

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2017-104840
(P2017-104840A)

(43) 公開日 平成29年6月15日 (2017.6.15)

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

B O 1 D

69/10

(2006.01)

D 2 1 H

13/24

(2006.01)

B O 1 D

69/10

D 2 1 H

13/24

4 D 0 0 6

4 L 0 5 5

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2016-37259 (P2016-37259)	(71) 出願人	000005980
(22) 出願日	平成28年2月29日 (2016. 2. 29)		三菱製紙株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2015-43248 (P2015-43248)	(72) 発明者	吉田 光男
(32) 優先日	平成27年3月5日 (2015. 3. 5)		東京都墨田区両国二丁目10番14号
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都墨田区両国2丁目10番14号三菱製紙株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2015-240300 (P2015-240300)	(72) 発明者	浅沼 鉄兵
(32) 優先日	平成27年12月9日 (2015. 12. 9)		東京都墨田区両国2丁目10番14号三菱製紙株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	鍛冶 裕夫
			東京都墨田区両国2丁目10番14号三菱製紙株式会社内

最終頁に続く

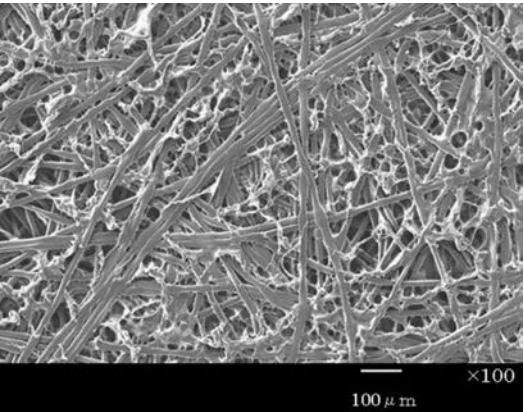
(54) 【発明の名称】 半透膜支持体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、半透膜と半透膜支持体の接着性に優れ、半透膜溶液が裏抜けしない半透膜支持体を提供することにある。

【解決手段】主体合成繊維とバインダー合成繊維とを少なくとも含有してなる不織布からなる半透膜支持体において、半透膜支持体の少なくとも一方の表面にバインダー合成繊維の溶融髭が存在することを特徴とする半透膜支持体。

【選択図】 図 2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

主体合成繊維とバインダー合成繊維とを少なくとも含有してなる不織布からなる半透膜支持体において、半透膜支持体の少なくとも一方の表面にバインダー合成繊維の溶融髭が存在することを特徴とする半透膜支持体。

【請求項 2】

半透膜支持体表面の電子顕微鏡写真で観察される溶融髭が、 1.0 mm^2 あたり 2 本以上である請求項 1 記載の半透膜支持体。

【請求項 3】

バインダー合成繊維の溶融髭の形状が、分岐している形状である請求項 1 又は 2 記載の半透膜支持体。

10

【請求項 4】

バインダー合成繊維の溶融髭の形状が、溶融髭の先端径が主体合成繊維の直径よりも細い形状である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の半透膜支持体。

【請求項 5】

バインダー合成繊維の溶融髭の形状が、主体合成繊維同士間の空隙、主体合成繊維とバインダー合成繊維間の空隙及びバインダー合成繊維同士間の空隙から選ばれる少なくとも一種の空隙を溶融髭が横断している形状である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の半透膜支持体。

【請求項 6】

半透膜支持体の半透膜が塗布される面である塗布面にバインダー合成繊維の溶融髭が存在し、該塗布面の溶融髭が寝た状態にある請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の半透膜支持体。

20

【請求項 7】

バインダー合成繊維の溶融髭が、半透膜支持体の両表面に存在する請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の半透膜支持体。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の半透膜支持体を製造する方法であって、主体合成繊維とバインダー合成繊維を少なくとも含有するスラリーを湿式抄造法により抄き上げて湿紙を作製する工程、及び前工程で得られた湿紙を熱ロールにより熱圧加工する工程を含み、前記熱圧加工を、熱圧加工直後の半透膜支持体の表面温度を確認しながら行うことを特徴とする半透膜支持体の製造方法。

30

【請求項 9】

熱圧加工後のニップ直後から 10 cm 未満の位置で測定した半透膜支持体の表面温度がバインダー合成繊維の融点に対して $-65 \sim -20$ の範囲内となるように、熱圧加工における熱ロールの表面温度を設定する請求項 8 に記載の半透膜支持体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、半透膜支持体及びその製造方法に関する。

40

【背景技術】**【0002】**

海水の淡水化、浄水、食品の濃縮、廃水処理等の分野、血液濾過に代表される医療用の分野、半導体洗浄用の超純水製造等の分野で、半透膜が広く用いられている。半透膜は、セルロース系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル系樹脂等の合成樹脂で構成されている。しかしながら、半透膜単体では機械的強度に劣るため、不織布や織布等の繊維基材からなる半透膜支持体の片面に半透膜が設けられた複合体の形態である分離膜が使用されている。本明細書において、半透膜支持体の半透膜が設けられる片面を「塗布面」と呼び、反対側の面を「非塗布面」と呼ぶ。

【0003】

50

主に、半透膜支持体としては、合成繊維を含有する不織布が用いられる。半透膜支持体に要求される性能としては、半透膜と半透膜支持体との接着性が良好であること、半透膜を設けるために、半透膜溶液が半透膜支持体に塗布された際に、半透膜溶液が非塗布面に裏抜けしないこと等が挙げられる。

【0004】

半透膜溶液が裏抜けしないように、半透膜支持体の均一性を高めることを目的として、合成繊維を水に分散した繊維スラリーを湿式抄紙して不織布とする工程において、抄紙時における該繊維スラリーの繊維分濃度を0.01~0.1質量%とし、かつ、該繊維スラリーに、高分子粘剤として、分子量500万以上の水溶性高分子を、繊維分質量を基準として3~15質量%含有させて抄紙する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかし、高分子粘剤が過剰に添加されているため、均一性は高まるが、抄紙ワイヤー上での繊維スラリー粘度が高まって、ワイヤーからの脱水性が低下して、生産速度が上げられないという問題が起こる可能性があった。また、抄紙後の半透膜支持体を形成する繊維表面に高分子粘剤が残留するという問題もあった。

10

【0005】

また、太い繊維を使用した表面粗度の大きな表面層（太い繊維層）と、細い繊維を使用した緻密な構造の裏面層（細い繊維層）との二重構造を基本とした多層構造の不織布よりなる半透膜支持体が提案されている（例えば、特許文献2参照）。具体的には、太い繊維層を塗布面とし、細い繊維層を非塗布面とした半透膜支持体、細い繊維層を太い繊維層で挟み込み、塗布面と非塗布面の両方を太い繊維層とした半透膜支持体が記載されている。しかしながら、塗布面において、太い繊維を使用しているため、半透膜と半透膜支持体との接着性は向上するものの、平滑性が低いという問題があった。また、太い繊維を使用しているため、半透膜溶液が半透膜支持体の内部にまで入り込んでしまい、所望の半透膜の厚みを得るためには、大量の半透膜溶液が必要となるという問題があった。

20

【0006】

また、半透膜溶液が塗布された際に、半透膜支持体が幅方向に湾曲することによって、不均一な半透膜が製造されるという課題を解決するために、抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2:1~1:1にあり、繊維の配向がばらけた状態である半透膜支持体が提案されている（例えば、特許文献3参照）。さらに、特許文献3では、半透膜と半透膜支持体の接着性を良くすること及び裏抜け防止を目的として、半透膜支持体の通気度やポアサイズを調整する方法が提案されている。しかしながら、このJIS L1096に準拠した通気度は、半透膜支持体の片面から半透膜支持体内部を通過して別の片面へ透過する空気量を基に算出されており、塗布面の表面に塗布された半透膜溶液の非塗布面への裏抜けを正確に反映しているものではない。そのため、特許文献3で示された範囲の通気度を有する半透膜支持体に半透膜溶液を塗布した場合、半透膜溶液が裏抜けしてしまう場合があった。

30

【0007】

また、特許文献4では、半透膜支持体である湿式不織布シート上に局所スポット的に存在する欠点部分に半透膜溶液が塗布された場合、半透膜溶液の浸透性が部分的に変わって浸透しにくくなることによって、この部分の半透膜の厚みが極端に薄くなる場合や、半透膜表面がしわ状になる場合があるという課題を解決するために、湿式不織布を構成する合成繊維が疎な状態でシート密度が低くなっている箇所である低密度欠点を発生しにくくすることを目的として、湿式不織布の熱圧加工処理の回数、温度、ロールの種類を最適化する方法が提案されている。そして、特許文献4では、低密度欠点無く、均一で、半透膜と半透膜支持体の接着性が良く、半透膜溶液が湿式不織布に浸透しすぎて半透膜が不均一になることを防ぐことができる半透膜支持体として、シート密度及び圧力損失を調整した半透膜支持体が提案されている。しかし、特許文献4で示された範囲のシート密度や圧力損失を有する半透膜支持体であっても、裏抜けが発生する場合があった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 8 - 2 3 8 1 4 7 号公報

【特許文献 2】特公平 4 - 2 1 5 2 6 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 9 5 9 3 7 号公報

【特許文献 4】国際公開第 2 0 1 2 / 0 9 0 8 7 4 号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

本発明の課題は、半透膜と半透膜支持体の接着性に優れ、半透膜溶液が裏抜けしない半透膜支持体及びその製造方法を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

上記課題は、下記手段によって解決された。

【 0 0 1 1 】

(1) 主体合成繊維とバインダー合成繊維とを少なくとも含有してなる不織布からなる半透膜支持体において、半透膜支持体の少なくとも一方の表面にバインダー合成繊維の溶融髭が存在することを特徴とする半透膜支持体。

