

(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2015-221400  
(P2015-221400A)

(43) 公開日 平成27年12月10日(2015.12.10)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>B01D 71/68</b> (2006.01)	B01D 71/68	4D006
<b>B01D 69/02</b> (2006.01)	B01D 69/02	
<b>B01D 69/08</b> (2006.01)	B01D 69/08	
<b>B01D 71/44</b> (2006.01)	B01D 71/44	
<b>B01D 63/02</b> (2006.01)	B01D 63/02	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2014-105960 (P2014-105960)	(71) 出願人	000004385 NOK株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号
(22) 出願日	平成26年5月22日 (2014.5.22)	(74) 代理人	100066005 弁理士 吉田 俊夫
		(74) 代理人	100114351 弁理士 吉田 和子
		(72) 発明者	渡辺 健祐 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 NOK 株式会社内
		F ターム (参考)	4D006 GA06 HA02 JA13C JA25C JB06 MA01 MA33 MB02 MB05 MB11 MB15 MB16 MB20 MC40X MC62X NA04 NA10 NA64 PA01 PB02 PB08 PC51

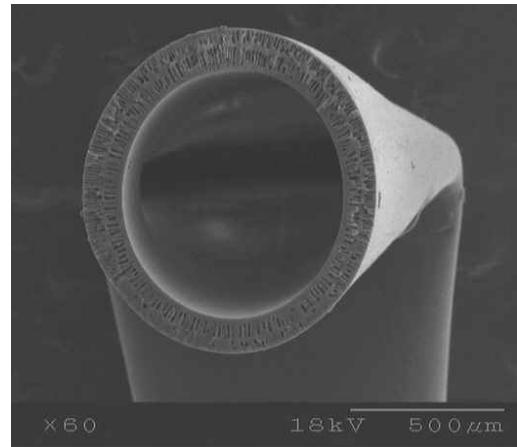
(54) 【発明の名称】限外ろ過膜用中空糸膜の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】耐熱性、耐薬品性にすぐれた限外ろ過膜用中空糸膜の製造方法を提供する。

【解決手段】ポリフェニルスルホン樹脂および親水性高分子を溶解させた水溶性有機溶媒溶液による紡糸原液を乾湿式紡糸することにより得られる限外ろ過膜用中空糸膜の製造方法において、親水性高分子が紡糸原液中4重量%以下の濃度となるよう添加された紡糸原液を用いる。得られる中空糸膜は5% NaClOに95%で120時間浸せき後の引張破断応力の初期値に対する変化割合が85%以上であり、引張破断伸びの初期値に対する変化割合が45%以上といったすぐれた耐薬品性を有する。

【選択図】図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ポリフェニルスルホン樹脂および親水性高分子を溶解させた水溶性有機溶媒溶液よりなる紡糸原液を乾湿式紡糸する中空糸膜の製造方法において、  
親水性高分子が紡糸原液中4重量%以下の濃度となるよう添加された紡糸原液が用いられることを特徴とする限外ろ過膜用中空糸膜の製造方法。

**【請求項 2】**

親水性高分子がポリビニルピロリドンである請求項1記載の中空糸膜の製造方法。

**【請求項 3】**

請求項1または2記載の製造方法によって製造され、5% NaClOに95%で120時間浸せき後の引張破断応力の初期値に対する変化割合が85%以上であり、引張破断伸びの初期値に対する変化割合が45%以上である、限外ろ過膜用中空糸膜。

10

**【請求項 4】**

請求項3記載の中空糸膜を1本または複数本を束着管に収容し、中空糸膜両端部束着管内壁との間に束着剤を充填することにより束着管に中空糸膜を固定せしめた中空糸膜モジュール。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

20

本発明は、限外ろ過膜用中空糸膜の製造方法に関する。さらに詳しくは、膜の洗浄に用いられるアルカリあるいは塩素系の薬品に対する耐性にすぐれた限外ろ過膜用中空糸膜の製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

30

昨今、環境問題に対する対策の一つとして、工場や家庭からの排水を分離膜で浄化するシステムに対するニーズが高くなっている。かかるシステムにおいては、使用によって低下した透水性能を回復させる手法として、一般には定期的にアルカリや塩素系の薬品を用いての膜洗浄が行われる。ここで、用いられる薬品の種類や濃度によっては、膜の強度あるいは伸びが低下してしまう傾向があり、洗浄回数が増す毎に分離膜使用時に膜が破断しやすくなるといった問題がある。

**【0003】**

ポリフェニルスルホン中空糸膜は、耐薬品性、耐熱性、耐加水分解性、強度、伸びなどの点ですぐれているため、分離膜の素材として好適に用いられている。特許文献1~2には、限外口過膜などとして好適に用いられるポリフェニルスルホン中空糸膜の製造方法が提案されているが、これらの方法ではいずれも親水性高分子を紡糸原液中に5%以上含有することとされており、得られる膜自体の構造中にも仕込み比率に応じた親水性高分子が残存する可能性があるため、本来のポリフェニルスルホン中空糸膜が有する高い耐薬品性を十分に発揮することが難しいものであった。

