

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5961943号
(P5961943)

(45) 発行日 平成28年8月3日(2016.8.3)

(24) 登録日 平成28年7月8日(2016.7.8)

(51) Int.Cl. F 1
B O 1 D 71/52 (2006.01) B O 1 D 71/52
B O 1 D 69/08 (2006.01) B O 1 D 69/08
B O 1 D 71/48 (2006.01) B O 1 D 71/48

請求項の数 6 (全 13 頁)

| | |
|---|---|
| <p>(21) 出願番号 特願2011-178277 (P2011-178277) (22) 出願日 平成23年8月17日(2011.8.17) (65) 公開番号 特開2013-39530 (P2013-39530A) (43) 公開日 平成25年2月28日(2013.2.28) 審査請求日 平成26年7月9日(2014.7.9)</p> | <p>(73) 特許権者 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 (72) 発明者 田中 健太郎 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 (72) 発明者 三原 崇晃 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 (72) 発明者 菅谷 博之 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 審査官 岡田 三恵</p> |
|---|---|

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアセタールを主成分とする多孔質中空糸膜およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

60重量%以上のアセタール単位を含むポリアセタール樹脂からなり、外表面の平均孔径が0.001~500μmであり、ホルムアルデヒド濃度が100ppm以下であり、かつ膜外表面側に液体を満たし、膜内表面側に気体による1MPaの圧力を付与した場合に泡発生があることを特徴とする多孔質中空糸膜。

【請求項2】

膜厚が1~100μmである請求項1記載の多孔質中空糸膜。

【請求項3】

請求項1または2に記載の多孔質中空糸膜の製造方法であって、ポリアセタール樹脂Aおよびポリアセタール樹脂Aと異なる樹脂Bからなる樹脂組成物を断面形状が中空になるよう成形する工程、中空に成型された樹脂成型物をアルカリ性水溶液に浸漬させ、樹脂Bの一部または全部を取り除く工程を有することを特徴とする多孔質中空糸膜の製造方法。

【請求項4】

請求項1または2に記載の多孔質中空糸膜の製造方法であって、ポリアセタール樹脂Aおよびポリアセタール樹脂Aと異なる樹脂Bからなる樹脂組成物を鞘部に配し、ポリアセタール樹脂Aと異なる樹脂Cを芯部に配することで断面形状が芯鞘複合形態を取るよう成形する工程、芯鞘複合形態に成型された樹脂成型物をアルカリ性水溶液に浸漬させ、樹脂Bの一部または全部および樹脂Cの一部または全部を取り除く工程を有することを特徴とする多孔質中空糸膜の製造方法。

【請求項 5】

樹脂 B が、ポリ乳酸樹脂である請求項 3 または 4 記載の多孔質中空系膜の製造方法。

【請求項 6】

前記アルカリ性水溶液が水酸化ナトリウム水溶液である請求項 3 または 4 記載の多孔質中空系膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアセタールを主成分とする、低コストで製造可能で、耐久性、寸法安定性に優れ、低ホルムアルデヒド残留濃度の多孔質中空系膜およびその製造方法に関する。 10

【背景技術】

【0002】

ポリアセタール樹脂は、機械特性や成形性などのバランスに優れた樹脂であり、射出成形品として、広く用いられている。しかし、結晶化速度が速いために、フィルムや繊維に加工するのは難しく、利用は限定されたものであった。

【0003】

一方 2 種のポリマーを混合することは、ポリマーブレンドまたはポリマーアロイとして広く知られており、個々のポリマーの欠点の改良、または新たな機能の発現を目的として広く利用されている。2 種のポリマーを混合した場合、多くは 2 相に分離しており、そのために低い物理特性を示すことが多いが、まれに 2 種のポリマーが均一な非晶相を形成する 20
場合がある。この種のものは、一般に相溶性または混和性として記載されており、優れた特性を示すことが期待されているが、その組み合わせの例は少ない。

【0004】

特許文献 1 には、ポリアセタールとその他の樹脂との相溶性に関して記載され、樹脂組成物からのその他の樹脂成分の抽出による多孔体形成に関して開示されている。そして用途の一例として分離膜が挙げられている。

【0005】

特許文献 2 には、ポリオレフィン系の多孔質中空系膜に関して記載され、そのポリオレフィン系樹脂の例としてポリオキシメチレンが挙げられている。 30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2004 - 250555 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 84368 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献 1 には、ポリアセタールとその他の樹脂からなる樹脂組成物の用途の一例として分離膜が挙げられているが、それに関する具体的な技術的思想への言及は何ら無い。特に中空系膜としての形状に関する記載は無い。また樹脂組成物からのその他の樹脂の抽出の方法としてクロロホルム等の有機溶媒の使用が一例として挙げられているが、それではポリアセタール樹脂分解物であるホルムアルデヒドが多孔質体内に残存してしまうという欠点があることを発明者らは見出した。 40

【0008】

特許文献 2 には、ポリオレフィン系樹脂の例としてポリオキシメチレンが挙げられているが、具体的に実施されたという記載はない。また、特許文献 2 で示された中空系膜はポリオレフィン系多孔質膜で連通孔のない均質薄膜を挟みこんだ複合構造の薬液脱気膜であり、孔によって物理的に分離対象物質を除去する目的で使用されるものではない。また、特許文献 2 で示された中空系膜はポリオレフィンを延伸処理することで開孔させており、 50

