厚さが $10 \mu\text{m}$ 以上であれば、機械的強度が向上する。さらに厚さが $200 \mu\text{m}$ 以下であれば、本複合中空糸膜の糸外径が太くなりすぎて、膜モジュールへ内蔵する際の膜の容積効率が低くなることを抑制しやすい。

[0031] 本複合中空糸膜は、例えば、下記1）紡糸工程及び2）延伸工程を有する方法により製造できる。

1）紡糸工程：例えば、3層構造の本複合中空糸膜であれば、最外層ノズル部、中間層ノズル部及び最内層ノズル部が、同心円状に配された複合ノズル口金を用いる。最外層ノズル部及び最内層ノズル部には、溶融状態のポリオレフィン樹脂Bを供給し、中間層ノズル部には、溶融状態のポリオレフィン樹脂Aを供給する。そして、それら各ノズル部からポリオレフィン樹脂A及びポリオレフィン樹脂Bを押し出し、押出速度と巻取速度を適宜調節しつつ

未延伸状態で冷却固化する。これにより、未延伸の均質層前駆体が、非多孔質状態である2つの未延伸の多孔質層前駆体に挟まれた3層構造を有する中空糸膜前駆体を得られる。

ポリオレフィン樹脂A及びポリオレフィン樹脂Bの吐出温度は、それらが十分に熔融して紡糸できる状態であればよい。

2) 延伸工程：熔融紡糸して得た未延伸の中空糸膜前駆体は、延伸前に前記融点以下で定長熱処理（アニール処理）することが好ましい。

定長熱処理は、 $105 \sim 120^{\circ}\text{C}$ で、 $8 \sim 16$ 時間行うことが好しい。温度が 105°C 以上であれば、品質の良好な本中空糸膜が得られやすい。温度が 120°C 以下であれば、十分な伸度が得られやすく、延伸時の安定性が向上し、高倍率での延伸が容易になる。また、処理時間が8時間以上であれば、品質の良好な本中空糸膜が得られやすい。

[0032] 中空糸膜前駆体は、下記 (i) 及び (ii) の要件を満たす条件で延伸する。

(i) 延伸温度 $T (^{\circ}\text{C})$ と、ポリオレフィン樹脂Aの融点 $T_m (^{\circ}\text{C})$ との関係が、 $T_m - 20 \leq T \leq T_m + 40$ である。

(ii) 延伸温度 T が、ポリオレフィン樹脂Bのビカット軟化点以下である。

延伸温度 T が、 $T_m - 20 (^{\circ}\text{C})$ 以上であれば、多孔質層前駆体の多孔質化が容易になり、優れた気体透過性を有する本複合中空糸膜が得られやすい。延伸温度 T が $T_m + 40 (^{\circ}\text{C})$ 以下であれば、分子に乱れが生じてピンホール等の欠陥が生じることを抑制しやすい。

また、延伸温度 T がポリオレフィン樹脂Bのビカット軟化点以下であれば、多孔質層前駆体の多孔質化が容易になり、優れた気体透過性を有する本複合中空糸膜が得られやすい。

[0033] 延伸工程は、前記延伸温度 T で行う延伸（熱延伸）の前に、冷延伸を行うことが好ましい。すなわち、冷延伸に引続き熱延伸を行う2段延伸、又は冷延伸に引続き、熱延伸を2段以上の多段に分割して行う多段延伸が好ましい。

冷延伸は、比較的低い温度下で膜の構造破壊を起させ、ミクロなクラッキングを発生させる延伸である。冷延伸の温度は、 0°C から、 $T_m - 20^{\circ}\text{C}$ よりも低い温度までの範囲内の比較的低温下で行うことが好ましい。

延伸は、低速延伸が好ましい。低速延伸であれば、延伸時に糸径が細くなりすぎることを抑制しつつ多孔質化することが容易になる。

[0034] 延伸倍率は、用いるポリオレフィン樹脂A及びポリオレフィン樹脂Bの種類によっても異なるが、未延伸の中空糸膜前駆体に対する最終的な倍率（総延伸倍率）を200～500%とすることが好ましい。総延伸倍率が2倍以上であれば、多孔質層の空孔率が向上し、優れた気体透過性が得られやすい。総延伸倍率が5倍以下であれば、本複合中空糸膜の破断伸度が向上する。