(2) 半透膜支持体表面の電子顕微鏡写真で観察される溶融髭が、 1.0 mm^2 あたり 2 本以上である上記 (1) 記載の半透膜支持体。

(3) バインダー合成繊維の溶融髭の形状が、分岐している形状である上記 (1) 又は (2) 記載の半透膜支持体。

20

(4) バインダー合成繊維の溶融髭の形状が、溶融髭の先端径が主体合成繊維の直径よりも細い形状である上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の半透膜支持体。

(5) バインダー合成繊維の溶融髭の形状が、主体合成繊維同士の空隙、主体合成繊維とバインダー合成繊維間の空隙及びバインダー合成繊維同士の空隙から選ばれる少なくとも一種の空隙を溶融髭が横断している形状である上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の半透膜支持体。

(6) 半透膜支持体の半透膜が塗布される面である塗布面にバインダー合成繊維の溶融髭が存在し、該塗布面の溶融髭が寝た状態にある上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の半透膜支持体。

30

(7) バインダー合成繊維の溶融髭が、半透膜支持体の両表面に存在する上記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の半透膜支持体。

(8) (1) ~ (7) のいずれかに記載の半透膜支持体を製造する方法であって、主体合成繊維とバインダー合成繊維を少なくとも含有するスラリーを湿式抄造法により抄き上げて湿紙を作製する工程、及び前工程で得られた湿紙を熱ロールにより熱圧加工する工程を含み、前記熱圧加工を、熱圧加工直後の半透膜支持体の表面温度を確認しながら行うことを特徴とする半透膜支持体の製造方法。

(9) 熱圧加工後のニップ直後から 10 cm 未満の位置で測定した半透膜支持体の表面温度がバインダー合成繊維の融点に対して $-65 \sim -20$ の範囲内となるように、熱圧加工における熱ロールの表面温度を設定する (8) に記載の半透膜支持体の製造方法。

40

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明の半透膜支持体は、少なくとも一方の表面にバインダー合成繊維の溶融髭が存在する。半透膜支持体の塗布面に存在するバインダー合成繊維の溶融髭と半透膜とのアンカー効果によって、半透膜が半透膜支持体から剥離しにくくなり、半透膜と半透膜支持体との接着性が良好になるという効果を達成できる。また、溶融髭が存在することによって、半透膜溶液の裏抜けを防止する効果を達成できる。

本発明の半透膜支持体の製造方法によれば、上述の効果を達成できる本発明の半透膜支持体を効率的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 1 3 】

【図 1】 バインダー合成繊維の溶融髭を発生させる前の半透膜支持体表面の電子顕微鏡写真である。

【図 2】 バインダー合成繊維の溶融髭が存在している半透膜支持体表面の電子顕微鏡写真である。

【図 3】 バインダー合成繊維の溶融髭の形状の一例を示す半透膜支持体表面の電子顕微鏡写真である。

【図 4】 バインダー合成繊維の溶融髭の形状の一例を示す半透膜支持体表面の電子顕微鏡写真である。

【図 5】 バインダー合成繊維の溶融髭の形状の一例を示す半透膜支持体表面の電子顕微鏡写真である。

【図 6】 バインダー合成繊維の溶融髭の形状の一例を示す半透膜支持体表面の電子顕微鏡写真である。

【図 7】 バインダー合成繊維の溶融髭が寝た状態で存在している半透膜支持体断面の電子顕微鏡写真である。

【図 8】 バインダー合成繊維の溶融髭が立った状態で存在している半透膜支持体断面の電子顕微鏡写真である。

【 発 明 を 実 施 す る た め の 形 態 】

【 0 0 1 4 】

本発明の半透膜支持体は、主体合成繊維とバインダー合成繊維とを少なくとも含有してなる不織布からなる半透膜支持体であり、半透膜支持体の少なくとも一方の表面にバインダー合成繊維の溶融髭が存在することを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

本発明の半透膜支持体は、湿式抄造法によってシートが作製された後に、このシートが熱ロールによって熱圧加工されることによって、製造される。熱ロールによる熱圧加工時に、熱ロールに接することによって溶融したバインダー合成繊維が、熱ロールから離れる時に、短い髭状になることによって、溶融髭が形成される。特許文献 3（特開 2 0 0 2 - 9 5 9 3 7 号公報）の図 2 は、半透膜支持体の顕微鏡写真（2 0 0 倍）であるが、バインダー合成繊維は溶融して変形しているが、短い溶融髭は確認することはできない。また、溶融髭は、バインダー合成繊維が溶融してフィルム状に変形した部分ではない。例えば、特許文献 4（国際公開第 2 0 1 2 / 0 9 0 8 7 4 号パンフレット）の図 2 である半透膜支持体の電子顕微鏡写真（3 5 倍）において、一際（ひときわ）白い部分がバインダー合成繊維である。このバインダー合成繊維は主体合成繊維間の空隙を塞ぐようにフィルム状に広がっていて、髭状にはなっていない。

【 0 0 1 6 】

溶融髭の本数を計測方法としては、半透膜支持体の両面の表面の電子顕微鏡写真を撮影し、一定面積（ 1.0 mm^2 ）あたりの溶融髭の本数を計測する。半透膜支持体の幅が $10 \times N\text{ cm}$ の場合、 N 箇所を測定する。ただし、 N は正の整数である。例えば、半透膜支持体の幅が 30 cm の場合は、幅方向の端から 5 cm 地点、 15 cm の地点、 25 cm の地点の計 3 箇所を測定する。また、 100 cm 幅の場合は、 5 cm の地点、 15 cm の地点、 \dots 95 cm の地点の計 10 箇所を測定する。その際、溶融前のバインダー合成繊維の直径よりも細い溶融髭の本数を計測する。溶融髭を判別するためには、電子顕微鏡写真撮影時の倍率は 100 倍以上であることが好ましく、より好ましくは 200 倍以上である。

【 0 0 1 7 】

溶融髭の本数は、 1.0 mm^2 あたり、好ましくは 2 本以上であり、より好ましくは 3 本以上であり、更に好ましくは 4 本以上である。また、溶融髭の本数は、 1.0 mm^2 あたり、好ましくは 1000 本以下である。溶融髭が存在しない場合や溶融髭の本数が 2 本未満の場合には、主体合成繊維同士の間の窪みを覆う効果が少なく、半透膜と半透膜支持体との接着性の向上が見られない場合がある。また、半透膜溶液の裏抜けが発生する恐れ

10

20

30

40

50

がある。溶融髭の本数が１０００本を超えても問題無いが、１０００本以下の場合と効果は変わらない。

【００１８】

本発明における溶融髭は、溶融前の繊維形状から大きく変化して、髭状になったバインダー合成繊維の一部分である。溶融髭の直径は、溶融する前のバインダー合成繊維の直径よりも小さい。また、溶融髭は、バインダー合成繊維から離脱しないで付着している場合もあるが、バインダー合成繊維から離脱して独立している場合もある。さらに、溶融髭の形状としては、分岐してフィブリル状となって枝分かれしている形状、引き延ばされて細くなった形状、両端が主体合成繊維やバインダー合成繊維と繋がった形状、屈曲している形状等がある。そして、溶融髭の長さや太さは不定である。

10

【００１９】

本発明では、半透膜支持体の塗布面に存在するバインダー合成繊維の溶融髭と半透膜とのアンカー効果によって、半透膜が半透膜支持体から剥離しにくくなり、半透膜と半透膜支持体との接着性が向上するという効果を達成できる。半透膜溶液を塗布する際、半透膜溶液のほとんどは半透膜支持体の塗布面の表面に残るものの、一部は半透膜支持体を構成する繊維間の空隙である窪みに入り込んで行く。その後、製膜すると、窪みに入り込んだ半透膜は、この溶融髭の存在によって、安易に抜けることはできなくなり、半透膜と半透膜支持体との接着性が増すと推測される。

【００２０】

また、半透膜支持体を構成する繊維間の空隙である窪みに溶融髭が存在することによって、溶融髭が空隙を細分化するため、半透膜溶液の裏抜けを抑制する効果も達成できる。塗布面に存在する溶融髭も、半透膜溶液の裏抜け抑制効果を有するが、非塗布面に存在する溶融髭の方が、より効果的に裏抜けを抑制することができる。

20

【００２１】

本発明において、半透膜支持体の少なくとも一方の表面にバインダー合成繊維の溶融髭が存在すれば良いが、両表面に存在することによって、半透膜と半透膜支持体との接着性が良好になるという効果と半透膜溶液の裏抜けを防止する効果がより高まる。

【００２２】

溶融髭の形状が、溶融髭が分岐してフィブリル状となって枝分かれしている形状、溶融髭の先端径が主体合成繊維の直径よりも小さい形状、又は、主体合成繊維同士の間の空隙、主体合成繊維とバインダー合成繊維間の空隙及びバインダー合成繊維同士の間の空隙から選ばれる少なくとも一種の空隙を溶融髭が横断している形状である場合には、通液性を阻害せずに空隙を細分化でき、半透膜と半透膜支持体との接着性や裏抜け抑制効果をより一層高めることができる。

30

【００２３】

フィブリル化した繊維として、フィブリル化リヨセル繊維、アクリル繊維、アラミド繊維等を含有してなる半透膜支持体も知られている。しかし、これらのフィブリル化繊維は自己接着性を有していないために、バインダー合成繊維に接していない場合に脱落して、半透膜の欠点を引き起こす場合がある。一方、本発明における、溶融髭が分岐してフィブリル状となって枝分かれしている形状では、溶融髭自体がバインダー合成繊維であるために、自己接着性を有しているので、脱落する心配が無い。

40

【００２４】

図１は、バインダー合成繊維の溶融髭を発生させる前の半透膜支持体表面の電子顕微鏡写真であり、主体合成繊維と、溶融髭が発生していないバインダー合成繊維しか存在していない。電子顕微鏡写真の倍率は１００倍であり、スケールバーは１００μmを示している。

