

(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2012-254411

(P2012-254411A)

(43) 公開日 平成24年12月27日(2012.12.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1D 69/08 (2006.01)</b>	BO1D 69/08	4D006
<b>BO1D 69/10 (2006.01)</b>	BO1D 69/10	4L033
<b>BO1D 69/12 (2006.01)</b>	BO1D 69/12	
<b>DO6M 15/256 (2006.01)</b>	DO6M 15/256	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2011-129258 (P2011-129258)	(71) 出願人	00006035 三菱レイヨン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(22) 出願日	平成23年6月9日(2011.6.9)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836 弁理士 西 和哉
		(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

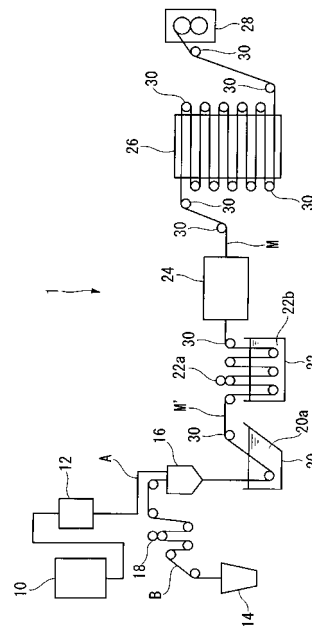
(54) 【発明の名称】 多孔質中空糸膜の製造方法および製造装置

(57) 【要約】

【課題】 高品質な多孔質中空糸膜が安定して連続的に得られる多孔質中空糸膜の製造方法および製造装置の提供を目的とする。

【解決手段】 膜形成性樹脂および開孔剤を含む製膜原液Aと中空状の補強支持体Bを紡糸ノズル16に連続的に供給し、紡糸ノズル16によって補強支持体Bの外側に製膜原液Aを塗布し、凝固させて多孔質中空糸膜前駆体M'を形成する紡糸凝固工程と、多孔質中空糸膜前駆体M'から前記開孔剤を除去して多孔質中空糸膜Mを形成する除去工程と、を有し、紡糸ノズル16に供給する前記補強支持体Bの張力を20~90g/錘とする多孔質中空糸膜の製造方法。また、紡糸ノズル16と、前記製膜原液Aを凝固させて多孔質中空糸膜前駆体M'を形成する凝固手段20と、紡糸ノズル16に供給する前記補強支持体Bの張力を制御する張力制御手段18とを有する多孔質中空糸膜の製造装置1。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

膜形成性樹脂および開孔剤を含む製膜原液と中空状の補強支持体を紡糸ノズルに連続的に供給し、該紡糸ノズルによって前記補強支持体の外側に前記製膜原液を塗布し、凝固させて多孔質中空系膜前駆体を形成する紡糸凝固工程と、前記多孔質中空系膜前駆体から前記開孔剤を除去して多孔質中空系膜を形成する除去工程と、を有する多孔質中空系膜の製造方法であって、

前記紡糸ノズルに供給する前記補強支持体の張力を 20 ~ 90 g / 錘に制御する、多孔質中空系膜の製造方法。

## 【請求項 2】

前記紡糸ノズルの手前で前記補強支持体の外径を測定し、その測定結果をフィードバックして前記紡糸ノズルに供給する前記補強支持体の張力を制御する、請求項 1 に記載の多孔質中空系膜の製造方法。

## 【請求項 3】

前記紡糸ノズルに供給する前記補強支持体の張力をニップロールにより制御する、請求項 1 または 2 に記載の多孔質中空系膜の製造方法。

## 【請求項 4】

前記除去工程の前に、前記紡糸凝固工程で形成された多孔質中空系膜前駆体の張力を 200 ~ 800 g / 錘に制御して、該多孔質中空系膜前駆体を洗浄液で洗浄する洗浄工程を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の多孔質中空系膜の製造方法。

## 【請求項 5】

中空状の補強支持体の外側に多孔質膜層を有する多孔質中空系膜の製造装置であって、膜形成性樹脂および開孔剤を含む製膜原液を前記補強支持体の外側に塗布するように紡糸する紡糸ノズルと、前記製膜原液を凝固させて多孔質中空系膜前駆体を形成する凝固手段と、前記多孔質中空系膜前駆体から前記開孔剤を除去し、多孔質膜層を有する多孔質中空系膜を形成する除去手段と、前記紡糸ノズルに供給する前記補強支持体の張力を制御する張力制御手段と、を有する多孔質中空系膜の製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、多孔質中空系膜の製造方法および製造装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

食品工業、医療、電子工業等の分野においては、有用成分の濃縮、回収、不要成分の除去、造水等を目的として、多孔質中空系膜を用いた精密濾過膜、限外濾過膜、逆浸透濾過膜等が多用されている。例えば、機械特性に優れた多孔質中空系膜として、中空系状の編紐や組紐等の補強支持体の外側に多孔質膜層が形成された多孔質中空系膜が知られている。

## 【0003】

このような中空状の補強支持体（以下、単に「補強支持体」ということがある。）を有する多孔質中空系膜は、例えば、補強支持体と製膜原液を紡糸ノズルに連続的に供給し、該紡糸ノズルによって製膜原液を前記補強支持体の外側に塗布するようにして紡糸して、前記製膜原液を凝固液で凝固して多孔質中空系膜を形成した後、洗浄、乾燥等の工程を経ることで得られる（例えば、特許文献 1）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】特開 2008 - 114181 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 5 】

