

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6729563号
(P6729563)

(45) 発行日 令和2年7月22日(2020.7.22)

(24) 登録日 令和2年7月6日(2020.7.6)

(51) Int.Cl.	F I	
BO1D 69/08 (2006.01)	BO1D 69/08	
BO1D 69/12 (2006.01)	BO1D 69/12	
BO1D 69/02 (2006.01)	BO1D 69/02	
BO1D 71/16 (2006.01)	BO1D 71/16	
DO1F 2/28 (2006.01)	DO1F 2/28	A
請求項の数 8 (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-515620 (P2017-515620)	(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(86) (22) 出願日	平成28年4月28日 (2016.4.28)	(74) 代理人	110002000 特許業務法人栄光特許事務所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/063431	(72) 発明者	山村 剛平 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(87) 国際公開番号	W02016/175308	(72) 発明者	高田 皓一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(87) 国際公開日	平成28年11月3日 (2016.11.3)	(72) 発明者	平鍋 隆一郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
審査請求日	平成31年1月11日 (2019.1.11)		
(31) 優先権主張番号	特願2015-91194 (P2015-91194)		
(32) 優先日	平成27年4月28日 (2015.4.28)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 複合中空糸膜およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも層(A)および層(B)を有する複合中空糸膜であって、
前記複合中空糸膜の外径が20~350μmであり、かつ内径が14~250μmであり、

前記複合中空糸膜の引張弾性率が1,000MPa以上6,500MPa以下であり、

前記層(A)はセルロースエステルを含有し、

前記層(A)の厚みが0.01~5μmであり、

前記層(A)の開孔率 H_A および前記層(B)の開孔率 H_B が、 $H_A < H_B$ を満たし、

前記層(A)の開口率 H_A が0~10%であり、前記層(B)の開口率 H_B が5~55%である、

複合中空糸膜。

【請求項2】

前記複合中空糸膜の最外層が層(A)である、請求項1に記載の複合中空糸膜。

【請求項3】

前記層(B)がセルロースエステルを含有する、請求項1または2に記載の複合中空糸膜。

【請求項4】

前記層(A)に含有されるセルロースエステルが、セルロースアセテートプロピオネート及びセルロースアセテートブチレートからなる群より選択される少なくとも1種の化合

物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の複合中空糸膜。

【請求項 5】

前記層 (B) に含有されるセルロースエステルが、セルロースアセテートプロピオネート及びセルロースアセテートブチレートからなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の複合中空糸膜。

【請求項 6】

前記層 (B) が連続孔を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の複合中空糸膜。

【請求項 7】

長手方向の 5 % 伸長時の応力が 3 0 M P a 以上である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の複合中空糸膜。

【請求項 8】

塩化ナトリウム濃度 5 0 0 m g / l の水溶液を 2 5 、圧力 0 . 5 M P a で濾過した際の塩阻止率が 9 0 . 0 % 以上 9 9 . 9 % 以下である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の複合中空糸膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、透過性能と分離性能に優れ、高い膜強度を有し、簡便に製造できる複合中空糸膜およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

中空糸膜は、海水等から工業用水・飲料水を製造するための水処理用膜、人工腎臓や血漿分離等の医療用膜、果汁濃縮等の食品・飲料工業用膜、炭酸ガス等を分離するガス分離膜等、幅広い分野で使用されている。

【 0 0 0 3 】

中空糸膜の材料としては、各々の用途で求められる特性、その特性の発現に適した製造方法への適性などの観点で、様々な樹脂組成物が使用されている。その中でもセルロースエステルは、その親水性に起因する透水性能や、塩素系の殺菌剤に強いという耐薬品性能を有することから水処理用膜をはじめとする中空糸膜の材料として広く用いられている。

【 0 0 0 4 】

セルロースエステルを材料として、イオン類を除去する分離性能を発現する中空糸膜を得るためには、多量の溶媒を含んだセルロースエステル溶液を用いた溶液紡糸による相分離法が知られている。

【 0 0 0 5 】

例えば特許文献 1 には、セルローストリアセテートに、N - メチル - 2 - ピロリドン、エチレングリコール、安息香酸を混合して得た溶液をアーク型ノズルより吐出しながら、N - メチル - 2 - ピロリドン / エチレングリコール / 水からなる凝固浴に浸漬後、水洗、熱処理を行うことで得られる非対称構造を有する中空糸膜が開示されている。

【 0 0 0 6 】

特許文献 2 には、ポリエチレンやポリスルホンといった多孔性中空糸膜の外側あるいは内側を、やはり多量の溶媒を含んだセルロースエステル溶液に浸漬し、乾燥後、水中に浸漬させるといった相分離法により、多孔性中空糸膜の外表面あるいは内表面にセルロースエステルからなる非対称構造をもつ薄膜を形成させた複合中空糸膜が開示されている。

【 0 0 0 7 】

一方、溶媒を使用しない簡便な熔融紡糸によって、セルロースエステルの中空糸膜を得る抽出法も知られている。例えば特許文献 3 には、セルロースジアセテートに平均分子量 2 0 0 ~ 1 0 0 0 の水溶性多価アルコールを混合し、熔融紡糸することで得られる中空糸膜が開示されている。

【 0 0 0 8 】

また特許文献 4 には、外層成分としてセルローストリアセテート、スルホラン、ポリエ

10

20

30

40

50

チレングリコールの混合物、内層成分としてセルロースジアセテート、ポリエチレングリコールの混合物を、各々別々の押出機で溶解し、2層複合中空糸用口金からの吐出することによる複合中空糸の製造方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】日本国特開2012-115835号公報

【特許文献2】日本国特開昭61-408号公報

【特許文献3】日本国特開昭51-70316号公報

【特許文献4】日本国特開平4-65505号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

前述の特許文献1の技術で得られる中空糸膜は複合膜ではなく単膜であるが、膜の厚み方向の一部に緻密な部分を有し、イオン類を除去する分離性能を示す。しかし、多量の溶媒を含んだ原液を用いて紡糸するため、高いドラフト比での紡糸や、高い延伸倍率での延伸が出来ないため膜強度は低い。

【0011】

特許文献2の技術で得られる複合中空糸膜は、イオン類を除去する分離性能を示すが、非対称構造をもつ薄膜部分の膜強度は非常に低く、外力によって欠陥が生じやすい。

20

【0012】

特許文献3に記載の技術で得られる中空糸膜は、曳糸性が悪く、製造時に糸切れが起きやすい。従って、溶液紡糸に比べると改善はされるものの、やはり、高いドラフト比での紡糸、および/または、高い延伸倍率での延伸が出来ないという製造上の問題点があり、その影響で、得られる中空糸膜の膜強度は不十分である。また、透過性能は有するものの、抽出法による多孔膜であるため、イオン類を除去する分離性能は全く示さない。

【0013】

特許文献4に記載の技術で得られる複合中空糸膜も同様で、高いドラフト比での紡糸、および/または、高い延伸倍率での延伸が出来ず、得られる中空糸膜の膜強度は不十分である。また透過性能は有するものの、イオン類を除去する分離性能は全く示さない。

30

【0014】

以上のように、セルロースエステルを材料として、イオン類を除去する分離性能を発現する中空糸膜を得るためには、溶液紡糸による相分離法で得られる非対称膜のみが知られており、溶解紡糸による抽出法ではイオン類を除去する分離性能は得られていないのが現状である。

【0015】

そこで、本発明は、セルロースエステルを含有し、イオン類を除去可能な分離性能と、高い透過性能、高い膜強度を有し、簡便に製造できる複合中空糸膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0016】

本発明の複合中空糸膜は、少なくとも層(A)および層(B)を有する複合中空糸膜であって、前記複合中空糸膜の外径が20~350 μ mであり、かつ内径が14~250 μ mであり、前記複合中空糸膜の引張弾性率が1,000MPa以上6,500MPa以下であり、前記層(A)はセルロースエステルを含有し、前記層(A)の厚みが0.01~5 μ mであり、前記層(A)の開孔率 H_A および前記層(B)の開孔率 H_B が、 $H_A < H_B$ を満たすことを特徴とする。

【0017】

この2以上の層を有する複合中空糸膜は、

1. 前記複合中空糸膜の各層を構成する樹脂組成物を加熱することで溶解する工程であり

50

、少なくとも1の層を構成する樹脂組成物はセルロースエステルを含有する工程
 2．溶解した各層の樹脂組成物を、中央部に気体の流路を配した多重環状ノズルを有する口金内で合流させることで複合化する工程
 3．複合化した樹脂組成物を、多重環状ノズルから空気中に吐出しながら、ドラフト比200以上1,000以下で巻き取るか、ドラフト比10以上200以下で紡出した中空系膜を倍率1.1倍以上2.5倍以下で延伸後に巻き取るか、のいずれかの工程を少なくとも実施する方法によって、製造することができる。

