

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5093941号
(P5093941)

(45) 発行日 平成24年12月12日(2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日(2012.9.28)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 D 63/02 (2006.01)

B O 1 D 63/02

B O 1 D 19/00 (2006.01)

B O 1 D 19/00

H

B O 1 D 69/12 (2006.01)

B O 1 D 19/00

I O 1

B O 1 D 71/32 (2006.01)

B O 1 D 69/12

B O 1 F 3/04 (2006.01)

B O 1 D 71/32

請求項の数 15 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-595770 (P2000-595770)
 (86) (22) 出願日 平成12年1月28日(2000.1.28)
 (65) 公表番号 特表2002-535129 (P2002-535129A)
 (43) 公表日 平成14年10月22日(2002.10.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2000/002378
 (87) 国際公開番号 W02000/044479
 (87) 国際公開日 平成12年8月3日(2000.8.3)
 審査請求日 平成19年1月12日(2007.1.12)
 (31) 優先権主張番号 60/117,932
 (32) 優先日 平成11年1月29日(1999.1.29)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 505307471
 インテグリス・インコーポレーテッド
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ・O 1
 8 2 1-4 6 0 0、ビレリカ、コンコード
 ・ロード・1 2 9
 (74) 代理人 100062007
 弁理士 川口 義雄
 (74) 代理人 100114188
 弁理士 小野 誠
 (74) 代理人 100119253
 弁理士 金山 賢敦
 (74) 代理人 100103920
 弁理士 大崎 勝真
 (74) 代理人 100124855
 弁理士 坪倉 道明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中空繊維膜コンタクター

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1流体を第2流体に接触させるための、実質的にペルフルオロ化した熱可塑性ポリマーから製造された流体-流体相コンタクターであって、以下のa)～e)を含んで構成されることを特徴とするコンタクター：

a) 平衡長さを有する複数のリラックスさせたペルフルオロ化熱可塑性中空繊維膜の束；

前記ペルフルオロ化熱可塑性中空繊維が第1端および第2端を具えており、前記膜は外側表面および内側表面を具えており、前記内側表面は内腔を構成し、前記膜は以下のi)およびi i i)からなる群から選択されてなる、

i) 一体化多孔質スキン化内側表面、多孔質外側表面、およびこれらの間の多孔質支持構造を具えた中空繊維膜、および

i i i) 一体化多孔質スキン化外側表面、多孔質内側表面、およびこれらの間の多孔質支持構造を具えた中空繊維膜、

b) ペルフルオロ化熱可塑性注封ポリマーを使用して、包囲的ペルフルオロ化熱可塑性ハウジングと共にペルフルオロ化熱可塑性ポリマーからなる単一端構造を形成し、液密的シールをつくるようにかつ前記リラックスさせたペルフルオロ化熱可塑性中空繊維膜の束が前記ペルフルオロ化熱可塑性注封ポリマーに包摂されるようにして、注封した前記リラックスさせたペルフルオロ化熱可塑性中空繊維膜の束の各端であって、前記繊維端は流体流れに対して開口しており；

c) 内側壁および外側壁を具えた前記ハウジング；
前記内側壁は、前記内側壁と前記中空繊維膜の前記外側表面との間の流体流れ容積を規定する、

d) 第2流体に接触させるべく前記束の前記第1端に第1流体を供給する第1流体入り口、および前記第2端から前記接触した第1流体を除去する第1流体出口コネク션을 具える前記ハウジング；

e) 前記第1流体に接触させるべく前記ハウジングの内側壁と前記中空繊維膜の前記外側表面との間に形成された前記容積に第2流体を供給する第2流体入り口コネク션을、および前記接触した第2流体を除去する第2出口コネク션을 具える前記ハウジング。

10

【請求項2】

前記中空繊維膜が、350ミクロンから1450ミクロンの範囲の外径を有することを特徴とする請求項1記載のコンタクター。

【請求項3】

前記b)について、前記束の各端を、包囲的ペルフルオロ化熱可塑性ハウジングと共に第1繊維束端および第2繊維束端を含んで構成される一つの単一端構造を形成する液密的にペルフルオロ化熱可塑性シールを用いて注封し、前記各端の繊維を別々に流体流れに対して開口することを特徴とする請求項1記載のコンタクター。

【請求項4】

グレイツ数の0.33乗にファクターAを掛けたものに等しいシャーウッド数（ここで、グレイツ数が5から1000の範囲にとき、Aは1.62から1.86の範囲にある。）を有する内腔内の液体流れを使用して液体－気体物質移動が可能であることを特徴とする請求項1～3のうちのいずれか1項に記載のコンタクター。

20

【請求項5】

グレイツ数が5から1000の範囲のとき、1.64にグレイツ数の0.33乗を掛けたものに等しいシャーウッド数を有する内腔内の液体流れを使用して液体－気体物質移動が可能であることを特徴とする請求項1～3のうちのいずれか1項に記載のコンタクター。

【請求項6】

20mN/mより大きい表面張力値を有する液体を使用して液体－気体物質移動が可能である請求項1～3のうちのいずれか1項に記載のコンタクター。

30

【請求項7】

前記中空繊維膜に対して、50プサイでイソプロピルアルコールを使用して30分後に侵入が生じないことを特徴とする請求項1～3のうちのいずれか1項に記載のコンタクター。

【請求項8】

第1流体は液体であり、第2流体は気体であることを特徴とする請求項1～3のうちのいずれか1項に記載のコンタクターを使用する方法。

【請求項9】

第1流体は気体であり、第2流体は液体であることを特徴とする請求項1～3のうちのいずれか1項に記載のコンタクターを使用する方法。

40

【請求項10】

前記気体がオゾン含有ガス混合物であり、前記液体が水性液体であることを特徴とする請求項8記載のコンタクターを使用する方法。

【請求項11】

前記気体がオゾン含有ガス混合物であり、前記液体が水性液体であることを特徴とする請求項9記載のコンタクターを使用する方法。

【請求項12】

第1流体を第2流体と接触させるために、実質的にペルフルオロ化した熱可塑性ポリマーから作られた流体－流体相コンタクターを製造する方法であって、下記のa)～f)の工程を含んで構成されることを特徴とする方法：

50

a) 平衡長さを有する複数のリラックスさせたペルフルオロ化熱可塑性中空繊維膜の束を形成する工程；

前記ペルフルオロ化熱可塑性中空繊維が第1端および第2端を具えており、前記膜は外側表面および内側表面を有し、前記内側表面は内腔を構成し、前記膜は以下の i) および i i i) からなる群から選択される、

i) 一体化多孔質スキン化内側表面、多孔質外側表面、およびこれらの間の多孔質支持構造を具えた中空繊維膜、および

i i i) 一体化多孔質スキン化外側表面、多孔質内側表面、およびこれらの間の多孔質支持構造を具えた中空繊維膜、

b) 前記繊維束を、内側壁および外側壁を有する包囲的ペルフルオロ化熱可塑性ハウジング内に位置させて、前記内側壁と前記中空繊維膜との間に流体流れ容積を形成する工程；

c) 前記ハウジング内に位置させた前記リラックスさせたペルフルオロ化熱可塑性中空繊維膜の束の各端を、ペルフルオロ化熱可塑性注封ポリマーを用いて、前記包囲的ペルフルオロ化熱可塑性ハウジングと共に単一端構造を形成し、液密的シールをつくるようにつかつ前記リラックスさせたペルフルオロ化熱可塑性中空繊維膜の束が前記ペルフルオロ化熱可塑性注封ポリマーに包摂されるようにして、注封する工程；

d) 両単一端構造の繊維端を開口して、中空繊維内腔を通る流体流れを形成する工程；

e) 第2流体と接触させるべく第1流体を前記束の前記第1端に供給する第1流体入り口、および前記第2端から前記接触した第1流体を除去する第1流体出口コネク션을を、前記ハウジングに形成する工程；

f) 前記第1流体と接触させるべく前記ハウジングの内側壁と前記中空繊維膜との間に形成された前記容積に第2流体を供給する第2流体入り口コネク션、および前記接触した第2流体を除去する第2出口コネク션을を、前記ハウジングに形成する工程。

【請求項13】

欠陥に局所的に近い前記注封材料を溶融することにより注封欠陥を修繕して、前記欠陥をシールすることを含んで構成される、欠陥を修繕することを含んだ工程を工程d)の後に追加することを特徴とする請求項12に記載の方法。

【請求項14】

前記ペルフルオロ化熱可塑性物質がテトラフルオロエチレンーペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体またはテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載のコンタクター。

【請求項15】

前記テトラフルオロエチレンーペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体のアルキルがプロピル、メチル、およびメチルおよびプロピルのブレンドからなる群から選択されることを特徴とする請求項14記載のコンタクター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、相分離および他の相接触用途に使用する中空繊維膜コンタクターに関する。前記コンタクターはペルフルオロ化熱可塑性高分子物質から製造され、高充填密度を具えており、高有効接触面積および低表面張力の液体で動作する能力を発揮する。

【0002】

【従来の技術】

液体－気体コンタクターは1つまたはそれ以上の可溶性物質を1つの相から他の相へ移動するのに使用される。従来のコンタクターの例は、充填塔、プレートカラム、および湿式壁カラムである。これらの装置では、気体流から1またはそれ以上の成分の気体吸収を、充填塔およびプレートカラム中の泡としての気体を向流にて液体流に分散することにより達成している。吸収効率率は溶解度の考察を離れて、流れの相対速度および気体流れ泡の有効表面積により制御される。湿式壁コンタクターでは、気体流は垂直なチューブの内壁上

の液体下方流れを通り過ぎて流れる。気体ストリップングを使用して、液体中に溶解したガスをガス流に移す。類似のコンタクターが気体ストリップングに使用される。

【0003】

従来のコンタクターには幾つかの欠陥がある。これらのうちの主なものは、個々の気体および液体流れは広い範囲にわたって独立に変化できないことである。トレーカラムは低気体流れでの滲み出しや高い液体流れでの氾濫のような問題を生じがちである。充填塔は高い流量で出水することができる。充填塔に低い液体流量を使用すると、有効表面積のチャンネリングや減少がもたらされるであろう。過剰な泡立てまたは泡形成はプロセスを非効率化する。湿式壁コンタクターは、固有的に低物質移動係数を有し、高ガス流速にて出水することができる。膜コンタクターの開発はこれらの欠陥を克服した。

