

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4718481号
(P4718481)

(45) 発行日 平成23年7月6日(2011.7.6)

(24) 登録日 平成23年4月8日(2011.4.8)

(51) Int. Cl.	F I
BO1D 69/04 (2006.01)	BO1D 69/04
BO1D 69/10 (2006.01)	BO1D 69/10
BO1D 71/68 (2006.01)	BO1D 71/68
BO1D 71/42 (2006.01)	BO1D 71/42
BO1D 71/34 (2006.01)	BO1D 71/34

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-543375 (P2006-543375)	(73) 特許権者	510314806
(86) (22) 出願日	平成16年9月17日 (2004.9.17)		イックスーフロウ ベスローテン フェン
(65) 公表番号	特表2007-513755 (P2007-513755A)		ノートシャップ
(43) 公表日	平成19年5月31日 (2007.5.31)		オランダ国, 7547 テーサー エンス
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/010434		ヘーデ, マルスステデン 50
(87) 国際公開番号	W02005/061081	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成17年7月7日 (2005.7.7)		弁理士 青木 篤
審査請求日	平成19年9月14日 (2007.9.14)	(74) 代理人	100092624
(31) 優先権主張番号	10358477.3		弁理士 鶴田 準一
(32) 優先日	平成15年12月11日 (2003.12.11)	(74) 代理人	100102819
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 島田 哲郎
前置審査		(74) 代理人	100110489
			弁理士 篠崎 正海
		(74) 代理人	100141081
			弁理士 三橋 庸良

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 管状メンブレインの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の系(12)の少なくともいくつかは、リボン状の接続ライン(14)に沿って実質的に1つに堅固に結ばれるように、管状本体(10)が前記複数の系(12)から構築されており、

前記リボン状の接続ライン(14)の間において、前記系(12)の少なくともいくつかは、前記相互に隣接した接続ライン(14)の間に、横方向の接続(16)を形成しており、

予め画定可能なメンブレイン材料(18)が前記管状本体(10)に塗布され、

前記管状本体(10)にメンブレイン活性化可能物質をコーティングし、このメンブレイン活性化可能物質に沈殿槽を通過させることにより、該物質を微小孔を有するメンブレインレイヤに加工することを特徴とする、管状メンブレインの製造方法。

【請求項 2】

前記管状本体(10)は、クロッシェ編み装置によって生成されており、それぞれの挿入された系には、その独自のかぎ付き針又はクロッシェ針が割り当てられていることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記管状本体(10)は、大きな流速による液体の通過を実現する通路(20)が前記個々の横方向の接続(16)の間に形成されるように、クロッシェ編みによって生成されており、前記リボン状の接続ライン(14)は、実質的に液体密封性を有するか、又は小

さな流速による液体の通過を実現するように設計されていることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記系は、ポリマー、ポリアラミド、その他のポリマー、カーボン、ケブラーなどの合成材料、ニッケル、プラチナ、パラジウム、金、銀、ステンレススチールなどの金属、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、ニッケルなどの触媒活性を有する物質；セルロースアセテート、グラスファイバ、グラファイトパウダー、活性炭などのその他の材料のグループ、或いは、以上のグループの混合物又は化合物から選択されることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記隣接する横方向の接続（16）は、それらの間に 10～70° の角度を有するように、2つの接続ライン（14）の間に配列されていることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記管状本体（10）は、少なくとも3つの横方向接続（16）の表面がその間に延長している少なくとも3つの接続ライン（14）から構築されており、この上部に前記メンブレン材料が塗布されていることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記メンブレン材料は、PES（polyethersulfone）、PSU（polysulfone）、PAN（polyacrylonitrile）、又はPVDF（polyvinylidene fluoride）などの合成材料のグループから選択されることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記管状本体（10）は、前記系（12）の少なくともいくつか、リボン状の接続ライン（14）に沿って実質的に1つに堅固に結ばれるように、複数の系（12）から構築されており、前記リボン状の接続ライン（14）の間において、前記系（12）の少なくともいくつか、前記相互に隣接する接続ライン（14）の間に、前記横方向の接続（16）を形成し、且つ、予め画定可能なメンブレン材料（18）が前記管状本体に塗布されていることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか一項に記載の方法によって製造された管状メンブレン。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、管状メンブレンの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