さらに、前記延伸により得られた中空糸膜の寸法安定性を向上させるため、該多孔質中空糸膜を定長下、又は、60%以下の範囲内で少し弛緩させた状態で熱セットを行うことが好ましい。

熱セットを効果的に行うためには、熱セット温度は延伸温度以上、融点温度以下であることが好ましい。

[0035] 以上説明した本複合中空糸膜は、ポリオレフィン樹脂Aを主成分として含む非多孔質の均質層と、ポリオレフィン樹脂Bを主成分として含む多孔質層を有しているため、優れた耐溶剤性と気体透過性を兼ね備えている。また、優れた低溶出性も有している。

[0036] （中空糸膜モジュール）

本発明の中空糸膜モジュールは、前述した本複合中空糸膜を具備するモジュールである。本発明の中空糸膜モジュールは、本複合中空糸膜を用いる以外は、公知の中空糸膜モジュールと同様の形態が用いられる。例えば、本複合中空糸膜を数百本束ねて筒状のハウジングに挿入し、それら本複合中空糸膜を封止材（ポッティング用樹脂）で封止した公知の形態の中空糸膜モジュールが挙げられる。

またポッティング加工部容積に対する中空糸膜の充填率が20～60%程度であることが好ましい。

本発明の脱気膜を用いた脱気方法としては、中空糸膜の内側（一次側）に溶存ガスを含む原溶液を供給し、中空糸膜の外側（二次側）を減圧とし、溶存ガスの分圧差に比例した駆動力により溶存ガスを膜透過させ、中空糸膜の外側に溶存ガスを排出することができる。また、この逆に中空糸膜の外側を一次側とし、中空糸膜の内側を二次側とすることもできる。さらには中空糸膜モジュールを複数本直列につないで対象薬液を所定の脱気水準に脱気することもできるし、また複数本並列につないで多量の薬液の脱気を行うこともできる。

実施例

[0037] 以下、実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は以下の記載によっては限定されない。

[0038] (T_mの測定)

DSC（セイコー電子工業製）を用い、約5mgの試料を200℃で5分間融解後、40℃まで10℃／分の速度で降温して結晶化した後に、更に10℃／分で200℃まで昇温して融解した時の融解ピーク温度及び融解終了温度で評価した。

[0039] (メルトフローレート (MFR))

ポリエチレンのMFRについては、JIS K7210のコードD（測定温度：190℃、荷重：2.16kg）に準拠してMFRD（単位：g／10分）を測定した。

[0040] (密度)

ポリエチレンの密度（単位：kg／m³）は、JIS K7112に準拠して測定した。

[0041] (分子量分布 (M_w／M_n) の測定)

ポリエチレンの比率M_w／M_nは、下記条件のGPC（高温GPC）による測定で得られたキャリブレーションカーブから、M_w及びM_nをそれぞれ求めて算出した。キャリブレーションカーブは、ポリスチレンの標準試料を測定し、ポリエチレン換算定数（0.48）を使用し、3次で算出した。カ

ラムは、下記カラム3本を順に直列に接続して用いた。

[0042] 測定条件：

測定装置 : 「150-GPC」 (Waters社製)

カラム : 「Shodex GPC AT-807/S」 (昭和電工社製) (1本)、 「Tosoh TSK-GEL GMH6-HT」 (東ソー社製) (2本)

溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン

カラム温度 : 140℃

試料濃度 : 0.05質量% (インジェクション量 : 500 μ L)

流量 : 1.0 mL/分

試料溶解温度 : 160℃

試料溶解時間 : 2.5時間

また、多孔質層の形成に用いるポリエチレンについては、前記高温GPCで測定した分子量分布のチャートにおいて、ショルダーピークが見られた場合、ガウス分布で近似して、低分子量成分、高分子量成分等の各成分のMw及びMn、並びにそれらの成分の配合率を算出した。

[0043] (空孔率)

得られた気体透過複合中空糸膜の空孔率 (単位 : 体積%) は、水銀ポロシメーター221型 (カルロエルバ社製) を用いて測定した。

[0044] (気体透過性)