10

【0004】

膜コンタクターは、移動される気体に対して透過性の膜により2つの流体相が別々にされて流通する装置である。微孔質膜を使用する場合、液体が孔に侵入して満たすのを防止するための好適な方法は、膜材料の非湿式特性および気孔径に依存する。したがって、気体の移動は、その方法が吸収かストリップングかに応じて、気体が満たされた孔を通してあるいは液体から生じる。非孔質膜を使用する場合は、気体移動は、膜の非孔質層における拡散速度により制御される。超純水から酸素除去のような場合、ガスストリップングを、ストリップングガス流れの代わりに、真空を用いて行う。他の膜形態をこの用途に入手できるが、中空繊維膜がコンタクターとして理想的に適している。

20

【0005】

中空繊維多孔質膜は、間に多孔質の壁厚を有して、外径と内径から構成されるチューブ状フィラメントである。内径は繊維の中空部を規定し、流体のうち一方を運ぶのに使用される。チューブ側接触では、内腔と呼ばれることがある中空部分を介して液体相は流れ、繊維を取り巻く気体相から分離維持される。殻側接触では、液体相が外径および繊維の表面を取り囲み、気体相は内腔を流れる。

【0006】

中空繊維膜の外側または内側表面はスキン化または非スキン化できる。スキンは、膜の下部構造と一体化した薄い緻密な表面層である。スキン化した膜では、膜による流体抵抗の主な部分は、薄いスキンにある。表面スキンは、下部構造の連続孔構造をもたらし孔を含んでもよく、あるいは、非孔質一体フィルム様表面であってもよい。多孔質スキン化膜では、透過は孔を介した連結流れにより先ず生じる。非対称性は、膜の厚さを横切る気孔径の均一性をさし、中空繊維に関して、繊維の多孔質壁である。非対称膜は、気孔径が断面での位置の関数であり、典型的には、一方の面から反対面に向かってサイズが徐々に大きくなる構造を有する。非対称を規定する別の方法は、一方の面における気孔径対反対面における気孔径の比である。

30

【0007】

製造業者は、種々の材料から膜を製造する。最も一般的なクラスは合成ポリマーである。合成ポリマーの重要なクラスは、熱可塑性ポリマーであり、これは、加熱により流動し、成形でき、冷却により元の固体特性を回復できる。膜が使用される用途の条件は次第に厳しくなっているので、使用可能な材料は制限されるようになる。例えば、マイクロエレクトロニクス産業におけるウェハコーティングに対して使用される有機溶媒基溶液は、殆どの普通のポリマー膜を溶解または膨潤し、かつ弱くする。同産業の高温ストリップング浴は高度に酸性化または酸化力のある化合物からなり、普通のポリマー製の膜を破壊する。

40

【0008】

テトラフルオロエチレンーペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PTFE-PFVAE共重合体）、またはテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）等のペルフルオロ化熱可塑性ポリマーは厳しい使用条件下で悪影響を受けない。その結果、これらのポリマーから作った膜は、化学的および熱的安定性のより低いポリマーから作った限外濾過膜より明確な利点を有する。これらの熱可塑性ポリマーは熱可塑性ではないテトラフルオロエチレン（PTFE）より、押し出し等の標準的な方法で

50

モールドまたは成形できるという点で優れている。ペルフルオロ化熱可塑性中空繊維膜は P T F E について可能な径よりも小さい径にて製造可能である。より小径の繊維、例えば、外径約 3 5 0 ミクロンから外径約 1 4 5 0 ミクロンの範囲にある繊維は、高い膜表面積対コンタクター容積の比を有するコンタクターに組み立てることができる。この特質は、コンパクトな装置を製造するのに有益であり、半導体製造工場におけるようなハイランクな空間での用途において有益である。

【0009】

化学的に不活性であるので、普通の溶媒に溶解するのが困難なため、P T F E - P F V A E 共重合体および F E P ポリマーは典型的な溶液注入成形法を使用して膜に形成するのが困難である。これらは、熱誘導相分離 (T I P S) 法を使用して膜にすることができる。T I P S 法の 1 例では、ポリマーおよび有機液体をエクストルーダー中で混合して、ポリマーが溶解する温度まで加熱する。膜は、押し出しダイを介して押し出すことにより成形され、この押出膜を冷却して、ゲルを形成する。冷却の間、ポリマー溶液温度を、上方臨界共溶温度以下に下げる。この温度あるいはこれより下の温度で、均一な加熱溶液から 2 つの相、主にポリマーの相と主に溶媒の相、を形成する。適切に行なわれた場合、溶媒の豊富な相は、連続的な連結多孔性を形成する。その後、この溶媒の豊富な相を、抽出し、膜を乾燥する。

【0010】

疎水性の微孔質膜を、膜を濡らさない水性溶液を伴うコンタクター用途に普通に使用する。この溶液は膜の片側を流れ、好ましくはこの溶液よりより低い圧力でガス混合物が他の側に流れる。膜の各側の圧力は、液体圧力が膜の臨界圧を超えない様にかつ気体が液体中に泡立たない様に維持される。臨界圧、すなわち溶液が孔に侵入する圧力は、膜を作るのに使用する材料に直接依存し、膜の気孔径には逆比例し、気体相に接触する液体の表面張力に直接依存する。中空繊維膜は、非常に高い充填密度の装置を得る能力があるので、主に使用される。充填密度は、装置の容積当たりの有効膜表面の量に関連する。また、充填密度は、最終コンタクターにおいて注封可能な繊維の本数に関連する。さらに、コンタクターは、特別な用途により有利なように、供給物を内側表面または外側表面に接触させて操作することができる。膜装置と接触する典型的な用途は、液体から溶解した気体を除去する「脱ガス」であり、または液体に気体物質を添加することである。例えば、オゾンを非常に純粋な水に添加して半導体ウェハを洗浄する。

【0011】

多孔質コンタクター膜は、多くの用途に対して好ましい。その理由は、非孔質膜より物質移動がより高いからである。表面張力が低い液体を伴う用途では、侵入に対する抵抗のために、より小さい孔サイズをより高圧で使用できる。非孔質コンタクター膜は、液体蒸気圧が高い場合に、あるいは、高い動作温度により蒸気圧を上げる場合に好ましい。これらの場合には、多孔質膜を介した蒸発により実質的な液体損失が起こる。また、非孔質膜は、多孔質膜における侵入が問題となる高圧の用途において好ましい。

【0012】

膜コンタクターは供給流れから第 2 の相への種の相移動に加え、その種と第 2 相中の第 2 の反応体との間で化学的な反応が望まれる用途においても有益である。膜コンタクターは物質移動に対して高表面積を提供し、供給流から分離した生成物を保持する。

【0013】

Z. Q i および E. L. C u s s l e r (J. M e m b r a n e S c i. 2 3 (1985) 333-345) は、膜抵抗が、水酸化ナトリウム溶液中でアンモニア、S O ₂、および H₂ S 等の気体の吸収を制御することを示す。このことは、一般に、吸収溶液として、強酸および強塩基を使用したコンタクターに対して真実であると思われる。これらの用途に対して、微孔質膜等、より多孔質のコンタクター膜は利点を有している。その理由は、その膜抵抗を下げるであろうからである。このことは、液体が孔に侵入せず、抵抗が上げない場合に、実際的となるであろう。本発明で使用する非常に低い表面張力材料を用いる場合、繊維の表面を低表面張力材料でコーティングすることなく、このことは可能とな

10

20

30

40

50

るであろう。このコーティングは追加の複雑な製造工程である。

【0014】

膜コンタクターは従来の装置に対して幾つかの利点がある。膜コンタクターは従来の充填塔より、単位体積あたりより高い表面積を有する。より重要なことは、膜コンタクターは、流量の多少により影響されず、かつ従来のコンタクターについて上記に説明した問題に煩わされない。これは、膜コンタクターにおいて、流量は独立的に制御可能であるからであり、その理由は、分離相が物理的接触ではなく、互いの流れに影響を与え得ないからである。また、膜コンタクターは、適切な操作条件下で、液体流れ中に泡を形成しないという利点を有する。これらの利点は、重要な用途において有益である。

【0015】

飲料水のオゾン処理は、益々考慮されつつある。オゾンは全てのウイルスを排除する能力があり、存在する可能性のあるフミン酸またはフルビン酸 (fulvic acid) 等の天然物質の塩素処理の副産物であるトリハロメタン等の物質を形成しない。遠隔部位におけるような、コンパクトな装置を必要とする用途に対して、膜コンタクターのより高い効率が必要な水-オゾン深さが有効であることを要求する典型的な小泡分散器に対して好ましい。

【0016】

集積回路の製造法では、フォトレジストコーティングを、シリコンウェハ上に焼き付け、処理後に除去する必要がある。酸化はウェハの浄化に対して普通に使用される方法である。

【0017】

米国特許第5,082,518は、半導体ウェハの浄化に対して硫酸および酸化剤プロセスを開示している。拡散孔を有するスパージャプレートからなる気体分散装置はオゾンを硫酸含有処理タンク内に直接分散する。この装置では水中へのオゾン吸収の吸収効率が低いという欠点がある。その理由は、作られるオゾンの泡が大きいからである。本発明のコンタクターは、厳しい環境で直接操作するのに化学的安定性を有し、泡のないオゾン溶液を供給することにより、浄化反応効率を改良するであろう。

【0018】

オーミ (Ohmi) 等は「J. Electrochem. Soc.」Vol. 140 No. 3、1993年3月、804頁～810頁にて、オゾン噴射超純水を使用して、室温にてシリコンウェハから有機性不純物を浄化することを開示している。米国特許第5,464,480は、周囲温度以下の脱イオン化水を介して拡散したオゾンが、他の薬品を使用することなく、急速にかつ効果的にフォトレジスト等の有機性材料をウェハから除去することを開示している。溶液の温度を下げると、溶液中の十分に高いオゾン濃度により、ウェハ上の全ての有機性材料を実質的に酸化して不溶性の気体にできると考えられている。気体を拡散する方法は、オゾンかまたは他の気体の細かい泡をタンクに入れ、タンクから均一に拡散させるいかなる方法でもよい。

【0019】

米国特許第5,464,480によると、拡散器により作られた泡は初期には径が約25から約40ミクロンであることが好ましい。この気体拡散器は好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) およびペルフルオロアルコキシルビニルエーテルの混合物から製造される。既知の方法により混合物を調製する際の温度および圧力を変えることにより、多孔質および非孔質膜の両方を形成することができる。不透過性および透過性膜は好ましくは約95%のPTFEおよび約5%のペルフルオロアルコキシルビニルエーテルからなる。この透過性膜および不透過性膜は、タンク内の応力下で離れない複合膜が得られる限り、いかなる方法によって結合してもよい。好ましくは、膜は一緒に加熱シールされ、本質的に、炭素-炭素結合を使用して膜と一緒に熔融または融着する。

【0020】

透過性膜を一旦形成すると、トレンチを膜の頂部にPTFEから形成する。得られた拡散器は約100,000の孔を約25から約40ミクロンの径で有し、これを介して気体が処理タンク内に透過し得る。拡散器において、トレンチを使用することにより、気体をタ