欧州特許第349,914号明細書は、不織チューブを形成するべく、少なくとも不織チューブの巻き重ね領域内において、接合継ぎ目に沿って、ストリップの長手方向のエッジがオーバーラップするように（この接合継ぎ目は、長手方向のエッジを互いに熱で溶接することによって形成されている）、螺旋の形態に巻き重ねられた熱可塑性不織支持材のストリップから管状不織布物品を製造する方法を開示している。ストリップを螺旋状の不織物品として巻き重ねることにより、結果的に、その自由端部に出口開口部を具備した中空のロッドが生成され、この出口開口部を通じて、巻き重ねられた不織チューブの内壁にコーティング溶液を塗布可能であり、次いで、凝固溶液と接触させることにより、管状メンブレンが得られる。

【0003】

この種の管状メンブレンは、その気孔が、汚染物質や重金属などのあらゆる種類及び形状の粒子に対してのみならず、例えば、バクテリア、寄生虫、及びウイルスなどの形態の微生物に対しても障壁を形成するほどに小さな微小孔を有するフィルタ媒体を形成しており、特に、限外濾過及びナノ濾過に適している。当技術分野においては、これらのメン

10

20

30

40

50

ブレインの活性レイヤを半透レイヤとも呼んでいる。このように製造された管状メンブレインの欠点は、濾過対象の液体によって印加される圧力により、これらが、しばしば、熱接続継ぎ目の領域において裂けてしまい、この結果、正しく機能しなくなるという点にある。これに対処するべく、独国特許出願公開第2,255,989号明細書が、高い内部の水圧に対抗するために、編み組みによる繊維構造の形態の補強材により、薄くて壊れやすい不透メンブレインチューブの周りを包囲することを既に提案しているが、この既知の製造方法は、複雑であり（従って、高価であり）、且つ、不透メンブレイン上に直接配置された編み組みによる繊維構造の形態の補強材は、管状メンブレインを通じた流速とその濾過特性に対して悪影響を具備している。

【0004】

ストリップ形状の物品から製造された螺旋状に巻き重ねられた管状メンブレインの熱によって生成された接続継ぎ目が、液体の圧力によって不幸にも分離した際に生じる問題を回避するべく、独国特許出願第199,09,930号明細書は、（好ましくは、燃料電池要素として、電子伝導性材料の上にイオン伝導性材料のレイヤが配列された形態の）系の束及び/又はワイヤの編み組みから構成された管状複合構造を提案している。その他のものに加え、PEM燃料電池と呼ばれているものの製造を目的としたこの既知の解決策においては、炭素繊維及び/又は金属ワイヤから構成された管状内部電極を編み組み機によって製造することを提案している。この管状の編み組みを心棒上にセンタリングし、これに沿って触媒コーティング用のアプリケーションノズルを通過させる（このノズルの直径が触媒コーティングの厚さを確定している）。セラミック加熱要素による短い乾燥セクションの後に、例えば、このコーティング済みの編み組みは、イオン伝導性メンブレインをポリマー溶液の形態で塗布する環状のダイを通過する。この段階の後に続いているのは、溶媒を除去するための相対的に長い乾燥セクションである。その後、第2触媒レイヤをアプリケーションノズルによって塗布し、次いで、静止したねばねばした触媒レイヤの周りに外部電極を編み組みする。触媒レイヤのねばねばした粘着性により、編み組みストランドが貫通可能であり、従って、触媒と電極間の密接な接続が実現する。この少なくとも部分的に平坦な系による編み組みから構成された管状複合構造が液体による高圧に晒された場合には、編み組み内部の長手方向及び横方向の引っ張り応力により、複合構造の系が互いにシフトしてしまうという可能性を排除することはできず、この結果、特に、メンブレイン材料を実際にコーティングする前の編み組みを製造する際に、望ましくない伸長効果が生じる可能性があり、このため、既知の管状メンブレインは、その後続の意図する目的には不適當なものになり得るような形状、並びに、特に直径の変化を受け入れることになっている。

【発明の開示】

【0005】

このような従来の技術に鑑み、本発明の目的は、機能的に信頼性の高いメンブレインを高生産速度及び低コストで得ることが可能であり、且つ、その製造又はその後続の使用の際にメンブレイン形状の変化による望ましくない伸長効果の影響を受けないように、管状メンブレインを製造する既知の技術的な方法を更に改善することにある。この目的は、請求項1の特徴を具備した方法により、そのすべてが実現される。