【発明の効果】

【0018】

セルロースエステル含有複合中空系膜において、引張弾性率が1,000MPa以上であるということは、セルロースエステルの分子鎖の配向度が高いということを意味する。つまり、セルロースエステルの分子鎖の秩序性が高いことを示し、その結果、高い塩阻止性能と、高い膜強度を得ることができる。また、開孔率が小さい層の厚みが0.01~5μmであることで、高い透水性を実現することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0019】

1．複合中空系膜

本形態の複合中空系膜は、少なくとも層(A)および層(B)を有する複合中空系膜であって、前記複合中空系膜の外径が20~350μmであり、かつ内径が14~250μmであり、前記複合中空系膜の引張弾性率が1,000MPa以上6,500MPa以下であり、前記層(A)はセルロースエステルを含有し、前記層(A)の厚みが0.01~5μmであり、前記層(A)の開孔率 H_A および前記層(B)の開孔率 H_B が、 $H_A < H_B$ を満たすことを特徴とする。

20

【0020】

(1)樹脂組成物(a)(層(A)を構成する樹脂組成物)

本発明の複合中空系膜の層(A)は、樹脂組成物(a)から構成される。樹脂組成物(a)は、以下の(1-1)~(1-5)に示した成分を含むことができる。

【0021】

(1-1)セルロースエステル

複合中空系膜の層(A)を構成する樹脂組成物(a)は、セルロースエステルを含有する。特に、樹脂組成物(a)は、セルロースエステルを主成分として含有することが好ましい。なお、ここでいう主成分とは、樹脂組成物(a)の全成分のなかで、重量的に最も多く含まれる成分を指すものとする。

30

【0022】

セルロースエステルの具体例としては、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレートや、セルロースのグルコースユニットに存在する3つの水酸基が2種類以上のアシル基により封鎖された、セルロース混合エステル、およびそれらの誘導体などが挙げられる。

【0023】

セルロース混合エステルの具体例としては、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートラウレート、セルロースアセテートオレート、セルロースアセテートステアレートなどが挙げられる。

40

【0024】

セルロースエステルの重量平均分子量(Mw)は5万~25万であることが好ましい。Mwが5万以上であることで、溶解する際のセルロースエステルの熱分解が抑制され、かつ、複合中空系膜の膜強度が実用レベルに到達できる。Mwが25万以下とすることで、溶解粘度が高くなりすぎないので、安定した溶解紡糸が可能となる。

【0025】

Mwは6万~22万であることがより好ましく、8万~20万であることがさらに好ましい。なお、重量平均分子量(Mw)とは、GPC測定により算出される値である。その

50

算出方法については、実施例にて詳細に説明する。

【0026】

例示した各セルロース混合エステルは、アセチル基と他のアシル基（プロピオニル基、ブチリル基、ラウリル基、オレイル基、ステアリル基など）とを有する。樹脂組成物（a）に含有されるセルロース混合エステルにおいて、アセチル基と他のアシル基との平均置換度は、下記式を満たすことが好ましい。

$$1.0 \quad (\text{アセチル基の平均置換度} + \text{他のアシル基の平均置換度}) \quad 3.0$$

$$0.1 \quad (\text{アセチル基の平均置換度}) \quad 2.6$$

$$0.1 \quad (\text{他のアシル基の平均置換度}) \quad 2.6$$

【0027】

上記式が満たされることで、分離性能と透過性能とを両立する複合中空系膜が実現される。さらに、上記式が満たされることで、複合中空系膜の製造において、樹脂組成物（a）を溶融する際に良好な熱流動性が実現される。なお、平均置換度とは、セルロースのグルコース単位あたりに存在する3つの水酸基のうちアシル基（アセチル基 + 他のアシル基）が化学的に結合した数を指す。

【0028】

樹脂組成物（a）は、セルロースエステルを1種類のみ含有してもよいし、2種類以上を含有してもよい。

また、樹脂組成物（a）は、具体例として前記したセルロースエステルのうち、特に、セルロースアセテートプロピオネート及びセルロースアセテートブチレートからなる群より選択される少なくとも1種の化合物であることが好ましい。これらのセルロースエステルを含有することで、高い分離性能と高い透過性能を有する複合中空系膜が実現される。

【0029】

樹脂組成物（a）のセルロースエステルの含有量は、樹脂組成物（a）全体を100重量%としたときに、70～100重量%が好ましく、80～100重量%がより好ましく、90～100重量%が特に好ましい。

【0030】

（1-2）セルロースエステルの可塑剤

本発明の複合中空系膜の層（A）を構成する樹脂組成物（a）は、セルロースエステルの可塑剤を含有していてもよい。

セルロースエステルの可塑剤は、セルロースエステルを熱可塑化する化合物であれば特に限定されない。また、1種類の可塑剤だけでなく、2種類以上の可塑剤が併用されてもよい。

【0031】

セルロースエステルの可塑剤の具体例としては、ポリエチレングリコール及びポリエチレングリコール脂肪酸エステルなどのポリアルキレングリコール系化合物、グリセリン脂肪酸エステル及びジグリセリン脂肪酸エステルなどのグリセリン系化合物、クエン酸エステル系化合物、リン酸エステル系化合物及びアジピン酸エステルなどの脂肪酸エステル系化合物、カプロラクトン系化合物、ないし、それらの誘導体などが挙げられる。

【0032】

これらの中でも、セルロースエステルとの相溶性が良好であるため、少量添加で可塑化効果を発現して膜強度の低下を抑制する点、溶出後の細孔が微細なものとなり分離性能と透過性能の両立を可能とする点から、ポリアルキレングリコール系化合物が好ましい。

【0033】

ポリアルキレングリコール系化合物の具体的な好ましい例としては、重量平均分子量が400～4,000である、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、及びポリブチレングリコールなどが挙げられる。

【0034】

また、樹脂組成物（a）を加熱することで溶融する際のセルロースエステルの可塑剤の含有量は、加熱する前の樹脂組成物（a）を構成する成分の全体を100重量%としたと

10

20

30

40

50

きに、5～30重量%であることが好ましい。

【0035】

含有量が5重量%以上であることで、セルロースエステルの熱可塑性および複合中空系膜の透過性能が良好なものとなる。含有量を30重量%以下とすることで、複合中空系膜の分離性能および膜強度が良好なものとなる。セルロースエステルの可塑剤の含有量は、より好ましくは10～25重量%、さらに好ましくは15～20重量%である。

【0036】

セルロースエステルの可塑剤は、樹脂組成物(a)を溶融して複合中空系膜の層(A)を形成した後は、層(A)中に残存してもよいし、層(A)から溶出させてもよい。溶出させた場合、可塑剤が抜けた跡が膜中における細孔となることがあり、その結果、透過性能が良好となる。

10

【0037】

(1-3)酸化防止剤

複合中空系膜の層(A)を構成する樹脂組成物(a)は、酸化防止剤が含有されていることが好ましい。

酸化防止剤の具体例としては、リン系の酸化防止剤を含有することが好ましく、ペンタエリスリトール系化合物がより好ましい。ペンタエリスリトール系化合物として具体的には、ビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられる。酸化防止剤を含有している場合、溶融する際の熱分解が抑制され、その結果、膜強度の向上、膜への着色防止が可能となる。

20

【0038】

酸化防止剤の含有量は、加熱する前の樹脂組成物(a)を構成する成分の全体を100重量%としたときに、0.005～0.500重量%であることが好ましい。

【0039】

(1-4)親水性樹脂

複合中空系膜の層(A)を構成する樹脂組成物(a)は、親水性樹脂を含有していてもよい。親水性樹脂を含有している場合、特に水処理用膜として使用する際に透過性能の向上が可能となる。

本発明における親水性樹脂とは水と親和性が高い樹脂のことであり、水に溶解するか、または、水に対する接触角がセルロースエステルよりも小さい樹脂を指す。

30

【0040】

親水性樹脂の具体例としては、前記した性質を有するものであれば特に限定されないが、ポリアルキレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、およびそれらの誘導体などが好ましい例として挙げられる。

【0041】

これらの中でもポリアルキレングリコールが特に好ましく、その具体例としては、重量平均分子量(Mw)が4,000～100万である、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどが挙げられる。

【0042】

樹脂組成物(a)を加熱することで溶融する際の親水性樹脂の含有量は、加熱する前の樹脂組成物(a)を構成する成分の全体を100重量%とした際に、0.1～10重量%であることが好ましい。

40

【0043】

親水性樹脂の含有量が0.1重量%以上であることで、複合中空系膜の透過性能が良好なものとなる。親水性樹脂の含有量を10重量%以下とすることで、分離膜の分離性能および膜強度が良好なものとなる。親水性樹脂の含有量は、より好ましくは1～9重量%、さらに好ましくは2～8重量%である。

