

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 9 月 19 日(19.09.2013)



(10) 国際公開番号

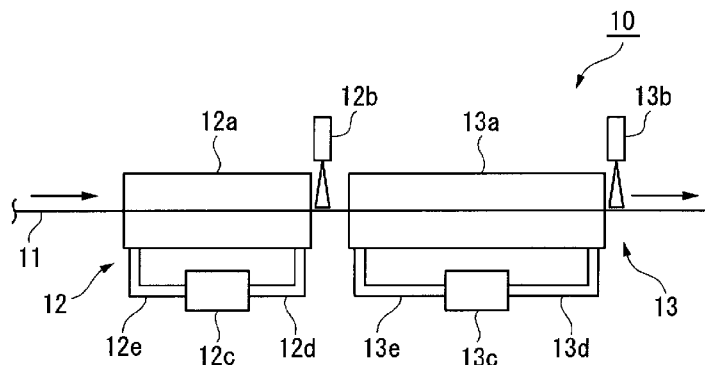
WO 2013/137237 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 9/28 (2006.01) D01D 5/24 (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/056774
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 12 日(12.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-054450 2012 年 3 月 12 日(12.03.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 前原 修(MAEHARA Osamu); 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 〇 番 1 号 三菱レイヨン株式会社生産技術研究所内 Hiroshima (JP). 倉科正樹(KURASHINA Masaki); 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 〇 番 1 号 三菱レイヨン株式会社生産技術研究所内 Hiroshima (JP). 隅 敏則(SUMI Toshinori); 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 〇 番 1 号 三菱レイヨン株式会社生産技術研究所内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: POROUS MEMBRANE PRODUCTION METHOD, AND POROUS MEMBRANE DRYING DEVICE

(54) 発明の名称: 多孔質膜の製造方法、および多孔質膜の乾燥装置



(57) Abstract: This porous membrane production method involves a solidification step for solidifying a membrane-forming solution by means of a solidification solution to form a porous membrane, and a heating step for drying the porous membrane. The heating step involves at least a water reduction step for reducing the water content in the porous membrane. In the water reduction step, a heating medium for heating the porous membrane is used and the temperature t_{gh} of the heating medium used in the water reduction step fulfills the relation $t_{gh} > T_d$, where T_d is the thermal deformation temperature of the membrane material. Further, this porous membrane drying device is provided with a water reduction unit for using the heating medium to reduce the water content in the porous membrane, and a final drying unit disposed downstream from the water reduction unit for using the heating medium to dry the porous membrane. Between the water reduction unit and the final drying unit, a membrane surface temperature measurement means is provided for measuring the membrane surface temperature of the porous membrane. Also provided is a control means for controlling the temperature and/or the flow speed of the heating medium in the water reduction unit depending on the results of measuring the membrane surface temperature.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2013/137237 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の多孔質膜の製造方法は、製膜原液を凝固液により凝固させて多孔質膜を形成する凝固工程と、多孔質膜を乾燥する加熱工程とを有し、加熱工程は、多孔質膜中の水分を減少させる減水工程を少なくとも含み、減水工程は、多孔質膜を加熱する加熱媒体を使用し、減水工程で使用する加熱媒体の温度 (t_{gh}) は、 T_d を膜素材の熱変形温度としたときに、 $t_{gh} > T_d$ の関係を満たす。また、本発明の多孔質膜の乾燥装置は、加熱媒体を使用して多孔質膜中の水分を減少させる減水部と、減水部の下流に設けられた、加熱媒体を使用して多孔質膜を乾燥する最終乾燥部とを備え、減水部と最終乾燥部との間に、多孔質膜の膜表面温度を測定する膜表面温度測定手段を備え、膜表面温度測定結果に応じて、減水部の加熱媒体の温度および／または流動速度を制御する制御手段を備える。

明 細 書

発明の名称：多孔質膜の製造方法、および多孔質膜の乾燥装置 技術分野

[0001] 本発明は、多孔質膜の製造方法と、この製造方法に好適に用いられる多孔質膜の乾燥装置に関する。

本願は、2012年3月12日に、日本に出願された特願2012-054450号、に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、環境汚染に対する関心の高まりと規制の強化により、水処理方法として、分離の完全性やコンパクト性などに優れたろ過膜を用いた方法が注目を集めている。

ろ過膜として使用される多孔質膜の製造方法としては、高分子溶液を非溶媒により相分離させて多孔化する非溶媒相分離現象を利用した非溶媒相分離法が知られている。

非溶媒相分離法としては、湿式または乾湿式紡糸法（以下、両紡糸方法をまとめて湿式紡糸という。）が知られており、この方法によれば、高いろ過流量と、良好な分画層を有し、多量の水処理に好適な多孔質膜が得られやすい。

[0003] このような湿式紡糸により多孔質膜を製造する場合には、まず、疎水性ポリマー、親水性ポリマー、および溶媒を含む製膜原液を調製する。ついで、この製膜原液を環状に吐出し、凝固液中で凝固させる凝固工程により多孔質膜を形成する。なお、製膜原液は空気と接触する空走部を経て、凝固液中へ導入されても（乾湿式紡糸法）、直接凝固液に導入されても（湿式紡糸法）よい。

このような多孔質膜の多孔質部には、通常、親水性ポリマーが溶液の状態で残存しているため、この親水性ポリマーを洗浄などで除去した後、多孔質膜を乾燥する。

[0004] 多孔質膜を乾燥する方法として、例えば特許文献1には、熱風順環式の乾燥装置を用いて多孔質膜を乾燥する方法が開示されている。具体的には、60℃以上、疎水性ポリマーの熱変形温度以下の温度の熱風が乾燥装置内を循環している乾燥装置内において、多孔質膜を連続的に走行させることで、多孔質膜の外周側に熱風を送風して乾燥する方法が採られる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-220202号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に記載のような熱風循環式の乾燥装置を使用して多孔質膜を十分に乾燥させるためには、乾燥装置で多孔質膜を多数回、往復させ、乾燥装置内での滞在時間を長くする必要があり、乾燥に長時間を要した。また、このような乾燥装置は大型であるため、広い設置スペースを要するとともに、必要な熱風量も多かった。

このように従来乾燥方法では、大型の設備を用いることなく短時間で多孔質膜を乾燥することは困難であった。

[0007] 本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、大型の設備を必要とすることなく、短時間で効率よく多孔質膜を乾燥できる多孔質膜の製造方法と、この製造方法に好適に用いられる乾燥装置の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の特徴を有する。

<1> 製膜原液を凝固液により凝固させて多孔質膜を形成する凝固工程と、前記多孔質膜を乾燥する加熱工程と、を有する多孔質膜の製造方法であって、前記加熱工程は、多孔質膜中の水分を減少させる減水工程を少なくとも含み、前記減水工程は、多孔質膜を加熱する加熱媒体を使用し、前記減水工程で使用する加熱媒体の温度は、下記式(a)の関係を満たす、多孔質膜の

製造方法。

$$t_{gh} > T_d \quad \cdots (a)$$

式(a)中、 t_{gh} は減水工程で使用する加熱媒体の温度であり、 T_d は膜素材の熱変形温度である。

<2> 前記加熱工程は、前記減水工程の後、多孔質膜を乾燥する最終乾燥工程を含み、前記最終乾燥工程は、多孔質膜を加熱する加熱媒体を使用し、前記最終乾燥工程で使用する加熱媒体の温度は、下記式(b)の関係を満たす、<1>に記載の多孔質膜の製造方法。

$$t_{sh} \leq T_d \quad \cdots (b)$$

式(b)中、 t_{sh} は最終乾燥工程で使用する加熱媒体の温度であり、 T_d は膜素材の熱変形温度である。

<3> 前記減水工程で使用する加熱媒体の温度は、膜素材の融点以上である、<1>または<2>に記載の多孔質膜の製造方法。

<4> 前記減水工程内の多孔質膜の表面最大温度は、膜素材の熱変形温度(T_d)未満である、<1>~<3>のいずれかに記載の多孔質膜の製造方法。

<5> 前記減水工程は、多孔質膜の水分率が、少なくとも、初期水分率の70%以下になるまで多孔質膜中の水分を減少させる、<1>~<4>のいずれかに記載の多孔質膜の製造方法。

<6> 前記最終乾燥工程内の多孔質膜の表面最大温度は、下記式(c)の関係を満たす、<2>~<5>のいずれかに記載の多孔質膜の製造方法。

$$T_{gh} < T_{sh} < T_d \quad \cdots (c)$$

式(c)中、 T_{gh} は減水工程内の多孔質膜の表面最大温度であり、 T_{sh} は最終乾燥工程内の多孔質膜の表面最大温度であり、 T_d は膜素材の熱変形温度である。

<7> 前記最終乾燥工程で使用する加熱媒体の温度は、120℃以下である、<2>~<6>のいずれかに記載の多孔質膜の製造方法。

<8> 前記加熱工程後の多孔質膜の水分率は1%以下であり、透水量低下

率は30%以下である、＜1＞～＜7＞のいずれかに記載の多孔質膜の製造方法。

＜9＞ 前記減水工程を経た多孔質膜の膜表面温度を測定し、その膜表面温度に応じて、前記減水工程で使用する加熱媒体の温度および／または流動速度を制御する、＜1＞～＜8＞のいずれかに記載の多孔質膜の製造方法。

＜10＞ 前記最終乾燥工程を経た多孔質膜の膜表面温度を測定し、その膜表面温度に応じて、前記最終乾燥工程で使用する加熱媒体の温度および／または流動速度を制御する、＜2＞～＜9＞のいずれかに記載の多孔質膜の製造方法。

＜11＞ 前記最終乾燥工程は、多孔質膜の張力を調整しながら多孔質膜を乾燥する、＜2＞～＜10＞のいずれかに記載の多孔質膜の製造方法。

[0009] ＜12＞ 加熱媒体を使用して多孔質膜中の水分を減少させる減水部と、該減水部の下流に設けられた、加熱媒体を使用して多孔質膜を乾燥する最終乾燥部とを備える多孔質膜の乾燥装置であって、前記減水部と最終乾燥部との間に、多孔質膜の膜表面温度を測定する膜表面温度測定手段を備え、膜表面温度測定結果に応じて、前記減水部の加熱媒体の温度および／または流動速度を制御する制御手段を備えた、多孔質膜の乾燥装置。

＜13＞ 前記最終乾燥部の下流に、多孔質膜の膜表面温度を測定する膜表面温度測定手段を備え、膜表面測定結果に応じて、前記最終乾燥部の加熱媒体の温度および／または流動速度を制御する制御手段を備えた、＜12＞に記載の多孔質膜の乾燥装置。

＜14＞ 多孔質膜中の水分を減少させる減水部と、該減水部の下流に設けられた、多孔質膜を乾燥する最終乾燥部とを備える乾燥装置であって、前記最終乾燥部は、多孔質膜の張力を調整する制御機構を備える、多孔質膜の乾燥装置。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、大型の設備を必要とすることなく、短時間で効率よく多孔質膜を乾燥できる多孔質膜の製造方法と、この製造方法に好適に用いられ

る乾燥装置を提供できる。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1]本発明の乾燥装置の一例を示す概略構成図である。
- [図2]本発明の乾燥装置の他の例を示す概略構成図である。
- [図3]本発明の乾燥装置の他の例を示す概略構成図である。
- [図4]本発明の乾燥装置の他の例を示す概略構成図である。
- [図5]実施例1-1、比較例1-1、実施例2-1～2-2、比較例2-1用いた乾燥装置を示す概略構成図である。
- [図6]実施例3-1、比較例3-1で用いた乾燥装置を示す概略構成図である。
- [図7]実施例1-1の結果を示すグラフである。
- [図8]比較例1-1の結果を示すグラフである。
- [図9]実施例2-1の結果を示すグラフである。
- [図10]実施例2-2の結果を示すグラフである。
- [図11]比較例2-1の結果を示すグラフである。
- [図12]実施例3-1、比較例3-1の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

- [0012] 以下、本発明について、疎水性ポリマーと親水性ポリマーとを含む製膜原液を凝固液により凝固させて多孔質膜を形成する凝固工程と、形成された多孔質膜中に残存する親水性ポリマーを除去する除去工程と、親水性ポリマーが除去された多孔質膜を乾燥する加熱工程（乾燥工程）を有する多孔質膜の製造方法を一実施形態例として示し、詳細に説明する。

[0013] <凝固工程>

本実施形態例の多孔質膜の製造方法では、まず、疎水性ポリマーと親水性ポリマーとを含む製膜原液を調製する。ついで、通常、この製膜原液を環状の吐出口が形成されたノズルから凝固液中に吐出し、凝固液中で凝固させる凝固工程により、多孔質膜を形成する。