【0006】

請求項1の特徴部によれば、系の少なくともいくつかがりボン状の接続ラインに沿って実質的に1つに堅固に結ばれており、リボン状の接続ラインの間において、系の少なくともいくつか、互いに隣接する接続ラインの間に横方向の接続を形成しており、且つ、予め画定可能なメンブレイン材料が管状本体に塗布されるように、管状本体が複数の系から構築されているため、管状メンブレインの非常に大きな出力速度を実現可能であり、且つ、非常に費用効率の良い製造方法が得られる。本発明による方法によれば、メンブレイン材料を塗布する前に、伝導性の編物又は円形の伝導性編物の形態の管状本体を得ることが可能であり、この伝導性の編物パターンは、発生するあらゆる長手方向の引っ張り応力をリボン状の接続ラインに沿った連続した長手方向の系によって安全に処理可能であるこ

10

20

30

40

50

とを意味している。伝導性の編物パターンの交差部（即ち、接続ラインと横方向の接続が実質的に1つに堅固に結ばれている場所）におけるルーピングにより、互いに対する糸組織のシフトが回避され、且つ、コーティングの際の前述の伸長の悪影響が極小化され、この結果、織物補強濾過毛細管は、非常に高い内部圧力と機械的に印加される長手方向の引っ張り応力に持ちこたえる。

【0007】

対応する応力又は負荷によって編み組み経路が互いにシフトし得る編み組み管状本体とは対照的に、接続ラインと横方向の接続が実質的に1つに堅固に結ばれている場所におけるルーピングは、シフトが発生不能であることを意味しており、この結果、糸組織の長手方向又は横方向の移動は、使用されている糸材料の固有の弾力性によってのみ決定される。このため、本発明による方法を使用すれば、結果的に、メンブレンチューブを製造する際と、これに続く水及び飲料処理の分野を含むあらゆるタイプの流体の限外濾過又はナノ濾過分野におけるその後続の使用の際の両方において、良好な寸法的安定性を具備し、且つ、圧力に対して安定した管状構造が得られる。

10

【0008】

本発明による方法の特に好適な実施例においては、伝導性の編物として設計された管状本体は、クロッシェ編み装置によって生成され、それぞれの挿入された糸には、その独自のかぎ付きの針又はクロッシェ針が割り当てられている。クロッシェ編みは、本質的に、かぎ付きの針又はクロッシェ針を使用することにより、糸を「空中」において（即ち、支持なしに）ループに形成する編み物技法であり、連結ループを1つに結合してパターンを形成可能である。クロッシェ編み装置によれば、リボン状の接続ラインに沿って連続的に糸を支持又は保持する段階を導入することによって、ベースフレームワークを生成し、次いで、接続ラインに沿った交差部においてルーピング用の更なる糸を挿入し、前述の接続ラインの間に横方向の糸の構成を生成可能である。

20

【0009】

この管状本体は、好ましくは、大きな流速による流体の通過を実現する通路が個々の横方向の接続の間に形成され、且つ、リボン状の接続ラインが、液体密封性を有するか、又は小さな流速による流体の流れを実現するべく設計されるように、クロッシェ編みによって生成される。本発明による方法の特に好適な実施例においては、前述の糸（単一フィラメント又はマルチフィラメント）は、・ポリエステル、ポリアラミド、その他のポリマー、カーボン、ケブラーなどの合成材料、・ニッケル、プラチナ、パラジウム、金、銀、ステンレススチールなどの金属（ワイヤ）、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、ニッケルなどの触媒活性を有する物質、・セルロースアセテート、グラスファイバ、グラファイトパウダー、活性炭などのその他の材料、から構成されるグループ、或いは、これらのグループの混合物又は化合物から選択される。

30

【0010】

このリストから、本発明による方法においては、「糸」という用語は、広範に解釈する必要があり、通常の単一フィラメント及びマルチフィラメントの糸に加えて、織り糸、ワイヤ、又は粉から製造されたものを含む棒状のコンポーネントなどのその他の直線状の要素をも含んでいることが明らかである。

40

【0011】

隣接する横方向の接続は、それらの間に、 $10 \sim 70^\circ$ （好ましくは、 $25^\circ \sim 45^\circ$ 、特に好ましくは、 30° ）の角度を有するように、2つの接続ラインの間に配列される。

【0012】

本発明による方法の別の特に好適な実施例においては、管状本体は、メンブレン活性化可能物質によってコーティングされており、このメンブレン活性化可能物質に沈殿槽を通過させることにより、微小孔を有するメンブレンレイヤに加工する。

