

(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
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/159305 A1

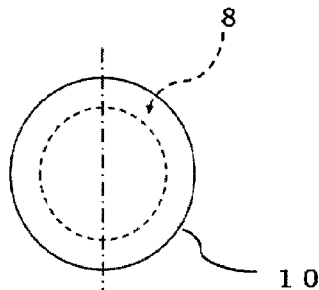
- (51) 国際特許分類:
B01D 69/08 (2006.01) *D02J 1/22* (2006.01)
D01D 5/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/060812
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 31 日(31.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-072325 2015 年 3 月 31 日(31.03.2015) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩井 健太(IWAI Kenta); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 石崎 利之(ISHIZAKI Toshiyuki); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HOLLOW FIBER MEMBRANE MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 中空糸膜の製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a drawing method for obtaining a reduced diameter hollow fiber membrane using a simple drawing process with which hollow fiber collapse (flattening) is limited. The present invention relates to a hollow fiber membrane manufacturing method that reduces diameter by drawing. The hollow fiber membrane manufacturing method is provided with a step for drawing the hollow fibers, which have undergone a spinning step, to reduce the diameter thereof using a grooved roll.

(57) 要約: 本発明は、簡便な延伸プロセスを用いて、中空糸潰れ(偏平化)を抑制し、縮径化された中空糸膜を得る延伸方法を提供することを目的とする。本発明は、延伸により縮径加工する中空糸膜の製造方法であって、紡糸工程を経た中空糸を溝のあるロールで延伸して縮径加工する工程を備えた中空糸膜の製造方法に関する。



WO 2016/159305 A1

明 細 書

発明の名称：中空糸膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、除濁などの固液分離する精密濾過、及び限外ろ過分野における中空糸膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、河川水および地下水などの除濁並びに除菌、工業用水の清澄化などの浄水分野では、膜再生技術の物理洗浄、薬品洗浄に対応するために、耐薬品性、機械的強度、透水性などに優れた精密濾過または限外ろ過の中空糸膜が適用されている。

[0003] 特許文献 1 には、中空糸膜の改質のために中空糸膜を延伸することが記載されている。

特許文献 1 では、従来の延伸方法として、周速度の異なる複数の延伸駆動ロールの間で延伸を行なう、ロール延伸法が記載されている。ロール延伸法では、ロールの駆動力を摩擦力（凝着力）で中空糸に伝達するために、駆動ロールに中空糸を巻き付ける抱き角度（接触角度）を設定することで、摩擦力不足による糸滑りを抑制している。

[0004] しかし、中空糸はロールに接する曲面で曲げ応力（圧縮力）をうけて偏平化（外形変形）することがある。中空糸膜の偏平化は、外圧濾過で使用する際には、耐圧性の低下、透過水の流動抵抗の増加など特性低下につながる。また、ロール延伸法により延伸された中空糸を支持層として、コーティングによりコート層を形成する場合、コート層が形成できず、コーティング斑などの構造欠点が発生することがある。

[0005] このような中空糸のロール曲面に起因する中空糸の偏平化を抑制するために、特許文献 1 には、中空糸を対面する弾性体ベルトに挟んで延伸するベルト方式が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特許第3928927号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1の技術でも、対面する上下の弾性ベルト間で中空糸を挟むので、中空糸が潰れて偏平化するおそれがある。

そこで本発明は、簡素な延伸プロセスを用いて、中空糸潰れ（偏平化）を抑制し、縮径化された中空糸膜を得る延伸方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記の目的を達成するために、本発明は以下の中空糸膜の製造方法および延伸装置を提供する。

（1）中空糸を形成する紡糸工程と、円周方向に設けられた溝を備える延伸ロールによって延伸する延伸工程とを備え、前記延伸ロールは、前記中空糸と、前記溝において互いに対向する壁面で接触するようになっている中空糸膜の製造方法。

（2）前記溝の壁面間の距離は、前記延伸ロールの径方向における最外部では中空糸の外径よりも大きく、最内部では前記中空糸の外径より小さくなっている、前記（1）に記載の中空糸膜の製造方法。

