



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102164656 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 08

(21) 申请号 200980137271. 9

B01D 71/44(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 09. 24

B01D 71/68(2006. 01)

(30) 优先权数据

D01D 4/02(2006. 01)

2008-248816 2008. 09. 26 JP

D01D 5/24(2006. 01)

2008-248578 2008. 09. 26 JP

D01F 6/00(2006. 01)

D01F 6/76(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

D01F 6/94(2006. 01)

2011. 03. 23

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 1087841 A, 1994. 06. 15,

PCT/JP2009/066546 2009. 09. 24

EP 1064073 B1, 2006. 06. 21, 全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 101227965 A, 2008. 07. 23, 全文.

W02010/035754 JA 2010. 04. 01

审查员 徐雪锋

(73) 专利权人 旭化成化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 志岐智

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰 庞东成

(51) Int. Cl.

B01D 69/08(2006. 01)

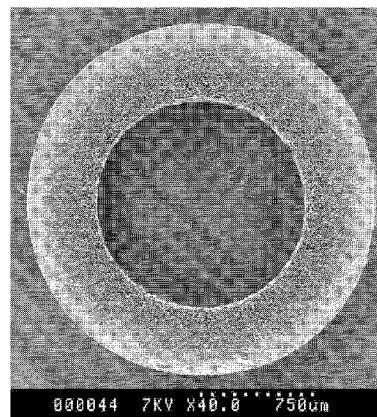
权利要求书2页 说明书16页 附图6页

(54) 发明名称

多孔膜、多孔膜的制造方法、澄清化的液体的制造方法和多孔膜组件

(57) 摘要

本发明涉及一种多孔膜,其为膜壁由疏水性高分子和亲水性高分子构成的多孔膜,在将上述膜壁沿膜厚方向三等分而分割成包含上述膜壁的一个壁面A的区域a、包含另一个壁面C的区域c、和上述区域a与上述区域c之间的区域b时,上述区域a中的上述亲水性高分子的含有比例 C_a 大于上述区域c中的上述亲水性高分子的含有比例 C_c ,上述壁面C的平均孔径大于所述壁面A的平均孔径。



1. 一种多孔膜,其为膜壁由疏水性高分子和亲水性高分子构成的多孔膜,其中,在将所述膜壁沿膜厚方向三等分而分割成包含所述膜壁的一个壁面 A 的区域 a、包含另一个壁面 C 的区域 c、和所述区域 a 与所述区域 c 之间的区域 b 时,

所述区域 a 中的所述亲水性高分子的含有比例 C_a 大于所述区域 c 中的所述亲水性高分子的含有比例 C_c ,

所述壁面 C 的平均孔径大于所述壁面 A 的平均孔径,

该多孔膜满足下述式 (I),

$$C_a > C_b > C_c \quad (\text{I})$$

式 (I) 中, C_a 表示所述区域 a 中的所述亲水性高分子的含有比例, C_b 表示所述区域 b 中的所述亲水性高分子的含有比例, C_c 表示所述区域 c 中的所述亲水性高分子的含有比例,

所述多孔膜为多孔中空纤维膜,所述壁面 A 为外侧面,所述壁面 C 为内侧面。

2. 如权利要求 1 所述的多孔膜,其中,该多孔膜满足下述式 (II),

$$P_a < P_b < P_c \quad (\text{II})$$

式 (II) 中, P_a 表示所述区域 a 的截面的平均孔径, P_b 表示所述区域 b 的截面的平均孔径, P_c 表示所述区域 c 的截面的平均孔径。

3. 如权利要求 1 所述的多孔膜,其中,在所述膜壁的截面中具有最小孔径的最小孔径层存在于所述区域 a。

4. 如权利要求 1 所述的多孔膜,其中,该多孔膜具有从所述壁面 C 至所述最小孔径层孔径连续减小的结构。

5. 如权利要求 1 所述的多孔膜,其中,所述壁面 C 的平均孔径为 $1 \mu\text{m}$ 以上且 $50 \mu\text{m}$ 以下,所述区域 a 具有 $0.1 \mu\text{m}$ 以上且小于 $1 \mu\text{m}$ 的阻止孔径,所述膜壁的膜厚为 $300 \mu\text{m}$ 以上且 $1000 \mu\text{m}$ 以下。

6. 如权利要求 1 所述的多孔膜,其中,以所述多孔膜的总质量为基准,所述亲水性高分子的含量为 0.2 质量%以上且 3 质量%以下。

7. 如权利要求 1 所述的多孔膜,其中,该多孔膜满足下述式 (III),

$$C_a/C_c \geq 2 \quad (\text{III})$$

式 (III) 中, C_a 表示所述区域 a 中的所述亲水性高分子的含有比例, C_c 表示所述区域 c 中的所述亲水性高分子的含有比例。

8. 如权利要求 1 所述的多孔膜,其中,以所述区域 a 的总质量为基准,所述区域 a 中的所述亲水性高分子的含量为 0.3 质量%以上且 3.5 质量%以下。

9. 如权利要求 1 所述的多孔膜,其中,所述疏水性高分子为聚砜。

10. 如权利要求 1 所述的多孔膜,其中,内径为 $1000 \mu\text{m}$ 以上且 $2000 \mu\text{m}$ 以下。

11. 一种制造方法,其为制造权利要求 1~10 任一项所述的多孔膜的制造方法,该制造方法包括以下的凝固工序:

分别同时使内部凝固液从双层管状喷嘴的内侧流路流出、使制造原液从所述双层管状喷嘴的外侧流路流出后,在外部凝固液中进行凝固,其中所述制造原液含有疏水性高分子、亲水性高分子、针对这两种高分子双方的良溶剂以及针对该疏水性高分子的非溶剂。

12. 如权利要求 11 所述的制造方法,其中,所述外部凝固液是以水为主要成分的凝固液,并且,所述外部凝固液对所述制造原液的凝固力高于所述内部凝固液对所述制造原液

的凝固力。

13. 如权利要求 11 所述的制造方法,其中,所述制造原液为在从所述双层管状喷嘴流出的温度下溶液粘度在 $30\text{Pa}\cdot\text{sec}$ 以上且 $200\text{Pa}\cdot\text{sec}$ 以下的制造原液。

14. 如权利要求 11 所述的制造方法,其中,所述亲水性高分子为重均分子量在 20000 以上且 1000000 以下的聚乙烯吡咯烷酮。

15. 如权利要求 11 所述的制造方法,其中,所述非溶剂为甘油。

16. 如权利要求 11 所述的制造方法,其中,所述内部凝固液为含有 80 质量%以上且小于 100 质量%的针对所述疏水性高分子的良溶剂的水溶液。

17. 如权利要求 11 所述的制造方法,其中,与所述凝固工序同时或在所述凝固工序之后,使用含氧化剂的水溶液除去所述亲水性高分子的一部分。

18. 一种清澄化的液体的制造方法,该方法包括利用权利要求 1 ~ 10 任一项所述的多孔膜过滤含有悬浮物质的液体的过滤工序。

19. 如权利要求 18 所述的制造方法,其中,所述含有悬浮物质的液体为发酵液。

20. 如权利要求 19 所述的制造方法,其中,所述发酵液为啤酒发酵液。

21. 如权利要求 18 所述的制造方法,其中,所述过滤为内压过滤。

22. 如权利要求 21 所述的制造方法,其中,所述内压过滤利用错流过滤进行,该错流过滤为:在沿所述多孔膜的所述膜壁将所述含有悬浮物质的液体进行送液的同时,利用所述膜壁过滤所述含有悬浮物质的液体而使清澄化的液体从孔中流出,并将经过滤而浓缩的所述含有悬浮物质的液体抽出,

所述含有悬浮物质的液体的送液速度以线速度计为 $0.2\text{m}/\text{sec}$ 以上且 $2.5\text{m}/\text{sec}$ 以下。

23. 如权利要求 18 所述的制造方法,其中,所述方法包括使用在所述过滤工序中得到的滤液对所述多孔膜进行逆流清洗的工序。

24. 一种多孔膜组件,其具备权利要求 1 ~ 10 任一项所述的多孔膜。

多孔膜、多孔膜的制造方法、清澄化的液体的制造方法和多孔膜组件

技术领域

[0001] 本发明涉及多孔膜、多孔膜的制造方法、清澄化的液体的制造方法和多孔膜组件。

背景技术

[0002] 以往,作为从水溶液中除去酵母或菌体等微生物颗粒的方法,利用了凝胶过滤法、离心分离法、吸附分离法、沉淀法、膜过滤法等。然而,对于凝胶过滤法而言,由于目标物质被凝胶过滤中使用的溶剂稀释、不适于大量处理等原因,该方法难以在工业上应用。离心分离法仅能够在微生物颗粒为数微米以上的大小、且水溶液的粘度较小的情况下适用。吸附分离法能够用于除去特定的少量微生物颗粒,但对于各种各样的微生物大量分散的水溶液,该方法无法适用。另外,沉淀法能够用于处理比较大量的水溶液,但仅单独利用该方法则无法完全除去微生物颗粒。

[0003] 另一方面,利用微滤膜、超滤膜的膜过滤法能够进行所有微生物的除去,而且能够进行大量连续处理,因此适合于工业利用。

[0004] 作为这种膜过滤法中使用的膜,例如,可列举出专利文献 1 或专利文献 2 中记载的内侧面具有较大孔径、外侧面具有较小孔径的聚砜中空纤维膜。

[0005] 专利文献 1:国际公开 97/22405 号说明书

[0006] 专利文献 2:日本专利第 3585175 号公报

发明内容

[0007] 然而,以往的多孔膜中,由于在膜面上形成由所除去的微生物类或其破碎物等构成的层从而膜面堵塞、除去物的微粒吸附于膜内部从而堵塞膜孔等,因而存在容易产生过滤压的上升、过滤速度的经时减少之类的问题。

[0008] 作为对这种蓄积在膜面和膜内部的物质进行清洗的方法,有逆流清洗,对于以往的多孔膜,为了清洗强烈吸附在膜面和膜内部的除去物,需要冲洗大量的反冲洗液。

[0009] 本发明的目的在于提供一种膜面和膜内部难以蓄积除去物、难以产生膜孔的堵塞、能够长时间维持高过滤速度、并且能够容易清洗的多孔膜及其制造方法。另外本发明的目的在于提供一种使用上述多孔膜的清澄化的液体的制造方法。

[0010] 即,本发明提供一种多孔膜,其为膜壁由疏水性高分子和亲水性高分子构成的多孔膜,其中,在将上述膜壁沿膜厚方向三等分而分割成包含上述膜壁的一个壁面 A 的区域 a、包含另一个壁面 C 的区域 c、和上述区域 a 与上述区域 c 之间的区域 b 时,上述区域 a 中的上述亲水性高分子的含有比例 C_a 大于上述区域 c 中的上述亲水性高分子的含有比例 C_c , 上述壁面 C 的平均孔径大于上述壁面 A 的平均孔径。

[0011] 这种多孔膜与以往的多孔膜相比,具有能够耐受温度变化或压力变化的高强度,能够兼具优异的过滤速度和分级性,膜面和膜内部难以蓄积除去物,难以产生膜孔的堵塞,能够长时间维持高过滤速度,并且能够容易清洗。例如,送液至上述多孔膜的壁面 C 侧的被