10

20

30

40

50

ンク内に非常に細かい泡として拡散させることができる。半導体製造産業の用途において、超純水に溶解した均一な泡のないオゾンを提供する装置は、より有効な酸化反応をもたらす。その理由は、この反応は、泡に極在しないからである。より均質な溶液は、より均一な浄化反応をもたらすであろう。さらに、中空繊維装置に固有な体積に対する表面積の比が高いと、半導体操作に適した、コンパクトな装置を提供できるであろう。

【0021】

超純水に溶解した酸素は、半導体装置製造において、別の問題となる。10億分の1 (ppb) 未満の酸素除去が、非制御な酸化物成長を防止するために必要である。非制御な酸化成長に関連する潜在的な問題は、低温エピタキシ成長の妨害、ゲート酸化物フィルムの正確な制御の減少、およびVIAホールに対する接触抵抗の増加である。この非制御成長は、製造工程において使用される超純水から1ppbより少ない溶解酸素をストリップすることにより克服できる。完全なペルフルオロ化熱可塑性コンタクターに関する高充填密度および清浄度は、このような用途において有利である。

10

【0022】

米国特許第5,670,094は酸化された水製造法を提供し、この方法では、加圧オゾンガスを電気放電型オゾネーターにより生成し、中空繊維膜を介して処理すべき水中に溶解され、膜内の水圧は、中空繊維膜の外側に供給されたオゾンガスの圧力より高く維持されて、小さい泡および不純物が処理されるべき水内に入るのを防止し、処理水中のオゾン濃度をオゾンガスの濃度に基づいて制御することを特徴とする。この方法は、PTFE膜のみ開示し、全ペルフルオロ化熱可塑性コンタクターの使用を考慮していない。

20

【0023】

市販される全PTFE中空チューブコンタクターを「中空チューブ」と呼ぶ。おそらく、これらが比較的大きいからである。日本国特許第7213880Aは、オゾン化用途に対する複合PTFE中空チューブを作るための繊維製造方法を開示する。この方法の第1の工程は、PTFE粉末および潤滑剤の混合物から誘導されたPTFEペーストを押し出すことを伴う。チューブを形成した後、潤滑剤を抽出し、粉末を焼結して、僅かに多孔質のPTFE固体チューブにする。その後、チューブを縦に延伸して、多孔質にする。これは、類似の方法により作られる典型的なPTFEフラットシート膜と異なる。小繊維ネットワークに対する結節により特徴付けられた細かい微孔質構造を作るために、殆どのPTFE膜は二軸延伸により作られる。中空繊維では、等価な方法が繊維を半径方向に延伸する。おそらく、このような工程が实际的でないために、この半径方向延伸は開示されていないのであろう。したがって、このチューブの孔は、「半分形成」されたに過ぎない。すなわち、それはフラットシート膜の「フィブリルネットワークのノード」を達成しなかった。

30

【0024】

この欠点を補償するために、チューブに、多孔質チューブの外部表面の表面に規則的な微孔質フラットシート膜を積層する第2の工程を施す。この工程は、チューブの表面にらせん状にPTFE微孔質膜の細長いストリップを積層することを伴う。これは、退屈できつい労働の工程である。また、中空チューブの外側に積層されたこの膜に関して、チューブ側流れ中の物質移動への抵抗は、流体が部分的に支持層へ侵入する場合により高くなり得るであろう。この配置は、2つの流体相を分離するための障壁としてこの膜を使用する可能性を減少させる。これらの欠陥は、本発明の中空繊維膜を用いることで克服できる。

40

【0025】

接触の用途に対する利点は、これらのペルフルオロ化ポリマーの非常に低い表面張力により、表面張力の低い液体を用いた使用が可能になることである。たとえば、半導体製造産業において使用される高腐蝕性展開剤は、界面活性剤等の表面張力減少添加剤を含み得る。これらの展開剤は、典型的な微孔質膜を用いて脱ガスできない。その理由は、その液体は使用される圧力で孔に侵入し、透過して、溶液損失および過剰蒸発を引き起こすからである。加えて、孔を満たした液体は、気体移動の物質移動抵抗を高度に増加させる。米国特許第5,749,941は、ポリプロピレンまたはポリエチレン製の従来の中空繊維膜

50

が、漏れを防止するための溶液添加剤を使用することなく、有機性溶媒を含む水性溶液への二酸化炭素または硫化水素の吸収において使用できない理由を開示している。おそらく、表面張力が低いために、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）膜がこれらの用途において使用されるが、これらは、中空繊維へ加工するのが困難である。本発明の膜はPTFEに対するのと類似の表面張力特性を有するポリマーから製造され、小径の中空繊維膜により容易に製造される。

【0026】

WO9853894は、非孔質気体透過性ポリマーの連続超薄層を、フィルタ表面に、微孔質基体の片側をポリマーの希釈コーティング溶液を接触することによりコーティングして、コンパクトな、高フラックス、防汚性気体フィルタを製造する方法を開示する。好ましくは、ペルフルオロー-2，2-ジメチル-1，3-ジオキソールの非晶質共重合体であり、これは疎水性であり、疎油性である。基体の孔径は、溶媒が流れるにつれて、ポリマーを溶液から濾過し、ポリマーの超薄膜を残す。シートおよび中空繊維基体、特にモジュールに組み立てる多数の中空繊維を被膜するプロセスが有益である。これらの膜は接触用途に対して有益であると記載している（S. Nemser、1998年、北アメリカMembrane Society Meetingにおける論文）。この方法では、非孔質コンタクター繊維を製造するために分離した複雑なコーティング工程が必要である。さらに、完全にペルフルオロ化した熱可塑性コンタクターは開示されていない。

【0027】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1の態様では、高度に非対称なペルフルオロ化熱可塑性中空繊維をバリヤーとして使用する。この膜は、ある直径を有するスキン化表面と別の直径を有する多孔質表面とからなる。この非対称な膜のより小さい孔のスキン化表面を前記液体流れに面させ、液体の侵入に対して最高の抵抗をもたらすように設計する。薄いスキンは拡散抵抗は低い、小さい孔は最も高い侵入抵抗を示す。さらに、ペルフルオロ化表面は界面エネルギーが低く、さらに液体侵入に対して抵抗が増加する。

【0028】

第2の態様では、ペルフルオロ化熱可塑性微孔質中空繊維膜をバリヤーとして使用する。これらの膜は、物質移動に対する膜抵抗が制御し得るか、あるいは孔への液体侵入の問題がより少ない用途に有益である。

第3の態様では、ペルフルオロ化熱可塑性中空繊維膜のスキン化表面は非孔質である。

【0029】

本発明は完全にペルフルオロ化した熱可塑性中空繊維膜コンタクターに対して高充填密度を有し、20℃で約20mN/mより高い界面張力を有する液体での動作可能な単一構造体を提供する。このコンタクターの製法を提供し説明する。

【0030】

このコンタクターは実質的に平行な中空繊維膜の束からなり、その両端は、繊維含有ハウジング内に注封されて単一端構造体とする。本発明のペルフルオロ化熱可塑性中空繊維膜は、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、またはこれらのブレンド等のポリマーから製造される。前記コンタクターは接触されるべき2つの流体に対して入口および出口コネクションを具えている。図1に示すように、流体1はコンタクター2にコネクション10から繊維内腔3を通して入り、コンタクターの内部を膜により流体2から分離されている内腔内で横切り、そしてコネクション20にて繊維内腔を通してコンタクターから出る。流体2はコネクション30を通してハウジングに入り、ハウジングの内側壁と繊維の外径との間の空間を実質的に満たし、コネクター40から出る。

【0031】

第1の態様では、繊維はある直径を有する多孔質スキン化表面および別の直径を有する多孔質表面を具えた非対称スキン化膜であり、その間の繊維壁は多孔質構造体からなる。非対称スキン化ペルフルオロ化熱可塑性ポリマーから第1の態様のコンタクターを製造する

方法は、1999年1月29日に出願された現在米国特許出願60/117,854中に記載された方法により製造された中空繊維膜を使用する。なお、その開示を参照により本発明に取り込む。繊維の内腔で液体を使用するために、内径部はスキン化(skinned)され、繊維の外側で液体を使用するため、繊維の外径はスキン化される。容器に入れられた繊維間は近接して配置され、しかも互いに重なりやぶつかりがなく、また、密なので、液体や気体流れにより放されることがない。内腔内に液体流れがあるのは液体-気体接触についての操作の好ましい態様であり、繊維は均一に離間して配置される必要がない。これにより、コンタクター製造方法が簡便になる。

【0032】

第2の態様では、ペルフルオロ化熱可塑性微孔質中空繊維膜は、1999年1月29日に出願された特許出願60/177,852に開示された方法により製造される。この開示を参照により本発明に取り込む。別の方法により製造された等価な膜をも使用できる。好ましいポリマーは、ペルフルオロ化熱可塑性ポリマーであり、より好ましくは、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PTFE-PFVAE共重合体)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、またはこれらのポリマーのブレンドである。これらは溶媒中に溶解され、冷却すると、液体-液体相分離により2相に分離する上方の臨界共溶温度を有する溶液にする。テフロン(登録商標)PFAはアルキルが主に、あるいは全部プロピル基であるテトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体の例である。FEPテフロン(登録商標)はテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体の例である。両方ともDuPont, Wilmington, DEにより製造される。ネオフロン(商標)PFA(ダイキン工業社)はデュポン社のPFAテフロン(登録商標)に類似のポリマーである。アルキル基が主にメチル基であるテトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体は米国特許第5,463,006号に開示されている。好ましいポリマーは、ハイフロン(Hyflon)(登録商標)PTFE-PFVAE共重合体620であり、Ausimont USA社(Thorofare, NJ)から入手できる。

【0033】

第3の態様では、第1の態様の膜製造条件を調整して非孔質スキンを有するスキン化非対称膜を製造する。好ましい方法は、膜を作るために使用する溶液において使用されるポリマーの量を増加することである。

【0034】

繊維は熱誘導相分離(Thermally Induced Phase Separation: TIPS)法により製造される。ここで、ポリマーは溶媒に高温で溶解され、環状ダイを通して冷浴に押し出される。得られたゲル繊維は連続したコイルとして繊維が実質的に平行にそして接触しない状態でスチールフレームに巻回される。フレームとコイルを抽出浴に入れ、ゲル繊維から溶媒を除去する。抽出後、繊維をフレーム上で約24時間アニールして、その後冷却する。繊維をフレームから外し、繊維のフラットなコイルを再アニールし、繊維をリラックスさせて、注封および結合工程での収縮を防止する。繊維をアニールオープンから出し、冷却する。その後、繊維を集めて円筒状の束にし、一工程で注封および結合する。