【0044】

親水性樹脂は、樹脂組成物(a)を溶融して複合中空系膜の層(A)を形成した後は、層(A)中に残存していることが好ましいが、親水性樹脂の一部または全部が層(A)か

50

ら溶出してもよい。溶出させた場合、親水性樹脂が抜けた跡が膜中における細孔となることがあり、その結果、透過性能が良好となる。

【0045】

(1-5) 添加剤

複合中空系膜の層(A)を構成する樹脂組成物(a)は、本発明の効果を損なわない範囲で前記(1-1)~(1-4)に記載した以外の添加剤を含有してもよい。

【0046】

添加剤の具体例としては、ポリアミド、ポリエステル、セルロースエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリオレフィン、ポリビニル化合物、ポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレート、ポリスルホン、及びポリエーテルスルホンなどの樹脂、有機滑剤、結晶核剤、有機粒子、無機粒子、末端封鎖剤、鎖延長剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、着色防止剤、艶消し剤、抗菌剤、制電剤、消臭剤、難燃剤、耐候剤、帯電防止剤、抗酸化剤、イオン交換剤、消泡剤、着色顔料、蛍光増白剤、及び染料などが挙げられる。

10

【0047】

(2) 樹脂組成物(b) (層(B)を構成する樹脂組成物)

複合中空系膜の層(B)は、樹脂組成物(b)から構成される。樹脂組成物(b)は、以下の(2-1)~(2-5)に示した成分を含むことができる。

【0048】

(2-1) セルロースエステル

複合中空系膜の層(B)を構成する樹脂組成物(b)は、セルロースエステルを含有することが好ましい。樹脂組成物(b)にセルロースエステルを含有する場合、層(B)は、層(A)との密着性に優れるものとなる。樹脂組成物(b)は、樹脂組成物(a)と同種のセルロースエステルを含有することがより好ましい。

20

【0049】

樹脂組成物(b)に含有できるセルロースエステルの具体例は、前記(1-1)の項で述べたものと同様である。

樹脂組成物(b)に含有できるセルロースエステルの重量平均分子量の好ましい範囲は、前記(1-1)の項で述べたものと同様である。

【0050】

樹脂組成物(b)に含有されるセルロース混合エステルにおいて、アセチル基と他のアシル基との平均置換度は、下記式を満たすことが好ましい。

30

$$1.0 \quad (\text{アセチル基の平均置換度} + \text{他のアシル基の平均置換度}) \quad 3.0$$

$$0.1 \quad (\text{アセチル基の平均置換度}) \quad 2.6$$

$$0.1 \quad (\text{他のアシル基の平均置換度}) \quad 2.6$$

【0051】

上記式が満たされることで、層(B)は、層(A)との密着性に優れるものとなる。さらに、上記式が満たされることで、複合中空系膜の製造において、樹脂組成物(b)を溶融する際に良好な熱流動性が実現される。

樹脂組成物(b)は、セルロースエステルを1種類のみ含有してもよいし、2種類以上を含有してもよい。

40

【0052】

また、樹脂組成物(b)は、具体例として前記したセルロースエステルのうち、特に、セルロースアセテートプロピオネート及びセルロースアセテートブチレートからなる群より選択される少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

樹脂組成物(b)のセルロースエステルの含有量は、樹脂組成物(b)全体を100重量%とした際に、40~100重量%が好ましく、60~100重量%がより好ましく、80~100重量%が特に好ましい。

【0053】

(2-2) セルロースエステルの可塑剤

複合中空系膜の層(B)を構成する樹脂組成物(b)は、セルロースエステルの可塑剤

50

を含有していてもよい。

セルロースエステル可塑剤は、セルロースエステルを熱可塑化する化合物であれば特に限定されない。また、1種類の可塑剤だけでなく、2種類以上の可塑剤が併用されてもよい。

セルロースエステル可塑剤の具体例は、前記(1-2)の項で述べたものと同様である。

【0054】

また、樹脂組成物(b)を加熱することで溶融する際のセルロースエステル可塑剤の含有量は、加熱する前の樹脂組成物(b)を構成する成分の全体を100重量%とした際に、15~50重量%であることが好ましい。含有量が15重量%以上であることで、セルロースエステル熱可塑性および複合中空系膜の透過性能が良好なものとなる。含有量を50重量%以下とすることで、複合中空系膜の膜強度が良好なものとなる。セルロースエステル可塑剤の含有量は、より好ましくは15~45重量%、さらに好ましくは15~40重量%である。

10

【0055】

セルロースエステル可塑剤は、樹脂組成物(b)を溶融して複合中空系膜の層(B)を形成した後は、層(B)中に残存してもよいし、層(B)から溶出させてもよい。溶出させた場合、可塑剤が抜けた跡が膜中における細孔となり、透過性能が良好となる。

【0056】

(2-3) 酸化防止剤

複合中空系膜の層(B)を構成する樹脂組成物(b)は、酸化防止剤を含有することが好ましい。

20

酸化防止剤の具体例は、前記(1-3)の項で述べたものと同様である。

酸化防止剤を含有している場合、加熱することで溶融する際の熱分解が抑制され、その結果、膜強度の向上、膜への着色防止が可能となる。

酸化防止剤の含有量は、加熱する前の樹脂組成物(b)を構成する成分の全体を100重量%とした際に、0.005~0.500重量%であることが好ましい。

【0057】

(2-4) 親水性樹脂

複合中空系膜の層(B)を構成する樹脂組成物(b)は、親水性樹脂を含有していてもよい。親水性樹脂を含有している場合、特に水処理用膜として使用する際に透過性能の向上が可能となる。

30

親水性樹脂の具体例は、前記(1-4)の項で述べたものと同様である。

【0058】

樹脂組成物(b)を加熱することで溶融する際の親水性樹脂の含有量は、加熱する前の樹脂組成物(b)を構成する成分の全体を100重量%とした際に、5~50重量%であることが好ましい。

【0059】

親水性樹脂の含有量が5重量%以上であることで、複合中空系膜の透過性能が良好なものとなる。親水性樹脂の含有量を50重量%以下とすることで、分離膜の膜強度が良好なものとなる。親水性樹脂の含有量は、より好ましくは8~45重量%、さらに好ましくは10~40重量%である。

40

【0060】

親水性樹脂は、樹脂組成物(b)を溶融して複合中空系膜の層(B)を形成した後は、層(B)中に残存してもよいが、親水性樹脂の一部または全部が層(B)から溶出してもよい。溶出させた場合、親水性樹脂が抜けた跡が膜中における細孔となり、透過性能が良好となる。

【0061】

(2-5) 添加剤

複合中空系膜の層(B)を構成する樹脂組成物(b)は、本発明の効果を損なわない範

50

図で(2-1)~(2-4)に記載した以外の添加剤を含有してもよい。

添加剤の具体例は、前記(1-5)の項で述べたものと同様である。

【0062】

(3) 膜の層構成

本発明の複合中空糸膜は、少なくとも2層の樹脂層を有する。

2層の樹脂層の一方は、前記した層(A)であり、もう一方は、前記した層(B)である。

複合中空糸膜は、層(A)、層(B)の2層で構成されてもよいし、少なくともこの2層を含んでいれば、別の層を含んだ3層以上で構成されてもよい。

複合中空糸膜が、層(A)、層(B)の2層で構成される場合は、いずれが外層でも構
10
われないが、層(A)が外層であることが好ましい。

また、複合中空糸膜が3層以上で構成される場合も、その積層順序に特に制限は無いが、層(A)が最外層であることが好ましい。

【0063】

中空糸膜が、互いに同じ組成を有しかつ異なる開孔率を有する複数の層を有する場合、これらの層は、それぞれ別の層と認識されるので、この中空糸膜は、「層(A)および層(B)を備える」構成に該当する。

【0064】

(4) 膜の断面構造

本発明の複合中空糸膜の層(A)、層(B)は、厚み方向の断面構造が均質であること
20
が好ましい。ここでいう厚み方向の断面とは、中空糸膜製造時の機械方向(長手方向)に垂直な方向(径方向)と、膜の厚み方向の断面のことをいう。

【0065】

また、ここでいう断面構造が均質とは、倍率10,000倍の走査型電子顕微鏡で、前記した膜の厚み方向の断面について、膜の一方の表面側からもう一方の表面側に向かって連続して観察した際に、構造の変化が確認できない状態を意味する。ここでは膜の表面形状に影響された断面構造の歪み等については構造の変化とはみなさない。

【0066】

例えば、溶媒を含まず、加熱することで溶融させた樹脂組成物を口金から吐出後、空气中で冷却、固化させた、いわゆる溶融紡糸で製造された膜、樹脂組成物を溶媒に溶解させた溶液を口金から吐出後、厚み方向に均一に固化させ、溶液中の溶媒を厚み方向に均一に抽出させた膜などは、前記した構造の変化が確認できず、断面構造が均質な膜となる。
30