【0013】

メンブレン材料は、具体的には、PES（polyethersulfone）、PSU（polysulfon

50

e)、PAN (polyacrylonitrile)、又はPVDF (polyvinylidene fluoride)などの合成材料のグループから選択される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、例示用の実施例に基づいて、添付の図面を参照し、本発明による方法について更に詳細に説明する。添付した唯一の図は、略図的な形態において、管状メンブレンの一部分の透視正面図を非常に簡略化した表現で示しており、その縮尺は正確ではない。

【0015】

管状メンブレンを製造する本発明による方法においては、総合的に参照番号10によって示されている管状本体は、系12の少なくともいくつか、リボン状の接続ライン14に沿って実質的に1つに堅固に結ばれており、リボン状の接続ライン14の間において、系12の少なくともいくつか、相互に隣接する接続ライン14の間に、横方向の接続16を形成しており、予め画定可能なメンブレン材料18が管状本体10に塗布されるように、複数の系12から構築されている。この場合に、リボン状の接続ライン14は、ある種の長手方向の糸組織を形成しており、この糸組織は、個々の横方向の接続16の横方向の系12を介してある種の伝導性の編物（特に、円形の伝導性編物）を形成している。

【0016】

この伝導性の編物を得るべく、管状本体10は、産業用のクロッシェ編み装置を使用して生成されており、それぞれの挿入された糸には、その独自のかぎ付き針又はクロッシェ針が割り当てられている。尚、この種の機械的なクロッシェ編み装置は、従来技術に属しているため、クロッシェ編みによる管状本体10の生成法については、更なる詳細な説明を省略する。いずれにしても、管状本体10は、大きな流速による液体の通過を実現する通路が、横方向の系12の形態において個々の横方向の接続16の間に形成されるように、クロッシェ編みによって生成されており、長手方向の糸組織として機能するリボン状の接続ライン14は、実質的に液体密封性を有するか、又は小さな流速による液体の流れを実現するように設計されている。わかりやすくするため、図面には、リボン状の接続ライン14と横方向の接続16の系12のルーピングが、結合ボール22の形態で示されているが、実際には、クロッシェ編み技法によれば、このボール22は、相互接続された編み目又は結び目によって形成されており、横方向の接続16の系12と両端において（即ち、右及び左に）交差する接続ライン14に沿って形成されている接続の編み目は、管状本体10の長手方向の引っ張りに対する安定性及び抵抗力を更に増大させる追加的な長手方向の系12を具備している。

【0017】

横方向の接続16用の挿入系12と、リボン状の接続ライン14への遷移領域内のポイント22に沿ってこれらを互いに結ぶための挿入系12は、例えば、ポリエステルやポリアラミドなどのマルチフィラメント合成糸から構成されているが、これには、その他のポリマーも使用可能である。但し、強度を向上させるべく、リボン状の接続ライン14に沿った長手方向の糸は、炭素繊維材料から製造されている。例えば、この管状メンブレンを燃料電池要素又はこれに類似したものとして使用する場合には、糸のいくつかを電子伝導性材料から製造し、糸のその他のものをイオン伝導性材料から製造可能である。更には、イオン伝導性機能を有する糸組織には、触媒レイヤを提供可能であり、これには、更に、疎水性物質及び/又はプロトン導体材料を提供可能である。又、前述の管状メンブレンは、乳酸又はこれに類似したものを取得するべく、双極性イオン交換メンブレンとして使用することも可能である。更には、金属ワイヤを糸組織として使用することにより、管状メンブレンの電荷電位を確定することも可能である。

【0018】

この図示のケースにおいては、管状本体10は、8つの接続ライン14と、8つの横方向接続表面16から構成されている。但し、6つの接続ライン14と6つの横方向接続16から構成された管状本体10が特に有利であることが証明されている（ここには図示さ

10

20

30

40

50

れていない)。三角形の断面（図示されていない）の管状本体 10 を構築するための最低要件は、3つの接続ライン及び3つの横方向接続 16 によって構築するというものである。