得られた気体透過複合中空糸膜をU字型に束ねて中空糸膜の端部をウレタン樹脂で固め、中空糸膜モジュールを作製した。複合中空糸膜の外側から酸素又は窒素を供給し、中空糸膜の内側 (中空部分側) を常圧として、25℃における酸素透過速度 (QO₂) (単位 : mL/時間・MPa) 及び窒素透過速度 (QN₂) (単位 : mL/時間・MPa) を測定した。なお、膜面積は、中空糸膜の内径を基に算出した。そして、測定した酸素透過速度 (QO₂) 及び窒素透過速度 (QN₂) から、分離係数 (QO₂/QN₂) を求めた。

[0045] (透湿度)

(1) 透湿度：450 μm 厚みのフィルムサンプルを用い、カップ法（JIS Z0208準拠、測定雰囲気：25℃×90%RH）により測定した。

(2) 透湿係数：上記の透湿度より、透湿度×膜厚により算出した。

[0046] [実施例1]

ポリオレフィン樹脂A（非多孔質均質層形成用）として、チェーンシャトルリング反応触媒により製造されたエチレンと α オレフィンとのブロック共重合体（具体的には、 α オレフィンが1-オクテンである、エチレン-オクテンブロック共重合体：商品名「INFUSE 9100」、ダウケミカル社製、MFRD：1.0 g/10分、密度：0.877 g/cm³、融点T_m：121℃、M_w/M_n=2.0）を用いた。25℃における透湿係数は0.48×10⁻³ g/m・24 hrで、さらに25℃における酸素透過係数（JISK 7126）は60.7×10⁻¹⁶ mol・m/m²・s・Paであった。

ポリオレフィン樹脂B（多孔質支持層形成用）として、高密度ポリエチレン（商品名「サンテックB161」、旭化成ケミカルズ社製、密度：0.963 g/cm³、MFRD：1.35 g/10分）を用いた。

[0047] 紡糸工程：

最外層ノズル部、中間層ノズル部及び最内層ノズル部が、同心円状に配された複合ノズル口金を用いた。最外層ノズル部及び最内層ノズル部に溶融状態のポリオレフィン樹脂Bを供給し、中間層ノズル部に溶融状態のポリオレフィン樹脂Aを供給し、最外層からポリオレフィン樹脂A/ポリオレフィン樹脂B/ポリオレフィン樹脂Aを12/1/2の比率になるように吐出し、それらポリオレフィンを、巻取速度135 m/分で紡糸して、未延伸の中空糸膜前駆体を得た。該中空糸膜前駆体は、均質層前駆体が、2つの多孔質層前駆体で挟まれた3層が同心円状に配されていた。

[0048] 延伸工程：

前記中空糸膜前駆体を、108℃で8時間アニール処理した。次いで、23±2℃で1.6倍延伸し、引き続き105℃の加熱炉中で、総延伸量が580%になるまで熱延伸を行い、2つの多孔質層前駆体を多孔質化した。そ

の後、 115°C の加熱炉中で45%の緩和工程を設け、最終的に総延伸倍率（未延伸の中空糸膜前駆体に対する倍率）が400%になるように成形し、気体透過複合中空糸膜を得た。

作成した複合中空糸膜は、内径 $165\mu\text{m}$ 、外径 $262\mu\text{m}$ 、膜厚 $48.3\mu\text{m}$ となっており、非多孔質均質層は、内側から膜厚の約 $1/8$ の位置にあった。

[0049] 該気体透過複合中空糸膜は、均質層が2つの多孔質層に挟まれた3層構造であった。また、該気体透過複合中空糸膜の空孔率は67.2体積%であった。

複合中間糸膜の空気透過速度を測定したところ、室温（ 25°C ）における酸素透過速度（ Q_{O_2} ）は $0.244\text{m}/\text{hr}\cdot\text{Mpa}$ 、窒素透過速度（ Q_{N_2} ）は $0.074\text{m}/\text{hr}\cdot\text{Mpa}$ であり、分離係数（ Q_{O_2}/Q_{N_2} ）は3.3であった。薄膜層に用いたポリマーの分離係数3.3が維持されているためにイソプロピルアルコール（IPA）を通液してもリークを生じなかった。

さらに、作成した気体透過複合中空糸膜を使用して中空糸膜モジュールを作成した。中空糸膜の内側に 50°C の水を流し、中空糸膜の外側から二酸化炭素を吹き込んで炭酸水を生成するようにして1ヶ月運転したが膜の水蒸気透過性の低さの為に気相側に凝結水を生じなかった。

[0050] [実施例2]