溶媒やアルカリ等への浸漬工程を経ないため、これもまたホルムアルデヒドが多孔質体内に残存してしまう欠点があることを発明者らは見出した。

【0009】

そこで本発明は、ポリアセタールを主成分とする、低コストで製造可能で、耐久性、寸法安定性に優れ、特に低ホルムアルデヒド残留濃度の多孔質中空系膜およびその製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するための本発明は、次の(1)～(7)に述べる構成からなる。

【0011】

(1) 60重量%以上のアセタール単位を含むポリアセタール樹脂からなり、ホルムアルデヒド濃度が100ppm以下であることを特徴とする多孔質中空系膜。

【0012】

(2) 膜厚が1～100μmであり、外表面の平均孔径が0.001～500μmである(1)記載の多孔質中空系膜。

【0013】

(3) 多孔質中空系膜の製造方法であって、ポリアセタール樹脂Aおよびポリアセタール樹脂Aと異なる樹脂Bからなる樹脂組成物を断面形状が中空になるよう成形する工程、中空に成型された樹脂成型物をアルカリ性水溶液に浸漬させ、樹脂Bの一部または全部を取り除く工程を有することを特徴とする多孔質中空系膜の製造方法。

【0014】

(4) 多孔質中空系膜の製造方法であって、ポリアセタール樹脂Aおよびポリアセタール樹脂Aと異なる樹脂Bからなる樹脂組成物を鞘部に配し、ポリアセタール樹脂Aと異なる樹脂Cを芯部に配することで断面形状が芯鞘複合形態を取るよう成形する工程、芯鞘複合形態に成型された樹脂成型物をアルカリ性水溶液に浸漬させ、樹脂Bの一部または全部および樹脂Cの一部または全部を取り除く工程を有することを特徴とする多孔質中空系膜の製造方法。

【0015】

(5) 樹脂Bが、ポリ乳酸樹脂である(3)または(4)記載の多孔質中空系膜の製造方法。

【0016】

(6) 前記アルカリ性水溶液が水酸化ナトリウム水溶液である(3)または(4)記載の多孔質中空系膜の製造方法。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、低コストで製造可能で、耐久性、寸法安定性に優れた多孔質中空系膜が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0019】

本発明に用いられるポリアセタール樹脂Aは、オキシメチレン単位を主たる繰り返し単位とするポリマーであり、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを主原料として、重合反応によって得られる、いわゆるポリアセタールホモポリマーであっても、60重量%以上のオキシメチレン単位からなるコポリマー、即ち、ブロックコポリマー、ターポリマー、架橋ポリマーの何れであっても良い。オキシメチレン単位部以外の部分の構成単位として、主鎖中に2～8個の隣接する炭素原子を有するオキシアルキレン単位が例として挙げられる。

【0020】

他の構成単位のさらなる例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレ

10

20

30

40

50

ンオキシド、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、スチレンオキシド、オキセタン、3,3-ビス(クロルメチル)オキセタン、テトラヒドロフラン、トリオキセパン、1,3-ジオキソラン、プロピレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマール、1,5-ペンタンジオールホルマール、1,6-ヘキサジオールホルマールなどを挙げることができる。

【0021】

オキシメチレン単位の重量分率の上限は特に定められないが、ポリアセタールコポリマーはポリアセタールのホモポリマーに比べ結晶性を低く抑えられ、成形性、靱性が向上するためオキシメチレン単位は98重量%以下であることがより好ましく、高結晶性による膜強度向上の観点からオキシメチレン単位は70重量%以上であることが特に好ましい。本発明におけるポリアセタール樹脂の製造方法は特に制限はなく、公知の方法により製造できる。ポリアセタールホモポリマーの代表的な製造方法の例としては、高純度のホルムアルデヒドを有機アミン、有機あるいは無機の錫化合物、金属水酸化物のような塩基性重合触媒を含有する有機溶媒中に導入して重合し、重合体を濾別した後、無水酢酸中、酢酸ナトリウムの存在下で加熱してポリマー末端をアセチル化して製造する方法などが挙げられる。

10

【0022】

また、他の製造方法の好ましい例としては、高純度のトリオキサンおよび、エチレンオキシドや1,3-ジオキソランなどの共重合成分をシクロヘキサンのような有機溶媒中に導入し、三弗化ホウ素ジエチルエーテル錯体のようなルイス酸触媒を用いてカチオン重合した後、触媒の失活と末端基の安定化を行うことによる製造法、あるいは溶媒を全く使用せずに、セルフクリーニング型攪拌機の中へトリオキサン、共重合成分、および触媒を導入して塊状重合した後、さらに不安定末端を分解除去して製造する方法などが挙げられる。

20

【0023】

これらポリマーの粘度は、成形材料として使用できる程度のものであれば特に制限はないが、190の温度、2160g荷重の条件で、ASTM D1238法によるメルトインデックス(MI)が測定可能であり、MFRが1.0~70g/10分の範囲のものが好ましく、1.5~35g/10分のものが溶融成形、混練時や配管内における流動性の確保、または、押出時の吐出安定性の確保などの観点から特に好ましい。

