

(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
2024年2月29日(29.02.2024)



(10) 国際公開番号

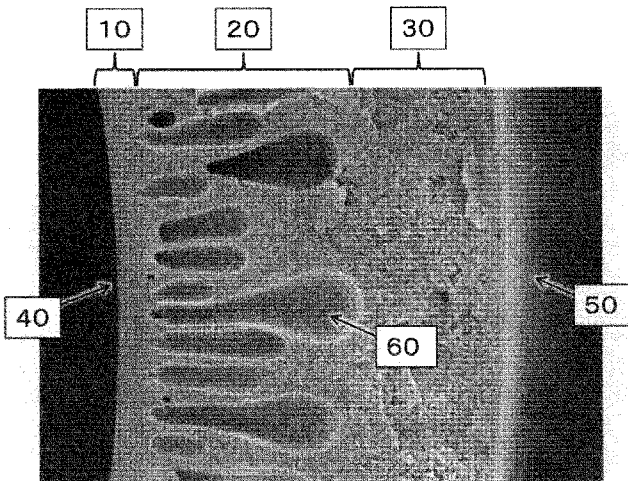
WO 2024/043095 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 63/02 (2006.01) *B01D 71/68* (2006.01)
B01D 69/00 (2006.01) *H01M 8/00* (2016.01)
B01D 69/08 (2006.01) *H01M 8/04* (2016.01)
B01D 71/44 (2006.01) *F24F 6/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/029075
- (22) 国際出願日: 2023年8月9日(09.08.2023)
- (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 2022-133043 2022年8月24日(24.08.2022) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田宮 竜太 (TAMIYA Ryuta); 〒5208558 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 Shiga (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: HOLLOW FIBER MEMBRANE, HOLLOW FIBER MEMBRANE UNIT, HOLLOW FIBER MEMBRANE MODULE, AND DEHUMIDIFIER

(54) 発明の名称: 中空糸膜、中空糸膜ユニット、中空糸膜モジュール、及び除加湿器

【図1】



(57) Abstract: The present invention relates to a hollow fiber membrane including a micropore layer, a coarse-pore layer, and a strength retention layer. In a cross section of the membrane that is orthogonal to the longitudinal direction thereof, the micropore layer, the coarse-pore layer, and the strength retention layer are arranged in this order from the inner side of the hollow fiber membrane, and the porosity of the hollow fiber membrane as a whole is 60% to 75%.

(57) 要約: 微細孔層と粗大孔層と強度保持層を有する中空糸膜であって、膜の長手方向に垂直な断面において、前記微細孔層、前記粗大孔層、及び前記強度保持層が、中空糸膜内側からこの順に配置され、かつ該中空糸膜全体における空隙率が60%以上75%以下である、中空糸膜に関する。



WO 2024/043095 A1

MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

中空糸膜、中空糸膜ユニット、中空糸膜モジュール、及び除加湿器

技術分野

[0001] 本発明は、中空糸膜、中空糸膜ユニット、中空糸膜モジュール、及び除加湿器に関するものである。さらに詳しくは、燃料電池システムや空調システムに使用される調湿ユニットに好適に用いられる中空糸膜、中空糸膜ユニット、中空糸膜モジュール、及び除加湿器に関するものである。

背景技術

[0002] 中空糸膜は、腎不全患者の血液浄化器などの医療用途や、浄水器用などの水処理用途に広く用いられている。また、ガス分離可能なサイズの孔を有している中空糸膜であれば、種々の無機膜の中でも優れた気体分離性を示し、耐薬品性および耐熱性が求められる環境下においても使用可能である。このことから、近年では、燃料電池システムに内蔵される電解質膜を保湿するために燃料ガスを加湿する方法や、工場圧空内の水分を除湿するための方法に中空糸膜の利用が広がってきている。