- [0014] 疎水性ポリマーは、凝固工程により多孔質膜を形成し得るものであればよ

く、そのようなものであれば特に制限なく使用できるが、ポリスルホンやポリエーテルスルホンなどのポリスルホン系樹脂、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース誘導体、ポリアミド、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリアクリレートなどが挙げられる。また、これらの樹脂の共重合体を使用してもよいし、これら樹脂や共重合体の一部に置換基を導入したものも使用できる。また、分子量などが異なる同種のポリマーをブレンドして用いても構わないし、2種以上の異なる種類の樹脂を混合して使用してもよい。

これらのなかでフッ素系樹脂、中でもポリフッ化ビニリデンやフッ化ビニリデン単体と他の単量体からなる共重合体は、次亜塩素酸などの酸化剤に対する耐久性が優れている。よって、例えば後述の除去工程などで、酸化剤により処理されるような多孔質膜を製造する場合には、疎水性ポリマーとしてフッ素系樹脂を選択することが好適である。

[0015] 親水性ポリマーは、製膜原液の粘度を多孔質膜の形成に好適な範囲に調整し、製膜状態の安定化を図るために添加されるものであって、ポリエチレングリコールやポリビニルピロリドンなどが好ましく使用される。これらの中でも、多孔質膜の孔径の制御や多孔質膜の強度の点から、ポリビニルピロリドンやポリビニルピロリドンに他の単量体が共重合した共重合体が好ましい。

また、親水性ポリマーには、2種以上の樹脂を混合して使用することもできる。例えば親水性ポリマーとして、より高分子量のものを用いると、膜構造の良好な多孔質膜を形成しやすい傾向がある。一方、低分子量の親水性ポリマーは、後述の親水性ポリマー除去工程において多孔質膜からより除去されやすい点で好適である。よって、目的に応じて、分子量が異なる同種の親水性ポリマーを適宜ブレンドして用いてもよい。

[0016] 上述した疎水性ポリマーおよび親水性ポリマーをこれらが可溶な溶媒（良溶媒）に混合することにより、製膜原液を調製することができる。製膜原液には、必要に応じてその他の添加成分を加えてもよい。

溶媒の種類には特に制限はないが、乾湿式紡糸で凝固工程を行う場合には、空走部において製膜原液を吸湿させることによって多孔質膜の孔径を調整するため、水と均一に混合しやすい溶媒を選択することが好ましい。このような溶媒としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルモルホリン-N-オキシドなどが挙げられ、これらを1種以上使用できる。また、溶媒への疎水性ポリマーや親水性ポリマーの溶解性を損なわない範囲で、疎水性ポリマーや親水性ポリマーの貧溶媒を混合して使用してもよい。

製膜原液の温度は、特に制限はないが通常は20～40℃である。

[0017] 製膜原液中における疎水性ポリマーの濃度は、薄すぎても濃すぎても製膜時の安定性が低下し、好適な多孔質膜構造が形成されに難くなる傾向にあるため、下限は10質量%が好ましく、15質量%がより好ましい。また、上限は30質量%が好ましく、25質量%がより好ましい。

一方、親水性ポリマーの濃度の下限は、多孔質膜をより形成しやすいものとするために1質量%が好ましく、5質量%がより好ましい。親水性ポリマーの濃度の上限は、製膜原液の取扱性の点から20質量%が好ましく、12質量%がより好ましい。

[0018] こうして調製された製膜原液を吐出ノズルなどから吐出して、凝固液に浸漬することによって、疎水性ポリマーが凝固されて、疎水性ポリマーと親水性ポリマーとで構成される中空糸状の多孔質膜が得られる。ここで親水性ポリマーは、ゲル状態で疎水性ポリマーと三次元的に絡みあっているものと推察される。

なお、吐出後、凝固液の入った凝固槽に至るまでの間に、空走区間を設けても（乾湿式紡糸）、空走区間を設けなくても（湿式紡糸）よい。

[0019] ここで使用する凝固液は、疎水性ポリマーの非溶媒で、親水性ポリマーの良溶媒である必要があり、水、エタノール、メタノール等やこれらの混合物が挙げられるが、特に製膜原液に用いた溶媒と水との混合液が安全性、運転

管理の面から好ましい。

[0020] また、ここで使用する吐出ノズルとしては、多孔質膜の形態に応じて選択することができる。例えば、環状のノズルを有するものを使用した場合には、多孔質膜として中空状の中空糸膜を製造することができる。本発明で製造される多孔質膜の形態としては、中空状の他、平膜などであってもよく、膜の形態には特に制限はないが、特に水処理においては中空状の中空糸膜が好適に使用される。

また、多孔質膜の強度をさらに向上させたい場合には、多孔質膜の内部に補強支持体を配することができる。補強支持体としては、各種の繊維で製紐された中空状の編紐や組紐、中空糸膜等が挙げられ、各種素材を単独または組み合わせて用いることができる。中空編紐や組紐に使用される繊維として、合成繊維、半合成繊維、再生繊維、天然繊維等が挙げられ、また繊維の形態は、モノフィラメント、マルチフィラメント、紡績糸のいずれであってもよい。

[0021] このように製膜原液を凝固液に吐出すると、製膜原液中に凝固液が拡散するにしたがって、疎水性ポリマーと親水性ポリマーがそれぞれ相分離を起こす。このように相分離が進行しつつ、凝固することにより、疎水性ポリマーと親水性ポリマーとが相互に入り組んだ三次元網目構造の多孔質膜が得られる。相分離が止まった時点で、次工程である洗浄工程へと移る。

[0022] <除去工程>

上述の凝固工程により形成された多孔質膜は、一般的に孔径が大きく高透水性を潜在的には有しているが、多孔質膜中に溶液状態の親水性ポリマーが多量に残存しているため、このままでは十分な高透水性を発揮することが困難となる場合がある。また、親水性ポリマーが膜中で乾固すると、膜の機械的強度の低下の原因にもなる。よって、凝固工程の後には、多孔質膜中に残存する親水性ポリマーを除去する除去工程を行うことが好ましい。

[0023] 凝固工程で得られた多孔質膜には、親水性ポリマーが高濃度の溶液の状態で、膜（多孔質部）中に残存している。このような高濃度の親水性ポリマー

は、ある程度までは、多孔質膜を洗浄液に浸漬することで比較的容易に除去される。よって、除去工程では、まず始めに多孔質膜を洗浄液により洗浄する (i) 多孔質膜の洗浄工程を行い、ついで、(ii) 酸化剤を使用した親水性ポリマーの低分子量化工程、(iii) 低分子量化された親水性ポリマーの洗浄工程を順次行うのが好ましい。

[0024] (i) 多孔質膜の洗浄工程

多孔質膜の洗浄工程で使用する洗浄液としては、清澄で親水性ポリマーが分散または溶解する液体であれば特に限定されるものではないが、洗浄効果が高いことから水が好ましい。使用する水としては、水道水、工業用水、河川水、井戸水等が挙げられ、これらにアルコール、無機塩類、酸化剤、界面活性剤等を混合して使用してもよい。また、洗浄液としては、疎水性ポリマーの良溶媒と水との混合液を用いることもできる。

[0025] 多孔質膜を洗浄液により洗浄する方法としては、例えば洗浄液中に多孔質膜を浸漬させる方法、洗浄液が貯蔵された洗浄槽中に多孔質膜を走行させる方法などが挙げられる。

洗浄温度は、親水性ポリマーの溶液の粘度を低く抑えて、拡散移動速度の低下を防ぐため、高い方が好適であり、50℃以上が好ましく、より好ましくは80℃以上である。さらに、洗浄液を沸騰させながら洗浄を行うと、沸騰によるバブリングによって多孔質膜の外表面を掻き取ることもできるため、効率のよい洗浄が可能となる。

[0026] 多孔質膜の洗浄工程によって、多孔質膜に残存する親水性ポリマーは比較的濃度の低い状態となる。このような低濃度の場合に、より高い洗浄効果を得るためには、(ii) 酸化剤を使用した親水性ポリマーの低分子量化工程を行うことが好ましい。

なお、凝固工程により形成された多孔質膜には、親水性ポリマーの他、製膜原液に用いた溶媒も残存しているが、多孔質膜の洗浄工程によって多孔質膜に残存する溶媒は除去される。

[0027] (ii) 酸化剤を使用した親水性ポリマーの低分子量化工程

親水性ポリマーの低分子量化としては、まず、多孔質膜に酸化剤を含む薬液を保持させ、ついで、薬液を保持した多孔質膜を気相中で加熱する方法が好ましい。

酸化剤としては、オゾン、過酸化水素、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、過硫酸塩等を使用することもできるが、酸化力が強く分解性能に優れること、取扱性に優れること、安価なこと等の点より、特に次亜塩素酸塩が好ましい。次亜塩素酸塩としては、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウムなどが挙げられるが、特に次亜塩素酸ナトリウムが好ましい。

[0028] この際、薬液の温度は50℃以下が好ましく、30℃以下がより好ましい。50℃より高温であると、多孔質膜の浸漬中に酸化分解が促進され、薬液中に脱落した親水性ポリマーがさらに酸化分解し、酸化剤の浪費が進んでしまう。一方、過度に低温であると、酸化分解は抑制されるものの、常温で実施する場合と比較して、低温に温度制御するためのコストなどが増加する傾向にある。よって、その点からすると、薬液の温度は0℃以上が好ましく、10℃以上がより好ましい。

[0029] 多孔質膜に薬液を保持させたあとは、多孔質膜を気相中で加熱することにより、親水性ポリマーを酸化分解する。気相中での加熱によれば、多孔質膜中に保持された薬液が大きく希釈されたり、薬液が加熱媒体中へ脱落溶出したりすることがほとんどなく、薬液中の酸化剤が多孔質膜中に残存する親水性ポリマーの分解に効率よく使用されるため好ましい。

[0030] 具体的な加熱方法としては、大気圧下で加熱流体を用いて多孔質膜を加熱することが好ましい。加熱流体としては相対湿度の高い流体を使用すること、すなわち湿熱条件で加熱を行うことが、次亜塩素酸塩などの酸化剤の乾燥を防ぎ、効率的な分解処理が可能となるため好ましい。その際、流体の相対湿度としては80%以上が好ましく、90%以上とすることがより好ましく、100%近傍とするのが最も好ましい。

加熱温度の下限は、連続処理を行う場合、処理時間を短くできることから50℃とするのが好ましく、80℃がより好ましい。温度の上限は、大気圧

状態では100℃とするのが好ましい。

[0031] (iii) 低分子量化された親水性ポリマーの洗浄工程

(ii) 酸化剤を使用した親水性ポリマーの低分子量化工程を実施した後は、低分子量化された親水性ポリマーを除去する。除去方法としては、上述した(i)多孔質膜の洗浄工程と同様の条件にて、多孔質膜を洗浄液により洗浄する方法が挙げられる。

[0032] なお、(iii) 低分子量化された親水性ポリマーの洗浄工程を行ってもなお親水性ポリマーが残存している場合には、(iv) 多孔質膜の外周側を減圧する減圧工程をさらに行ってもよい。

多孔質膜の外周側を減圧することで、多孔質膜の外周側の圧力が内周側よりも低くなり、その圧力差により多孔質膜中に残存する親水性ポリマーが外周側へと移動する。従って、より効果的に親水性ポリマーを除去することができる。

[0033] <加熱工程>

加熱工程では、親水性ポリマーが除去された多孔質膜を乾燥する。

加熱工程は、多孔質膜中の水分を減少させる減水工程を含む。

ここで、加熱工程について、図面を参照しながら説明する。なお、図2～6において、図1に示した実施形態に対応する構成要素には、同一の符号を付してその詳細な説明を省略することがある。

[0034] 図1は、本発明の第一の態様の多孔質膜の乾燥装置の一例を示す概略構成図である。この例の乾燥装置10は、親水性ポリマーが除去された多孔質膜11中の水分を減らす減水部(減水手段)12と、該減水部12の下流側に設けられた、多孔質膜11を低温で乾燥する最終乾燥部(低温乾燥手段)13とを備えて構成される。

[0035] 減水部12は、多孔質膜11の温度、特に表面温度が膜素材(多孔質膜を形成する素材)の熱変形温度未満を維持するように、多孔質膜11を高温で処理して多孔質膜11中の水分を減らす(減水する)ことが好ましい。乾燥時間をより短縮できる点で、減水部12における乾燥雰囲気(乾燥雰囲気)の温度は、膜素

