

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4809503号
(P4809503)

(45) 発行日 平成23年11月9日(2011.11.9)

(24) 登録日 平成23年8月26日(2011.8.26)

(51) Int. Cl.	F I	
BO1D 71/30 (2006.01)	BO1D 71/30	
BO1D 69/08 (2006.01)	BO1D 69/08	
CO8J 9/28 (2006.01)	CO8J 9/28	IO1
DO1F 6/00 (2006.01)	CO8J 9/28	CEV
DO1F 6/10 (2006.01)	DO1F 6/00	B
請求項の数 7 (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2011-501039 (P2011-501039)
 (86) (22) 出願日 平成22年7月5日(2010.7.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2010/061380
 (87) 国際公開番号 W02011/004786
 (87) 国際公開日 平成23年1月13日(2011.1.13)
 審査請求日 平成23年1月7日(2011.1.7)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-159906 (P2009-159906)
 (32) 優先日 平成21年7月6日(2009.7.6)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002174
 積水化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 (74) 代理人 110000202
 新樹グローバル・アイピー特許業務法人
 (72) 発明者 玉井 俊洋
 京都府京都市南区上鳥羽上調子町2-2
 積水化学工業株式会社内
 (72) 発明者 谷村 咲
 京都府京都市南区上鳥羽上調子町2-2
 積水化学工業株式会社内
 (72) 発明者 大藪 直孝
 京都府京都市南区上鳥羽上調子町2-2
 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子水処理膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

塩素含有率が58～73.2%の塩素化塩化ビニル系樹脂の単層構造膜からなり、分画分子量が15000以下の限外ろ過膜であることを特徴とする高分子水処理膜。

【請求項2】

塩素含有率が58～73.2%の塩素化塩化ビニル系樹脂の単層構造膜からなり、純水透水量が500～1000L/m²/h/atmの限外ろ過膜であることを特徴とする高分子水処理膜。

【請求項3】

塩素含有率が58～73.2%の塩素化塩化ビニル系樹脂を含む単層構造膜からなり、純水透水量が500～1000L/m²/h/atmの限外ろ過膜であることを特徴とする高分子水処理膜。

【請求項4】

塩素化塩化ビニル系樹脂の重合度が250～3000である請求項1～3のいずれか1つに記載の高分子水処理膜。

【請求項5】

塩素化塩化ビニル系樹脂が、高分子水処理膜を構成する全樹脂成分に対して30～100重量%含まれる請求項1～4のいずれか1つに記載の高分子水処理膜。

【請求項6】

主鎖を構成する塩素化塩化ビニルモノマー単位が、主鎖を構成する全モノマー単位に対

して、30～100重量%含まれる請求項1～5のいずれか1つに記載の高分子水処理膜。

【請求項7】

中空系である請求項1～6のいずれか1つに記載の高分子水処理膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高分子水処理膜に関し、より詳細には、水処理装置に好適に使用される高分子水処理膜に関する。

【背景技術】

10

【0002】

水処理装置に使用する分離膜は、水の精製（例えば、河川水、地下水等の除濁、工業用水の清澄、排水及び汚水処理）を目的とする高分子水処理膜である。高分子水処理膜を構成する高分子には様々な種類がある。例えば、ポリスルホン（PS）系、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）系、ポリエチレン（PE）系、酢酸セルロース（CA）系、ポリアクリロニトリル（PAN）系等の種々の高分子材料が、分離膜として高分子水処理膜に使用されている。

【0003】

一方、水処理装置に使用する分離膜の形態として、中空系状の多孔質膜が利用されている。

20

高分子水処理膜に要求される性能としては、目的とする分離特性に加え、優れた透水性を有すること、物理的強度に優れていること、各種化学物質に対する安定性（即ち耐薬品性）が高いこと、耐熱水性が優れていること等が挙げられる。

【0004】

例えば、酢酸セルロース系分離膜は、長期の使用によっても汚染しにくく、その透水性も比較的高いことが知られている（例えば、特許文献1）。

しかし、その機械的強度は小さく、さらに耐薬品性も十分でない。従って、分離膜が汚染した場合は、物理的又は薬品等による化学的手段による洗浄を行うことが極めて困難である。

