



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104640619 B

(45)授权公告日 2018.05.01

(21)申请号 201380042672.2

井上邦子

(22)申请日 2013.08.14

(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104640619 A

代理人 龚敏 王刚

(43)申请公布日 2015.05.20

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

2012-181875 2012.08.20 JP

B01D 71/56(2006.01)

B01D 63/02(2006.01)

B01D 69/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.02.10

B01D 69/08(2006.01)

G08J 9/28(2006.01)

D01F 6/60(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/071916 2013.08.14

(56)对比文件

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/030585 JA 2014.02.27

CN 101945695 A, 2011.01.12,

CN 101468299 A, 2009.07.01,

CN 102133506 A, 2011.07.27,

(73)专利权人 尤尼吉可株式会社

地址 日本国兵库县尼崎市东本町1丁目50
番地

EP 2168668 A1, 2010.03.31,

W0 2010/120100 A2, 2010.10.21,

(72)发明人 原有希 小野贵博 村田照美

审查员 杨波

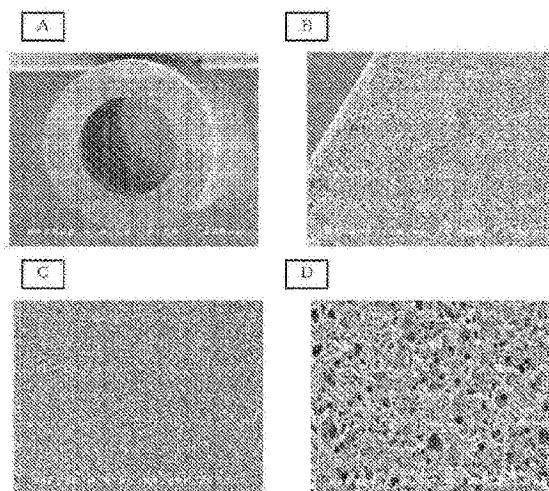
权利要求书1页 说明书17页 附图3页

(54)发明名称

细微孔径多孔聚酰胺中空纤维膜及其制造方法

(57)摘要

本发明的目的在于提供一种能够有效地阻止细微粒子的透过、具有优异的透水量、且膜表面的亲水性优异、金属元素等的杂质的溶出少的聚酰胺中空纤维膜。通过利用TIPS法的特定的制造条件制造的聚酰胺中空纤维膜,具有以下特性:(1)膜表面的相对于水的接触角为 80° 以下、(2)外压透水量为 $50\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 以上、而且(3)50nm的粒子的阻止率为90%以上。



1. 一种聚酰胺中空纤维膜,其具备以下(1)~(4)的特性:
 - (1) 由按照 $-\text{CH}_2-:-\text{NHCO}-=4:1\sim 10:1$ 的摩尔比具有亚甲基和酰胺基的聚酰胺树脂形成,
 - (2) 膜表面的相对于水的接触角为 80° 以下,
 - (3) 外压透水量为 $150\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 以上,
 - (4) 10nm 的粒子的阻止率为 90% 以上。
2. 根据权利要求1所述的聚酰胺中空纤维膜,其中,
聚酰胺树脂为选自由聚酰胺6、聚酰胺66、聚酰胺46、聚酰胺610、聚酰胺11、及聚酰胺MXD6组成的组中的至少1种。
3. 根据权利要求1所述的聚酰胺中空纤维膜,其中,
 5nm 的粒子的阻止率为 90% 以上。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的聚酰胺中空纤维膜,其中,
外压透水量为 $250\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 以上。
5. 根据权利要求1~3中任一项所述的聚酰胺中空纤维膜,其中,
金属元素的含量按每个金属元素计为 10ppm 以下。
6. 一种中空纤维膜组件,其中,
组件盒收容有权利要求1~3中任一项所述的聚酰胺中空纤维膜。
7. 权利要求1至5中任一项所述的聚酰胺中空纤维膜的制造方法,其包括下述第1~3工序:
 - 第1工序:制备制膜原液,所述制膜原液是将聚酰胺树脂按照 $23\sim 35$ 质量%范围的浓度,溶解在环丁砜和二甲基砜的混合溶剂中而得到的;所述聚酰胺树脂为按照 $-\text{CH}_2-:-\text{NHCO}-=4:1\sim 10:1$ 的摩尔比具有亚甲基和酰胺基的聚酰胺树脂;环丁砜和二甲基砜的混合溶剂为具有 150°C 以上的沸点且在小于 100°C 的温度下与所述聚酰胺树脂不相溶的有机溶剂;
 - 第2工序:使用双层管结构的中空纤维制造用双层管状喷嘴,从外侧的环状喷嘴喷出所述制膜原液,同时从内侧的喷嘴喷出内部液,浸渍于含有多元醇、或多元醇和水的混合液的凝固浴中,形成中空纤维膜;以及
 - 第3工序:从在第2工序形成的中空纤维膜中除去有机溶剂。
8. 根据权利要求7所述的制造方法,其中,
在所述混合溶剂中,环丁砜:二甲基砜的质量比为 $100:50\sim 1000$ 。
9. 根据权利要求8所述的制造方法,其中,
所述聚酰胺树脂的浓度在 $23\sim 28$ 质量%的范围内。

细微孔径多孔聚酰胺中空纤维膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在半导体工业、食品工业、医药品工业、医疗用品工业等的领域使用的细微孔径且具有优异的透水性和分离性能、异物的高捕捉性,并且膜表面的亲水性优异、金属元素等的杂质的溶出少的聚酰胺中空纤维膜及该制造方法。进而本发明涉及一种利用该聚酰胺中空纤维膜的中空纤维膜组件。

背景技术

[0002] 近年来,超滤膜或精密滤膜等的多孔滤膜,在抗蚀液的异物过滤等的半导体工业领域、饮用水制造或上下水处理等的水处理领域、血液净化等的医疗领域、去除病毒等的制药领域、食品工业领域等很多的产业领域中正在推进其利用,正在开发具有各种孔径的多孔滤膜。例如,半导体领域中,通过微型化技术目不暇接地进步,对于在该制造工序中所使用的光致抗蚀剂、清洗液、超纯水等的高纯度药品的清洁度的要求有所提高,与此同时对于微粒子的异物捕捉所需的性能也更加提高。另外,在制药领域中,对于去除病毒的要求增大,正在推进具有10nm~50nm左右孔径的去除病毒膜的利用。特别是,作为那种微粒子捕捉的多孔滤膜所广泛应用的孔径为nm~ μ m级别的滤膜,利用有机高分子溶液的相分离制作的情况很多。对于很多的有机高分子化合物可适应于该方法,且工业化也容易,所以现在正成为滤膜的工业生产的主流。

[0003] 多孔滤膜的制造法大致可分为非溶剂致相分离法(NIPS法)和热致相分离法(TIPS法)。NIPS法中,均匀的高分子溶液通过浸入非溶剂而产生相分离。另一方面,TIPS法为比较新的方法,通过将以高温使其溶解的均匀的高分子溶液,使其向作为单相区域和双相区域的界限的双结点(binodal)线以下的温度冷却而引起相分离,通过高分子的晶化或玻璃化转变而固定结构。

[0004] 以往,作为多孔滤膜的原材料,通常多使用称为聚乙烯或聚丙烯的聚烯烃、聚偏氟乙烯、聚砜、聚醚砜、聚丙烯腈、乙酸钠纤维素等。然而,聚烯烃、聚偏氟乙烯、聚砜、聚醚砜等,由于因疏水性强而水的流量变小或吸附蛋白质等的疏水性物质的性质,在疏水性物质多的液体中,存在容易使其阻塞而降低透水量的问题。在制药、食品工业的领域中,也存在由于蛋白质吸附而损失有用蛋白或味道变化等的严重的问题。另一方面,对于亲水性的异物捕捉性能低,在除去对象为亲水性物质的情况下,存在除去性能变差的问题。另外,虽然聚丙烯腈、乙酸钠纤维素等为亲水性比较高的树脂,但不仅膜强度低,且不耐高温、耐化学药品性也低,因此存在使用温度或使用pH值范围非常窄的问题。

[0005] 因此,一直以来研究了使用高亲水性、且耐化学药品性强的聚酰胺类树脂制造多孔膜的方法。然而,因聚酰胺在室温中仅能溶解于作为强酸的蚁酸、浓硫酸或高价的含氟溶剂中,作为使用NIPS法的制法一直以来使用这些溶剂。例如,专利文献1~4所述的方法中公开了将蚁酸作为溶剂使用的制膜法,但存在安全卫生上的问题。另外,专利文献5中公开了将聚酰胺6与聚己内脂混合并溶解于六氟异丙醇的材料进行浇铸,从中提取己内酯进行多孔化的方法,但因使用的溶剂以及提取除去的高分子都很昂贵,从而不实用。

[0006] 另一方面,也研究了使用TIPS法的方法,非专利文献1中报道了,可通过聚酰胺12和聚乙二醇的体系制作多孔膜。另外,专利文献6中报道了,可通过聚酰胺11和碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯或环丁砜的体系制作多孔膜。另外,非专利文献2中记载了三乙二醇作为溶剂可制作聚酰胺6及聚酰胺12的多孔膜。然而,这些全部都仅限于形成多孔膜,而不能加工透水量高的中空纤维膜、并控制细微孔径。