30

【0024】

本発明で用いられるポリアセタール樹脂Aには、その性質を大きく変えない範囲で艶消し剤、可塑剤、染料、顔料、無機粒子、フィラー、結晶核剤等を含むことができる。特に可塑剤を含むことにより、成形性、靱性が向上するため、好ましく採用される。

【0025】

本発明の多孔質中空系膜は、膜厚が1~100 μ mであることが好ましい。一般的に分離膜は、分離機能層の膜厚が薄いほど透水時の圧力損失を低く抑えることが可能であるため透水性能の増大が実現され好ましい。この観点から膜厚は100 μ m以下であることが好ましく、また強度保持の観点から1 μ m以上であることが好ましい。さらに透水性能の観点から膜厚は50 μ m以下であることがより好ましく、さらに好ましくは10 μ m以下である。

40

【0026】

本発明の多孔質中空系膜は、内部に微細な空孔を有することが重要である。ここでいう微細な空孔とは、外表面の平均孔径が0.001 μ m以上の空孔であることが好ましく、また500 μ m以下の空孔であることが好ましい。さらに好ましくは0.01 μ m以上の空孔であり、またさらに好ましくは100 μ m以下の空孔である。さらに好ましくは10 μ m以下の空孔であり、特に好ましくは1 μ m以下の空孔である。

【0027】

空孔の大きさは、分離対象物と透水性能に影響を与えるため用途によって適宜選択する

50

ことが可能である。分離対象物がパイロジェン、アルブミン、タンパク質等である場合の外表面の平均孔径は、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であると透水性能とのバランスが良く好ましい態様である。また分離対象物がバクテリア等である場合の外表面の平均孔径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \mu\text{m}$ 以下であると、透水性能とのバランスが良く好ましい態様である。

【0028】

また上記空孔以外に、外表面に $500\ \mu\text{m}$ 以上の空孔を有していてもかまわないが、使用する用途によっては $500\ \mu\text{m}$ 以上の空孔は極力少ないことが好ましい。外表面の平均孔径は、水銀ポロシメーターによる測定や電子顕微鏡による観察により算出することができる。また微細な空孔は、膜外表面と膜内表面を連通していることが好ましい。

10

【0029】

連通した空孔を有する多孔質分離膜は、透水性能に優れ、かつ分離機能はその空孔サイズで制御することができ、分離膜として優れた性能を示す。ここで連通した空孔を判断する際には、膜外表面及び膜内表面に膜素材を変化させない液体を満たし、膜内表面あるいは膜外表面のいずれか一方から液体に圧力を付与し、その液体が膜内部を通過したことを以って行う。もしくは膜外表面側に液体を満たし、膜内表面側に気体による $1\ \text{MPa}$ の圧力を付与し、泡発生があれば連通孔が存在するものとする。

【0030】

本発明で規定しているホルムアルデヒド濃度は、以下の方法で測定される。まず、多孔質中空系膜 $2.5\ \text{g}$ を採取し、 40°C の水 $100\ \text{mL}$ に1週間浸漬する。その後浸漬液と

20

2, 4 - ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) 誘導体を反応させることで、溶出ホルムアルデヒドが2, 4 - DNPH誘導化され、それを高速液体クロマトグラフ (HPLC) 法で検出を行う。

【0031】

本発明の多孔質中空系膜は上記方法で決定されるホルムアルデヒド濃度が $100\ \text{ppm}$ 以下であることが重要である。該濃度はクロロホルム等の有機溶剤による樹脂Bの抽出処理では達成されず、アルカリ性水溶液による浸漬処理を行うことで達成できる。この理由は必ずしも明らかではないが、水溶性であるホルムアルデヒドは、本発明の好ましい形態であるアルカリ性水溶液による浸漬処理によって、多孔質中空系膜よりも溶媒である水に溶解した方が有利であるため、従来手法である溶媒抽出と比較してホルムアルデヒド濃度を非常に低く抑えることができたものと推測される。ホルムアルデヒド濃度は、 $10\ \text{ppm}$ 以下であることが水へのホルムアルデヒド溶出を低く抑えることが可能になるため好ましく、 $1\ \text{ppm}$ 以下であることがより好ましい態様である。

30

【0032】

また本発明のホルムアルデヒド濃度は、特に下限を定めるものではないが、分析手法の測定限界以下であって、事実上測定が不可能なほど低濃度であることが、溶出してくるホルムアルデヒドがほとんどなく、好ましい態様である。

【0033】

本発明の多孔質中空系膜は、例えば、ポリアセタール樹脂Aおよびポリアセタール樹脂Aと異なる樹脂Bからなる樹脂組成物を断面形状が中空になるよう芯鞘複合形態を取るよう吐出、成形した後に、アルカリ性水溶液に浸漬させ、樹脂Bの一部または全部を取り除くことにより得られる。

40

【0034】

また、本発明の多孔質中空系膜は、例えば、ポリアセタール樹脂Aおよびポリアセタール樹脂Aと異なる樹脂Bからなる樹脂組成物をポリアセタール樹脂Aと異なる樹脂Cを用いて断面形状が芯鞘複合形態を取るよう吐出、成形した後に、アルカリ性水溶液に浸漬させ、樹脂Bの一部または全部および樹脂Cの一部または全部を取り除くことにより得られる。