ポリオレフィン樹脂A（非多孔質均質層形成用）として、チェーンシャトルリング反応触媒により製造されたエチレンと α オレフィンとのブロック共重合体（具体的には、 α オレフィンが1-オクテンである、エチレン-オクテンブロック共重合体：商品名「INFUSE 9107」、ダウケミカル社製、MFRD： $1.0\text{g}/10\text{分}$ 、密度： $0.866\text{g}/\text{cm}^3$ 、融点 T_m ： 120°C 、 $M_w/M_n=2.0$ ）を用いた。 25°C における透湿係数は $0.76\times 10^{-3}\text{g}/\text{m}\cdot 24\text{hr}$ であり、さらに 25°C における酸素透過係数（JISK7126）が $85.1\times 10^{-16}\text{mol}\cdot\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$ であった。

[0051] ポリオレフィン樹脂 B（多孔質支持層形成用）は、実施例 1 と同じにし、吐出量比も実施例 1 と同様に行った。

吐出温度 180℃、巻取速度 135 m/分で紡糸を実施した。得られた未延伸中空糸は内径 160 μm であり、三層が同心円状に配されていた。該未延伸中空糸を 108℃で 8 時間アニール処理をした。更に該アニール糸を 23 ± 2℃下で 1.6 倍延伸し、引き続き 105℃の加熱炉中で、総延伸量が 5.8 倍になるまで熱延伸を行い、2つの多孔質層支持層前駆体を多孔質化した。その後、115℃の加熱炉中で 0.69 倍の緩和工程を設け、最終的に総延伸倍率（未延伸の中空糸膜前駆体に対する倍率）が 4 倍になるように成形し、気体透過複合中空糸膜を得た。作成した多層複合中空糸膜は、内径は 156 μm、外径 251 μm、膜厚 47.6 μm となっており非多孔質均質層は、内側から膜厚の約 1/8 の位置にあった。

[0052] このように得られた多層複合中空糸膜は、非多孔質均質層が二つの多孔質支持層で挟まれた三層構造であった。また、該気体透過複合中空糸膜の空孔率は 66.6 体積%であった。

複合中間糸膜の空気透過速度を測定したところ、室温（25℃）における酸素透過速度（ Q_{O_2} ）は 0.400 m/hr・Mpa、窒素透過速度（ Q_{N_2} ）は 0.142 m/hr・Mpa であり、分離係数（ Q_{O_2}/Q_{N_2} ）は 2.8 であった。薄膜層に用いたポリマーの分離係数 2.8 が維持されているために溶剤（IPA）を通液してもリークを生じなかった。

さらに、作成した気体透過複合中空糸膜を使用して中空糸膜モジュールを作成した。中空糸膜の内側に 50℃の水を流し、中空糸膜の外側から二酸化炭素を吹き込んで炭酸水を生成するようにして 1 ヶ月運転したが膜の水蒸気透過性の低さの為に気相側に凝結水を生じなかった。

[0053] [比較例 1]

ポリオレフィン樹脂 A（非多孔質均質層形成用）として、メタロセン系触媒により製造されたエチレンと α オレフィンとのランダム共重合体（具体的には、 α オレフィンが 1-オクテンである、エチレン-オクテンランダム共

重合体（商品名「アフィニティEG8100G」、ダウケミカル社製、MFRD：1.0g/10分、密度：0.870g/cm³、融点T_m：55℃、M_w/M_n=2.0）を用いた。25℃における透湿係数は4.5×10⁻³g/m・24hrであり、さらに25℃における酸素透過係数（JISK7126）が69×10⁻¹⁶mol・m/m²・s・Paであった。

ポリオレフィン樹脂B（多孔質支持層形成用）は、実施例1と同じにし、吐出量比も実施例1と同様に行った。

吐出温度180℃、巻取速度130m/分で紡糸を実施した。得られた未延伸中空糸は内径180μmであり、三層が同心円状に配されていた。該未延伸中空糸を108℃で8時間アニール処理をした。更に該アニール糸を23±2℃下で120%延伸し、引き続き70℃の加熱炉中で総延伸量が400%になるまで熱延伸を行い、複合中空糸膜を得た。作成した多層複合中空糸膜は、内径は160μm、外径256μm、膜厚48μmとなっており、非多孔質均質層は、内側から膜厚の約1/8の位置にあった。