しかし、特許文献 1 のような従来の多孔質中空系膜の製造方法では、補強支持体の走行を規制するガイド部材から補強支持体が外れたり、補強支持体の外径の縮小化や扁平化が起きたりすることがあり、十分な品質の多孔質中空系膜を安定して製造できないことがある。

## 【 0 0 0 6 】

本発明は、高品質な多孔質中空系膜が安定して連続的に得られる多孔質中空系膜の製造方法および製造装置の提供を目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 7 】

本発明の多孔質中空系膜の製造方法は、膜形成性樹脂および開孔剤を含む製膜原液と中空状の補強支持体を紡糸ノズルに連続的に供給し、該紡糸ノズルによって前記補強支持体の外側に前記製膜原液を塗布し、凝固させて多孔質中空系膜前駆体を形成する紡糸凝固工程と、前記多孔質中空系膜前駆体から前記開孔剤を除去して多孔質中空系膜を形成する除去工程と、を有する多孔質中空系膜の製造方法であって、前記紡糸ノズルに供給する前記補強支持体の張力を 20 ~ 90 g / 錘に制御する方法である。

本発明の多孔質中空系膜の製造方法は、前記紡糸ノズルの手前で前記補強支持体の外径を測定し、その測定結果をフィードバックして前記紡糸ノズルに供給する前記補強支持体の張力を制御することが好ましい。

また、前記紡糸ノズルに供給する前記補強支持体の張力をニップロールにより制御することが好ましい。

また、前記除去工程の前に、前記紡糸凝固工程で形成された多孔質中空系膜前駆体の張力を 200 ~ 800 g / 錘に制御して、該多孔質中空系膜前駆体を洗浄液で洗浄する洗浄工程を有することが好ましい。

## 【 0 0 0 8 】

本発明の多孔質中空系膜の製造装置は、中空状の補強支持体の外側に多孔質膜層を有する多孔質中空系膜の製造装置であって、膜形成性樹脂および開孔剤を含む製膜原液を前記補強支持体の外側に塗布するように紡糸する紡糸ノズルと、前記製膜原液を凝固させて多孔質中空系膜前駆体を形成する凝固手段と、前記多孔質中空系膜前駆体から前記開孔剤を除去し、多孔質膜層を有する多孔質中空系膜を形成する除去手段と、前記紡糸ノズルに供給する前記補強支持体の張力を制御する張力制御手段と、を有する。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 0 9 】

本発明の多孔質中空系膜の製造方法によれば、高品質な多孔質中空系膜を安定して連続的に製造できる。

また、本発明の多孔質中空系膜の製造装置を用いれば、高品質な多孔質中空系膜を安定して連続的に製造できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 1 0 】

【図 1】本発明の多孔質中空系膜の製造装置の一例を示した概略図である。

【図 2】支持体製造装置の一例を示した概略構成図である。

【図 3】中空状編紐の構造を示した図である。

【図 4】中空状編紐の網目を示した拡大図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 1 】

以下、本発明の多孔質中空系膜の製造方法および製造装置の一例を示して詳細に説明する。

## (製造装置)

図 1 に例示した多孔質中空系膜の製造装置 1 (以下、単に「製造装置 1」という。)は、中空状の補強支持体の外側に多孔質膜層を有する多孔質中空系膜を製造する装置である

10

20

30

40

50

。

本実施形態の製造装置 1 は、図 1 に示すように、前記多孔質膜層を形成する製膜原液 A を調製する原液調製手段 10 と；調製した製膜原液 A を貯留する貯留部 12 と；中空状の補強支持体 B（以下、単に「補強支持体 B」という。）を収容する支持体収容部 14 と；貯留部 12 から供給される製膜原液 A を支持体収容部 14 から供給される補強支持体 B の外側に塗布するように紡糸する紡糸ノズル 16 と；紡糸ノズル 16 に供給される補強支持体 B の張力を制御する張力制御手段 18 と；凝固液 20 a によって製膜原液 A を凝固させて多孔質中空系膜前駆体 M' を形成する凝固手段 20 と；多孔質中空系膜前駆体 M' に残存する溶媒を除去する洗浄手段 22 と；多孔質中空系前駆体 M' 中に残存する開孔剤を除去して、前記多孔質膜層を有する多孔質中空系膜 M を形成する除去手段 24 と；多孔質中空系膜 M を乾燥する乾燥手段 26 と；多孔質中空系膜 M を巻き取る巻き取り手段 28 と；を有している。製造装置 1 における多孔質中空系膜 M の走行はガイド部材 30 によって規制される。

10

#### 【0012】

原液調製手段 10 は、膜形成性樹脂、開孔剤および溶媒を含む製膜原液 A を調製する手段である。原液調製手段 10 としては、製膜原液の調製に用いられる公知の手段を採用することができる。

貯留部 12 は、調製した製膜原液 A を貯留する部分である。貯留部 12 は、製膜原液 A を貯留できるものであれば特に限定されない。

支持体収容部 14 は、補強支持体 B を収容する部分である。支持体収容部 14 は、補強支持体 B を収容でき、かつ補強支持体 B を円滑に引き出せるようになっているものであれば特に限定されない。