处理液在通过多孔膜内部时,除去物被除去,从而澄清化,向壁面 A 侧流出。

[0012] 本发明的多孔膜优选满足下述式 (I)。

$$[0013] \quad C_a > C_b > C_c \quad (I)$$

[0014] [式 (I) 中, C_a 表示上述区域 a 中的上述亲水性高分子的含有比例, C_b 表示上述区域 b 中的上述亲水性高分子的含有比例, C_c 表示上述区域 c 中的上述亲水性高分子的含有比例。]

[0015] 这种多孔膜在被处理液最初通过的区域 c 中亲水性高分子的含有比例较小,因而容易吸附除去物,过滤性能优异。另一方面,在被处理液最后通过的区域 a 中,亲水性高分子的含量较大,因而能够防止除去物的沉积和与之相伴的膜孔的堵塞。并且,在两者的中间的区域 b 中,均衡地具备两者的特征。因此,具有上述构成的多孔膜的过滤性能更加优异,同时更难产生膜孔的堵塞,能够更长时间地维持高过滤速度。

[0016] 另外,本发明的多孔膜优选满足下述式 (II)。

$$[0017] \quad P_a < P_b < P_c \quad (II)$$

[0018] [式 (II) 中, P_a 表示上述区域 a 的截面的平均孔径, P_b 表示上述区域 b 的截面的平均孔径, P_c 表示上述区域 c 的截面的平均孔径。]

[0019] 这种多孔膜能够将壁面 C 无法阻止的除去物在区域 c 阻止,能够将在区域 c 也无法阻止的除去物在区域 b 除去,进而能够将在区域 b 也无法阻止的除去物在区域 a 阻止。即,这种多孔膜通过多阶段地阻止除去物,分级性能更加优异。

[0020] 另外,本发明的多孔膜优选在上述膜壁的截面中具有最小孔径的最小孔径层存在于上述区域 a。通过在亲水性高分子的含有比例多的区域 a 存在最小孔径层,从而能够更确实地防止颗粒的吸附所致的膜孔的堵塞。另外,上述截面表示在与多孔膜的膜壁垂直的方向进行切断时的截面。

[0021] 另外,本发明的多孔膜优选具有从上述壁面 C 至上述最小孔径层孔径连续减小的结构。通过具有这种结构,能够更良好地获得在膜内部保持除去物的深度过滤的效果,同时能够更长时间地维持高过滤速度。

[0022] 另外,本发明的多孔膜优选上述壁面 C 的平均孔径为 $1 \mu\text{m}$ 以上且 $50 \mu\text{m}$ 以下,上述区域 a 具有 $0.1 \mu\text{m}$ 以上且小于 $1 \mu\text{m}$ 的阻止孔径,上述膜壁的膜厚为 $300 \mu\text{m}$ 以上且 $1000 \mu\text{m}$ 以下。这种多孔膜适合于啤酒发酵液的澄清化,能够有效地除去啤酒发酵液中所含的微生物类或其破碎物等。

[0023] 另外,本发明的多孔膜优选的是,以上述多孔膜的总质量为基准,上述亲水性高分子的含量为 0.2 质量% 以上且 3 质量% 以下。这种多孔膜的清洗性更加优异,在重复进行过滤和清洗的情况下也能够维持高过滤性能。

[0024] 另外,本发明的多孔膜优选满足下述式 (III)。这种多孔膜能够确实地兼具在区域 c 中的优异的过滤性能、和在区域 a 中的除去物的沉积所致的膜孔堵塞防止的效果。

$$[0025] \quad C_a/C_c \geq 2 \quad (III)$$

[0026] [式 (III) 中, C_a 表示上述区域 a 中的上述亲水性高分子的含有比例, C_c 表示上述区域 c 中的上述亲水性高分子的含有比例。]

[0027] 另外,本发明的多孔膜优选的是,以上述区域 a 的总质量为基准,上述区域 a 中的上述亲水性高分子的含量为 0.3 质量% 以上且 3.5 质量% 以下。这种多孔膜的清洗性更优

异。

[0028] 另外,本发明的多孔膜优选的是上述疏水性高分子为聚砜。这种多孔膜对于温度变化或压力变化的强度更优异,能够长时间维持高过滤性能。

[0029] 作为本发明的多孔膜,可列举出上述壁面 A 为外侧面、上述壁面 C 为内侧面的多孔中空纤维膜。中空纤维膜是指具有中空环状形态的膜,通过为这种形状,与平面状的膜相比,能够增大组件每单位体积的膜面积。这种多孔中空纤维膜优选内径为 1000 μm 以上且 2000 μm 以下。

[0030] 另外,本发明提供制造上述多孔膜的制造方法,该制造方法包括以下的凝固工序:分别同时使内部凝固液从双层管状喷嘴的内侧流路流出、使制造原液从上述双层管状喷嘴的外侧流路流出后,在外部凝固液中使其凝固,其中所述制造原液含有疏水性高分子、亲水性高分子、针对这两种高分子双方的良溶剂以及针对该疏水性高分子的非溶剂。根据这种制造方法,能够容易地制造上述本发明的多孔膜。

[0031] 本发明的制造方法优选的是,上述外部凝固液为与上述内部凝固液相比对上述制造原液的凝固力更高的、以水为主要成分的凝固液。根据这种制造方法,能够更确实地制造本发明的多孔膜。

[0032] 另外,本发明的制造方法优选的是,上述制造原液为在从上述双层管状喷嘴流出的温度下溶液粘度在 30Pa \cdot sec 以上且 200Pa \cdot sec 以下的制造原液。这种制造原液能够以一定流量从双层管状喷嘴中稳定地挤出,因此能够制造具有更均匀的膜性能的多孔膜。

[0033] 另外,本发明的制造方法优选的是,上述亲水性高分子为重均分子量在 20000 以上且 1000000 以下的聚乙烯吡咯烷酮。通过使用这种亲水性高分子,能够容易地制备上述具有上述的优选的溶液粘度的制造原液。

[0034] 另外,本发明的制造方法优选的是,上述非溶剂为甘油。这种非溶剂具有制造原液的制备容易、保存中难以产生组成变化、并且操作容易等优点。

[0035] 另外,本发明的制造方法优选的是,上述内部凝固液为含有 80 质量%以上且小于 100 质量%的针对上述疏水性高分子的良溶剂的水溶液。根据这种制造方法,能够更确实地制造本发明的多孔膜。

[0036] 另外,本发明的制造方法优选的是,与上述凝固工序同时或在上述凝固工序之后,使用含氧化剂的水溶液除去上述亲水性高分子的一部分。根据这种制造方法,能够容易地调整多孔膜中的亲水性高分子的含量,能够容易地制造过滤性能和清洗性优异的多孔膜。

[0037] 另外,本发明中,优选以下制造方法:该制造方法为上述多孔中空纤维膜的制造方法,在该方法中,在流出上述内部凝固液和上述制造原液的上述双层管状喷嘴的面与上述外部凝固液的液面之间,设置用筒状物包围的空走部分,在使由上述内部凝固液和上述制造原液构成的流出物通过该空走部分后,到达上述外部凝固液的液面,实施上述凝固工序,其中,在将上述外部凝固液的液面侧的上述筒状物的底面积设为 S_t 、通过上述空走部分的上述流出物的外表面积设为 S_o 、被上述筒状物包围的上述空走部分的中心的绝对湿度设为 H_a 时,满足下述式 (IV)。

$$[0038] \quad 60000 < (S_t/S_o) \times H_a < 640000 \quad (\text{IV})$$

[0039] 根据这种制造方法,由于能够容易地调整多孔膜的孔径,因而能够更确实地制造本发明的多孔膜。

[0040] 另外,本发明提供一种清澄化的液体的制造方法,该方法包括利用上述多孔膜过滤含有悬浮物质的液体的过滤工序。根据这种制造方法,由于利用上述多孔膜进行过滤,因而能够连续获得悬浮物质被充分除去的液体。

[0041] 本发明的制造方法中,作为上述含有悬浮物质的液体,例如可列举出发酵液。另外,作为发酵液,例如可列举出啤酒发酵液。

[0042] 另外,本发明的制造方法优选的是,上述过滤为内压过滤。本发明的制造方法进而优选的是,上述内压过滤利用错流过滤进行,该错流过滤为:在沿上述多孔膜的上述膜壁将上述含有悬浮物质的液体进行送液的同时,利用上述膜壁过滤上述含有悬浮物质的液体而使清澄化的液体从孔中流出,并抽出经过滤而浓缩的上述含有悬浮物质的液体;上述含有悬浮物质的液体的送液速度以线速度计为 0.2m/sec 以上且 2.5m/sec 以下。根据这种制造方法,能够降低由于悬浮物质破碎从而破碎物混入滤液的可能性,同时过滤速度和过滤性能变得更良好。

[0043] 另外,本发明的制造方法优选包括使用在上述过滤工序中得到的滤液对上述多孔膜进行逆流清洗的工序。通过利用逆流清洗除去多孔膜的膜面或膜内部的堆积物,能够长时间维持多孔膜的过滤性能。

[0044] 此外,本发明提供一种由上述多孔膜过滤得到的过滤液。与以往由在啤酒等的过滤中使用的硅藻土过滤等而获得的过滤液相比,本发明的过滤液为悬浮物质的浓度低、浑浊少的过滤液。

[0045] 另外,本发明提供一种具备上述多孔膜的多孔膜组件。通过将本发明的多孔膜组件化,实际应用中的过滤成为可能。

[0046] 根据本发明,能够提供一种在膜面和膜内部难以蓄积除去物、难以产生膜孔的堵塞、能够长时间维持高过滤速度、并且能够容易清洗的多孔膜及其制造方法。另外根据本发明,能够提供一种使用上述多孔膜的清澄化的液体的制造方法。

附图说明

[0047] 图 1 为示出用于制造本实施方式所述的多孔膜的优选的双层管状喷嘴的截面图。

[0048] 图 2 为示出实施例 1 的多孔膜的截面的显微镜照片的图。

[0049] 图 3 为示出实施例 1 的多孔膜的膜壁的截面的显微镜照片的图。

[0050] 图 4 为示出实施例 1 的多孔膜的区域 a 的截面的显微镜照片的图。

[0051] 图 5 为示出实施例 1 的多孔膜的外侧面(壁面 A)的显微镜照片的图。

[0052] 图 6 为示出实施例 1 的多孔膜的内侧面(壁面 C)的显微镜照片的图。

具体实施方式

[0053] 以下,对于本发明的优选的一个实施方式进行详细说明。

[0054] 本实施方式所述的多孔膜为膜壁由疏水性高分子和亲水性高分子构成的多孔膜,其中,在将上述膜壁沿膜厚方向三等分而分割成包含上述膜壁的一个壁面 A 的区域 a、包含另一个壁面 C 的区域 c、和上述区域 a 与上述区域 c 之间的区域 b 时,上述区域 a 中的上述亲水性高分子的含有比例 C_a 大于上述区域 c 中的上述亲水性高分子的含有比例 C_c , 上述壁面 C 的平均孔径大于上述壁面 A 的平均孔径。这里,将膜壁沿膜厚方向三等分是指,在将膜