（3）前記溝において、互いに対向する壁面が成す角度は、 5° 以上 90° 以下である、前記（1）または（2）に記載の中空糸膜の製造方法。

（4）前記延伸ロールの前記溝は、表面が梨地処理されている、前記（1）～（3）のいずれか1項に記載の中空糸膜の製造方法。

（5）前記延伸ロールの前記溝の少なくとも表面にゴム弾性材を有する、前記（1）～（4）のいずれか1項に記載の中空糸膜の製造方法。

（6）中空糸の搬送経路に配置され、円周方向に設けられた溝を有する送り出し側の延伸ロールと引き出し側の延伸ロールと、を備え、

前記送り出し側の延伸ロールと前記引き出し側の延伸ロールとが、前記溝において互いに対向する壁面が中空糸に接触するように配置される延伸装置。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、中空糸の偏平化を抑制する延伸により、高真円度の縮径化した中空糸膜を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、本発明の実施の一形態に係る延伸ロールの一実施様態を示す正面図である。

[図2]図2（a）および図2（b）は、延伸ロールの概略断面図である。

[図3]図3は、本発明に係わる延伸工程の一実施様態を示す概略フロー図である。

発明を実施するための形態

[0011] [中空糸膜の製造方法]

本発明は、紡糸工程と延伸工程とを有する中空糸膜の製造方法を提供する。上記各工程について以下に詳細に説明をする。

1. 紡糸工程

中空糸を形成する紡糸工程は、具体的な手法に限定されるものではなく、後述の延伸工程を経て、分離膜として利用できる中空糸が得られる工程であればよい。例えば、従来の中空糸膜の製造に用いられる紡糸方法が好ましく適用される。このような紡糸方法としては、溶液紡糸および熔融紡糸が挙げられる。溶液紡糸は、原料を溶剤に溶かして原液を得て、この原液を口金から吐出することで繊維を得る方法である。溶液紡糸は、乾式紡糸および湿式紡糸を含む。熔融紡糸は、熱で熔融させた原料を口金から吐出し、冷却することで凝固させて繊維を得る方法である。

[0012] 例えば、中空糸の材料である樹脂としては、鎖状高分子からなる熱可塑性樹脂が用いられる。例えばポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS

）樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、変成ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、およびこれらの混合物や共重合体が挙げられる。中でも耐薬品性、機械的強度の高いポリフッ化ビニリデン系樹脂が好適に用いられる。

[0013] ポリフッ化ビニリデン系樹脂とは、フッ化ビニリデンホモポリマーおよび／またはフッ化ビニリデン共重合体を含有する樹脂を意味し、複数の種類のフッ化ビニリデン共重合体を含有しても構わない。ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、フッ化ビニリデン残基構造を有するポリマーであり、典型的にはフッ化ビニリデンモノマーとそれ以外のフッ素系モノマーなどとの共重合体である。

[0014] 係る共重合体としては、例えば、フッ化ビニリデン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化塩化エチレンから選ばれた１種類以上とフッ化ビニリデンの共重合体が挙げられる。また本発明の効果を損なわない程度に、前記フッ素系モノマー以外の例えばエチレンなどのモノマーが共重合されていてもよい。

[0015] ポリフッ化ビニリデン系樹脂に適用できる溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、テトラメチル尿素、リン酸トリメチルなどの良溶媒、或いはシクロヘキサン、イソホロン、γ-ブチロラクトン、メチルイソアミルケトン、フタル酸ジメチル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレンカーボネート、ジアセトンアルコール、グリセロールトリアセテートなどの貧溶媒が適用できる。

これらの材料を溶媒に溶解させることで製膜原液を作製し、これを口金から凝固浴に吐出することで、非溶媒相分離法、熱誘起相分離法などにより、中空糸膜を形成することができる。

[0016] 2. 延伸工程

本工程では、紡糸された中空糸を、円周方向に設けられた溝を備える延伸ロールによって延伸する。

図1に延伸ロールの一例として延伸ロールの正面図を示す。図1の一点鎖線の位置における延伸ロールの概略断面図を図2(a)に示す。図2(b)に、別の形態の延伸ロールの概略断面図を図2(a)に示す。

[0017] 延伸ロール10、7、9は、径方向外側の面に、円周方向に連続する溝8を有する。対向する壁面が配置されており、その間の隙間が溝となる。延伸ロール10は、例えば、延伸ロール7、9のいずれの構造を有してもよい。

[0018] 延伸ロール7、9は、溝の壁面（側面）で中空糸に接触するようになっている。点線で、中空糸の位置を示す。このような構造のロールによって延伸することで、中空糸を扁平化させずに、延伸することが可能となる。