材の熱変形温度以上であることがより好ましい。

[0036] ここで、「膜素材の熱変形温度」とは、試験法規格に決められた荷重を与えた状態で試料の温度を上げていき、たわみの大きさが一定の値になる温度のことであり、ASTM D648／0.46MPaで定められた試験法により測定される。

透水量低下率は下記式（１）より算出される。また、乾燥処理前後の多孔質膜の透水量、および多孔質膜の乾燥方法は以下の通りである。

$$\text{透水量低下率（\%）} = \{ (\text{乾燥処理前の多孔質膜の透水量} - \text{乾燥処理後の多孔質膜の透水量}) / \text{乾燥処理前の多孔質膜の透水量} \} \times 100 \quad \dots$$

（１）

[0037] 乾燥処理前の多孔質膜の透水量の測定：

まず、長さ110mmの未乾燥多孔質膜を採取し、その一端の中空部に、先端が平らなステンレス製注射針を約20mm挿入し、該挿入部の多孔質膜外周面に直径約2mmの中空紐を、注射針外周と多孔質膜の中空部内壁面とを密着させるよう膜端から10mmの位置に一周巻きつけ、中空組紐に1～5N程度の張力を付与した状態で中空紐の両端を固定する。

次に、多孔質膜のもう一方の開放端をクランプで挟み中空部を封止する。中空紐の巻かれた位置から封止点まで100mmになるようにクランプ位置を設定する。そして、注射針を通じ中空部に約25℃の純水を圧入する。注入圧力は注射針の根元から15mmの位置で0.1MPaになるように圧力調整弁で調節する。純水を注入開始から1分後より、1分間の膜流出水を採取し、その質量を測定し、乾燥処理前の多孔質膜の透水量とする。

[0038] 乾燥方法：

未乾燥多孔質膜の中空部に、直径1mmのK型熱電対を約90mm挿入する。

次に、設定温度に昇温された乾燥装置の熱風出口に接続したφ47mmダクト内に、熱電対を挿入した未乾燥多孔質膜を設置し、乾燥を行う。

[0039] 乾燥処理後の多孔質膜の透水量の測定：

乾燥処理前と通水条件を等しくするため、透水量の測定前に多孔質膜の親水化処理を以下のようにして行う。

すなわち、乾燥装置から取り出した多孔質膜を、中空部の空気を追い出しながら親水化液に浸漬し、5分保持する。次に、多孔質膜を親水化液から引き上げ、中空部の親水化液を十分流出させ流水中（室温純水）で約30分洗浄を行い、多孔質層の親水化液を純水に置換する。

以上の親水化処理を行った後、乾燥処理前の多孔質膜の透水量の測定と同様にして透水量の測定を行い、これを乾燥処理後の多孔質膜の透水量とする。

[0040] 膜素材の熱変形温度は、多孔質膜の形成に用いられる製膜原料中の疎水性ポリマーの種類、濃度や製膜条件等に依存しやすい。

[0041] 図1に示す減水部12は、流動する加熱媒体を接触させて多孔質膜11を減水する第一の乾燥部12aと、第一の乾燥部12aを通過した直後（すなわち、減水直後であって、減水部12と最終乾燥部13との間）の多孔質膜11の膜表面温度を測定する膜表面温度測定手段（測定部）12bと、膜表面温度測定手段12bの結果に応じて、減水部12の加熱媒体の温度および／または流動速度を制御する制御手段（第一の制御部）12cとを有する。

[0042] 第一の乾燥部12aでは、その内部を多孔質膜11が通過する際に、多孔質膜11の温度、特に表面温度が膜素材の熱変形温度未満を維持するように、多孔質膜11を高温で減水することが好ましい。このとき、乾燥時間をより短縮できる点で、乾燥雰囲気中の温度は膜素材の熱変形温度以上であることがより好ましい。

このような条件で多孔質膜11を減水するには、膜素材の熱変形温度を超える温度、具体的には、下記式（a）の関係を満たす加熱媒体を第一の乾燥部12a内に流動させ、多孔質膜11に加熱媒体を接触させて多孔質膜11を加熱すればよい。

$$t_{gh} > T_d \quad \cdots (a)$$

式（a）中、 t_{gh} は減水工程（減水部）で使用する加熱媒体の温度であり

、 T_d は膜素材（多孔質膜を形成する素材）の熱変形温度である。

[0043] 加熱媒体としては、例えば過熱蒸気、熱風（高温空気）、高温不活性ガス等の高温ガスなどが挙げられる。中でも、乾燥能力が高く、乾燥時間をより短縮できる点で、過熱蒸気、特に 170°C 以上の過熱蒸気が好ましい。

加熱媒体の温度は、膜素材の融点以上であることが好ましく、例えば 160°C 以上が好ましく、 170°C 以上がより好ましい。

[0044] 膜表面温度測定手段12bでは、減水直後の多孔質膜11の膜表面温度を測定する。

膜表面温度測定手段12bには、赤外線放射温度計などの非接触式温度計が設置されている。

[0045] 制御手段12cでは、膜表面温度測定手段12bで測定された多孔質膜11の温度（表面温度）が膜素材の熱変形温度未満を維持するように、具体的には、上記式（a）の関係を満たすように、加熱媒体の温度および／または流動速度を制御する。

制御手段12cには、加熱媒体の温度を制御するためのヒーター、熱交換器や、加熱媒体の流動速度を制御するためのファン（送風機）、ブロワーが設置されている。

[0046] 制御手段12cは、循環ライン12d、12eによって第一の乾燥部12aと接続されており、加熱媒体は第一の乾燥部12aと制御手段12cとの間で循環される。具体的には、制御手段12cで温度や流動速度を制御された加熱媒体は循環ライン12dを通して第一の乾燥部12aに供給され、第一の乾燥部12aより排出された加熱媒体は循環ライン12eを通して制御手段12cに供給され温度や流動速度を制御され、再び第一の乾燥部12aに供給される。

なお、制御手段12cには、外気を取り込む取り込み口（図示略）が形成されていたり、加熱媒体発生器（図示略）が取り付けられていたりしており、新鮮な加熱媒体を第一の乾燥部12aに供給できるようになっている。

[0047] 加熱媒体の流動速度や温度の制御方法としては特に制限されないが、例え

ば第一の乾燥部 1 2 a 中に雰囲気温度を測定する熱伝対温度計を設け乾燥雰囲気温度を測定、及び非接触式温度を設け多孔質膜の表面温度を測定し、第一の乾燥部 1 2 a 中の多孔質膜の表面温度を膜素材の熱変形温度未満に保ちながら、乾燥雰囲気温度が膜素材の熱変形温度以上となるように、具体的には、上記式 (a) の関係を満たすように、加熱媒体の流動速度や、加熱媒体の温度を制御する。

[0048] 最終乾燥部 1 3 は、乾燥雰囲気温度が膜素材の熱変形温度以下となるように、多孔質膜 1 1 をさらに低温で乾燥するものである。

乾燥雰囲気温度が膜素材の熱変形温度以下となるように、多孔質膜 1 1 をさらに低温で乾燥させるには、加熱媒体を使用して多孔質膜 1 1 を加熱し、かつ加熱媒体の温度が下記式 (b) の関係を満たすようにすればよい。

$$t_{sh} \leq T_d \quad \cdots (b)$$

式 (b) 中、 t_{sh} は最終乾燥工程（最終乾燥部）で使用する加熱媒体の温度であり、 T_d は膜素材の熱変形温度である。

[0049] 図 1 に示す最終乾燥部 1 3 は、流動する加熱媒体を接触させて多孔質膜 1 1 を最終乾燥する第二の乾燥部 1 3 a と、第二の乾燥部 1 3 a を通過した直後（すなわち、最終乾燥直後）の多孔質膜 1 1 の膜表面温度を測定する膜表面温度測定手段 1 3 b と、膜表面温度測定手段 1 3 b の結果に応じて、最終乾燥部 1 3 の加熱媒体の温度および／または流動速度を制御する制御手段（第二の制御部） 1 3 c とを有する。また、多孔質膜 1 1 の張力を調整する制御機構（図示略）を有することが好ましい。

[0050] 第二の乾燥部 1 3 a では、その内部を、第一の乾燥部 1 2 a において高温で減水された多孔質膜 1 1 が通過する際に、乾燥雰囲気温度が膜素材の熱変形温度以下となるように、多孔質膜 1 1 を低温で乾燥する。

このような条件で多孔質膜 1 1 を乾燥するには、膜素材の熱変形温度以下、具体的には、上記式 (b) の関係を満たす加熱媒体を第二の乾燥部 1 3 a 内に流動させて、多孔質膜 1 1 に加熱媒体を接触させればよい。

加熱媒体としては、例えば過熱蒸気、熱風（高温空気）、高温不活性ガス

等の高温ガスなどが挙げられる。

加熱媒体の温度は、120℃以下が好ましい。

[0051] 膜表面温度測定手段13bでは、最終乾燥直後の多孔質膜11の膜表面温度を測定する。

膜表面温度測定手段13bには、赤外線放射温度計などの非接触式温度計が設置されている。

[0052] 制御手段13cでは、上記式(b)の関係を満たすように、加熱媒体の温度および／または流動速度を制御する。

制御手段13cには、加熱媒体の温度を制御するためのヒーター、熱交換器や、加熱媒体の流動速度を制御するためのファン（送風機）、ブロワーが設置されている。

[0053] 制御手段13cは、循環ライン13d、13eによって第二の乾燥部13aと接続されており、加熱媒体は第二の乾燥部13aと制御手段13cとの間で循環される。具体的には、制御手段13cで温度や流動速度を制御された加熱媒体は循環ライン13dを通して第二の乾燥部13aに供給され、第二の乾燥部13aより排出された加熱媒体は循環ライン13eを通して制御手段13cに供給され温度や流動速度を制御され、再び第二の乾燥部13aに供給される。

なお、制御手段13cには、外気を取り込む取り込み口（図示略）が形成されていたり、加熱媒体発生器（図示略）が取り付けられていたりしており、新鮮な加熱媒体を第二の乾燥部13aに供給できるようになっている。

[0054] 加熱媒体の流動速度や温度の制御方法としては特に制限されないが、例えば第二の乾燥部13a中に雰囲気温度を測定する熱伝対温度計を設け乾燥雰囲気温度を測定し、第二の乾燥部13a中の乾燥雰囲気温度が膜素材の熱変形温度以下となるように、具体的には、上記式(b)の関係を満たすように、加熱媒体の流動速度や、加熱媒体の温度を制御する。

[0055] 制御機構（図示略）では、多孔質膜11の張力を調整する。

制御機構には、トルク制御可能な駆動ロール、あるいは一定荷重を付与で

きるダンサーロールなどが設置されている。

[0056] 上述した乾燥装置 10 を用いた加熱工程では、多孔質膜 11 を減水部 12 によって高温雰囲気下で減水した後（減水工程）、最終乾燥部 13 によって低温雰囲気下で乾燥する（最終乾燥工程）。

[0057] （減水工程）

減水工程では、まず減水部 12 によって、多孔質膜 11 の温度が膜素材の熱変形温度未満を維持するように、第一の乾燥部 12 a を通過する多孔質膜 11 を高温で減水する。例えば、膜素材の熱変形温度を超える温度、具体的には、上記式（a）の関係を満たす加熱媒体を第一の乾燥部 12 a 内に流動させ、多孔質膜 11 に加熱媒体を接触させる。その際、膜表面温度測定手段 12 b により減水工程直後に測定した多孔質膜 11 の膜表面温度に応じて、具体的には多孔質膜 11 の膜表面温度が膜素材の熱変形温度未満を維持するように、制御手段 12 c にて加熱媒体温度および／または加熱媒体流動速度を制御する。このとき、乾燥時間をより短縮できる点で、乾燥雰囲気温度は膜素材の熱変形温度以上であることが好ましい。

減水工程内の多孔質膜の表面最大温度は、膜素材の熱変形温度（ T_d ）未満であることが好ましい。

[0058] なお、減水時の加熱媒体の温度は、膜素材の熱変形温度以上となる範囲で適宜決定され、具体的には、上記式（a）の関係を満たすように決定されるが、膜素材の融点以上であることが好ましい。

[0059] また、加熱媒体の流動速度は、4 m／秒以上が好ましい。流動速度が速いほど多孔質膜 11 の温度が膜素材の熱変形温度未満を維持したまま、短時間で多孔質膜 11 の水分を減らすことができる。ただし、流動速度が速すぎると多孔質膜 11 が乾燥部内で揺れ、壁に接触したり、多数本を同時に処理した場合に多孔質膜同士が接触したりして、多孔質膜 11 の表面が損傷する恐れがある。さらに、減水工程時の加熱媒体の温度が高温の場合、多孔質膜 11 の水分減少が早すぎ、多孔質膜 11 の温度が膜素材の熱変形温度未満を安定して維持、制御することが困難となる場合がある。従って、流動速度は 6