[0054] このように得られた多層複合中空糸膜は、非多孔質層が二つの多孔質層で挟まれた三層構造であった。また、該気体透過複合中空糸膜の空孔率は63.0体積%であった。

複合中間糸膜の空気透過速度を測定したところ、室温（25℃）における酸素透過速度（Q_{O₂}）は0.36m/hr・Mpa、窒素透過速度（Q_{N₂}）は0.13m/hr・Mpaであり、分離係数（Q_{O₂}/Q_{N₂}）は2.8であった。薄膜層に用いたポリマーの分離係数2.8が維持されているために溶剤（IPA）を通液してもリークを生じなかった。

さらに、作成した気体透過複合中空糸膜を使用して中空糸膜モジュールを作成した。中空糸膜の内側に50℃の水を流し、中空糸膜の外側から二酸化炭素を吹き込んで炭酸水を生成するようにして運転した。当初は凝結水を生じることなく運転可能であったが、4日目で均質層が軟化することにより強度が低下しリークを生じた。

[0055] [比較例2]

均質層形成用として、熱可塑性ポリウレタン（DIC Bayer Polymer（社）製 P a n d e x T 8 3 7 5 N）を用いた。P a n d e x T 8 3 7 5 N の J I S Z 0 2 0 8 カップ法による 25℃における透湿係数は 25.9 g/m・24hrであり、さらに 25℃における酸素透過係数（J I S K 7 1 2 6）は $19.0 \times 10^{-16} \text{mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ であった。

ポリオレフィン樹脂 B（多孔質層形成用）は、実施例 1 と同じにし、吐出量比は、最外層からポリオレフィン樹脂 A／熱可塑性ポリウレタン B／ポリオレフィン樹脂 A を 12／1／2 の比率になるように吐出しも実施例 1 と同様に行った。

吐出温度 180℃、巻取速度 90m／分で紡糸を実施した。得られた未延伸中空糸は内径 200μm であり、三層が同心円状に配されていた。該未延伸中空糸を 108℃で 8 時間アニール処理をした。更に該アニール糸を 23±2℃下で 160%延伸し、引き続き 110℃の加熱炉中で総延伸量が 300%になるまで熱延伸を行い、複合中空糸膜を得た。作成した多層複合中空糸膜は、内径は 200μm、外径 280μm、膜厚 25μm となっており非多孔質均質層は、内側から膜厚の約 1／8 の位置にあった。

[0056] このように得られた多層複合中空糸膜は、非多孔質層が二つの多孔質層で挟まれた三層構造であった。また、該複合中空糸膜の空孔率は 43.0 体積%であった。

複合中間糸膜の空気透過速度を測定したところ、室温（25℃）における酸素透過速度（ Q_{O_2} ）は 0.28m／hr・Mpa、窒素透過速度（ Q_{N_2} ）は 0.10m／hr・Mpa であり、分離係数（ Q_{O_2} / Q_{N_2} ）は 2.8 であった。薄膜層に用いたポリマーの分離係数 2.8 が維持されていた。さらに、作成した気体透過複合中空糸膜を使用して中空糸膜モジュールを作成した。中空糸膜の内側に 50℃の水を流し、中空糸膜の外側から二酸化炭素を吹き込んで炭酸水を生成するようにして運転した。24hr 後には凝結水と思われる水の侵出を確認した。

産業上の利用可能性

[0057] 本発明の気体透過複合中空糸膜は、半導体の洗浄液に用いられる機能水の製造や炭酸泉のための二酸化炭素溶解や、バイオガスからのメタンガスの分離などに非常に有用である。

符号の説明

- [0058] 1 : 多孔質支持層（内層）
 2 : 非多孔質均質層
 3 : 多孔質支持層（外層）
 d 1 : 中空糸膜厚さ
 d 2 : 中空糸膜最内面から非多孔質均質層までの距離