[0019] 具体的には、溝の壁面間の距離（溝幅）は、径方向の内側に向かって逡減しながら収束する。より詳細には、溝の壁面間の距離は、延伸ロールの径方向における最外部（開口部）では中空糸の外径よりも大きく、最内部（底面）で中空糸の外径より小さくなっている。これによって、延伸ロールは、最内部と最外部との間の両壁面で、中空糸に接することができる。特に本形態では、その距離は、径方向外側に向かうほど単調に増加する。

[0020] 紡糸工程で紡糸した中空糸は、完全な均質材料とはいえず、経時的に形状や外径が少なからず変動する。平らなロールは中空糸に1点のみで接するので、延伸に必要な摩擦力（凝集力）を得るためにはロールに巻き付けなければならない。その結果、延伸時に中空糸に圧縮力が発生したとき1箇所の支持点に集中して糸が潰れ易くなる。

[0021] 一方、本形態の延伸ロールによれば、溝の両壁面が中空糸に接することで、延伸ロールが2点で中空糸に接することになり、糸に加わる圧縮力を2箇所の支持点で分散させることができる。また糸（外径）の接地位置が移動しても糸の外周速度が変化して、糸張力が均衡化する方向に働く。これにより中空糸に接する抱き角度を減じることができ、糸が直線的な軌道を描いてい

ても、十分な摩擦力を得ることができる。また、このように摩擦力を得ることができるので、糸が直線的な軌道を描いていても、延伸ロールの上から糸を押さえる別の部材を必要とすることなく延伸することができる。

[0022] また、溝壁面の対向角度（ θ ）は、中空糸に接した際の支持点間の把持力を高めるので、 5° 以上、 90° 以下であることが好ましく、 5° 以上、 80° 以下であることがより好ましい。対向角度（ θ ）は、両壁面の直線部分で形成する対角度を指す。

[0023] また、1つのライン上に複数の延伸ロールを並べるときに、これら複数の延伸ロールの間で、壁面間の距離（溝幅）または対向角度（ θ ）が、互いに異なることが好ましい。これにより、ある延伸ロールに対する中空糸の接触箇所と、他の延伸ロールに対する中空糸の接触箇所とを異ならせることができる。その結果、中空糸に延伸ロールから加わる力を分散させることもでき、より中空糸を扁平化させずに延伸することが可能となる。

[0024] 溝の形状は特に限定されず、上述のように中空糸が溝において互いに対向する壁面で接触するような構造であればよい。溝の開口幅、及び深さは、中空糸外径に対して1.5倍～20倍の長さの範囲で適用される。

[0025] 具体的な溝の形状としては、例えば、図2（a）に示す延伸ロール7のように、その円周方向に底の丸いV字状の断面を有する溝が設けられている態様や、図2（b）に示す延伸ロール9のように、その円周方向にV字状の断面を有する溝が形成されている態様等が挙げられる。

[0026] 延伸ロールの材質は、例えば、金属材、セラミックス材、プラスチック材、ゴム材（ゴム弾性材）等から適宜選択できる。中でもゴム弾性材は、延伸時の引っ張り応力により弾性高分子材が変形することで、中空糸との接触面が増加し、その結果、凝着力（摩擦力）が増加するので好ましい。なお、ゴム弾性材は、中空糸との接触面が増加し、その結果、凝着力（摩擦力）を増加させる効果を有するため、ゴム弾性材は、延伸ロールの溝の少なくとも表面に、特に糸が接するところに有していれば足りる。

[0027] ゴム弾性材としては、弾性係数の指標の一つである静的せん断弾性係数が

0.05 MPa 以上～0.6 MPa 以下のものが好ましい。前記の弾性係数範囲にあると、弾性変形により接触する中空糸の変形が小さいので好ましい。中でも中空糸が含有する溶媒などに対する耐溶剤性を兼備するもので、例えばシリコンゴム、ウレタンゴム、イソブレンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、多硫化ゴムなどのゴム弾性樹脂を用いることが好ましい。なお、静的せん断弾性係数は、(JIS K 6254 の5、低変形引張試験)によって、25%伸長応力 σ_{25} (MPa) を測定し、次式により静的せん断弾性係数を算出する

$$G_s = 1.639 \sigma_{25} \text{ (MPa)}$$

G_s : 静的せん断弾性係数 (MPa)

[0028] 延伸ロールの溝の壁面は、中空糸との接触抵抗を高めるために表面処理されていることが好ましい。例えば、硬度の高い金属材では、表面粗度を上げることが好ましく、その加工方法の一例として梨地処理などが好適である。