厚整体设为 100 时,以各个层的厚度在 33 ± 5 的范围的方式分成 3 份。

[0055] 这种多孔膜与以往的多孔膜相比,具有能够耐受温度变化或压力变化的高强度,能够兼具优异的过滤速度和分级性,在膜面和膜内部难以蓄积除去物,难以产生膜孔的堵塞,能够长时间维持高过滤速度,并且能够容易清洗。

[0056] 为了将膜壁沿膜厚方向三等分而分割成三个区域,只要将膜壁的一部分切出而得到薄膜状的膜壁,并将该薄膜状的膜壁沿膜厚方向切成三等份即可。这里,将包含膜壁的一个壁面 A 的厚度 $1/3$ 的区域称为“区域 a”,将包含另一个壁面 C 的厚度 $1/3$ 的区域称为“区域 c”,将夹在区域 a 和区域 c 之间的中心部分称为“区域 b”。

[0057] 疏水性高分子表示 20°C 下的临界表面张力 (γ_c) 小于 50mN/m 的高分子,亲水性高分子表示 20°C 下的临界表面张力 (γ_c) 为 50mN/m 以上的高分子。另外,平均孔径可以通过以下方式计算:使用电子显微镜,以在一个视野中能够观测到 10 个以上孔的倍率观测壁面 A 或壁面 C,对所得到的显微镜照片中的细孔进行圆形近似处理,由其面积平均值求出直径,从而能够计算平均孔径。

[0058] 膜壁由疏水性高分子和亲水性高分子构成是指,膜壁含有疏水性高分子和亲水性高分子两者,而不管其相结构如何(例如,虽然不限是相容体系还是相分离体系,但优选不是完全相容体系。)

[0059] 对于多孔膜,包含壁面 A 的区域 a 的亲水性高分子的含有比例大于包含壁面 C 的区域 c 的亲水性高分子的含有比例,壁面 C 的平均孔径大于壁面 A 的平均孔径。通过具有上述结构,多孔膜与以往的多孔膜相比,具有能够耐受温度变化或压力变化的高强度,过滤速度和分级性更优异,在膜面和膜内部难以蓄积除去物,难以产生膜孔的堵塞,能够长时间维持高过滤速度,并且能够利用公知的膜清洗方法容易地清洗。作为清洗方法,例如,可列举出从与过滤方向相反的方向流入清洗液的逆流清洗、向组件内导入气泡从而摇动膜以除去堆积物的空气洗涤 (air scrubbing) 等。

[0060] 例如,被送液至上述多孔膜的壁面 C 侧的被处理液在通过多孔膜内部时,除去物被除去而澄清化,并向壁面 A 侧流出。多孔膜通过具有上述结构,在区域 c 中,能够充分发挥将比膜孔小的颗粒保持在膜内部而除去的深度过滤的效果。另一方面,在区域 a 中,亲水性高分子的含有比例多,颗粒与膜的吸附力低,因此能够防止颗粒的吸附所致的膜孔的堵塞。通过在孔径小的区域 a 中防止颗粒的吸附所致的膜孔的堵塞,能够长时间维持高过滤速度。另外,由于能够在孔径大的区域 c 中充分发挥深度过滤的效果,因而分级性等过滤性能优异。

[0061] 多孔膜优选满足下述式 (I)。

[0062] $C_a > C_b > C_c$ (I)

[0063] [式 (I) 中, C_a 表示区域 a 中的亲水性高分子的含有比例, C_b 表示区域 b 中的亲水性高分子的含有比例, C_c 表示区域 c 中的亲水性高分子的含有比例。]

[0064] 这种多孔膜由于在被处理液最初通过的区域 c 中亲水性高分子的含有比例较小,因此容易吸附除去物,过滤性能优异。另一方面,在被处理液最后通过的区域 a 中,亲水性高分子的含量较大,因此能够防止除去物的沉积和与之相伴的膜孔的堵塞。并且,在两者的中间的区域 b 中,均衡地具备两者的特征。因此,具有上述结构的多孔膜的过滤性能更优异,同时更难产生膜孔的堵塞,能够更长时间地维持高过滤速度。

[0065] 另外,多孔膜优选满足下述式(II)。

[0066] $P_a < P_b < P_c$ (II)

[0067] [式(II)中, P_a 表示区域a的截面的平均孔径, P_b 表示区域b的截面的平均孔径, P_c 表示区域c的截面的平均孔径。]

[0068] 这种多孔膜能够将壁面C无法阻止的除去物在区域c阻止,能够将在区域c也无法阻止的除去物在区域b除去,进而能够将在区域b也无法阻止的除去物在区域a阻止。即,这种多孔膜通过多阶段地阻止除去物,分级性能更加优异。另外,区域a的截面表示在将多孔膜沿垂直于膜壁的方向切断时的面。另外,平均孔径可以通过以下方式计算:使用电子显微镜,以在一个视野中能够观测到10个以上孔的倍率观测各截面,对所得到的显微镜照片中的细孔进行圆形近似处理,由其面积平均值求出直径,从而能够计算平均孔径。

[0069] 作为亲水性高分子,例如,可列举出聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇、聚乙烯醇、纤维素和来源于它们的衍生物等。这些当中,作为亲水性高分子,优选为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇及其衍生物,更优选为聚乙烯吡咯烷酮。这些亲水性高分子可以将1种或2种以上混合使用。若为这些亲水性高分子,则与疏水性高分子的相容性优异,多孔膜可成为均匀且机械强度优异的膜。另外,能够进一步防止膜面和膜内部中的除去物的吸附,同时清洗变得容易。

[0070] 作为疏水性高分子,例如,可列举出聚砜(例如,20℃下的临界表面张力(γ_c)为45mN/m)、聚醚砜(例如,20℃下的临界表面张力(γ_c)为41mN/m)等聚砜系聚合物;聚偏二氟乙烯(例如,20℃下的临界表面张力(γ_c)为25mN/m)、聚偏二氯乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯腈(例如,20℃下的临界表面张力(γ_c)为44mN/m)等。这些当中,作为疏水性高分子,优选为聚砜系聚合物、聚偏二氟乙烯,在将聚乙烯吡咯烷酮用于亲水性高分子的情况下,更优选为聚砜系聚合物。这些疏水性高分子可以将1种或2种以上混合使用。若为这些疏水性高分子,则多孔中空纤维膜对于温度变化或压力变化的强度更优异,能够表现出高过滤性能。

[0071] 壁面C的平均孔径优选为1 μ m以上且50 μ m以下,更优选为5 μ m以上且40 μ m以下,进一步优选为10 μ m以上且30 μ m以下。这种多孔膜适合于啤酒发酵液的清澄化,能够有效地除去啤酒发酵液中所含的微生物类或其破碎物等。另外,壁面C的平均孔径为1 μ m以上的情况下,能够充分获得将除去物保持在膜内部的深度过滤的效果,难以产生除去物向膜面堆积所致的膜孔的堵塞。另外,壁面C的平均孔径为50 μ m以下的情况下,膜面中的孔所占的比例不会过大,能够适合保持多孔膜的强度。另外,为了使壁面C的平均孔径在上述范围,在以下所述的制造法中,例如,使壁面C侧的凝固液的良好溶剂浓度为85重量%以上即可。

[0072] 壁面A的平均孔径优选为0.1 μ m以上且20 μ m以下,更优选为0.2 μ m以上且15 μ m以下,进一步优选为0.3 μ m以上且10 μ m以下。另外,为了使壁面A的平均孔径在上述范围,在以下所述的制造法中,例如,使壁面A侧的凝固液的温度在50℃以上且90℃以下即可。

[0073] 区域a优选具有0.05 μ m以上且小于1 μ m的阻止孔径,进一步优选具有0.1 μ m以上且小于1 μ m的阻止孔径,更优选具有0.2 μ m以上且0.8 μ m以下的阻止孔径。若阻止孔径为0.05 μ m以上,则透过阻力难以增大,能够防止过滤所需要的压力增高,例如,在过滤含有微生物颗粒的液体的情况下,能够防止产生微生物颗粒的破坏、变形所致的膜面堵塞、

过滤效率的降低等。另外,若阻止孔径小于 $1\ \mu\text{m}$,则可以得到充分的分级性。另外,为了使区域 a 的阻止孔径在上述范围,在以下所述的制造法中,例如,使壁面 A 侧的凝固液的温度为 50°C 以上且 90°C 以下即可。

[0074] 这里阻止孔径是指,在使用多孔膜对分散有一定粒径的颗粒的颗粒分散液进行过滤的情况下,该颗粒的透过阻止率为 90% 时的粒径。具体而言,例如,进行颗粒分散液的过滤,测定过滤前后的颗粒的浓度变化。从 $0.1\ \mu\text{m}$ 开始以每次约 $0.1\ \mu\text{m}$ 的方式改变粒径,同时进行该测定,制作颗粒的阻止曲线。从该阻止曲线读取能够阻止 90% 的粒径,将该粒径作为阻止孔径。

[0075] 多孔膜优选在区域 a 包含最小孔径层。通过在亲水性高分子的含有比例多的区域 a 中存在最小孔径层,能够更确实地防止颗粒的吸附所致的膜孔的堵塞。另外,这里最小孔径层表示,在利用电子显微镜观察多孔膜的截面时含有最小的孔径的层。最小孔径层的孔径与阻止孔径大致相等,通过测定阻止孔径能够得到最小孔径层的孔径。作为最小孔径层的孔径,优选为 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上且小于 $1\ \mu\text{m}$,更优选为 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且小于 $1\ \mu\text{m}$,进一步优选为 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上且 $0.8\ \mu\text{m}$ 以下。另外,为了使区域 a 中含有最小孔径层,在以下所述的制造法中,例如,使壁面 C 侧的凝固液的良好溶剂浓度为 85 重量%以上、且使壁面 A 侧的凝固液的良好溶剂浓度为 50 重量%以下即可。

[0076] 多孔膜的膜厚优选为 $300\ \mu\text{m}$ 以上且 $1000\ \mu\text{m}$ 以下,更优选为 $350\ \mu\text{m}$ 以上且 $800\ \mu\text{m}$ 以下。在膜厚为 $300\ \mu\text{m}$ 以上的多孔膜的情况下,膜内部的能够保持除去物的范围不受限,能够充分地获得深度过滤的效果,并且,具有难以产生过滤速度的降低的倾向。在膜厚为 $1000\ \mu\text{m}$ 以下的多孔膜的情况下,能够稳定地清洗膜内部堆积的除去物,清洗后过滤性能充分恢复。另外,为了使膜厚在上述范围,在以下所述的制造法中,例如,使双层管状喷嘴的外侧流路的缝隙为 $200\ \mu\text{m} \sim 1200\ \mu\text{m}$ (优选为 $300\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$) 即可。

[0077] 多孔膜优选为从壁面 C 至最小孔径层孔径连续变小。通过具有这种结构,能够进一步得到将除去物保持在膜内部的深度过滤的效果,同时能够更长时间地维持高过滤速度。另外,为了使孔径从壁面 C 至最小孔径层连续变小,在以下所述的制造法中,例如,使壁面 C 侧的凝固液的良好溶剂浓度为 85 重量%以上、且使壁面 A 侧的良好溶剂浓度为 50 重量%以下即可。