20

#### 【0013】

紡糸ノズル 16 は、補強支持体 B の外側に製膜原液 A を塗布するように紡糸するノズルである。紡糸ノズル 16 としては、補強支持体を有する多孔質中空系膜の製造に通常用いられる紡糸ノズルを採用することができる。例えば、内部に補強支持体 B を通過させ、その補強支持体 B の外側に製膜原液 A を円筒状に吐出して塗布するようになっている紡糸ノズルが挙げられる。

紡糸ノズル 16 は、単一の製膜原液 A を吐出して単層の多孔質膜層を有する多孔質中空系膜 M を形成する形態であってもよく、複数の製膜原液 A を同心円状に吐出して複数層の多孔質膜層が積層された多孔質中空系膜 M を形成する複合ノズルであってもよい。

30

#### 【0014】

張力制御手段 18 は、支持体収容部 14 から紡糸ノズル 16 に連続的に供給される補強支持体 B の張力を制御する手段である。張力制御手段 18 としては、紡糸ノズル 16 に供給される補強支持体 B の張力を所望の張力に調整できるものであればよく、例えば、ニップロール、ダンサーロール等が挙げられる。なかでも、ガイド外れを防止しやすく、かつ中空部のつぶれを防止しやすい点から、ニップロールが好ましい。

#### 【0015】

凝固手段 20 は、紡糸ノズル 16 から紡糸された製膜原液 A を凝固液 20 a により凝固させて多孔質中空系膜前駆体 M' を形成する手段である。この例の凝固手段 20 は、製膜原液 A が塗布された補強支持体 B が、凝固浴槽中の凝固液 20 a 中に浸漬され、凝固液 20 a によって製膜原液 A が凝固して凝固膜層となって多孔質中空系膜前駆体 M' が形成された後、その多孔質中空系前駆体 M' が凝固液 20 a から引き出されるようになっている。

40

。

また、この例では、紡糸ノズル 16 と凝固液 20 a の間に空走区間が設けられた乾湿式紡糸が採用されている。ただし、紡糸ノズル 16 から凝固液 20 a 中に直接紡糸する湿式紡糸を採用してもよい。

#### 【0016】

洗浄手段 22 は、多孔質中空系膜前駆体 M' に残存する溶媒を洗浄液 22 b で洗浄して除去する手段である。この例の洗浄手段 22 は、洗浄槽中に洗浄液 22 b を収容し、その

50

洗浄液 22b 内に多孔質中空系膜前駆体 M' を複数回通過させるものである。

また、この例の洗浄手段 22 は、洗浄中の多孔質中空系膜前駆体 M' の張力を制御する張力制御手段 22a を有している。張力制御手段 22a によって多孔質中空系膜前駆体 M' の張力を所定の張力に調整しつつ洗浄を行うことで、洗浄中に多孔質中空系膜前駆体 M' がガイド部材 30 から外れたり、多孔質中空系膜前駆体 M' の中空部が潰れたりすることを抑制しやすくなる。

張力制御手段 22a としては、走行する多孔質中空系膜前駆体 M' の張力を所望の張力に調整できるものであればよく、例えば、ニップロール、ダンサーロール等が挙げられる。

【0017】

洗浄手段 22 は、前記形態以外にも、多孔質中空系膜前駆体 M' に残存する溶媒を除去する手段として通常使用される手段を採用することができる。例えば、傾斜させた樋状の洗浄浴に洗浄液を流し、該洗浄液中に多孔質中空系膜前駆体 M' を走行させる手段等を採用してもよい。

【0018】

除去手段 24 としては、多孔質中空系膜前駆体 M' に残存する開孔剤を除去する手段として通常使用されるものが使用できる。例えば、多孔質中空系膜前駆体 M' に酸化剤を含む薬液を保持させる薬液保持部と、薬液を保持した多孔質中空系膜前駆体 M' を気相中で加熱して開孔剤を酸化分解させる加熱分解部と、低分子量化された開孔剤を洗浄液で洗浄して多孔質中空系膜前駆体 M' から除去する洗浄除去部とを有する手段等が挙げられる。

【0019】

薬液保持部としては、薬液を収容する薬液槽を有し、その薬液中に多孔質中空系膜前駆体 M' を走行させることで薬液を保持させるもの等が挙げられる。

薬液を保持した多孔質中空系膜前駆体 M' を加熱する加熱分解部としては、大気圧下で加熱流体を用いて多孔質中空系膜前駆体 M' を加熱するものが好ましく、次亜塩素酸塩等の酸化剤の乾燥を防ぎ、効率的な分解処理が行える点から、加熱流体として相対湿度の高い流体を使用し、湿熱条件で加熱するものがより好ましい。

洗浄除去部としては、例えば、前記洗浄手段 22 で挙げた形態を採用することができる。

多孔質中空系膜前駆体 M' の凝固膜層に残存していた開孔剤が除去され、該開孔剤が残存していた部分に孔が形成されることで多孔質膜層が形成されることにより、多孔質中空系膜 M が得られる。