【0005】

30

また、ポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる中空系膜であって、物理的強度及び耐薬品性の双方に優れた高分子水処理膜が提案されている（例えば、特許文献2）。

しかし、ポリフッ化ビニリデン製の分離膜は、使用によって分離膜の汚染が進みやすい傾向がある。

【0006】

さらに、汎用性の高い水処理方法を実現することができる分離膜として、塩化ビニル系樹脂を用いた中空系膜（例えば、特許文献3）が提案されている。

【0007】

しかし、通常、高分子水処理膜は、より小さな異物を濾別除去する能力、すなわち濾過能力を高めていわゆる限外濾過膜レベルになると、純水透過量が低下し、逆に純水透過量を増加させると濾過能力が限外濾過膜に比べて相対的に低下した精密濾過膜レベルになることがある。このように、濾過能力と純水透過量との間にはトレードオフの関係があり、高度な濾過能力と、十分な透水量との双方を確保するためには、大型の設備が必要となるなどの問題がある。

40

また、塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン等で作製された高分子水処理膜は、強度面で他の樹脂に比べて劣っており、さらに、高温条件では熱変形により透水量が大幅に低下するなどの問題を抱えている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

50

【特許文献1】特開平8 - 108053号公報

【特許文献2】特開2003 - 147629号公報

【特許文献3】特表2007 - 500591号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は上述した課題を解決するためになされたものであり、十分な濾過能力と透水量との双方を実現しながら、高い強度を有し、幅広い操作条件、特に、高温条件下での使用に耐え得る高分子水処理膜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】

【0010】

本発明の高分子水処理膜は、塩素含有率が58～73.2%の塩素化塩化ビニル系樹脂を含んでなることを特徴とする。

このような高分子水処理膜では、塩素化塩化ビニル系樹脂の重合度が250～3000であることが好ましい。

塩素化塩化ビニル系樹脂が、高分子水処理膜を構成する全樹脂成分に対して30～100重量%含まれることが好ましい。

主鎖を構成する塩素化塩化ビニルモノマー単位が、主鎖を構成する全モノマー単位に対して、30～100重量%含まれることが好ましい。

多孔質膜及び/又は中空系であることが好ましい。

単層構造の膜からなることが好ましい。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、十分な濾過能力と透水量とを実現することができるとともに、非常に高い強度を有した高分子水処理膜を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の高分子水処理膜は、塩素化塩化ビニル系樹脂を含んでなる。

このような塩素化塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニル系モノマー単位を塩素化したものからなるポリマーであってもよいし、塩化ビニル系モノマーをポリマー化した後に塩素化したものであってもよい。加えて、塩素化塩化ビニル系樹脂における塩素含有率が58～73.2%であるものが適しており、60～73.2%であるものが好ましく、67～71%であるものがより好ましい。塩素含有率が小さすぎると十分な耐熱性、耐久性を得ることができず、大きすぎると成形加工が困難となる傾向があるのみならず、塩素同士の立体反発のため樹脂の製造が困難となる。従って、このように塩素含有率を高めることによって、樹脂の極性を高くして、製膜溶液の溶媒である極性溶媒に対する溶解度を高めることができる一方、凝固水槽での溶媒交換を促すことができる。その結果、瞬間型相分離が起こり、スポンジ状の緻密層が形成されやすくなることにより膜の強度を高くすることが可能となる。

【0013】

塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル単独重合体（塩化ビニルホモポリマー）、塩化ビニルモノマーと共重合可能な不飽和結合を有するモノマーと、塩化ビニルモノマーとの共重合体（好ましくは、塩化ビニルモノマー由来の単位を50重量%以上含む）、重合体に塩化ビニルモノマーをグラフト共重合したグラフト共重合体等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0014】

塩化ビニルモノマーと共重合可能な不飽和結合を有するモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等の - オレフィン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；