【0035】

ここで本発明のポリアセタール樹脂Aとポリアセタール樹脂Aと異なる樹脂Bからなる

50

樹脂組成物は、従来公知の方法で混練されることが好ましく、その例として単軸混練押出機、二軸混練押出機、ニーダー、静止混練機などが挙げられる。混練された樹脂組成物は、そのまま溶融成形に供されても、一旦冷却、ペレタイズした後に溶融成形に供されても良い。混練、押出後にそのまま溶融成形に供されることにより、連続、簡略化された工程を構築することができるため低コストでの製造が可能になり好ましい。

【0036】

本発明に用いられる樹脂Bや樹脂Cは同一であっても異なっても良い。樹脂Bとしては、それぞれアルカリ性水溶液中浸漬により溶出可能なものを使用することができる。樹脂B又は樹脂Cの具体例としては、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルのほか、ナイロン6、ナイロン66などのポリアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。樹脂B又は樹脂Cは、これら例示した樹脂を1種のみ含有していても、2種以上含有していても良い。

10

【0037】

本発明で用いられる樹脂B又は樹脂Cには、その性質を大きく変えない範囲で艶消し剤、可塑剤、染料、顔料、無機粒子、フィラー、結晶核剤等を含むことができる。

【0038】

これらの樹脂の中では、ポリアセタール樹脂Aとの親和性の点でポリ乳酸が特に好ましい。本発明に用いられるポリ乳酸とは、L-乳酸及び/またはD-乳酸を主たる構成成分とするものであるが、乳酸以外の他の共重合成分を含んでいてもよい。

20

【0039】

他のモノマー単位としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘプタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールA、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびポリテトラメチレングリコールなどのグリコール化合物、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マロン酸、グルタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムイソフタル酸などのジカルボン酸、グリコール酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸、カプロラクトン、バレロラクトン、プロピオラクトン、ウンデカラクトン、1,5-オキセパン-2-オンなどのラクトン類を挙げることができる。

30

【0040】

このような共重合成分は、全単量体成分中、通常30モル%以下の含有量とするのが好ましく、10モル%以下であることが好ましい。本発明において、ポリ乳酸として乳酸成分の光学純度は特に限定されるものではない。

40

【0041】

ポリアセタール樹脂Aと樹脂Bによる樹脂組成物におけるポリアセタール樹脂Aの割合は最終的な膜の構造、性能に大きく影響し、ポリアセタール樹脂Aの割合が小さすぎると膜強度が保持されず、大きすぎると外表面の孔径が過剰に微細化し透水性能が得られない。その観点からポリアセタール樹脂Aの割合は20重量%以上が好ましく、70重量%以下が好ましく、30重量%以上がより好ましく、60重量%以下がより好ましく、50重量%以下が特に好ましい。

【0042】

混練の温度は、ポリアセタール樹脂Aと樹脂Bの融点を比較し、どちらか高い方の融点に対して20以上高い温度とすることが混練を効率よく行うことが可能になるため好ま

50

しい。特に上限は設けられないが、350 以下の混練温度であれば熱分解が進行して分子量低下、着色や発煙を引き起こすことなく、優れた品質の樹脂組成物を得ることができる。

【0043】

芯鞘複合形態は、従来公知の方法を用いて形成させることが可能である。好ましい態様の一例としては、二重管式の口金を用いることが挙げられる。二重管式の口金は、内側の管内部に樹脂Cまたは空気を注入して成形することで、芯部が空気で形成されたものを含む芯鞘複合形態を形成させることが可能である。特に芯部が空気で形成されたものである場合には、その断面形状を真円に近づけることが可能であり、得られる多孔質中空糸膜の耐圧性を高めることが可能になるため好ましい態様である。

10

【0044】

またその他の例として合流式口金を用いることも好ましい態様である。特に芯部を樹脂Cとした場合には、容易に芯鞘複合形態を安定して得ることが可能になるほか、二重管式では難しい多錘化が容易であり、生産性を高めることが可能である。

【0045】

ここでいう合流式口金とは、別々に溶融、計量された樹脂を口金内で合流させ、芯部には樹脂B又は樹脂Cを、鞘部にはポリアセタール樹脂Aおよび樹脂Bからなる樹脂組成物を配するように設計されたものを言い、その構造は従来公知のものを用いることができる。特に吐出直前にポリアセタール樹脂Aと樹脂B又は樹脂Cを合流させる形式であると、合流後の樹脂同士の混合が少なく、芯鞘複合形態が安定することから好ましい態様である。

20

【0046】

芯鞘複合形態の外形は、芯鞘複合形態を崩すことがない限り特に限定されず、円形、楕円形、多角形や三葉断面などの多葉断面などから任意に選択することができる。中でも、多葉断面とすることで分離膜運転時にファウリングが抑制されることから好ましい態様である。多葉断面の凸部の数は特に制限されるものではないが、断面形態を正確に保持し、強度を保つ観点から3~10程度であることが好ましい態様である。