[0007] 因此,本发明的发明者对于聚酰胺中空纤维膜及该制造方法进行了深入的研究,结果发现作为制膜溶剂使用限定的某种溶剂,通过TIPS法进行制膜,从而可制作在亲水性、透水性、分离性、强度等方面具备优异的性能的聚酰胺中空纤维膜,对于该技术内容而言,在专利文献7及8中公开。然而,专利文献7及8的技术中,制造的聚酰胺中空纤维膜的表面孔径为100 μm 之大,因此不能迎合对于使孔径更加微型化的中空纤维膜的需要,期待着更进一步的改善。

[0008] 另外,以聚烯烃为首的大部分的树脂中,一般情况下残留微量的聚合时使用的催化剂、或含有为了改善投入树脂颗粒时的光滑性而使用的润滑剂等的添加剂。这些杂质虽然为微量,但作为中空纤维膜使用时,存在作为溶出物污染分离液的问题。因此,这种中空纤维膜存在难于在半导体产业或制药产业中使用的情况。

[0009] 在先技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开昭57-105212号公报

[0012] 专利文献2:日本特开昭58-65009号公报

[0013] 专利文献3:美国专利4340479号

[0014] 专利文献4:美国专利4477598号

[0015] 专利文献5:日本特开2000-1612号公报

[0016] 专利文献6:美国专利4247498号

[0017] 专利文献7:日本特开2010-104983号公报

[0018] 专利文献8:日本特开2012-20231号公报

[0019] 非专利文献

[0020] 非专利文献1:Journal of membrane science 108,219-229 (1995)

[0021] 非专利文献2:《膜技术第2版》Marcel Mulder著、吉川正和、松浦刚、仲川勤监修、发行(株)IPC 95页(1997)

发明内容

[0022] 本发明解决的课题

[0023] 本发明的技术性课题在于提供解决如上所述的问题点,能有效地阻止细微粒子的透过、具有优异的透水量、且膜表面的亲水性优异、金属元素等的杂质的溶出少的聚酰胺中空纤维膜。

[0024] 用于解决课题的方案

[0025] 本发明者为了解决前述课题进行了深入广泛的研究,结果发现通过基于TIPS法的特定的制造条件,即,通过经由下述第1工序~第3工序来制造聚酰胺中空纤维膜,从而使聚酰胺中空纤维膜具备以下特性:(1)膜表面的相对于水的接触角为80°以下、(2)外压透水量

为50L/($\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h}$)以上、而且(3) 50nm的粒子的阻止率为90%以上。

[0026] 第1工序:制备制膜原液,所述制膜原液是将聚酰胺树脂按照21~35质量%范围的浓度,溶解在有机溶剂中而得到的;所述聚酰胺树脂为按照-CH₂-:-NHCO-=4:1~10:1的摩尔比具有亚甲基和酰胺基的聚酰胺树脂;所述有机溶剂为具有150℃以上的沸点且在小于100℃的温度与所述聚酰胺树脂不相溶的有机溶剂。

[0027] 第2工序:使用双层管结构的中空纤维制造用双层管状喷嘴,从外侧的环状喷嘴喷出所述制膜原液,同时从内侧的喷嘴喷出内部液,浸渍于含有多元醇或多元醇和水的混合液的凝固浴中,形成中空纤维膜。

[0028] 第3工序:从在第2工序中形成的中空纤维膜中除去有机溶剂。

[0029] 本发明正是以上述的发现为基础,并进行了更加深入的研究而完成的。即,本发明提供下述所示形态的聚酰胺中空纤维膜、聚酰胺中空纤维膜的制造方法、及中空纤维膜组件。

[0030] 项1、一种聚酰胺中空纤维膜,其具备以下(1)~(4)的特性:

[0031] (1) 由按照-CH₂-:-NHCO-=4:1~10:1的摩尔比具有亚甲基和酰胺基的聚酰胺树脂形成,

[0032] (2) 膜表面的相对于水的接触角为80°以下,

[0033] (3) 外压透水量为50L/($\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h}$)以上,

[0034] (4) 50nm的粒子的阻止率为90%以上。

[0035] 项2、根据项1所述的聚酰胺中空纤维膜,其中,

[0036] 聚酰胺树脂为选自聚酰胺6、聚酰胺66、聚酰胺46、聚酰胺610、聚酰胺11、及聚酰胺MXD6组成的组中的至少1种。

[0037] 项3、根据项1所述的聚酰胺中空纤维膜,其中,

[0038] 5nm的粒子的阻止率为90%以上。

[0039] 项4、根据项1~3中任一项所述的聚酰胺中空纤维膜,其中,

[0040] 外压透水量为150L/($\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h}$)以上,且10nm的粒子的阻止率为90%以上。

[0041] 项5、根据项1~3中任一项所述的聚酰胺中空纤维膜,其中,

[0042] 外压透水量为250L/($\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h}$)以上,且20nm的粒子的阻止率为90%以上。

[0043] 项6、根据项1~5中任一项所述的聚酰胺中空纤维膜,其中,

[0044] 金属元素的含量按每个金属元素计为10ppm以下。

[0045] 项7、一种中空纤维膜组件,其中,

[0046] 组件盒收容有项1~6中任一项所述的聚酰胺中空纤维膜。

[0047] 项8、一种聚酰胺中空纤维膜的制造方法,其包括下述第1~3工序:

[0048] 第1工序:制备制膜原液,所述制膜原液是将聚酰胺树脂按照21~35质量%范围的浓度,溶解在有机溶剂中而得到的;所述聚酰胺树脂为按照-CH₂-:-NHCO-=4:1~10:1的摩尔比具有亚甲基和酰胺基的聚酰胺树脂;所述有机溶剂为具有150℃以上的沸点且在小于100℃的温度下与所述聚酰胺树脂不相溶的有机溶剂;

[0049] 第2工序:使用双层管结构的中空纤维制造用双层管状喷嘴,从外侧的环状喷嘴喷出所述制膜原液,同时从内侧的喷嘴喷出内部液,浸渍于含有多元醇、多元醇和水的混合液的凝固浴中,形成中空纤维膜;以及

- [0050] 第3工序：从在第2工序形成的中空纤维膜中除去有机溶剂。
- [0051] 项9、根据项8所述的制造方法，其中，
- [0052] 所述第1工序中，用于制膜原液的制备的有机溶剂为非质子性极性溶剂。
- [0053] 项10、根据项9所述的制造方法，其中，
- [0054] 非质子性极性溶剂为选自环丁砜、二甲基砜、 γ -丁内酯、 δ -戊内酯、 ϵ -己内酯、碳酸亚乙酯、及碳酸亚丙酯中的至少1种。
- [0055] 发明的效果
- [0056] 根据本发明的聚酰胺中空纤维膜，亲水性高、可除去微小的粒子、金属元素等的溶出少、且能够得到可用于以高流量处理的中空纤维膜组件。另外，本发明的聚酰胺中空纤维膜具有基于特定的聚酰胺的氢键或亲水性相互作用所致的含亲水性成分的异物的特异性吸附除去效果，由于难于吸附疏水性成分所致的流量降低的抑制效果，可优选使用于半导体工业、食品工业、医药品工业、医疗用品工业等的领域。

附图说明

- [0057] 图1是测定本发明的聚酰胺中空纤维膜的外压透水量的装置的示意图。
- [0058] 图2是表示用于制造本发明的中空纤维膜的中空纤维制造用双层管状喷嘴(喷丝头)的截面结构的图。
- [0059] 图3是表示制造本发明的聚酰胺中空纤维膜的方法的一实施形态的装置图。
- [0060] 图4是在实施例1中得到的聚酰胺中空纤维膜的扫描型电子显微镜照片。A表示截面图、B表示截面扩大图、C表示观察内表面的照片、D表示观察外表面的照片。
- [0061] 图5的A表示观察在实施例15中得到的错流型(cross-flow type)中空纤维膜组件的外观的照片、B表示观察在实施例16中得到的死端型中空纤维膜组件的外观的照片。

具体实施方式

[0062] 1. 聚酰胺中空纤维膜

[0063] 本发明的聚酰胺中空纤维膜的特征包括：(1) 由按照 $-\text{CH}_2-:-\text{NHCO}-=4:1\sim 10:1$ 的摩尔比具有亚甲基和酰胺基的聚酰胺树脂形成，(2) 膜表面的相对于水的接触角为 80° 以下，(3) 外压透水量为 $50\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 以上，(4) 50nm 的粒子的阻止率为90%以上。以下，对于本发明的聚酰胺中空纤维膜进行详细说明。

[0064] 本发明的聚酰胺中空纤维膜由按照 $-\text{CH}_2-:-\text{NHCO}-=4:1\sim 10:1$ 的摩尔比具有亚甲基和酰胺基的聚酰胺树脂而形成。通过使用这样的聚酰胺树脂，能够形成具有所期望的细微孔径、具有高亲水性的中空纤维膜。作为该聚酰胺树脂中的亚甲基和酰胺基的摩尔比，从亲水性更高、使其更加有效地形成细微孔径的观点考虑，优选可举出 $-\text{CH}_2-:-\text{NHCO}-=4:1\sim 7:1$ ，更优选为 $-\text{CH}_2-:-\text{NHCO}-=4:1\sim 5:1$ 。需要说明的是，本发明中具有芳香环的聚酰胺的 $-\text{CH}-$ 基或 $-\text{C}=\text{C}-$ 基，视为 $-\text{CH}_2-$ 基来计算亚甲基的摩尔比。