ブチルビニルエーテル、セチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；

10

20

30

40

50

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチルアクリレート、フェニルメタクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；

スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル類；

塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類；

N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-置換マレイミド類、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、アクリロニトリル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0015】

塩化ビニルをグラフト共重合する重合体としては、塩化ビニルをグラフト重合させるものであれば特に限定されず、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル- α -酸化炭素共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-ブチルアクリレート- α -酸化炭素共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリウレタン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

10

【0016】

上記塩化ビニル系樹脂の製造方法は、特に限定されず、従来公知の任意の重合方法を利用することができる。例えば、塊状重合方法、溶液重合方法、乳化重合方法、懸濁重合方法等が挙げられる。

【0017】

塩素化の方法としては、特に限定されるものではなく、当該分野で公知の方法、例えば、特開平9-278826号公報、特開2006-328165号公報、国際公開WO/2008/62526号等に記載の方法を使用することができる。

20

【0018】

具体的には、熱により塩化ビニル系樹脂の結合及び塩素を励起させて塩素化を促進する方法(以下、熱塩素化という)、光を照射して光反応的に塩素化を促進する方法(以下、光塩素化という)、加熱しながら光照射する方法等が挙げられる。

熱塩素化による塩素化が、より均一に塩素化でき、得られた塩素化塩化ビニル系樹脂の熱安定性が向上するという観点から好ましい。また、熱塩素化による塩素化を利用することによって、塩化ビニル系樹脂に含有されている低ガラス転移点の成分を低減させることができる。これによって、得られた高分子水処理膜を高温で使用した際の細孔閉塞を最小限に止めることができる。

30

【0019】

特に、熱塩素化法として、水懸濁熱塩素化法が挙げられる。

例えば、攪拌機及びジャケットを備えた反応器に、純水及び塩化ビニル系モノマー又は塩化ビニル系樹脂を投入し、その後、真空ポンプで反応器内の空気を排出し、攪拌条件下で反応器内をジャケットにより加熱する。所定の温度になった後、塩素を反応器内に導入することにより、塩化ビニル系樹脂の塩素化を行うことができる。

【0020】

水懸濁熱塩素化法の反応器の材質は特に制限されないが、塩素及び塩化水素による腐食を抑制するため、ガラスライニング等の腐食対策がされた装置が好ましい。

40

水懸濁熱塩素化法の反応温度としては、70~130℃が好ましい。低温すぎると、塩素化反応が著しく遅くなる傾向がある。高温すぎると、樹脂が熱劣化で変色しやすくなる傾向がある。さらに好ましくは、90~120℃である。また、反応の進行状況によって、反応温度を反応途中で変更するなど、多段階で温度制御を行ってもよい。

水懸濁熱塩素化法の反応圧力は、特に限定されないが、反応系中の塩素濃度を高くするほど、塩素化反応が進みやすくなるので、反応器の耐圧設計が許す範囲内で高い方が好ましい。

【0021】

また、光反応により塩素化を促進する方法としては、例えば、懸濁状態等で塩化ビニル

50

系モノマー又は塩化ビニル系樹脂に塩素を接触させる際に、紫外線；水銀灯、アーク灯、白熱電球、蛍光灯、カーボンアーク灯等の可視光線を照射する方法が挙げられる。

塩素含有率の調整は、上述した反応条件等を適宜調節することにより行うことができる。

【0022】

本発明の高分子水処理膜に使用する塩素化塩化ビニル系樹脂は、重合度が250～3000程度であることが適しており、好ましくは500～1500である。重合度が低すぎると、紡糸する際の溶液粘度が低下し、製膜作業が困難となる傾向がある。一方、重合度が高すぎると、粘度が高くなりすぎることに起因して、製膜された水処理膜に気泡の残留をもたらす傾向がある。ここでの重合度はJIS K 6720-2に準拠して測定した値を意味する。