【0067】

ここで、厚み方向の断面に、大きさが異なる孔や、大きさや太さが異なる球状や柱状や網目状など樹脂組成物が、規則的あるいは不規則的に存在する構造が観察された場合でも、膜の一方の表面側からもう一方の表面側に向かって連続して観察した際に、その大きさや太さの平均値が増加傾向あるいは減少傾向にない場合は、本発明では、断面構造が均質な膜とする。

【0068】

一方、樹脂組成物を溶媒に溶解させた溶液を口金から吐出後、厚み方向に不均一に固化させた場合、例えば、両表面又は片表面を急激に、内部をゆっくり固化させた場合は、溶液中の溶媒の抽出が厚み方向に不均一となりやすい。よって、膜の厚み方向において構造の変化が確認され、断面構造が不均質な膜となりやすい。非溶媒相分離法、熱誘起相分離法などにより、膜の厚み方向の一部に緻密な分離機能層を有するような一般的に非対称膜と呼ばれる膜は、断面構造が不均質な膜となる。
40

【0069】

(5) 膜の断面形状

本発明の複合中空糸膜の外径は20~350 μm である。外径が20 μm 未満の場合、中空部を流れる流体の圧損の影響で透過性能が悪化する。外径が350 μm を超える場合、単位体積あたりの膜面積が小さくなる影響でモジュールあたりでの透過流量が不足する
50

【0070】

本発明の複合中空系膜の外径は30 μm以上であることが好ましく、40 μm以上であることがより好ましく、50 μm以上であることがさらに好ましく、60 μm以上であることが特に好ましい。また、本発明の複合中空系膜の外径は250 μm以下であることが好ましく、150 μm以下であることがより好ましく、120 μm以下であることがさらに好ましく、95 μm以下であることが特に好ましい。

【0071】

本発明の複合中空系膜の内径は14 ~ 250 μmである。内径が14 μm未満の場合、中空部を流れる流体の圧損の影響で透過性能が悪化する。内径が250 μmを超える場合、単位体積あたりの膜面積が小さくなる影響でモジュールあたりでの透過流量が不足する。

10

【0072】

本発明の複合中空系膜の内径は22 μm以上であることが好ましく、28 μm以上であることがより好ましく、36 μm以上であることがさらに好ましく、42 μm以上であることが特に好ましい。また、本発明の複合中空系膜の内径は180 μm以下であることが好ましく、108 μm以下であることがより好ましく、84 μm以下であることがさらに好ましく、68 μm以下であることが特に好ましい。

【0073】

本発明の複合中空系膜全体の膜厚みは3 ~ 60 μmであることが好ましい。膜厚みが3 μm以上であると中空系膜の径方向の座屈に耐えることができ、60 μm以下であると透過性能が良好となる。膜厚みは5 ~ 50 μmであることがより好ましく、7 ~ 40 μmであることがさらに好ましく、8 ~ 30 μmであることが特に好ましい。

20

【0074】

また、本発明の複合中空系膜は、複合中空系膜全体の膜厚みにおける層(A)の厚みが0.01 ~ 5 μmである。層(A)の厚みが0.01 μm未満の場合、分離性能が悪化し、5 μmを超える場合、透過性能が悪化する。

【0075】

層(A)の厚みは0.05 μm以上であることが好ましく、0.1 μm以上であることがより好ましく、0.3 μm以上であることがさらに好ましく、0.5 μm以上であることが特に好ましい。また、層(A)の厚みは4 μm以下であることが好ましく、3 μm以下であることがより好ましく、2 μm以下であることがさらに好ましく、1 μm以下であることが特に好ましい。

30

【0076】

また、層(B)の厚みは3 μm以上であることが好ましく、5 μm以上であることがより好ましく、7 μm以上であることがさらに好ましく、8 μm以上であることが特に好ましい。また、層(B)の厚みは60 μm以下であることが好ましく、50 μm以下であることがより好ましく、40 μm以下であることがさらに好ましく、30 μm以下であることが特に好ましい。

【0077】

本発明の複合中空系膜の中空率は、中空部を流れる流体の圧損と座屈圧との関係から、20 ~ 55%であることが好ましく、25 ~ 50%であることがより好ましく、30 ~ 45%であることがさらに好ましい。

40

【0078】

複合中空系膜の外径、内径、複合中空系膜全体の膜厚み、中空率を前記範囲とする方法は特に限定されないが、例えば、複合中空系膜を製造する際の、紡糸口金の吐出孔の形状を変更すること、ドラフト比を変更すること等で調整できる。

【0079】

また、層(A)、層(B)の厚み比を調整する方法も特に限定されないが、例えば、複合中空系膜を製造する際の、紡糸口金内の各々の層を構成する樹脂組成物の流路間隙の形

50

状を変更すること、ギヤポンプ等で各々の層を構成する樹脂組成物の押出機からの吐出量を変更すること等で調整できる。

【0080】

特に本発明では、層(A)および層(B)を、前述した好ましい種類と量の樹脂組成物で構成し、後述する好ましい製造方法とすることで、膜の透過性能と分離性能に大きく寄与する層(A)の厚みを、前記範囲内とすることを可能としたことによって、透過性能と分離性能を高い水準でバランスさせることに成功した。

【0081】

(6) 開孔率

本発明の複合中空糸膜は、層(A)の開孔率を H_A 、層(B)の開孔率を H_B としたとき、以下の関係式を満たすことが好ましい。

$$H_A < H_B$$

この関係式を満たすことで、透過性能と分離性能の両立が可能となる。開孔率の測定条件は実施例にて詳細に説明する。

【0082】

層(A)の開孔率 H_A は、0~10%であることが好ましく、0~8%であることがより好ましく、0~5%であることがさらに好ましい。層(A)の開孔率 H_A を前記範囲とすることで、透過性能と分離性能の両立が可能となる。

【0083】

層(B)の開孔率 H_B は、5~55%であることが好ましく、5~45%であることがより好ましく、5~35%であることがさらに好ましく、10~30%であることがさらに好ましく、15~25%であることが特に好ましい。層(B)の開孔率 H_B を前記範囲とすることで、透過性能が良好となる。

【0084】

層(A)および層(B)の開孔率を調整する方法は特に限定されないが、例えば、前述した好ましい種類、量の、可塑剤および/または親水性樹脂を含んだ樹脂組成物を用いて紡糸した複合中空糸膜の各々の層から、可塑剤および/または親水性樹脂を溶出させて細孔を形成する方法などが挙げられる。

【0085】

(7) 層(B)の孔構造

本発明の複合中空糸膜の層(B)は、良好な透過性能を発現する点で、連続孔を有することが好ましい。連続孔とは連続的に貫通した孔のことであり、本発明においては、孔径の5倍以上の長さを有する孔を連続孔とする。

【0086】

層(B)の孔径は、0.001 μ m以上1 μ m以下が好ましく、0.005 μ m以上0.5 μ m以下がより好ましく、0.01 μ m以上0.1 μ m以下がさらに好ましい。孔径の測定方法は実施例にて詳細に説明する。

【0087】

層(B)に連続孔を形成する方法は特に限定されない。例えば、熔融紡糸中あるいは紡糸後に加熱および/または延伸を施すことにより、セルロースエステルと、可塑剤および/または親水性樹脂を相分離させた後、可塑剤および/または親水性樹脂を溶出させる方法がある。また、セルロースエステルを海、可塑剤および/または親水性樹脂を島とした海島構造において、島成分が連結するように加熱および/または延伸を施す方法などが実施できる。

【0088】

(8) 膜透過流束

本発明の複合中空糸膜は、特に水処理用膜として使用する際に良好な透過性能を発現するために、塩化ナトリウム濃度500mg/lの水溶液を25、圧力0.5MPaで濾過した際の膜透過流束が5L/m²/day以上であることが好ましい。膜透過流束の測定方法は実施例にて詳細に説明する。

10

20

30

40

50

【0089】

膜透過流束は $10\text{ L/m}^2/\text{day}$ 以上であることがより好ましく、 $20\text{ L/m}^2/\text{day}$ 以上であることがさらに好ましく、 $30\text{ L/m}^2/\text{day}$ 以上であることがさらにより好ましく、 $50\text{ L/m}^2/\text{day}$ 以上であることが特に好ましい。膜透過流束は高い方が好ましいが、塩阻止率とのバランスから上限は $500\text{ L/m}^2/\text{day}$ である。

【0090】

(9) 塩阻止率

本発明の複合中空糸膜は、特に水処理用膜として使用する際に良好な分離性能を発現するために、塩化ナトリウム濃度 500 mg/l の水溶液を 25 、圧力 0.5 MPa で濾過した際の塩阻止率が 90.0% 以上 99.9% 以下であることが好ましい。塩阻止率の測定方法は実施例にて詳細に説明する。