【0047】

吐出後の冷却は、特に制限されないが、冷媒には空気を用いても液体を用いても良い。樹脂組成物の構造を制御する観点から見ると、液体を用いた冷却の効率が高く好ましい。本発明で用いられるポリアセタール樹脂Aは、水に不溶であるため、設備管理の利便性から冷媒には水を用いることが好ましいが、水の凝固点以下に冷却して運転する場合には、エタノールやエチレングリコール等のアルコール類を添加して凝固点を下げることが好ましい態様である。

30

【0048】

水浴温度は-20 以上50 以下であることが冷却や運転にかかるエネルギー効率、冷却効率の観点から好ましく、5 以上がより好ましく、30 以下であることがより好ましい。

【0049】

水浴の形態としては、冷却水と吐出物が十分に接触して冷却等が可能であるならば、特に限定されるものではなく、冷却水が貯留された液槽形態であっても良いし、さらに必要により前記液槽は、温度や組成が調製された液体が循環、更新されても良い。前記液槽形態が最も好ましいが、場合によっては、冷却水が管内を流動している形態であっても良いし、空中を走行している膜に冷却水が噴射される形態であっても良い。

40

【0050】

また冷媒が空気の場合は、空中に吐出された溶融樹脂に対して周辺から、または一方向から温度調節された空気を吹き付けて冷却することが好ましい。特に周辺から溶融樹脂に対して均等に温度調節された空気を吹き付ける方法であると、多孔質中空糸膜の断面内における構造が均一化し、品位に優れた製品を得ることができるため、好ましい態様である。また多孔質中空糸膜の直径が200 μm以下である場合に冷媒に空気を用いると、工程

50

通過に伴う冷媒との摩擦抵抗が少なく、工程速度を高速化することが可能であり、生産性に優れることから好ましい態様である。

【 0 0 5 1 】

樹脂 B 又は樹脂 C の溶出工程においては、アルカリ性水溶液に浸漬させ、樹脂 B または樹脂 C の一部または全部を取り除くことが可能であれば特に方法は限定されないが、アルカリ性水溶液で満たした溶液浴を通して浸漬して除去すること、一旦芯鞘複合形態で成形されたものを巻き取ったパッケージ状態で浸漬することなどが、好ましい態様の例である。一般に、より強アルカリ性の水溶液を用いることで、樹脂の溶出速度は大きくなるが、ポリアセタール樹脂 A の構造破壊を最低限に抑える、また取り扱いの際の危険を減らすという観点から、溶出させる樹脂の種類や、実現させたい溶出速度によって、溶液の組成は

10

【 0 0 5 2 】

アルカリ性水溶液で満たした溶液浴を通して浸漬して除去する場合には、溶液浴内の溶液を攪拌することが溶出効率の観点から好ましい。

【 0 0 5 3 】

溶液浴内の濃度は、0.1 重量% 以上 30 重量% 以下が生産性の観点から好ましい態様である。特に工程を簡略化できることから濃度は 0.1 重量% 以上がより好ましく、10 重量% 以下であるとより好ましい。溶液浴の温度は、樹脂 B 又は樹脂 C の分解溶出速度の観点から 60 以上 130 以下が好ましく、溶液からの水の蒸発を抑え、濃度を一定に保って安定した処理を達成しつつ分解溶出速度を保つ観点から、90 以下とすることが

20

【 0 0 5 4 】

樹脂 B 又は樹脂 C がポリエステルである場合の溶液浴は、アルカリ性水溶液とすることがポリエステルのアルカリ易溶性の観点からより好ましい。

【 0 0 5 5 】

樹脂 B 又は樹脂 C がポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールである場合の溶液浴は、該樹脂群の水溶性の観点から安全性や取扱いが容易性を考慮すると水とすることが好ましい。

【 0 0 5 6 】

また一旦芯鞘複合形態で成形されたものを巻き取ったパッケージ状態で浸漬する方法では、特に溶出条件は限定されないが、溶出効率を高める観点から加熱した容器内にパッケージを浸漬する方法が好ましい態様である。特に反応速度を高めて生産性を向上させることができるため、密閉された容器内にパッケージ及びアルカリ性水溶液を投入し、加圧下で高温処理することも好ましい態様である。このときの溶液浴内の濃度は特に限定されないが、0.1 重量% 以上 30 重量% 以下が生産性の観点から好ましい態様である。特に工程を簡略化できることから濃度は 10 重量% 以下であるとより好ましい。

30

【 0 0 5 7 】

パッケージの巻き密度は、 1.0 g/cm^3 以下であると溶液が内部まで浸透しやすく、溶出効率を高くすることができるため好ましい。パッケージの巻き密度の下限は特に設定されないが、生産効率の観点から下限の目安は 0.20 g/cm^3 以上である。

40

【 0 0 5 8 】

本発明で規定する多孔質中空系膜は、たとえば膜厚 $100 \mu\text{m}$ である時には、 25 、 50 kPa の条件下での透水性は、 $8.0 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^6 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{時間}$ であることが分離膜の運転性能の観点から好ましく、 $7.5 \times 10^{-3} \sim 8.0 \times 10^5 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{時間}$ であることがさらに好ましく、 $7.5 \times 10^{-3} \sim 6.8 \times 10^2 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{時間}$ であることがさらに好ましく、 $7.5 \times 10^{-3} \sim 7.2 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{時間}$ であることが特に好ましい。

