(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7369577号
(P7369577)

(45)発行日　令和5年10月26日(2023.10.26)

(24)登録日　令和5年10月18日(2023.10.18)

(51)国際特許分類

Ｂ０１Ｄ　71/68　(2006.01)	Ｂ０１Ｄ	71/68	
Ｂ０１Ｄ　69/08　(2006.01)	Ｂ０１Ｄ	69/08	
Ｄ０１Ｄ　5/24　(2006.01)	Ｄ０１Ｄ	5/24	Ｚ

請求項の数　1　（全6頁）

(21)出願番号　特願2019-177320(P2019-177320)
(22)出願日　令和1年9月27日(2019.9.27)
(65)公開番号　特開2020-54994(P2020-54994A)
(43)公開日　令和2年4月9日(2020.4.9)
審査請求日　令和4年6月22日(2022.6.22)
(31)優先権主張番号　特願2018-188159(P2018-188159)
(32)優先日　平成30年10月3日(2018.10.3)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000004385
ＮＯＫ株式会社
東京都港区芝大門１丁目１２番１５号
(74)代理人　100114351
弁理士　吉田 和子
(72)発明者　齋藤 遼太
静岡県菊川市赤土２０００　ＮＯＫ株式会社内
(72)発明者　今田 真央
静岡県菊川市赤土２０００　ＮＯＫ株式会社内
審査官　片山 真紀

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ポリスルホン多孔質中空糸膜の製造法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ポリスルホン12～25重量％、ポリビニルピロリドン5～20重量％およびエチレングリコール1～5重量％を含有するN,N-ジメチルホルムアミド溶液よりなる紡糸原液を、イソプロピルアルコール25～30重量％およびN,N-ジメチルホルムアミド75～70重量％の混合液を芯液として、2重環状ノズルを用いて非溶媒誘起相分離法による乾湿式紡糸を行うことを特徴とするポリスルホン多孔質中空糸膜の製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、ポリスルホン多孔質中空糸膜の製造法に関する。さらに詳しくは、浄水膜などとして好適に使用されるポリスルホン多孔質中空糸膜の製造法に関する。

【背景技術】

【０００２】

精密ろ過膜、限外ろ過膜など多孔質膜を用いたろ過操作は、医薬分野、浄水分野あるいは食品産業における除菌や半導体産業における超純水製造など多くの分野で実用化されている。近年では、浄水分野における除菌に対して、ポリスルホン類を材料とした膜の実用化が非常に盛んである。

【０００３】

ポリスルホン類としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホ

ンなどが挙げられ、家庭用浄水用途としてはポリスルホンが用いられることが多い(特許文献１参照)。

【０００４】

昨今、残留塩素などの除去を目的として、浄水膜と活性炭を組み合わせた浄水器が使われることが多くなっているが、これらの組み合わせによるサイズ増大の一方、デザイン性といった面からサイズ低減の要望が年々高まってきているといった実情がある。したがって、浄水膜の高透水量化の要求も高まっており、これへの対策としてポリスルホンを膜原料とする紡糸に際し、ポリスルホン可溶の水溶性有機溶媒、例えばN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を用いての紡糸が行われている(特許文献２)。

【０００５】

この際、芯液にポリスルホン可溶性の水溶性有機溶媒を用いることで中空糸膜の内壁が疎な構造となるので高透水量の中空糸膜が得られるものの、100重量%N,N-ジメチルホルムアミドを芯液として用いて製膜された中空糸膜に通水すると、ろ過水、特に流し始めの初流ろ過水に膜構成成分からなる異物がろ過水へ混入する場合がある。異物としては、微細な粒状のポリスルホン樹脂の発生がみられる。

【０００６】

これらの異物が生成されるメカニズムとしては、膜が相分離によって形成される際、内壁が溶媒交換されるまで一定の時間がかかるため、芯液がポリスルホン可溶性溶媒である100重量%N,N-ジメチルホルムアミドでは、芯液中へドープ液の一部が拡散してしまい、その後凝固液中において拡散したドープ液が中空糸膜内部で析出するためであると考えられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【文献】特公平３－４７１２７号公報
特開平２－２６８８２１号公報
特開平５－１６８８８１号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明の目的は、非溶媒誘起相分離法を用いた乾湿式紡糸により製造されたポリスルホン多孔質中空糸膜に通水した際、ろ過水への中空糸膜構成成分の異物混入がみられず、かつ中空糸膜内膜の二層構造、例えば膜厚が50～70μmの中空糸膜にあっては、膜の内表面から膜厚方向に約3～8μmの辺りに形成される疎な構造部分および膜外表面から膜厚方向に約45～60μmの辺りに形成される密な構造部分の間で剥離が生じることがないものを製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