【００２５】

図２は、バインダー合成繊維の溶融髭が存在している半透膜支持体表面の電子顕微鏡写真である。電子顕微鏡写真の倍率は１００倍、スケールバーは１００μmを示している。溶融髭は、ランダムに配置された主体合成繊維同士の間の空隙である窪みを覆うように存

50

在している。溶融髭はバインダー合成繊維から発生したものであり、主体合成繊維と強固に接着しており、脱落することはない。

【 0 0 2 6 】

図 3 は、バインダー合成繊維の溶融髭の形状の一例を示す半透膜支持体表面の電子顕微鏡写真である。電子顕微鏡写真の倍率は 2 0 0 倍、スケールバーは 1 0 0 μ m を示している。で囲った部分に存在している溶融髭の形状は、分岐してフィブリル状となって枝分かれしている形状である。

【 0 0 2 7 】

図 4 は、バインダー合成繊維の溶融髭の形状の一例を示す半透膜支持体表面の電子顕微鏡写真である。電子顕微鏡写真の倍率は 2 0 0 倍、スケールバーは 1 0 0 μ m を示している。で囲った部分に存在している溶融髭の形状は、溶融髭の先端径が主体合成繊維の直径よりも小さい形状である。溶融髭の先端径とは、バインダー合成繊維から離脱しないで溶融髭が付着している場合は、バインダー合成繊維からの分岐点を起点として発生している溶融髭の先端の直径である。また、バインダー合成繊維から離脱している場合は、溶融髭の両端の直径である。溶融髭の先端の直径は、電子顕微鏡写真のスケールバーの長さを基に算出した溶融髭の先端の幅である。

10

【 0 0 2 8 】

図 5 は、バインダー合成繊維の溶融髭の形状の一例を示す半透膜支持体表面の電子顕微鏡写真である。電子顕微鏡写真の倍率は 2 0 0 倍、スケールバーは 1 0 0 μ m を示している。で囲った部分に存在している溶融髭は、主体合成繊維同士の空隙、主体合成繊維とバインダー合成繊維間の空隙及びバインダー合成繊維同士の空隙から選ばれる少なくとも一種の空隙を横断している。また、溶融髭の先端径が主体合成繊維の直径よりも細い。

20

【 0 0 2 9 】

図 6 は、バインダー合成繊維の溶融髭の形状の一例を示す半透膜支持体表面の電子顕微鏡写真である。電子顕微鏡写真の倍率は 1 0 0 倍、スケールバーは 1 0 0 μ m を示している。で囲った部分に存在している溶融髭は、主体合成繊維同士の空隙、主体合成繊維とバインダー合成繊維間の空隙及びバインダー合成繊維同士の空隙から選ばれる少なくとも一種の空隙を横断している。しかし、溶融髭の先端径が主体合成繊維の直径よりも太いため、図 5 ので囲った部分に存在している溶融髭と比較すると、空隙を細分化する効果は小さい。

30

【 0 0 3 0 】

塗布面に溶融髭が存在している場合、溶融髭が寝た状態にあることが好ましい。溶融髭が寝た状態にあることにより、半透膜支持体を構成している繊維間の空隙にランダムに溶融髭を配置することが可能となり、繊維間の大きな空隙を効率的に細分化することができ、半透膜と半透膜支持体との接着性や半透膜溶液の裏抜け抑制効果をより高めることができる。なお、溶融髭が半透膜支持体表面に対して垂直方向や斜め方向に立っている場合、溶融髭が半透膜支持体近傍の半透膜に刺さった状態となる。溶融髭が寝た状態の方が、垂直方向や斜め方向に立っている状態よりも、半透膜性能が向上する場合がある。

40

【 0 0 3 1 】

図 7 は、バインダー合成繊維の溶融髭が存在している半透膜支持体断面の電子顕微鏡写真である。電子顕微鏡写真の倍率は 2 0 0 倍、スケールバーは 1 0 0 μ m を示している。溶融髭は発生しているが、溶融髭が寝た状態であり、立っている状態の溶融髭は確認できない。

【 0 0 3 2 】

図 8 は、バインダー合成繊維の溶融髭が存在している半透膜支持体断面の電子顕微鏡写真である。電子顕微鏡写真の倍率は 2 0 0 倍、スケールバーは 1 0 0 μ m を示している。

で囲った 2 箇所の部分に存在している溶融髭は、立っている状態で存在していることが確認できる。

【 0 0 3 3 】

50

溶融髭を寝かせる方法としては、溶融髭を発生させた後に、加熱した熱ロール同士による熱圧加工、加熱したロールと加熱していないロールとによる熱圧加工、加熱していないロール同士による加圧加工等を施す方法、溶融髭が発生している面を熱ロールに接触するように抱かせる方法等が挙げられる。これらの方法は、単独で又は組み合わせで行うことができる。

【0034】

本発明において、主体合成繊維は、半透膜支持体の骨格を形成する繊維である。主体合成繊維としては、例えば、ポリオレフィン系、ポリアミド系、ポリアクリル系、ビニロン系、ビニリデン系、ポリ塩化ビニル系、ポリエステル系、ベンゾエート系、ポリクラール系、フェノール系等の繊維が挙げられるが、耐熱性の高いポリエステル系の繊維がより好ましい。また、半合成繊維のアセテート、トリアセテート、プロミックスや、再生繊維のレーヨン、キュプラ、リヨセル繊維等は性能を阻害しない範囲で含有しても良い。

10

【0035】

主体合成繊維の直径は、特に限定しないが、 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $2\sim 20\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $4\sim 20\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $6\sim 20\mu\text{m}$ である。 $2\mu\text{m}$ 未満の場合、半透膜溶液が半透膜支持体に浸透しにくくなり、半透膜と半透膜支持体との接着性が悪くなる場合がある。主体合成繊維の直径が $30\mu\text{m}$ を超えると、所望の半透膜の厚みを得るためには、大量の半透膜溶液が必要となるという問題が発生する場合や、半透膜溶液の裏抜けが発生する場合がある。また、不織布の表面の主体合成繊維が立ちやすくなり、半透膜を貫通して半透膜の性能が低下する場合がある。

20

【0036】

主体合成繊維の繊維長は、特に限定しないが、好ましくは $1\sim 12\text{mm}$ であり、より好ましくは $3\sim 10\text{mm}$ であり、更に好ましくは $4\sim 6\text{mm}$ である。主体合成繊維の断面形状は円形が好ましく、抄紙工程における水への分散前の繊維における断面アスペクト比（繊維断面長径／繊維断面短径）は、 $1.0\sim 1.2$ 未満であることが好ましい。繊維断面アスペクト比が 1.2 以上になると、繊維分散性が低下する場合や、繊維の絡まりやもつれの発生によって、半透膜支持体の均一性や塗布面の平滑性に悪影響を及ぼす場合がある。ただし、T型、Y型、三角等の異形断面を有する繊維も、裏抜け防止、表面平滑性のために、繊維分散性等の他の特性を阻害しない範囲内で含有できる。

【0037】

30

主体合成繊維のアスペクト比（繊維長／直径）は、 $200\sim 1000$ であることが好ましく、より好ましくは $220\sim 900$ であり、更に好ましくは $280\sim 800$ である。アスペクト比が 200 未満の場合は、繊維の分散性は良好となるが、抄紙の際に繊維が抄紙ワイヤーから脱落する場合や、抄紙ワイヤーに繊維が刺さってワイヤーからの剥離性が悪化する場合がある。一方、 1000 を超えた場合、繊維の三次元ネットワーク形成に寄与はするものの、繊維の絡まりやもつれの発生によって、半透膜支持体の均一性や塗布面の平滑性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0038】

本発明の半透膜支持体を構成する不織布において、主体合成繊維の含有量は、 $40\sim 90$ 質量％が好ましく、 $50\sim 80$ 質量％がより好ましく、 $60\sim 70$ 質量％が更に好ましい。主体合成繊維の含有量が 40 質量％未満の場合、通液性が低下する恐れがある。また、 90 質量％を超えた場合、強度不足によって破れる恐れがある。

40

【0039】

本発明の半透膜支持体は、バインダー合成繊維を含有している。バインダー合成繊維を軟化又は溶融する工程を半透膜支持体の製造工程に組み入れることで、バインダー合成繊維が半透膜支持体の機械的強度を向上させる。例えば、半透膜支持体を湿式抄造法で製造し、その後の乾燥工程でバインダー合成繊維を軟化又は溶融させることができる。

【0040】

バインダー合成繊維としては、芯鞘繊維（コアシェルタイプ）、並列繊維（サイドバイサイドタイプ）、放射状分割繊維等の複合繊維、未延伸繊維等が挙げられる。複合繊維は

50

、皮膜を形成しにくいので、半透膜支持体の空間を保持したまま、機械的強度を向上させることができる。より具体的には、ポリプロピレン（芯）とポリエチレン（鞘）の組み合わせ、ポリプロピレン（芯）とエチレンビニルアルコール（鞘）の組み合わせ、高融点ポリエステル（芯）と低融点ポリエステル（鞘）の組み合わせ、ポリエステル等の未延伸繊維が挙げられる。また、ポリエチレンやポリプロピレン等の低融点樹脂のみで構成される単繊維（全融タイプ）や、ポリビニルアルコール系のような熱水可溶性バインダーは、半透膜支持体の乾燥工程で皮膜を形成しやすいが、特性を阻害しない範囲で使用する事ができる。本発明においては、高融点ポリエステル（芯）と低融点ポリエステル（鞘）の組み合わせ、ポリエステルの未延伸繊維を好ましく用いることができる。