【 0 0 5 9 】

本発明で規定する多孔質中空系膜は、分離対象物によって外表面の平均孔径を適宜変更可能であり、特に外表面の平均孔径が $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であれば透水性は 7.5×1

50

$0.3 \sim 2.2 \times 10^{-1} \text{ m}^3 / \text{m}^2$ であることが好ましく、外表面の平均孔径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であれば透水性は $2.2 \times 10^{-3} \sim 7.2 \text{ m}^3 / \text{m}^2$ であることが好ましい。

【0060】

たとえば外表面の平均孔径が $1 \mu\text{m}$ である時には、 25 、 50 kPa の条件下での透水性は $260 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{時間}$ 以上であることが分離膜の運転性能の観点から好ましく、 $780 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{時間}$ 以上であることがさらに好ましく、 $800 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{時間}$ 以上であることが特に好ましい。

【実施例】

【0061】

以下、実施例、比較例により、本発明を更に具体的に説明する。以下の記載を含め、本明細書に記載の物理特性は、以下の方法による測定値に基づくものである。

【0062】

(外表面の平均孔径)

走査型電子顕微鏡 (SEM) で多孔質中空系膜の外表面を観察し、一定区画内のすべての孔について縦方向と横方向の孔径を求めてその平均を算出することにより求めた。

【0063】

(膜厚)

片刃かみそりで多孔質中空系膜を繊維軸に垂直な方向に切創して横断面サンプルを作製し、走査型電子顕微鏡 (SEM) で断面の観察を行い、その観察像と拡大率の関係から膜厚を測定した。

【0064】

(ホルムアルデヒド残留濃度)

多孔質中空系膜 2.5 g を採取し、 40 の水 100 mL に1週間浸漬した。その後多孔質中空系膜を取り出した浸漬液と $2, 4$ -ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) 誘導体を反応させることで、溶出ホルムアルデヒドが $2, 4$ -DNPH 誘導化され、それを高速液体クロマトグラフ (HPLC) 法で検出を行うことで、ホルムアルデヒド残留濃度の算出を行った。

【0065】

(アルカリ溶出浴浸漬時間)

あらかじめ試料を小分けしそれぞれ重量を測っておいた後に、浸漬を開始し、小分けしたサンプルを1時間ごとに1つずつ乾燥重量を測定した。重量変化から溶出成分 (ポリアセタール樹脂 A 以外の成分) が完全に除去されたことが確認された時間を「アルカリ溶出浴浸漬時間」とした。

【0066】

(実施例1)

二つの円が一部重なった断面を有し、外側に熱 (冷) 媒を通すジャケット付きのパレルとその内部に攪拌、推進用の多数のパドルを付した2本の回転軸を長手方向に設けた連続式混合反応機を用い、ジャケットに 700 の温水を通し、2本の回転軸を一定の速度で回転させ、その一端に、エチレンオキシドを5重量%及び連鎖移動剤として 700 ppm のメチラルを含有するトリオキサンを連続的に供給し、同時に同じところへ、表1に示すヘテロポリ酸触媒 (ジ-n-ブチルエーテルに溶解させた溶液) を全モノマーに対して表1に示した量で連続添加して、共重合を行なった。次いで、この重合機吐出口より排出された反応生成物は、更に別の装置で重合を継続した後 (一部採取して残存モノマー量を測定)、表1に示した失活剤溶液を添加すると同時に粉碎機を通して粉碎し、 60 で30分間攪拌した (90% 以上が粒径 2 mm 以下)。

【0067】

次いで安定剤としてテトラキス-〔メチレン-3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン 0.5% 及びメラミン 0.2% を添加し、ヘンシェルミキサー中で5分間攪拌混合した後、ベント付き2軸押し出し機を用いて温度 210 、ベント部の真空度 5 mmHg で溶融混練し押し出して、 95% のアセタール単

10

20

30

40

50

位を持つポリアセタール樹脂ペレットを作成した。

【0068】

このポリアセタール樹脂ペレットとD体の含有量が1.2%であり、PMMA換算の重量平均分子量が16万であるポリL乳酸樹脂とを重量比40:60となるようにそれぞれフィーダーから2軸混練機(テクノベル社製「KZW-15TWIN-30MG」、スクリュー直径15mm、L/D=30)に供給し、温度200、スクリュー回転数200rpmの条件で熔融混練し、混練ペレットを得た。

【0069】

上記方法で得た混練ペレットを鞘成分、上で用いたものと同じポリL乳酸樹脂を芯成分とし、それぞれ200で熔融押出の後、紡糸パックに導いて15μmカットの金属不織布製フィルターにて濾過を施し、芯鞘型複合口金(ノズル孔直径(D)0.5mm×ノズル長(L)1.0mm、孔数8ホール)に導入し、芯成分:鞘成分の重量比率は50:50、トータル吐出量10g/minとなるよう押し出した。