【0019】

この段階で、この方法によって構築された管状本体 10 をメンブレイン活性化可能物質によってコーティングするべく、これに沈殿槽を通過させ、この物質を微小孔を有するメンブレインレイヤに加工する。尚、この種の方法は、例えば、国際出願公開第 03/076055A1 号明細書に開示されており、従って、これに関する更なる説明は省略する。この明細書による既知の解決策は、特に限外濾過用の織物補強毛細管メンブレインの製造方法に関するものであり、この場合には、織物チューブは、それぞれのケースにおいて、ポリマー溶液によってコーティングされ、沈殿槽を通過し、ポリマー溶液を沈殿槽内において微小孔を有するレイヤに加工している。この結果、織物チューブによって補強されたメンブレインが形成される。ポリマー溶液によってコーティングされた織物チューブは、機械的な接触なしに、沈殿槽を最上部から底部に通過し、底部のノズルを通じて取り出される。液体がノズルを通じて流出することにより、沈殿槽を離れる毛細管メンブレインに張力を印加し、これにより、コーティングされた織物チューブのコースを安定させている。尚、このコーティング法は、一例として付与されているに過ぎず、浸漬槽法を含むこの場合に使用可能な多数のその他のコーティング法が存在している。メンブレイン材料は、PES (polyethersulfone)、PSU (polysulfone)、PAN (polyacrylonitrile)、又は PVDF (polyvinylidene fluoride) などの合成材料のグループから選択される。

【0020】

本発明による管状メンブレインは、連続的に（従って、廉価に）製造可能であり、即ち、管状本体 10 は、メンブレイン材料 18 による後続のコーティング法のために、クロッシェ編み法によって永続的に生成される。従来のクロッシェ編み法を使用して伝導性の編物又は円形の伝導性編物の形態にフィルタ材料を製造することにより、濾過の際に発生する長手方向の引っ張り応力にリボン状の接続ライン 14 に沿った連続した長手方向の糸によって対処し、周囲の応力に平坦な横方向の接続 16 による複合織物の横方向の糸によって安全に対処するフィルタチューブが得られる。交差点におけるルーピング（ボール 22）は、互いに対する糸 12 のシフトを低減し、この結果、メンブレイン材料によるコーティングの際の管状本体 10 の長手方向及び横方向の両方における望ましくない伸長効果が大幅に極小化され、この織物補強濾過毛細管は、濾過の際の非常に高い内部圧力と長手方向の引っ張りに持ちこたえる。糸の強度は、この場合には、20 ~ 200 μm の直径を有する糸 12 を使用して確保可能であり、ライン 14 に沿った糸の数は、好ましくは、3 ~ 6 本である。

【0021】

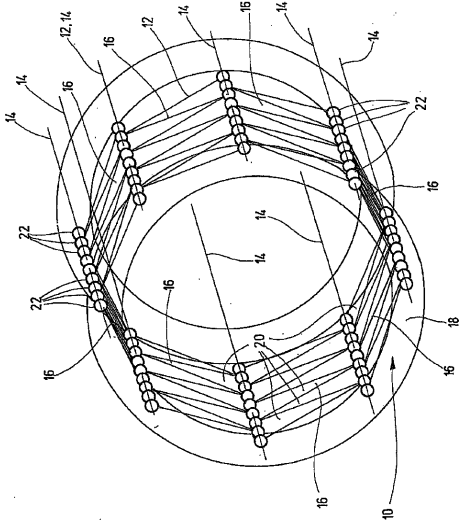
適切な寸法を有し、且つ、円形の伝導性編物の形態の選択された技術的解決策を使用した実際的な試験により、円形の伝導性編物として設計された本発明によるメンブレインチューブが（特に、完成した濾過設備の少なくとも 1 つのモジュール（図示されてはいない）の形態の）保持装置内において堅固に保持されることを保証するべく、裂け目における 1 ~ 5 % の伸びを伴って、100 N/mm^2 の引っ張り強度を実現可能であり、且つ、動圧試験において、このようなチューブが、わずかに 1 % のチューブの短縮を伴って、約 3 ~ 6 Pa (30 ~ 60 bar) の破裂圧に容易に持ちこたえることが示されている。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図 1】管状メンブレインの一部分の透視正面図を非常に簡略化した表現で示している。

【 図 1 】



フロントページの続き

(74)代理人 100153084

弁理士 大橋 康史

(72)発明者 カムライター, ミハエル

ドイツ連邦共和国, 70199 シュトゥットガルト, ナハチガレンベーク 8

(72)発明者 グーデルナチュ, ビルヘルム - エン.

ドイツ連邦共和国, 70193 シュトゥットガルト, ローゼンベルクシュトラッセ 103

審査官 高岡 裕美

(56)参考文献 特開2002-306936(JP, A)

国際公開第2005/056898(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 61/00-71/82