【0020】

乾燥手段 26 は、多孔質中空系膜 M を乾燥する手段である。乾燥手段 26 としては、多孔質中空系膜 M を十分に乾燥することができるものであればよい。例えば、多孔質中空系膜の乾燥に通常用いられる熱風乾燥機等の公知の乾燥装置を採用することができる。

【0021】

巻き取り手段 28 は、多孔質中空系膜 M をポビン等に巻き取れるものであればよく、例えば、テンションロール、トルクモーター等により多孔質中空系膜 M の張力を制御し、ガイドまたはポビンをトラバースさせながら巻き取る構成を有するものが挙げられる。

【0022】

ガイド部材 30 は、製造装置 1 において、支持体収容部 14 から、紡糸ノズル 16、凝固手段 20、洗浄手段 22、除去手段 24、乾燥手段 26、巻き取り手段 28 までの補強支持体 B、多孔質中空系膜前駆体 M' および多孔質中空系膜 M の走行を規制するものである。ガイド部材 30 を設けることにより、糸垂れを抑制することができ、それにより補強支持体 B、多孔質中空系膜前駆体 M' や多孔質中空系膜 M が各手段の内外や出入り口付近等に接触することを防止できる。

ガイド部材 30 は、多孔質中空系膜の製造に通常用いられるものが使用でき、金属製またはセラミック製のガイド部材等が挙げられる。

【0023】

10

20

30

40

50

## (製造方法)

本発明の多孔質中空系膜の製造方法は、中空状の補強支持体の外側に多孔質膜層を有する多孔質中空系膜を製造する方法である。本発明の多孔質中空系膜の製造方法は、単層の多孔質膜層を有する多孔質中空系膜を製造する方法であってもよく、多層の多孔質膜層を有する多孔質中空系膜を製造する方法であってもよい。

## 【0024】

以下、本発明の多孔質中空系膜の製造方法の一例として、前記製造装置1を使用した製造方法について説明する。本実施形態の多孔質中空系膜の製造方法は、下記の原液調製工程、紡糸凝固工程、洗浄工程、除去工程、乾燥工程および巻き取り工程を有する。

原液調製工程：原液調製手段10によって製膜原液Aを調製する工程。

紡糸凝固工程：紡糸ノズル16によって補強支持体Bの外側に製膜原液Aを塗布するように紡糸し、凝固手段20によって製膜原液Aを凝固液20a中で凝固させて多孔質中空系膜前駆体M'を形成する工程。

洗浄工程：洗浄手段22によって多孔質中空系膜前駆体M'を洗浄して多孔質中空系膜前駆体M'に残存する溶媒を除去する工程。

除去工程：除去手段24によって多孔質中空系膜前駆体M'に残存する開孔剤を除去して、多孔質中空系膜Mを形成する工程。

乾燥工程：乾燥手段26によって多孔質中空系膜Mを乾燥する工程。

巻き取り工程：巻き取り手段28によって乾燥後の多孔質中空系膜Mを巻き取る工程。

## 【0025】

原液調製工程：

原液調製手段10において、膜形成性樹脂および開孔剤を溶媒に溶解し、脱泡して製膜原液Aを調製し、調製した製膜原液Aを貯留部12に貯留する。

補強支持体Bとしては、例えば、各種の繊維で製紐された中空状の編紐、組紐等が挙げられる。補強支持体Bは、各種素材を単独で使用したものであってもよく、組み合わせたものであってもよい。中空状の編紐や組紐に使用される繊維としては、合成繊維、半合成繊維、再生繊維、天然繊維等が挙げられる。繊維の形態としては、モノフィラメント、マルチフィラメント、紡績系のいずれであってもよい。

## 【0026】

膜形成性樹脂としては、多孔質中空系膜の多孔質膜層の形成に使用される通常の樹脂が使用でき、例えば、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、スルホン化ポリスルホン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエステルイミド樹脂等が挙げられる。これらは必要に応じて適宜選択して使用することができ、中でも耐薬品性に優れることから、ポリフッ化ビニリデン樹脂が好ましい。

膜形成性樹脂は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0027】

開孔剤としては、例えば、ポリエチレングリコールによって代表されるモノオール系、ジオール系、トリオール系、ポリビニルピロリドン等の親水性高分子樹脂を使用することができる。これらは必要に応じて適宜選択して使用することができ、中でも増粘効果に優れることから、ポリビニルピロリドンが好ましい。

開孔剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0028】

溶媒としては、前記膜形成性樹脂および開孔剤をいずれも溶解できるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドを用いることができる。なかでも、膜形成性樹脂の溶媒への溶解がより効率的に行える点から、N,N-ジメチルアセトアミドが好ましい。

溶媒は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

なお、ここで用いる製膜原液Aには、相分離の制御を阻害しない範囲で、任意成分として開孔剤以外のその他の添加剤を用いることもできる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 9 】

製膜原液 A ( 1 0 0 質量 % ) 中における膜形成性樹脂の含有量は、製膜時の安定性が向上し、優れた多孔質膜構造が形成されやすい点から、1 0 質量 % 以上が好ましく、1 5 質量 % 以上がより好ましい。また、膜形成性樹脂の含有量は、同様の理由から、3 0 質量 % 以下が好ましく、2 5 質量 % 以下がより好ましい。