かかる本発明の目的は、ポリスルホン12～25重量%、ポリビニルピロリドン5～20重量%およびエチレングリコール1～5重量%を含有するN,N-ジメチルホルムアミド溶液よりなる紡糸原液を、イソプロピルアルコール25～30重量%およびN,N-ジメチルホルムアミド75～70重量%の混合液を芯液として、２重環状ノズルを用いて非溶媒誘起相分離法による乾湿式紡糸を行い、ポリスルホン多孔質中空糸膜を製造することによって達成される。

【発明の効果】

【００１０】

従来の製造方法により得られた中空糸膜では、微細な粒状のポリスルホン樹脂の発生を避けることが難しかったが、本発明のポリスルホン多孔質中空糸膜の製造方法により得られた中空糸膜では、通水した際のろ過水への中空糸膜構成成分の異物混入がみられないといったすぐれた効果を奏する。一方で、中空糸膜内膜に形成される二層構造、例えば膜厚が50～70μmの中空糸膜にあっては、膜の内表面から膜厚方向に約3～8μmの辺りに形

成される疎な構造部分および膜外表面から膜厚方向に約45～60μmの辺りに形成される密な構造部分の間で剥離が生じることもない。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１】実施例で得られたポリスルホン多孔質中空糸膜の(a) SEM 1000倍 断面、(b) SEM 3000倍 内表面を示す図である。

【図２】比較例１で得られたポリスルホン多孔質中空糸膜の(a) SEM 1000倍 断面、(b) SEM 3000倍 内表面を示す図である。

【図３】比較例２で得られたポリスルホン多孔質中空糸膜の(a) SEM 1000倍 断面、(b) SEM 3000倍 内表面を示す図である。

【図４】比較例３で得られたポリスルホン多孔質中空糸膜の(a) SEM 1000倍 断面、(b) SEM 3000倍 内表面を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

ポリスルホンは、市販品、例えばソルベイスペシャルティポリマーズ製品等をそのまま使用することができる。

【００１３】

ポリスルホンを製膜成分とする紡糸原液には、さらにポリビニルピロリドンおよびエチレングリコールを含有する水溶性有機溶媒が配合される。かかるエチレングリコール以外の水溶性有機溶媒(以下、単に「水溶性有機溶媒」とする)として、紡糸安定性の点からN,N-ジメチルホルムアミドが用いられる。

【００１４】

紡糸原液は、ポリスルホン約12～25重量％、ポリビニルピロリドン約5～20重量％およびエチレングリコールが約1～5重量％で、残余が水溶性有機溶媒で占められる配合割合のものが用いられる。ポリスルホンの配合割合がこれより低いと、紡糸時に中空糸膜の強度が低下し、中空糸膜の形成が難しくなることから紡糸を行うことができず、一方、ポリスルホンの配合割合がこれより高いと、中空糸膜に孔が空きにくくなるため、透過性能が低下するようになる。また、ポリビニルピロリドンあるいはエチレングリコールの配合割合がこれより低い場合には、膜の親水性の低下および中空糸膜の孔径が小さくなり、透過性能の低下を招いてしまうようになり、一方これらいずれかの配合割合が高い場合には、製膜原液が不安定になり、白濁化を招き、紡糸を行うことが困難となる。

【００１５】

かかる紡糸原液を用いてのポリスルホン多孔質中空糸膜の製膜は、２重環状ノズルを用い、イソプロピルアルコール25～30重量％およびN,N-ジメチルホルムアミド75～70重量％の混合液を芯液として、非溶媒誘起相分離法による乾湿式紡糸によって行われる。イソプロピルアルコールの割合がこれより低い場合には、製膜した中空糸膜を用いてろ過したろ過水に膜成分からなる異物が混入するようになり、一方イソプロピルアルコールの割合がこれより高い場合には、製膜した中空糸膜内壁に形成される密な構造部分と中空糸膜外表面側に形成される疎な構造部分との間で分離が起きて、内壁剥がれが生じるようになる。