0 m／秒以下が好ましい。また、多孔質膜 11 の温度が膜素材の熱変形温度未満を安定して維持、制御でき、乾燥部位での揺れに起因した損傷を防止し、均一に多孔質膜 11 を減水できることから流動速度は 30 m／秒以下がより好ましい。

[0060] また、加熱媒体の流動方向については特に制限されず、第一の乾燥部 12 a を走行する多孔質膜 11 の走行方向に対し直交方向でもよいし、平行方向でもよいが、流動速度が同じ場合、直行方向のほうが減水効率は高くなる傾向にある。多孔質膜 11 の走行方向に対し 45° 以上の角度で加熱媒体が流動するのが好ましい。

[0061] 減水工程では、多孔質膜の水分率が、少なくとも、初期水分率の 70% 以下になるまで多孔質膜中の水分を減水することが好ましいが、減水した後の多孔質膜の水分率が 20～10% になるまで高温で減水するのがより好ましい。多孔質膜の水分率が 10% 未満になると、多孔質膜の表面温度が急上昇し、加熱媒体の温度を制御する前に多孔質膜の表面温度が膜素材の熱変形温度を超えてしまう恐れがある。一方、多孔質膜の水分率が 20% を超えた状態で減水を終わると、続く最終乾燥工程での低温乾燥時間が長くなる。

多孔質膜の水分率が上記範囲内になるまで高温で減水するには、加熱媒体の温度や流動速度を調節したり、多孔質膜の走行速度を調節して減水部内での滞在時間を調整したりすればよい。

[0062] (最終乾燥工程)

最終乾燥工程では、減水工程の後に、最終乾燥部 13 によって、乾燥雰囲気温度が膜素材の熱変形温度以下となるように、第二の乾燥部 13 a を通過する多孔質膜 11 を低温で乾燥する。例えば、膜素材の熱変形温度以下、具体的には、上記式 (b) の関係を満たす加熱媒体を第二の乾燥部 13 a 内に流動させ、多孔質膜 11 に加熱媒体を接触させる。その際、膜表面温度測定手段 13 b により最終乾燥工程直後に測定した多孔質膜 11 の表面温度に応じて、制御手段 13 c にて最終乾燥工程に用いられる加熱媒体の温度および／または加流動速度を制御するのが好ましい。

最終乾燥工程内の多孔質膜の表面最大温度は、下記式（c）の関係を満たすことが好ましい。

$$T_{gh} < T_{sh} < T_d \quad \cdots (c)$$

式（c）中、 T_{gh} は減水工程内の多孔質膜の表面最大温度であり、 T_{sh} は最終乾燥工程内の多孔質膜の表面最大温度であり、 T_d は膜素材の熱変形温度である。

[0063] なお、最終乾燥時の加熱媒体の温度は、膜素材の熱変形温度以下の範囲で適宜決定され、具体的には、上記式（b）の関係を満たすように決定されるが、120以上であることが好ましい。

[0064] また、加熱媒体の流動速度は、4 m／秒以上が好ましい。流動速度が速いほど多孔質膜11の温度が膜素材の熱変形温度以下を維持したまま、短時間で多孔質膜11の水分を減らすことができる。ただし、流動速度が速すぎると多孔質膜11が乾燥部内で揺れ、壁に接触したり、多数本を同時に処理した場合に多孔質膜同士が接触したりして、多孔質膜11の表面が損傷する恐れがある。従って、流動速度は60 m／秒以下が好ましい。また、多孔質膜11の温度が膜素材の熱変形温度以下を安定して維持、制御でき、乾燥部位での揺れに起因した損傷を防止し、均一に多孔質膜11を減水できることから流動速度は30 m／秒以下がより好ましい。

[0065] また、加熱媒体の流動方向については特に制限されず、第二の乾燥部13aを走行する多孔質膜11の走行方向に対し直交方向でもよいし、平行方向でもよいが、流動速度が同じ場合、直行方向のほうが乾燥効率は高くなる傾向にある。多孔質膜11の走行方向に対し45°以上の角度で加熱媒体が流動するのが好ましい。

[0066] 最終乾燥工程では、乾燥終了後（すなわち加熱工程後）の多孔質膜の水分率が1%以下、好ましくは1%未満になるまで低温で乾燥するのが好ましい。多孔質膜の水分率が1%を超えた状態で低温乾燥を終えると、乾燥が不十分となり、ボビンなどに巻き取る際に多孔質膜同士が貼りついた状態で固着しやすくなる。従って、本発明においては、多孔質膜の水分率が1%以下、

好ましくは１％未満となった状態を乾燥完了とする。

多孔質膜の水分率が１％以下、好ましくは１％未満になるまで低温乾燥するには、加熱媒体の温度や流動速度を調節したり、多孔質膜の走行速度を調節して最終乾燥部内での滞在時間を調整したりすればよい。

[0067] また、最終乾燥工程では、乾燥終了後（すなわち加熱工程後）の透水量低下率は３０％以下に抑制できるように低温で乾燥するのが好ましい。透水量低下率が３０％を超えると、膜ろ過処理の際に処理量の低下が大きくなる懸念が生じる。従って、本発明においては、透水量低下率が３０％以下に抑制できるように乾燥を行うことが好ましい。

透水量低下率が３０％以下に抑制できるように低温乾燥するには、加熱媒体の温度や流動速度を調節したり、多孔質膜の走行速度を調節して最終乾燥部内での滞在時間を調整したりすればよい。

[0068] また、最終乾燥工程では、多孔質膜の張力を調整しながら多孔質膜を乾燥することが好ましい。最終乾燥工程では、特に多孔質膜の水分率が１％未満まで低下した後は、多孔質膜の温度が上昇することが予想される。その際に、熱収縮応力が発生し、最終乾燥工程でガイドを使用している場合には、ガイド面での接触圧力が高くなって、多孔質膜の表面が潰れてしまう懸念がある。そのような観点から、最終乾燥工程で、多孔質膜の張力を調整しながら多孔質膜を乾燥することが好ましい。

[0069] 上述の加熱工程により乾燥された多孔質膜は、ボビンなどに巻き取られ、保管・搬送される。

[0070] 以上説明したように、本発明の多孔質膜の製造方法によれば、加熱工程において多孔質膜の温度が膜素材の熱変形温度未満を維持するように、具体的には、上記式（a）の関係を満たす加熱媒体を使用して多孔質膜を高温で減水するので、大型の設備を必要とすることなく、短時間で効率よく多孔質膜を乾燥できる。かかる理由は以下のように考えられる。

[0071] 従来、乾燥雰囲気中の温度が膜素材の熱変形温度を超える状況下で多孔質膜を乾燥すると、熱によって多孔質膜の表面が軟化したり損傷したりすると懸

念されていた。そのため、乾燥雰囲気の温度が膜素材の熱変形温度を超える状況下で、具体的には上記式（a）の関係を満たす加熱媒体を使用して多孔質膜を乾燥する概念はなかった。

しかし、本発明者らは、水が蒸発している間は水と接している部分の熱が水が奪うため、温度が上がりにくいことに着目した。また、多孔質膜は、その表面や多孔質部中に水が存在しており、乾燥処理を行うと多孔質部中の水が表面に移動して蒸発し、多孔質膜の内部から乾燥し始め、最後に多孔質膜の表面が乾燥する。従って、乾燥雰囲気の温度が膜素材の熱変形温度を超える状況下で、具体的には上記式（a）の関係を満たす加熱媒体を使用して多孔質膜を乾燥しても、水が蒸発している間で、かつ多孔質膜の温度、特に表面温度が膜素材の熱変形温度未満を維持している間は、多孔質膜の表面温度は上昇しにくく、熱によって多孔質膜が軟化したり損傷したりしにくいと考えられる。よって、本発明であれば従来よりも高温条件で多孔質膜を乾燥するので、乾燥時間を短縮できる。また、大型の設備を用いる必要もない。

[0072] また、減水工程中に多孔質膜の表面温度が急激に上昇して膜素材の熱変形温度以上となった時点でも乾燥が完了しないような場合には、上述したように減水工程の後に最終乾燥工程を設ければ、乾燥温度が下がるため多孔質膜の表面温度も低下する。よって、熱によって多孔質膜の表面が軟化したり損傷したりするのを抑制しつつ、多孔質膜を十分に乾燥できる。

[0073] <他の実施形態>

本発明の多孔質膜の製造方法は、上述した方法に限定されない。

例えば上述した加熱工程では、減水工程の後に最終乾燥工程を行うが、減水工程において乾燥が完了すれば、すなわち多孔質膜の温度が膜素材の熱変形温度未満を維持した状態で減水して多孔質膜の水分率が1%未満になれば、最終乾燥工程は行わなくてもよい。

[0074] また、図1に示す乾燥装置10では、第一の乾燥部12aおよび第二の乾燥部13a内に、所定の温度に制御された加熱媒体を流動させ、多孔質膜11に加熱媒体を接触させて減水および低温乾燥させているが、例えばこれら

乾燥部の外周部にジャケットを設け、ジャケット内に加熱媒体を流して乾燥部内の乾燥雰囲気が所定の温度になるように制御し、制御された乾燥雰囲気下で多孔質膜を乾燥させてもよい。

[0075] また、乾燥装置 10 では、第一の乾燥部 12 a および第二の乾燥部 13 a 内を多孔質膜 11 が往復することなく通過しているが、例えば図 2 に示すように、第一の乾燥部 12 a および第二の乾燥部 13 a 内で多孔質膜 11 を複数回、往復させてもよい。ただし、本発明であれば短時間で効率よく乾燥できるので、従来の方法よりも往復回数は少なくてもよい。

[0076] また、加熱工程で用いる乾燥装置は、図 1、2 に示す乾燥装置 10 に限定されない。例えば乾燥装置 10 では、減水部 12 と最終乾燥部 13 は各々独立しているが、図 3 に示すように、1 つの乾燥部 21 の内部が仕切り板 22 などで 2 つに仕切られ、上流側を、多孔質膜 11 を高温で減水する減水部 21 a、下流側を、多孔質膜 11 を低温で乾燥する最終乾燥部 21 b とした乾燥装置 20 を用いてもよい。この乾燥装置 20 は、減水部 21 a により排出される排熱を回収し、最終乾燥部 21 b において加熱媒体を加熱するのに利用できる、いわゆるコジェネレーションタイプの乾燥装置である。

[0077] さらに、図 4 に示すような乾燥装置 30 を用いてもよい。

図 4 に示す乾燥装置 30 は、連結手段 31、32 によって減水部 12 と最終乾燥部 13 が連結している。

図 4 に示す乾燥装置 30 では、第一の乾燥部 12 a および第二の乾燥部 13 a の側面のうち、多孔質膜 11 の入口側と出口側の側面がそれぞれハニカム状の整流子 33～36 で構成され、加熱媒体の出入りを可能にしている。ここで、加熱媒体の流れを説明する。

[0078] まず、電気ヒーター 121 c およびファン 122 c を設けた制御手段 12 c によって温度や流動速度を制御された加熱媒体は、矢印 A で示すように第一の整流子 33 を通過して第一の乾燥部 12 a に供給される。そして、多孔質膜 11 の減水に用いられた加熱媒体は、矢印 B で示すように第二の整流子 34 を通過して、その一部が矢印 C で示すように第一の連結手段 31 を介し

て最終乾燥部 1 3 に送られる。その際、最終乾燥部 1 3 に供給される加熱媒体の一部は、矢印 C' で示すように排気口 3 1 a から系外へ排気される。一方、第二の整流子を通じた残りの加熱媒体は、矢印 D で示すように制御手段 1 2 c に返送され、温度や流動速度を制御された後、再び第一の乾燥部 1 2 a へ供給される。

[0079] 減水部 1 2 から最終乾燥部 1 3 へ送られた加熱媒体は、矢印 E で示すように制御手段 1 3 c に送られる。そして、制御手段 1 3 c に設けられた蒸気ヒーター 1 3 1 c およびファン 1 3 2 c によって温度や流動速度を制御された後、矢印 F で示すように第三の整流子 3 5 を通過して第二の乾燥部 1 3 a に供給される。そして、多孔質膜 1 1 の低温乾燥に用いられた加熱媒体は、矢印 G で示すように第四の整流子 3 6 を通過して、その一部が矢印 H で示すように第二の連結手段 3 2 を介して減水部 1 2 に送られる。一方、第四の整流子 3 6 を通過した残りの加熱媒体は、矢印 E で示すように制御手段 1 3 c に返送され、温度や流動速度を制御された後、再び第二の乾燥部 1 3 a へ供給される。