【0041】

バインダー合成繊維の直径は特に限定されないが、好ましくは $2 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5 \sim 15 \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $7 \sim 12 \mu\text{m}$ である。また、主体合成繊維と異なる直径であることが好ましく、特に、主体合成繊維よりも細い直径であることが好ましい。主体合成繊維と直径が異なることで、バインダー合成繊維は半透膜支持体の機械的強度を向上させる役割の他に、主体合成繊維と共に均一な三次元ネットワークを形成する役割も果たす。さらに、バインダー合成繊維の軟化温度又は溶融温度以上まで温度を上げる工程では、半透膜支持体表面の平滑性をも向上させることができ、該工程では加圧が伴っているとより効果的である。なお、本発明では、溶融前のバインダー合成繊維の直径よりも細い溶融髭の本数を計測する。好ましい態様である、バインダー合成繊維の直径が主体合成繊維の直径よりも細い場合には、溶融前のバインダー合成繊維の直径よりも細い溶融髭は、主体合成繊維の直径よりも細いことになり、主体合成繊維の直径よりも細い溶融髭と判断できる。

【0042】

バインダー合成繊維の繊維長は、特に限定しないが、好ましくは $1 \sim 12 \text{mm}$ であり、より好ましくは $3 \sim 10 \text{mm}$ であり、更に好ましくは $4 \sim 6 \text{mm}$ である。バインダー合成繊維の断面形状は円形が好ましいが、T型、Y型、三角等の異形断面を有する繊維も、裏抜け防止、塗布面の平滑性のために、他の特性を阻害しない範囲内で含有できる。

【0043】

バインダー合成繊維のアスペクト比（繊維長／直径）は、 $200 \sim 1000$ であることが好ましく、より好ましくは $300 \sim 800$ であり、更に好ましくは $400 \sim 700$ である。アスペクト比が 200 未満の場合は、繊維の分散性は良好となるが、抄紙の際に繊維が抄紙ワイヤーから脱落する恐れや、抄紙ワイヤーに繊維が刺さってワイヤーからの剥離性が悪化する恐れがある。一方、 1000 を超えた場合、バインダー合成繊維は三次元ネットワーク形成に寄与はするものの、繊維が絡まる恐れや、もつれの発生によって、不織布の均一性や塗布面の平滑性に悪影響を及ぼす恐れがある。

【0044】

本発明の半透膜支持体を構成する不織布において、バインダー合成繊維の含有量は、 $10 \sim 60$ 質量％が好ましく、 $20 \sim 50$ 質量％がより好ましく、 $25 \sim 40$ 質量％が更に好ましい。上記範囲において、バインダー合成繊維の含有量を高めることによって、溶融髭を多くすることができる。バインダー合成繊維の含有量が 10 質量％未満の場合、強度不足により破れる恐れがあり、溶融髭が発生しない場合がある。また、 60 質量％を超えた場合、通液性が低下する恐れがある。

【0045】

溶融髭の形状が分岐している形状、溶融髭の先端径が主体合成繊維の直径よりも細い形状、又は、主体合成繊維同士間の空隙、主体合成繊維とバインダー合成繊維間の空隙及びバインダー合成繊維同士間の空隙から選ばれる少なくとも一種の空隙を溶融髭が横断している形状であるためには、不織布を構成する主体合成繊維とバインダー合成繊維とがランダムな方向に配置されていることが必要となり、熱ロールに接する部分にバインダー合成繊維が存在しなければならない。ランダムに配置するためには、主体合成繊維の直径とバインダー合成繊維の直径の比率（主体合成繊維の直径／バインダー合成繊維の直径）が 0

10

20

30

40

50

・ 2 ~ 4 . 0 / 1 . 0 であることが好ましく、 0 . 3 ~ 3 . 0 / 1 . 0 であることがより好ましく、 0 . 4 ~ 2 . 5 / 1 . 0 であることが更に好ましい。主体合成繊維の直径 / バインダー合成繊維の直径が 0 . 2 / 1 . 0 未満の場合、バインダー合成繊維の直径が大きいために、主体合成繊維に対しての本数が不足し、主体合成繊維に対してバインダー合成繊維がランダムに配置されない場合がある。一方、主体合成繊維の直径 / バインダー合成繊維の直径が 4 . 0 / 1 . 0 を超えた場合、バインダー合成繊維が主体合成繊維間に埋もれてしまい、熱ロールに接する部分に存在するバインダー合成繊維が不足する場合がある。

【 0 0 4 6 】

本発明の半透膜支持体の製造方法について説明する。本発明の半透膜支持体は、湿式抄造法によってシートが作製された後に、このシートが熱ロールによって熱圧加工される。

10

【 0 0 4 7 】

湿式抄造法では、まず、少なくとも主体合成繊維とバインダー合成繊維を均一に水中に分散させ、その後、スクリーン（異物、塊等除去）等の工程を経て、最終の繊維濃度を 0 . 0 1 ~ 0 . 5 0 質量 % に調製されたスラリーが抄紙機で抄き上げられ、湿紙が得られる。繊維の分散性を均一にするために、工程中で分散剤、消泡剤、親水剤、帯電防止剤、高分子粘剤、離型剤、抗菌剤、殺菌剤等の薬品を添加する場合もある。

【 0 0 4 8 】

抄紙方式としては、例えば、長網、円網、傾斜ワイヤー式等の抄紙方式を用いることができる。これらの抄紙方式の群から選ばれる少なくとも一つの抄紙方式を有する抄紙機、これらの抄紙方式の群から選ばれる同種又は異種の 2 機以上の抄紙方式がオンラインで設置されているコンビネーション抄紙機を使用することができる。また、2 層以上の多層構造の不織布を製造する場合には、各々の抄紙機で抄き上げた湿紙を積層する抄き合わせ法や、一方のシートを形成した後に、該シートの上に繊維を分散したスラリーを流延する方法等を用いることができる。

20

【 0 0 4 9 】

抄紙機で製造された湿紙を、ヤンキードライヤー、エアードライヤー、シリンダードライヤー、サクションドラム式ドライヤー、赤外方式ドライヤー等で乾燥することによって、シートを得る。湿紙の乾燥の際に、ヤンキードライヤー等の熱ロールに密着させて熱圧乾燥させることによって、密着させた面の平滑性が向上する。熱圧乾燥とは、タッチロール等で熱ロールに湿紙を押しつけて乾燥させることをいう。熱ロールの表面温度は、1 0 0 ~ 1 8 0 が好ましく、1 0 0 ~ 1 6 0 がより好ましく、1 1 0 ~ 1 6 0 が更に好ましい。圧力は、好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 0 N / c m、より好ましくは 1 0 0 ~ 8 0 0 N / c m である。

30

【 0 0 5 0 】

次に、熱ロールによる熱圧加工について説明するが、本発明の半透膜支持体の製造方法は下記説明に限定されない。熱圧加工装置（カレンダー装置）において、ニップされているロール間にシートが通されることによって、シートが熱圧加工される。ロールの組み合わせとしては、2 本の金属ロール、金属ロールと樹脂ロール、金属ロールとコットンロール等が挙げられる。2 本のロールのうち、少なくとも一方のロールが加熱されて、熱ロールとして使用される。主に、金属ロールが熱ロールとして使用される。熱ロールによる熱圧加工は 2 回以上行うことも可能であり、その場合、直列に配置された 2 組以上の上記のロール組み合わせを使用しても良いし、1 組のロール組み合わせを用いて、2 回加工しても良い。必要に応じて、シートの表裏を逆にしても良い。熱ロールの表面温度、ロール間のニップ圧力、シートの加工速度を制御することによって、所望の半透膜支持体を得られる。

40

【 0 0 5 1 】

溶融髭を発生させるためには、熱ロールによる熱圧加工時に、熱ロールにシートを貼り付かせることが重要となる。そのためには、熱ロール温度をバインダー合成繊維の融点付近まで高めること、ニップ圧力を高めることが重要となる。また、加工速度をコントロー

50

ルすることによって、溶融髭の長さがある程度調整することができる。また、バインダー合成繊維の含有量を高めることによって、溶融髭を多くすることができる。

【0052】

溶融髭発生指標として、熱ロールの表面温度管理ではなく、実際に半透膜支持体に伝達した熱の確認が必要である。そのためには、熱ロールによる熱圧加工直後の半透膜支持体の表面温度を確認することが重要となる。溶融髭を発生させるためには、半透膜支持体が熱ロールにより熱圧加工された後において、ニップ直後から10cm未満の位置で測定した半透膜支持体の表面温度が、バインダー合成繊維の融点に対して $-65 \sim -20$ の範囲内であることが好ましい。より好ましくは、 $-60 \sim -25$ の範囲内であり、更に好ましくは、 $-55 \sim -25$ の範囲である。ニップ直後から10cm未満の位置で半透膜支持体の表面温度を測定することによって、ニップ時の半透膜支持体の表面温度を推定できる。経験上、ニップ直後から10cm未満の位置で測定した半透膜支持体の表面温度は、ニップ時の表面温度より1～5低いことが分かっている。上記温度範囲になるように、熱圧加工の条件を設定することが好ましい。

10

【0053】

例えば、バインダー合成繊維の融点が260の場合、半透膜支持体の表面温度が195～240であることが好ましく、200～235であることがより好ましい。半透膜支持体の表面温度に合うように熱ロールの表面温度を設定することが必要である。例えば、半透膜支持体が熱ロールにより熱圧加工された後にニップ直後から9cmの位置で測定した半透膜支持体の表面温度を220にする場合、熱ロール表面温度は、221～225に設定する。

20

【0054】

熱圧加工におけるロールのニップ圧力は、好ましくは250～1700N/cmであり、より好ましくは450～1400N/cmである。溶融髭を発生させるためには、熱ロールによる熱圧加工時に熱ロールにシートを貼り付かせることが重要であり、そのためには、ニップ圧力を高めることが重要である。ニップ圧力が250N/cm未満の場合、熱ロールとシートの密着不良により、溶融髭が発生しない場合がある。一方、1700N/cmを超えた場合、1700N/cmの場合と比較して、溶融髭が増す効果が変わらず、ロールへの過剰な負荷が増すことによって、ロール寿命を短くする場合がある。