[0065] 作为在本发明中使用的聚酰胺树脂，具体可举出，聚酰胺6、聚酰胺66、聚酰胺46、聚酰胺610、聚酰胺11、聚酰胺MXD6等。这些当中，优选为聚酰胺6、聚酰胺46、聚酰胺610、聚酰胺MXD6。本发明中，聚酰胺中空纤维膜可通过1种聚酰胺树脂形成，或也可通过2种以上的聚酰胺树脂的混合型聚合物形成。

[0066] 本发明所使用的聚酰胺树脂,只要能形成纤维形状,是否交联没有关系。从降低成本的观点出发,优选为没有交联的聚酰胺树脂。

[0067] 本发明所使用的聚酰胺树脂,优选为不使用含有金属的聚合催化剂合成的树脂,另外,优选为不添加抗氧化剂、润滑剂、水解抑制剂、封端剂、增塑剂、聚合引发剂等添加物的树脂。通过使用这样的聚酰胺树脂,可使作为滤膜使用本发明的聚酰胺中空纤维膜时的杂质的溶出非常低。从这样的观点出发,作为本发明所使用的聚酰胺树脂的优选的例子,可举出聚酰胺6、聚酰胺11等、且通过将水作为聚合引发剂的开环聚合所聚合的物质。

[0068] 另外,作为聚酰胺树脂的相对粘度,没有特别限制,例如可举出2.0~6.2,优选为3.0~5.5。通过使用具备这种相对粘度的聚酰胺树脂,从而能够容易地实现中空纤维膜状的成形性、相分离的控制。本说明书中,相对粘度是指,使用96%硫酸,以聚酰胺树脂浓度1g/dl溶解,在25℃的条件下通过乌氏粘度计进行测定的值。

[0069] 本发明的聚酰胺中空纤维膜,具备优异的膜表面的亲水性,膜表面的相对于水的接触角为80°以下。作为膜表面的相对于水的接触角,可举出优选为70°以下,更优选为40~65°。本说明书中,相对于水的接触角,使1.8μL量的纯水的液滴平缓地接触膜的表面,通过接触角测定仪测定形成于膜的表面的液滴的端点的切线与膜表面所形成的角度,根据 $\theta/2$ 法计算出的值。因此,可以说此值越小亲水性越高。

[0070] 本发明的聚酰胺中空纤维膜,通过具备膜表面的相对于水的接触角为80°以下的特性,从而可抑制吸附疏水性物质,可防止膜的过滤性能在短时间降低。另外,通过具备上述接触角,即使本发明的聚酰胺中空纤维膜在干燥状态下用于水的过滤,也可抑制由于表面张力对于水透过的阻碍。而且,本发明的聚酰胺中空纤维膜,通过具备该接触角的范围,在以有机溶剂系的过滤中,可特异性地吸附除去亲水性的异物。

[0071] 另外,本发明的聚酰胺中空纤维膜,作为透过性能的之一的外压透水量为50L/(m²·atm·h)以上2500L/(m²·atm·h)以下。外压透水量根据孔径而变化,但在具有阻止90%以上孔径5nm的粒子的性能的中空纤维膜中,优选为50L/(m²·atm·h)以上,更优选为100L/(m²·atm·h)以上。具有使孔径5nm的粒子10%以上透过、将孔径10nm的粒子90%以上阻止的性能的中空纤维膜中,优选为150L/(m²·atm·h)以上,更优选为200L/(m²·atm·h)以上。具有使孔径10nm的粒子10%以上透过、将孔径20nm的粒子90%以上阻止的性能的中空纤维膜中,优选为250L/(m²·atm·h)以上,更优选为350L/(m²·atm·h)以上。具有使孔径20nm的粒子10%以上透过、将孔径50nm的粒子90%以上阻止的性能的中空纤维膜中,优选为500L/(m²·atm·h)以上,更优选为1000L/(m²·atm·h)以上。本发明的聚酰胺中空纤维膜具有这样高的外压透水性能,因此可设定高的处理液的流量,可提高过滤效率。

[0072] 本说明书中,聚酰胺中空纤维膜的外压透水量为通过外压式过滤所测定的值,具体而言,将聚酰胺中空纤维膜剪切成9~12cm,在两端的中空部分插入与内径相适合的直径的注射针,通过盖子20密封一端的注射针,使另一端的注射针与排出口部21连接,安装于如图1所示的装置后,一边规定时间(小时)以送液泵14流通纯水,一边调整出口阀18的阀使其维持在0.05MPa的一定的压力,测定透过膜蓄积于托盘19的水的容量(L)作为透过水量,并通过下式计算出来的值。需要说明的是,入口压力通过图3的入口压力计15测定,出口压力通过图3的出口压力计17测定。

[0073] 外压透水量=透过水量(L)/[外径(m)×3.14×长度(m)×{(入口压力(atm)+出口

压力(atm))/2}×时间(h)]

[0074] 另外,本发明的聚酰胺中空纤维膜,作为过滤性能,50nm的粒子的阻止率为90%以上。作为本发明的聚酰胺中空纤维膜具备的50nm的粒子的阻止率,可举出优选为95%以上,更优选为99%以上。

[0075] 另外,作为本发明的聚酰胺中空纤维膜中的过滤性能的优选的例子,可示例出20nm的粒子的阻止率为90%以上,优选为95%以上,更优选为99%以上。而且,作为本发明的聚酰胺中空纤维膜的过滤性能的更优选的例子,可示例出10nm的粒子的阻止率为90%以上,优选为95%以上,更优选为99%以上。特别是,作为本发明的聚酰胺中空纤维膜的过滤性能的更进一步优选的例子,可示例出10nm的粒子的阻止率为90%以上,优选为95%以上,更优选为99%以上。本发明的聚酰胺中空纤维膜,具有能分离这样的微小的粒子的微孔结构,可除去细微粒子。

[0076] 本说明书中,各粒径的粒子的阻止率,使用具有规定的平均粒径的金胶体粒子进行过滤试验时,通过除去的金胶体粒子的比例计算出。金胶体粒子由于粒径的分布非常窄,因此通过使用金胶体进行过滤试验可正确地反映中空纤维膜的粒子的阻止率。使用金胶体粒子进行的过滤试验,具体而言,在含有10ppm具有规定的平均粒径的金胶体的水分散液中,添加三(羟基甲基)氨基甲烷2mmol/l,以滤过压0.3MPa、过滤温度25℃的条件进行恒压死端过滤,按每累计过滤量0.005(m³/m²)分取滤液,测定第2分取液的波长524nm的吸光度,从下式计算出各粒径的粒子的阻止率。

[0077] 粒子的阻止率(%) = {(过滤原液的吸光度-滤液的吸光度)/过滤原液的吸光度} × 100

[0078] 对于本发明的聚酰胺中空纤维膜具有的断裂强度而言,没有特别限制,例如可举出5~30MPa,优选为7~25MPa,更优选为9~20MPa。另外,对于本发明的聚酰胺中空纤维膜具有的断裂伸长率而言,也没有特别限制,例如可举出50~300%,优选为80~250%,更优选为100~230%。而且,对于发明的聚酰胺中空纤维膜具有的拉伸弹性模量而言,也没有特别限制,例如可举出50~250MPa,优选为50~200MPa,更优选为70~170MPa。本说明书中,断裂强度、断裂伸长率及拉伸弹性模量,遵循JIS L-1013,根据试样长度50mm、拉伸速度50mm/min、测定数=5所测定的值。

[0079] 对于本发明的聚酰胺中空纤维膜的内径及外径而言,没有特别限制,根据使用目的等适宜地设定即可,作为内径,例如可举出800~100μm,优选为600~150μm,更优选为450~200μm,作为外径,例如可举出1800~250μm,优选为1500~300μm,更优选为1000~400μm。

[0080] 本发明的聚酰胺中空纤维膜的金属含量,按每个金属元素计,例如为10ppm以下,优选为5ppm以下,更优选为1ppm以下。因此,本发明的聚酰胺中空纤维膜,金属元素等的杂质的含量少,因而作为滤膜使用时的杂质的溶出非常少。作为这里所说的金属,可举出Ag、Al、As、Au、B、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cu、Dy、Er、Eu、Fe、Ga、Gd、Ge、Hf、Hg、Ho、In、Ir、K、La、Li、Lu、Mg、Mn、Mo、Na、Nb、Nd、Ni、P、Pb、Pd、Pr、Pt、Re、Rh、Ru、Sb、Sc、Se、Si、Sm、Sn、Sr、Ta、Tb、Te、Ti、Tl、Tm、V、W、Y、Yb、Zn、Zr。

[0081] 本发明的聚酰胺中空纤维膜的金属含量是指,使中空纤维膜的干燥样品溶解于硝酸、硫酸、甲酸、三氯乙酸等的室温溶解聚酰胺的溶剂中,通过感应耦合等离子(ICP)发光光谱分析法测定而得到的值。