なお、制御手段 1 3 c にて制御された加熱媒体の一部は、矢印 F' で示すように排気口 1 3 f から系外へ排気される。また、矢印 I で示すように第一の連結手段 3 1 に設けられた吸気口 3 1 b から新鮮な加熱媒体が系内へ取り込めるようになっている。

[0080] 最終乾燥部 1 3 から減水部 1 2 へ送られた加熱媒体は、矢印 D で示すように制御手段 1 2 c に返送され、温度や流動速度を制御された後、再び第一の乾燥部 1 2 a へ供給される。

このように、加熱媒体は、減水部 1 2 と最終乾燥部 1 3 との間で循環しており、図 4 に示す乾燥装置 3 0 も、排熱を再利用するコジェネレーションタイプの乾燥装置である。

[0081] また、本発明の第二の態様の多孔質膜の乾燥装置は、多孔質膜中の水分を減少させる減水部と、該減水部の下流に設けられた、多孔質膜を乾燥する最終乾燥部とを備え、最終乾燥部は、多孔質膜の張力を調整する制御機構を備

える。

本発明の第二の態様の多孔質膜の乾燥装置に備わる減水部、最終乾燥部、制御機構は、本発明の第一の態様の多孔質膜の乾燥装置に備わる減水部、最終乾燥部、制御機構と同じであり、その説明を省略する。

実施例

[0082] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0083] 「実施例 1 - 1」

<凝固工程>

ポリフッ化ビニリデン A（アトフィナジャパン製、商品名カイナー 301 F）12 質量部、ポリフッ化ビニリデン B（アトフィナジャパン製、商品名カイナー 9000 LD）8 質量部、ポリビニルピロリドン（ISP 社製、商品名 K-90）10 質量部、N，N-ジメチルアセトアミド（DMAc）70 質量部を混合して、製膜原液（1）を調製した。

別途、ポリフッ化ビニリデン A を 3 質量部と、ポリフッ化ビニリデン B を 2 質量部と、ポリビニルピロリドンを 2 質量部と、DMAc を 93 質量部とを混合して、製膜原液（2）を調製した。

ついで、中心に中空部が形成され、その外側に、2 種の液を順次塗布できるように環状の吐出口が二重に順次形成されたノズル（特開 2005-42074 号公報の図 1 参照。）を用意し、これを 30℃ に保温した状態で、中空部には補強支持体としてポリエステル製マルチフィラメント単繊維組紐（マルチフィラメント；830T/96F、16 打ち）を導入するとともに、その外周に製膜原液（2）、製膜原液（1）を内側から順次塗布し、80℃ に保温した凝固液（N，N-ジメチルアセトアミド 5 質量部と水 95 質量部との混合液）中で凝固させた。このようにして、外表面近傍に分画層を 1 層有し、内部に向かって孔径が増大する傾斜構造の多孔質層が組紐にコーティングされた多孔質膜を得た。なお、塗布された製膜原液（1）および（2）のうち、多孔質膜の膜構造を形成する主原液は、外側に塗布された製膜原液（

1) である。

さらに、この多孔質膜の外径よりも大きい内径の中空部が中心に形成され、その外側に、2種の液を順次塗布できるように環状の吐出口が二重に順次形成されたノズル（特開2005-42074号公報の図1参照。）を用意し、これを30℃に保温した状態で、中空部には上述のようにして得られた多孔質膜を導入するとともに、その外周にグリセリン（和光純薬工業製 一級）、製膜原液（1）を内側から順次塗布し、先に使用したものと同一80℃に保温された凝固液中で凝固させた。このようにしてさらに多孔質層がコーティングされた2層構造で組紐支持体を有する多孔質膜を得た。

このときの紡糸速度（多孔質膜の走行速度）は8.8m/分とした。

[0084] <除去工程>

こうして得られた多孔質膜について、以下の(i)～(iii)の工程を2回繰り返して、親水性ポリマーの除去工程を実施した。

(i) 多孔質膜の洗浄工程

100℃の沸騰水が入れられた洗浄槽中に、多孔質膜を滞在時間5分間の条件で浸漬し、洗浄を行った。

(ii) 酸化剤を使用した親水性ポリマーの低分子量化工程

次に、温度30℃、濃度60000mg/Lの次亜塩素酸塩の水溶液が入れられた水槽中に、多孔質膜を滞在時間1分間の条件で浸漬した。その後、温度85℃、相対湿度100%の湿熱中、滞在時間3分の条件で加熱し、親水性ポリマーを低分子量化した。

(iii) 低分子量化された親水性ポリマーの洗浄工程

次に、この多孔質膜を(i)と同じ条件で再度洗浄した。

[0085] <加熱工程>

(乾燥方法)

図5に示すような、熱風発生器41と該熱風発生器41に接続された乾燥用配管（サニタリー配管）42とを備えた乾燥装置40を用い、以下のようにして未乾燥多孔質膜を乾燥した。

まず、長さ 11 cm に切断した多孔質膜 11 の内部に熱電対 43 の一方の先端を挿入した。これを熱風（加熱媒体）の流動方向に対して多孔質膜 11 の長手方向が平行になるように、乾燥用配管 42 に挿入した。乾燥用配管 42 は、その周面の一部に温度測定用の窓 42a が設けられており、この窓 42a の位置まで多孔質膜 11 を挿入した。なお、熱電対 43 の他方の先端はデータロガーなどの計器 44 が接続されており、多孔質膜の内部温度を測定できるようになっている。また、温度測定用の窓 42a の上方には赤外線放射温度計 45 が設置され、多孔質膜の表面温度を測定できるようになっている。

[0086] （乾燥処理後の多孔質膜の透水量の測定）

乾燥処理前と通水条件を等しくするため、透水量の測定前に多孔質膜の親水化処理を以下のようにして行った。

すなわち、乾燥装置から取り出した多孔質膜を、中空部の空気を追い出しながら親水化液（日信化学工業株式会社製、「オルフィンEXP4036」の 0.3 質量％水溶液）に浸漬し、5 分保持した。次に、多孔質膜を親水化液から引き上げ、中空部の親水化液を十分流出させ流水中（室温純水）で約 30 分洗浄を行い、多孔質層の親水化液を純水に置換した。

以上の親水化処理を行った後、乾燥処理前の多孔質膜の透水量の測定と同様にして透水量の測定を行い、これを乾燥処理後の多孔質膜の透水量とした。

[0087] （透水量低下率の算出）

下記式（1）より透水量低下率を算出した。

$$\text{透水量低下率（\%）} = \{ (\text{乾燥処理前の多孔質膜の透水量} - \text{乾燥処理後の多孔質膜の透水量}) / \text{乾燥処理前の多孔質膜の透水量} \} \times 100 \quad \dots \quad (1)$$

[0088] ASTM D648 / 0.46 MPa で定められた試験法により、膜素材の熱変形温度（ T_d ）を測定したところ、130℃であった。

[0089] 親水性ポリマー除去工程後の多孔質膜について、上述した乾燥方法で、熱

風（加熱媒体）の風速（流動速度）13 m／秒、温度（ t_{gh} ）175℃の条件で多孔質膜を乾燥し（減水工程）、時間の経過と共に多孔質膜の内部温度を測定した。また、乾燥時間10秒、35秒、55秒、70秒時点での多孔質膜の水分率を測定した。これらの結果を図7に示す。また、乾燥完了時間を表1に示す。

なお、多孔質膜の水分率の測定は以下のようにして行った。

[0090] 水分率の測定：

赤外線水分計（株式会社ケット科学研究所製、「型式：FD-720」）を用いて、多孔質膜の水分率を測定した。

なお、該水分計で出力される水分率の定義は、 $\{（水分を含んだ状態の多孔質膜の質量 - 多孔質膜の乾燥質量） / 多孔質膜の乾燥質量\} \times 100$ である。

[0091] 「比較例1-1」

熱風の風速を13 m／秒、温度（ t_{gh} ）を125℃に変更した以外は、実施例1-1と同様にして多孔質膜を乾燥し（減水工程）、時間の経過と共に多孔質膜の内部温度を測定した。結果を図8に示す。また、乾燥完了時間を表1に示す。

[0092] [表1]

	加熱媒体の条件			乾燥完了時間 [秒]
	風速 [m／秒]	温度 [℃]	多孔質膜に 対する向き	
実施例1-1	13	175	平行	70
比較例1-1	13	125	平行	125

[0093] 表1、図7から明らかなように、実施例1-1の場合、多孔質膜の水分率が約90%～15%に減少している間は、多孔質膜の内部温度は約45℃を維持していた。そして、水分率が約15%を下回ると多孔質膜の内部温度が上昇し始め（1回目の変極点）、約70℃になった時点で水分率が0%、すなわち、乾燥が完了した。多孔質膜の乾燥に要した時間（乾燥完了時間）は

約 70 秒であった。この時点での多孔質膜の外観を目視にて観察したところ、軟化や損傷などの欠陥は確認できなかった。

なお、乾燥が完了した後も多孔質膜を熱風に当てたところ、多孔質膜の内部温度がさらに上昇し（2 回目の変極点）、約 170℃になった時点で温度が一定になった。この結果より、多孔質膜の内部温度が 2 回目の変極点をむかえたときに、乾燥が完了することが分かった。

また、多孔質膜の内部温度を測定すると同時に表面温度を赤外線放射温度計にて測定したところ、内部温度よりも 5℃程度高い温度で、内部温度と同様の傾向を示した。よって、2 回目の変極点をむかえるまでは、多孔質膜の表面温度は膜素材の熱変形温度未満を維持していた。

[0094] また、別途同様の条件で乾燥処理を実施し、多孔質膜の内部温度が約 70℃になった時点での多孔質膜について、先に記載の乾燥処理後の多孔質膜の透水量の測定と同様にして透水量を測定し、透水量低下率を算出したところ、透水量低下率は 7%であった。

さらに、別途同様の条件で乾燥処理を実施し、多孔質膜の内部温度が約 170℃になった時点での多孔質膜について、先に記載の乾燥処理後の多孔質膜の透水量の測定と同様にして透水量を測定し、透水量低下率を算出したところ、透水量低下率は 35%であった。

多孔質膜の温度が 70℃では透水量低下率 30%以下を維持していたが、多孔質膜の温度が 170℃では透水量低下率 30%以上となった。

[0095] また、図 8 から明らかなように、膜素材の熱変形温度よりも低い乾燥雰囲気温度で減水工程を行った比較例 1-1 では、乾燥完了時間（すなわち、2 回目の変極点に達した時間）が約 125 秒であり、実施例 1-1 に比べると長時間を要した。

また、別途同様の条件で乾燥処理を実施し、多孔質膜の内部温度が約 120℃になった時点での多孔質膜について、先に記載の乾燥処理後の多孔質膜の透水量の測定と同様にして透水量を測定し、透水量低下率を算出したところ、透水量低下率は 23%であった。透水量低下率 30%以下を維持してい

た。

[0096] 「実施例 2－1」

実施例 1－1 と同様に多孔質膜を乾燥した（減水工程）。65 秒経過した後、熱風の風速を 4 m／秒、温度（ t_{sh} ）を 120℃に変更して、さらに多孔質膜を乾燥し（最終乾燥工程）、時間の経過と共に多孔質膜の内部温度を測定した。結果を図 9 に示す。また、乾燥完了時間を表 2 に示す。

[0097] 「実施例 2－2」

実施例 1－1 と同様に多孔質膜を乾燥した（減水工程）。35 秒経過した後、熱風の風速を 4 m／秒、温度（ t_{sh} ）を 120℃に変更して、さらに多孔質膜を乾燥し（最終乾燥工程）、時間の経過と共に多孔質膜の内部温度を測定した。結果を図 10 に示す。また、乾燥完了時間を表 2 に示す。

[0098] 「比較例 2－1」

熱風の風速を 4 m／秒、温度（ t_{sh} ）を 120℃に変更した以外は、実施例 1－1 と同様に多孔質膜を乾燥し（減水工程）、時間の経過と共に多孔質膜の内部温度を測定した。結果を図 11 に示す。また、乾燥完了時間を表 2 に示す。

[0099] [表2]

	加熱媒体の条件			乾燥完了時間 [秒]
	風速 [m／秒]	温度 [℃]	多孔質膜に 対する向き	
実施例 2－1	13→4	170→120	平行	100
実施例 2－2	13→4	170→120	平行	150
比較例 2－1	4	120	平行	280