10

重合度を上記の範囲に調整するためには、反応時間、反応温度等の当該分野において公知の条件を適宜調節することが好ましい。

【0023】

このように特定の塩素含有率の塩素化塩化ビニル系樹脂は、高分子水処理膜を構成する全樹脂成分に対して、30～100重量%程度で含まれるものが適しており、さらに、50～100重量%程度、70～100重量%程度で含まれるものが好ましい。

また、主鎖を構成する塩素化塩化ビニル系モノマーは、主鎖を構成する全モノマーに対して、30～100重量%程度で含まれるものが適しており、50～100重量%程度、70～100重量%程度で含まれるものが好ましい。

20

このような範囲の塩素含有率の塩素化塩化ビニル系樹脂が高分子水処理膜に含まれることにより、熱安定性を向上させ、高温条件での使用においても機械的強度及び透水量の低下を最小限に止めることができる。

【0024】

本発明の高分子水処理膜においては、他の樹脂成分、つまり、上述した特定の塩素含有率の塩素化塩化ビニル系樹脂の他、塩素含有率のより低い塩化ビニルホモポリマー；塩化ビニルと共重合可能なモノマーとを共重合して得られ、塩素含有率のより低い共重合体；塩化ビニル系樹脂以外の樹脂成分等を、本発明の効果を損なわない範囲で用いることができる。このような他の樹脂成分は、例えば、0～70重量%の範囲で用いることが適している。

30

【0025】

他の樹脂成分としては、具体的には、塩化ビニル-アクリルグラフト共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ポリビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体など、主鎖構造単位中に塩化ビニル構造を含む塩化ビニル系樹脂；

同出願人の特開2005-36195号公報、特開2005-36196号公報、特開2005-36216号公報等に記載されたもの、記載された方法及びそれに準じて形成された塩化ビニル系樹脂；

ポリスルホン系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン系樹脂等が例示される。

40

これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

このような他の樹脂成分の重合度は、特に限定されないが、塩素化塩化ビニル系樹脂と同程度の重合度であることが適している。

【0026】

なお、上述した他の成分としての塩化ビニル系樹脂においては、塩素含有率は特に限定されないが、塩素含有率が58～73.2%の範囲であることが適しており、好ましくは60～73.2%の範囲、より好ましくは67～71%の範囲である。

【0027】

本発明の高分子水処理膜には、製膜時における成形性、熱安定性等の諸物性を向上させ

50

る目的で、塩素化塩化ビニル系樹脂に、滑剤、熱安定剤、製膜助剤等をブレンドしてもよい。

滑剤としては、例えば、ステアリン酸、パラフィンワックス等が挙げられる。

熱安定剤としては、一般に、塩化ビニル系樹脂の成形に用いられる錫系、鉛系、Ca/Zn系の各安定剤等、具体的には、有機錫メルカプチド、金属石鹸等が挙げられる。

製膜助剤としては、各種重合度のポリエチレングリコール及びポリビニルピロリドン等の親水性高分子等もしくは、無機塩類などが挙げられる。

【0028】

本発明の高分子水処理膜は、当該分野で公知の方法によって製造することができる。例えば、熱誘起相分離法、非溶媒相分離法、延伸法、これらを組み合わせた方法等が例示される。なかでも、高い透水性能と分画性能とを両立させる観点から、非溶媒相分離法によって製造されるものが好ましい。特に、非溶媒相分離法によって形成する膜は、十分小さな細孔構造を有する緻密層を形成することができる。

10

【0029】

熱誘起相分離法、非溶媒相分離法等の湿式法（乾湿式法）で製造する際に用いる溶媒としては、例えば、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、テトラヒドロフラン（THF）、1-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、スルホラン、ジオキサソラン、クロロホルム及びテトラクロロエタン等が挙げられる。

【0030】

また、非溶媒相分離法で用いられる非溶媒としては、例えば、エチレングリコール、グリセリン；ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、アルキルアリアルポリエーテルアルコール、アルキルアリアルスルホネート、アルキルサルフェート、トリエチルホスフェート、フォルムアミド、酢酸、プロピオン酸、2-メトキシエタノール、t-アミルアルコール、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ブチルエーテル、エチルアセテート、アミルアセテート、ジエチレングリコール、ジ(エチレングリコール)ジエチルエーテル、ジ(エチレングリコール)ジブチルエーテル及び水等が挙げられる。