[0078] 多孔膜优选的是,以多孔膜的总质量为基准,亲水性高分子的含量为 0.2 质量%以上且 3 质量%以下,更优选为 0.3 质量%以上且 2.5 质量%以下,进一步优选为 0.5 质量%以上且 2 质量%以下。在亲水性高分子的含量为 0.2 质量%以上的多孔中空纤维膜的情况下,除去物难以吸附于膜面和膜内部,难以产生膜孔的堵塞,因此能够进行稳定的清洗。在亲水性高分子的含量为 3 质量%以下的多孔中空纤维膜的情况下,难以产生亲水性高分子的溶胀所致的膜孔的堵塞,能够防止透过阻力增大,能够维持高过滤性能。另外,为了使亲水性高分子的含量在上述范围,在以下所述的制造法中,例如,使含有疏水性高分子和亲水性高分子的制膜原液中的疏水性高分子与亲水性高分子之比为前者:后者 = (1) : (0.1 ~ 1.5) (优选为,前者:后者 = (1) : (0.5 ~ 1.3)) 即可。

[0079] 另外,多孔膜优选满足下述式 (III)。

$$[0080] \quad C_a/C_c \geq 2 \quad (\text{III})$$

[0081] [式 (III) 中, C_a 表示上述区域 a 中的上述亲水性高分子的含有比例, C_c 表示上述

区域 c 中的上述亲水性高分子的含有比例。]

[0082] 这种多孔膜能够更确实地兼具在区域 c 中的优异的过滤性能、和在区域 a 中的除去物的沉积所致的膜孔堵塞的防止效果。另外,亲水性高分子显示出这种分布的多孔膜具有更优异的在区域 c 中的深度过滤的效果、和在区域 a 中的除去物的吸附所致的膜孔堵塞的防止效果。另外,清洗性优异,即使在反复过滤和清洗的情况下,也能够维持高过滤性能。为了更强地表现出这些效果,优选为 $C_a/C_c \geq 2.2$,更优选为 $C_a/C_c \geq 2.4$ 。另外,为了满足式(III),在以下所述的制造法中,例如,使疏水性高分子和亲水性高分子的混合物中的疏水性高分子与亲水性高分子之比为前者:后者 = (1):(0.1~1.5)(优选为,前者:后者 = (1):(0.3~1.2))即可。

[0083] 多孔膜的区域 a 中的亲水性高分子的浓度优选为 0.3 质量%以上且 3.5 质量%以下,更优选为 0.4 质量%以上且 3.0 质量%以下,进一步优选为 0.5 质量%以上且 2.5 质量%以下。若亲水性高分子的浓度为 0.3 质量%以上,则清洗所致的恢复性良好,若亲水性高分子的浓度为 3.5 质量%以下,则能够抑制过滤的液质所致的洗脱。

[0084] 多孔膜可以利用高压釜处理进行灭菌。通过利用高压釜处理进行灭菌,多孔膜能够适合用于微生物颗粒的过滤。在进行高压釜处理的情况下,作为疏水性高分子,优选在高压釜处理前后的透水性能变化较少。具体而言,由高压釜处理前的纯水透水量(F_0)和处理后的纯水透水量(F_{AC})求得的高压釜处理前后的透水量变化率(F_{AC}/F_0)优选为 0.9 以上且小于 1.1。作为这种疏水性高分子,例如,可列举出聚砜系聚合物。

[0085] 作为本实施方式所述的多孔膜,可列举出以下多孔中空纤维膜:其为膜壁由疏水性高分子和亲水性高分子构成的多孔中空纤维膜,其中,在将上述膜壁沿膜厚方向三等分而分割成三个区域时,包含外侧面(壁面 A)的外周区域(区域 a)的亲水性高分子的含有比例大于包含内侧面(壁面 C)的内周区域(区域 c)的亲水性高分子的含有比例,内侧面的平均孔径大于外侧面的平均孔径。中空纤维膜是指具有中空管状形态的膜,通过为这种形状,与平面状的膜相比,能够增大组件每单位体积的膜面积。

[0086] 这种多孔中空纤维膜优选内径在 1000 μm 以上且 2000 μm 以下。若内径为 1000 μm 以上,则即使在对微生物颗粒等容易凝聚的悬浮物质进行过滤时,中空纤维的入口也不会因成为凝聚物的悬浮物质而堵塞,从而能够继续过滤。另外,在内径为 2000 μm 以下的情况下,1 根多孔中空纤维膜不会过粗,能够较大地确保每个组件的有效的膜面积,能够防止过滤性能降低。另外,通过使内径在上述范围,在以下所述的制造法中,例如,使双层管状喷嘴的内侧流路的直径为 500 μm ~ 2500 μm (优选为 600 μm ~ 2200 μm)即可。

[0087] 以下,对于实施方式所述的多孔膜的制造方法,以多孔中空纤维膜的制造方法(以下,有时简称为“多孔中空纤维膜的制造方法”或“实施方式所述的制造方法”。)为例进行详细说明。

[0088] 多孔中空纤维膜的制造方法包括以下凝固工序:同时进行以下(1)、(2)的流出(挤出),并在外部凝固液中使其凝固;所述流出为:(1)从双层管状喷嘴的内侧流路的、内部凝固液的流出;(2)从双层管状喷嘴的外侧流路的、含有疏水性高分子、亲水性高分子、针对这两种高分子双方的良溶剂以及针对该疏水性高分子的非溶剂的制造原液的流出。根据这种制造方法,能够简便地获得多孔中空纤维膜。另外,优选在(1)、(2)的流出(挤出)之后,在外部凝固液中的凝固之前,使其通过空走部分。这里,“通过空走部分”是指,从

双层管状喷嘴流出的制造原液先在空气中（或惰性气体等气体中）通过，使得该制造原液不立即与外部凝固液接触。

[0089] 图 1 为示出用于制造本实施方式所述的多孔膜的优选的双层管状喷嘴的截面图。这里，双层管状喷嘴 10 是指以下喷嘴：在喷嘴的中心部分形成有内侧流路 11，以包围内侧流路 11 的方式形成有外侧流路 12，在两流路间形成有隔壁。双层管状喷嘴 10 的内侧流路 11 优选为与喷嘴的长度方向垂直的截面是圆状的流路，双层管状喷嘴的外侧流路 12 优选为与喷嘴的长度方向垂直的截面是环状的流路，两流路优选为同心（中心相同）。

[0090] 作为内部凝固液，从适宜地调整亲水性高分子的分布的观点出发，以内部凝固液的总质量为基准，优选为含有 80 重量%以上且小于 100 重量%的疏水性高分子的良溶剂的水溶液。另外，从可获得内侧面的孔径为 5 μm 以上的多孔中空纤维膜的观点出发，优选为含有 85 重量%以上且小于 98 重量%的疏水性高分子的良溶剂的水溶液。从降低因液体的温度不均所致的性能变化的方面出发，优选内部凝固液的温度为制造原液从双层管状喷嘴流出的温度 $\pm 30^\circ\text{C}$ 。

[0091] 作为疏水性高分子的良溶剂，可列举出 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基乙酰胺 (DMAC)、和二甲基亚砜 (DMSO) 等，这些物质可以单独使用，也可以混合使用。例如在将聚砜用于疏水性高分子的情况下，优选为 N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基乙酰胺，在将聚乙烯吡咯烷酮用于亲水性高分子的情况下，更优选为 N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0092] 作为外部凝固液，优选为与内部凝固液相比对于制造原液的凝固力更高的、以水为主要成分的凝固液。若使用这种外部凝固液，则能够获得内侧面孔径大于外侧面孔径、且孔径从内侧面至最小孔径层连续变小的多孔中空纤维膜。凝固力可通过将透明的制膜原液较薄地浇铸到玻璃上，利用将各凝固液滴落于其中时产生浑浊的速度进行测定，产生浑浊的速度快的凝固液表示为凝固力强的凝固液。另外，外部凝固液的温度优选为 30°C 以上且 90°C 以下，更优选为 50°C 以上且 85°C 以下。

[0093] 针对疏水性高分子和亲水性高分子双方的良溶剂是指，在将 30g 疏水性高分子或亲水性高分子溶解于 100g 溶剂中时未观察到不溶成分的溶剂。作为溶解这两种高分子双方的良溶剂，从制造原液的稳定性的观点出发，优选为含有 80% 以上的选自 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、二甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲基乙酰胺 (DMAC) 中的 1 种或 2 种以上的混合溶剂的溶剂，更优选为含有 90% 以上的选自 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、二甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲基乙酰胺 (DMAC) 中的 1 种或 2 种以上的混合溶剂的溶剂。另外，从获得操作的简便性和高透水性的观点出发，良溶剂优选含有 N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0094] 作为制造原液中的针对疏水性高分子和亲水性高分子双方的良溶剂的含量，以制造原液的总质量为基准，优选为 40 质量%以上且 75 质量%以下，更优选为 50 质量%以上且 70 质量%以下。

[0095] 针对疏水性高分子的非溶剂是指，在将 5g 疏水性高分子溶解于 100g 溶剂中时观察到不溶成分的溶剂。作为针对疏水性高分子的非溶剂，可列举出水、醇化合物等。这些当中，从制膜原液的制备的容易性、亲水性高分子的分布形成、保存中难以产生组成变化、操作的容易性等观点出发，优选为甘油。

[0096] 作为制造原液中的非溶剂的含量，以制造原液的总质量为基准，优选为 0.5 质量%以上且 15 质量%以下，更优选为 1 质量%以上且 10 质量%以下。

[0097] 对于制造原液,在从双层管状喷嘴流出的温度下溶液粘度优选为 $30\text{Pa}\cdot\text{sec}$ 以上且 $200\text{Pa}\cdot\text{sec}$ 以下,更优选为 $40\text{Pa}\cdot\text{sec}$ 以上且 $150\text{Pa}\cdot\text{sec}$ 以下。若溶液粘度为 $30\text{Pa}\cdot\text{sec}$ 以上,则在制作多孔中空纤维膜的情况下,从双层管状喷嘴的外侧流路流出的制膜原液不会因自重而滴落,能够获得较长的空走时间,因此适合于制造膜厚为 $300\mu\text{m}$ 以上、且孔径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上的多孔中空纤维膜。另外,若溶液粘度为 $200\text{Pa}\cdot\text{sec}$ 以下,则能够从双层管状喷嘴以一定流量稳定地挤出,难以产生膜性能的偏差。

[0098] 本实施方式所述的制造方法中,作为亲水性高分子,优选为重均分子量在 20000 以上且 1000000 以下的聚乙烯吡咯烷酮,更优选为 200000 以上且 900000 以下的聚乙烯吡咯烷酮,从使亲水性高分子的分布和含量合适的观点出发,进一步优选为 400000 以上且 800000 以下的聚乙烯吡咯烷酮。通过使用这种亲水性高分子,能够容易地制备溶液粘度在上述优选范围内的制造原液。