[0029] 梨地処理は、例えば酸化アルミニウム、乾状珪砂、ガラスビーズなどの砥粒をロール表面にブラスト（吹き付け）することで実行される。延伸ロール表面（溝壁面）は、粗さ指標である R_a （10点の算術平均粗さ）が $2 \mu\text{m}$ 以上、 $300 \mu\text{m}$ 以下であり、 R_z （最大高さ）が $3 \mu\text{m}$ 以上、 $400 \mu\text{m}$ 以下になるように加工されることが好ましい。

[0030] これにより紡糸工程を経た中空糸表面が溶媒などで濡れていても、ロール溝表面のミクロな凸部が直接的に中空糸表面に接触し、凝着力の低下を抑制することができるので好ましい。なお、表面粗さパラメータ指標である R_a と R_z (JIS B 0601-2001) は、例えば触針式表面粗さ計で測定した粗さ曲線から求めることができる。

[0031] なお、上述した延伸ロールの溝の形状や、延伸ロールの材質や、表面処理による表面構造は、特定の組み合わせではなく、任意の組み合わせとすることができる。

例えば、図2(a)に示す延伸ロール7は金属製であり、その円周方向に底の丸いV字状の断面を有する溝が設けられており、溝表面が梨地処理され

ている。また、図 2（b）に示す延伸ロール 9 はゴムロールであり、その円周方向に V 字状の断面を有する溝が設けられている。

製造工程中、中空糸が延伸される位置を延伸ゾーンと呼ぶ。

[0032] [延伸装置]

本発明はまた、上記延伸工程に使用できる延伸装置を提供する。本発明の延伸装置は、中空糸の搬送経路に配置され、上記送り出し側の延伸ロールと引き出し側の延伸ロールとを備える。そして、上記送り出し側の延伸ロールと引き出し側の延伸ロールは、それぞれの延伸ロールが有する溝において互いに対向する壁面が中空糸に接触するように配置される。

[0033] 図 3 に、延伸装置の一例を示す。本形態では、円周方向に設けられた溝を有する、送り出し側の延伸ロール 1, 2, 3 と、引き出し側の延伸ロール 4, 5, 6 とが中空糸 11 の搬送経路に配置される。そして、送り出し側の延伸ロール 1, 2, 3 と、引き出し側の延伸ロール 4, 5, 6 とが、それぞれの延伸ロールが有する溝において互いに対向する壁面が中空糸に接触するように配置される。また、図示しないが、本形態の延伸装置は、送り出し側の延伸ロール 1, 2, 3 を回転させる送り出し駆動装置と、引き出し側の延伸ロール 4, 5, 6 の回転速度が送り出し側の延伸ロール 1, 2, 3 の回転速度よりも大きくなるように、引き出し側の延伸ロール 4, 5, 6 を回転させる引き出し側の駆動装置とを備える。

[0034] 図 3 に示すように、延伸ゾーン 12 は、送り出し側の延伸ロールと、引き出し側の延伸ロールとの間に位置する。具体的には、送り出し側の延伸ロール 1, 2, 3 と、引き出し側の延伸ロール 4, 5, 6 が、延伸ゾーン 12 をロール 3, 4 の間に挟むように、この順に、直線上に、直列に並べられている。ここで、中空糸 11 は、最上流の延伸ロール 1 から最下流の延伸ロール 6 まで、延伸ロールに巻き付かないように、直線状の軌道に誘導され、延伸ロール 1, 2, 3 と延伸ロール 4, 5, 6 のライン速度の差で延伸ゾーン 12 にある中空糸が延伸される。上述したように、延伸ロールに中空糸を押しつける部材は不要である。延伸ゾーンを複数設けることで、延伸工程を多段

で行うことができる。

[0035] 「直線軌道上で」とは、中空糸が直線状に配された状態で、延伸ロールに接することを意味する。つまり、中空糸は、延伸ロールに巻きつかず、延伸ロールと中空糸との接触部分において、中空糸は直線状になっている。言い換えると、中空糸が直線状になっている位置に、延伸ロールが配置される。よって、複数個の延伸ロールが直列に並べられる場合、それらは、中空糸との接触箇所が直線上に並ぶように配置される。中空糸をこのように直線状の軌道に誘導するには、送り出し側の延伸ロールのさらに上流と、引き出し側の延伸ロールのさらに下流とに、中空糸を直線状に保持するように他のロールを配置すればよい。