[0003] 上記のような水蒸気を選択的に透過させる中空糸膜として、現在数種類のものが市販されているが、それぞれ素材および透過原理は異なっている。ポリイミド樹脂を素材として用い、溶解拡散法によって本操作を行う膜においては、耐熱性および強度にはすぐれているが、水蒸気透過係数が低いという欠点がみられる。また、フッ素系イオン交換膜を素材に用い、イオン水和法を原理としている膜は、水蒸気透過係数は高いものの耐熱性に乏しく、膜自体が非常に高価であるという欠点がある。

[0004] 一方、ポリエーテルイミド樹脂を素材とし、毛管凝縮法で加湿・除湿を行う膜は、水蒸気透過性と耐熱性の両立が図られており、多くの産業分野で採用されているが、膜の絶対強度が弱く、特に柔軟性に乏しいため、多量の気体の加湿・除湿の際、中空糸膜が切断されるという問題がみられる。

[0005] 固体高分子型燃料電池の加湿用途に中空糸膜を利用する場合、車載用では3,000～7,000NL/分程度の多量の空気加湿が必要であり、また定置用では加湿の駆動源に温水が使用される場合が多く、いずれにしても中空糸膜への耐久性と耐熱性の付与が特に必要とされている。

[0006] 燃料電池の加湿用途としては、限外ろ過膜、精密ろ過膜等として一般的に広く使用されており、湿潤加湿条件下での強度安定性に優れているポリスルホン系樹脂も用いられている。ポリスルホン系樹脂および親水性ポリビニルピロリドンの水溶性有機溶媒溶液よりなる紡糸原液を乾湿式紡糸することで得られる水蒸気透過膜が提案されている（特許文献1、2）。また、製膜時の相分離速度を制御することで膜断面にフィンガーボイド構造を設けることにより、水蒸気透過性を高める方法が記載されている（特許文献3）。しかしながら、上記の従来技術では、水蒸気透過性を高めることはできても、ガスリークおよび耐久性を両立することはできない可能性がある。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特許第4100215号
特許文献2：特開2011-67812
特許文献3：WO2011/021300

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、水蒸気透過性に優れているばかりではなく、耐久性にも優れ、除加湿器などとして有効に用いられる中空糸膜および、その膜モジュールを提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を達成するため、本発明は以下の構成からなる。

[0010] 微細孔層と粗大孔層と強度保持層を有する中空糸膜であって、膜の長手方向に垂直な断面（以下「垂直断面」という）において、前記微細孔層、前記

粗大孔層、及び前記強度保持層が、中空糸膜内側からこの順に配置され、かつ該中空糸膜全体における空隙率が60%以上75%以下である、中空糸膜。

発明の効果

[0011] 本発明により得られる中空糸膜は、水蒸気透過性および耐久性に優れた中空糸膜として有効に使用でき、かつそれを用いた膜モジュールとしても、優れた水蒸気透過性および耐久性を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]垂直断面において、微細孔層、粗大孔層、及び強度保持層がこの順に配置されて存在する中空糸膜の断面図である。

[図2]空隙（b）の長径、短径の測定方法の例を示す図である。

[図3]水蒸気透過性能を測定する方法を示す図である。

[図4]エア間欠試験で耐久性を評価する方法を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の中空糸膜は、微細孔層と粗大孔層と強度保持層を有する中空糸膜であって、膜の長手方向に垂直な断面において、前記微細孔層、前記粗大孔層、及び前記強度保持層が、中空糸膜内側からこの順に配置され、かつ該中空糸膜全体における空隙率が60%以上75%以下である。以下、このような本発明について説明する。

[0014] 本発明の中空糸膜は、微細孔層と粗大孔層と強度保持層を有する中空糸膜であって、垂直断面において、前記微細孔層、前記粗大孔層、及び前記強度保持層が、中空糸膜内側からこの順に配置されることにより、中空糸膜の水蒸気透過性を維持しつつ、耐久性を高めることが可能である。

ここで微細孔層は、後述するとおり、平均孔径0.05 μ m以上0.3 μ m以下の空隙（a）を有していることが好ましい。また、粗大孔層は、後述するとおり、長辺の長さが多孔質膜中空糸膜の厚みの28%以上68%以下である空隙（b）を有していることが好ましい。