20

これらの溶媒及び/又は非溶媒は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0031】

非溶媒相分離法での製造手順としては、塩素化塩化ビニル系樹脂を重量比10~30%、任意に製膜助剤を重量比5~30%となるように溶媒に混和し、塩素化塩化ビニル系樹脂が熱分解しない、180℃までの温度条件下で攪拌により溶解させる。得られた溶液を二重管構造の外側の管状ノズルからギアポンプなどによって押し出し、内側のノズルからは非溶媒を流出させることで中空糸状に成形することができる。また、三重管構造にして、最外側の管状ノズルからも非溶媒を流出させることで中空糸状に成形してもよい。

さらに、押し出された溶液と非溶媒を非溶媒槽（凝固槽）に通すことで溶媒と非溶媒の交換が進み、樹脂成分が相分離により完全に析出し、中空糸膜が得られる。このようにして得られた中空糸膜は、溶媒残渣を洗浄するために、水洗などを行うことが好ましい。

40

【0032】

本発明の高分子水処理膜は、多孔質膜又は中空糸の形態であることが適している。また、その分画分子量が30000以下が適しており、好ましくは15000以下のいわゆる限外濾過膜に分類される水処理膜であり、より好ましくは1万~5万程度の範囲である。

さらに、本発明の高分子水処理膜は、その純水透過量が $500\text{ L/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 以上であることが適しており、 $1000\text{ L/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 以上であることがより好ましい。

また、その強度は、引張強度で6MPa以上であることが適しており、好ましくは8MPa、さらに好ましくは10MPa以上である。

50

【0033】

このような構成を有することにより、本発明の高分子水処理膜は、最高90 程度、常用60 程度の温度条件下においてもその性能を損なわず、広い操作範囲で水質の除濁、微生物の排除など、水環境の向上に貢献することができる。

高分子水処理膜の膜構造及び分画分子量は、用いる塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有率、その組成、製造方法、製造条件等を適宜選択することにより、調整することができる。

【0034】

なお、本発明の高分子水処理膜は、その断面中に、不織布、紙、繊維等の強度を向上させる構造支持体を含まず、主に塩素化塩化ビニル系樹脂から、好ましくは塩素化塩化ビニル系樹脂のみで構造が成立していることが適している。つまり、上述した構造支持体を含まずに、それ自体が単層構造の膜からなることが好ましい。ここで単層構造の膜とは、単一の素材から形成されていることを意味する。よって、上述した多孔質膜及び中空系膜の形態であっても、その断面においては、上述した構造支持体を含まずに構造が成立している。

通常、強度が弱い素材は、より強度の強い素材（セラミック、不織布等）から形成される構造支持体との複合材料にして、所望の形状、例えば、円筒形状、チューブ形状等を維持している。従って、従来の塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン等で作製された高分子水処理膜は、膜を形成する素材以外に、水処理膜としての使用時に、所望の形状がつぶれないよう、膜を支持する構造支持体として、セラミック又は不織布等を伴っていた。

一方、本発明の高分子水処理膜自体は、塩化ビニル系樹脂（好ましくは、上述したような、塩素含有率が58～73.2%の塩素化塩化ビニル系樹脂）による単層構造の膜のみから形成されており、筒状などの所望の形状を変化させないような、塩化ビニル系樹脂以外の素材から形成される構造支持体を伴わないことが好ましい。本発明の高分子水処理膜は、このような単層構造にもかかわらず、水処理膜としての使用時に円筒、チューブ形状等の所望の形状が保持されるほどに十分な強度を有し、すなわち「自立性」を有する。従って、本発明では、塩化ビニル系樹脂以外の他の素材を使用した膜とは異なって、高分子水処理膜自体が十分な強度を確保しており構造支持体なしで、水処理膜を実現することができる。その結果、逆洗時においても、ろ過機能を担当する膜部分が構造支持体から剥離することなく、また、セラミック等の構造支持体を用いたチューブ形状膜等とは異なり、優れた透水性能を確保することができる。