[0099] 作为制造原液中的亲水性高分子的含量,以制造原液的总质量为基准,优选为 8 质量%以上且 30 质量%以下,更优选为 10 质量%以上且 25 质量%以下。另外,作为制造原液中的疏水性高分子的含量,以制造原液的总质量为基准,优选为 15 质量%以上且 30 质量%以下,更优选为 18 质量%以上且 25 质量%以下。若亲水性高分子和疏水性高分子的含量在上述范围,则能够容易地制备溶液粘度在上述优选范围内的制造原液,同时能够得到亲水性高分子的含量在上述优选范围内的多孔中空纤维膜。

[0100] 作为本实施方式所述的制造方法,优选与凝固工序同时或在凝固工序之后(优选在凝固工序之后),使用含氧化剂的水溶液除去亲水性高分子的一部分。作为含氧化剂的水溶液,例如,可列举出次氯酸钠水溶液、过氧化氢水溶液等。根据这种制造方法,能够获得各区域中的亲水性高分子的含有比例和亲水性高分子的含量在上述优选范围内的、过滤性能和清洗性更加优异的多孔中空纤维膜。在使用次氯酸钠水溶液作为含氧化剂的水溶液的情况下,可以使用浓度为 100ppm 以上且 50000ppm 以下的水溶液,通过利用所使用的亲水性高分子的种类、含量等来调整分解时间、温度,能够调整亲水性高分子的含量和分布。例如,在使用分子量为 25000 的亲水性高分子的情况下,通过使用 2000ppm 的次氯酸钠、将分解时间设为 3 小时以内、并用 90°C 的热水清洗 3 小时,能够调整亲水性高分子的含量和分布。

[0101] 作为本实施方式所述的制造方法,优选为以下的多孔膜的制造方法,该方法包括下述凝固工序:分别同时使所述内部凝固液和所述制造原液从双层管状喷嘴流出至喷嘴面与所述凝固液面之间用筒状物包围的空走部分,在通过空走部分后,使其在所述外部凝固液中凝固;其中,在将包围所述空走部分的筒状物的底面积设为 S_t 、通过空走部分的多孔中空纤维膜的外表面积设为 S_o 、被筒状物包围的空走部分中心的绝对湿度设为 H_a 时,满足下述式 (IV)。根据这种制造方法,能够容易地调整多孔膜的孔径,因此能够更确实地制造本发明的多孔膜。

$$[0102] \quad 60000 < (S_t/S_o) \times H_a < 640000 \quad (\text{IV})$$

[0103] 若 $(S_t/S_o) \times H_a$ 的值大于 60000,则能够获得能长时间维持高过滤速度的中空纤维多孔膜,若 $(S_t/S_o) \times H_a$ 的值小于 640000,则能够性能无偏差地稳定制造本发明的中空纤维多孔膜。更优选为 $200000 < (S_t/S_o) \times H_a < 500000$ 。另外,这里使用的筒状物可以是圆筒形,也可以是多角筒形,为了降低性能的偏差,优选筒壁面与中空纤维膜外表面之间的距离均等。另外,还能够用一个筒状物一次包围多根中空纤维膜。

[0104] 另外,在本实施方式所述的多孔膜为平膜的情况下,例如,通过利用公知的方法将上述制膜原液浇铸到浸渍有上述内部凝固液的无纺布等基材上后,在上述外部凝固液中使其凝固,从而能够获得多孔膜。

[0105] 另外,能够使用本实施方式所述的多孔膜制成多孔膜组件。

[0106] 接着,对本发明所述的清澄化的液体的制造方法的优选的一个实施方式进行详细说明。

[0107] 本实施方式所述的清澄化的液体的制造方法包括利用上述多孔膜过滤含有悬浮物质的液体的过滤工序。根据这种制造方法,能够以短时间连续获得充分除去了悬浮物质的液体。另外,清澄化是指过滤前的液体中所含的悬浮物质的至少一部分被除去。

[0108] 作为含有悬浮物质的液体,只要是含有由微米级以下的微细的有机物、无机物和有机无机混合物构成的悬浮物质等的液体即可,尤其可以优选使用船舶的压舱水、或发酵液。作为发酵液,有葡萄酒、啤酒等饮料类;醋等食品类;以及利用酶反应的各种悬浮液等,本实施方式所述的制造方法尤其适合于从啤酒酵母的发酵液中获得除去了酵母的啤酒发酵液。这里所说的啤酒除了以往的以大麦和啤酒花为原料的啤酒以外,还包括将麦以外的物质作为原料的发泡性的饮料。根据本实施方式所述的制造方法,制造效率优异,同时酵母等的破碎物的混入少,能够制造充分清澄化的啤酒发酵液。

[0109] 过滤工序中,优选使被处理液(含有悬浮物质的液体)从多孔膜的壁面C向壁面A流通,进行过滤。即,在多孔膜为中空纤维膜的情况下,优选利用内压过滤进行过滤。通过这种过滤,上述多孔膜的特征被充分利用,能够长时间维持高过滤速度,细胞的破坏或变形少,并且膜的清洗容易,处理效率优异。

[0110] 过滤工序中,优选利用错流过滤进行过滤。错流过滤是指以下过滤方法:例如在多孔中空纤维膜的情况下,从多孔中空纤维膜的一端向其管内部导入含有悬浮物质的液体,在沿着膜壁进行送液的同时,在膜壁进行过滤,从孔中流出清澄化的液体,将经过滤而浓缩的含有悬浮物质的液体从多孔中空纤维膜的另一端抽出。

[0111] 错流过滤中,送液速度以线速度计优选为0.2m/sec以上且2.5m/sec以下。送液速度为0.2m/sec以上时,过滤速度不降低,为2.5m/sec以下时,液体中所含的酵母等悬浮物质难以破碎,能够防止破碎物混入滤液中。在悬浮物质容易因外力而变形、破碎等情况下,更优选为0.2m/sec以上且2.0m/sec以下,进一步优选为0.2m/sec以上且0.9m/sec以下。

[0112] 本实施方式所述的制造方法中,优选进一步包括使用过滤工序中得到的滤液对多孔膜进行逆流清洗的工序。利用逆流清洗,定期地除去多孔膜的膜面或膜内部的堆积物,从而能够长时间维持多孔膜的过滤性能。另外,由于能够以低压和低送液速度长时间维持充分的过滤速度,因而能够进一步防止液体中所含的酵母等悬浮物质的破碎。

实施例

[0113] 以下,基于实施例和比较例对本发明进行更具体的说明,但本发明不限于以下的实施例。

[0114] 通过以下方法对下述的实施例和比较例中得到的多孔膜进行内侧面孔径和外侧面孔径的测定、截面孔径的测定、最小孔径层的孔径的测定、多孔中空纤维膜的内径、外径和膜厚的测定、聚乙烯吡咯烷酮的含有比例的测定、聚乙烯吡咯烷酮的分布的测定、制膜原

液的溶液粘度测定、聚乙烯吡咯烷酮的重均分子量测定、过滤性能的测定。

[0115] (1) 外侧面(壁面 A) 和内侧面(壁面 C) 的孔径的测定

[0116] 对于冷冻干燥后的多孔膜的一个表面,利用电子显微镜以一个视野中能够观测到 10 个以上孔的倍率进行观察。对所得到的显微镜照片中的细孔进行圆形近似处理,将由其面积平均值求得的直径作为该表面上的平均孔径。

[0117] (2) 截面孔径的测定

[0118] 对于冷冻干燥后的多孔膜的截面,利用电子显微镜以一个视野中能进入膜厚的 1/10 以下厚度的倍率在膜厚方向连续观察,将所得到的显微镜照片连接 10 张以上,得到截面膜厚方向的连续的照片。在所得到的照片上以与膜厚方向垂直的方向画直线,分别测定该直线纵断孔的长度。将该纵断孔的长度最短的部分作为最小孔径层。另外,对于实施例的多孔膜,确认到孔径从内侧面(壁面 C) 至最小孔径层连续变小。另一方面,在比较例 1 的中空纤维膜中,无法观测到这种孔径分布。

[0119] (3) 最小孔径层的孔径确定法

[0120] 将聚苯乙烯胶乳颗粒分散于 0.5wt% 的十二烷基硫酸钠水溶液中,使颗粒浓度为 0.01wt%,制备胶乳颗粒分散液。使用多孔膜进行胶乳颗粒分散液的过滤,测定过滤前后的胶乳颗粒的浓度变化。从 0.1 μm 开始以每次约 0.1 μm 的方式改变胶乳粒径,同时进行该测定,制作胶乳颗粒的阻止曲线。从该阻止曲线读取能够阻止 90% 透过的粒径,将该粒径作为最小孔径层的孔径。

[0121] (4) 多孔膜的内径、外径和平均膜厚的测定

[0122] 将多孔膜较薄地切成圆管状,用测定显微镜对其进行观察,测定多孔膜的内径(μm)、外径(μm)。使用下述的式(IV)由所得到的内径、外径计算膜厚。

[0123] 膜厚(μm) = (外径 - 内径) / 2 (IV)

[0124] (5) 聚乙烯吡咯烷酮的含有比例的测定(聚砜膜的情况下)

[0125] 在下述条件下实施多孔膜的 ¹H-NMR 测定,在所得到的光谱中在 1.85 ~ 2.5ppm 附近出现来自聚乙烯吡咯烷酮(4H 部分)的信号的分值(IPVP)和在 7.3ppm 附近出现来自聚砜(4H 部分)的信号的分值(I_{PSf}),由该积分值(I_{PVP})和积分值(I_{PSf})通过下述式(V)计算聚乙烯吡咯烷酮的含有比例。

[0126] [测定条件]

[0127] 装置:JNM-LA400(日本电子株式会社)

[0128] 共振频率:400.05MHz

[0129] 溶剂:氘代 DMF

[0130] 试样浓度:5 重量%

[0131] 累积次数:256 次

[0132] [式(V)]

[0133] 聚乙烯吡咯烷酮含有比例(质量%) = $111(I_{PVP}/4) / \{442(I_{PSf}/4) + 111(I_{PVP}/4)\} \times 100$

[0134] (6) 聚乙烯吡咯烷酮的分布的测定

[0135] 在将多孔膜的膜壁沿膜厚方向三等分而分割成三个区域时,对包含外侧面(壁面 A)的区域 a 的部分、包含内侧面(壁面 C)的区域 c 的部分、和两区域之间的区域 b 进行取

样。与上述测定同样地,通过 NMR 测定求出所得到的各区域中含有的聚乙烯吡咯烷酮的含有比例。

[0136] (7) 制膜原液的溶液粘度测定

[0137] 将装入广口瓶中的制膜原液放入恒温槽,将液温设定为从双层管喷嘴挤出的温度。利用 B 型粘度计进行粘度的测定。

[0138] (8) 聚乙烯吡咯烷酮的重均分子量测定

[0139] 制作将聚乙烯吡咯烷酮以 1.0mg/ml 的浓度溶解于 DMF 中的试样液体,在以下条件下进行 GPC 测定,求出其重均分子量 (PMMA 换算)。

[0140] 装置 :HLC-8220GPC (东曹株式会社)