本発明の中空糸膜は、垂直断面において、中空糸膜全体における空隙率が6

0%以上75%以下であり、さらに、63%以上72%以下がより好ましい。中空糸膜全体における空隙率が60%以上75%以下であることにより、中空糸膜における主成分のポリマー骨格密度が高まり、耐久性を向上させることが可能である。中空糸膜全体における空隙率が60%未満になると、中空糸膜の主成分が凝集したような構造部分が増え、水蒸気透過性が低下する。また、75%を超えると、中空糸膜の主成分のポリマー凝集が弱まり、中空糸膜の膜厚全体に粗大孔が形成しやすくなり、耐久性が低下する可能性がある。空隙率は、以下の方法で求めることができる。まず一定の長さに揃えた中空糸膜を50℃に設定した乾燥機で24時間乾燥する。次に、乾燥後重量が1g以上5g以下の範囲となるように中空糸膜の本数を調整する。使用した中空糸膜の本数と長さ、膜の外径、内径から中空糸膜の体積を算出し、乾燥重量と中空糸膜の主成分となるポリマー密度を用いて空隙率を算出する。

[0015] 本発明の中空糸膜は、前記垂直断面において、前記粗大孔層の平均孔径に対する前記強度保持層の平均孔径の比率が、0.005以上0.05以下であることが好ましい。前記粗大孔層の平均孔径に対する前記強度保持層の平均孔径の比率が、0.005以上0.05以下であることにより、中空糸膜の水蒸気透過性を高めつつ耐久性を向上することが可能となる。そのため、0.005以上0.04以下がより好ましく、0.005以上0.03以下がさらに好ましい。

本発明の中空糸膜は、垂直断面において、強度保持層が平均孔径0.10 μ m以上1.0 μ m以下の空隙(c)を有することが好ましい。強度保持層が平均孔径0.10 μ m以上の空隙(c)を有することにより、水蒸気透過抵抗を小さくすることができる。また、平均孔径1.0 μ m以下の空隙(c)を有することにより、中空糸膜に高い耐久性を与えることができる。そのため、強度保持層中の空隙(c)の平均孔径は、0.15 μ m以上0.7 μ m以下がより好ましく、0.2 μ m以上0.4 μ m以下がさらに好ましい。ここで強度保持層は、後述するとおり、長径の長さが多孔質膜中空糸膜の厚み

の28%以上68%以下である空隙（b）が存在しない領域であることが好ましい。

[0016] 本発明の中空糸膜は、垂直断面において、微細孔層は空隙（a）を有し、その平均孔径は0.05 μm 以上0.3 μm 以下であることが好ましい。微細孔層の平均孔径が0.3 μm 以下であることにより、中空糸膜に空気遮断性を与えることができる。空隙（a）の平均孔径は、中空糸膜の水蒸気透過性と空気遮断性を兼ね備えることが容易になる観点から、より好ましくは0.07 μm 以上0.25 μm 以下であり、さらに好ましくは0.10 μm 以上0.20 μm 以下である。本発明の中空糸膜は、後述するように製膜原液に芯液を接触、拡散させて相分離を誘起させることで空隙を形成させることができる。そのため、相分離速度を制御する製膜原液の設計、芯液の設計制御によって、空隙（a）の平均孔径を0.05 μm 以上に制御することができる。

本発明の中空糸膜における孔径（平均孔径）は、中空糸膜の電子顕微鏡写真をコンピュータに取り込み、画像解析ソフトにより解析して数値化することにより求められる。具体的には、画像解析ソフトに読み込んだ画像の孔部分の面積の総和、孔部分の個数から、次の式〔1〕と式〔2〕で孔径（平均孔径）が求められる。

[0017] 孔面積（平均空孔面積） [μm^2] = 孔部分の面積の総和 / 孔部分の個数
〔1〕

$$\text{孔径（平均孔径）} [\mu\text{m}] = (\text{平均孔面積} / \pi)^{1/2} \quad [2]$$

本発明の中空糸膜において、孔の形状は特に制限されないが、上記の式〔2〕でわかるように孔を

円形と近似してその面積から孔径を算出しているため、スリット状、紡錘状、不定形状などの形状で円形から著しく異なっている場合には算出値と実態との乖離が大きくなってしまふので、楕円形または円形であることがより好ましい。