【0035】

注封は各繊維周りを液密的にシールしたチューブシートを形成する方法である。このチューブシートすなわちポットは環境から最終コンタクターの内部を分離する。本発明ではこのポットをハウジング容器に熱的に結合し、単一端構造体を作る。この単一端構造体は、注封端内に入れられた繊維束の部分、ポットおよび内側表面がポットと一致しポットに結合するペルフルオロ化熱可塑性ハウジングの端部から構成される。単一端構造体を形成することにより、漏れたり、ポットやハウジングの界面で壊れたりし難いより丈夫なコンタクターが製造される。注封および結合法は1999年1月29日に出願された米国特許出願60/117,853に記載された方法を使用する。この開示を参照により取り込む。

【0036】

注封および結合は単一工程で行われる。外部加熱ブロックを一度で一端を注封するために使用する。ペルフルオロ化熱可塑性端シールは、好ましくは約250℃から約260℃の融点を有するテトラフルオロエチレンーペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体から作られる。好ましい注封材料はハイフロン（登録商標）940AX樹脂であり、Ausimont USA社（Thorofare, NJ）から入手できる。米国特許第5,266,639号に開示されたような低い融解端温度を有する低粘度のテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体も適している。この方法は、溶融体が透明になり、トラップされた泡がなくなるまで、約275℃で加熱カップ内で注封材料を加熱することを含む。凹所を注封材料の溶融プール内に形成し、これは所定位置に繊維の束とハウジングを配置して固定するのに十分な時間、凹所として残存する。続いて、この凹所を溶融熱可塑性物質で重力に従った流れにより満たす。

10

【0037】

単一端構造体は、繊維とポットがハウジングに結合してペルフルオロ化熱可塑性材料のみからなる単一物を形成することを意味し、注封および結合工程の前にハウジングの両端の表面を先ず前処理することにより調製される。このことは、注封材料をハウジングに溶融結合することにより達成される。このハウジングの両端の内部表面は、その融点近くまで、あるいは丁度融点まで加熱されて、直ちに粉末のPTFE-PFVAE共重合体注封樹脂を含むカップ内に浸漬される。ハウジングの表面温度は注封樹脂の融点より高いので（結合が生じる条件）、注封樹脂はハウジング樹脂に溶融される。その後、ハウジングを取り出し、ヒートガンで研磨し、過剰の非溶融粉末を溶かす。この前処理工程を行わない場合は、2つの樹脂の混合がないために、ハウジング表面は注封表面から外れることがしばしばある。

20

【0038】

単一端構造をカットして、繊維の内腔をさらす。その後、注封表面をさらにヒートガンを使用して研磨して、汚れたあるいは粗い注封表面を溶かす。部分的に再溶融し欠陥点を修復するために、ハンダガンを使用することができ、ときどき溶けた樹脂の滴を活用できる。

【0039】

非対称スキン化中空繊維膜を1999年1月29日に出願した現在米国特許出願第60/117,854号に開示された方法により製造する。この開示内容を参照により本発明に取り込む。この方法は多孔質構造体および膜を製造する熱誘導相分離（TIPS）法に基づく。ペルフルオロ化熱可塑性ポリマーペレットとクロロトリフルオロエチレンオリゴマー等の溶媒との混合物を先ず混合して、ペーストまたはペースト様のコンシステンシーにする。前記ペレットは通常は製造業者から供給されたものよりも小さいサイズに粉碎してから使用する。このサイズは約100から約1000ミクロン、好ましくは約300ミクロン、より好ましくは供給されたあるいは粉碎された粉末である。このポリマーは混合物の約12から75重量%、好ましくは30から60重量%を構成する。

30

【0040】

好ましいポリマーは、ペルフルオロ化熱可塑性ポリマーであり、より好ましくは、テトラフルオロエチレンーペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PTFE-PFVAE共重合体）またはテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）またはこれらのポリマーのブレンドである。これらは、溶媒中に溶解され、冷却すると、液体ー液体相分離により2つの相に分離する上方の臨界共溶温度を有する溶液にする。テフロン（登録商標）PFAはアルキルが主に、あるいは全部プロピル基であるテトラフルオロエチレンーペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体の例である。FEPテフロン（登録商標）はテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピエン共重合体の例である。両方ともDuPont社により製造される。ネオフロン（商標）PFA（ダイキン工業社）はデュポン社のPFAテフロン（登録商標）に類似のポリマーである。アルキル基が主にメチル基であるテトラフルオロエチレンーペルフルオロアルキルビニルエーテ

40

50

ル共重合体は米国特許第5, 463, 006号に開示されている。好ましいポリマーは、ハイフロン (Hyflon) (登録商標) PTFE-PFVAE共重合体620であり、Ausimont USA社 (Thorofare, NJ) から入手できる。

【0041】

溶媒は、溶液を押し出して冷却したときに固体-液体相分離よりむしろ液体-液体相分離により膜形成が生じるように選択される。好ましい溶媒はクロロトリフルオロエチレンの飽和した低分子量ポリマーである。好ましい溶媒は、Halocarbon Products Corporation (River Haloe Edge, NJ) からのHalovac (登録商標) 60である。溶媒の選択は、加熱されて上方の臨界共溶温度溶液を形成する際にポリマーを溶解するがその温度で過度に沸騰しない溶媒の能力により決定される。繊維押し出しは紡糸と言い、ダイ出口から取り出しステーションに押し出された繊維の長さはスピンラインと言う。ペーストを計量して、加熱したエクストルーダーバレルに入れる。この温度は溶解が起こるように、上方の臨界共溶温度以上に上げられる。その後、スキニング中空繊維膜の内側に対して、均一な溶液を環状のダイを通して、空気の間もなく、直接液冷却浴中に押し出す。内腔径は一定のガス圧を用いて維持される。液体冷却浴はポリマー溶液の上方の臨界共溶温度以下の温度に維持される。

10

【0042】

好ましい溶液は、押出温度であっても熱可塑性ポリマーに対する溶媒ではない。冷却の際、加熱および成形溶液は相分離を受け、ゲル繊維を生ずる。ダイチップは垂直紡糸では僅かに浸漬される。すなわち、紡糸ラインは自由落下体の方向に下方に落ちる。水平紡糸では、紡糸ラインは直接水平状態に出て、少なくとも最初のガイドロールまで多かれ少なかれ平面に維持される場合、特別に設計されたダイが使用される。このダイは、絶縁壁において液密シールを有する開口を通してダイチップが貫通した状態で絶縁壁にしっかり固定される。冷却液流れに対するトラフを、浸漬した条件でダイノーズ出口を維持するような方法で絶縁壁の反対側にて凹部に配置する。冷却液はトラフ内を流れ、深さが浅いトラフ領域でオーバーフローして、冷却液流れに浸漬したダイノーズ出口を保持する。垂直法および水平法の両方において、ブースターヒーターおよび温度コントロール手段を使用し、早期冷却を防止するためにダイチップでの溶液温度を一時的に上げる。

20

【0043】

次の工程で、溶解溶媒を抽出により除去し、得られた中空繊維膜を拘束力下で乾燥し、膜の収縮および破れを防止する。任意に、この乾燥した繊維を200から300℃でヒートセットすることができる。好ましくは、繊維は、繊維の熔融温度付近の温度で拘束力下にてヒートセットあるいはアニールされる。本発明の好ましいポリマーに対しては、上記温度は、約270℃から約290℃、好ましくは、約275℃から285℃であり、最も好まし範囲は、約278℃から約282℃である。注封の間の収縮を最小限にするために、類似の温度での第2の非拘束アニール工程が好ましい工程である。これらの工程のアニール時間は約6から約48時間、より好ましくは約18から約30時間である。

30

【0044】

US SN 60, 117, 854記載の発明によると、ダイチップから出る中空繊維の少なくとも一面からの溶媒の制御された蒸発は、より高分子ポリマーの固溶体および浸漬押出法と組み合わせてペルフルオロ化熱可塑性ポリマーから内径スキニング非対称中空繊維多孔質膜を製造する。この態様では、内腔は、内腔の内径へ連続供給される一定圧力の気体を使用して維持される。この態様では、過加熱溶媒は、ダイから出ると直ぐ内腔内側にて蒸発する。溶媒が失われることにより、内側内腔表面における固体濃度が表面的に増加する。この溶融体を急冷すると、非常に薄いスキンが内腔表面上に形成され、一方、膜の残部は微孔質構造を形成する。その理由は、ポロゲン (porogen) が外側表面からフラッシュするのを防止し、外側表面上のスキン形成を防止する冷却浴あるいは急冷浴に浸漬されるためである。

40

【0045】

外側表面にスキンを有する非対称スキニングペルフルオロ化熱可塑性中空繊維膜を製造する

50

ために、上記の方法を適用して、内腔を液体で満たし、内側表面での蒸発を防止し、外側表面を非常に短いエアギャップにて大気にさらし、その後、冷却浴に入れる。内腔を満たした液体は、押出工程の間沸騰せず、あるいは過度に蒸発しない液体である。好ましい液体は、ミネラルオイル、シリコンオイル、ジオクチルフタレート、最も好ましい液体は、低分子量の飽和クロロトリフルオロヒドロカーボンポリマーである。

【0046】

ペルフルオロ化熱可塑性微孔質中空繊維膜を製造するために、1999年1月29日に出願された米国特許出願番号60/117,852の開示内容を使用する。この出願は、ペルフルオロ化熱可塑性ポリマー、好ましくはテトラフルオロエチレンーペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PTFE-PFVAE)またはテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)またはこれらのポリマーのブレンドから、高フラックス、スキンのない、中空繊維多孔質膜、好ましくは微孔質膜を提供する。

10

【0047】

これらの膜を製造する方法を提供する。この方法は、多孔質構造および膜を作る熱誘導相分離(TIPS)法に基づく。ポリマーペレットの混合物は普通、製造業者から供給されたものよりもより小さいサイズに粉碎される。すなわち、約100から約1000ミクロン、好ましくは約300ミクロン、より好ましくは、供給されたあるいは粉碎された粉末である。そして、クロロトリフルオロエチレンオリゴマー等の溶媒が先ず混合されて、ペーストまたはペースト様のコンシステンシーになる。このポリマーは混合物の約12から35重量%の間にある。この溶媒は、溶液を押し出して冷却したとき、固体-液体相分離よりもむしろ液体-液体により膜形成が起こるように選択される。好ましい溶媒は、クロロトリフルオロエチレンの飽和した低分子量ポリマーである。