製膜原液 A ( 1 0 0 質量 % ) 中における開孔剤の含有量は、多孔質中空系膜 M の形成が容易になる点から、1 質量 % 以上が好ましく、5 質量 % 以上がより好ましい。また、開孔剤の含有量は、製膜原液 A の取扱性の点から、2 0 質量 % 以下が好ましく、1 2 質量 % 以下がより好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

紡糸凝固工程：

紡糸ノズル 1 6 に、貯留部 1 2 から製膜原液 A を連続的に供給し、かつ支持体収容部 1 4 から補強支持体 B を連続的に供給して、紡糸ノズル 1 6 によって補強支持体 B の外側に製膜原液 A を円筒状に吐出させ、補強支持体 B の外側に製膜原液 A を塗布するように紡糸し、凝固手段 2 0 において凝固液 2 0 a 中で製膜原液 A を凝固させて多孔質中空系膜前駆体 M ' を形成する。

製膜原液 A は、凝固液 2 0 a に浸漬されることで、製膜原液 A 中に凝固液 2 0 a が拡散し、膜形成性樹脂と開孔剤がそれぞれ相分離を起こしつつ凝固して、膜形成性樹脂と開孔剤とが相互に入り組んだ三次元網目構造の凝固膜層を形成する。この段階において、開孔剤はゲル状態で膜形成性樹脂と三次元的に絡みあっているものと推察される。前記凝固膜層の開孔剤が後述する除去工程で除去されることで、該開孔剤が残存していた部分に孔が形成されて多孔質膜層が形成される。

紡糸される製膜原液 A の温度は、2 0 ~ 4 0 が好ましい。

## 【 0 0 3 1 】

凝固液 2 0 a は、膜形成性樹脂を溶解しない溶媒で、開孔剤の良溶媒である必要がある。凝固液 2 0 a としては、水、エタノール、メタノール等や、これらの混合物が挙げられる。なかでも、作業環境、運転管理の点から、製膜原液 A に使用する溶媒と水の混合液が好ましい。

凝固液 2 0 a の温度は、6 0 ~ 9 0 が好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

この例は、紡糸ノズル 1 6 と凝固液 2 0 a との間に空走区間が設けられた乾湿式紡糸の形態であるが、この形態には限定されず、空走区間を設けず、製膜原液 A を直接凝固液 2 0 a 中に紡糸する湿式紡糸を採用してもよい。

## 【 0 0 3 3 】

本発明の多孔質中空系膜の製造方法は、紡糸ノズル 1 6 に供給する補強支持体 B の張力を 2 0 ~ 9 0 g / 錘に制御することを特徴とする。張力制御手段 1 8 によって、紡糸ノズル 1 6 に供給する補強支持体 B の張力を前記範囲内に積極的に制御することにより、ガイド部材 3 0 から補強支持体 B が外れたり、補強支持体 B の外径が過度に小さくなったり、補強支持体 B が扁平状に潰れたりすることを抑制できる。

紡糸ノズル 1 6 に供給する補強支持体 B の張力は、補強支持体 B がガイド部材 3 0 から外れることを抑制しやすい点から、5 0 g / 錘以上が好ましい。また、紡糸ノズル 1 6 に供給する補強支持体 B の張力は、補強支持体 B の外径が過度に小さくなったり、補強支持体 B が扁平状に潰れたりすることを抑制しやすい点から、7 0 g / 錘以下が好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

紡糸ノズル 1 6 に供給する補強支持体 B の張力は、ガイド外れを防止しやすく、かつ中空部のつぶれを防止しやすい点から、ニップロールにより制御することが好ましい。

また、本発明の製造方法においては、紡糸ノズル 1 6 の手前で補強支持体 B の外径を測定し、その測定結果をフィードバックして補強支持体 B の張力を制御することが好ましい。これにより、補強支持体 B の外径が過度に小さくなったり、補強支持体 B が扁平状に潰れたりすることを抑制するのがより容易になる。

10

20

30

40

50

補強支持体 B の外径を測定する方法としては、例えば、インライン外径測定器等が挙げられる。

【0035】

洗浄工程：

凝固工程で形成された多孔質中空系膜前駆体 M' には、開孔剤や溶媒が残存しており、この段階では十分な透水性を発揮できない。また、開孔剤が膜中で乾固すると、膜の機械的強度の低下の原因にもなる。一方、後述する除去工程において、酸化剤を使用して開孔剤を酸化分解（低分子量化）する際、多孔質中空系膜前駆体 M' 中に溶媒が残存していると、溶媒と酸化剤とが反応してしまうため、開孔剤の酸化分解が阻害される。そこで、本実施形態では、凝固工程後に、洗浄工程において多孔質中空系膜前駆体 M' 中に残存する溶媒を除去した後、除去工程において多孔質中空系膜前駆体 M' 中に残存する開孔剤を除去する。

10

【0036】

洗浄工程では、洗浄手段 22 により、多孔質中空系膜前駆体 M' を洗浄液 22 b で洗浄することで、多孔質中空系膜前駆体 M' 中に残存している溶媒を除去する。多孔質中空系膜前駆体 M' 中の溶媒が膜内部から膜表面に拡散移動すると共に、膜表面から洗浄液 22 b に拡散移動して、多孔質中空系膜前駆体 M' から除去される。