本発明の中空糸膜は、垂直断面において、強度保持層の厚さが中空糸膜の厚

みの28%以上78%以下であることが好ましい。強度保持層の厚さが中空糸膜の厚みの28%以上78%以下であることにより、強度保持層での水蒸気透過抵抗上昇を限りなく小さく抑えながら、中空糸膜に高い耐久性を与えることが可能となる。強度保持層の厚さが中空糸膜の厚みの28%以上78%以下であることが好ましいが、より好ましくは28%以上70%以下であり、さらに好ましくは30%以上60%以下である。本発明の中空糸膜は、垂直断面において、粗大孔層は、長径の長さが中空糸膜の厚みの28%以上68%以下である空隙（b）を有する。粗大孔層が、長径の長さが中空糸膜の厚みの28%以上68%以下である空隙（b）を有することにより、中空糸膜中の空隙部分の透過（拡散）抵抗が小さくなり水蒸気透過性が高くなる。粗大孔層中の長径の長さは、中空糸膜の厚みの33%以上60%以下であることがより好ましく、中空糸膜の耐久性を維持させる観点から、中空糸膜の厚みの33%以上55%以下であることがさらに好ましい。

また、本発明の中空糸膜は、前記垂直断面において、前記空隙（b）の長径と短径の比（長径／短径）が2.0以上6.0以下であることが好ましい。空隙（b）の長径と短径の比（長径／短径）を2.0以上とすることにより、中空糸膜の膜厚方向の透過抵抗を小さくすることができ、水蒸気透過性を高めることができる。空隙（b）の長径と短径の比（長径／短径）は、より好ましくは3.0以上6.0以下である。中空糸膜の厚みおよび空隙（b）の長径、短径は、以下の方法で測定することができる。まず、中空糸膜の厚みは、中空糸膜を膜厚方向に片刃で切断し、マイクロウォッチャー（KEYENCE社製、VH-Z100）にセットする。切断により中空糸膜断面が潰れてしまった場合には、略真円になるまで切断をやり直す。中空糸膜断面を測定しやすい倍率（例えば、倍率1000倍等が挙げられるが、中空糸膜の大きさによっては倍率100倍であっても、10倍であってもよい）で観察し、断面を投影させたモニター画面上で中空糸膜の膜厚幅を範囲指定し、モニター画面上に表示された数値を読み取った。中空糸膜1本について5カ所の膜厚幅を測定する。以上の一連の測定を任意の中空糸膜5本に対して行

い、計25の測定データの平均値を算出し、中空糸膜の厚み（膜厚）とした。次に、空隙（b）の長径／短径については、中空糸膜5本に対し、それぞれ5か所ずつ切り出し断面を得る。中空糸膜モジュールから中空糸膜を抽出する場合は任意の5本を抜き出す。得られた膜断面に対し、測定しやすい倍率でSEMを用いて撮影した画像を観察し、明らかに大きく観察されるマクロサイズの粗大孔について、3箇所の長径および短径を測定し、それぞれの長径/短径を算出する。切り出した5箇所の断面それぞれについて撮影した5枚の画像について、同様に粗大孔それぞれについての長径／短径を算出し、同じ測定を中空糸膜5本に対して行う。中空糸膜において得られた全ての長径／短径の平均値を、空隙（b）の長径／短径の平均値とする。また、測定した全長径（1本の中空糸膜の一断面について3箇所×5断面×5本）の平均値と上記で得られた膜厚とから、中空糸膜の厚みに対する長径の割合とした。なお空隙（b）は、フィンガーボイド構造であることが好ましい。ここでフィンガーボイド構造とは、人が拇印を押した跡のような空隙であり、最も長い内径（つまり長径）が中空糸膜の膜厚方向を向いている。