[0036] 延伸前の中空糸 11 の外径サイズは、延伸によって縮径することを考慮すると、0.4 mm 以上、50 mm 以下が好ましく、より好ましくは 0.5 mm 以上、40 mm 以下である。紡糸工程で得られた中空糸がこのサイズであってもよいし、紡糸工程後、延伸工程前に何らかの工程によって外径サイズをこの範囲に調整してもよい。この範囲にあると、延伸による伸長／縮径の均質ムラを軽減できるので好ましい。

[0037] 延伸倍率としては、好ましくは 1.1～5 倍、より好ましくは 1.3～4 倍、さらに好ましくは 1.5～3 倍である。ここで延伸倍（数）とは、延伸ゾーンにおけるライン速度の比（引取速度／供給速度）をいう。

[0038] 延伸ロールの配置は、中空糸の引取張力と均衡化するように最適化することができる。

延伸ゾーン 12 では、中空糸 11 は加熱されることが好ましい。よって、延伸ゾーン 12 は、湿熱、乾熱処理できる浴槽、或いはチャンバー中に設けられることが好ましい。

[0039] 延伸ゾーン 12 で中空糸を加熱する熱媒としては、水、ポリエチレングリコール、グリセリンなどの溶液や、蒸気、空気、窒素など気体から選ばれる 1 つ以上が好ましい。

[0040] 延伸温度としては、特に限定しないが、中空糸のガラス転移温度以上で処

理されると塑性加工上好ましい。ポリフッ化ビニリデン系樹脂の中空糸であれば、延伸温度は、好ましくは60～140℃、より好ましくは70～120℃、さらに好ましくは80～100℃である。60℃以上で延伸することで、均質な延伸が容易となり、140℃を以下で延伸することで、可塑性による軟化が抑制されるので、中空糸が潰れにくくなる。

実施例

[0041] 以下に本発明を実施例をもって説明するが、これにより本発明が限定されるものではない。

[中空糸の真円度の測定方法]

デジタルマイクロスコープ（VHX-1000，KEYENCE製）を用いて、中空糸断面が観察される任意の倍率（20倍～200倍）で、中空糸断面の長径と短径の長さを計10ヵ所で測定し、短径／長径の比の結果を数平均して求めた。

[0042] 〈実施例1〉

重量平均分子量42万のフッ化ビニリデンホモポリマー36重量%とγ-ブチロラクトン64重量%を140℃で溶解した。このフッ化ビニリデンホモポリマー溶液をチューブインオリフィスの外側オリフィス（外径：4.0mmφ）から吐出し、同時にγ-ブチロラクトン85重量%水溶液をチューブインオリフィスの内側のチューブ（外径：1.4mmφ、内径：1.0mmφ）から、γ-ブチロラクトン85重量%水溶液からなる温度15℃の冷却浴中に中空糸状に紡出させた。こうして曳き出した中空糸を水洗した後、3つの送り出し側の延伸ロールと、3つの引き出し側の延伸ロールとで延伸した。

[0043] 送り出し側の延伸ロールと引き出し側の延伸ロールとは直線上に並んでおり、送り出し側の延伸ロールのさらに上流のロールと、引き出し側の延伸ロールのさらに下流のロールとで中空糸を直線状に保持し、直線軌道上で延伸ロールと中空糸とが接するようにした。送り出し側の延伸ロールにより速度5m／分で中空糸を送り出し、延伸ゾーン後の引き出し側の延伸ロールによ

り 11 m／分で中空糸を引き出すことで、延伸倍率を 2.2 倍とした。

[0044] 延伸ロールは、送り出し側、引き出し側共に、ステンレス製であり、深さ 10 mm に対向角度 20° の底の丸い V 字状の溝が形成されたものである。円周方向最外部における溝の幅（開口幅）は 6.5 mm であった。また、各延伸ロールの溝の表面粗さ R_a は 17 μm であり、 R_z は 110 μm であった。なお、表面粗さ R_a と R_z （JIS B 0601-2001）は、触針式表面粗さ計で測定した粗さ曲線から求めた。