【0037】

洗浄液 22 b としては、洗浄効果が高いことから水が好ましい。使用する水としては、水道水、工業用水、河川水、井戸水等が挙げられる。また、これらにアルコール、無機塩類、酸化剤、界面活性剤等を混合して使用してもよい。また、洗浄液 22 b としては、製膜原液に含まれる溶媒と水との混合液も使用できる。ただし、該混合液を使用する場合、溶媒の濃度は 10 質量%以下が好ましい。

20

【0038】

洗浄液 22 b の温度は、多孔質中空系膜前駆体 M' 中に残存する溶媒の拡散移動速度が向上する点から、50 以上が好ましく、80 以上がより好ましい。

なお、洗浄工程では主に多孔質中空系膜前駆体 M' 中の溶媒を除去するが、多孔質中空系膜前駆体 M' を洗浄することで開孔剤も一部除去される。

【0039】

また、洗浄工程では、張力制御手段 22 a によって、走行する多孔質中空系膜前駆体 M' の張力を 200 ~ 800 g / 錘に制御することが好ましい。多孔質中空系膜前駆体 M' の張力を前記範囲内に積極的に制御して洗浄を行うことで、多孔質中空系膜前駆体 M' がガイド部材 30 から外れたり、多孔質中空系膜前駆体 M' の中空部が潰れたりすることを抑制しやすくなる。

30

洗浄工程における多孔質中空系膜前駆体 M' の張力は、多孔質中空系膜前駆体 M' がガイド部材 30 から外れることを抑制しやすい点から、400 g / 錘以上がより好ましい。また、洗浄工程における多孔質中空系膜前駆体 M' の張力は、多孔質中空系膜前駆体 M' の中空部が潰れることを抑制しやすい点から、500 g / 錘以下がより好ましい。

【0040】

除去工程：

除去工程では、除去手段 24 によって、多孔質中空系膜前駆体 M' に残存する開孔剤を除去して、多孔質中空系膜 M を形成する。

除去工程としては、例えば、酸化剤を含む薬液中に多孔質中空系膜前駆体 M' を浸漬し、多孔質中空系膜前駆体 M' に薬液を保持させた後、多孔質中空系膜前駆体 M' を気相中で加熱して開孔剤の酸化分解を行い、その後多孔質中空系膜前駆体 M' を洗浄して低分子量化された開孔剤を除去する工程が挙げられる。

40

【0041】

酸化剤としては、次亜塩素酸塩、オゾン、過酸化水素、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、過硫酸塩等が挙げられる。なかでも、酸化力が強く分解性能に優れること、取扱い性に優れること、安価なこと等の点より、次亜塩素酸塩が好ましい。次亜塩素酸塩としては、

50

次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム等が挙げられ、次亜塩素酸ナトリウムが特に好ましい。

【0042】

多孔質中空系膜前駆体M'に残存する開孔剤の酸化分解が薬液中で進行することを抑制しやすく、薬液中に脱落した開孔剤がさらに酸化分解して酸化剤が浪費されることを抑制しやすい点から、薬液の温度は、50以下が好ましく、30以下がより好ましい。また、薬液を低温に制御するためのコスト等が抑えられる点から、薬液の温度は、0以上が好ましく、10以上がより好ましい。

【0043】

薬液を保持した多孔質中空系膜前駆体M'の加熱は、大気圧下において加熱流体を使用することが好ましい。

10

加熱流体としては、酸化剤の乾燥が抑制され、より効率的な分解処理が可能となる点から、相対湿度の高い流体を使用すること、すなわち湿熱条件で加熱を行うことが好ましい。この場合、加熱流体の相対湿度は、80%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、100%近傍が特に好ましい。

加熱温度は、連続処理を行う場合、処理時間を短くできることから、50以上が好ましく、80以上がより好ましい。また、加熱温度は、大気圧状態では、100以下が好ましい。

【0044】

低分子量化された開孔剤を除去する方法としては、多孔質中空系膜前駆体M'を洗浄する方法が好ましい。洗浄方法としては特に制限されず、前記洗浄工程で挙げた洗浄方法を採用できる。

20

【0045】

乾燥工程：

乾燥手段26によって多孔質中空系膜Mを乾燥する。

多孔質中空系膜Mの乾燥方法としては、多孔質中空系膜の乾燥方法として通常使用される方法が使用でき、例えば、多孔質中空系膜Mを熱風によって乾燥する熱風乾燥方法等が挙げられる。具体的には、例えば、熱風を毎秒数m程度の風速で循環させることができる装置内に、多孔質中空系膜Mを複数回往復させて連続的に走行させ、多孔質中空系膜Mを外周側から乾燥する方法が挙げられる。

30

【0046】

巻き取り工程：

巻き取り手段28によって、乾燥後の多孔質中空系膜Mを巻き取る。

【0047】

以上説明した本発明の多孔質中空系膜の製造方法および製造装置にあっては、紡糸ノズルにノズルに供給する補強支持体の張力を所定の範囲内に積極的に制御することにより、補強支持体がガイド部材から補強支持体が外れたり、補強支持体の外径が過度に縮小したり、補強支持体が扁平状に潰れたりすることを抑制できる。そのため、高品質な多孔質中空系膜を安定して連続的に製造できる。