[0018] 本発明の中空糸膜は、垂直断面において、微細孔層の厚さが2.0 μ m以上12.0 μ m以下であることが好ましい。微細孔層の厚さが2.0 μ m以上12.0 μ m以下であることにより、中空糸膜に高い水蒸気透過性を与えつつ、ピンホールなどの欠陥を中空糸膜の表面に形成しにくくすることが可能である。微細孔層の厚さは、5.0 μ m以上10.0 μ m以下であることがより好ましく、6.0 μ m以上9.0 μ m以下であることがさらに好ましい。

[0019] 本発明の中空糸膜は、垂直断面において、強度保持層をさらに有する。強度保持層を有することで、中空糸膜の水蒸気透過性と耐久性を兼ね備えることが容易となる。ここで強度保持層とは、長辺の長さが中空糸膜の厚みの28%以上68%以下である空隙（b）が存在しない領域のことである。

[0020] また、垂直断面において、微細孔層の内側に緻密層を有し、垂直断面における緻密層の厚みが、0.1 μ m以上0.5 μ m以下であることが好ましい

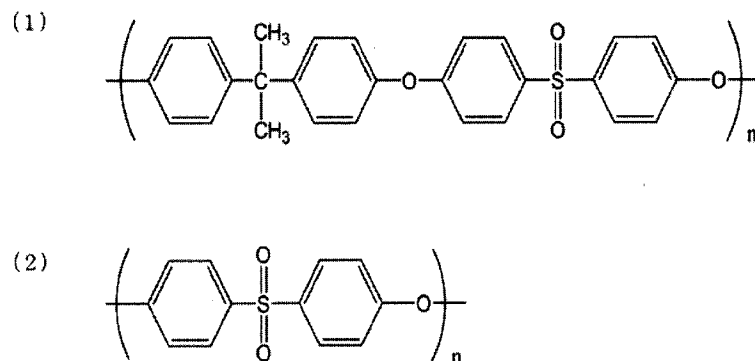
。ここで、緻密層とは、走査型電子顕微鏡（SEM）で垂直断面を観察したときに、孔面積が 1260 nm^2 を超える孔の存在が認められない、すなわち、孔面積が 1260 nm^2 以下の孔のみを有する層をいう。

[0021] 本発明の中空糸膜を構成する材料は特に限定されるものではないが、ポリスルホン系ポリマー、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリエステルなどが挙げられる。これらの中でも、耐熱性に優れ、かつ中空糸膜を形成させやすい観点から、中空糸膜はポリスルホン系ポリマーを含むことが好ましい。さらにポリスルホン系ポリマーの含有量について特に限定されるものではないが、ポリスルホン系ポリマーが中空糸膜の主成分であることが好ましい。

[0022] ここで、ポリスルホン系ポリマーとは、主鎖に芳香環、スルフォニル基およびエーテル基を有するポリマーであり、ポリスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリールエーテルスルホンなどが挙げられる。また、主成分とは、中空糸膜全体 100 質量%に対して 90 質量%以上 100 質量%以下含まれる原料を表す。

[0023] 本発明における中空糸膜の主成分として、例えば、次式（1）及び／又は（2）の化学式で示されるポリスルホン系ポリマーが好適に使用されるが、これらに限定されるものではない。式中の n は 1 以上の整数であり、好ましくは $50\sim 80$ である。なお、 n が分布を有する場合は、その平均値を n とする。

[0024] [化1]