【0035】

以下に、本発明の高分子水処理膜及びその製造方法の実施例を詳細に説明する。

実施例1

塩素化塩化ビニル系樹脂（積水化学工業株式会社製、HA31K、塩素化度：67%、重合度：800）を15重量%と、ポリエチレングリコール4000を15重量%とを含むジメチルアセトアミド溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴層にて相分離させることによって多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2mm、内径は0.8mmであった。

【0036】

実施例2

塩素化塩化ビニル系樹脂（積水化学工業株式会社製、HA31K、塩素化度：67%、重合度：800）を15重量%と、ポリビニルピロリドンK90を10重量%とを含むテトラヒドロフラン溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴層にて相分離させることによって多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2mm、内径は0.8mmであった。

【0037】

実施例3

塩素化塩化ビニル系樹脂（積水化学工業株式会社製、HA58K、塩素化度：68%、重合度：1000）を15重量%と、ポリエチレングリコール4000を15重量%とを

10

20

30

40

50

含むジメチルアセトアミド溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴槽にて相分離させることによって多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2 mm、内径は0.8 mmであった。

【0038】

実施例4

塩素化塩化ビニル系樹脂（積水化学工業株式会社製、HA58K、塩素化度：68%、重合度：1000）を15重量%と、ポリエチレングリコール200を10重量%とを含むジメチルアセトアミド溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴槽にて相分離させることによって多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2 mm、内径は0.8 mmであった。

【0039】

実施例5

塩素化塩化ビニル系樹脂（積水化学工業株式会社製、HA58K、塩素化度：68%、重合度：1000）を12重量%と、塩化ビニル樹脂（積水化学工業株式会社製、TS1000R、重合度：1000）を3重量%と、ポリエチレングリコール4000を15重量%とを含むジメチルアセトアミド溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴槽にて相分離させることによって多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2 mm、内径は0.8 mmであった。

【0040】

実施例6

塩素化塩化ビニル系樹脂（積水化学工業株式会社製、HA58K、塩素化度：68%、重合度：1000）を12重量%と、塩化ビニル樹脂（積水化学工業株式会社製、TS1000R、重合度：1000）を3重量%と、ポリビニルピロリドンK90を10重量%とを含むN-メチル-2-ピロリドン溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴槽にて相分離させることによって多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2 mm、内径は0.8 mmであった。

【0041】

実施例7

塩素化塩化ビニル系樹脂（積水化学工業株式会社製、HA58K、塩素化度：68%、重合度：1000）を12重量%と、塩化ビニル樹脂（積水化学工業株式会社製、TS1000R、重合度：1000）を3重量%と、ポリエチレングリコール4000を10重量%とを含むジメチルアセトアミド溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴槽にて相分離させることによって多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2 mm、内径は0.8 mmであった。

【0042】

実施例8

塩素化塩化ビニル系樹脂（積水化学工業株式会社製、HA05K、塩素化度：67%、重合度：500）を17重量%と、ポリエチレングリコール4000を19重量%とを含むジメチルアセトアミド溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴槽にて相分離させることによって多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2 mm、内径は0.8 mmであった。

【0043】

実施例9

塩素化塩化ビニル系樹脂（積水化学工業株式会社製、HA05K、塩素化度：67%、重合度：500）を17重量%と、ポリエチレングリコール4000を10重量%とを含むN-メチル-2-ピロリドン溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴槽にて相分離させることによって多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2 mm、内径は0.8 mmであった。

【0044】

実施例10

10

20

30

40

50

塩素化塩化ビニル系樹脂（積水化学工業株式会社製、HA05K、塩素化度：67%、重合度：500）を28重量%と、ポリビニルピロリドンK90を10重量%とを含むテトラヒドロフラン溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴槽にて相分離させることによって多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2mm、内径は0.8mmであった。