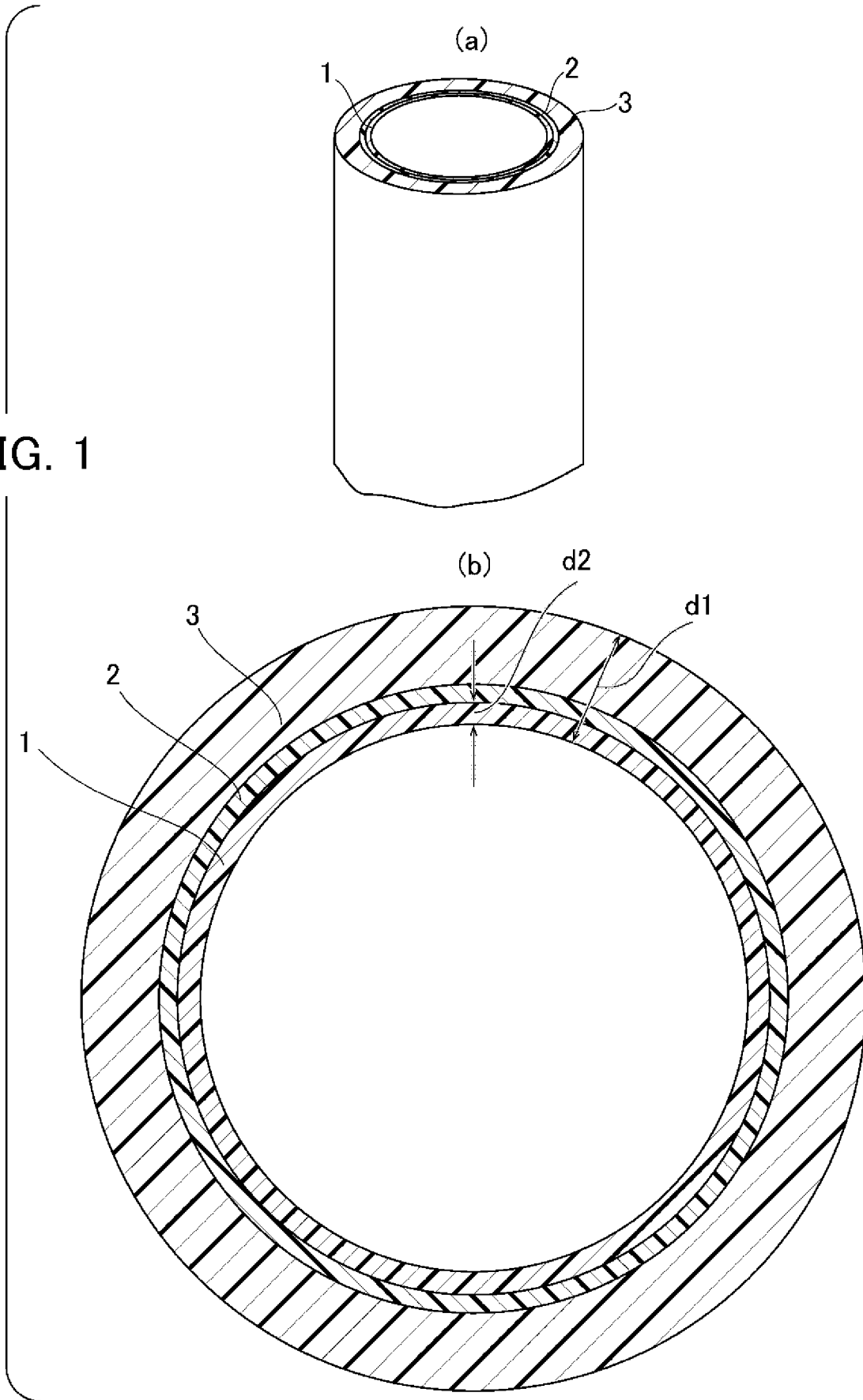
請求の範囲

- [請求項1] ポリオレフィン樹脂Aを主成分とする気体を透過する非多孔質均質層と、該非多孔質均質層を支持するポリオレフィン樹脂Bを主成分とする多孔質支持層とを有する複合中空糸膜において、前記非多孔質均質層のポリオレフィン樹脂Aが、エチレン単位と炭素数3～20の α -オレフィン単位から選ばれる少なくとも1種のオレフィン単位とのブロック共重合体である複合中空糸膜。
- [請求項2] 非多孔質均質層の前記 α -オレフィン単位が、炭素数6～20の α -オレフィン単位である請求項1に記載の複合中空糸膜。
- [請求項3] 非多孔質均質層の前記 α -オレフィン単位が、1-オクテン単位である請求項2に記載の複合中空糸膜。
- [請求項4] 非多孔質均質層のポリオレフィン樹脂Aの25℃における酸素透過係数(JISK7126)が $50 \times 10^{-16} \text{mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の複合中空糸膜。
- [請求項5] 非多孔質均質層のポリオレフィン樹脂Aの25℃における透湿係数が $3.00 \times 10^{-3} \text{g} / \text{m} \cdot 24 \text{hr}$ 以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の複合中空糸膜。
- [請求項6] 非多孔質均質層を支持する多孔質支持層が、非多孔質均質層の外層側に配置されていると共に、非多孔質均質層が、中空糸膜の最内面から膜厚方向に膜厚の $1/10 \sim 1/4$ 以内の領域に配置されていることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の複合中空糸膜。
- [請求項7] 非多孔質均質層のポリオレフィン樹脂Aの密度が $0.86 \sim 0.89 \text{g} / \text{cm}^3$ であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の複合中空糸膜。
- [請求項8] 非多孔質均質層のポリオレフィン樹脂Aが、100℃以上、135℃以下の融点を有することを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の複合中空糸膜。