[0082] 2. 聚酰胺中空纤维膜的制造方法

[0083] 本发明的聚酰胺中空纤维膜, 可通过采用根据TIPS法的特定的制造条件而制造。具体而言, 本发明的聚酰胺中空纤维膜, 经由下述第1~3工序制造。

[0084] 第1工序: 制备制膜原液, 所述制膜原液是将聚酰胺树脂按照21~35质量%范围的浓度, 溶解在有机溶剂中而得到的; 所述聚酰胺树脂为按照 $-\text{CH}_2-:-\text{NHCO}-=4:1\sim 10:1$ 的摩尔比具有亚甲基和酰胺基的聚酰胺树脂; 所述有机溶剂为具有150℃以上的沸点且在小于100℃的温度下与所述聚酰胺树脂不相溶的有机溶剂。

[0085] 第2工序: 使用双层管结构的中空纤维制造用双层管状喷嘴, 从外侧的环状喷嘴喷出所述制膜原液, 同时从内侧的喷嘴喷出内部液, 浸渍于含有多元醇或多元醇和水的混合液的凝固浴中, 形成中空纤维膜。

[0086] 第3工序: 从在第2工序中形成的中空纤维膜中除去有机溶剂。

[0087] 以下, 对于本发明的聚酰胺中空纤维膜的制造方法, 按照每个工序进行详述。

[0088] 第1工序

[0089] 第1工序中, 将按照 $-\text{CH}_2-:-\text{NHCO}-=4:1\sim 10:1$ 的摩尔比具有亚甲基和酰胺基的聚酰胺树脂按照21~35质量%范围的浓度, 溶解于具有150℃以上的沸点且在小于100℃的温度中与该聚酰胺树脂不相溶的有机溶剂, 制备制膜原液。

[0090] 作为具有150℃以上的沸点且在小于100℃的温度中与聚酰胺树脂不相溶的有机溶剂, 例如可举出, 非质子性极性溶剂、甘油酯类、二醇类、有机酸及有机酸酯类、高级醇类、二醇类等。作为非质子性极性溶剂的具体例子, 可举出环丁砜、二甲基砜、二甲亚砜、 γ -丁内酯、 δ -戊内酯、 ϵ -己内酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等。作为甘油酯类的具体例, 可举出二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、三乙二醇二甲醚、二乙二醇二丁醚、四乙二醇二甲醚等。作为二醇类的具体例, 可举出甘油、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、聚乙二醇(分子量100~600)、1,3-丁二醇等。作为有机酸及有机酸酯类的具体例, 可举出苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯、苯二甲酸二异丙酯、苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸丁基苄基酯、水杨酸甲酯、油酸、棕榈酸、硬脂酸、月桂酸等。这些当中, 从得到强度高、均质且具有微小孔径的聚酰胺中空纤维膜的观点出发, 优选可举出非质子性极性溶剂, 更优选为环丁砜、二甲基砜、 γ -丁内酯、 δ -戊内酯、 ϵ -己内酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯, 特别优选为环丁砜、二甲基砜。这些有机溶剂可1种单独使用, 或也可2种以上组合使用。

[0091] 所述有机溶剂中, 特别是, 环丁砜和二甲基砜的混合溶剂在形成微小的孔径上特别有效, 在本发明中优选使用。在使用环丁砜和二甲基砜的混合溶剂的情况下, 作为该混合比, 例如可举出环丁砜:二甲基砜的质量比为100:50~1000, 优选为100:100~500, 更优选为100:200~400。

[0092] 另外, 为了控制聚酰胺中空纤维膜的孔径、提高性能, 根据需要在这些所述有机溶剂中可添加增稠剂、表面活性剂、酰胺类添加剂等。

[0093] 将聚酰胺树脂溶解于所述有机溶剂时的浓度, 设定在21~35质量%的范围内即可, 优选为21~30质量%, 更优选为23~28质量%。通过满足这样的浓度范围, 可使外压透水量和粒子的阻止率在上述的范围内。

[0094] 另外, 将聚酰胺树脂溶解于所述有机溶剂时, 需要将溶剂的温度事前设到100℃以

上。具体而言,以该体系的相分离温度的高 $10^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 的温度,优选为以高 $20^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 的温度使其溶解。该体系的相分离温度是指,将树脂和溶剂以足够高的温度混合后的混合物缓慢地冷却,产生液-液相分离或基于结晶析出的固-液相分离的温度。相分离温度的测定,可通过使用具备高温热台的显微镜等适宜地进行。

[0095] 第2工序

[0096] 第2工序中,使用双层管结构的中空纤维制造用双层管状喷嘴,从外侧的环状喷嘴喷出所述制膜原液,同时从内侧的喷嘴喷出内部液,浸渍于含有多元醇或多元醇和水的混合液的凝固浴中,形成中空纤维膜。

[0097] 在此,作为中空纤维制造用双层管状喷嘴,可使用熔融纺丝中在制作芯鞘型的复合纤维时所使用的具有双层环状结构的金属口。图2表示中空纤维制造用双层管状喷嘴的截面结构的一个例子。对于中空纤维制造用双层管状喷嘴的外侧的环状喷嘴的直径、内侧的喷嘴的直径而言,根据聚酰胺中空纤维膜的内径和外径适宜地设定即可。

[0098] 另外,第2工序中,对于从中空纤维制造用双层管状喷嘴的内侧的喷嘴喷出的内部液而言,只要对于聚酰胺树脂为非活性,液体和气体均可,对于液体而言,因在制膜原液的粘性低且难以形成丝状的情况下,也可喷丝而优选使用。作为内部液所使用的液体,只要对于聚酰胺树脂为非活性,则没有特别限制,要将聚酰胺中空纤维内表面的孔变大的情况,可使用与该聚酰胺树脂亲和性高的良溶剂、要将聚酰胺中空纤维内表面的孔变小的情况,可使用弱溶剂。作为所述良溶剂的具体例子,可举出甘油、乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇200、 γ -丁内酯、 ϵ -己内酯、丙二醇、苯甲醇、1,3-丁二醇、环丁砜等。另外,作为所述弱溶剂的具体例子,可举出聚乙二醇(300~600)、高级脂肪酸类、液体石蜡等。这些溶剂可1种单独使用,或也可2种以上组合使用。另外,制膜原液的粘性高、且具备优异的拉丝性的情况,也可使用流入不活泼气体等的气体的方法。

[0099] 这些内部液中,因使聚酰胺中空纤维的外压透水量和粒子的阻止率满足在上述范围内,而特别优选使用甘油、1,3-丁二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇200、环丁砜。

[0100] 而且,将孔径微小至10nm以下时,优选使用或混合使用弱溶剂。作为使用弱溶剂的具体例子,优选为聚乙二醇300、聚乙二醇400。通过使用或混合使用这些溶剂,本发明的聚酰胺中空纤维膜,可维持高透水量不变使孔径变小,且可捕捉更加微小的粒子。

[0101] 第2工序中,作为凝固浴使用含有多元醇或多元醇和水的混合液的凝固浴。通过采用这样的凝固浴,从而可形成上述特性的聚酰胺中空纤维。作为用于凝固浴的多元醇,具体可举出,甘油、乙二醇、丙二醇、丁二醇、二乙二醇、二丙二醇、二聚丙三醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇(200~400)、1,3-丁二醇等。这些多元醇中,因使聚酰胺中空纤维的外压透水量和粒子的阻止率满足在上述的范围内,而特别优选使用甘油、乙二醇、二乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、聚乙二醇200。这些多元醇可1种单独使用,或也可2种以上组合使用。

[0102] 另外,作为凝固浴使用多元醇和水的混合液的情况,对于它们的混合比而言,没有特别限制,例如可举出,多元醇:水的质量比为25~80:75~20,优选为40~70:60~30。

[0103] 凝固浴的温度,没有特别限定,通常可举出 $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$,优选为 $-10\sim 80^{\circ}\text{C}$,更优选为 $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ 。可通过使凝固浴的温度变化而改变晶化速度,因此可改变孔径尺寸、透水量、强度。通常认为,凝固浴的温度越低孔径尺寸越小,具有透水量降低且强度增加的趋势,凝固浴的温度越高孔径尺寸越大,具有透水量增加且强度降低的趋势,但也可根据制膜原液中

含有的溶剂与内部液的溶解性、树脂自身的晶化速度而变化。为了使聚酰胺中空纤维的外压透水量和粒子的阻止率满足在上述的范围内,凝固浴优选为低的温度,但根据条件也不一定必须为低的温度。凝固浴的温度在上述范围内时,使聚酰胺中空纤维的外压透水量和粒子的阻止率满足在上述的范围内,同时膜的强度提高,且也可减少控制温度所需的能量。

[0104] 另外,对于从中空纤维制造用双层管状喷嘴的外侧的环状喷嘴使所述制膜原液喷出时的流量而言,没有特别限制,例如可举出2~20g/分钟,优选为3~15g/分钟,更优选为4~10g/分钟。另外,对于内部液的流量而言,考虑中空纤维制造用双层管状喷嘴的内侧喷嘴的直径、使用的内部液的种类、制膜原液的流量等来适宜地设定,但例如对于制膜原液的流量可举出0.1~2倍,优选为0.2~1倍,更优选为0.4~0.7倍。