【0045】

実施例11

塩素化塩化ビニル系樹脂（積水化学工業株式会社製、HA05K、塩素化度：67%、重合度：500）を30重量%と、ポリエチレングリコール200を15重量%とを含むジメチルアセトアミド溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴槽にて相分離させることによって多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2mm、内径は0.8mmであった。

10

【0046】

実施例12

塩素化塩化ビニル系樹脂（積水化学工業株式会社製、HA31K、塩素化度：67%、重合度：800）を17重量%と、ポリエチレングリコール400を20重量%とを含むジメチルアセトアミド溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴槽にて相分離させることによって多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2mm、内径は0.8mmであった。

【0047】

20

実施例13

塩素化塩化ビニル系樹脂（積水化学工業株式会社製、HA31K、塩素化度：67%、重合度：800）を17重量%と、ポリエチレングリコール400とを10重量%含むジメチルアセトアミド溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴槽にて相分離させることによって多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2mm、内径は0.8mmであった。

【0048】

実施例14

塩素化塩化ビニル系樹脂（積水化学工業株式会社製、HA31K、塩素化度：67%、重合度：800）を25重量%と、ポリビニルピロリドンK90を20重量%とを含むテトラヒドロフラン溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴槽にて相分離させることによって多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2mm、内径は0.8mmであった。

30

【0049】

実施例15

塩素化塩化ビニル系樹脂（積水化学工業株式会社製、HA31K、塩素化度：67%、重合度：800）を17重量%と、ポリエチレングリコール400を10重量%とを含むジメチルアセトアミド溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴槽にて相分離させることによって多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2mm、内径は0.8mmであった。

40

【0050】

実施例16

塩素化塩化ビニル系樹脂（積水化学工業株式会社製、HA31N、塩素化度：70%、重合度：800）を20重量%と、ポリビニルピロリドンK90を10重量%とを含む、ジメチルアセトアミドとテトラヒドロフランとを9：1で混合した溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴槽にて相分離させることによって多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2mm、内径は0.8mmであった。

【0051】

実施例17

塩素化塩化ビニル系樹脂（積水化学工業株式会社製、HA31K、塩素化度：67%、

50

重合度：800)を20重量%と、ポリビニルピロリドンK90を10重量%とを含むテトラヒドロフラン溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴槽にて相分離させることによって多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2mm、内径は0.8mmであった。

【0052】

実施例18

塩素化塩化ビニル系樹脂(積水化学工業株式会社製、HA15E、塩素化度：62%、重合度：600)を20重量%と、ポリエチレングリコール4000を10重量%とを含むテトラヒドロフラン溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴槽にて相分離させることによって多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2mm、内径は0.8mmであった。

10

【0053】

実施例19

塩素化塩化ビニル系樹脂(積水化学工業株式会社製、HA15E、塩素化度：62%、重合度：600)を20重量%と、ポリビニルピロリドンK90を10重量%とを含むテトラヒドロフラン溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴槽にて相分離させることによって多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2mm、内径は0.8mmであった。

【0054】

比較例1

塩化ビニル系樹脂(積水化学工業株式会社製、TS1000R、重合度：1000)を15重量%と、ポリエチレングリコール4000を15重量%とを含むジメチルアセトアミド溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴槽で相分離させることで多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2mm、内径は0.8mmであった。

20

【0055】

比較例2

塩化ビニル系樹脂(積水化学工業株式会社製、TS800E、重合度：800)を20重量%と、ポリエチレングリコール4000を10重量%とを含むテトラヒドロフラン溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴槽で相分離させることで多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2mm、内径は0.8mmであった。

30

比較例3

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂(ダウケミカル社製、VYNS-3、塩化ビニル90wt%-酢酸ビニル10wt%の共重合体)を15重量%と、ポリエチレングリコール4000を15重量%とを含むジメチルアセトアミド溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴槽で相分離させることで多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2mm、内径は0.8mmであった。