30

【0055】

熱圧加工における加工速度は、好ましくは4～100m/minであり、より好ましくは10～80m/minである。熱圧加工における加工速度を調整することによって、溶融髭の長さがある程度調整することができる。溶融髭の長さとは、溶融髭がバインダー合成繊維から離脱しないで付着している場合は、バインダー合成繊維からの分岐点を起点として溶融髭の先端までの長さである。また、バインダー合成繊維から溶融髭が離脱している場合は、溶融髭の先端から逆の先端までの長さである。加工速度を遅くすることによって、溶融髭を長くすることができる。例えば、加工速度が10m/minの場合、溶融髭の長さが50～400μmである場合が多く、加工速度が40m/minの場合、溶融髭の長さが10～150μmである場合が多い。

40

【0056】

また、熱ロールで熱圧加工された後のシートを当該熱ロールに貼り付かせるために、熱ロールには離型剤等の薬品を塗布しないか、薬品を塗布する場合には、塗布量を極めて少なく抑えることが大切である。離型剤を多量に塗布した場合、熱ロールの温度、ニップ圧を高めても、熱ロールにシートが貼り付かず、溶融髭が発生しない場合がある。

【0057】

半透膜支持体の坪量は、特に限定しないが、20～150g/m²が好ましく、より好ましくは50～100g/m²である。20g/m²未満の場合は、十分な引張強度が得られない場合がある。また、150g/m²を超えた場合、通液抵抗が高くなる場合や厚みが増してユニットやモジュール内に規定量の半透膜を収納できない場合がある。

50

【0058】

また、半透膜支持体の密度は、 $0.5 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、より好ましくは $0.6 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ である。半透膜支持体の密度が 0.5 g/cm^3 未満の場合は、厚みが厚くなるため、ユニットに組み込める半透膜の面積が小さくなってしまい、結果として、半透膜の寿命が短くなってしまうことがある。一方、 1.0 g/cm^3 を超える場合は、通液性が低くなることもあり、半透膜の寿命が短くなる場合がある。

【0059】

半透膜支持体の厚みは、 $50 \sim 150 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $60 \sim 130 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $70 \sim 120 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。半透膜支持体の厚みが $150 \mu\text{m}$ を超えると、ユニットに組み込める半透膜の面積が小さくなってしまい、結果として、半透膜の寿命が短くなってしまうことがある。一方、 $50 \mu\text{m}$ 未満の場合、十分な引張強度が得られない場合がある。

10

【実施例】

【0060】

本発明を実施例により更に詳細に説明する。以下、特にことわりのないかぎり、実施例に記載される部及び比率は質量を基準とする。

【0061】

(実施例1-1)

主体合成繊維（延伸ポリエステル系繊維、直径 $12.5 \mu\text{m}$ 、繊維長 5 mm ）、バインダー合成繊維（未延伸ポリエステル系繊維、直径 $10.5 \mu\text{m}$ 、繊維長 5 mm 、融点 260 ）を $70:30$ の配合比率で水に混合分散し、円網抄紙機で湿紙を形成した後、表面温度 130 のヤンキードライヤーにて熱圧乾燥し、坪量 80 g/m^2 のシートを得た。

20

【0062】

得られたシートを、第1ステージの加熱金属ロールと樹脂ロールの組み合わせのカレンダー装置を用いて、加熱金属ロール表面温度 215 、圧力 1000 N/cm 、加工速度 30 m/min の条件で熱圧加工し、連続してシートの加熱金属ロールに接した面が、樹脂ロールに接するように第2ステージの樹脂ロールと加熱金属ロールの組み合わせのカレンダー装置を用いて、加熱金属ロール表面温度 220 、圧力 1000 N/cm 、加工速度 30 m/min の条件で熱圧加工を行い、半透膜支持体を得た。なお、最初に加熱金属ロールに接した面を塗布面とした。

30

【0063】

(実施例1-2)

第1ステージの加熱金属ロール、第2ステージの加熱金属ロールの温度をそれぞれ 220 、 220 に変えた以外は、実施例1-1と同じ方法で半透膜支持体を得た。なお、最初に加熱金属ロールに接した面を塗布面とした。

【0064】

(実施例1-3)

第1ステージの加熱金属ロール、第2ステージの加熱金属ロールの温度をそれぞれ 230 、 240 に変えた以外は、実施例1-1と同じ方法で半透膜支持体を得た。なお、最初に加熱金属ロールに接した面を塗布面とした。

40

【0065】

(実施例1-4)

第1ステージの加熱金属ロール、第2ステージの加熱金属ロールの温度をそれぞれ 230 、 240 に変えた以外は、実施例1-1と同じ方法で半透膜支持体を得た。なお、最初に樹脂ロールに接した面を塗布面とした。

【0066】

(実施例1-5)

第1ステージの加熱金属ロール、第2ステージの加熱金属ロールの温度をそれぞれ 225 、 213 に変えた以外は、実施例1-1と同じ方法で半透膜支持体を得た。なお、最初に加熱金属ロールに接した面を塗布面とした。

50

【0067】

(実施例 1 - 6)

主体合成繊維（延伸ポリエステル系繊維、直径 12.5 μm 、繊維長 5 mm）とバインダー合成繊維（未延伸ポリエステル系繊維、直径 10.5 μm 、繊維長 5 mm、融点 260）の配合比率を 75 : 25 に変えた以外は、実施例 1 - 3 と同じ方法で半透膜支持体を得た。なお、最初に加熱金属ロールに接した面を塗布面とした。

【0068】

(実施例 1 - 7)

主体合成繊維（延伸ポリエステル系繊維、直径 12.5 μm 、繊維長 5 mm）とバインダー合成繊維（未延伸ポリエステル系繊維、直径 10.5 μm 、繊維長 5 mm、融点 260）の配合比率を 60 : 40 に変えた以外は、実施例 1 - 3 と同じ方法で半透膜支持体を得た。なお、最初に加熱金属ロールに接した面を塗布面とした。

【0069】

(比較例 1 - 1)

第 1 ステージの加熱金属ロール、第 2 ステージの加熱金属ロールの温度をそれぞれ 205、205 に変えた以外は、実施例 1 - 1 と同じ方法で半透膜支持体を得た。なお、最初に加熱金属ロールに接した面を塗布面とした。

【0070】

表 1 に、バインダー合成繊維含有量（％）、バインダー合成繊維の融点（）、熱圧加工（第 1 ステージ）及び熱圧加工（第 2 ステージ）におけるロールの組み合わせ、熱ロールの種類、半透膜支持体の表面温度（）、ニップ圧力（N / cm）、加工速度（m / min）を示した。

【0071】

なお、実施例及び比較例において、半透膜支持体の表面温度とは、半透膜支持体が熱ロールにより熱圧加工された後において、ニップ直後から 9 cm の位置で測定した半透膜支持体の表面温度であり、エー・アンド・デイ社製レーザー付き放射温度計 AD - 5611 A で測定した。また、実施例及び比較例において、融点は、PERKIN ELMER 社製示差走査熱分析装置 DSC 7 を用いて、25 ~ 300 まで、毎分 10 の昇温条件で測定した時の最大点の温度である。

【0072】

【表 1】

	バインダー 合成繊維 含有量(%)	バインダー 合成繊維 融点(°C)	熱圧加工(第1ステージ)					熱圧加工(第2ステージ)				
			ロールの 組合せ	熱ロール の種類	半透膜支持体の 表面温度(°C)	ニップ圧力 (N/cm)	加工速度 (m/min)	ロールの 組合せ	熱ロール の種類	半透膜支持体の 表面温度(°C)	ニップ圧力 (N/cm)	加工速度 (m/min)
実施例1-1	30	260	金属/ 樹脂	金属	212	1000	30	樹脂/ 金属	金属	218	1000	30
実施例1-2	30	260	金属/ 樹脂	金属	217	1000	30	樹脂/ 金属	金属	218	1000	30
実施例1-3	30	260	金属/ 樹脂	金属	227	1000	30	樹脂/ 金属	金属	238	1000	30
実施例1-4	30	260	金属/ 樹脂	金属	226	1000	30	樹脂/ 金属	金属	237	1000	30
実施例1-5	30	260	金属/ 樹脂	金属	222	1000	30	樹脂/ 金属	金属	209	1000	30
実施例1-6	25	260	金属/ 樹脂	金属	226	1000	30	樹脂/ 金属	金属	237	1000	30
実施例1-7	40	260	金属/ 樹脂	金属	228	1000	30	樹脂/ 金属	金属	237	1000	30
比較例1-1	30	260	金属/ 樹脂	金属	201	1000	30	樹脂/ 金属	金属	202	1000	30

実施例及び比較例で得られた半透膜支持体に対して、溶融髭の観察並びに半透膜裏抜け、半透膜接着性及び半透膜表面観察の評価を行い、結果を表2に示した。

【0074】

(バインダー合成繊維の溶融髭の観察)

半透膜支持体の塗布面及び非塗布面の表面における電子顕微鏡写真を200倍の倍率で撮影し、 1.0 mm^2 あたりの溶融髭の本数を計測した。また、観察された溶融髭の形状及び状態(立/寝)も観察した。表2中の「フィブリル」、「細い」及び「横断」は下記の意味を有する。

【0075】

「フィブリル」：溶融髭が分岐してフィブリル状となって枝分かれしている形状

10

【0076】

「細い」：溶融髭の先端径が主体合成繊維の直径よりも小さい形状

【0077】

「横断」：主体合成繊維同士間の空隙、主体合成繊維とバインダー合成繊維間の空隙及びバインダー合成繊維同士間の空隙から選ばれる少なくとも一種の空隙を溶融髭が横断している形状

【0078】

(半透膜裏抜け)