**【先行技術文献】****【特許文献】**

40

**【0004】**

【特許文献1】特許第3818157号公報

【特許文献2】特許第4120103号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明の目的は、耐熱性、耐薬品性にすぐれた限外ろ過膜用中空糸膜の製造方法を提供することにある。

**【課題を解決するための手段】****【0006】**

50

かかる本発明の目的は、ポリフェニルスルホン樹脂および親水性高分子を溶解させた水溶性有機溶媒溶液よりなる紡糸原液を乾湿式紡糸することにより得られる限外ろ過膜用中空糸膜の製造方法において、親水性高分子が紡糸原液中4重量%以下の濃度となるよう添加された紡糸原液を用いることによって達成される。

【発明の効果】

【0007】

本発明に係る限外ろ過膜用中空糸膜の製造方法は、ポリフェニルスルホン樹脂および親水性高分子を溶解させた水溶性有機溶媒溶液よりなる紡糸原液を乾湿式紡糸することにより得られる中空糸膜において、親水性高分子が紡糸原液中4重量%以下の濃度となるよう添加された紡糸原液用いているため、得られる中空糸膜は5% NaClOに95%で120時間浸せき後の引張破断応力の初期値に対する変化割合が85%以上であり、引張破断伸びの初期値に対する変化割合が45%以上というようすすぐれた耐薬品性を有するといったすぐれた効果を奏する。かかる中空糸膜は、浄水器などに用いられる限外ろ過膜として有効に用いられる。

10

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】実施例で得られた中空糸膜の断面を撮影したSEM写真である

【図2】実施例で得られた中空糸膜の内表面近傍を撮影したSEM写真である

【図3】実施例で純水透過係数および分画分子量の測定に用いられた測定用モジュールを示す図である

20

【発明を実施するための形態】

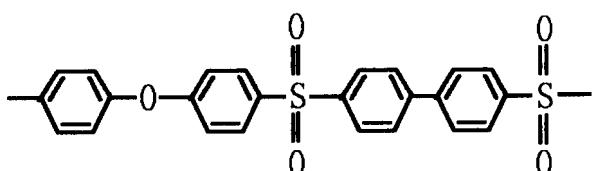
【0009】

本発明に係る限外ろ過膜用中空糸膜は、ポリフェニルスルホン樹脂および親水性高分子を溶解させた水溶性有機溶媒溶液よりなる紡糸原液を乾湿式紡糸することにより得られる。

【0010】

膜形成性樹脂として、ポリスルホン樹脂やポリエーテルスルホン樹脂等と比べて、耐熱性、耐加水分解性、強度、伸び等の性質の点ですすぐれているポリフェニルスルホン樹脂が用いられる。ポリフェニルスルホン樹脂は、以下に示されるくり返し単位

30



すなわちビフェニレン基を有し、イソプロピリデン基を有しないものであり、実際には市販品、例えばソルバイアドバンストポリマーズ社製品RADEL Rシリーズのもの等をそのまま用いることができる。

【0011】

ポリフェニルスルホン樹脂は、紡糸原液中約17~23重量%、好ましくは約19~21重量%を占めるような濃度で用いられる。これ以下の濃度のものとして用いると、得られた多孔質膜の孔径が大きくなりすぎ、また膜強度も小さくなる。逆に、これ以上の濃度のものとして用いると、多孔質膜の孔径が小さくなりすぎることになる。

40

【0012】

親水性高分子としては、例えばポリビニルピロリドン、ポリアルキレングリコール等が用いられ、好ましくは分子量約10,000~1,200,000のポリビニルピロリドンが、紡糸原液中約4重量%以下、好ましくは約2~3.5重量%を占めるような濃度で用いられる。親水性高分子の割合がこれより多い場合には、所望の耐薬品性を達成することが難しくなる。

【0013】

水溶性有機溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、モルホリン、ジオキサン

50

等が用いられ、好ましくは非プロトン性極性溶媒が用いられる。紡糸原液(ドープ液)は、上記割合のポリフェニルスルホンおよび親水性高分子に加えて約0.1~1.5重量%、好ましくは約0.3~1.0重量%の水が用いられ、残りが水溶性有機溶媒よりなる溶液として調製され、水または水溶性有機溶媒水溶液等が用いられる水性液を芯液として、通常行われている方法に従って乾湿式紡糸される。

【0014】

得られた中空糸膜は、1本または複数本をガラス製などの束着管に収容し、中空糸膜両端部束着管内壁との間に束着剤を充填することにより束着管に中空糸膜を固定して、中空糸膜モジュールを構成することができ、これは浄水器、工業用水処理、排水処理などに用いられる限外ろ過膜として有効に用いられる。

10

【実施例】

【0015】

次に、実施例について本発明を説明する。

【0016】

実施例

ポリフェニルスルホン樹脂(ソルベイアドバンストポリマーズ社製品RADEL R-5000)20部(重量、以下同じ)、ポリビニルピロリドン(ISP社製品K-30G;分子量66,800)3部、水1部およびN,N-ジメチルホルムアミド76部よりなる室温で均一な紡糸原液を、水を芯液として二重環状ノズルから水凝固浴中に乾湿式紡糸し、その後121の加圧水中で1時間洗浄してから60のオーブン中で乾燥し、外径約1000μm、内径約700μmの多孔質ポリフェニルスルホン樹脂中空糸膜を得た。