- [0025] 本発明の中空糸膜に用いることができるポリスルホン系ポリマーは、上記式（１）及び／又は（２）で表される繰り返し単位のみからなるポリマーが好適ではあるが、本発明の効果を妨げない範囲で他のモノマーと共重合したり、変性体であっても良い。他のモノマーと共重合している場合における他のモノマーの共重合比率は、ポリスルホン系ポリマー全体に対して１０質量％以下であることが好ましい。
- [0026] 本発明の中空糸膜に用いることができるポリスルホン系ポリマーの具体例としては、ユーデルポリスルホンP-1700、P-3500（ソルベイ社製）、ウルトラソンS3010、P3010、S6010（BASF社製）、ピクトレックス（住友化学株式会社製）、レーデルポリフェニルスルホンR-5000NT（ソルベイ社製）、ベラデルポリエテルスルホン3000MP（ソルベイ社製）、ウルトラソンE（BASF社製）等のポリスルホン系ポリマーが挙げられる。
- [0027] 本発明の中空糸膜モジュールを製造する方法としては、その用途により、種々の方法があるが、大まかな工程としては、中空糸膜の製造工程と、その中空糸膜をモジュールに組み込む工程とに分けることができる。
- [0028] 本発明の中空糸膜を構成する材料としてポリスルホン系ポリマーを主成分とする場合、親水性高分子が含まれていることが好ましい。親水性高分子としては、ポリアルキレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられ、この中でも、ガラス転移点が150℃よりも高い親水性高分子が耐熱性の優れる中空糸膜を与えることができるため好ましく用いられる。例に挙げたポリビニルピロリドンは、ポリスルホン系ポリマーとの相溶性に優れ、ガラス転移点が180℃と高いため燃料電池システムの加湿用途として好ましい。つまり本発明の中空糸膜は、ポリスルホン系ポリマー及びポリビニルピロリドンを含むことが特に好ましい。
- [0029] 中空糸膜における微細孔層の厚さを2.0μm以上12.0μm以下、かつ緻密層の厚さを0.1μm以上0.5μm以下とする方法としては、製膜

原液を凝集・凝固させる効果がある溶液を貧溶媒として用いることや、製膜原液のポリスルホン系ポリマー濃度やポリスルホン系ポリマーとポリビニルピロリドンの配合比を調整し、相分離時における粘性や凝集性を制御する方法をあげることができる。貧溶媒とは、製膜原液に対して不溶な溶液のことである。製膜時に、口金から製膜原液を吐出した直後に、製膜原液に貧溶媒を接触させることによって緻密層、及び微細孔層を形成できる。しかし、貧溶媒のみではポリマーの凝集が速すぎ、製膜が難しくなることが考えられるため、貧溶媒とポリマーを溶解する溶媒（良溶媒）とを混ぜた溶液を用いることが好ましい。

[0030] 中空糸膜全体における空隙率を60%以上75%以下とする方法としては、中空糸膜の主成分となるポリマーの骨格密度を調整する方法を挙げることができる。すなわち、この方法においては、製膜原液中のポリスルホン系ポリマー濃度を制御することが重要である。

[0031] 製膜原液のポリスルホン系ポリマー濃度としては、製膜原液全体に対して20質量%以上35質量%以下であることが好ましい。より好ましくは25質量%以上30質量%以下である。製膜原液のポリスルホン系ポリマー濃度が20質量%未満であると、中空糸膜の空隙率が高くなり、耐久性が低くなりやすい。

[0032] 製膜原液の粘度は30 Poise以上100 Poise以下であることが好ましく、より好ましくは40 Poise以上80 Poise以下である。製膜原液の粘度が100 Poiseよりも高い場合は、緻密層や微細孔層が厚くなり、水蒸気透過性が低くなりやすい。30 Poiseよりも低い場合は、緻密層が薄くなりやすいため、中空糸膜の強度が低く弱い膜になりやすい。

[0033] 垂直断面において、中空糸膜内側から微細孔層と粗大孔層を配置した中空糸膜とする方法としては、例えば芯液として製膜原液に対する拡散性の高い溶液を用いることが好ましい。芯液に拡散性の低い溶液を用いると、空隙の精密な制御が難しくなり、製膜できなくなる場合がある。さらにこの方法に

においては、製膜原液の粘度、製膜原液と芯液の凝縮性を制御することも重要である。

[0034] 一例を挙げると、製膜原液の粘度が高い状態であれば、芯液が製膜原液に対して拡散速度が遅くなり、中空糸膜の空隙形成過程において、空隙の成長が遅くなり空隙の長さが短くなる。芯液に粘性が有る場合も同じような空隙の成長が考えられる。

[0035] さらには、芯液に水のような凝集性の高いものを用いると、芯液と接触した面のみが凝集し、芯液と接触していない膜の面付近に大きな空隙が形成される場合もある。