【００１６】

なお、特許文献３の実施例には、イソプロピルアルコール95重量％およびN,N-ジメチルホルムアミド5重量％の混合液を芯液として用いて製造された多孔質ポリスルホン中空糸膜が開示されているが、かかる混合液を芯液として用いた場合には、内壁剥がれが生じる可能性があり、本発明の実施態様からは明確に除外される。

【実施例】

【００１７】

次に、実施例について本発明を説明する。

【００１８】

実施例

ポリスルホン(Sovay社製品P1700) 16重量％、ポリビニルピロリドン(ISP社製品PVP

K-30)11重量%、エチレングリコール 2重量%およびN,N-ジメチルホルムアミド 71重量%よりなる紡糸原液を室温にて調製した。

【００１９】

得られた紡糸原液を、イソプロピルアルコール 25重量%およびN,N-ジメチルホルムアミド 75重量%からなる芯液を用いて、乾湿式紡糸法により２重環状ノズルから水凝固浴中に吐出した。その後、洗浄槽を通した後ボビンに巻き取り、121℃、60分間のオートクレーブによる洗浄処理を行い、その後25℃で15時間乾燥させてポリスルホン多孔質中空糸膜を得た。

【００２０】

得られた多孔質中空糸膜に圧力40kPaで通水し、通水後5秒間以内に採取したろ過水中の異物の有無を目視にて確認したところ異物はみられず、さらにHACH製濁度計(2100AN)を用いてホルマジン濁度を測定したところ、ろ過水濁度／NTUは0.20であった。

【００２１】

また、中空糸膜内壁の剥がれの有無をSEM画像により確認したところ、内壁の剥がれは確認されなかった。中空糸膜断面および中空糸膜内表面をSEMで観察した画像は、図１(a)～(b)に示される。

【００２２】

比較例１

実施例において、芯液としてN,N-ジメチルホルムアミド 100重量%のものが用いられたところ、内壁の剥がれはみられなかったものの、ろ過水中に異物の混入が確認され、ろ過水濁度／NTUは1.91であった。中空糸膜断面および中空糸膜内表面をSEMで観察した画像は、図２(a)～(b)に示される。

【００２３】

比較例２

実施例において、芯液としてイソプロピルアルコール 5重量%、N,N-ジメチルホルムアミド 95重量%からなるものが用いられたところ、内壁の剥がれはみられなかったものの、ろ過水中に異物の混入が確認され、ろ過水濁度／NTUは3.71であった。中空糸膜断面および中空糸膜内表面をSEMで観察した画像は、図３(a)～(b)に示される。

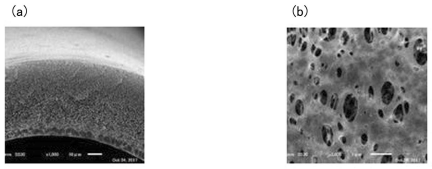
【００２４】

比較例３

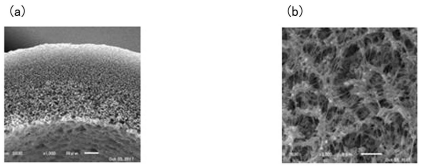
実施例において、芯液としてイソプロピルアルコール 50重量%、N,N-ジメチルホルムアミド 50重量%からなるものが用いられたところ、ろ過水中に異物の混入は確認されず、ろ過水濁度／NTUは0.27であったが、内壁の剥がれが確認された。中空糸膜断面および中空糸膜内表面をSEMで観察した画像は、図４(a)～(b)に示される。

【図面】

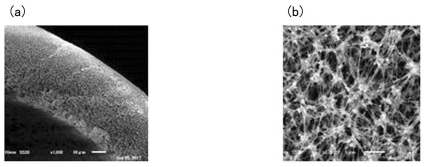
【図１】



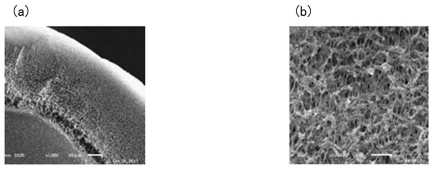
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(56)参考文献　　特開２００２－１１９８３３（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ０１Ｄ５３／２２、６１／００－７１／８２
Ｃ０２Ｆ１／４４
Ｄ０１Ｄ１／００－１３／０２
Ｄ０１Ｆ１／００－９／０４