40

【0048】

なお、本発明の多孔質中空系膜の製造装置は、前記製造装置1には限定されない。例えば、原液調製手段を有していない装置であってもよい。また、多孔質中空系膜の張力を制御する張力制御手段を有していない洗浄手段を備えた装置であってもよい。

また、本発明の多孔質中空系膜の製造方法は、前記製造装置1を用いる方法には限定されない。例えば、原液調製工程を有していない方法であってもよい。また、洗浄工程において、走行する多孔質中空系膜前駆体の張力をニップロール等で特に制御することなく洗浄を行ってもよい。

【実施例】

【0049】

以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によっては限定

50

されない。

[ 実施例 1 ]

補強支持体の製造工程：

図 2 に示す支持体製造装置 4 0 を用いて、中空状編紐からなる補強支持体を製造した。支持体製造装置 4 0 は、ポビン 4 1 と、ポビン 4 1 から引き出された糸 4 2 を丸編する丸編機 4 3 と、丸編機 4 3 によって編成された中空状編紐 4 4 を一定の張力で引っ張る紐供給装置 4 5 と、中空状編紐 4 4 を熱処理する加熱ダイス 4 6 と、中空状編紐 4 4 が熱処理されて得られる補強支持体 X を引き取る引取り装置 4 7 と、補強支持体 X をポビンに巻き取る巻き取り機 4 8 とを具備する。

原糸としては、ポリエステル繊維（織度：84 dtex、フィラメント数：36）を用いた。ポビン 4 1 としては、前記ポリエステル繊維の 5 kg を巻いたものを 5 つ用意した。丸編機 4 3 としては、卓上型組編機（圓井繊維機械社製、メリヤス針数：12 本、針サイズ 116 ゲージ、スピンドルの円周直径：8 mm）を用いた。紐供給装置 4 5 および引取り装置 4 7 としてはネルソンロールを用いた。加熱ダイス 4 6 としては、加熱手段を有するステンレス製のダイス（内径 D（入口側）：5 mm、内径 d（出口側）：2.2 mm、長さ：300 mm）を用いた。

ポビン 4 1 から引き出されたポリエステル繊維を 1 つにまとめて糸 4 2（合計織度は 420 dtex）とした後、丸編機 4 3 によって丸編して中空状編紐 4 4 を編成し、前記中空状編紐 4 4 を 195 の加熱ダイス 4 6 に通し、熱処理された中空状編紐 4 4 を補強支持体 X として巻き取り速度 100 m/hr で巻き取り装置 4 8 に巻き取った。ポビン 4 1 のポリエステル繊維がなくなるまで補強支持体 X の製造を続けた。

得られた補強支持体 X の外径は約 2.1 mm であり、内径は 1.3 mm であった。補強支持体 X を構成する中空状編紐 4 4 は、図 3 および図 4 に示すように、糸 4 2 を湾曲させたループ 4 2 a（図 4 中の黒い部分）を螺旋状に連続して形成し、これらループ 4 2 a を上下につなげたものであり、図 4 に示すように、ループ 4 2 a 内およびループ 4 2 a 同士の接続部に網目 4 4 a を有する。ループ 4 2 a の数は、1 周あたり 12 個、網目 4 4 a の最大開口幅 L は約 0.05 mm であった。補強支持体 X の長さは 12000 m であった。

得られた補強支持体 X は、支持体収容部 1 4 内に収容した。

【 0 0 5 0 】

図 1 に例示した製造装置 1 を使用して以下のようにして多孔質中空系膜を連続して製造した。

原液調製工程：

原液調製手段 1 0 において、膜形成性樹脂（疎水性ポリマー）としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）（アルケマ製、商品名カイナー 301F）、および開孔剤（親水性ポリマー）としてポリビニルピロリドン（PVP）（日本触媒製、商品名 PVP-K79）を、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）中に投入して混練溶解することにより、PVDF が 20 質量%、PVP が 10 質量%、DMAc が 70 質量%の質量比からなる第 1 の製膜原液を調製した。

また、第 1 の PVDF（アルケマ製、商品名カイナー 301F）と第 2 の PVDF（アルケマ製、商品名カイナー 9000HD）とを質量比 1.1 : 1 で混合した PVDF と、PVP（日本触媒製、商品名 PVP-K79）とを、DMAc 中に投入して混練溶解することにより、PVDF が 39 質量%、PVP が 19 質量%、DMAc が 42 質量%の質量比からなる第 2 の製膜原液を調製した。

前記第 1 の製膜原液および第 2 の製膜原液は貯留部 1 2 に送液して貯留した。

【 0 0 5 1 】

紡糸凝固工程：

30 に保温した紡糸ノズル 1 6 に、貯留部 1 2 から連続的に第 1 の製膜原液および第 2 の製膜原液を供給し、支持体収容部 1 4 から補強支持体 X を連続的に供給し、補強支持体 X の外周面に第 1 の製膜原液を塗布し、さらにその外側に第 2 の製膜原液を塗布した。支持体収容部 1 4 から紡糸ノズル 1 6 に供給する補強支持体 X の張力は、張力制御手段 1