20

【0048】

好ましい溶媒は、ハロカーボンプロダクツコーポレーション(リバーエッジNJ)から得られるHalovac(登録商標)60である。溶媒の選択は、加熱した際に、ポリマーを溶解して、上方臨界共溶温度溶液を形成するが、その温度で過剰には沸騰しない溶媒の能力により示される。繊維押し出しは紡糸と言い、ダイ出口から押し出された繊維長さを紡糸ラインと言う。ペーストを計量し、溶解が起こるように、上方の臨界共溶温度以上に昇温された加熱エクストルーダーバレルに入れる。その後、均一な溶液を環状のダイから押し出し、エアギャップなしで、直接液体冷却浴に入れる。この液体冷却浴は、そのポリマー溶液の上方臨界共溶温度以下の温度に維持される。好ましい溶液は、押し出し温度においてさえ、熱可塑性ポリマーに対する溶媒ではない。

30

【0049】

冷却に際し、加熱され、成形された溶液は相分離を受け、ゲル繊維を生ずる。ダイチップを垂直紡糸、すなわち、スピンラインは下方に自由落下体の方向に落ちる場合に、僅かに浸漬する。水平紡糸では、スピンラインは水平状態で直接出て、多かれ少なかれ少なくとも第1のガイドロールまでその平面に保持され、特別に設計したダイを使用する。このダイは、絶縁壁において液密的シールを有する開口を通してダイチップが貫通した状態で絶縁壁にしっかりと固定される。冷却液流れに対するトラフを、浸漬した条件でダイノーズ出口を維持するような方法で絶縁壁の反対側にてリセスに配置する。冷却液はトラフ内を流れ、深さが浅いトラフ領域でのオーバーフローは、ダイノーズ出口を冷却液流れに浸漬させる。垂直法および水平法の両方において、ブースターヒーターおよび温度コントロール手段を使用し、早期冷却を防止するためにダイチップにて溶液温度を一時的に上げる。次の工程で、溶解溶媒を抽出により除去し、得られた中空繊維膜を拘束力下で乾燥し、膜の収縮および破れを防止する。任意に、この乾燥した繊維を200から300℃でヒートセットすることができる。

40

【0050】

注封法は1999年1月29日出願の米国特許出願60/117,853に記載されており、この開示内容を参照して本発明に取り込む。この出願は、ペルフルオロ化熱可塑性ポリマーで注封されたペルフルオロ化熱可塑性中空繊維膜の繊維要素を製造する簡単な方法

50

を開示する。この方法は、少なくとも1端が閉塞された中空繊維膜長さの束の一部を、容器内に保持された熔融した熱可塑性ポリマーのプールに形成された一時的な凹所内に該閉塞端を垂直にして入れ、規定された垂直位置に繊維長さを保持し、前記一時的なリセス内、繊維周り、および垂直に繊維を立てて流れるように熔融状態に熱可塑性ポリマーを維持して、繊維の間の隙間空間を完全に熱可塑性ポリマーで満たすことを含む。

【0051】

一時的な凹所とは、その場で繊維の束を位置させ固定し、熔融した熱可塑性物により満たされるのに十分な時間、熔融した注封材料中の凹所として残存する凹所をいう。該凹所の一時性は、注封材料を維持する温度、すなわち注封材料を繊維束配置の間維持する温度、および注封材料の物理的特性により制御できる。また、一時的な凹所とは、熱可塑性物を加熱してその軟化点または融点より十分に高く加熱した際、該温度でリセスを満たすのに必要な時間維持する際に充填される固体熱可塑性物の凹所とすることもできる。繊維の端は、シール、栓により閉じるか、または好ましい態様では、ループを形成することにより閉じることができる。

【0052】

本発明では、繊維は金属フレームの周りに巻回され、フラットな長方形コイルの形にヒートセットされる。図2aには、フレーム周りに巻き付けた繊維を示す。そして、図2bは、アニールし、フレームから取り外した後のフラットな長方形のコイルを示す。ループを形成するコイルの端は、図2bの50で示すように、熔融した注封材料の侵入に対して閉じている。フラットな長方形のコイルは、図3に示すように、実質的に円筒状の形に形成され、図1のペルフルオロ化熱可塑性ハウジング2内に位置する。繊維は保持手段により、注封の間ハウジング内の所定位置に一時的に保持する。このような手段の例は、出願60/117,853に開示されている。繊維の円筒は、例えば、コア上に、あるいはコアなしで巻回することにより形成することができる。ハウジングの内側壁は、繊維の外径、すなわち殻側上に接触すべき流体に対する流れ空間を画成する。本発明では、注封材料より少なくとも約15から20℃高い融点を有するペルフルオロ化熱可塑性ポリマーグレードのもので作られている。

【0053】

前記ハウジングは、注封材料の融点より高い温度でかつハウジング材料の融点より低い温度にハウジングを加熱することにより、より低融点の注封材料で前処理される。加熱されたハウジングは、粉末形状の注封材料の容器内に浸漬される。ハウジングの温度がより高い場合には、注封材料がハウジングに熔融し、次に注封および結合工程で強固な結合が形成される。ハウジング材料が、ハウジング材料の融点または軟化点付近に加熱されたとき、軟化するために、融点または軟化点を有することは重要である。

【0054】

本発明を制限することなく、単一端構造を製造するために、ハウジングと注封ポリマーのある量を混合しなければいけないと考えられる。これは、それらの融点または軟化点のそれぞれに非常に近いかそれより上の両方の場合にのみ生じ得る。前処理されたハウジングおよび注封領域に存在することが望まれる繊維の部分は熔融注封材料の中で接触することなく、一時的な凹所中に置かれる。時間の経過にわたって、注封材料は繊維周りおよび上方に、およびハウジング周りおよび上方に流れる。前処理ハウジングへの結合により、異なる材料間の界面を少なくする前処理によりもたらされる耐久性が改良された単一端構造を形成するであろう。ハウジングが注封化合物と同じ熔融温度である場合、過度に軟化し、注封の間に變形する。注封材料流れが終わった後、熔融プールを冷却し、注封端を加熱容器から除去する。記載したような第2の注封段階は、第2端上で行われる。過剰の熱可塑性ポリマー注封材料は除去され、ポット内の両端は注封材料を介して長軸に対して直角または90度より小さい角度でカットすることにより開口する。

【0055】

任意に、繊維のマットは、繊維長さに対して直角な列に個々の繊維長さを配列することにより作ることができる。この繊維長さは実質的に等距離離れ、テープのように連続手段に

10

20

30

40

50

より繊維の各端にて隣合った繊維端を結合する。また、この連続手段は、端をシールできる。または、一端あるいは両端を別々にシールできる。その後、このマットを繊維の長さに対して平行な軸上を、コア上あるいはコアなしで転がす。その後、巻き取ったマットを上記の中空体内に入れる。これらの任意の方法のいずれかにおいて、注封は上記のようにして行われる。

【0056】

好ましい態様では、PTFE-PFVAE共重合体中空繊維コンタクターを作る第1工程は、ゲルPTFE-PFVAE共重合体中空繊維をスチールフレーム上に巻回し、フレームの両側で連続ループを形成する。ゲル繊維は、膜構造中に未だ埋まっているポロゲン（ハロカーボンオイル）を有する生の未抽出の繊維である。ゲル繊維は実質的に互いに平行である必要がある。これらは近くで離間しており、しかし、接触せず、他の経路を互いに横切らない。その後、フレームに巻回した繊維は、脱脂器に入れ、膜からポロゲンを抽出する。抽出の24時間後、抽出繊維を巻いたフレームをオープンに入れ、約270から約290℃、好ましくは約275から約285℃、最も好ましくは約278から約282℃の範囲の温度で24時間繊維をアニールした。

【0057】

ポリマーは広い融点範囲を有するので、融点のピーク温度あるいは平均温度より僅かに高い温度でアニール可能な場合がある。繊維フレームを取り出し冷却する。冷却後、繊維をフレームから除去する。その後、ループにした繊維束または複数の束をオープンに戻し、さらに24時間同じ温度でアニールする。第1段階は繊維を張力下で高温でアニールし、このとき、機械的特性の殆どがセットされる。第2のアニール工程は、繊維をリラックスさせ、張力なしで、前記アニール温度で、繊維が平衡長さに収縮可能にする。収縮は非常に少し、すなわち約5%であるけれども、この第2の緩和工程は、注封中に中空繊維が収縮するのを防止し、非一体化モジュールとするので重要である。

【0058】

本発明の方法では、結合および注封は単一の工程に結合される。ハウジングは通常、PTFE-PFVAE共重合体チューブである。これは、約256℃で溶ける注封PTFE-PFVAE共重合体樹脂より約15から25℃高い融点を有するポリマーグレードを有することが重要である。ペルフルオロ化熱可塑性ポットは好ましくは、約250℃から約260℃の融点を有するテトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体製である。好ましい注封材料はAusimont USA Inc. (Thoro fare NJ) からのHyflon (登録商標) 940AX樹脂である。米国特許5, 266, 639に開示された、低い溶融端温度を有する低粘度のテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体も適している。

【0059】

テフロン (登録商標) PFAはかなりの高温、すなわち約310℃で溶ける。したがって、ハウジング材料に適している。しかし、テフロン (登録商標) FEPは融点が低過ぎる (250℃)。一方、PTFEは熱可塑性ではなく、溶けない。したがって、これらのポリマーの両方をハウジング材料として、好ましい方法により使用することはできない。FEPは、それが有益あるいは望ましい場合には、より低融点の注封材料と一緒に使用できる。PTFEは、例えば、その内側面が溶融した注封材料との満足のいく結合を得るのに十分に粗くあるいは擦ってある場合には、使用できる。ハウジングの両端の内側面は、結合工程を行うために前処理されておく必要がある。ハウジングの両端の内側表面は、加熱されその融点に近づけられる。この条件下で、目視的に、ハウジングは不透明から結晶性の透明壁に変わる。光学的透明が達成されると、その加熱端は、直ちに粉末PTFE-PFVAE共重合体注封樹脂が入ったカップに浸漬する。ハウジングの表面温度は、注封樹脂の融点より高く、したがって、注封樹脂はハウジング樹脂に融着される (結合が起こる条件)。その後、ハウジングを取り出し、ヒートガンで研磨し、過剰の非溶融粉末を溶かす。この前処理工程なしでは、ハウジング表面は注封表面からしばしば外れる。その理由は、2つの樹脂が混合しないからである。

10

20

30

40

50

【0060】

一端を注封して一時に単一端構造にする。この方法には、注封樹脂を加熱カップ中で外部の加熱ブロックまたは他の加熱源を用いて約265から約285℃、好ましくは約270℃から約280℃の範囲で、溶融体が透明に変わり、入っていた泡がなくなるまで加熱することを含む。ロッドをその溶融体中に挿入し、キャビティを作り出す。その後、ハウジングおよび繊維束をそのキャビティ内に入れる。この時点では、繊維束もハウジングも注封樹脂には接触していないことに注意することが重要である。溶融した樹脂は重力により流れて時間につれてくぼみを満たし、繊維を注封し、同時にハウジングに結合する。典型的には、この工程には、束の各端に対して2日を要する。