[0105] 通过实施第2工序,从中空纤维制造用双层管状喷嘴喷出的制膜原液,在凝固浴中凝固而形成聚酰胺中空纤维膜。

[0106] 第3工序

[0107] 第3工序中,从在第2工序中形成的中空纤维膜中除去有机溶剂。对于从中空纤维膜除去有机溶剂的方法而言,没有特别限制,可为通过干燥器使其干燥从而使有机溶剂逸散的方法,但优选浸渍于提取溶剂将在中空纤维膜内部发生相分离的有机溶剂提取除去的方法。作为提取除去有机溶剂所使用的提取溶剂,价格便宜且因沸点低、在提取后以沸点的差等能容易地分离的溶剂为优选,例如可举出水、甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、二乙醚、己烷、石油醚、甲苯等。这些当中,可举出优选为水、甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮,更优选为水。另外,在提取苯二甲酸酯、脂肪酸等不溶于水的有机溶剂时,可优选使用异丙醇、石油醚等。另外,作为中空纤维膜浸渍于提取溶剂的时间,没有特别限制,例如可举出0.2小时~2个月,优选为0.5小时~1个月,更优选为2小时~10天。为了有效地提取除去聚酰胺中空纤维中残留的有机溶剂,可替换或搅拌提取溶剂。特别是将本发明的聚酰胺中空纤维膜用于半导体工业、食品工业、净水用的情况,由于有残存杂质(金属)、有机溶剂等问题,第3工序优选花费时间且彻底地进行。

[0108] 通过实施第3工序,从而制造本发明的聚酰胺中空纤维膜。

[0109] 本发明的聚酰胺中空纤维膜的制造经过上述的第1~3工序即可,对于用于该制造的装置而言,没有特别限制,可举出优选为图3所示的干湿式用于喷丝的一般的装置。以下举出作为图3所示的装置的例子,对于本发明的聚酰胺中空纤维膜的制造流程进行概述。在第1工序中制备的制膜原液收容于容器3。或者,也可在容器3中实施第1工序,制备制膜原液。收容于容器3的制膜原液与从内部液导入口5导入的内部液,各自通过定量泵4计量,送液至中空纤维制造用双层管状喷嘴(喷丝头)6。从中空纤维制造用双层管状喷嘴(喷丝头)6喷出的制膜原液,通过很小的空气隙而被导入凝固浴7中冷却固化。在冷却固化制膜原液的过程中,产生热引起的相分离,得到具有海岛结构的聚酰胺中空纤维膜8。将以此方式得到的聚酰胺中空纤维膜8一边通过绕线机9缠绕,一边通过设置梭芯的梭芯绕线机10进行缠绕。向梭芯缠绕的同时,通过清洗用淋浴11将凝固浴的溶剂及残存于中空纤维膜的作为海岛结构的岛成分的有机溶剂、及流入中空部的内部液除去,从而得到聚酰胺中空纤维膜。

[0110] 3.利用聚酰胺中空纤维膜的中空纤维膜组件

[0111] 本发明的聚酰胺中空纤维膜为了作为过滤滤器适宜地使用,收容于具备被处理液流入口或透过液流出口等的组件盒中,作为中空纤维膜组件使用。

[0112] 具体而言,中空纤维膜组件为将本发明的聚酰胺中空纤维膜形成束,收容于组件盒,通过灌封剂将聚酰胺中空纤维膜束的端部的一端或两端密封而粘着的结构即可。中空纤维膜组件中,作为被处理液的流入口或滤液的流出口,设置与通过聚酰胺中空纤维膜的外壁面侧的流路连接的开口部、以及与聚酰胺中空纤维膜的中空部分连接的开口部即可。

[0113] 中空纤维膜组件的形状,没有特别限制,可为死端型组件,也可错流型组件。作为中空纤维膜组件的形状,具体而言可举出,将中空纤维膜束弯曲成U字型并填充,密封中空纤维膜束的端部后剪去而使其开口的死端型组件;将中空纤维膜束的一端的中空开口部由热封等而封闭的材料笔直地进行填充,密封开着口的一端的中空纤维膜束的端部后剪去而使其开口的死端型组件;笔直地填充中空纤维膜束,密封中空纤维膜束的两端部,且仅剪去一端而使其开口部露出的死端型组件;笔直地填充中空纤维膜束,密封中空纤维膜束的两端部,剪去中空纤维膜束的两端的密封部,在滤器盒的侧面制作2处的流路的错流型组件等。

[0114] 插入至组件盒的聚酰胺中空纤维膜的填充率,没有特别限制,例如可举出,相对于组件盒内部的体积的包括中空部分的体积的聚酰胺中空纤维膜的体积为30~90体积%,优选为35~75体积%,更优选为40~65体积%。通过满足这样的填充率,从而在确保充足的过滤面积的同时,使向聚酰胺中空纤维膜的组件盒的填充操作更容易,中空纤维膜之间流体能够容易流动。

[0115] 对于用于中空纤维膜组件的制造的灌封剂而言,没有特别限制,例如可举出,聚氨酯树脂、环氧树脂、聚酰胺、硅树脂、三聚氰胺树脂、聚乙烯、聚丙烯、酚醛树脂、聚酰亚胺、聚脲树脂等。这些灌封剂中,优选固化时的收缩或膨胀小,硬度非过度硬的物质。作为灌封剂的优选的例子,可举出聚氨酯树脂、环氧树脂、聚酰胺、硅树脂、聚乙烯,更优选为聚氨酯树脂、环氧树脂、聚酰胺。这些灌封剂可1种单独使用,或也可2种以上组合使用。

[0116] 对于用于中空纤维膜组件的组件盒的材质而言,没有特别限制,例如可举出聚酰胺、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚氯乙烯、聚砜、聚醚砜、聚碳酸酯、聚芳酯、聚苯硫醚等。这些当中,可举出优选为聚酰胺、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚碳酸酯、聚砜、聚醚砜,更优选为聚酰胺、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯。

[0117] 利用本发明的聚酰胺中空纤维膜的中空纤维膜组件,在半导体工业、食品工业、医药工业、医疗用品工业等的领域用于水的净化、异物的除去等。特别是认为在半导体工业中光致抗蚀剂的过滤,微型芯片上的配线宽度的1/10以上的异物有可能产生缺陷(非专利文献:M.Yang,D.L.Tolliver,The Journal of Environmental sciences 32(4),35-42(1989)),在推进配线的微型化的近年来,微小且显示高亲水性的本发明的聚酰胺中空纤维膜组件是极其有效的。另外,在医药工业的领域中,在血液制剂或生物医药品的制造过程中病毒的除去成为重要的课题,例如,在除去如小型病毒的20~25nm左右的小型病毒时,优选使用本发明的聚酰胺中空纤维膜组件。

[0118] 实施例

[0119] 以下,通过实施例对本发明进行具体地说明,但本发明并不受实施例的限定。

[0120] 需要说明的是,实施例中关于中空纤维膜的各物性值通过以下的方法测定。

[0121] <接触角>

[0122] 使用协和界面科学制的自动接触角测定仪DM-500,通过上述的方法测定了相对于水的接触角。

[0123] <外压透水量>

[0124] 使用图1所示的装置,通过上述的方法测定了外压透水量。

[0125] <粒子的阻止率>

[0126] 使用以下所示的各粒径的金胶体粒子,通过上述的方法测定了粒子的阻止率。

[0127] 50nm:商品名「Gold colloid-50nm」(British BioCell International Co.制)

[0128] 20nm:商品名「Gold colloid-20nm」(British BioCell International Co.制)

[0129] 10nm:商品名「Gold colloid-10nm」(British BioCell International Co.制)

[0130] 5nm:商品名「Gold colloid-5nm」(British BioCell International Co.制)

[0131] <聚酰胺中空纤维膜的内径及外径>

[0132] 聚酰胺中空纤维膜的内径及外径,将聚酰胺中空纤维膜的横截面通过光学显微镜放大200倍观察并测定,计算出了作为 $n=3$ 的平均值。

[0133] <聚酰胺中空纤维膜的金属元素含量>

[0134] 将干燥后的聚酰胺中空纤维膜0.5g与硝酸5ml混合,以150℃10分钟、180℃15分钟的加热条件通过微波辅助湿式分解使其分解。以此作为样品,通过赛默飞世尔科技制iCAP6500Duo ICP发光分光分析装置测定了金属元素含量。

[0135] 实施例1

[0136] 将聚酰胺6的薄片(尤尼吉可(株)制A1030BRT、相对粘度3.53)260g、环丁砜(东京化成(株)制)197g、二甲基砜(东京化成(株)制)543g在180℃下搅拌1.5小时,使其溶解,制备了制膜原液。将制膜原液通过定量泵向喷丝头(双层管结构的中空纤维制造用双层管状喷嘴)送液,以5g/分钟挤压。喷丝头的孔径使用外径1.5mm、内径0.6mm。以2.0g/分钟的送液速度在内部液中流通甘油。挤压出的喷丝原液通过10mm的空气隙,投入至由5℃的50质量%丙二醇水溶液组成的凝固浴中并使其冷却固化,以20m/分钟的卷绕速度进行卷绕。得到的中空纤维浸渍于水中24小时并提取溶剂,然后通过50℃的热风干燥机使其干燥1小时,从而得到了聚酰胺中空纤维膜。

[0137] 得到的聚酰胺中空纤维膜的外径为550 μm 、内径为300 μm 。性能如表1所示那样,接触角为52°、外压透水量为450L/($\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h}$)、10nm的粒子的阻止率为93%。得到的中空纤维膜的断裂强度为12MPa、断裂伸长率为200%、弹性模量为80.0MPa。另外,图4表示得到的中空纤维膜的电子显微镜照片。观察到在截面存在细密且大小一致的孔且无微空隙,内表面、外表面同时观察到大量细密的孔。