[0036] つまり、微細孔層、粗大孔層、及び強度保持層中の空隙の大きさを制御するためには、相分離速度を制御する製膜原液の設計、芯液の設計などが重要である。

[0037] 空隙（b）を有する粗大孔層を形成するためには、同様に製膜原液の設計や芯液の設計により相分離速度を制御し、空隙の成長速度を制御することが重要である

具体的には、製膜時の製膜原液の粘度は30 Poise以上100 Poise以下であることが好ましく、より好ましくは、40 Poise以上80 Poise以下である。製膜原液の粘度が100 Poiseよりも高いと、空隙（b）やフィンガーボイド構造を得ることができない場合がある。製膜原液が30 Poise未満であると、膜表面近傍の空隙が大きくなり、ついには空隙が膜表面に達して膜表面孔ができやすい弱い膜になってしまう場合がある。また、同じポリマーを使用したとしても、ポリマーの分子量が大きいポリマーを使用すると製膜原液の粘度が高くなり、分子量の小さいポリマーを使用すると粘度は低くなる。さらに、添加量によっても粘度は変化する。製膜原液の粘度が30 Poise以上100 Poise以下の範囲となるように、ポリマーの種類、ポリマーの分子量、ポリマーの添加量を選択することが好ましい。

[0038] 芯液の溶媒の比率に関しては、製膜原液のポリマーを溶解するような有機

溶媒（良溶媒：ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン性極性溶媒など）の比率を上げると、ポリマーの膜形成時に起こる凝集が遅くなり、空隙（b）やフィンガーボイド構造が形成しにくくなる。製膜原液のポリマーに不溶な溶媒（貧溶媒）の比率が高いと、芯液と製膜原液により急激な凝集が起こり、空隙（b）やフィンガーボイド構造が形成し易くなる。つまり、芯液の溶媒の種類や比率を調整することでも、空隙（b）やフィンガーボイド構造の形成を制御することができる。芯液中の良溶媒の濃度としては10質量%以上60質量%以下が好ましく、20質量%以上50質量%以下がより好ましい。

[0039] また、粘性の低い芯液としては、水、低粘性溶媒、もしくは水／低粘性溶媒の溶液、粘性の高い芯液としてはグリセリンやPVPなどのポリマーを溶解させた溶媒などを製膜原液と組み合わせることによっても空隙の大きさを制御できる。

[0040] 前記親水性高分子として製膜原液に添加されるポリビニルピロリドンとしては、平均分子量が約1,000（K-15相当）～1,200,000（K-90相当）、好ましくは分子量が約40,000（K-30）～1,200,000（K-90相当）の物が存在し、好ましくはポリスルホン系ポリマー100質量%当り5～50質量%、より好ましくは8～30質量%の割合で用いられる。ポリスルホン系ポリマーに対して5質量%よりも少ない場合は、中空糸膜表面に親水性を付与することができず、水蒸気との親和性が低くなってしまふ懸念がある。50質量%を超える場合は、中空糸膜の強度が低くなり、製膜が困難になる場合がある。

[0041] 本発明の中空糸膜は、中空糸膜100質量%中のポリビニルピロリドンの含有率が5質量%以下であることが好ましく、さらに、4質量%以下がより好ましい。中空糸膜中のポリビニルピロリドンの含有率が5質量%以上である場合、燃料電池の使用環境が高温または／および低湿度領域になるに伴い、ポリビニルピロリドンの親水性または膨潤性が低下するために、水蒸気透過性の性能維持が困難となる場合がある。中空糸膜中のポリビニルピロリド

ン含有率は後述の実施例の（３）に記載のようにして測定する。また、中空糸膜１００質量％中のポリビニルピロリドンの含有率は１質量％以上であることが好ましく、さらに、２質量％以上がより好ましい。中空糸膜中のポリビニルピロリドンの含有率が１質量％未満である場合、中空糸膜の親水性が低下することで水蒸気が接触する際に、水蒸気を吸湿しにくくなる場合がある。