一定のクリアランスを有する定速塗工装置(商品名:Automatic Film Applicator、安田精機社製)を用いて、台紙の上に半透膜支持体をセットし、半透膜支持体の塗布面に黒色の油性インキを混合したポリスルホン樹脂のDMF溶液(濃度:19%)を塗工し、塗工後に半透膜支持体を貫通して台紙に写ったポリスルホン樹脂の量を目視で観察し、半透膜の裏抜け評価を行った。

20

【0079】

- 1：全く裏抜けしていない。非常に良好なレベル。
- 2：小さな点状で、ごくわずかに裏抜けしている。良好なレベル。
- 3：小さな点状で、裏抜けしている。実用上、使用可能レベル。
- 4：大きな点状で、多く裏抜けしている。実用上、使用不可レベル。

【0080】

(半透膜接着性)

30

一定のクリアランスを有する定速塗工装置(商品名:TQC全自動フィルムアプリケーション、コーテック社製)を用いて、半透膜支持体の塗布面にポリスルホン樹脂のDMF溶液(濃度:19%)を塗工し、水洗、乾燥を行い、半透膜支持体の表面にポリスルホン樹脂からなる半透膜を作製した。半透膜と半透膜支持体間の接着性を、次に示す方法で判断した。

【0081】

半透膜を作製した半透膜支持体を幅24mm(塗布方向に対してクロス方向)×長さ50mm(塗布方向)に断裁して試料とする。断裁した半透膜支持体の非塗布面に幅24mm、長さ30mmに切ったセロハン粘着テープ(ニチバン社製、商品名:エルパック(登録商標)LP24)を長さ10mm部分のみ貼り付け、残りの幅24mm、長さ20mm部分は粘着部分として残す。次に、塗布面の幅24mm×長さ10mm部分に、粘着メモ(ライオン事務器社製、商品名:スティックオンノートSN-23)の粘着部分を貼り付ける。セロハン粘着テープの粘着部分(24mm×20mm)と粘着メモの非粘着部分を持ち、半透膜と半透膜支持体とが剥離する方向に手で引っ張って、力をかけた時の状態によって、半透膜接着性を判断した。試料を5枚準備して、5回のテストを行った。

40

【0082】

セロハン粘着テープを塗布面及び非塗布面に貼って、両方のセロハン粘着テープを引っ張った場合、ほとんどの場合において、半透膜と半透膜支持体との間で剥離が起こり、半透膜接着性を評価することが困難であった。セロハン粘着テープと比較して粘着性が低い粘着メモを使用して、どこが剥離したかを確認することによって、半透膜と半透膜支持体

50

の接着性を判断できる。

【 0 0 8 3 】

判断基準

- 1 : 5 回全てのテストで、半透膜と粘着メモ間で剥離が起こった。非常に良好なレベル。
- 2 : 3 ~ 4 回のテストで、半透膜と粘着メモ間で剥離が起こった。良好なレベル。
- 3 : 1 ~ 2 回のテストで、半透膜と粘着メモ間で剥離が起こった。実用上、下限レベル。
- 4 : 5 回全てのテストで、半透膜と半透膜支持体間で剥離が起こった。使用不可レベル。

【 0 0 8 4 】

(半透膜表面観察)

上記の (半透膜接着性) の評価で作製した半透膜に関して、半透膜表面をランダムに 5 箇所顕微鏡観察を行い、半透膜表面及び半透膜表面付近に、繊維及び溶融髭の有無を確認した。

10

【 0 0 8 5 】

【表 2】

	溶融髭						評価		
	本数(本/mm ²)		確認できた形状		状態(塗／立)		半透膜裏抜け	半透膜接着性	半透膜表面観察
	塗布面	非塗布面	塗布面	非塗布面	塗布面	非塗布面			
実施例1-1	4	18	細い フイブリル	細い 横断 フイブリル	寝	立	3	3	良好
実施例1-2	15	18	細い 横断 フイブリル	細い 横断 フイブリル	寝	立	3	2	良好
実施例1-3	67	116	細い 横断 フイブリル	細い 横断 フイブリル	寝	立	1	1	良好
実施例1-4	116	67	細い 横断 フイブリル	細い 横断 フイブリル	立	寝	1	1	僅かに溶融髭が 表面付近に存在し ている。
実施例1-5	29	1	細い 横断 フイブリル	細い	寝	立	3	1	良好
実施例1-6	37	98	細い 横断 フイブリル	細い 横断 フイブリル	寝	立	1	2	良好
実施例1-7	152	245	細い 横断 フイブリル	細い 横断 フイブリル	寝	立	1	1	良好
比較例1-1	0	0	—	—	—	—	3	4	主体合成繊維が 半透膜を貫通して いる。

【0086】

実施例1-1～実施例1-7の半透膜支持体は、半透膜裏抜け、半透膜接着性、半透膜表面観察において、実用上使用可能なレベルを達成した。特に塗布面の溶融髭が多かった実施例1-3、1-4及び1-7の半透膜支持体は、半透膜接着性が非常に良好であった。また、非塗布面の溶融髭が多かった実施例1-3、1-4、1-6及び1-7の半透膜支持体は、全く裏抜けが発生していなかった。バインダー合成繊維の含有量が25質量%である実施例1-6の半透膜支持体は、実施例1-3及び1-7の半透膜支持体と比較して、塗布面の溶融髭本数が少なく、半透膜接着性は良好なレベルであったが、部分的に剥離しやすいところがあった。

【0087】

溶融髭の形状を観察した結果、実施例1-1～1-7の半透膜支持体における溶融髭の形状は、溶融髭が分岐してフィブリル状となって枝分かれしている形状、溶融髭の先端の直径が主体合成直径よりも細い形状、主体合成繊維同士間の空隙、主体合成繊維とバインダー合成繊維間の空隙及びバインダー合成繊維同士間の空隙から選ばれる少なくとも一種の空隙を溶融髭が横断している形状が多かった。

【0088】

半透膜表面の顕微鏡観察を行ったところ、塗布面において溶融髭が多く、立っている状態であった実施例1-4の半透膜支持体は、半透膜を貫通してはいないものの、半透膜表面付近に溶融髭が観察された。しかし、これは実用上問題無いレベルであった。

10

【0089】

実施例1-5の半透膜支持体は、非塗布面に溶融髭が少ないが、塗布面に溶融髭が多かったことから、塗布面の溶融髭により半透膜溶液の浸透が抑制され、小さな点状で、裏抜けが発生したが、実用上使用可能なレベルであった。

【0090】

実施例1-1～1-7の半透膜支持体に対し、比較例1-1の半透膜支持体は、塗布面及び非塗布面の両表面に溶融髭が発生していないため、小さな点状で、裏抜けが発生したが、実用上使用可能なレベルであった。しかし、半透膜接着性が悪く、実用上使用不可レベルであった。また、半透膜表面の顕微鏡観察を行ったところ、半透膜を貫通した主体合成繊維が見られ、実用上使用不可レベルであった。

20

【0091】

(実施例2-1)

主体合成繊維(延伸ポリエステル系繊維、直径 $17.5\mu\text{m}$ 、繊維長 5mm)、バインダー合成繊維(未延伸ポリエステル系繊維、直径 $10.5\mu\text{m}$ 、繊維長 5mm 、融点 260)を $70:30$ の配合比率で水に混合分散し、円網抄紙機で湿紙を形成した後、表面温度 130 のヤンキードライヤーにて熱圧乾燥し、坪量 $80\text{g}/\text{m}^2$ のシートを得た。

【0092】

得られたシートを、第1ステージの加熱金属ロールと樹脂ロールの組み合わせのカレンダー装置を用いて、加熱金属ロール表面温度 225 、圧力 $1000\text{N}/\text{cm}$ 、加工速度 $30\text{m}/\text{min}$ の条件で熱圧加工し、連続してシートの加熱金属ロールに接した面が、樹脂ロールに接するように第2ステージの樹脂ロールと加熱金属ロールの組み合わせのカレンダー装置を用いて、加熱金属ロール表面温度 225 、圧力 $1000\text{N}/\text{cm}$ 、加工速度 $30\text{m}/\text{min}$ の条件で熱圧加工を行い、半透膜支持体を得た。なお、最初に加熱金属ロールに接した面を塗布面とした。

30

【0093】

(実施例2-2)

第1ステージの加熱金属ロール、第2ステージの加熱金属ロールの温度をそれぞれ 230 、 230 に変えた以外は、実施例2-1と同じ方法で半透膜支持体を得た。なお、最初に加熱金属ロールに接した面を塗布面とした。

【0094】

(実施例2-3)

第1ステージの加熱金属ロール、第2ステージの加熱金属ロールの温度をそれぞれ 235 、 240 に変えた以外は、実施例2-1と同じ方法で半透膜支持体を得た。なお、最初に加熱金属ロールに接した面を塗布面とした。

40

【0095】

(実施例2-4)

第1ステージの加熱金属ロール、第2ステージの加熱金属ロールの温度をそれぞれ 235 、 240 に変えた以外は、実施例2-1と同じ方法で半透膜支持体を得た。なお、最初に樹脂ロールに接した面を塗布面とした。

【0096】

50

(実施例 2 - 5)

第 1 ステージの加熱金属ロール、第 2 ステージの加熱金属ロールの温度をそれぞれ 230、220 に変えた以外は、実施例 2 - 1 と同じ方法で半透膜支持体を得た。なお、最初に加熱金属ロールに接した面を塗布面とした。

【 0 0 9 7 】

(比較例 2 - 1)

第 1 ステージの加熱金属ロール、第 2 ステージの加熱金属ロールの温度をそれぞれ 210、210 に変えた以外は、実施例 2 - 1 と同じ方法で半透膜支持体を得た。なお、最初に加熱金属ロールに接した面を塗布面とした。