【0061】

注封端を冷却した後、それらを切断し、繊維の内腔をさらす。その後、注封表面は、ヒートガンをさらに使用して研磨し、汚れたあるいは粗い注封表面を溶かし去る。2000またはそれ以上の多数の繊維を有するモジュールについて、1つまたは2つの繊維欠陥または注封欠陥があるのは、全く普通である。注封欠陥をスポットするのは容易である。注封欠陥はほとんど透明な注封表面の中にあって白い点で表われる。繊維欠陥はバブルポイントテストにより単離する必要がある。しかし、モジュールの修理はかなり簡単である。ハンダガンを使用して欠陥スポットを再溶融する。このとき、ときどき溶融した樹脂の滴を使用することがある。適正に注封されたモジュールは欠陥が殆どなく、通常は、1つか2つである。不適切に注封されたモジュールはギャップホールがあり、ときどき非注封繊維の部分がある。他の注封法を使用できる。この方法は、1999年1月29日に出願された米国特許出願60/117,856に開示されている。これを参照してその全てを本発明に取り込む。

【0062】

この方法では、中空繊維膜のアレイを、それ自体の上にアレイの長さを巻くかマンドレルの上に巻くことにより組み立てる。マンドレルに巻く場合は、断面が丸いほうが好ましい。しかし、楕円形、正方形、長方形または多角形等の他の断面も使用できる。

【0063】

巻回した中空繊維膜を、巻回が実質的に互いに平行に、連続して接触されるか均一な空間を空けて互いに離間して、単層に配列する。中空繊維膜の適当な長さをマンドレル上に積み重ねる場合、テープ手段の1またはそれ以上のストリップを中空繊維膜セグメントの外側表面に適用し、マンドレルの長さに沿って回転軸に平行な方向で個々の中空繊維セグメントの中心軸に直角に位置する。このテープは、マンドレル上に巻回された第1中空繊維膜セグメントから少なくとも好ましくは繊維アレイの各端を約1cm超えて伸びる。中空繊維膜セグメントには、中空繊維膜がテープの半分になったストリップにより一緒に結合されたままであるように、テープ手段の完全な長さの中央に沿ってスリットを入れる。

【0064】

2つのスロット押し出しダイに熱可塑性シーリングポリマーを供給する単一のスクリーエクストルダーは、2つのポリマーのリボン様押し出し物を製造する。適切な長さのペルフルオロ化熱可塑性チューブは、押し出しダイの下に位置し、押し出しダイの2つの出口を結ぶラインに平行なマンドレルの回転軸を有する取り外し可能な巻回マンドレル上に巻回される。アレイの巻回およびチューブシートの形成の前に、チューブを予熱する必要がある。この工程は、チューブシートおよびチューブ間の良好な結合を得るために必要である。加熱されたペルフルオロ化熱可塑性チューブは回転され、2つのリボンの押し出しが開始する。

【0065】

チューブ上をポリマーリボン押し出し物が約半回転重なったとき、中空繊維膜のリード端はチューブの下でかつこれに平行に位置し、チューブに面したテープ手段の延びたストリップの接着側にある。その後、テープをチューブシートのチューブアウトボードに接触させて、チューブ上に巻回する。

僅かな張力が中空繊維アレイ上に保持されて繊維はポリマー押し出し物への接触を維持す

10

20

30

40

50

る。ポリマー押し出し物の適用は、完全なアレイをマンドレル周りに巻回した後、終了することができる。あるいは、チューブシートは、モジュール組み立て工程の残部の要求に応じて、より大きい直径に作り上げられることができる。この場合、溶融チューブシートを冷却できるので、巻回マンドレルの回転は続く。中空繊維モジュールを製造するために、シールされた繊維束の端部をトリミングし、繊維内腔をさらすことができ、さらに、機械加工を行って、繊維束を適当なハウジング内にシールする手段を提供でき、または、繊維束を輪郭取りして (contoured)、同じか類似の樹脂材料の圧力ハウジングの成分に対して熱可塑的に結合するのに適した小部品を提供できる。

【0066】

別の構成では、単一の通常のポットを離れた端部の両方に使用できる。この構成は、入り口と出口が近いことが便利性的ために望ましい場合や空間を減少させたい場合に有益であろう。通常のポットに注封するために、繊維束をU字型あるいは他の実際的な幾何学的な形に形成し、離れた束の端を近づける。単一の注封を、2つの繊維束端により取り囲まれた容積を収容するのに必要とされるアダプテーションを用いて上記の方法で行う。十分に大きく真っ直ぐなハウジングも使用できるが、ハウジングは通常のポットにて各端が終了するU字型であってもよい。その後、離れた流れ結合を収容可能にするために、2つの注封繊維束端を有する一つの単一端構造を機械加工、あるいは、成形する。その後、離れた流れ結合を各束端に作り、その結果、入り口流れは繊維束端の一方に入り、混合することなく他方に出る。

【0067】

流量試験

ループ形状の繊維のストランド2つを、長さ約1"の1/4"ポリプロピレンチューブに実装する。ホットメルトガンを使用して、ホットメルトグルーをチューブの開口端を介して付勢し、繊維を注封する。通常、グルーは繊維間の空間全部を満たさない。注封を完成するために、ホットメルトグルーをチューブの他端に塗布する。繊維の長さ、すなわち注封の端からループまでは約3.5センチメートルである。ホットメルトグルーが固化した後、チューブを切断し、繊維内腔をさらす。繊維ODを顕微鏡下で測定する。繊維ループを有するチューブを試験ホルダーに取り付ける。イソプロピルアルコール (IPA) をホルダー内に注入し、ホルダーをシールし、ガス圧を13.5プサイに設定する。IPA透過の設定量を集める時間間隔を記録する。

【0068】

試料計算

$$IPA \text{ 流量} = V / (T * \pi * OD * N * L)$$

IPA流れ時間 (FT) = 500 ml の IPA 透過を集めるための秒であり、記載のセットアップから便宜的な体積を集めるために測定した時間から計算される。

式中、V = 透過体積、T = 時間、OD = 繊維外径、N = 繊維数、L = 1つのストランドの露出繊維の全長さ

【0069】

侵入圧試験

ループ形状の繊維の数個のストランドを、長さ約1"の1/4"ポリプロピレンチューブに実装する。ホットメルトガンを使用して、ホットメルトグルーをチューブの開口端を介して付勢し、繊維を注封する。通常、グルーは繊維間の空間全部を満たさない。注封を完成するために、ホットメルトグルーをチューブの他端に塗布する。繊維の長さ、すなわち注封の端からループまでは約3インチである。ホットメルトグルーが固化した後、チューブを切断し、繊維内腔をさらす。繊維ODを顕微鏡下で測定する。繊維ループを有するチューブを試験ホルダーに取り付けて、試験流体を保持する容器に結合し、加圧ガスタンク等の圧力発生装置に取り付ける。容器中の圧力は、例えば10プサイ段階に区切って上げられ、試験流体を繊維内腔内に付勢する。試験流体のあらゆる侵入は、繊維の孔を満たす試験流体から繊維の暗色化として容易に観察できる。各段階の圧力は、約20分間または侵入が観察されない限り維持する。侵入が観察されない場合は、圧力は次の区切りに上げら

10

20

30

40

50

れ、試験を継続する。

【0070】

可視的バブルポイント

ループ形状の繊維のストランド2つを、長さ約1"の1/4"ポリプロピレンチューブに実装する。ホットメルトガンを使用して、ホットメルトグルーをチューブの開口端を介して付勢し、繊維を注封する。通常、グルーは繊維間の空間全部を満たさない。注封を完成するために、ホットメルトグルーをチューブの他端に塗布する。繊維の長さ、すなわち注封の端からループまでは約3.5センチメートルである。ホットメルトグルーが固化した後、チューブを切断し、繊維内腔をさらす。繊維ODを顕微鏡下で測定する。繊維ループを有するチューブを試験ホルダーに取り付ける。注封した繊維ループをバブルポイント試験ホルダーに取り付ける。ループをIPAのガラス容器に浸漬する。空気圧をゆっくり繊維の内腔にて増加させる。第1のバブルが繊維の外側表面にて表われる圧力を可視的バブルポイントとして登録する。

10

【0071】

走査電子顕微鏡像

中空繊維膜の試料をイソプロピルアルコールまたはイソプロピルアルコールおよび水の混合物（約50容量%）内に漬ける。その後、湿った試料を水に漬けて、アルコールを置換する。水で濡れた試料をピンセットで保持し、液体窒素の容器内に漬ける。その後、この試料を取り出し、素早く1対のピンセットを使用して曲げることにより折る。約2ミリメートルの切断試料を導電カーボンペイント（Structure Probe Inc. West Chester PA）を使用して試料スタブに固定する。顕微鏡観察をISSI-DS130c走査電子顕微鏡（International Scientific Instruments, Inc, Milpitas, CA）を使用して行う。デジタル化した像をゆっくりした走査フレームグラバーにより得て、TIFフォーマットに貯蔵する。

20

【0072】

実施例1

多孔質内径スキン化非対称中空繊維膜の調製

Ausimont USA社（Thorofare, NJ）から入手できるハイフロン（登録商標）（POLY（PTFE-CO-PFVAE））PTFE-PFVAE共重合体粉末を、Halocarbon Oil Inc,（River edge, NJ）からのHalovac（登録商標）60と混合して、30重量%のポリマー固体のペーストを調製する。ポリマー／溶媒ペースト混合物を、29mmのスクリューを有するツインスクリューベーカーパーキンス（Baker-Perkins）（Saginaw, MI）エクストルーダーの加熱されたバレル内に、Moyno（Springfield, OH）プログレシブキャビティポンプを使用して導入する。エクストルーダーバレル温度を180℃と300℃の間に設定する。ゼニス（Zenith）メルトポンプ（Waltham, MA）を使用して、溶融体を上記の特定の中空繊維ダイに計測して付勢した。ダイの環は約300ミクロンであった。低容量流れコントローラー、Brooks Instrument 8744,（Hatfield, PA）は空気を制御速度にて供給し、繊維の中空繊維部分を維持する。メルトポンプおよび空気圧を調整して、紡糸速度50フィート／分で約150ミクロンの壁厚および540ミクロンの内腔径を有する繊維を製造した。70℃に維持した鉱油を冷却浴として使用した。内腔を心合わせした後、ダイを水平浸漬法にて操作する。繊維を一組のゴデットロールに巻き取る。繊維を1,1-ジクロロ1-フルオロエタン（Fluorocarbon 141b, ICI）で抽出し、続いて乾燥する。