8により60g/錘に調整した。張力制御手段18としては、ニップロールを使用した。

ついで、第1の製膜原液および第2の製膜原液が塗布された補強支持体Xを、凝固手段20の80に保温した8質量%のDMAc水溶液(凝固液20a)に浸漬し、製膜原液を凝固させて多孔質中空系膜前駆体M'を形成し、凝固液20aから引き上げた。

#### 【0052】

洗浄工程、除去工程：

洗浄手段22において、熱水(約90)が収容された洗浄槽内に、多孔質中空系膜前駆体M'を走行させて溶媒を除去した。また、洗浄中の多孔質中空系膜前駆体M'の張力は、張力制御手段22aにより500g/錘に制御した。張力制御手段22aとしては、ニップロールを使用した。

10

次いで、除去手段24において、温度20、濃度5質量%の次亜塩素酸塩の水溶液が入れた薬液槽内に、多孔質中空系膜前駆体M'を滞在時間2分間で走行させて薬液を保持させた後、温度100の飽和水蒸気中に滞在時間3分の条件で多孔質中空系膜前駆体M'を走行させて加熱した。その後、温水(60)が収容された洗浄槽内で洗浄することにより低分子量化した開孔剤を除去し、多孔質中空系膜Mを形成した。

#### 【0053】

乾燥工程、巻き取り工程：

乾燥手段26としては、加熱した飽和水蒸気により多孔質中空系膜を加熱するスチーム乾燥部と、該スチーム乾燥部で乾燥された多孔質中空系膜を熱風により乾燥する熱風乾燥部を有するものを使用した。乾燥手段26のスチーム乾燥部において、100の飽和水蒸気中に、滞在時間30秒の条件で多孔質中空系膜Mを走行させ、さらに温度120、風速3m/秒の熱風を内部に循環させた熱風乾燥部内に滞在時間300秒の条件で多孔質中空系膜Mを走行させることで、多孔質中空系膜Mを乾燥し、巻き取り手段28に巻き取った。乾燥前の多孔質中空系膜Mの水分率は60質量%であり、スチーム乾燥後の多孔質中空系膜Mの水分率は50質量%であり、熱風乾燥後の多孔質中空系膜Mの水分率は0.5質量%であった。

20

#### 【0054】

製造工程中に補強支持体Bがガイド部材30から外れたり、補強支持体Bの外径が過度に小さくなったり、扁平状に潰れることを抑制しつつ、十分な品質の多孔質中空系膜を連続して製造できた。

30

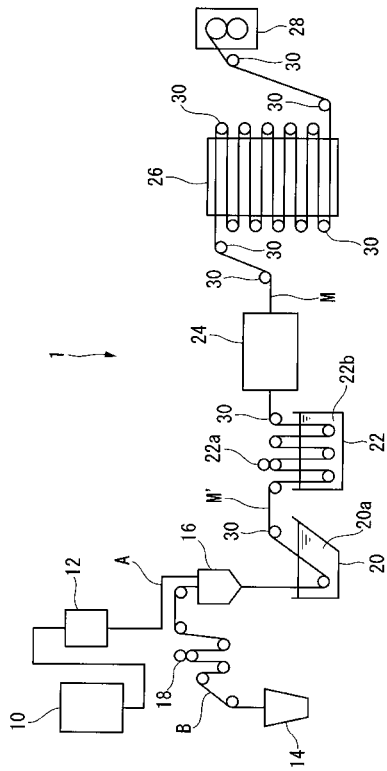
#### 【符号の説明】

#### 【0055】

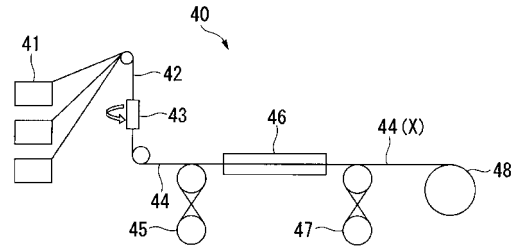
- 1 多孔質中空系膜の製造装置
- 10 原液調製手段
- 12 貯留部
- 14 支持体収容部
- 16 紡糸ノズル
- 18 張力制御手段
- 20 凝固手段
- 20a 凝固液
- 22 洗浄手段
- 22a 張力制御手段
- 22b 洗浄液
- 24 除去手段
- 26 乾燥手段
- 28 巻き取り手段
- 30 ガイド部材
- M 多孔質中空系膜
- M' 多孔質中空系膜前駆体

40

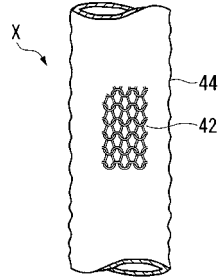
【 図 1 】



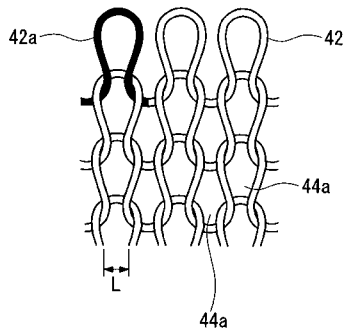
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 品田 勝彦

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

Fターム(参考) 4D006 GA03 GA06 GA07 MA01 MA09 MC29X MC39 MC54 MC58 MC62  
NA04 NA10 NA17 NA54 NA64 NA73 NA74 PA01 PA02 PC01  
PC11 PC41 PC80  
4L033 AA07 AB06 AC15 CA17