20

【0017】

得られた中空糸膜のSEM写真は図1~2に示され、純水透過係数は2ml/時間・cm<sup>2</sup>・0.1MPa、分画分子量は1,500、引張破断応力は8.0MPa、引張破断伸びは56%であった。また、中空糸膜を5% NaClOに95、120時間浸せきさせた後の引張破断応力および引張破断伸びを測定し、これらの値の初期値に対する割合を耐薬品性の指標として算出したところ、引張破断応力は94%、引張破断伸び55%であった。なお、純水透過係数、分画分子量、引張破断応力(引張破断強度)および引張破断伸びは以下の方法によって測定された。

〔純水透過係数〕

図3に示される測定用モジュール1を用い、中空糸膜3の被処理液導入口5から25の純水を平均圧力0.1MPaで供給し、透過液流出口7より流出する純水透過量を測定し、純水透過係数(ml/時間・cm<sup>2</sup>・0.1MPa)を下記式により算出した。

30

$$\text{純水透過係数} = \text{透過量} / \text{中空糸内側表面積}$$

〔分画分子量〕

図3に示される測定用モジュール1を用い、中空糸膜3の被処理液導入口5から25の分子量の異なるポリエチレングリコール水溶液(濃度0.25%(C<sub>F</sub>))を平均圧力0.1MPa、線速度0.15m/秒で供給し、透過液流出口7より流出するろ過液をサンプリングした。ろ過液を高速液体クロマトグラフィーにて測定し、ポリエチレングリコール濃度(C<sub>P</sub>)を求め、阻止率(=1-(C<sub>P</sub>/C<sub>F</sub>))が90%となるポリエチレングリコールの分子量を算出した。

40

〔引張破断応力(引張破断強度)および引張破断伸び〕

中空糸膜を引張試験装置(島津製作所製オートグラフ)に設置し、引張速度20mm/分で引っ張り、下記式により引張破断強度を算出した。

$$\text{引張破断強度} = \text{破断時の強度} / \text{中空糸膜初期断面積}$$

また、破断時の伸びを下記式により算出した。

$$\text{破断時の伸び} = (\text{破断時の中空糸膜長} - \text{初期中空糸膜長}) \times 100 / \text{初期中空糸膜長}$$

【0018】

比較例

実施例において、紡糸原液としてポリフェニルスルホン樹脂(RADEL R-5000)17.8部、ポリビニルピロリドン(K-30G)14.9部、水3部およびN,N-ジメチルホルムアミド64.3部よりなるものを用い、外径約1000μm、内径約700μmの多孔質ポリフェニルスルホン樹脂中空糸

50

膜を得た。得られた中空糸膜の純水透過係数は12m<sup>l</sup>/時間・cm<sup>2</sup>・0.1MPa、分画分子量は20,000、引張破断応力は8.1MPa、引張破断伸びは40%であった。また、中空糸膜を5% NaClに95%、120時間浸せきさせた後の引張破断応力および引張破断伸びを測定し、これらの値の初期値に対する割合を算出したところ、引張破断応力は33%、引張破断伸び5%であった。

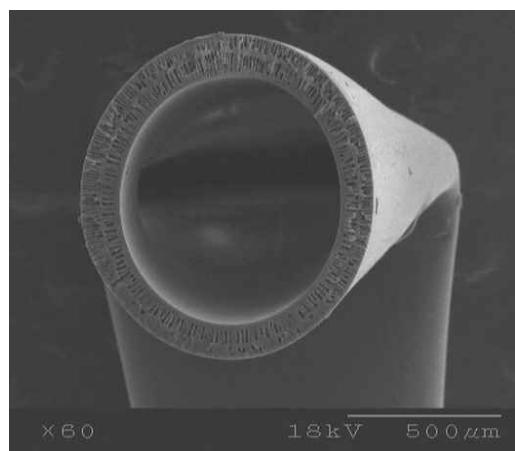
【符号の説明】

【0 0 1 9】

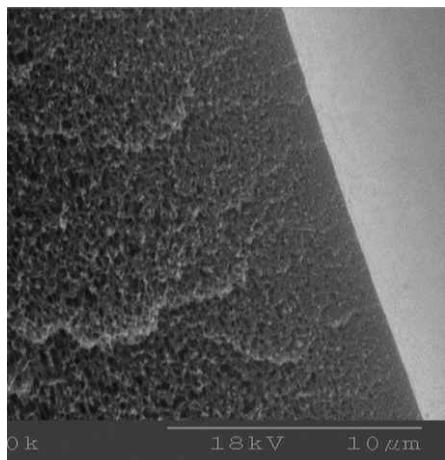
- 1 測定用モジュール
- 2 ガラス管
- 3 中空糸膜
- 4 エポキシ樹脂製束着部
- 5 被処理液導入口
- 6 被処理液排出口
- 7 透過液流出口

10

【図1】



【図2】



【図3】