延伸ゾーンは、95℃の熱水槽であった。

延伸ゾーン前の中空糸外径は、1.02 mm で真円度 96.2% であり、延伸後の中空糸外径は、0.59 mm に縮径化され、真円度は 95.6% であった。

[0045] 〈実施例 2〉

実施例 1 とは異なる口径（オリフィス外径：2.1 mm ϕ 、チューブ外径：0.7 mm ϕ 、チューブ内径 0.5 mm ϕ ）を有するチューブインオリフィスを用いた以外は実施例 1 と同様にして、中空糸を紡糸し、水洗した。

こうして得られた中空糸について、送り出し側の延伸ロール 3 本で形成する抱き角度（接触角度）の合計を 270° として速度を 7 m／分とし、かつ延伸ゾーン後の引き出し側の延伸ロールの抱き角度も同様に 270° にして、速度を 10.5 m／分とすることで、延伸倍率を 1.5 倍とした。また溝深さ 10 mm に対向角度 35°、円周方向最外部における溝の幅 V 字状の溝を有し、かつゴム弾性係数が 0.24 MPa であるシリコンゴムロールを延伸ロールとし、さらに延伸ゾーンを 80℃の空気加熱の熱風チャンバーとして、延伸を行った。延伸ロールの円周方向最外部における溝の幅（開口幅）は 6.2 mm であった。送り出し側の延伸ロールおよび引き出し側の延伸ロールは実施例 1 と同様にそれぞれ 3 つとした。

延伸ゾーン前の中空糸外径は、1.20 mm で真円度 97.4% であり、延伸後の中空糸外径は、0.96 mm に縮径化され、真円度は 97.0% であった。

[0046] 〈比較例 1〉

延伸ロールを平らな金属ロールに変更した以外は、実施例 1 と同様にして延伸を行った。しかしながら、引き出し側の延伸ロールで中空糸の滑りが起こり、所定の延伸で行うことが出来なかった。

[0047] 〈比較例 2〉

延伸ロールを平らなシリコンゴムロールに変更した以外は、実施例 2 と同様にして、延伸を行った。延伸ゾーン前の中空糸外径は、1.20 mm で真円度 96.5 % であり、延伸後の外径は、0.91 mm に縮径化されたが、真円度が 68.6 % で偏平化した。

[0048] 以上の結果から、中空糸と溝において互いに対向する壁面で接触するようになっている延伸ロールを使用した実施例では、真円度の高い中空糸を得ることができることがわかった。一方、平らな延伸ロールを使用した比較例では、真円度が低く偏平化してしまった。

[0049] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお本出願は、2015 年 3 月 31 日付で出願された日本特許出願（特願 2015-072325）に基づいており、その全体が引用により援用される。

産業上の利用可能性

[0050] 本発明によれば簡素な延伸方法で、真円度の高い縮径加工した中空糸膜を製造する方法を提供できる。これによりに浄水や工業用水などの水処理分野に適用できる高品質の複合中空糸膜を提供することができる。

符号の説明

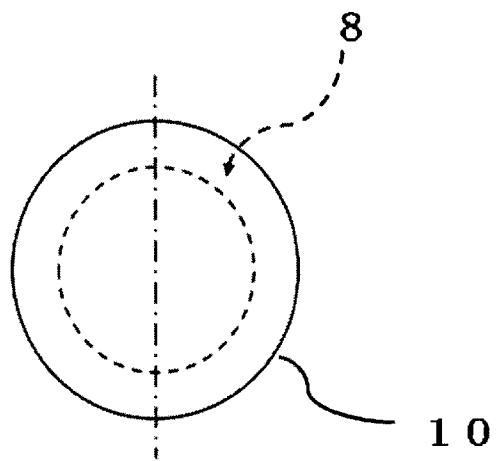
- [0051] 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10 延伸ロール
7 底の丸い V 字状溝の金属ロール（延伸ロール）
8 溝
9 V 字状溝のゴムロール（延伸ロール）
11 中空糸