【0070】

押し出された中空糸状成形体を熔融状態のまま、20の温度に維持され且つノズルから100mm離れた位置に水面を有する(即ち、エアギャップが100mmの)水浴中に導き冷却・固化させ(水浴中の滞留時間は約0.2秒間)、1000m/minの引取速度で引き取った後、これを巻き取ってパッケージ状態の芯鞘複合糸を得た。

【0071】

次に、この芯鞘複合糸をパッケージ状態のまま、80の8重量%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬させ、芯鞘複合糸中のポリL乳酸樹脂を加水分解させて溶出した。

【0072】

(実施例2~6、比較例1、2)

ポリアセタール樹脂製造時のエチレンオキシドの仕込み量をそれぞれ変更することでポリアセタールコポリマーのアセタール単位の比率をそれぞれ変更した以外は実施例1と同じ条件で多孔質中空糸膜を作製した。比較例1によって得られた多孔質中空糸膜は、連続構造が部分的に破壊され、分離膜として使用できなかった。

【0073】

実施例1~6、比較例1、2の概要および得られた多孔質中空糸膜の物性評価結果を、次表1にまとめて記す。

【0074】

【表1】

| | 材料 | | | 紡糸 | | | | アルカリ溶出 | | | 膜形態 | | |
|------|---------|---------------|------|-------|-------|-------|------|-------------|----|-----|-----|-------|-------------|
| | アセタール単位 | 鞘部のポリアセタール重量比 | 芯部 | 吐出量 | 紡速 | 冷却浴温度 | 浸漬時間 | 溶出浴 | 温度 | 濃度 | 膜厚 | 孔径 | ホルムアルデヒド溶出量 |
| | 重量% | 重量% | — | g/min | m/min | °C | hr | — | °C | 重量% | μm | μm | ppm |
| 実施例1 | 95 | 40 | ポリ乳酸 | 10 | 1000 | 20 | 1 | 水酸化ナトリウム水溶液 | 80 | 8 | 4.3 | 0.053 | 1.51 |
| 実施例2 | 80 | | | | | | | | | | 4.3 | 5.2 | 1.41 |
| 実施例3 | 70 | | | | | | | | | | 4.3 | 91 | 1.36 |
| 実施例4 | 90 | | | | | | | | | | 4.2 | 0.72 | 1.78 |
| 実施例5 | 60 | | | | | | | | | | 4.3 | 492 | 1.18 |
| 実施例6 | 100 | | | | | | | | | | 4.1 | 0.002 | 4.48 |
| 比較例1 | 50 | | | | | | | | | | 4.3 | 測定不可 | 2.98 |
| 比較例2 | 55 | | | | | | | | | | 4.4 | 551 | 1.12 |

【0075】

(実施例7~12)

鞘部に使用した樹脂組成物のポリアセタールコポリマーとポリ乳酸の重量比をそれぞれ変更した以外は実施例1と同じ条件で多孔質中空糸膜を作製した。実施例11によって得られた多孔質中空糸膜は、膜構造が一部破壊され外表面の孔径が広がったが、実用上は問題なかった。

【0076】

10

20

30

40

50

(比較例3)

鞘部に使用した樹脂組成物のポリアセタールコポリマーとポリ乳酸の重量比を100/0重量%と変更した以外は実施例1と同じ条件で多孔質中空系膜を作製した。なお、ここではアルカリ溶出による重量減少は見られなかったため、アルカリ溶出浴浸漬時間は1時間とした。

【0077】

実施例7~12、比較例3の概要および得られた多孔質中空系膜の物性評価結果を、次表2にまとめて記す。

【0078】

【表2】

| | 材料 | | | 紡糸 | | | アルカリ溶出 | | | 膜形態 | | | |
|-------|---------|---------------|------|-------|-------|-------|--------|-------------|----|-----|-----|--------|-------------|
| | アセタール単位 | 鞘部のポリアセタール重量比 | 芯部 | 吐出量 | 紡速 | 冷却浴温度 | 浸漬時間 | 溶出浴 | 温度 | 濃度 | 膜厚 | 孔径 | ホルムアルデヒド溶出量 |
| | 重量% | 重量% | — | g/min | m/min | °C | hr | — | °C | 重量% | μm | μm | ppm |
| 実施例7 | 95 | 30 | ポリ乳酸 | 10 | 1000 | 20 | 1 | 水酸化ナトリウム水溶液 | 80 | 8 | 3.9 | 0.72 | 1.4 |
| 実施例8 | | 50 | | | | | | | | | 4.9 | 0.041 | 1.82 |
| 実施例9 | | 60 | | | | | | | | | 4.6 | 0.033 | 3.34 |
| 実施例10 | | 70 | | | | | | | | | 4.1 | 0.012 | 3.38 |
| 実施例11 | | 20 | | | | | | | | | 4 | 0.14 | 0.72 |
| 実施例12 | | 80 | | | | | | | | | 4.3 | 0.01 | 1.42 |
| 比較例3 | | 100 | | | | | | | | | 4.1 | 0(孔無し) | 3.42 |

【0079】

(実施例13、14)

アルカリ溶出浴の温度を変更した以外は実施例1と同じ条件で多孔質中空系膜を作製した。

【0080】

(実施例15~18)