30

40

【0073】

実施例2

非孔質スキン化非対称膜の調製

Ausimont USA社（Thorofare, NJ）から入手できるハイフロン（登

50

録商標) (POLY (PTFE-Co-PFVAE)) PTFE-PFVAE共重合体の粉砕ペレットを、Halocarbon Oil Inc, (River edge. NJ) からのHalovac (登録商標) 60と混合して、40重量%のポリマー固体のペーストを調製する。ポリマー/溶媒ペースト混合物を、29mmのスクリュを有するツインスクリュベーカーパーキンス (Baker-Perkins) (Saginaw, MI) エクストルーダーの加熱されたバレル内に導入する。エクストルーダーバレル温度を180℃と285℃の間に設定する。ゼニス (Zenith) メルトポンプ (Waltham, MA) を使用して、溶融体を上記の特定の中空繊維ダイに計測して付勢した。ダイの環は約300ミクロンであった。低容量流れコントローラー、Brooks Instrument 8744, (Hatfield, PA) は空気を制御速度にて供給し、繊維の中空繊維部分を維持する。メルトポンプおよび空気圧を調整して、紡糸速度100フィート/分で約250ミクロンの壁厚および540ミクロンの内腔径を有する繊維を製造する。35℃に維持したジオクチルフタレートで冷却浴として使用する。内腔を心合わせした後、ダイを水平浸漬法にて操作する。繊維を一組のゴデットロールに巻き取る。繊維を1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン (Genesolve 2000 Allied-Signal, NJ) で抽出し、続いて乾燥した。繊維には観察可能なIPAバブルポイントは100μmまでなかった。そして、測定できるIPA流れはなかった。これらの結果から、膜スキンは非孔質であることがわかった。

10

【0074】

実施例3

20

微孔質中空繊維膜の調製

ハイフロン (登録商標) (POLY (PTFE-Co-PFVAE)) 620 PTFE-PFVAE共重合体 (Ausimont) のペレットを、Halovac 60 (Halocarbon Oil Inc) と混合して、18重量%のペーストを調製する。これを、モイノ (Moyno) ポンプにより200RPMで操作するベーカーパーキンス (Baker-Perkins) MPC/V-30; L/D=13 ツインスクリュエクストルーダーに水平繊維紡糸モードで導入する。押し出しおよび実験条件は表1および2に記載する。ゼニス (Zenith) メルトポンプを使用して、溶融体を上記の特定の中空繊維ダイに計測して付勢した。ダイの環形は約400μmであった。加熱したハロカーボンオイル1000Nを内腔流体として使用して、繊維の中空繊維部分を維持した。溶融ポンプおよび内腔流体ポンプを調整して約200μmの壁および500μmの内腔を有する繊維を製造した。浴液体をジオクチルフタレートとした。内腔ニードルの心合わせの後、ダイを急冷液体の中に約1/16"に浸漬し、繊維を一組のゴデットロールに巻き取る。繊維をGenesolve (登録商標) 2000 (Allied-Signal, Morristown, NJ) を使用して抽出し、乾燥し、その後、275℃でアニールした。繊維特性データを表3に示す。

30

【0075】

【表1】

エクストルーダーバレル温度(°C)

試料					温度(°C)		
	ゾーン1	ゾーン2	ゾーン3	ゾーン4	溶融体温度(°C)	ダイ本体	ダイノーズ
1	230	290	285	285	285	280	310
2	230	290	285	285	285	275	310
3	230	290	285	285	285	275	310
4	230	290	285	285	285	275	310
5	230	290	280	280	277	280	310
6	230	290	280	280	277	280	310
7	230	290	280	280	277	280	310
8	230	300	280	280	285	280	310

【0076】

【表2】

試料	巻取速度 (fpm)	内腔ポンプ速度 (rpm)	冷却浴温度 (°C)
1	100	20	55
2	100	25	100
3	130	25	100
4	130	15	100
5	100	30	100
6	100	35	100
7	100	45	100
8	200	25	100

【0077】

【表3】

試料	外径 (ミクロン)	壁厚 (ミクロン)	可視的IPA バブルポイン ト(プサイ)	平均 IPA バ ブルポイン ト(プサイ)	流れ時間 (秒)
1	940	191	16	39.5	1396
2	914	184	14	37.3	1028
3	826	165	15	37.6	916
4	749	210	19	40.5	1467
5	1054	178	14	27.3	933
6	1080	172	10.5	27.3	783
7	1118	140	10	37.9	788
8	826	203	12	29	1295

【0078】

実施例4

脱ガスモードにおいて使用するコンタクター

融点 256℃およびメルトフローインデックス約 200 の注封樹脂 (Ausimont USA Inc) グレード 940 AX を加熱して、幅約 4" および深さ 3" の加熱カップ内で 275℃で溶融した。約 24 時間後、樹脂は完全に透明になり、捕捉された泡はなかった。30% 固体濃度の MFA620 および HaloVac 60 から作った ID500μ および壁 150μ の脱ガス中空繊維を使用して、長さ約 12" のフレーム上に繊維ループを作った。この繊維フレームを約 24 時間 Genesolv (登録商標) 中で抽出した。フレームを取りだし、空気乾燥し、その後、280℃で 24 時間アニールした。フレームをオープンから取り出し、冷却し、繊維ループをフレームから巻き外した。繊維束をオープン内に戻し、さらに 24 時間アニールした。繊維束を取り出し、冷却した。その後、約 2000 本の繊維を用いて束にし、長さ約 10"、ID 2" および壁厚約 1/4" の PFA ハウジング内に挿入した。ハウジング端を前処理し、MFA904 AX 粉末樹脂で融着した。ロッドで注封カップ内にくぼみを作った。ハウジングおよび繊維束をキャビティ内に挿入し、2 日間放置した。注封した繊維束を注意深く取り出し、ハウジングを逆さまにし、他端を処理した。両端を注封した後、注封部を切断し、内腔をさらした。その後、注封表面をヒートガンで研磨し、あらゆる粗い樹脂を除去する。モジュールを IPA を用いて結合性について試験した。1 本の繊維が欠陥であるとわかった。ソルダーガンを使用してモジュールを修繕し、その繊維の両端を塞いだ。そのモジュールを再び試験したところ、完全であった。

10

【0079】

完全に飽和した水を 100ml/分の速度でモジュールの内腔側に圧送した。殻側を 27" Hg の真空に引いた。水の温度は 20℃であった。酸素プローブを使用して、入り口と出口の酸素濃度を測定し、酸素除去効率を求めた。モジュールの出口では、酸素レベルは 8.5ppm の飽和レベルから 0.9ppm に、約 10~20 分で低下した。したがって、除去効率は 89% であった。

20

【0080】

実施例 5

水の脱ガス

この例では、実施例 1 の膜に類似した方法で作った膜を使用して、水を脱ガスする。繊維の束を作り、円筒ホルダー内に注封した。繊維 ID は 500μ であり、繊維壁は約 150μ であった。繊維の数は、約 500 であり、モジュールの長さは、約 20cm であった。20℃の水を繊維内腔を介して圧送し、殻側は 60 トルの真空に維持した。水の酸素レベルを膜の入り口と出口とで測定した。入り口の水は、3.1ppm のレベルに、Hoechst Liquid-Cell 脱ガス器を使用して脱ガスされた。ポンプ速度は、200ml/分であり、水の温度は 20℃であった。大気圧下の空気を殻側に圧送した。空気流れ速度は、約 2 標準リットル/分であった。出口の酸素レベルを観察し、3.1ppm から 6.8ppm に、10 分で上がった。

30

【0081】

実施例 6

ガス化効率の測定

同じモジュールをガス化効率について使用した。このモードでは、供給水を Hoechst Liquid-Cell 脱ガス器により脱ガスしたことを除いて上記と全く同じにして、20℃の水を内腔を介して圧送した。殻側は一端で低圧空気によりパージした。一方、他端は開放した。低圧ガス流れのために、殻側は、ガス圧降下は実際的にはなかった。全実目的な目的に対して、絶対ガス圧を 760mmHg と仮定した。供給および出口水の酸素濃度は異なる流れ速度で測定した。

40

図 7 は Celgard Liquid Cell (登録商標) 脱ガス器 (Hoechst Celanese, Charlotte, NC) に対する製品文献からの文献値およびレベック (Leveque) の溶液に基づく理論的予想に対して比較した結果を示す。データ解析の方法は以下に示す。

【0082】

50

物質移動係数 K を以下の式から計算した。

$$K = - (Q / A) * \ln [C_{out} - C^* / C_{in} - C^*]$$

C_{out} は出口液体における酸素濃度 [ppm] である。

C_{in} は入り口液体における酸素濃度 [ppm] である。

C^* は殻側のガス圧での平衡酸素濃度 [ppm] である。

Q は流量 [cc/s] である。

A は膜面積 [cm²] である。

【0083】

シャーウッド数は以下のようにして計算する。

$$Sh = K * D / D_{ab}$$

K は物質移動係数 [cm/s] である。

D は繊維の ID [cm] である。

D_{ab} は水中の酸素拡散率 [cm²/s] である。

グレイツまたはペクレ数は以下のようにして計算する。

$$Pe \text{ または } Gr = V * D^2 / (L * D_{ab})$$

V は内腔内側流れの速度 [cm/s] である。

L は繊維の長さ [cm] である。

【0084】

シャーウッドおよびグレイツ数は熱および物質移動動作を説明するのに使用される単位のないグループである。シャーウッド数は単位のない物質移動係数であり、グレイツ数は境界層厚さの逆数に關係する単位のないグループである。レベック法を使用して、これらの単位のない数を修正できる。直線領域では、図4に示すように、シャーウッド数およびグレイツ数の間の関連は約5から約1000のグレイツ数に対し $Sh = 1.64 (Gr)^{0.33}$ として得られる。レベック法では、チューブにおける熱または物質移動問題を説明するのに使用される。この方法は、濃度境界層はチューブの壁の隣の薄い層に閉じ込められると仮定される。Yang および Cussler (AIChE J. 32 (11) 1910-1916 (1986)) はこの方法を使用して中空繊維膜コンタクターに対する物質移動係数を修正した。液体が繊維の内側を流れる場合、シャーウッド数は $Sh = A (Gr)^b$ 、(式中、 $A = 1.64$ および指数 $b = 0.33$ である) の關係に従う。この場合、かれらは、文献から 1.62 から 1.86 として A についての範囲を報告する。繊維の外側かつ繊維に対して交差する液体流れについて、 $Sh = C (Re)^d (Sc)^e$ 、(式中、 Re はレイノルド数 dv/v 、ここで d は繊維径、 v = 液体速度、 v = 運動学的粘度、および Sc はシュミット数、運動学的粘度対拡散係数の比である) である。 C は 0.32 から 1.38 の範囲、 d は 0.34 から 0.61、 e は 0.33 である。