1 2 延伸ゾーン

請求の範囲

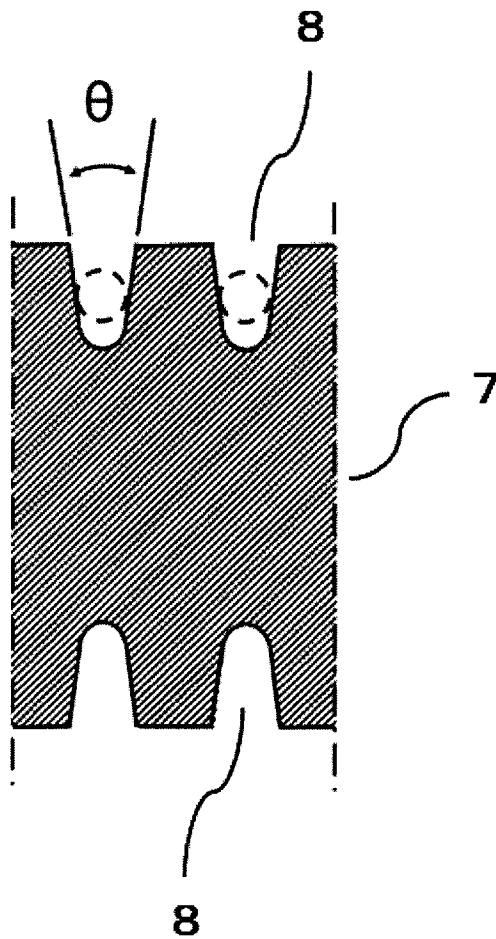
- [請求項1] 中空糸を形成する紡糸工程と、
円周方向に設けられた溝を備える延伸ロールによって延伸する延伸工程と
を備え、
前記延伸ロールは、前記中空糸と、前記溝において互いに対向する壁面で接触するようになっている
中空糸膜の製造方法。
- [請求項2] 前記溝の壁面間の距離は、前記延伸ロールの径方向における最外部では前記中空糸の外径よりも大きく、最内部では前記中空糸の外径より小さくなっている、請求項1に記載の中空糸膜の製造方法。
- [請求項3] 前記溝において、互いに対向する壁面が成す角度は、 5° 以上 90° 以下である、請求項1または2に記載の中空糸膜の製造方法。
- [請求項4] 前記延伸ロールの前記溝は、表面が梨地処理されている、請求項1～3のいずれか1項に記載の中空糸膜の製造方法。
- [請求項5] 前記延伸ロールの前記溝の少なくとも表面にゴム弾性材を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の中空糸膜の製造方法。
- [請求項6] 中空糸の搬送経路に配置され、円周方向に設けられた溝を有する送り出し側の延伸ロールと引き出し側の延伸ロールと、を備え、
前記送り出し側の延伸ロールと前記引き出し側の延伸ロールとが、前記溝において互いに対向する壁面が中空糸に接触するように配置される
延伸装置。

[図1]

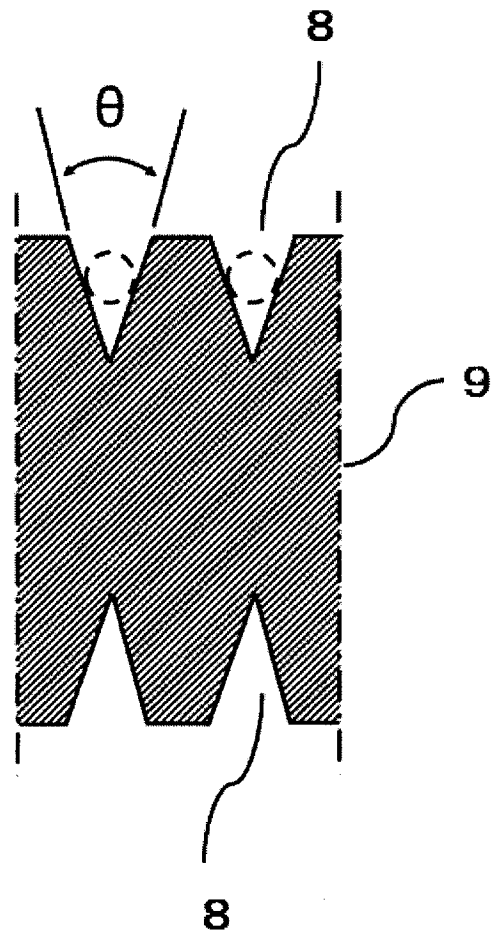


[図2]