[0141] 柱 :ShodexKF-606M、KF-601

[0142] 炉 :40℃

[0143] 流动相 :0.6ml/min DMF

[0144] 检测器 :差示折射率检测器

[0145] PMMA 标准物质分子量 :1944000、790000、281700、144000、79250、28900、13300、5720、1960

[0146] (9) 过滤性能的测定

[0147] 使用实施例、比较例中得到的多孔膜,制作膜面积为 100cm²的微型组件,以过滤压力 50kPa 进行内压过滤,测定初期纯水透水量。此时,作为纯水,使用的是在去离子后、用分级分子量 6000 的 UF 膜过滤而得的物质。另外,作为悬浮溶液的过滤试验用的模型液体,制作 0.01wt% 的 0.6 μm 的聚苯乙烯均匀胶乳水溶液。使用该组件和溶液,以过滤压 30KPa、进入组件的循环线速度 0.5m/sec 的条件实施过滤试验,测定过滤 1L 溶液所需要的时间和其胶乳阻止率。接着,以 30kPa 的反冲洗压力进行 5 分钟利用纯水的逆流清洗,之后再次测定纯水透水量。从初期纯水透水量、和过滤及逆流清洗后的纯水透水量求出逆流清洗所致的纯水透水量恢复率。

[0148] (实施例 1)

[0149] 将 18 重量%聚砜 (SOLVAY ADVANCED POLYMERS 公司制作,Udel P3500)、15 重量%聚乙烯吡咯烷酮 (BASF 公司制作,Luvitec k80) 在 70℃ 下在 62 重量% N-甲基-2-吡咯烷酮中搅拌溶解,加入 5 重量%甘油,进一步搅拌而制备出制膜原液。将该制膜原液与内部凝固液的 90 重量% NMP 水溶液一起在 70℃ 下从双层管纺丝喷嘴 (最外径 2.4mm、中间径 1.2mm、最内径 0.6mm,以下的实施例中也使用相同的喷嘴) 中挤出,通过 50mm 的空走距离,在 80℃ 的水中使其凝固。此时,将从纺口至凝固浴为止用能够调整温度的底面积 38cm²的筒状物包围,使空走部分的温度为 75℃,相对湿度为 100% (绝对湿度 240g/m³)。此时在水中脱溶剂后,在 2000ppm 的次氯酸钠水溶液中将聚乙烯吡咯烷酮分解处理 15 小时后,在 90℃ 进行 3 小时水洗,得到多孔中空纤维膜。将所得到的膜的性质示于表 1。

[0150] (实施例 2)

[0151] 将 18 重量%聚砜 (SOLVAY ADVANCED POLYMERS 公司制作,Udel P3500)、13 重量%聚乙烯吡咯烷酮 (BASF 公司制作,Luvitec k80) 在 70℃ 下在 64 重量%二甲基乙酰胺中搅拌溶解,加入 5 重量%甘油,进一步搅拌而制备出制膜原液。使用该制膜原液,利用与实施例 1 同样的方法得到多孔中空纤维膜。将所得到的膜的性质示于表 1。

[0152] (实施例 3)

[0153] 将 18 重量%聚砜 (SOLVAY ADVANCED POLYMERS 公司制作, Udel P3500)、15 重量%聚乙烯吡咯烷酮 (BASF 公司制作, Luvitec k80) 在 70°C 下在 67 重量% N-甲基-2-吡咯烷酮中搅拌溶解, 制备出制膜原液。使用该制膜原液, 利用与实施例 1 同样的方法得到多孔中空纤维膜。将所得到的膜的性质示于表 1。

[0154] (实施例 4)

[0155] 将 18 重量%聚砜 (SOLVAY ADVANCED POLYMERS 公司制作, Udel P3500)、25 重量%聚乙烯吡咯烷酮 (BASF 公司制作, Luvitec k30) 在 70°C 下在 52 重量% N-甲基-2-吡咯烷酮中搅拌溶解, 加入 5 重量%甘油, 进一步搅拌而制备出制膜原液。将该制膜原液与内部凝固液的 90 重量% NMP 水溶液一起在 70°C 下从双层管纺丝喷嘴中挤出, 通过 50mm 的空走距离, 在 80°C 的水中使其凝固。此时, 将从纺口至凝固浴为止用能够调整温度的底面积 38cm² 的筒状物包围, 使空走部分的温度为 75°C, 相对湿度为 100% (绝对湿度 240g/m³)。在水中进行脱溶剂后, 在 2000ppm 的次氯酸钠水溶液中将聚乙烯吡咯烷酮分解处理 3 小时后, 在 90°C 进行 3 小时水洗, 得到多孔中空纤维膜。将所得到的膜的性质示于表 1。

[0156] (实施例 5)

[0157] 将 18 重量%聚砜 (SOLVAY ADVANCED POLYMERS 公司制作, Udel P3500)、15 重量%聚乙烯吡咯烷酮 (BASF 公司制作, Luvitec k90) 在 70°C 下在 62 重量% N-甲基-2-吡咯烷酮中搅拌溶解, 加入 5 重量%甘油, 进一步搅拌而制备出制膜原液。使用该制膜原液, 作为包围空走部分的筒状物, 使用底面积 10cm² 的筒状物, 除此之外, 利用与实施例 1 同样的方法得到多孔中空纤维膜。将所得到的膜的性质示于表 1。

[0158] (实施例 6)

[0159] 将 18 重量%聚砜 (SOLVAY ADVANCED POLYMERS 公司制作, Udel P3500)、15 重量%聚乙烯吡咯烷酮 (第一工业制药公司制作, ピッツコール k90) 在 70°C 下在 62 重量% N-甲基-2-吡咯烷酮中搅拌溶解, 加入 5 重量%甘油, 进一步搅拌而制备出制膜原液。使用该制膜原液, 利用与实施例 1 同样的方法得到多孔中空纤维膜。将所得到的膜的性质示于表 1。

[0160] (比较例 1)

[0161] 作为比较例 1 的中空纤维膜, 使用孔径 0.4 μm 的均质结构 PVDF 中空纤维膜, 实施上述过滤性能的测定。测定结果示于表 1。

[0162] (比较例 2)

[0163] 将 20 重量%聚砜 (SOLVAY ADVANCED POLYMERS 公司制作, Udel P3500)、18 重量%聚乙烯吡咯烷酮 (BASF 公司制作, Luvitec k30) 在 60°C 下在 62 重量% N-甲基-2-吡咯烷酮中搅拌溶解, 制备出制膜原液。将该制膜原液与内部凝固液的 95 重量% NMP 水溶液一起在 60°C 下从双层管纺丝喷嘴 (最外径 1.3mm、中间径 0.7mm、最内径 0.5mm) 中挤出, 通过 60mm 的空走距离, 在 70°C 的水中使其凝固。此时, 将从纺口至凝固浴为止用能够调整温度的底面积 10cm² 的筒状物包围, 使空走部分的温度为 45°C, 相对湿度为 100%。在水中进行脱溶剂后, 在 2000ppm 的次氯酸钠水溶液中将聚乙烯吡咯烷酮分解处理 4 小时后, 在 80°C 进行 20 小时水洗, 得到多孔中空纤维膜。将所得到的膜的性质示于表 1。另外, 该膜的聚乙烯吡咯烷酮含量为检测限 (0.1%) 以下。

[0164] (比较例 3)

[0165] 将 15 重量份聚砜 (SOLVAY ADVANCED POLYMERS 公司制作, Udel P3500)、15 重量份聚乙烯吡咯烷酮 (BASF 公司制作, Luvitec k90)、3 重量份水在 60°C 下在 70 重量份 N-甲基-2-吡咯烷酮中搅拌溶解, 制备出制膜原液。将该制膜原液以膜厚 180 μm 浇铸在玻璃板上, 在 25°C 下以 2m/sec 吹送 5 秒相对湿度调整为 45% 的空气, 然后在 25°C 的水中使其凝固而得到多孔平膜。将所得到的膜的性质示于表 1。

[0166] [表 1]

[0167]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	比较例1	比较例2	比较例3
表面A平均孔径 (μm)	3	3	3	3	3	2	0.4	2	2
表面C平均孔径 (μm)	30	24	31	25	32	25	0.4	30	22
最小孔径层孔径 (μm)	0.4	0.2	0.08	0.08	0.3	0.2	0.4	0.1	0.2
聚乙烯吡咯烷酮含量 (wt%)	1.2	0.8	1.1	0.2	1.6	2.1	—	<0	3.8
内径 (μm)	1410	1380	1420	1020	1450	1440	1400	670	—
外径 (μm)	2320	2280	2300	1560	2350	2320	2200	970	—
膜厚 (μm)	455	450	440	270	450	440	400	150	160
区域a的亲水性 聚合物浓度Ca (%)	1.6	1.2	1.5	0.4	2.1	2.4	—	<0	3.6
区域b的亲水性 聚合物浓度Cb (%)	0.8	0.7	0.8	0.2	1.6	2	—	<0	4.2
区域c的亲水性 聚合物浓度Cc (%)	0.6	0.5	0.6	0.1	1.1	1.7	—	<0	3.7
区域a的平均孔径Pa (μm)	0.6	0.4	0.3	0.3	0.6	0.4	0.4	0.3	0.5
区域b的平均孔径Pb (μm)	7	5	6	6	6	5	0.4	5	6
区域c的平均孔径Pc (μm)	10	9	10	10	10	9	0.4	9	8
聚乙烯吡咯烷酮 浓度分布(Ca/Cc)	2.67	2.2	2.31	1.54	1.91	1.41	—	—	0.95
制膜原液粘度 (Pa·sec)	80	43	65	27	131	170	—	21	22
聚乙烯吡咯烷酮的 重均分子量	4.4×10^5	4.4×10^5	4.4×10^5	2.5×10^4	6.4×10^5	8.2×10^5	—	2.5×10^4	2.5×10^4
初期纯水透水量 (L/hr)	79	45	21	25	63	39	27	41	9
过滤所需时间 (min/L)	25	51	105	90	37	81	230	180	265
胶乳阻止率 (%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99
逆流清洗后的 纯水透水量(L/hr)	70	45	19	20	51	33	20	18	7
纯水透水量 恢复率(%)	89	88	90	80	81	85	74	44	78
(St/So) × Ha	2504	2548	2526	3724	650	2504	—	1313	—

[0168] [啤酒发酵液的清澄化试验]

[0169] (实施例 7)

[0170] 在有效长度 20cm 的组件壳中放入实施例 1 中得到的多孔中空纤维膜, 使膜面积为 50cm², 制作微型组件。将未过滤的比尔斯 (ピルス) 啤酒发酵液调整为 5°C 并以过滤压力 20kPa、线速度 1m/sec 向该组件送液, 进行 60 分钟内压过滤, 测定平均透过速度, 将测定结果示于表 2。

[0171] (实施例 8)

[0172] 将未过滤的比尔斯啤酒发酵液以线速度 0.5m/sec 送液, 除此之外, 与实施例 7 同样地, 进行啤酒发酵液的清澄化试验。将测定结果示于表 2。

[0173] (实施例 9)