[0100] 表 2、および図 9、10 から明らかなように、減水工程の後に最終乾燥工程を行った実施例 2－1、2－2 の場合、多孔質膜の内部温度は減水工程から最終乾燥工程へ移行したときに一旦低下したものの、概ね実施例 1－1 と同様に推移した。また、減水工程を 65 秒間行った実施例 2－1 は、同工程を 35 秒間行った実施例 2－2 に比べて約 50 秒も早く乾燥が完了した。

このように、実施例 2-1、2-2 では、多孔質膜の内部温度の推移は実施例 1-1 と同様の傾向を示したことから、多孔質膜の水分率、透水量低下率および表面温度についても実施例 1-1 と同様の傾向を示すことが容易に推測される。従って、水分率および表面温度の測定は行わなかった。

[0101] また、図 11 から明らかなように、膜素材の熱変形温度よりも低い乾燥雰囲気温度で減水工程を行った比較例 2-1 では、乾燥完了時間（すなわち、2 回目の変極点に達した時間）が約 280 秒であり、実施例 1-1、2-1、2-2 に比べると長時間を要した。

[0102] 「実施例 3-1」

図 5 に示す乾燥装置 40 に代えて、図 6 に示すような、熱風発生器 51 と該熱風発生器 51 に接続された乾燥用配管（サニタリー配管）52 とを備えた乾燥装置 50 を用い、以下のようにして加熱工程を行った。

まず、長さ 11 cm に切断した多孔質膜 11 の内部に熱電対 53 の一方の先端を挿入した。これを熱風（加熱媒体）の流動方向に対して多孔質膜 11 の長手方向が直交するように、かつ多孔質膜 11 が熱風に当たるように、乾燥用配管 52 の枝分かれ部 52a から挿入した。なお、熱電対 53 の他方の先端は、データロガーなどの計器 54 が接続されており、多孔質膜の内部温度を測定できるようになっている。

そして、熱風の風速 60 m/秒、温度 (t_{gh}) 200℃ の条件で多孔質膜を乾燥し（減水工程）、時間の経過と共に多孔質膜の内部温度を測定した。結果を図 12 に示す。また、乾燥完了時間を表 3 に示す。

[0103] 「比較例 3-1」

熱風の風速を 60 m/秒、温度 (t_{gh}) を 100℃ に変更した以外は、実施例 3-1 と同様にして多孔質膜を乾燥し（減水工程）、時間の経過と共に多孔質膜の内部温度を測定した。結果を図 12 に示す。また、乾燥完了時間を表 3 に示す。

[0104]

[表3]

	加熱媒体の条件			乾燥完了時間 [秒]
	風速 [m/秒]	温度 [℃]	多孔質膜に 対する向き	
実施例 3-1	60	200	直交	30
比較例 3-1	60	100	直交	70

[0105] 表 3、図 1 2 から明らかなように、多孔質膜に当てる熱風の向きを平行から直交に変更した実施例 3-1 の場合、多孔質膜の内部温度は実施例 1-1 と同様に推移した。

このように、実施例 3-1 では、多孔質膜の内部温度の推移は実施例 1-1 と同様の傾向を示したことから、多孔質膜の水分率、透水量低下率および表面温度についても実施例 1-1 と同様の傾向を示すことが容易に推測される。従って、水分率および表面温度の測定は行わなかった。

[0106] また、多孔質膜に熱風が当たる向きを平行から直交に変更し、かつ膜素材の熱変形温度よりも低い乾燥雰囲気温度で乾燥を行った比較例 3-1 では、多孔質膜の内部温度は実施例 1-1 と同様に推移したものの、乾燥完了時間（すなわち、2 回目の変極点に達した時間）が約 70 秒であり、実施例 3-1 に比べると長時間を要した。

産業上の利用可能性

[0107] 本発明の多孔質膜の製造方法によれば、大型の設備を必要とすることなく、短時間で効率よく多孔質膜を乾燥できる。

本発明の多孔質膜の乾燥装置によれば、大型の設備を必要とすることなく、短時間で効率よく多孔質膜を乾燥できる。

符号の説明

[0108] 10、20、30、40、50 乾燥装置

11 多孔質膜

12 減水部（減水手段）

- 1 2 a 第一の乾燥部
- 1 2 b 膜表面温度測定手段（測定部）
- 1 2 c 制御手段（第一の制御部）
- 1 3 最終乾燥部（低温乾燥手段）
- 1 3 a 第二の乾燥部
- 1 3 b 膜表面温度測定手段
- 1 3 c 制御手段（第二の制御部）

請求の範囲

[請求項1] 製膜原液を凝固液により凝固させて多孔質膜を形成する凝固工程と、前記多孔質膜を乾燥する加熱工程と、を有する多孔質膜の製造方法であって、

前記加熱工程は、多孔質膜中の水分を減少させる減水工程を少なくとも含み、

前記減水工程は、多孔質膜を加熱する加熱媒体を使用し、

前記減水工程で使用する加熱媒体の温度は、下記式（a）の関係を満たす、多孔質膜の製造方法。

$$t_{gh} > T_d \quad \cdots (a)$$

式（a）中、 t_{gh} は減水工程で使用する加熱媒体の温度であり、 T_d は膜素材の熱変形温度である。

[請求項2] 前記加熱工程は、前記減水工程の後、多孔質膜を乾燥する最終乾燥工程を含み、

前記最終乾燥工程は、多孔質膜を加熱する加熱媒体を使用し、

前記最終乾燥工程で使用する加熱媒体の温度は、下記式（b）の関係を満たす、請求項1に記載の多孔質膜の製造方法。

$$t_{sh} \leq T_d \quad \cdots (b)$$

式（b）中、 t_{sh} は最終乾燥工程で使用する加熱媒体の温度であり、 T_d は膜素材の熱変形温度である。

[請求項3] 前記減水工程で使用する加熱媒体の温度は、膜素材の融点以上である、請求項1に記載の多孔質膜の製造方法。

[請求項4] 前記減水工程内の多孔質膜の表面最大温度は、膜素材の熱変形温度（ T_d ）未満である、請求項1に記載の多孔質膜の製造方法。

[請求項5] 前記減水工程は、多孔質膜の水分率が、少なくとも、初期水分率の70%以下になるまで多孔質膜中の水分を減少させる、請求項1に記載の多孔質膜の製造方法。

[請求項6] 前記最終乾燥工程内の多孔質膜の表面最大温度は、下記式（c）の

関係を満たす、請求項 2 に記載の多孔質膜の製造方法。

$$T_{gh} < T_{sh} < T_d \quad \cdots (c)$$

式 (c) 中、 T_{gh} は減水工程内の多孔質膜の表面最大温度であり、 T_{sh} は最終乾燥工程内の多孔質膜の表面最大温度であり、 T_d は膜素材の熱変形温度である。

[請求項 7] 前記最終乾燥工程で使用する加熱媒体の温度は、 120°C 以下である、請求項 6 に記載の多孔質膜の製造方法。

[請求項 8] 前記加熱工程後の多孔質膜の水分率は 1 % 以下であり、透水量低下率は 30 % 以下である、請求項 1 に記載の多孔質膜の製造方法。

[請求項 9] 前記減水工程を経た多孔質膜の膜表面温度を測定し、その膜表面温度に応じて、前記減水工程で使用する加熱媒体の温度および／または流動速度を制御する、請求項 1 に記載の多孔質膜の製造方法。

[請求項 10] 前記最終乾燥工程を経た多孔質膜の膜表面温度を測定し、その膜表面温度に応じて、前記最終乾燥工程で使用する加熱媒体の温度および／または流動速度を制御する、請求項 2 または 9 に記載の多孔質膜の製造方法。

[請求項 11] 前記最終乾燥工程は、多孔質膜の張力を調整しながら多孔質膜を乾燥する、請求項 2 に記載の多孔質膜の製造方法。

[請求項 12] 加熱媒体を使用して多孔質膜中の水分を減少させる減水部と、該減水部の下流に設けられた、加熱媒体を使用して多孔質膜を乾燥する最終乾燥部とを備える多孔質膜の乾燥装置であって、

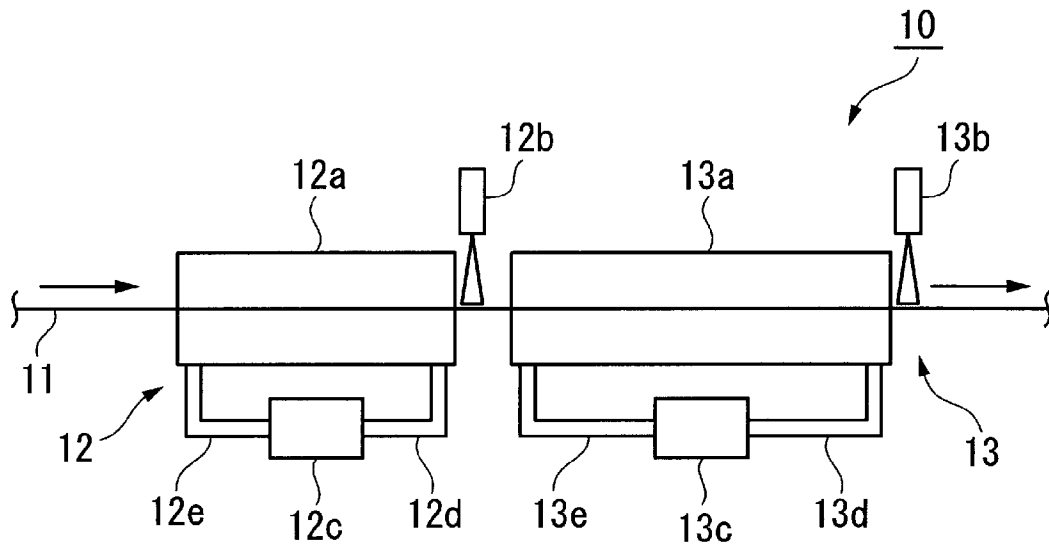
前記減水部と最終乾燥部との間に、多孔質膜の膜表面温度を測定する膜表面温度測定手段を備え、膜表面温度測定結果に応じて、前記減水部の加熱媒体の温度および／または流動速度を制御する制御手段を備えた、多孔質膜の乾燥装置。

[請求項 13] 前記最終乾燥部の下流に、多孔質膜の膜表面温度を測定する膜表面温度測定手段を備え、膜表面測定結果に応じて、前記最終乾燥部の加熱媒体の温度および／または流動速度を制御する制御手段を備えた、

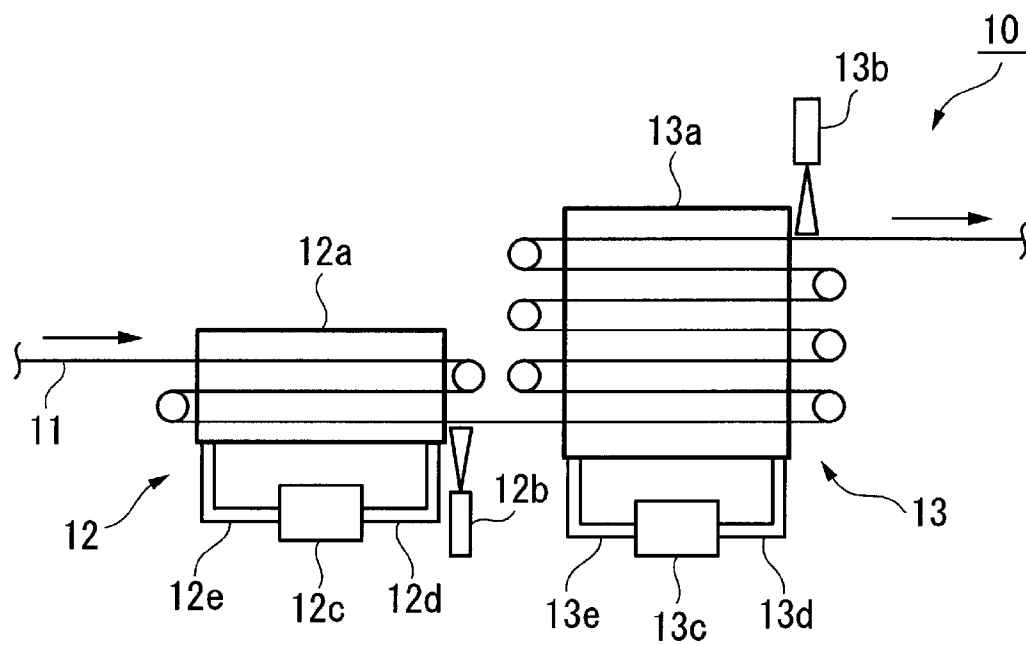
請求項 1 2 に記載の多孔質膜の乾燥装置。

- [請求項14] 多孔質膜中の水分を減少させる減水部と、該減水部の下流に設けられた、多孔質膜を乾燥する最終乾燥部とを備える乾燥装置であって、
 前記最終乾燥部は、多孔質膜の張力を調整する制御機構を備える、
 多孔質膜の乾燥装置。