- [請求項9] 非多孔質均質層のポリオレフィン樹脂Aの、JIS K7210のコードDに準拠して測定したMFRDが0.1～1.0g/10分・190℃にあることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の複合中空糸膜。
- [請求項10] 前記ポリオレフィン樹脂Aが、ポリエチレンである請求項1～9のいずれか一項に記載の複合中空糸膜。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか一項に記載の気体透過複合中空糸膜を具備する中空糸膜モジュール。

[図1]

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D71/26(2006.01)i, B01D63/02(2006.01)i, B01D69/08(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01F1/00(2006.01)i, B01F5/06(2006.01)i, D01D5/24(2006.01)i, D01F8/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D71/26, B01D63/02, B01D69/08, B01D69/10, B01D69/12, B01F1/00, B01F5/06, D01D5/24, D01F8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-272696 A (Mitsubishi Rayon Engineering Co., Ltd.), 13 November 2008 (13.11.2008), claims 1 to 3; paragraphs [0001], [0017], [0020], [0023] to [0025], [0033] (Family: none)	1-3, 6-11 4, 5
X A	JP 2008-289977 A (Mitsubishi Rayon Engineering Co., Ltd.), 04 December 2008 (04.12.2008), paragraphs [0010] to [0012], [0015], [0016], [0021] to [0024], [0040] (Family: none)	1-3, 6, 7, 9-11 4, 5, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 May, 2013 (31.05.13)

Date of mailing of the international search report
11 June, 2013 (11.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059594

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,A	WO 2012/043613 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 05 April 2012 (05.04.2012), paragraphs [0010], [0015] to [0017], [0019], [0027], [0028], [0041], [0043], [0054]; claims 1, 2, 6, 9, 11, 13, 15 (Family: none)	1-3, 6-11 4, 5
A	JP 07-116483 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 09 May 1995 (09.05.1995), claims 1, 5; paragraphs [0001], [0006] (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01D71/26(2006.01)i, B01D63/02(2006.01)i, B01D69/08(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i,
B01D69/12(2006.01)i, B01F1/00(2006.01)i, B01F5/06(2006.01)i, D01D5/24(2006.01)i, D01F8/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01D71/26, B01D63/02, B01D69/08, B01D69/10, B01D69/12, B01F1/00, B01F5/06, D01D5/24, D01F8/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2008-272696 A (三菱レイヨン・エンジニアリング株式会社) 2008.11.13, 【請求項1】 - 【請求項3】、【0001】、【0017】、【0020】、 【0023】 - 【0025】、【0033】 (ファミリーなし)	1-3, 6-11 4, 5
X A	JP 2008-289977 A (三菱レイヨン・エンジニアリング株式会社) 2008.12.04, 【0010】 - 【0012】、【0015】、【0016】、【0021】 - 【0024】、 【0040】 (ファミリーなし)	1-3, 6, 7, 9-11 4, 5, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 1 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡田 三恵

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

4 D

3 7 6 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X P, A	WO 2012/043613 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2012. 04. 05, 【0010】、 【0015】－【0017】、【0019】、【0027】、【0028】、【0041】、【0043】、【0054】、 【請求項 1】、【請求項 2】、【請求項 6】、【請求項 9】、【請求項 11】、【請 求項 13】、【請求項 15】 (ファミリーなし)	1-3, 6-11 4, 5
A	JP 07-116483 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1995. 05. 09, 【請 求項 1】、【請求項 5】、【0001】、【0006】 (ファミリーなし)	1-11