[0174] 每隔 10 分钟进行 30 秒逆流清洗,除此之外,与实施例 7 同样地,进行啤酒发酵液的清澄化试验。将测定结果示于表 2。

[0175] (比较例 5)

[0176] 代替实施例 7 中使用的多孔中空纤维膜而使用比较例 2 中制作的膜,除此之外,与实施例 7 同样地,进行啤酒发酵液的清澄化试验。将测定结果示于表 2。

[0177] (比较例 6)

[0178] 代替实施例 7 中使用的多孔中空纤维膜而使用比较例 3 中制作的平膜,使用平膜用的支架(膜面积 28cm²),除此之外,与实施例 7 同样地,进行啤酒发酵液的清澄化试验。将测定结果示于表 2。

[0179] [表 2]

[0180]

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	比较例 4	比较例 5	比较例 6
过滤压力(kPa)	20	20	20	20	20	20
线速度(m/sec)	1	0.5	1	1	1	1
逆流清洗	无	无	有	无	无	无
单位膜面积的平均过滤速度(l/m ² /hr)	150	118	165	41	72	38

[0181] 工业实用性

[0182] 根据本发明,能够提供一种多孔膜及其制造方法、以及使用该多孔膜的清澄化的液体的制造方法,所述多孔膜与以往的多孔膜相比,具有能够耐受温度变化或压力变化的高强度,能够兼具过滤速度和分级性,在膜面和膜内部难以蓄积除去物,难以产生膜孔的堵塞,能够长时间维持高过滤速度,并且能够容易清洗。