10

【0091】

塩阻止率は 95.0% 以上であることがより好ましく、 96.0% 以上であることがさらに好ましく、 97.0% 以上であることがさらにより好ましく、 98.0% 以上であることが特に好ましい。また、塩阻止率は 99.8% 以下であることがより好ましく、 99.7% 以下であることがさらに好ましい。

【0092】

従来、塩阻止率が、中空糸膜の高い引張弾性率により向上するという技術知見は無かった。更に、溶融紡糸で、イオン類の除去を可能とする膜を製造できる技術知見も無かった。

20

【0093】

本発明では、まず、前述した好ましい種類と量の樹脂組成物で中空糸膜を構成することで、溶液紡糸ではなく溶融紡糸でも透水性能と塩阻止性能を発現できることを発見した。次に溶融紡糸で達成できる高い引張弾性率により、塩阻止率の向上を達成し、イオンの除去を可能とした。さらに、膜の分離性能に大きく寄与する層(A)と、層(B)を複合化することにより、溶融紡糸時のドラフトあるいは延伸倍率を高くすることが可能となり、その結果、層(A)におけるセルロースエステル分子鎖を高く配向できることを見出した。これによって、非常に高い塩阻止率の発現が可能となった。

【0094】

(10) 引張弾性率

本発明の複合中空糸膜は長手方向(軸方向)の引張弾性率が、 $1,000\text{ MPa}$ 以上 $6,500\text{ MPa}$ 以下である。引張弾性率の測定条件は実施例にて詳細に説明する。

30

【0095】

本発明では長手方向の引張弾性率を $1,000\text{ MPa}$ 以上とすることで高い塩阻止性能を発現するという、従来技術では想到し得ない知見を得たことに特徴を有する。塩阻止性能を発現する理由は明らかではないが、次のように考えられる。

【0096】

セルロースエステル含有中空糸膜において長手方向の引張弾性率が $1,000\text{ MPa}$ 以上であるということは、セルロースエステルの分子鎖の配向度が高いということの意味する。つまり、セルロースエステルの分子鎖の秩序性が高いということなので、その結果、高い塩阻止性能を得ることができる。

40

【0097】

また、長手方向の引張弾性率が $6,500\text{ MPa}$ 以下であることで、分離膜を膜モジュールへ組み込むために適した柔軟性が実現される。引張弾性率を $1,000\text{ MPa}$ 以上 $6,500\text{ MPa}$ 以下とするための方法は特に限定されないが、溶融紡糸時のドラフト比及び/または延伸・熱固定条件を、それぞれ後述する好ましい条件とする方法が挙げられる。

【0098】

引張弾性率は $1,500\text{ MPa}$ 以上であることが好ましく、 $2,000\text{ MPa}$ 以上であることがより好ましく、 $2,200\text{ MPa}$ 以上であることがさらに好ましい。また、引張

50

弾性率は6,000MPa以下であることが好ましく、5,500MPa以下であることがより好ましく、5,000MPa以下であることがさらに好ましい。

【0099】

(11) 5%伸長時の応力

本発明の複合中空糸膜は、長手方向(軸方向)の5%伸長時の応力が30MPa以上であることが好ましい。5%伸長時の応力の測定条件は実施例にて詳細に説明する。

【0100】

セルロースエステル含有複合中空糸膜において、5%伸長時の応力が30MPa以上であるということは、セルロースエステルの分子鎖の配向度が高いということの意味する。つまり、セルロースエステルの分子鎖の秩序性が高いということなので、その結果、高い塩阻止性能を得ることができる。

10

【0101】

長手方向の5%伸長時の応力を30MPa以上とするための方法は特に限定されないが、紡糸時のドラフト比、延伸時の延伸条件を、それぞれ後述する好ましい範囲とする方法が挙げられる。長手方向の5%伸長時の応力は40MPa以上であることが好ましく、60MPa以上であることがより好ましく、80MPa以上であることがさらに好ましい。長手方向の5%伸長時の応力は伸度とのバランスの点から300MPa以下であることが好ましい。

【0102】

(12) 引張強度

本発明の複合中空糸膜は、長手方向(軸方向)の引張に対する膜強度を発現するために、引張強度は80MPa以上であることが好ましい。引張強度の測定条件は実施例にて詳細に説明する。引張強度は90MPa以上であることがより好ましく、100MPa以上であることがさらに好ましく、120MPaであることが特に好ましい。引張強度は高い方が好ましいが、伸度とのバランスの点から300MPa以下であることが好ましい。

20

【0103】

(13) 膜の種類

本発明の複合中空糸膜は、特に水処理に利用可能な膜である。水処理用膜としては、具体的には、精密濾過膜、限外濾過膜、ナノ濾過膜、逆浸透膜、正浸透膜などが挙げられる。本発明は特に、ナノ濾過膜、逆浸透膜および正浸透膜に好ましく適用される。

30

【0104】

(14) 製造方法

次に、本発明の2以上の層を有する複合中空糸膜を製造する方法について具体的に説明するがこれに限定されるものではない。

本発明の2以上の層を有する複合中空糸膜を製造する方法は、各層を構成する樹脂組成物を加熱することで溶融した後、口金内で合流し、溶融紡糸法により中空糸化する工程を備える。

【0105】

具体的には、本製造方法は、

1. 前記複合中空糸膜の各層を構成する樹脂組成物を加熱することで溶融する工程であり、少なくとも1の層を構成する樹脂組成物はセルロースエステルを含有する工程
2. 溶融した各層の樹脂組成物を、中央部に気体の流路を配した多重環状ノズルを有する口金内で合流させることで複合化する工程
3. 複合化した樹脂組成物を、多重環状ノズルから空気中に吐出しながら、ドラフト比200以上1,000以下で巻き取るか、ドラフト比10以上200以下で紡出した中空糸膜を倍率1.1倍以上2.5倍以下で延伸後に巻き取るか、のいずれかの工程を有する。

40

【0106】

本発明の複合中空糸膜の各層を構成する樹脂組成物を得るにあたっては、各成分を溶融して混練する方法が用いられる。使用する装置については特に制限はなく、ニーダー、口

50

ールミル、パンバリーミキサー、単軸または二軸押出機等の公知の混合機を用いることができる。中でも可塑剤や親水性樹脂の分散性を良好とする観点から、二軸押出機の使用が好ましい。水分や低分子量物などの揮発物を除去できる観点から、ベント孔付きの二軸押出機の使用がより好ましい。

【0107】

得られた樹脂組成物は、一旦ペレット化し、再度溶融させて溶融紡糸に用いてもよいし、直接紡糸口金に導いて溶融紡糸に用いてもよい。一旦ペレット化する際には、ペレットを乾燥して、水分量を200ppm(重量基準)以下とした樹脂組成物を用いることが好ましい。

【0108】

上記の方法で溶融した各層の樹脂組成物を、中央部に気体の流路を配した多重環状ノズルを有する紡糸口金内で合流させることで複合化する。このとき、紡糸口金内の各々の層を構成する樹脂組成物の流路間隙の形状は、樹脂組成物の溶融粘度、製造する複合中空系膜の所望の断面形状に合わせて適宜変更する。また、各々の層を構成する樹脂組成物の口金からの吐出量は、製造する複合中空系膜の所望の断面形状にあわせて例えばギヤポンプの回転数等で適宜変更する。

【0109】

続いて、複合化した樹脂組成物を、多重環状ノズルを有する紡糸口金から空気中に吐出する。ここで紡糸口金の下面から冷却装置(チムニー)上端までの距離Lは0~50mmであることが好ましい。また、紡糸口金より吐出した中空系膜を冷却する際、冷却装置(チムニー)の冷却風の温度は5~25℃が好ましい。また、冷却風の風速は0.8~2.0m/秒であることが好ましい。

【0110】

冷却装置により冷却された中空系膜は巻取装置により巻き取られる。巻取速度/吐出速度で算出できるドラフト比は10以上1,000以下である。この後に延伸する工程を経ない場合は、ドラフト比は200以上であることが好ましく、300以上であることがより好ましく、400以上であることがさらに好ましい。延伸する工程を経る場合は、ドラフト比は200以下であることが好ましく、150以下であることがより好ましく、100以下であることがさらに好ましい。

【0111】

上記の方法で紡糸した複合中空系膜は、さらに延伸する工程を経てもよい。延伸工程を経ることは、セルロース分子鎖の配向を更に高くすることが可能となるため、塩阻止率の向上の点で好ましい。延伸方法は特に限定されないが、例えば、延伸前の複合中空系膜を加熱ロール上で搬送することによって延伸を行う温度まで昇温し、ロール間の周速差を用いて延伸する方法でもよいし、乾熱オープン、あるいは熱水などの加熱液体中を搬送することによって延伸を行う温度まで昇温し、ロール間の周速差を用いて延伸する方法でもよい。また、延伸は1段で行ってもよいし、2段以上の多段で行ってもよい。