[0138] 通过ICP发光分光分析测定该聚酰胺中空纤维膜中所含的金属元素的含量的结果如表2所示。其结果,大部分的金属元素未检出,含有较多的金属元素也为4ppm左右的低浓度。

[0139] 实施例2

[0140] 将凝固浴变为5℃的50质量%甘油以外,与实施例1相同地制作了聚酰胺中空纤维膜。得到的聚酰胺中空纤维膜如表1所示那样,接触角为52°、透水量为410L/($\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h}$)、10nm的粒子的阻止率为98%。

[0141] 实施例3

[0142] 将凝固浴变为甘油和乙二醇的同等重量混合物以外,与实施例1相同地制作了聚酰胺中空纤维膜。得到的聚酰胺中空纤维膜如表1所示那样,接触角为 52° 、外压透水量为 $200\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 、 10nm 的粒子的阻止率为 94% 。

[0143] 实施例4

[0144] 将制膜原液以 $10\text{g}/\text{分钟}$ 挤压,将内部液以 $4\text{g}/\text{分钟}$ 送液,以卷绕速度 $40\text{m}/\text{分钟}$ 进行卷绕以外,与实施例1相同地得到了聚酰胺中空纤维膜。得到的聚酰胺中空纤维膜的外径为 $540\mu\text{m}$ 、内径为 $290\mu\text{m}$ 。性能如表1所示那样,接触角为 52° 、外压透水量为 $560\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 、 10nm 的粒子的阻止率为 90% 。

[0145] 实施例5

[0146] 制膜原液的溶剂使用环丁砜 740g 以外,与实施例1相同地制作了聚酰胺中空纤维膜。得到的聚酰胺中空纤维膜如表1所示那样,接触角为 53° 、外压透水量为 $400\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 、 10nm 的粒子的阻止率为 61% 、 20nm 的粒子的阻止率为 98% 。

[0147] 实施例6

[0148] 制膜原液的溶剂使用 γ -丁内酯 740g 以外,与实施例1相同地制作了聚酰胺中空纤维膜。得到的聚酰胺中空纤维膜如表1所示那样,接触角为 53° 、外压透水量为 $350\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 、 10nm 的粒子的阻止率为 85% 、 20nm 的粒子的阻止率为 94% 。

[0149] 实施例7

[0150] 制膜原液的制备中,使用聚酰胺6的薄片 230g 、作为溶剂使用环丁砜 770g 以外,与实施例1相同地制作了聚酰胺中空纤维膜。得到的聚酰胺中空纤维膜如表1所示那样,接触角为 53° 、外压透水量为 $720\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 、 10nm 的粒子的阻止率为 81% 、 20nm 的粒子的阻止率为 97% 。

[0151] 实施例8

[0152] 除了在制膜原液的制备中,使用聚酰胺6的薄片 210g 、作为溶剂使用环丁砜 211g 、二甲基砜 579g 以外,与实施例1相同地制作了聚酰胺中空纤维膜。得到的聚酰胺中空纤维膜如表1所示那样,接触角为 50° 、外压透水量为 $940\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 、 20nm 的粒子的阻止率为 20% 、 50nm 的粒子的阻止率为 99% 。

[0153] 实施例9

[0154] 除了在制膜原液的制备中,使用聚酰胺6的薄片 300g 、作为溶剂使用环丁砜 187g 、二甲基砜 513g 以外,与实施例1相同地制作了聚酰胺中空纤维膜。得到的聚酰胺中空纤维膜如表1所示那样,接触角为 55° 、外压透水量为 $70\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 、 5nm 的粒子的阻止率为 93% 、 10nm 的粒子的阻止率为 99% 。

[0155] 实施例10

[0156] 除了在制膜原液的制备中,使用聚酰胺6的薄片 350g 、作为溶剂使用环丁砜 173g 、二甲基砜 477g ,制膜原液以 $4\text{g}/\text{分钟}$ 、内部液以 $2.5\text{g}/\text{分钟}$ 来流通进行制膜以外,与实施例1相同地制作了聚酰胺中空纤维膜。得到的聚酰胺中空纤维膜的外径为 $490\mu\text{m}$ 、内径为 $320\mu\text{m}$,表1所示那样,接触角为 55° 、外压透水量为 $53\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 、 5nm 的粒子的阻止率为 98% 、 10nm 的粒子的阻止率为 100% 。

[0157] 实施例11

[0158] 除了在制膜原液的制备中,使用聚酰胺6的薄片 280g 、作为溶剂使用环丁砜 192g 、

二甲基砒528g、制膜原液以4g/分钟、内部液变更为甘油：聚乙二醇300=75:25且以2.5g/分钟流通进行制膜以外，与实施例1相同地制作了聚酰胺中空纤维膜。得到的聚酰胺中空纤维膜的外径为500 μ m、内径为300 μ m，表1所示那样，接触角为54°、外压透水量为280L/(m²·atm·h)、5nm的粒子的阻止率为93%、10nm的粒子的阻止率为100%。

[0159] 实施例12

[0160] 除了制膜原液以8g/分钟、内部液以5g/分钟流通、卷绕速度以40m/分钟来进行制膜以外，与实施例11相同地制作了聚酰胺中空纤维膜。得到的聚酰胺中空纤维膜的外径为500 μ m、内径为310 μ m。性能如表1所示那样，接触角为52°、外压透水量为310L/(m²·atm·h)、5nm的粒子的阻止率为92%、10nm的粒子的阻止率为100%。

[0161] 实施例13

[0162] 除了将内部液变为聚乙二醇200以外，与实施例1相同地制作了中空纤维膜。得到的中空纤维膜如表1所示那样，接触角为51°、外压透水量为550L/(m²·atm·h)、10 μ m的粒子的阻止率为91%。

[0163] 实施例14

[0164] 除了将内部液变为环丁砒以外，与实施例1相同地制作了聚酰胺中空纤维膜。得到的聚酰胺中空纤维膜如表1所示那样，接触角为53°、外压透水量为330L/(m²·atm·h)、10nm的粒子的阻止率为94%。

[0165] 实施例15

[0166] 除了将凝固浴变为100质量%丙二醇以外，与实施例1相同地制作了聚酰胺中空纤维膜。得到的聚酰胺中空纤维膜如表1所示那样，接触角为52°、外压透水量为550L/(m²·atm·h)、10nm的粒子的阻止率为92%。

[0167] 实施例16

[0168] 除了在制膜原液的制备中，作为聚酰胺树脂使用聚酰胺610的薄片(东丽(株)制CM2001)以外，与实施例1相同地制作了聚酰胺中空纤维膜。得到的聚酰胺中空纤维膜如表1所示那样，接触角为68°、外压透水量为200L/(m²·atm·h)、10nm的粒子的阻止率为99%。

[0169] 实施例17

[0170] 除了在制膜原液的制备中，作为聚酰胺树脂使用聚酰胺MXD6的薄片(三菱瓦斯化学(株)制S6121)以外，与实施例1相同地制作了聚酰胺中空纤维膜。得到的聚酰胺中空纤维膜如表1所示那样，接触角为72°、外压透水量为320L/(m²·atm·h)、10nm的粒子的阻止率为95%。

[0171] 比较例1

[0172] 除了在制膜原液的制备中，作为聚酰胺树脂使用聚酰胺12的薄片(阿科玛公司制Rilsan AECNOTL、相对粘度2.25)以外，与实施例1相同地制作了聚酰胺中空纤维膜。得到的聚酰胺中空纤维膜如表1所示那样接触角高达95°、外压透水量低至30L/(m²·atm·h)。10nm的粒子的阻止率为100%。

[0173] 比较例2

[0174] 除了在制膜原液的制备中，使用190g聚酰胺6、216g环丁砒、594g二甲基砒进行以外，与实施例1相同地制作了聚酰胺中空纤维膜。得到的聚酰胺中空纤维膜如表1所示那样，接触角为51°、外压透水量高达1170L/(m²·atm·h)、50nm的粒子的阻止率为76%。

[0175] 比较例3

[0176] 除了在制膜原液的制备中,使用410g聚酰胺6、157g环丁砜、433g二甲基砜进行以外,与实施例1相同地制作了聚酰胺中空纤维膜。得到的聚酰胺中空纤维膜如表1所示那样,接触角为 55° 。需要说明的是,试着测定了外压透水量,即使施加至0.3MPa的压力也不通水。

[0177] 比较例4

[0178] 除了将凝固浴变为 5°C 的水以外,与实施例1相同地制作了聚酰胺中空纤维膜。得到的聚酰胺中空纤维膜如表1所示那样,接触角为 55° 、外压透水量低至 $20\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 。10nm的粒子的阻止率为99%。

[0179] 比较例5-17

[0180] 除了将制膜原液的溶剂变更为1-丙醇(比较例5)、异丙醇(比较例6)、正丁醇(比较例7)、四氢呋喃(比较例8)、三氯甲烷(比较例9)、丙酮(比较例10)、甲基乙基酮(比较例11)、甲基异丁基酮(比较例12)、己烷(比较例13)、甲苯(比较例14)、环己烷(比较例15)、吡啶(比较例16)、或乙酸乙酯(比较例17)以外,与实施例1相同地尝试制作了聚酰胺中空纤维膜,在任一的溶剂中,使聚酰胺树脂溶解时其沸点低,即使以比沸点低 5°C 的温度搅拌,任一情况都不能均匀地溶解,没能制成聚酰胺中空纤维膜。