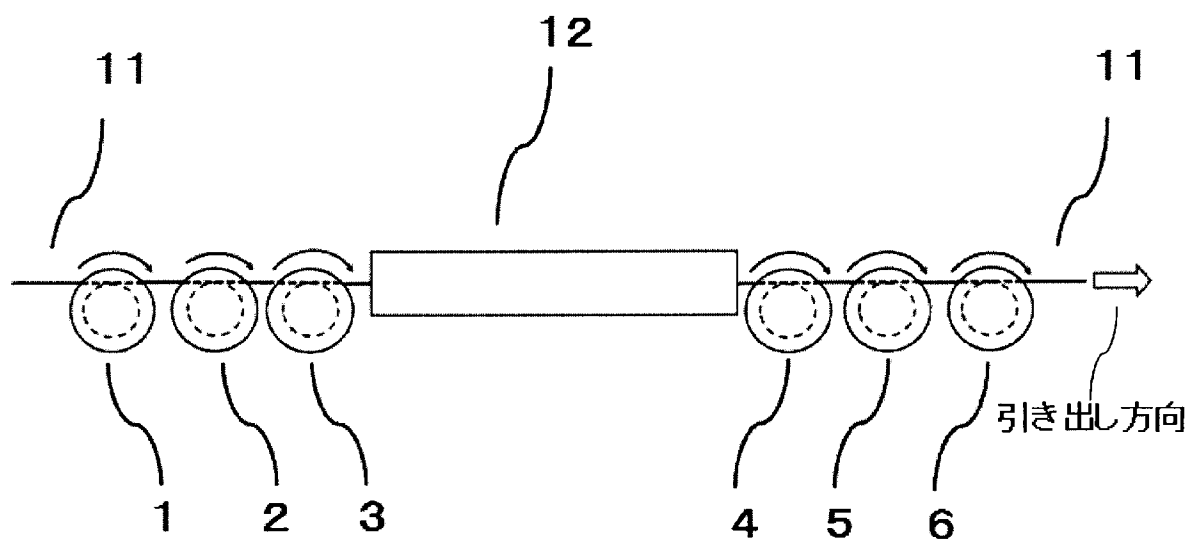
(a)



(b)



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060812

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D69/08(2006.01)i, D01D5/24(2006.01)i, D02J1/22(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)

B01D69/08, D01D5/24, D02J1/22

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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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.
A	JP 2002-301341 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 15 October 2002 (15.10.2002), claims; paragraphs [0005], [0024] to [0027]; fig. 1 (Family: none)	1-6
A	WO 2000/77282 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 21 December 2000 (21.12.2000), claims; page 2, lines 7 to 14; page 4, line 25 to page 6, line 21; fig. 1 to 3 & JP 3607676 B & US 6245423 B1 claims; page 4, left column, line 65 to right column, line 16; page 5, left column, line 49 to page 6, left column, line 8; fig. 1 to 3 & GB 2367031 A & HU 201419 A & TW 255300 B	1-6



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
03 June 2016 (03.06.16)

Date of mailing of the international search report
14 June 2016 (14.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060812

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-213538 A (Asahi Kasei Corp.), 30 July 2003 (30.07.2003), paragraphs [0003], [0011], [0015] to [0017]; fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2-210013 A (Unitika Ltd.), 21 August 1990 (21.08.1990), page 4, upper right column, lines 3 to 14 (Family: none)	4-5
A	WO 2013/146795 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 03 October 2013 (03.10.2013), paragraphs [0029] to [0030] & CN 104334262 A & KR 10-2014-0130485 A	5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D69/08(2006.01)i, D01D5/24(2006.01)i, D02J1/22(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. B01D69/08, D01D5/24, D02J1/22

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で利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
A	JP 2002-301341 A（三菱レイヨン株式会社）, 2002.10.15, 特許請求の範囲, 段落 0005, 0024-0027, 図 1,（ファミリーなし）	1-6
A	WO 2000/77282 A1（三菱レイヨン株式会社）, 2000.12.21, 請求の範囲, 2 頁 7-14 行目, 4 頁 25 行目-6 頁 21 行目, Fig. 1-3, & JP 3607676 B & US 6245423 B1, claims, 4 頁左欄 65 行目-右欄 16 行目, 5 頁左欄 49 行目-6 頁左欄 8 行目, Fig 1-3, & GB 2367031 A & HU 201419 A & TW 255300 B	1-6

☒ 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

03.06.2016

国際調査報告の発送日

14.06.2016

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 100-8915

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）

宮部 裕一

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4 D

5806

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
A	JP 2003-213538 A (旭化成株式会社), 2003.07.30, 段落 0003, 0011, 0015-0017, 図 1, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2-210013 A (ユニチカ株式会社), 1990.08.21, 4 頁右上欄 3-14 行目, (ファミリーなし)	4-5
A	WO 2013/146795 A1 (三菱レイヨン株式会社), 2013.10.03, 段落 0029-0030, & CN 104334262 A & KR 10-2014-0130485 A	5