【0112】

延伸工程における複合中空系膜の温度の好ましい範囲は40~180℃であり、より好ましくは60~160℃、さらに好ましくは80~140℃である。合計の延伸倍率は1.1倍以上が好ましく、1.3倍以上がより好ましく、1.5倍以上がさらに好ましい。また、合計の延伸倍率は2.5倍以下が好ましく、2.2倍以下がより好ましく、2.0倍以下がさらに好ましい。また必要に応じ、延伸中あるいは延伸後に熱固定を施してもよい。熱固定温度は80~180℃であることが好ましい。

【0113】

このようにして得られた複合中空系膜はこのままでも使用できるが、使用する前に例えばアルコール含有水溶液、アルカリ水溶液等によって膜の表面を親水化させることが好ましい。

【0114】

(15) モジュール

上記のようにして得られた本発明の複合中空系膜は、従来公知の方法により中空系膜モジュールとして組み込むことが可能である。

【実施例】

【0115】

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。

【0116】

[測定および評価方法]

以下、実施例により本発明をより詳細に説明する。実施例中の各特性値は次の方法で求めたものである。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の(3)~(7)、(10)~(12)においては、分離膜を25で8時間、真空乾燥させた状態で測定および評価した。

【0117】

(1)セルロース混合エステル平均置換度

セルロースにアセチル基およびアシル基が結合したセルロース混合エステルの平均置換度の算出方法については下記の通りである。

80で8時間の乾燥したセルロース混合エステル0.9gを秤量し、アセトン35mlとジメチルスルホキシド15mlを加え溶解した後、さらにアセトン50mlを加えた。攪拌しながら0.5N-水酸化ナトリウム水溶液30mlを加え、2時間ケン化した。熱水50mlを加え、フラスコ側面を洗浄した後、フェノールフタレインを指示薬として0.5N-硫酸で滴定した。別に試料と同じ方法で空試験を行った。滴定が終了した溶液の上澄み液を100倍に希釈し、イオンクロマトグラフを用いて、有機酸の組成を測定した。測定結果とイオンクロマトグラフによる酸組成分析結果から、下記式により置換度を計算した。

【0118】

$$TA = (B - A) \times F / (1000 \times W)$$

$$DS_{ace} = (162.14 \times TA) / [\{ 1 - (Mw_{ace} - (16.00 + 1.01)) \times TA \} + \{ 1 - (Mw_{acy} - (16.00 + 1.01)) \times TA \} \times (Acy / Ace)]$$

$$DS_{acy} = DS_{ace} \times (Acy / Ace)$$

TA：全有機酸量(ml)

A：試料滴定量(ml)

B：空試験滴定量(ml)

F：硫酸の力価

W：試料重量(g)

DS_{ace}：アセチル基の平均置換度

DS_{acy}：他のアシル基の平均置換度

Mw_{ace}：酢酸の分子量

Mw_{acy}：他の有機酸の分子量

Acy / Ace：酢酸(Ace)と他の有機酸(Acy)とのモル比

162.14：セルロースの繰り返し単位の分子量

16.00：酸素の原子量

1.01：水素の原子量

【0119】

(2)セルロースエステルの重量平均分子量(Mw)

セルロースエステルの濃度が0.15重量%となるようにテトラヒドロフランに完全に溶解させ、GPC測定用試料とした。この試料を用い、以下の条件のもと、Waters 2690でGPC測定を行い、ポリスチレン換算により重量平均分子量(Mw)を求めた。

カラム：東ソー製TSK gel GMHHR-Hを2本連結

10

20

30

40

50

検出器 : Waters 2410 示差屈折計 RI
 移動層溶媒 : テトラヒドロフラン
 流速 : 1.0 ml / 分
 注入量 : 200 μ l

【0120】

(3) 複合中空系膜の外径 (μ m)

複合中空系膜の長手方向に垂直な方向(径方向)と、膜の厚み方向の断面を光学顕微鏡により観察して撮影し、複合中空系膜の外径(μ m)を算出した。なお、複合中空系膜の外径は、複合中空系膜10本を用いて算出し、その平均値とした。

【0121】

(4) 複合中空系膜の内径 (μ m)

複合中空系膜の長手方向に垂直な方向(径方向)と、膜の厚み方向の断面を光学顕微鏡により観察して撮影し、複合中空系膜の内径(μ m)を算出した。なお、複合中空系膜の内径は、複合中空系膜10本を用いて算出し、その平均値とした。

【0122】

(5) 層(A)の厚み (μ m)

複合中空系膜を液体窒素で冷却し、応力を加え、長手方向に垂直な方向(径方向)と膜の厚み方向に割断した。該断面を走査型電子顕微鏡により観察して撮影し、層(A)の厚み(μ m)を算出した。なお、層(A)の厚みは、任意の10箇所を観察して算出し、その平均値とした。

【0123】

(6) 開孔率 H_A 、 H_B (%)

複合中空系膜の層(A)および層(B)の、表面(外表面または内表面)または断面をそれぞれ走査型電子顕微鏡にて倍率3万倍で観察して撮影し、得られた写真の上に、透明なフィルムやシートを重ねて、細孔に該当する部分を油性インキ等で塗りつぶす。次いで、イメージアナライザーを用いて、細孔に該当する領域の面積を求める。この測定を任意の30個の細孔で行い、数平均することで平均孔面積 S (m^2) を算出した。次に、平均孔面積 S を算出した写真の中の3 μ m四方あたりの細孔数を数えて、1 m^2 当たりの細孔数に換算することで細孔密度(個/ m^2)を算出した。開孔率は、求めた平均孔面積 S と細孔密度から次式により計算して求めた。ここで、開孔率の算出には、細孔径(楕円状や棒状である場合は短径)が1 nm以上である細孔を用いる。

$$\text{開孔率}(\%) = (\text{平均孔面積} S) \times (\text{細孔密度}) \times 100$$

【0124】

なお、層(A)および層(B)の表面が露出しており観察可能である場合は、原則として表面における細孔を観察する。ただし、露出していない場合や、中空系膜の径が小さく内表面の観察が不可能である場合は、断面を観察する。いずれの場合でも、層(A)と層(B)の観察面は合わせる。断面の作製は(5)に記載の方法と同様に行い、断面の観察は各層において厚さ方向における中心部にて行った。平均孔面積 S を算出するための細孔の個数、細孔密度を算出するための写真の中の範囲は、試料の形状や孔の形状に応じ、前記に例示した数値から任意に変更できる。

【0125】

また、孔の形状が棒状である場合など、細孔数の算出が難しい場合は、表面(外表面または内表面)または断面をそれぞれ走査型電子顕微鏡にて倍率3万倍で観察して、撮影し、得られた写真の上に、透明なフィルムやシートを重ねて、細孔に該当する部分を、全て、油性インキ等で塗りつぶす。次いで、イメージアナライザーを用いて、細孔に該当する領域の面積を求める。この面積と、評価に用いた写真の面積から、直接開孔率を算出した。

【0126】

(7) 層(B)の孔径 (μ m)

層(B)の断面について、前記(6)に記載の方法で算出した平均孔面積 S (m^2) を

用い、次式により求めた。

$$\text{層(B)の孔径}(\mu\text{m}) = (2(S/\quad))^{1/2} \times 10^6$$

また、孔の形状が棒状である場合など、細孔数の算出が難しく、平均孔面積 S が求められない場合は、以下の方法で算出した。

複合中空系膜を液体窒素で冷却し、応力を加え、長手方向に垂直な方向(径方向)と膜の厚み方向に切断した。次に該断面の厚さ方向における層(B)の中心部を走査型電子顕微鏡で観察し、得られた写真をフーリエ変換し、波数を横軸に強度を縦軸にプロットした際の極大値波数を求め、その逆数から孔径を得た。このとき、走査型電子顕微鏡写真の画像サイズは孔径の20倍以上100倍以下の長さを一辺とする正方形とする。

【0127】

(8) 透過性能(膜透過流束(L/m²/day))

イソプロピルアルコールの10重量%水溶液に1時間浸漬して親水化を行った複合中空系膜に、濃度500mg/l、温度25、pH6.5に調整した塩化ナトリウム水溶液を操作圧力0.5MPaで供給して、膜ろ過処理を行い、得られた透過水量に基づいて、下記式により膜透過流束を求めた。

$$\text{膜透過流束}(L/m^2/day) = \text{1日あたりの透過水量} / \text{膜面積}$$

【0128】

(9) 分離性能(塩阻止率(%))

膜透過流束と同条件で膜ろ過処理を行い、得られた透過水の塩濃度を測定した。得られた透過水の塩濃度および供給水の塩濃度から、下記式に基づいて塩阻止率を求めた。なお、透過水の塩濃度は、電気伝導度の測定値より求めた。

$$\text{塩阻止率}(\%) = 100 \times \{1 - (\text{透過水中の塩化ナトリウム濃度} / \text{供給水中の塩化ナトリウム濃度})\}$$