【0056】

比較例4

塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体樹脂(塩化ビニル70wt%-酢酸ビニル10wt%-無水マレイン酸20wt%の共重合体)を合成した。この樹脂を5重量%と、塩化ビニル樹脂(積水化学工業株式会社製、TS1000R、重合度：1000)を11.5重量%と、ポリエチレングリコール4000を7重量%とを含むジメチルアセトアミド溶液を、中空系ノズルより連続的に吐出させ、水浴槽で相分離させることで多孔質の中空系膜を得た。得られた中空系膜の外径は1.2mm、内径は0.8mmであった。

40

【0057】

評価

実施例及び比較例で得られた中空系膜について、25℃、膜間差圧50kPaの条件で、内圧式試験により高分子水処理膜の純水の透水量(透水量の単位：L/m²・hr・atm)を測定した。

50

また、島津製作所製オートグラフを用いて、試験速度 100 mm/min、つかみ具間距離 50 mm、湿度 50%、温度 23 の条件で引張強度試験(強度の単位: MPa)を行った。

これらの結果を表 1 に示す。

さらに、一部のサンプルを 90 の熱水に 6 時間浸漬させた後、透水量を再度測定した。この結果を表 2 に示す。

なお、各高分子水処理膜について、グロブリンを用いての過試験を行ったところ、その分画分子量が約 150000 以下であることを確認した。

【0058】

【表 1】

実施例	強度	透水量	実施例	強度	透水量	比較例	強度	透水量
実施例 1	6.2	700	実施例 11	14.0	580	比較例 1	3.8	300
実施例 2	6.4	700	実施例 12	7.2	1000	比較例 2	3.2	400
実施例 3	6.8	700	実施例 13	7.5	1000	比較例 3	2.4	450
実施例 4	7.0	700	実施例 14	12.8	570	比較例 4	2.4	550
実施例 5	6.4	650	実施例 15	12.6	550			
実施例 6	6.6	650	実施例 16	11.2	700			
実施例 7	6.6	650	実施例 17	11.2	670			
実施例 8	7.2	850	実施例 18	7.2	600			
実施例 9	7.2	800	実施例 19	7.8	550			
実施例 10	12.0	620						

【0059】

【表 2】

	純水(L/m ² ·hr·atm)	
	熱水浸漬前	熱水浸漬後
実施例 1	700	650
実施例 3	700	680
実施例 5	650	450
実施例 8	850	800
実施例 12	1000	920
比較例 1	300	50
比較例 3	450	20
比較例 4	550	30

【0060】

表 1 及び 2 から明らかなように、実施例の高分子水処理膜は、原料として比較的塩素含有率の高い塩素化塩化ビニル系樹脂を用いるという極めて簡便な方法で製造することができる。また、比較例のいずれに対しても高い強度及び透水性を発揮することが確認された。さらに、塩素化塩化ビニル系樹脂自体の特性により、高い耐熱性をも実現することができる。

つまり、本発明の高分子水処理膜によれば、高い強度を持ちながら、実用に耐えうる透水性、耐熱性、耐薬品性、柔軟性等の性能を併せもち、広範な条件で使用することができる。

【産業上の利用可能性】**【0061】**

本発明の高分子水処理膜は、河川水や地下水の除濁、工業用水の清澄、排水や污水处理を目的とする分離膜として、水処理装置等に好適に使用することができる、民生用の水処理膜としても極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
D 0 1 F 6/10

- (72)発明者 松尾 龍一
京都府京都市南区上鳥羽上調子町 2 - 2 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 大杉 高志
京都府京都市南区上鳥羽上調子町 2 - 2 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 後藤 祐樹
山口県周南市開成町 4 5 6 0 徳山積水工業株式会社内
- (72)発明者 岡本 正
京都府京都市南区上鳥羽上調子町 2 - 2 積水化学工業株式会社内

審査官 片山 真紀

- (56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 5 0 8 9 9 6 (J P , A)
特開昭 6 2 - 2 7 3 0 0 6 (J P , A)
特開平 0 4 - 2 2 2 8 0 7 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B01D 61/00-71/82
C02F 1/44