[0181] <聚酰胺中空纤维膜的物性值的汇总>

[0182] 实施例1~17及比较例1~4的聚酰胺中空纤维膜的制造条件及各物性值汇总表示于表1。从这些结果可知,作为制膜原液、内部液及凝固浴通过采用特定组成,能够得到相对于水的接触角为 80° 以下、外压透水量为 $50\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{h})$ 以上、且50nm的粒子的阻止率为90%以上的高性能的聚酰胺中空纤维膜(参照实施例1-17)。

[0183] [表1]

[0184]

	聚酰胺		有机溶剂		内腔径	处理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	溶剂	处理时间 ($^{\circ}\text{C}$)	处理速度 ($\text{L}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$)	膜厚度 (μm)			
	种类	使用量	种类	使用量						5 μm	10 μm	20 μm	30 μm
实施例 1	PA6	293g	二甲苯/苯 197g	543g	管状	20	50% 丙二醇	52	450	52	93	100	100
实施例 2	PA6	293g	二甲苯/苯 197g	543g	管状	20	50% 丙二醇	52	410	75	90	100	100
实施例 3	PA6	293g	二甲苯/苯 197g	543g	管状	20	甘油 + 乙二醇 =1:1	52	200	50	84	100	100
实施例 4	PA6	293g	二甲苯/苯 197g	543g	管状	30	50% 丙二醇	52	500	50	90	100	100
实施例 5	PA6	293g	苯/苯	740g	管状	20	50% 丙二醇	53	400	25	61	99	100
实施例 6	PA6	293g	γ -丁内酯	740g	管状	20	50% 丙二醇	53	350	52	80	94	99
实施例 7	PA6	293g	苯/苯	770g	管状	20	50% 丙二醇	53	120	50	61	97	100
实施例 8	PA6	219g	二甲苯/苯 197g	513g	管状	30	50% 丙二醇	50	940	5	12	20	99
实施例 9	PA6	293g	二甲苯/苯 197g	513g	管状	30	50% 丙二醇	55	70	90	90	100	100
实施例 10	PA6	293g	二甲苯/苯 197g	513g	管状	20	50% 丙二醇	55	53	90	100	100	100
实施例 11	PA6	293g	二甲苯/苯 197g	578g	管状: PEG300 $\approx 75:25$	20	50% 丙二醇	54	280	52	100	100	100
实施例 12	PA6	293g	二甲苯/苯 197g	578g	管状: PEG300 $\approx 75:25$	30	50% 丙二醇	52	310	20	100	100	100
实施例 13	PA6	293g	二甲苯/苯 197g	543g	PEG200	20	50% 丙二醇	51	500	52	91	99	100
实施例 14	PA6	293g	二甲苯/苯 197g	543g	苯/苯	20	50% 丙二醇	51	330	70	94	100	100
实施例 15	PA6	293g	二甲苯/苯 197g	543g	管状	20	160% 丙二醇	52	500	71	92	100	100
实施例 16	PA610	293g	二甲苯/苯 197g	543g	管状	20	50% 丙二醇	58	200	60	90	100	100
实施例 17	PA10	293g	二甲苯/苯 197g	543g	管状	20	50% 丙二醇	72	320	70	90	100	100
实施例 1	PA12	293g	二甲苯/苯 197g	543g	管状	20	50% 丙二醇	95	30	91	100	100	100
比较例 2	PA6	430g	二甲苯/苯 215g	594g	管状	20	50% 丙二醇	51	1100	2	5	35	36
比较例 3	PA6	443g	二甲苯/苯 157g	600g	管状	20	50% 丙二醇	50	0	—	—	—	—
比较例 4	PA6	293g	二甲苯/苯 197g	543g	管状	30	水	50	20	90	90	100	100

[0185] PA6表示聚酰胺6 ($-\text{CH}_2-:-\text{NHCO}-=5:1$) .[0186] PA610表示聚酰胺610 ($-\text{CH}_2-:-\text{NHCO}-=7:1$) .[0187] MXD6表示聚酰胺MXD6 ($-\text{CH}_2-:-\text{CH}-,-\text{C}=: -\text{NHCO}-=6:1$) .[0188] PA12表示聚酰胺12 ($-\text{CH}_2-:-\text{NHCO}-=11:1$) .

[0189] [表2]

[0190] 根据ICP的元素分析结果

[0191]

元素	浓度 (ppm)	元素	浓度 (ppm)	元素	浓度 (ppm)	元素	浓度 (ppm)	元素	浓度 (ppm)
Ag	0.0	Al	0.0	As	0.0	Au	0.0	B	0.0
Ba	0.0	Be	0.0	Bi	0.0	Ca	2.6	Cd	0.0
Ce	0.0	Co	0.0	Cr	1.0	Co	0.2	Dy	0.0
Er	0.0	Eu	0.0	Fe	4.4	Ga	0.0	Gd	0.0
Ge	0.0	Hf	0.0	Hg	0.0	Ho	0.0	In	0.0
Ir	0.0	K	0.2	La	0.0	Li	0.0	Lu	0.0
Mg	0.6	Mu	0.0	Mo	0.0	Na	3.6	Nb	0.0
Nd	0.0	Ni	0.0	P	0.0	Pb	0.0	Pd	0.0
Pr	0.0	Pt	0.0	Re	0.0	Rh	0.0	Ru	0.0
Sb	0.0	Sc	0.0	Se	0.0	Si	1.4	Sm	0.0
Sn	0.0	Sr	0.0	Ta	0.0	Tb	0.0	Te	0.0
Ti	0.1	Tl	0.0	Tm	0.0	V	0.0	W	0.0

Y	0.0	Yb	0.0	Zn	0.3	Zr	0.0		
---	-----	----	-----	----	-----	----	-----	--	--

[0192] 实施例18:错流型组件的制作

[0193] 将实施例1中得到的中空纤维膜切割成250mm长,将50根进行捆扎,两端用热封机进行了熔融密封。组件盒制作了距两端各35mm的部分具备出入水口的氯乙烯制的外径20mm、内径17mm、长度140mm的圆筒状管。其此,在与组件盒相同外内径且25mm长的PTFE制罐中,将三悠树脂(株)制的双液型聚氨酯灌封剂刮平放满,将上述组件盒的一端安装于上部,将膜束从上至接触到聚四氟乙烯(PTFE)制罐的底部进行挤压。在该状态下静置10小时,封装一端。固化后,一边拉伸PTFE制罐一边拔出,将从组件盒出来的聚氨酯树脂以每个膜束进行剪切,使中空部露出。通过将另一端的膜束的端部也同样地封装并剪切,从而制成在两端露出中空部的状态。在两端覆盖具备出入水口的盖子并粘接,可制作错流型组件(参照图5的A)。该错流型组件的有效膜长为115mm×50根。

[0194] 实施例19:死端型组件的制作

[0195] 将实施例1中得到的中空纤维膜切割成200mm长,将50根进行捆扎,弯曲成U字状,使用热封机熔融密封端部。组件盒制作了氯乙烯制的外径20mm、内径17mm、长度60mm的圆筒状管。其此,在与组件盒相同外内径且25mm长的PTFE制罐中,将三悠树脂(株)制的双液型聚氨酯灌封剂刮平放满,将上述滤器盒的一端安装于上部,将U字型膜束的密封部分从上至接触到PTFE制罐的底部进行挤压。在该状态下静置10小时,封装。固化后,一边拉伸PTFE制罐一边拔出,将从组件盒出来的聚氨酯树脂以每个膜束进行剪切,使中空部露出。在组件盒的两端覆盖具备出入水口的盖子并粘接,制作了死端型组件(参照图5的B)。该死端型组件的有效膜长为80mm×50根。

[0196] 符号的说明

[0197] 1:搅拌电动机

[0198] 2:加压气体流入口

[0199] 3:容器

[0200] 4:定量泵

[0201] 5:内部液导入口

[0202] 6:中空纤维制造用双层管状喷嘴(喷丝头)

[0203] 7:凝固浴

[0204] 8:聚酰亚胺中空纤维膜

[0205] 9:缠绕机

[0206] 10:线轴缠绕机

[0207] 11:清洗用淋浴

[0208] 12:内侧的喷嘴(用于内部液的喷出的喷嘴部分)

[0209] 13:外侧的环状喷嘴(用于制膜原液喷出的喷嘴部分)