【 0 0 9 8 】

表 3 に、バインダー合成繊維含有量 (%)、バインダー合成繊維の融点 ()、熱圧加工 (第 1 ステージ) 及び熱圧加工 (第 2 ステージ) におけるロールの組み合わせ、熱ロールの種類、半透膜支持体の表面温度 ()、ニップ圧力 (N / c m)、加工速度 (m / m i n) を示した。

【 0 0 9 9 】

【表 3】

	バインダー 合成繊維 含有量(%)	バインダー 合成繊維 融点(°C)	熱圧加工(第1ステージ)				熱圧加工(第2ステージ)					
			ロールの 組合せ	熱ロール の種類	半透膜支持体の 表面温度(°C)	ニップ圧力 (N/cm)	加工速度 (m/min)	ロールの 組合せ	熱ロール の種類	半透膜支持体の 表面温度(°C)	ニップ圧力 (N/cm)	加工速度 (m/min)
実施例2-1	30	260	金属／ 樹脂	金属	222	1000	30	樹脂／ 金属	金属	223	1000	30
実施例2-2	30	260	金属／ 樹脂	金属	227	1000	30	樹脂／ 金属	金属	228	1000	30
実施例2-3	30	260	金属／ 樹脂	金属	233	1000	30	樹脂／ 金属	金属	238	1000	30
実施例2-4	30	260	金属／ 樹脂	金属	232	1000	30	樹脂／ 金属	金属	237	1000	30
実施例2-5	30	260	金属／ 樹脂	金属	227	1000	30	樹脂／ 金属	金属	216	1000	30
比較例2-1	30	260	金属／ 樹脂	金属	206	1000	30	樹脂／ 金属	金属	207	1000	30

実施例及び比較例で得られた半透膜支持体に対して、溶融髭の観察並びに半透膜裏抜け、半透膜接着性及び半透膜表面観察の評価を行い、結果を表4に示した。

【0101】

【表4】

	溶融髭						評価		
	本数(本/mm ²)		確認できた形状		状態(喰/立)		半透膜裏抜け	半透膜接着性	半透膜表面観察
	塗布面	非塗布面	塗布面	非塗布面	塗布面	非塗布面			
実施例2-1	24	26	細い横断 ファイバ	細い横断 ファイバ	喰	立	2	3	良好
実施例2-2	57	60	細い横断 ファイバ	細い横断 ファイバ	喰	立	2	1	良好
実施例2-3	72	121	細い横断 ファイバ	細い横断 ファイバ	喰	立	2	1	良好
実施例2-4	121	72	細い横断 ファイバ	細い横断 ファイバ	立	喰	2	1	僅かに溶融髭が 表面付近に存在し ている。
実施例2-5	53	2	細い横断 ファイバ	細い横断 ファイバ	喰	立	3	1	良好
比較例2-1	0	0	—	—	—	—	3	4	主体合成繊維が 半透膜を貫通して いる。

10

20

30

40

【0102】

実施例2-1～2-5の半透膜支持体は、半透膜裏抜け、半透膜接着性、半透膜表面観察において、実用上使用可能なレベルを達成した。特に塗布面の溶融髭が多かった実施例2-2～2-5の半透膜支持体は、半透膜接着性が非常に良好であった。また、非塗布面の溶融髭が多かった実施例2-1～2-4の半透膜支持体は、半透膜裏抜けの評価が良好であった。

【0103】

半透膜表面の顕微鏡観察を行ったところ、塗布面において溶融髭が多く、立っている状

50

態であった実施例 2 - 4 の半透膜支持体は、半透膜を貫通してはいないものの、半透膜表面付近に溶融髭が観察された。しかし、これは実用上問題無いレベルであった。

【0104】

実施例 2 - 5 の半透膜支持体は、非塗布面の溶融髭が少ないが、塗布面に溶融髭が多かったことから、塗布面の溶融髭により半透膜溶液の浸透が抑制され、小さな点状で、裏抜けが発生したが、実用上使用可能なレベルであった。

【0105】

溶融髭の形状を観察した結果、実施例 2 - 1 ~ 2 - 5 の半透膜支持体における溶融髭の形状は、溶融髭が分岐してフィブリル状となって枝分かれしている形状、溶融髭の先端の直径が主体合成直径よりも細い形状、主体合成繊維同士の間の空隙、主体合成繊維とバインダー合成繊維間の空隙及びバインダー合成繊維同士の間の空隙から選ばれる少なくとも一種の空隙を溶融髭が横断している形状が多かった。

10

【0106】

実施例 2 - 1 ~ 2 - 5 の半透膜支持体に対し、比較例 2 - 1 の半透膜支持体は、塗布面及び非塗布面の両表面に溶融髭が発生していないため、小さな点状で、裏抜けが発生したが、実用上使用可能なレベルであった。しかし、半透膜接着性が悪く、実用上使用不可レベルであった。また、半透膜表面の顕微鏡観察を行ったところ、半透膜を貫通した主体合成繊維が見られ、実用上使用不可レベルであった。

【0107】

(実施例 3 - 1)

主体合成繊維 1 (延伸ポリエステル系繊維、直径 $12.5 \mu\text{m}$ 、繊維長 5 mm)、主体合成繊維 2 (延伸ポリエステル系繊維、直径 $7.5 \mu\text{m}$ 、繊維長 5 mm) バインダー合成繊維 (未延伸ポリエステル系繊維、直径 $10.5 \mu\text{m}$ 、繊維長 5 mm 、融点 260) を $35:35:30$ の配合比率で水に混合分散し、円網抄紙機で湿紙を形成した後、表面温度 130 のヤンキードライヤーにて熱圧乾燥し、坪量 80 g/m^2 のシートを得た。

20

【0108】

得られたシートを、第 1 ステージの加熱金属ロールと樹脂ロールの組み合わせのカレンダー装置を用いて、加熱金属ロール表面温度 230 、圧力 1000 N/cm 、加工速度 30 m/min の条件で熱圧加工し、連続してシートの加熱金属ロールに接した面が、樹脂ロールに接するように第 2 ステージの樹脂ロールと加熱金属ロールの組み合わせのカレンダー装置を用いて、加熱金属ロール表面温度 230 、圧力 1000 N/cm 、加工速度 30 m/min の条件で熱圧加工を行い、半透膜支持体を得た。なお、最初に加熱金属ロールに接した面を塗布面とした。

30

【0109】

(実施例 3 - 2)

第 1 ステージ、第 2 ステージの加工速度を 10 m/min に変えた以外は、実施例 3 - 1 と同じ方法で半透膜支持体を得た。なお、最初に加熱金属ロールに接した面を塗布面とした。

【0110】

(実施例 3 - 3)

第 1 ステージ、第 2 ステージの加工速度を 40 m/min に変えた以外は、実施例 3 - 1 と同じ方法で半透膜支持体を得た。なお、最初に加熱金属ロールに接した面を塗布面とした。

40

【0111】

(実施例 3 - 4)

第 1 ステージ、第 2 ステージの圧力を 800 N/cm に変えた以外は、実施例 3 - 1 と同じ方法で半透膜支持体を得た。なお、最初に樹脂ロールに接した面を塗布面とした。

【0112】

(実施例 3 - 5)

第 1 ステージ、第 2 ステージの圧力を 1200 N/cm に変えた以外は、実施例 3 - 1

50

と同じ方法で半透膜支持体を得た。なお、最初に加熱金属ロールに接した面を塗布面とした。

【0113】

(実施例3-6)

第1ステージでは、加熱金属ロールと加熱金属ロールの組み合わせのカレンダー装置を用いて、両加熱金属ロール表面温度230、圧力1000N/cm、加工速度30m/minの条件で熱圧加工し、連続して第2ステージの樹脂ロールと加熱金属ロールの組み合わせのカレンダー装置を用いて、加熱金属ロール表面温度150、圧力1000N/cm、加工速度30m/minの条件で熱圧加工を行った以外は、実施例3-1と同じ方法で半透膜支持体を得た。なお、第2ステージで樹脂ロールに接した面を塗布面とした。

10

【0114】

(比較例3-1)

第1ステージでは、加熱金属ロールと加熱金属ロールの組み合わせのカレンダー装置を用いて、両加熱金属ロール表面温度210、圧力1000N/cm、加工速度30m/minの条件で熱圧加工し、連続して第2ステージの樹脂ロールと加熱金属ロールの組み合わせのカレンダー装置を用いて、加熱金属ロール表面温度150、圧力1000N/cm、加工速度30m/minの条件で熱圧加工を行った以外は、実施例3-1と同じ方法で半透膜支持体を得た。なお、第2ステージで樹脂ロールに接した面を塗布面とした。

【0115】

表5に、バインダー合成繊維含有量(%)、バインダー合成繊維の融点()、熱圧加工(第1ステージ)及び熱圧加工(第2ステージ)におけるロールの組み合わせ、熱ロールの種類、半透膜支持体の表面温度()、ニップ圧力(N/cm)、加工速度(m/min)を示した。

20

【0116】

【表 5】

	バインダー 合成繊維 含有量(%)	バインダー 合成繊維 融点(°C)	熱圧加工(第1ステージ)					熱圧加工(第2ステージ)				
			ロールの 組合せ	熱ロール の種類	半透膜支持体の 表面温度(°C)	ニップ圧力 (N/cm)	加工速度 (m/min)	ロールの 組合せ	熱ロール の種類	半透膜支持体の 表面温度(°C)	ニップ圧力 (N/cm)	加工速度 (m/min)
実施例3-1	30	260	金属／ 樹脂	金属	227	1000	30	樹脂／ 金属	金属	227	1000	30
実施例3-2	30	260	金属／ 樹脂	金属	225	1000	10	樹脂／ 金属	金属	224	1000	10
実施例3-3	30	260	金属／ 樹脂	金属	228	1000	40	樹脂／ 金属	金属	238	1000	40
実施例3-4	30	260	金属／ 樹脂	金属	226	800	30	樹脂／ 金属	金属	226	800	30
実施例3-5	30	260	金属／ 樹脂	金属	228	1200	30	樹脂／ 金属	金属	228	1200	30
実施例3-6	30	260	金属／ 金属	金属	227	1000	30	樹脂／ 金属	金属	146	1000	30
比較例3-1	30	260	金属／ 金属	金属	206	1000	30	樹脂／ 金属	金属	145	1000	30