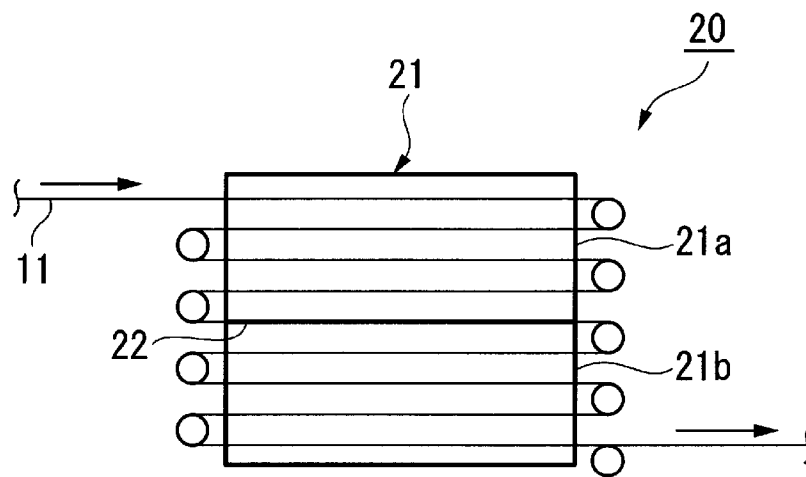
[図1]



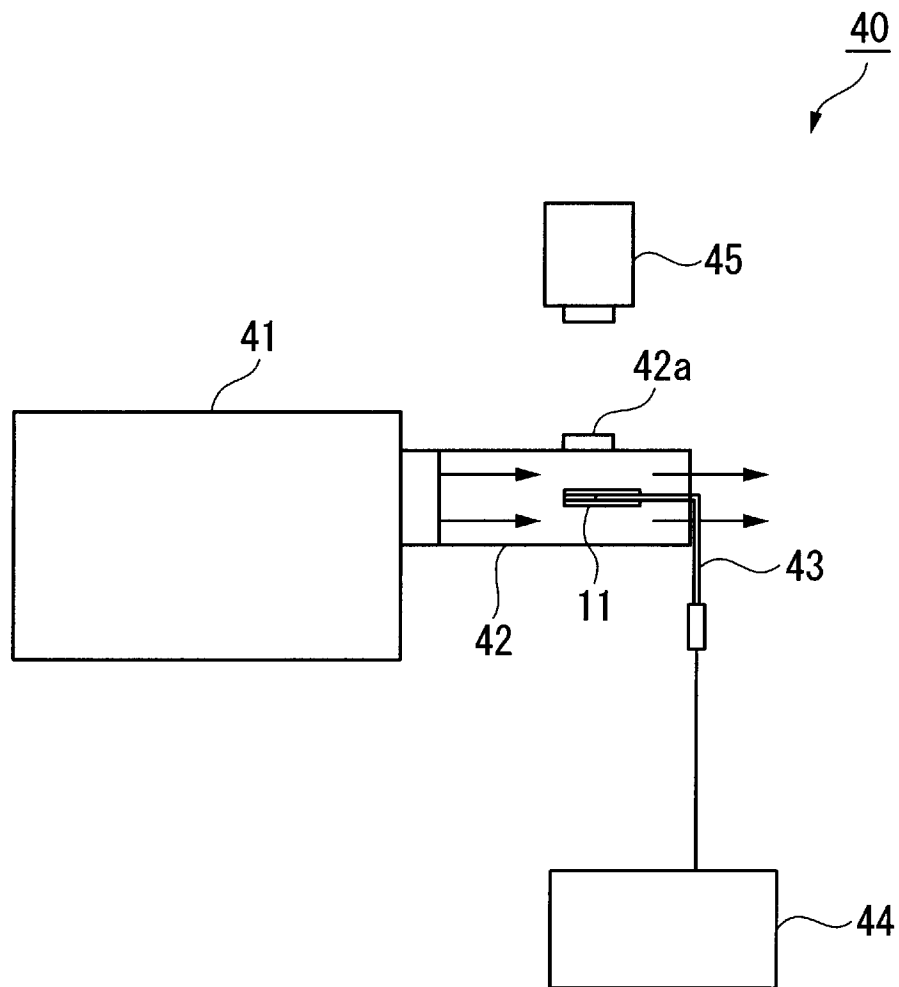
[図2]



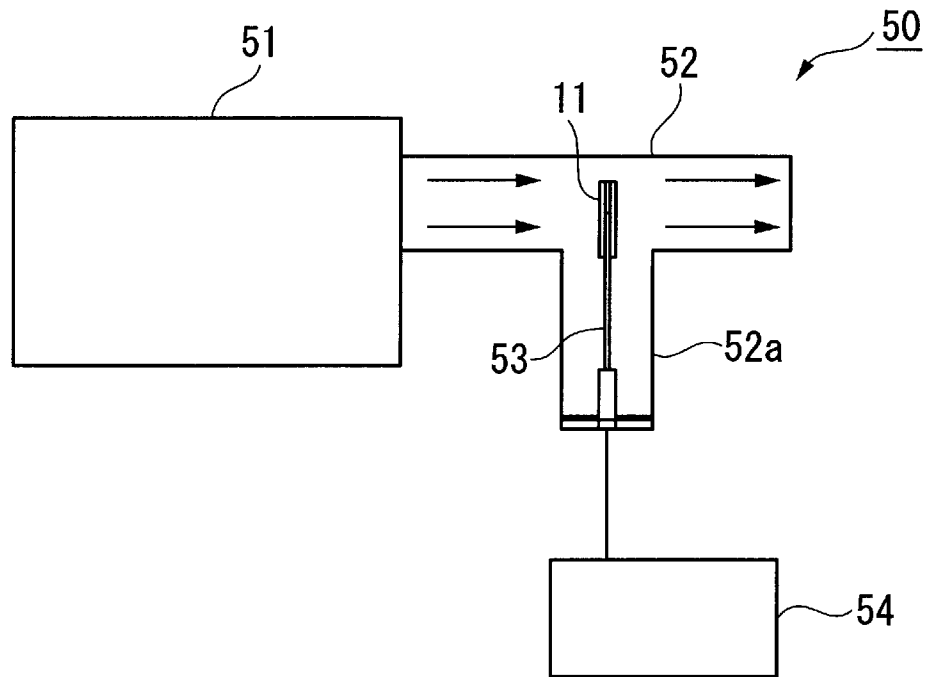
[図3]



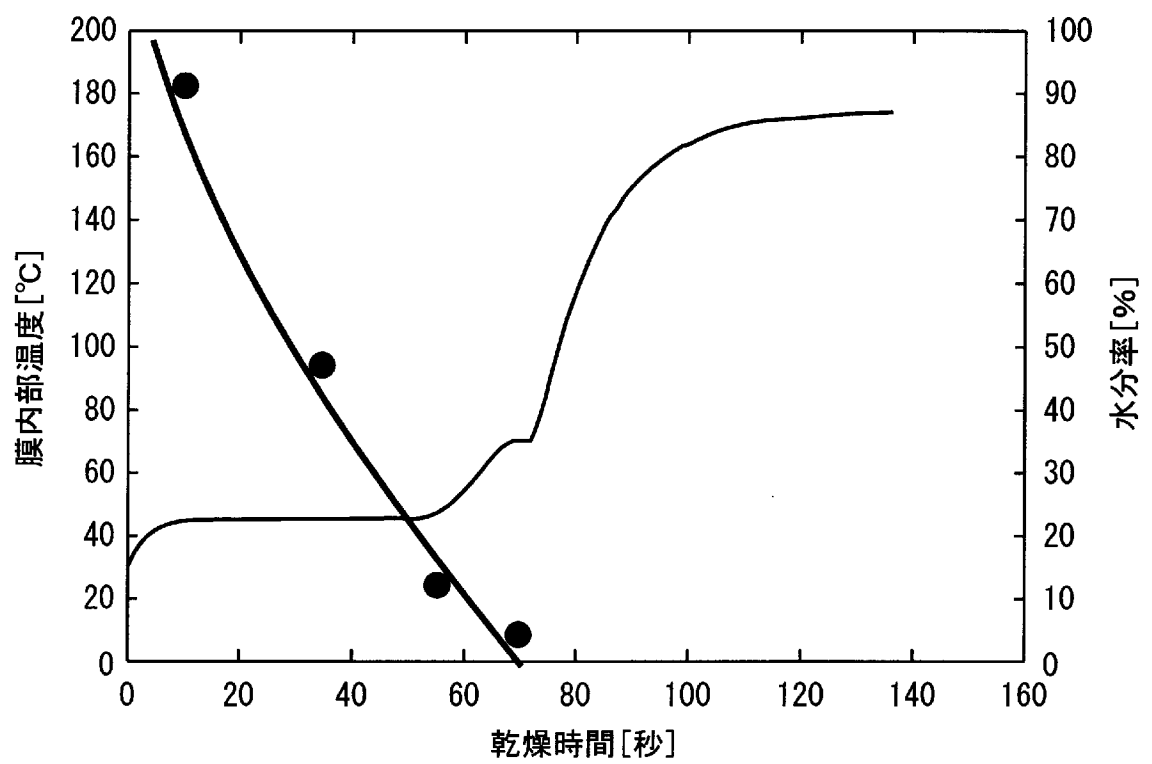
[図5]



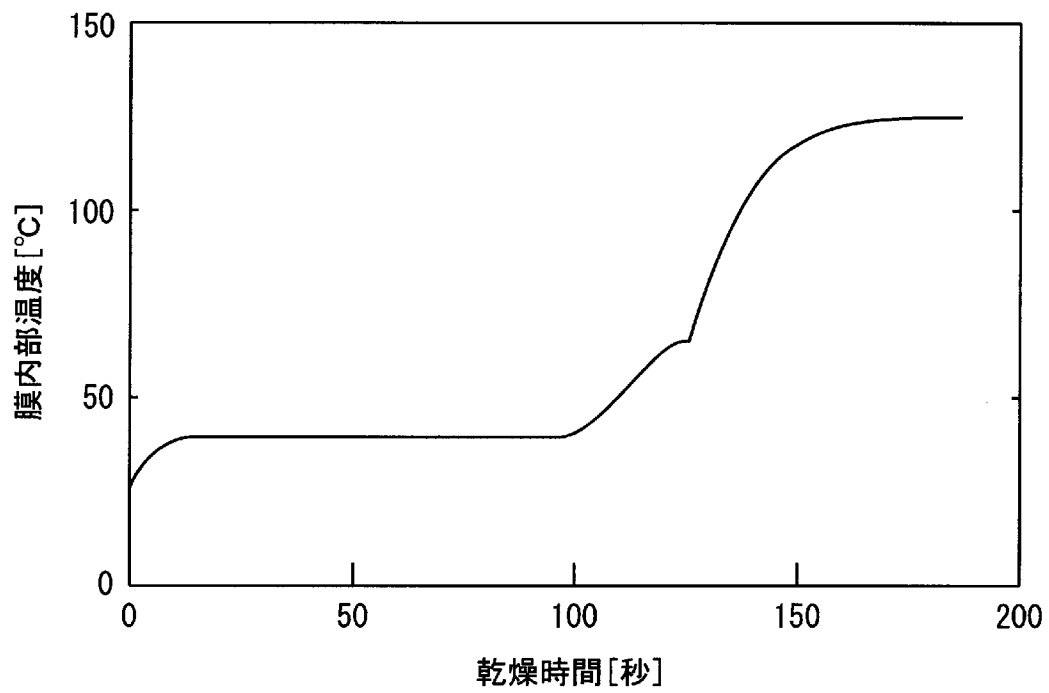
[図6]