吐出量または紡速を変更した以外は実施例1と同じ条件で多孔質中空系膜を作製した。

【0081】

(比較例4、5)

溶出浴をクロロホルムまたは水に変更した以外は実施例1と同じ条件で多孔質中空系膜を作製した。比較例4によって得られた多孔質中空系膜は、透水しなかったため、分離膜として使用できなかった。

【0082】

実施例13~18、比較例4~5の概要および得られた多孔質中空系膜の物性評価結果を、次表3にまとめて記す。

【0083】

【表3】

| | 材料 | | | 紡糸 | | | アルカリ溶出 | | | 膜形態 | | | | | |
|-------|---------|---------------|------|-------|-------|-------|--------|-------------|----|-----|----|------|-------------|--------|------|
| | アセタール単位 | 鞘部のポリアセタール重量比 | 芯部 | 吐出量 | 紡速 | 冷却浴温度 | 浸漬時間 | 溶出浴 | 温度 | 濃度 | 膜厚 | 孔径 | ホルムアルデヒド溶出量 | | |
| | 重量% | 重量% | — | g/min | m/min | °C | hr | — | °C | 重量% | μm | μm | ppm | | |
| 実施例13 | 95 | 40 | ポリ乳酸 | 10 | 1000 | 20 | 2 | 水酸化ナトリウム水溶液 | 80 | 8 | 60 | 4.3 | 0.05 | 3.1 | |
| 実施例14 | | | | | | | | | | | 1 | 130 | 3.4 | 0.18 | 0.42 |
| 実施例15 | | | | | | | | | | | 2 | 10.3 | 0.11 | 1.76 | |
| 実施例16 | | | | | | | | | | | 3 | 22.1 | 0.3 | 1.9 | |
| 実施例17 | | | | | | | | | | | 1 | 2.3 | 0.051 | 1.44 | |
| 実施例18 | | | | | | | | | | | 5 | 105 | 0.39 | 28 | |
| 比較例4 | | | | | | | | | | | 1 | — | 3.9 | 0.42 | 112 |
| 比較例5 | | | | | | | | | | | 1 | 8 | 4.3 | 0(孔無し) | 1.42 |

【0084】

(実施例19)

吐出後の芯鞘複合系の冷却方法を水浴から空冷に変更した以外は実施例 1 と同じ条件で多孔質中空系膜を作製した。

【 0 0 8 5 】

(実施例 2 0)

芯部を空気とした以外は実施例 1 と同じ条件で多孔質中空系膜を作製した。

【 0 0 8 6 】

(実施例 2 1)

芯鞘複合口金の鞘部の形状を多葉断面（凸部数は 6 ）とした以外は実施例 1 と同じ条件で多孔質中空系膜を作製した。

【 0 0 8 7 】

(実施例 2 2)

吐出量、紡速、アルカリ溶出浴の温度を変更した以外は実施例 1 と同じ条件で多孔質中空系膜を作製した。

【 0 0 8 8 】

実施例 1 9 ~ 2 2 の概要および得られた多孔質中空系膜の物性評価結果を、次表 4 にまとめて記す。

【 0 0 8 9 】

【表 4】

【表4】

| | 材料 | | 紡糸 | | | アルカリ溶出 | | | | 膜形態 | | | |
|-------|---------|---------------|------|-------|-------|--------|------|-------------|----|-----|------|-------|-------------|
| | アセタール単位 | 鞘部のポリアセタール重量比 | 芯部 | 吐出量 | 紡速 | 冷却浴温度 | 浸漬時間 | 溶出浴 | 温度 | 濃度 | 膜厚 | 孔径 | ホルムアルデヒド溶出量 |
| | 重量% | 重量% | — | g/min | m/min | °C | hr | — | °C | 重量% | μm | μm | ppm |
| 実施例19 | 95 | 40 | ポリ乳酸 | 10 | 1000 | 空冷 | 1 | 水酸化ナトリウム水溶液 | 80 | 8 | 4.8 | 0.11 | 1.5 |
| 実施例20 | | | 中空 | | | | | | | | 5.2 | 0.038 | 1.42 |
| 実施例21 | | | ポリ | | | 4.9 | | | | | 0.05 | 1.1 | |
| 実施例22 | | | 乳酸 | | | 3000 | | | | | 2 | 40 | 2.5 |

10

20

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2008-272636(JP,A)
特開2003-113298(JP,A)
特開昭62-227404(JP,A)
特開昭63-056553(JP,A)
特開平03-014859(JP,A)
特開平07-196890(JP,A)
特開2011-038097(JP,A)
米国特許出願公開第2004/0242803(US,A1)
特開昭55-137208(JP,A)
特開昭57-207504(JP,A)
特開昭59-196706(JP,A)
特開昭62-038221(JP,A)
特開2006-169457(JP,A)
特開2004-250555(JP,A)
特開2008-111139(JP,A)
特開昭56-026003(JP,A)
特開2001-087633(JP,A)
国際公開第2011/007714(WO,A1)
特公昭44-016549(JP,B1)
特開昭49-005471(JP,A)
米国特許第05993661(US,A)
特開昭61-215709(JP,A)
特開昭62-081431(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 71/52
B01D 69/08
B01D 71/48
WPI