なお、前記(7)、(8)においては、以下のように小型モジュールを作製して膜ろ過処理を行った。

複合中空系膜を束ねて、プラスチック製パイプに挿入した後、熱硬化性樹脂をパイプに注入し、末端を硬化させて封止した。封止させた中空系膜の端部を切断することで中空系膜の開口面を得て、外径基準の膜面積が約0.1m²の評価用小型モジュールを作製した。

【0129】

(10) 引張弾性率(MPa)

温度20、湿度65%の環境下において、引張試験機(オリエンテック社製テンシロンUCT-100)を用い、試料長100mm、引張速度100mm/minの条件にて、その他は、「JIS L 1013:2010化学繊維フィラメント系試験方法・8.10初期引張抵抗度」に規定された方法に従って測定を行い、初期引張抵抗度から算出した見掛けヤング率を引張弾性率(MPa)とした。なお測定回数は5回とし、その平均値とした。

【0130】

(11) 5%伸長時の応力(MPa)

温度20、湿度65%の環境下において、引張試験機(オリエンテック社製テンシロンUCT-100)を用い、試料長100mm、引張速度100mm/minの条件にて、その他は、「JIS L 1013:2010化学繊維フィラメント系試験方法・8.5引張強さ及び伸び率」に規定された方法に従って測定を行い、5%伸長時の応力(MPa)を測定した。なお測定回数は5回とし、その平均値を5%伸長時の応力とした。

【0131】

(12) 引張強度(MPa)

温度20、湿度65%の環境下において、引張試験機(オリエンテック社製テンシロンUCT-100)を用い、試料長100mm、引張速度100mm/minの条件にて、その他は、「JIS L 1013:2010化学繊維フィラメント系試験方法・8.5引張強さ及び伸び率」に規定された方法に従って測定を行い、引張強さから引張強度

10

20

30

40

50

(破断強度)(MPa)を算出した。なお測定回数は5回とし、その平均値を引張強度とした。

【0132】

[セルロースエステル(C)]

(C1)

セルロース(コットンリントー)100重量部に、酢酸240重量部とプロピオン酸67重量部を加え、50で30分間混合した。混合物を室温まで冷却した後、氷浴中で冷却した無水酢酸172重量部と無水プロピオン酸168重量部をエステル化剤として、硫酸4重量部をエステル化触媒として加えて、150分間攪拌を行い、エステル化反応を行った。エステル化反応において、40を越える時は、水浴で冷却した。反応後、反応停止剤として酢酸100重量部と水33重量部の混合溶液を20分間かけて添加して、過剰の無水物を加水分解した。その後、酢酸333重量部と水100重量部を加えて、80で1時間攪拌した。反応終了後、炭酸ナトリウム6重量部を含む水溶液を加えて、析出したセルロースアセテートプロピオネートを濾別し、続いて水で洗浄した後、60で4時間乾燥した。得られたセルロースアセテートプロピオネートのアセチル基およびプロピオニル基の平均置換度は各々1.9、0.7であり、重量平均分子量(Mw)は17.8万であった。

10

【0133】

(C2)

株式会社ダイセル製セルロースアセテート(LT35)、置換度2.90

20

【0134】

[セルロースエステルの可塑剤(P)]

(P1)

重量平均分子量600のポリエチレングリコール

【0135】

[酸化防止剤(O)]

(O1)

ビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト

【0136】

[親水性樹脂(H)]

(H1)

重量平均分子量8300のポリエチレングリコール

(H2)

ポリビニルピロリドン、K17

【0137】

[複合中空糸膜の製造]

(実施例1)

セルロースエステル(C1)74重量%、重量平均分子量600のポリエチレングリコール(P1)25.9重量%、酸化防止剤としてビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(O1)0.1重量%を二軸押出機にて240で熔融混練し、均質化した後にペレット化して、層(A)用の樹脂組成物(a)を得た。このペレットを80で8時間真空乾燥を行った。

40

【0138】

また、セルロースエステル(C1)74重量%、重量平均分子量600のポリエチレングリコール(P1)17.9重量%、酸化防止剤としてビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(O1)0.1重量%、重量平均分子量8300のポリエチレングリコール(H1)8重量%を二軸押出機にて240で熔融混練し、均質化した後にペレット化して、層(B)用の樹脂組成物(b)を得た。このペレットを80で8時間真空乾燥を行った。

50

【 0 1 3 9 】

乾燥させた、層(A)用の樹脂組成物(a)のペレット、層(B)用の樹脂組成物(b)のペレットを、それぞれ別々の二軸押出機に供給し230で熔融混練したのち、ギヤポンプにて樹脂組成物(a)は2.4g/分、樹脂組成物(b)は2.4g/分となるように押出量を調整した。続いて外層が層(A)、内層が層(B)となるように、中央部に気体の流路を配した多重環状ノズルを有する紡糸口金内に導入し、口金内で複合化させた。その後、口金孔(外径4.6mm、内径3.7mm、スリット幅0.45mm、孔数4)より下方に紡出した。この紡出した中空糸膜を、口金の下面から冷却装置(チムニー)上端までの距離Lが30mmとなるように冷却装置へ導き、25、風速1.5m/秒の冷却風によって冷却し、油剤を付与して収束させた後、紡出糸をドラフト比が400となるようにワインダーで巻き取った。得られた複合中空糸膜の構造と物性を表1に示した。

10

【 0 1 4 0 】

なお、本実施例の複合中空糸膜では、イソプロピルアルコールの10重量%水溶液に1時間浸漬する前後における重量変化から、熔融紡糸する際に可塑剤として添加した重量平均分子量600のポリエチレングリコール、重量平均分子量8300のポリエチレングリコールは、それぞれ全量が複合中空糸膜から溶出していた。

【 0 1 4 1 】

(実施例2)

層(B)用の樹脂組成物(b)として、セルロースエステル(C1)74重量%、重量平均分子量600のポリエチレングリコール(P1)13.9重量%、酸化防止剤としてビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(O1)0.1重量%、重量平均分子量8300のポリエチレングリコール(H1)12重量%を用いた以外は、実施例1と同様にして複合中空糸膜を得た。得られた複合中空糸膜の構造、物性を表1に示した。

20

【 0 1 4 2 】

(実施例3)

層(A)用の樹脂組成物(a)として、セルロースエステル(C1)74重量%、重量平均分子量600のポリエチレングリコール(P1)21.9重量%、酸化防止剤としてビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(O1)0.1重量%、重量平均分子量8300のポリエチレングリコール(H1)4重量%を用いた以外は、実施例2と同様にして複合中空糸膜を得た。得られた複合中空糸膜の構造、物性を表1に示した。

30

【 0 1 4 3 】

(実施例4)

ドラフト比を800とした以外は、実施例1と同様にして複合中空糸膜を得た。得られた複合中空糸膜の構造、物性を表1に示した。

【 0 1 4 4 】

(実施例5)

ドラフト比を200とした以外は、実施例1と同様にして複合中空糸膜を得た。得られた複合中空糸膜の構造、物性を表1に示した。

40

【 0 1 4 5 】

(実施例6)

セルロースエステル(C1)74重量%、重量平均分子量600のポリエチレングリコール(P1)25.9重量%、酸化防止剤としてビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(O1)0.1重量%を二軸押出機にて240で熔融混練し、均質化した後にペレット化して、層(A)用の樹脂組成物(a)を得た。このペレットを80で8時間真空乾燥を行った。

【 0 1 4 6 】

また、セルロースエステル(C1)50重量%、重量平均分子量600のポリエチレングリコール(P1)19.9重量%、酸化防止剤としてビス(2,6-ジ-t-ブチル-

50

4 - メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(O1)0.1重量%、ポリビニルピロリドン(H2)30重量%を二軸押出機にて240 で熔融混練し、均質化した後にペレット化して、層(B)用の樹脂組成物(b)を得た。このペレットを80 で8時間真空乾燥を行った。

【0147】

乾燥させた、層(A)用の樹脂組成物(a)のペレット、層(B)用の樹脂組成物(b)のペレットを、それぞれ別々の二軸押出機に供給し230 で熔融混練したのち、ギヤポンプにて樹脂組成物(a)は2.4g/分、樹脂組成物(b)は24g/分となるように押出量を調整した。続いて外層が層(A)、内層が層(B)となるように、中央部に気体の流路を配した多重環状ノズルを有する紡糸口金内に導入し、190 の口金内で複合化させた。その後、口金孔(外径4.6mm、内径3.7mm、スリット幅0.45mm、孔数4)より下方に紡出した。この紡出した中空系膜を、口金の下面から冷却装置(チムニー)上端までの距離Lが30mmとなるように冷却装置へ導き、25 、風速1.5m/秒の冷却風によって冷却し、油剤を付与して収束させた後、紡出系をドラフト比が400となるようにワインダーで巻き取った。得られた複合中空系膜の構造と物性を表1に示した。