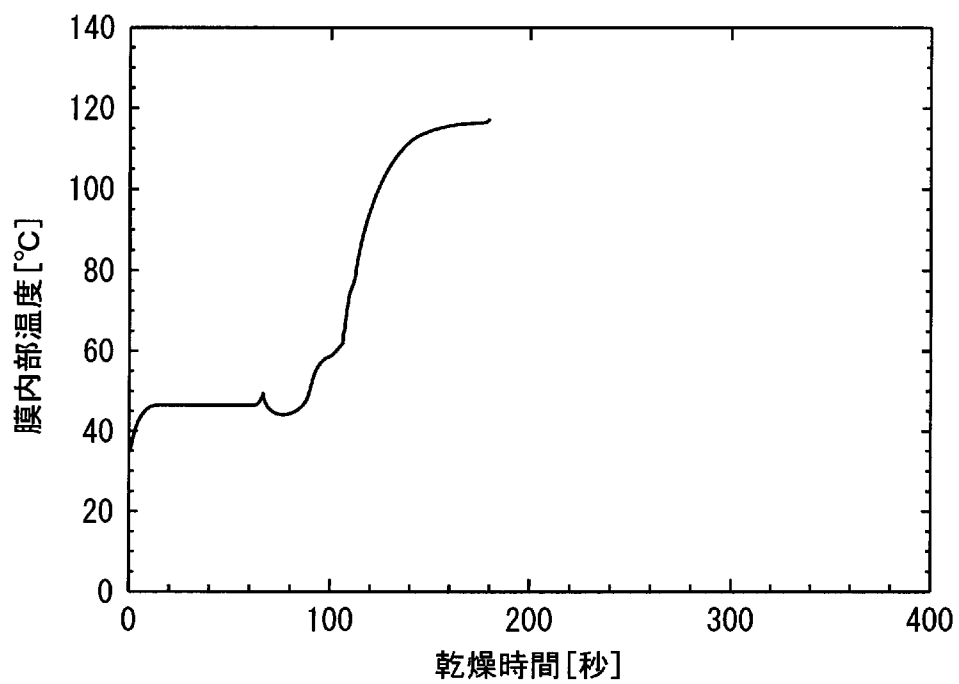
[図7]



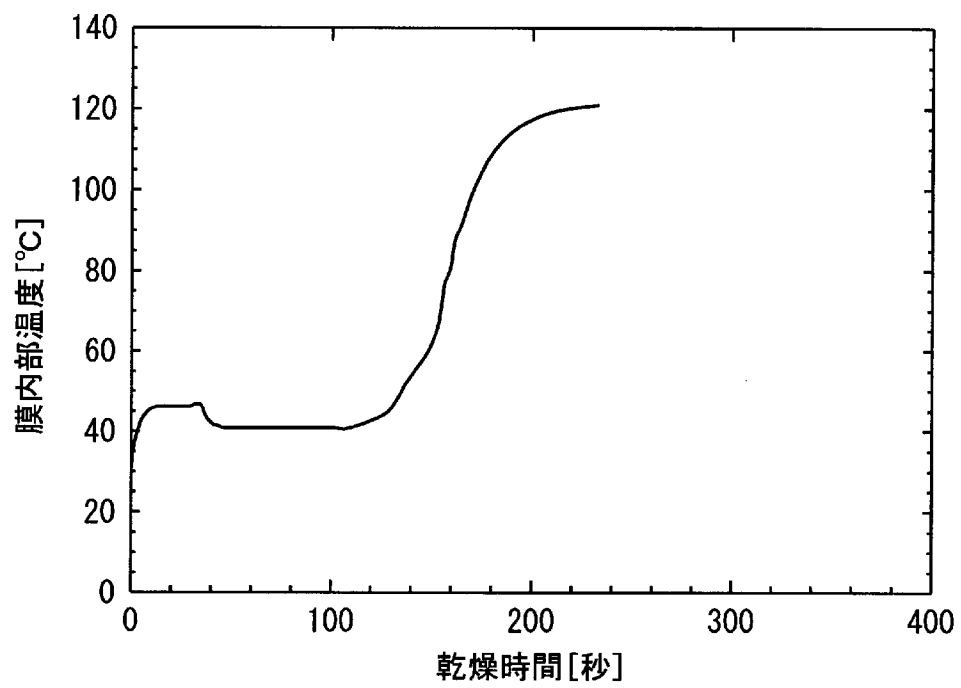
[図8]



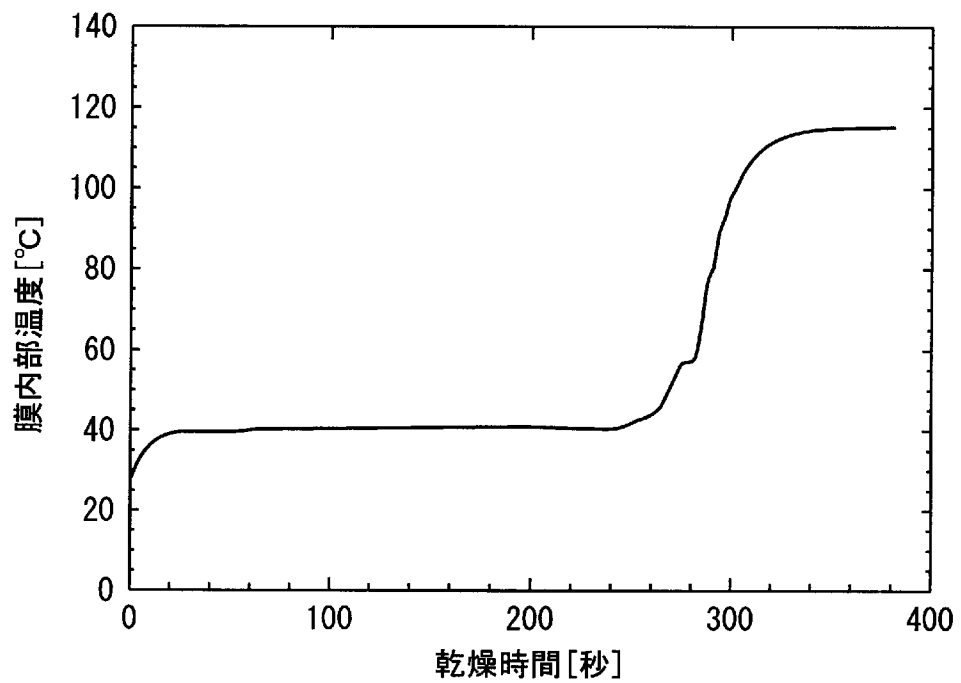
[図9]



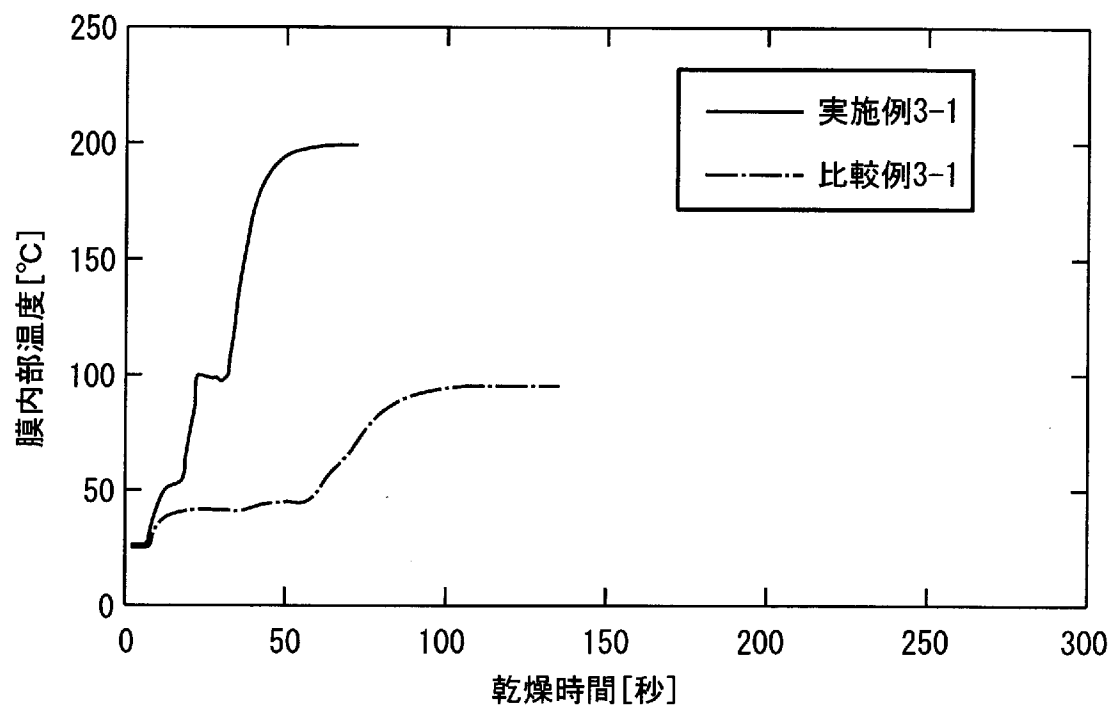
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056774

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/28(2006.01)i, B01D69/08(2006.01)i, D01D5/24(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J9/00-9/42, B01D53/22, B01D61/00-71/82, C02F1/44, D01D1/00-13/02, D01F1/00-6/96, D01F9/00-9/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2010-149044 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 08 July 2010 (08.07.2010), claims 1, 3, 4; paragraphs [0033], [0038], [0039]; fig. 5 (Family: none)	12, 13 14 1-11
Y	JP 2-54132 B2 (Terumo Corp.), 20 November 1990 (20.11.1990), IV Concrete Effects of the Invention & JP 60-78604 A	14
A	JP 2005-87945 A (Toray Industries, Inc.), 07 April 2005 (07.04.2005), claims (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 May, 2013 (02.05.13)Date of mailing of the international search report
14 May, 2013 (14.05.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056774

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-270739 A (Toyobo Co., Ltd.), 06 October 2005 (06.10.2005), claims (Family: none)	1-11
A	JP 2006-231276 A (Toray Industries, Inc.), 07 September 2006 (07.09.2006), claims (Family: none)	1-11
P,A	JP 2012-254391 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 27 December 2012 (27.12.2012), claims & CN 202666707 U	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056774

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056774

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

(Invention 1) the inventions of claims 1-11

A method of manufacturing a porous film in which a temperature of a heating medium, which is used in a depletion step of decreasing water content in a porous film, is specified.

(Invention 2) the inventions of claims 12 and 13

A drying device for a porous film, which includes: a depletion part for decreasing water content in a porous film using a heating medium; and a final drying part, provided on a downstream side of the depletion part, for drying the porous film using a heating medium; wherein there is provided a film surface temperature measuring means for measuring a film surface temperature of the porous film between the depletion part and the final drying part; and there is provided a control means for controlling a temperature and/or flow rate of the heating medium of the depletion part in accordance with a film surface temperature measurement result.

(Invention 3) the invention of claim 14

A drying device for a porous film, which includes a depletion part for decreasing water content in a porous film; and a final drying part, provided on a downstream side of the depletion part, for drying the porous film; wherein the final drying part has a control mechanism for adjusting a tensile strength of the porous film.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J9/28(2006.01)i, B01D69/08(2006.01)i, D01D5/24(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J9/00-9/42, B01D53/22, B01D61/00-71/82, C02F1/44, D01D1/00-13/02, D01F1/00-6/96, D01F9/00-9/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-149044 A（三菱レイヨン株式会社）2010.07.08, 請求項1, 請求項3, 請求項4, 【0033】, 【0038】, 【0039】, 図5 (ファミリーなし)	1 2, 1 3
Y		1 4
A		1 - 1 1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

斎藤 克也

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4 S

9 3 4 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2-54132 B2 (テルモ株式会社) 1990. 11. 20, I V 発明の具体的効果 & JP 60-78604 A	1 4
A	JP 2005-87945 A (東レ株式会社) 2005. 04. 07, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 — 1 1
A	JP 2005-270739 A (東洋紡績株式会社) 2005. 10. 06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 — 1 1
A	JP 2006-231276 A (東レ株式会社) 2006. 09. 07, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 — 1 1
P, A	JP 2012-254391 A (三菱レイヨン株式会社) 2012. 12. 27, 特許請求の範囲 & CN 202666707 U	1 — 1 1

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

（発明１）請求項１－１１に係る発明

多孔質膜中の水分を減少させる減水工程で使用する加熱媒体の温度が特定された多孔質膜の製造方法

（発明２）請求項１２，１３に係る発明

加熱媒体を使用して多孔質膜中の水分を減少させる減水部と、減水部の下流に設けられた、加熱媒体を使用して多孔質膜を乾燥する最終乾燥部とを備え、減水部と最終乾燥部との間に、多孔質膜の膜表面温度を測定する膜表面温度測定手段を備え、膜表面温度測定結果に応じて、減水部の加熱媒体の温度及び／又は流動速度を制御する制御手段を備える多孔質膜の乾燥装置

（発明３）請求項１４に係る発明

多孔質膜中の水分を減少させる減水部と、該減水部の下流に設けられた、多孔質膜を乾燥する最終乾燥部とを備え、前記最終乾燥部は、多孔質膜の張力を調整する制御機構を備える多孔質膜の乾燥装置