[0183] 附图标记说明

[0184] 10... 双层管状喷嘴、11... 内侧流路、12... 外侧流路。

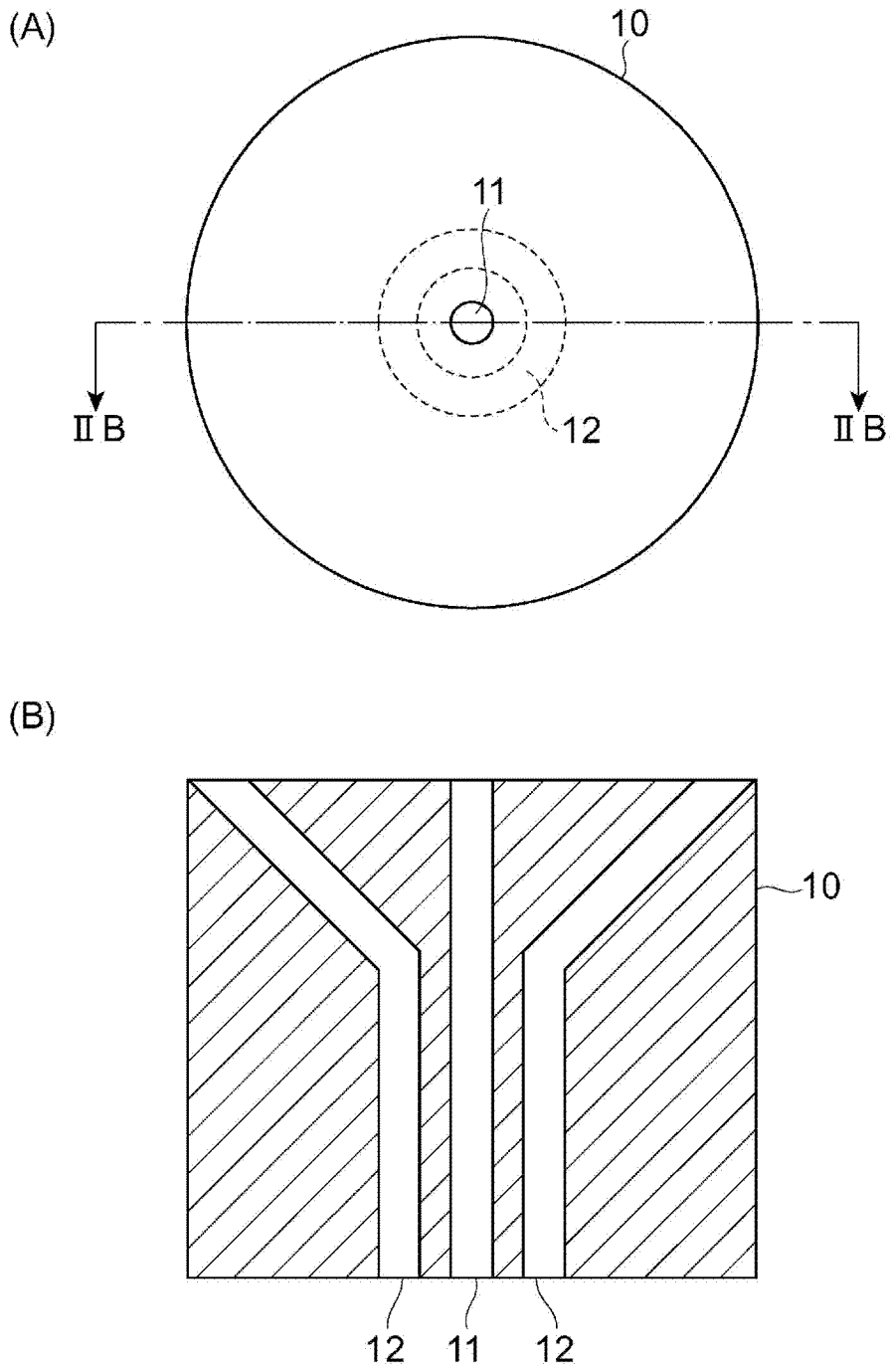


图 1

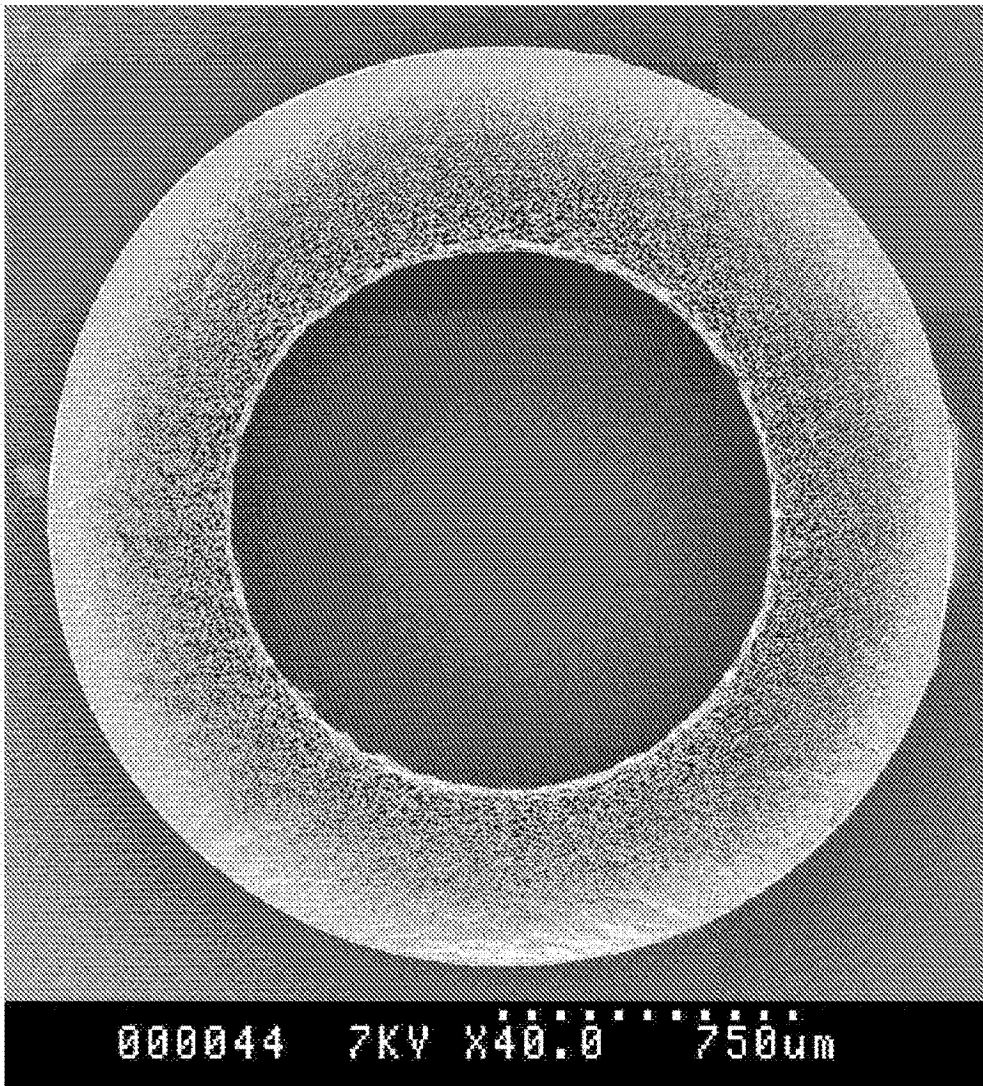


图 2

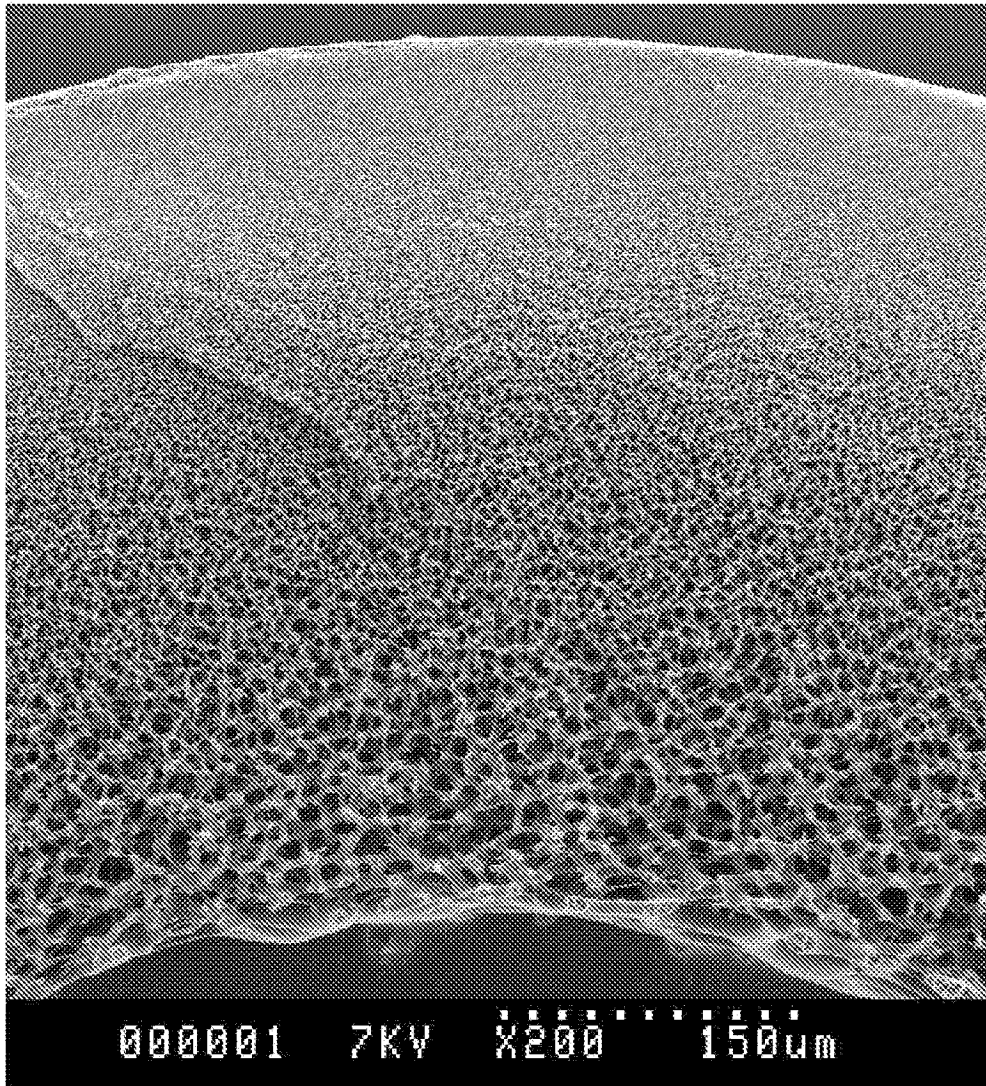


图 3

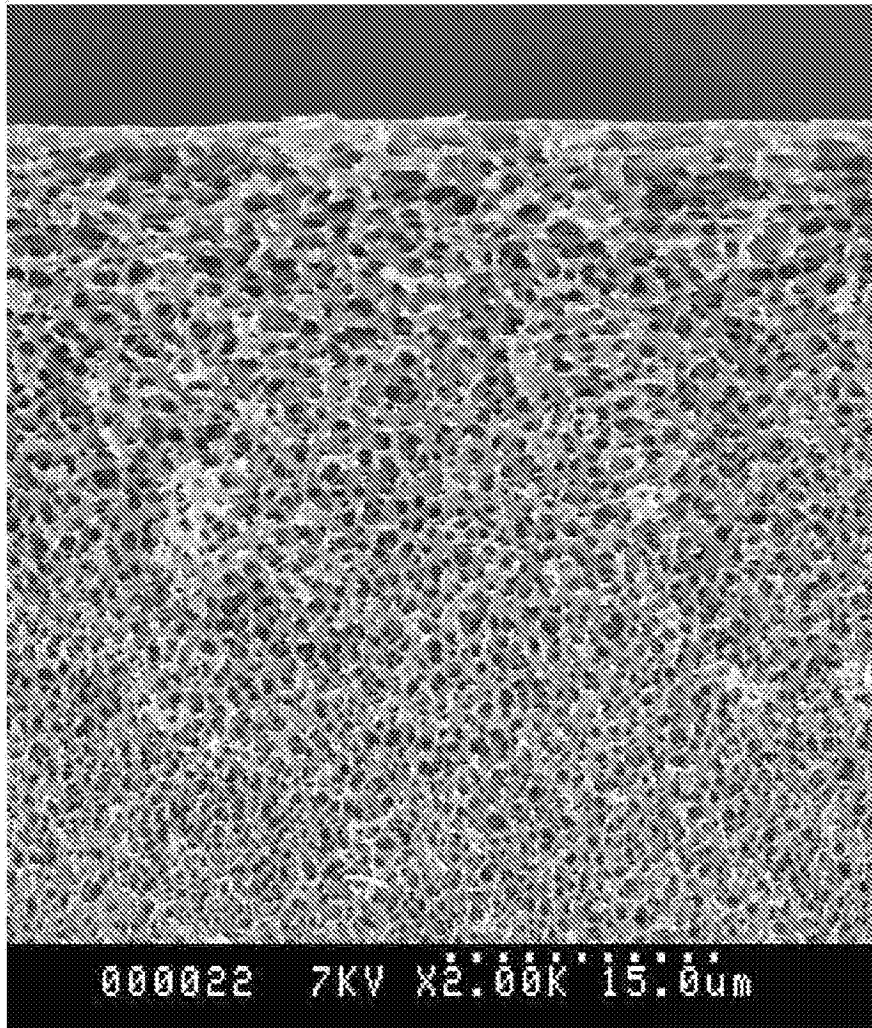


图 4

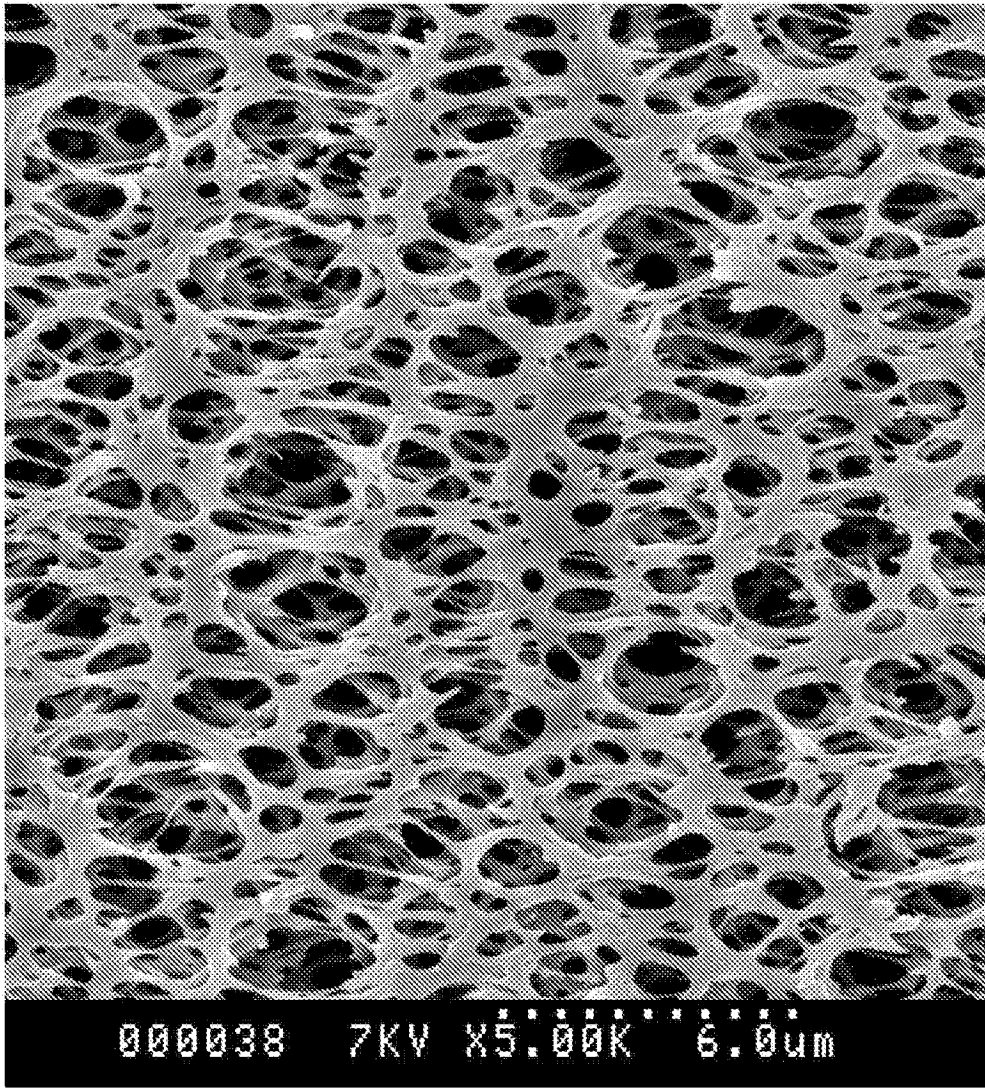


图 5

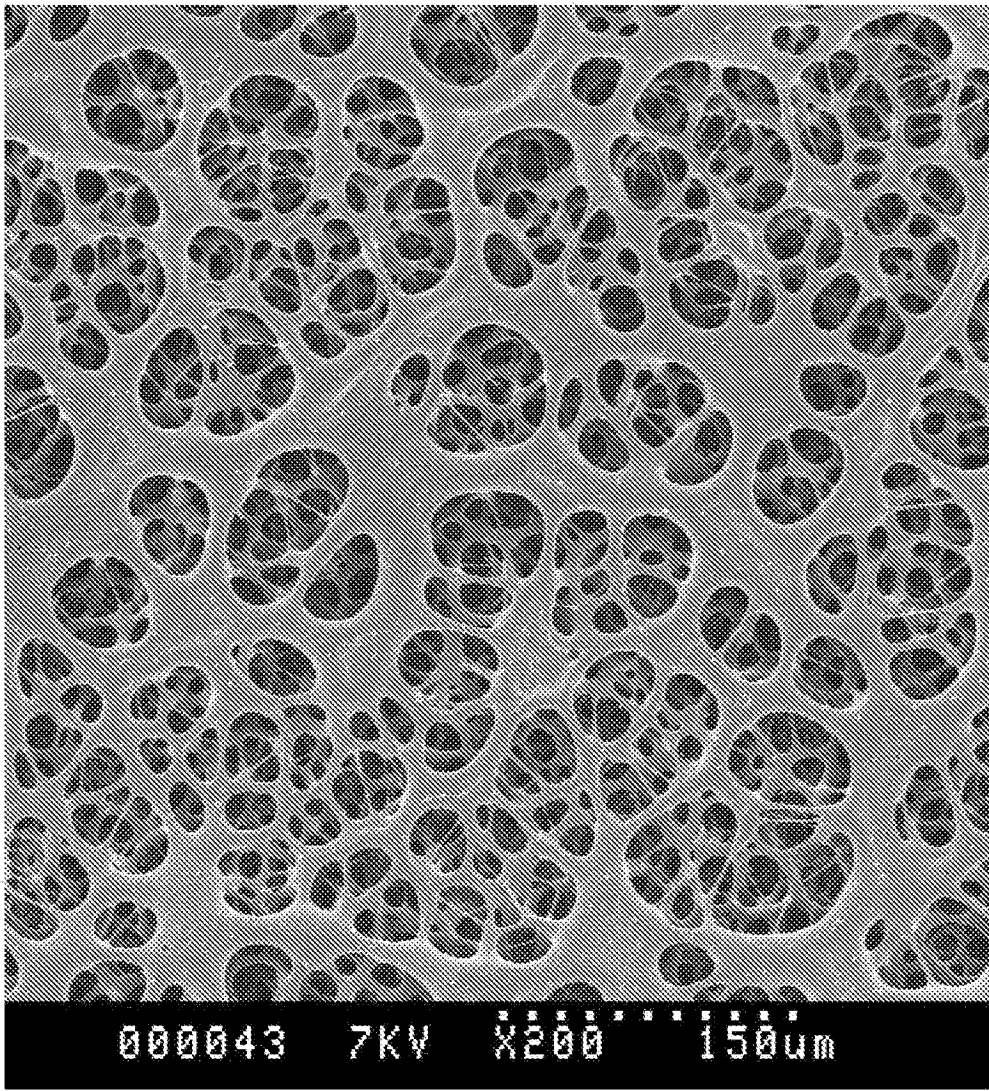


图 6