10

【0148】

なお、本実施例の複合中空系膜では、イソプロピルアルコールの10重量%水溶液に1時間浸漬する前後における重量変化から、熔融紡糸する際に可塑剤として添加した重量平均分子量600のポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドンは、それぞれ全量が複合中空系膜から溶出していた。

20

【0149】

(実施例7)

ドラフト比を100とした以外は、実施例1と同様にして、紡出系を得た。この紡出系を、乾熱オープン中を通過させることによって120 に昇温し、ロール間の周速差を用いて延伸倍率1.8倍として巻き取り複合中空系膜を得た。得られた複合中空系膜の構造、物性を表1に示した。

【0150】

(実施例8)

ドラフト比を100とした以外は、実施例6と同様にして、紡出系を得た。この紡出系を、乾熱オープン中を通過させることによって120 に昇温し、ロール間の周速差を用いて延伸倍率1.8倍として巻き取り複合中空系膜を得た。得られた複合中空系膜の構造、物性を表1に示した。なお、本実施例の複合中空系膜では、イソプロピルアルコールの10重量%水溶液に1時間浸漬する前後における重量変化から、熔融紡糸する際に可塑剤として添加した重量平均分子量600のポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドンは、それぞれ全量が複合中空系膜から溶出していた。

30

【0151】

(比較例1)

層(B)用の樹脂組成物(b)は用いず、ギヤポンプにて樹脂組成物(a)を26.4g/分となるように押出量を調整した以外は、実施例1と同様にして複合中空系膜を得た。得られた複合中空系膜の構造、物性を表1に示した。

40

【0152】

(比較例2)

ドラフト比を80とした以外は、実施例3と同様にして複合中空系膜を得た。得られた複合中空系膜の構造、物性を表1に示した。

なお、本実施例の複合中空系膜では、イソプロピルアルコールの10重量%水溶液に1時間浸漬する前後における重量変化から、熔融紡糸する際に可塑剤として添加した重量平均分子量600のポリエチレングリコール、重量平均分子量8300のポリエチレングリコールは、それぞれ全量が複合中空系膜から溶出していた。

【0153】

50

(比較例3)

ドラフト比を800とした以外は、比較例1と同様にして紡糸を試みたが、口金とワインダーとの間で糸切れが発生し、複合中空糸膜を得ることが出来なかった。

【0154】

(比較例4)

ドラフト比を100とした以外は、比較例1と同様にして、紡出糸を得た。この紡出糸を、乾熱オープン中を通過させることよって120に昇温し、ロール間の周速差を用いて延伸倍率1.8倍として延伸を試みたが、延伸中に糸切れが発生し、複合中空糸膜を得ることが出来なかった。

【0155】

(比較例5)

セルロースエステル(C2)41重量%、N-メチル-2-ピロリドン49.9重量%、エチレングリコール8.8重量%、安息香酸0.3重量%を180で溶解した。得られた溶液を減圧下で脱泡した後、口金孔(弧状のスリット部が3個配置されて1個の吐出孔を形成するタイプ)から160で下方に紡出し、空間時間0.03秒を経て、N-メチル-2-ピロリドン/エチレングリコール/水=4.25重量%/0.75重量%/95重量%からなる12の浴中で固化させ、続いて水中で洗浄した。その後、60の水中で40分間熱処理し、外径が167 μ m、内径が83 μ mの中空糸膜を得た。

【0156】

得られた中空糸膜の膜透過流束は54.7L/m²/day、塩阻止率は95.8%、引張弾性率は1,435MPa、5%伸長時応力は28MPa、引張強度は72MPaであった。また、得られた中空糸膜は複合中空糸膜ではなく、いわゆる非対称膜であり、断面構造は不均質であった。

【0157】

なお、実施例2~5、7、比較例1、2の中空糸膜では、イソプロピルアルコールの10重量%水溶液に1時間浸漬する前後における重量変化から、溶融紡糸する際に可塑剤として添加した重量平均分子量600のポリエチレングリコール、重量平均分子量8300のポリエチレングリコールは、それぞれ全量が複合中空糸膜から溶出していた。

また、実施例1~8、比較例1、2の中空糸膜の断面は全ての層の断面構造は均質であった。

【0158】

実施例1~8の複合中空糸膜は、膜透過流束も高く透過性能は良好であった。また、塩阻止率も高く分離性能も良好であり、引張強度も高く膜強度も良好であった。

一方、比較例1の複合中空糸膜は、層(B)を有さず、かつ層(A)厚みが大きく、本発明の範囲に含まれないため、透過性能が実施例と比較して劣っていた。また、比較例2の複合中空糸膜は、引張弾性率が1000MPa未満であり、本発明の範囲に含まれないため、塩阻止率が実施例と比較して低く、分離性能に劣る結果となった。さらに、比較例2の複合中空糸膜は、引張強度も低く膜強度も劣る結果となった。

【0159】

10

20

30

【表 1】

表1	層(A)	セルロースエステル 種類 重量%	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		実施例8		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		
			CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI
樹脂組成	層(A)	セルロースエステル	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74
		セルロースエステルの可 塑性	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI
		重量%	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9
		酸化防止剤	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI
		重量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	層(B)	親水性樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		重量%	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-
		セルロースエステル	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI	CI
		重量%	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74
		セルロースエステルの可 塑性	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI
製造条件	層(A)	重量%	17.9	13.9	13.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	
		酸化防止剤	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI	OI
		重量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		親水性樹脂	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1
		重量%	8	12	12	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	層(B)	糸糸温度	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
		ドラフト比	400	400	400	800	800	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
		延伸温度	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		延伸倍率	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質
複合中空糸膜 の構造	層(A)	厚み	1.4	1.4	1.4	0.5	0.5	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	
		開孔率H _A	0.0	0.0	3.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
		断面構造	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質	均質
		開孔率H _B	6.8	10.4	10.7	8.8	8.8	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1
		孔径	0.09	0.10	0.10	0.06	0.06	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	層(B)	連続孔	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		層構成(外層/内層)	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B
		外径	90	95	94	38	38	239	239	85	85	150	150	148	148	148	148	148	148	148	148	148	148	148	148	148	
		内径	52	58	56	26	26	170	170	60	60	102	102	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	
		膜透過流量	L/m ² /day	15.7	16.9	30.4	33.3	33.3	8.4	8.4	31.2	31.2	10.2	10.2	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9
複合中空糸膜 の物性	塩阻止率	%	93.7	92.2	96.8	96.8	91.0	91.0	93.4	93.4	99.5	99.5	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1		
	引張弾性率	MPa	1,588	1,503	1,430	2,065	2,065	1,291	1,291	1,514	1,514	6,340	6,340	5,847	5,847	5,847	5,847	5,847	5,847	5,847	5,847	5,847	5,847	5,847	5,847		
	5%伸長時応力	MPa	39	34	30	46	46	31	31	37	37	85	85	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
	引張強度	MPa	96	89	82	115	115	84	84	95	95	213	213	187	187	187	187	187	187	187	187	187	187	187	187		
	糸切れ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

10

20

30

40

【0160】

本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく

50

様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお本出願は、2015年4月28日付で出願された日本特許出願（特願2015-091194）に基づいており、その全体が引用により援用される。

【産業上の利用可能性】

【0161】

本発明は、透過性能と分離性能に優れ、高い膜強度を有し、簡便に製造できる複合中空系膜およびその製造方法である。本発明の複合中空系膜は、海水、かん水、下水、排水などから工業用水、飲料水などを製造するための水処理用膜、人工腎臓や血漿分離などの医療用膜、果汁濃縮などの食品・飲料工業用膜、排気ガス、炭酸ガスなどを分離するガス分離膜、燃料電池セパレーターなどの電子工業用膜などに用いることができる。前記水処理用膜の種類としては、精密濾過膜、限外濾過膜、ナノ濾過膜、逆浸透膜、正浸透膜などに好ましく用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
D 0 1 D 5/24 (2006.01) D 0 1 D 5/24 Z

(72)発明者 富岡 洋樹
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

審査官 富永 正史

(56)参考文献 特開平04 - 065505 (JP, A)
特開昭62 - 001404 (JP, A)
国際公開第2007 / 043553 (WO, A1)
特開昭64 - 015104 (JP, A)
特開2007 - 289927 (JP, A)
特開昭63 - 194701 (JP, A)
特開昭62 - 097980 (JP, A)
特開2008 - 178814 (JP, A)
国際公開第2012 / 026373 (WO, A1)
特開昭51 - 070316 (JP, A)
国際公開第2016 / 052675 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 D 6 1 / 0 0 - 7 1 / 8 2
C 0 2 F 1 / 4 4
D 0 1 D 5 / 2 4
D 0 1 F 2 / 2 8