【0085】

S. R. Wickramasinghe 等 (J. Membrane Sci. 69 (1992) 235-250) はレベックの方法を使用して、中空繊維膜コンタクターにおける酸素移送を解析した。多孔質中空繊維膜の束を使用した。かれらは、シャーウッド数対グレイツ数のプロットが、理論的予想に一致して、グレイツ数の高い値において直線であることを示した。低いグレイツ数における結果は、繊維を通る流れの均一性に影響する繊維径の多分散性 (polydispersity) により説明された。かれらの解析は、低グレイツ数において、平均物質移動係数は繊維を通る不均一な流れのために理論的な予想より低くなることを示した。かれらは、酸素物質移動は膜を横切る拡散抵抗により影響されないと結論付けた。逆に、レベック理論の予想に従う膜は多孔質であると結論できる。その理由は、そうでなければ、拡散に対する抵抗は高過ぎてこの理論に従わないからである。

【0086】

図7の結果は、この例の膜が多孔質膜として挙動することを示している。その理由は、かれらは、高ペクレ数でレベック方程式の直線部分に従うからである。

【0087】

実施例7

10

20

30

40

50

孔侵入試験

侵入試験は、実施例1に記載した方法と類似の方法により30%のポリマー固溶体から製造された膜試料について行われた。繊維ODは750ミクロン、IDは485ミクロンであった。イソプロピルアルコールを試験液体(CRC-Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press 25℃での表面張力20.93mN/m)として使用した。50プサイでは、30分後に侵入はなかった。60プサイではいくらかの侵入があった。

【0088】

実施例8

外径スキンを具えた非対称スキン化ペルフルオロ化熱可塑性中空繊維膜の調製

10

スキン化した外側表面を具えた非対称微孔質テトラフルオロエチレン-ペルフルオロ化メチルビニルエーテル共重合体(PTFE-PFVAE共重合体)中空繊維膜を以下の方法により調製した。

クロトリフルオロエチレンオリゴマー(CTFE)(Halocarbon Oil #60, Halocarbon Products製)中、16%(w/w)の粉末PTFE-PFVAE共重合体(HyflonTM(POLY(PTFE-CO-PFVAE)))620, Ausimont製)のスラリー混合物を室温にて調製し、中空繊維押し出しに対して使用した。このスラリーを計量型ポンプ(FMIモデルQV)を介してツインスクリューエクストルuder(Baker-PerkinsモデルMPC/V-30, L/D=13)、メルトポンプ(ZenithモデルHPB5704)、メルトフィルター、および中空繊維ダイからなる押し出し装置に供給する。エクストルuder内側のツインスクリューを供給スクリュー要素および混合パドルで構成し、PTFE-PFVAE共重合体/CTFE溶融体ブレンドの混合および搬送のための能力を提供する。使用されたスクリュー速度は200rpmであった。この装置の中空繊維ダイは、0.016インチの内径開口および0.17インチ環状ギャップを有する。純粋なCTFEオイル(スラリーにおけると同じグレード)を計量してダイのセンター溝に、計量型ポンプ(ゼニスモデルFF7298)を介して入れ、これは形成中、中空繊維に対して内腔を満たす流体として機能する。押し出し装置の種々のゾーンに対する温度設定点は230から305℃の範囲であった。この実験の間、溶融体ポンプ出口速度は約20g/分であり、内腔オイル供給速度は約10g/分であった。

20

30

【0089】

内腔オイルを満たした繊維の形態で、溶融体ブレンドを水平方向に、急冷流体として機能する再循環鉱油(WitcoからのBritol35)を入れた急冷浴に押し出した。オイルの温度は、外部加熱手段により、約73℃に維持された。約0.25インチの空気ギャップを中空繊維ダイの先端と急冷浴への入り口の間で維持した。急冷された繊維を一組のゴデットロール周りに巻回し、120fpmの線速度で巻き取った。オイルを満たした内腔を有するゲル繊維はOD~800μおよびID~400μを有する。

【0090】

CTFEオイルを急冷された繊維から除去するために、繊維試料の長さを開口した長方形の金属フレーム周りに多重ループとして巻き、両端をクランプした。このフレームをジクロロ-1-フルオロエタン(Fluorocarbon141b, ICI)を含む脱脂器(Baron Blakeslee MLR-LE)に約116時間入れた。その後、フレームに巻いた試料を室温で乾燥し、その後、275℃で約10分オーブン中でヒートセットした。

40

最終繊維は外観が白く、その構造の走査電子顕微鏡写真は、図9~11に示す。図10は、繊維の内側(内腔)表面の形態を示し、高度な多孔質構造であることを示す。図9は繊維の外側表面の形態を示し、非常に密な構造であることを示す。図11は、外側表面に近い繊維の横断面の形態を示し、繊維の外側表面上の堅い層が極端に薄いことを示す。

【0091】

中空繊維膜を開発および製造する技術分野の当業者は、本発明の利点を認識できる。全て

50

の組み合わせ、代替、または改変を徹底的に示すことは意図せず、当業者の教化に対して代表的な方法を示す。代表例は、実施の便宜のためであり、本発明の範囲を制限するものではない。

【図面の簡単な説明】

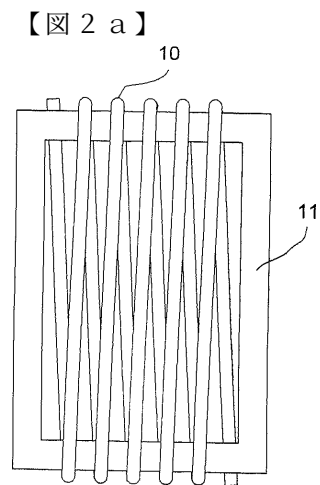
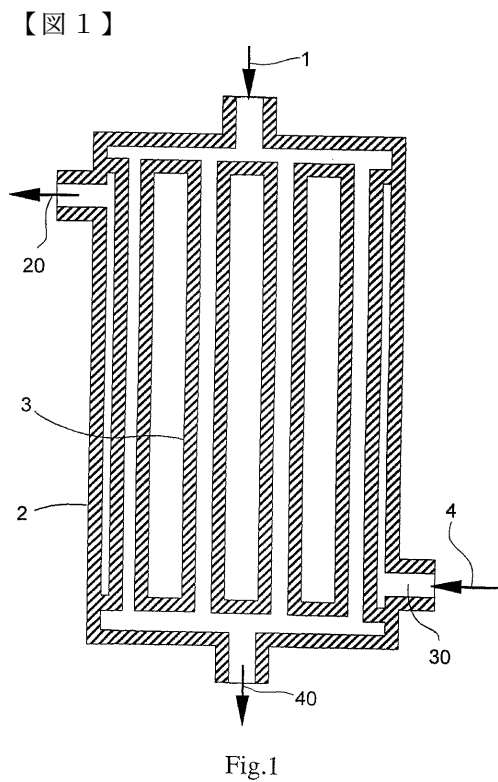
【図 1】 中空繊維膜コンタクターを例示する。

【図 2 a】 フレームの周囲に巻回した中空繊維膜を例示する。

【図 2 b】 中空繊維膜のフラットな長方形のコイルを例示する。

【図 3】 円筒状の繊維束に形成されたフラットな長方形のコイルを例示する。

【図 4】 実施例 3 の脱ガス試験の結果を示す。



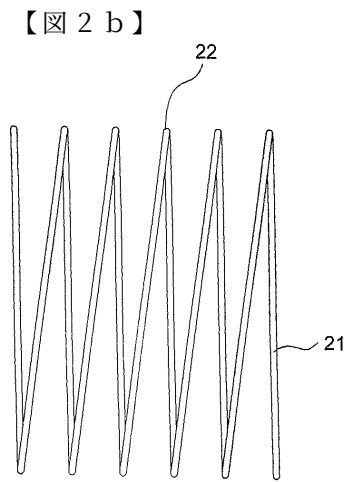


Fig.2b

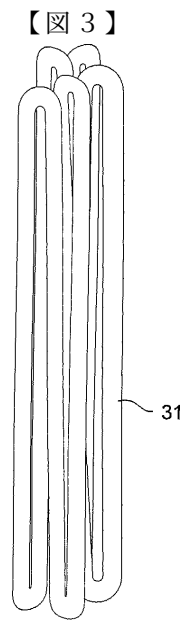
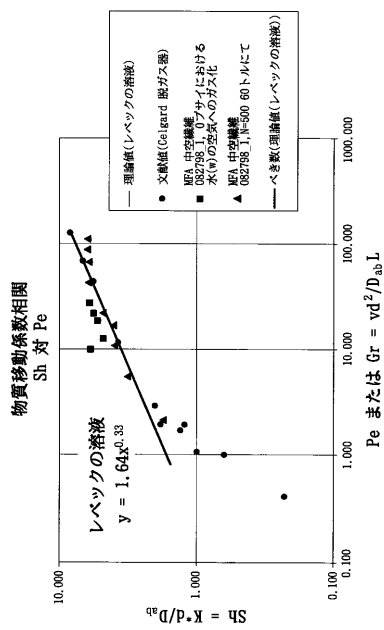


Fig.3

【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 0 1 F	5/06	(2006.01)	B 0 1 F	3/04 Z
C 0 2 F	1/20	(2006.01)	B 0 1 F	5/06
			C 0 2 F	1/20 A

(74)復代理人 100103920

弁理士 大崎 勝真

(74)復代理人 100103492

弁理士 松井 史子

(72)発明者 クウォークーシェン チェン

アメリカ合衆国 ニューハンプシャー州 0 3 0 6 2 ナシュア フェデラル ヒル ロード 7

(72)発明者 チャ ピー ドー

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 1 7 7 6 サドベリー アラン アヴェニュー 4 3

審査官 大島 忠宏

(56)参考文献 国際公開第98／017362 (WO, A1)

特開平08-332360 (JP, A)

特開昭54-030931 (JP, A)

特開平10-202074 (JP, A)

特開昭59-229320 (JP, A)

特開平02-208329 (JP, A)

特開平07-354521 (JP, A)

特開平10-099657 (JP, A)

特公昭63-028654 (JP, B1)

特開平10-168875 (JP, A)

特開平03-242229 (JP, A)

特開昭59-087005 (JP, A)

特開平05-168875 (JP, A)

特開平05-023553 (JP, A)

特開昭63-258605 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 63/02

B01D 19/00

B01D 69/12

B01D 71/32

B01F 3/04

B01F 5/06

C02F 1/20