実施例及び比較例で得られた半透膜支持体に対して、溶融髭の観察並びに半透膜裏抜け、半透膜接着性及び半透膜表面観察の評価を行い、結果を表 6 に示した。

【 0 1 1 8 】

【表 6】

	溶融髭						評価		
	本数(本/mm ²)		確認できた形状		状態(寝/立)		半透膜裏抜け	半透膜接着性	半透膜表面観察
	塗布面	非塗布面	塗布面	非塗布面	塗布面	非塗布面			
実施例 3-1	61	66	細い横断 ファイバ	細い横断 ファイバ	寝	立	1	1	良好
実施例 3-2	79	86	細い横断 ファイバ	細い横断 ファイバ	寝	立	1	1	良好
実施例 3-3	34	41	細い横断 ファイバ	細い横断 ファイバ	寝	立	1	1	良好
実施例 3-4	44	42	細い横断 ファイバ	細い横断 ファイバ	立	寝	1	1	良好
実施例 3-5	72	81	細い横断 ファイバ	細い横断 ファイバ	寝	立	1	1	良好
実施例 3-6	65	62	細い横断 ファイバ	細い横断 ファイバ	寝	寝	1	1	良好
比較例 3-1	0	0	—	—	—	—	2	4	主体合成繊維が半透膜を貫通している。

【 0 1 1 9 】

実施例 3 - 1 ~ 3 - 6 の半透膜支持体は、半透膜裏抜け、半透膜接着性、半透膜表面観察において、非常に良好なレベルを達成した。熱圧加工速度が 10 m / min の実施例 3 - 2 の半透膜支持体に見られた溶融髭の長さは 150 μm と長く、1 本の溶融髭が半透膜支持体を構成する繊維間の空隙を同時に数か所横切っている様子が観察された。第 1 ステージでの熱圧加工において、加熱金属ロールと加熱金属ロールの組み合わせのカレンダー装置を用い、半透膜支持体の表面温度が 227 °C である実施例 3 - 6 の半透膜支持体は、第 1 ステージで両面に発生した溶融髭が第 2 ステージでの熱圧加工により寝かされるため

に、塗布面及び非塗布面の両表面において溶融髭が寝ており、半透膜表面観察においても非常に良好であり、半透膜接着性及び半透膜裏抜けの評価においても非常に良好な結果であった。

【 0 1 2 0 】

実施例 3 - 1 ~ 3 - 6 の半透膜支持体と同様に、比較例 3 - 1 の半透膜支持体は、直径が $7.5\ \mu\text{m}$ 及び $12.5\ \mu\text{m}$ の主体合成繊維を含有しているため、半透膜裏抜けは良好なレベルであったが、塗布面及び非塗布面の両表面に溶融髭が発生していないため、半透膜接着性が悪く、実用上使用不可レベルであった。また、半透膜表面の顕微鏡観察を行ったところ、半透膜を貫通した主体合成繊維が見られ、実用上使用不可レベルであった。

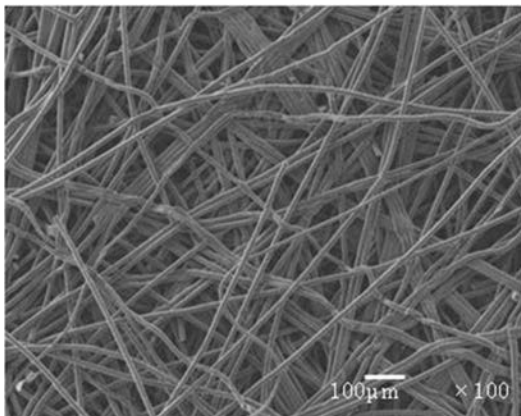
【 産業上の利用可能性 】

10

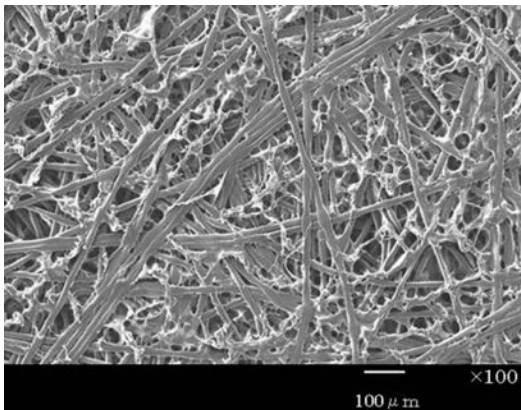
【 0 1 2 1 】

本発明の半透膜支持体は、海水の淡水化、浄水、食品の濃縮、廃水処理等の分野、血液濾過に代表される医療用の分野、半導体洗浄用の超純水製造等の分野で利用することができる。

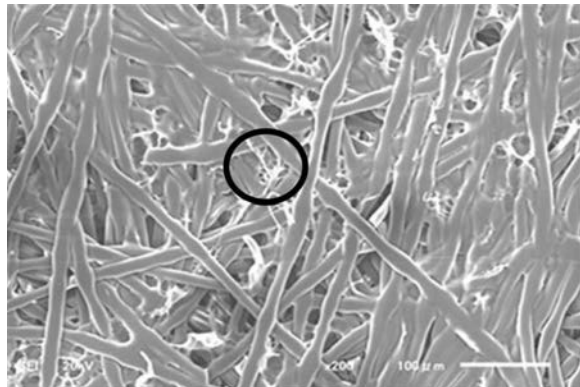
【 図 1 】



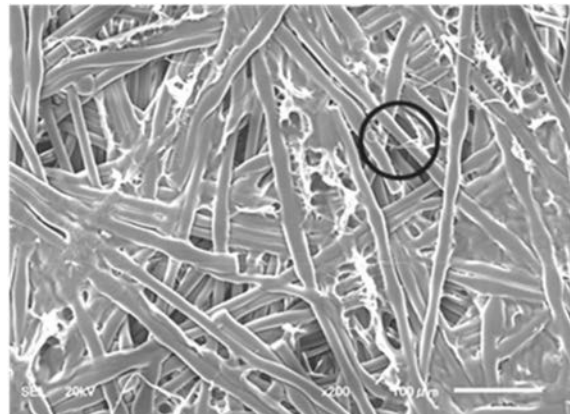
【 図 2 】



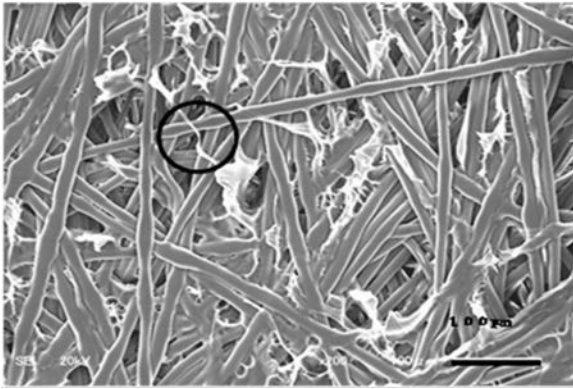
【 図 3 】



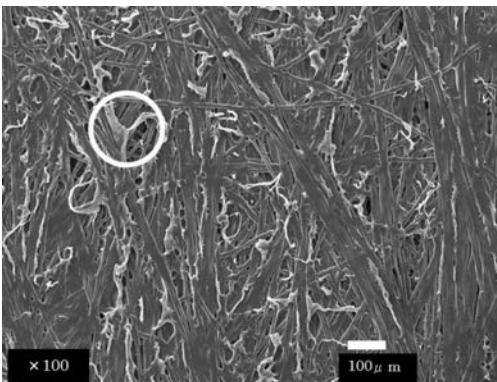
【 図 4 】



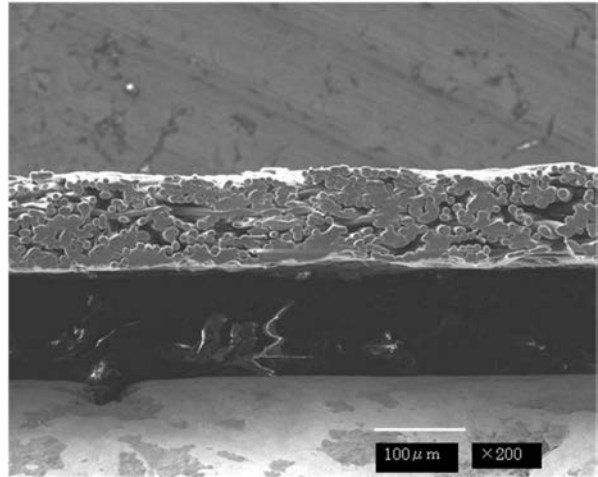
【 図 5 】



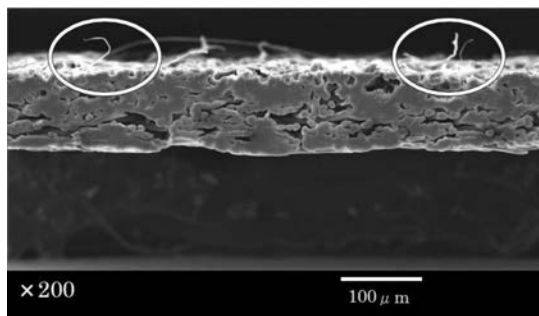
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4D006 GA02 MA03 MA09 MC22 MC27 MC33 MC36 MC48 MC54 NA05
NA69 NA70 PB02 PB03 PB08 PB09 PC11 PC41 PC51 PC80
4L055 AF13 AF33 AJ02 BE08 CD13 CF42 EA16 EA20 GA39