[0210] 14:送液泵

[0211] 15:入口压力计

[0212] 16:中空纤维膜

[0213] 17:出口压力计

[0214] 18:出口阀

- [0215] 19: 托盘
- [0216] 20: 盖子
- [0217] 21: 排出口部

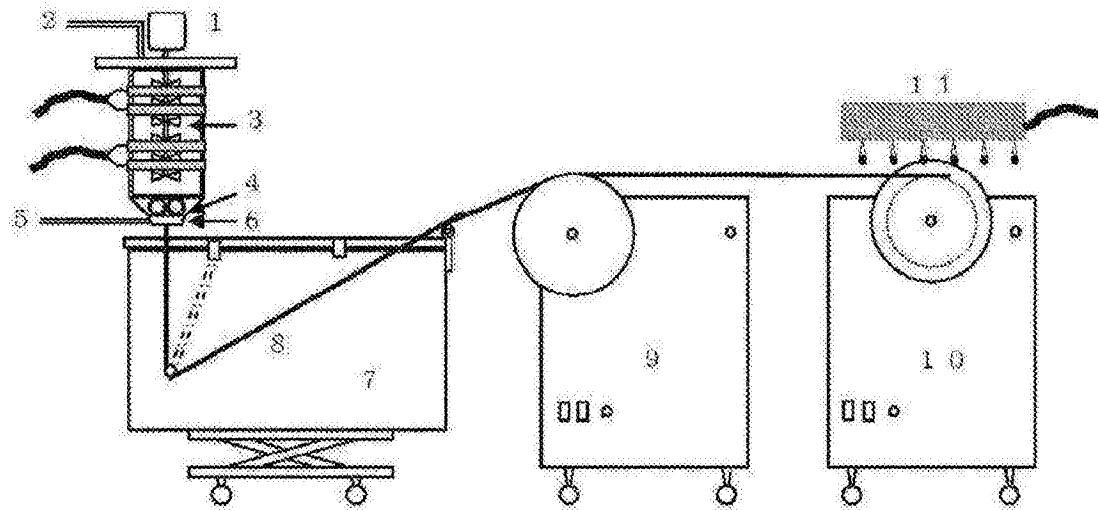


图1

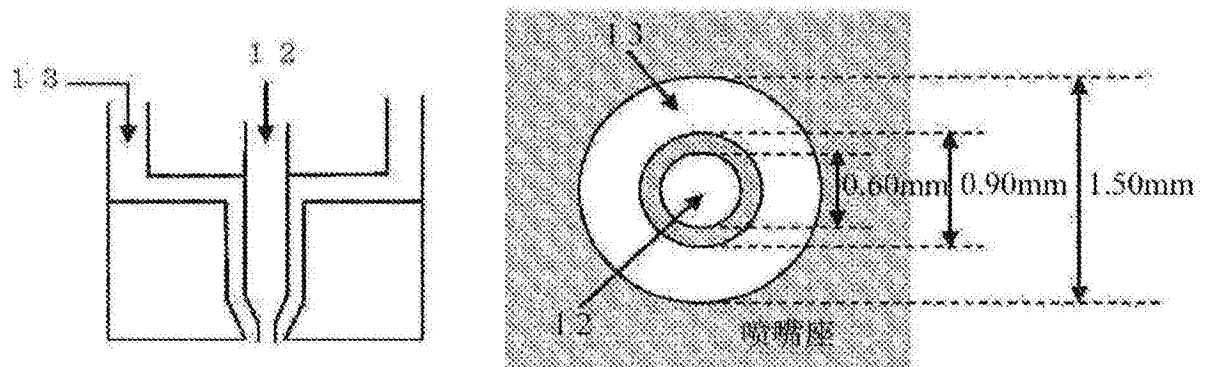


图2

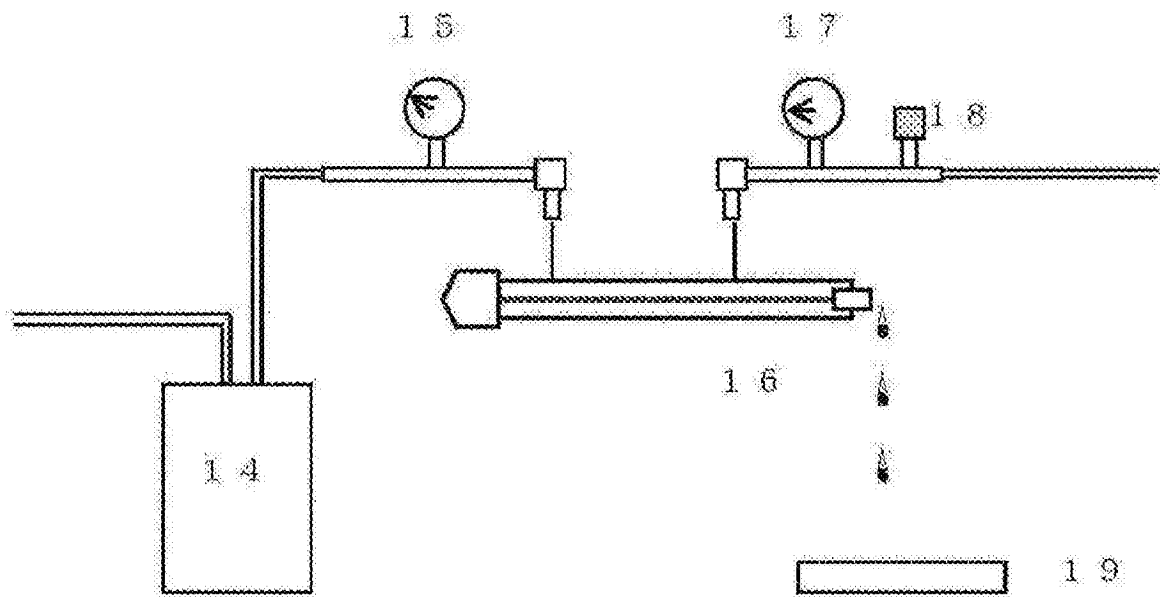


图3

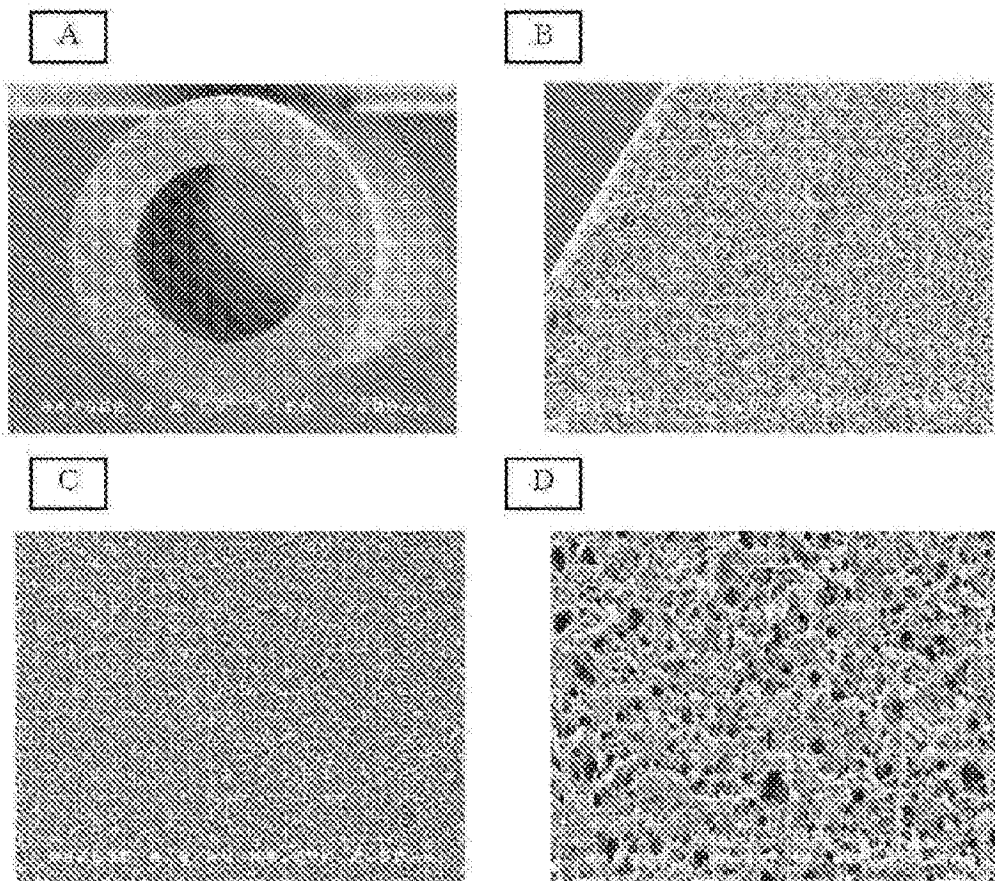


图4

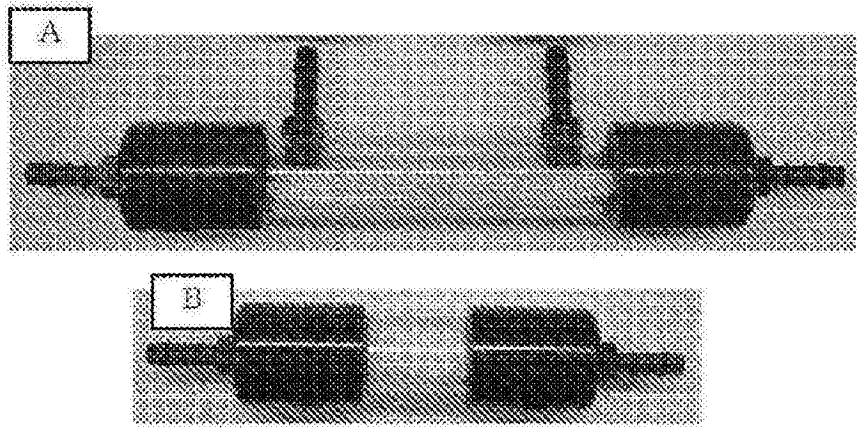


图5