[0042] 本発明の中空糸膜は、中空糸膜の内径が５００μm以上１０００μm以下であることが好ましい。内径が５００μm未満の場合、中空糸膜の中空部に高流量空気を流したときに、中空部の入口から出口にかけての圧力が上昇し、最悪、中空糸膜の糸切れが起こる場合がある。一方、１０００μmを超える場合は、中空糸膜を搭載したモジュールにおいて、中空糸膜の外側の空気の流れが偏り、中空糸膜を有効に活用できない場合がある。また、中空糸膜が太くなりすぎると、モジュールのサイズが大型になりやすく、省スペース化には向かない。その為、内径は５００μm以上、１０００μm以下であることが好ましい。

[0043] また、中空糸膜の膜厚は、６０μm以上２００μm以下であることが好ましい。膜厚が６０μm未満の場合は、中空糸膜の破断強力が低下し、高流量空気を与えた場合に中空糸膜の糸切れが起こる場合がある。また、膜厚が２００μmを超える場合は、中空糸膜の製膜時の構造制御安定性に欠け、中空糸膜の空隙部分の製膜再現性が乏しくなる場合がある。

[0044] また、本発明の中空糸膜の透水性は、水蒸気透過性を高めるために、全く無いよりはある程度の微量な範囲であった方が好ましい。

[0045] 本発明の中空糸膜ユニットは、本発明の中空糸膜を複数本束ねてなるものである。また、中空糸膜を複数本束ねる方法として、カバリング糸によってカバリングされたものであっても良い。ここで、カバリングとは、１本以上の棒状または糸状のものを沿わせて並べ、その状態を維持するように糸状または帯状のもので全体を巻き付けることである。巻き付ける方法は、複数本の糸や帯で巻き付けてもいいし、１本の糸や帯で螺旋状に巻き付けてもよい

。要は、棒状または糸状のものが並んだ状態を維持できればよい。ここで、カバリング糸とは、このカバリングを行うための糸である。

[0046] カバリング糸としては、嵩高性および伸縮性を有する捲縮糸、加工糸または紡績糸のいずれか1種類、あるいはこれらを複数種類用いる事が好ましい。これらの糸をカバリング糸とすると、カバリング糸を中空糸膜に螺旋状に巻き付ける際、中空糸膜を傷つけることなくオンラインで中空糸膜ユニットを完成することができる。具体的には、伸縮率が1%よりも大きい繊維が好ましい。ここで、オンラインとは、口金から吐出された中空糸膜を巻き取るまでの一連の工程内で、膜ユニットを完成させることを言う。カバリング糸の素材としては特に限定はしないが、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイドなどの加工糸を用いることも一例として挙げられる。

[0047] 本発明の中空糸膜モジュールは、本発明の中空糸膜ユニットを、側面に流体導通用の開口部を有する束ケースに内蔵してなるものである。束ケースの形状は、特に限定されないが、円筒状若しくは略直方形などが挙げられる。束ケース内部に中空糸膜ユニットを充填しやすい観点では、円筒状が好ましい。より具体的には、円筒状または矩形状の束ケースに、本発明の中空糸膜ユニットを充填し、中空糸膜ユニットの両端をポッティング材で固定して、本発明の中空糸膜モジュールが作られる。前記ポッティング材としては、ポリウレタン、エポキシ、シリコーン、ナイロン等が適宜選択して用いられる。

[0048] 本発明の中空糸膜の製造方法としては、一方法として次のような中空糸膜を製膜する方法がある。すなわち、ポリスルホン系ポリマーとポリビニルピロリドンとをポリスルホンの良溶媒（N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジオキサソランなどが好ましい）および貧溶媒の混合溶液に溶解させた製膜原液（ポリスルホン系ポリマー濃度は、20質量%以上35質量%以下が好ましく、25質量%以上30質量%以下がより好ましい）を二重環状口金から吐出する際

に内側に芯液を流し、乾式部350mmを走行させた後、凝固溶液中で凝固させる。この際、乾式部の湿度が影響を与えるために、乾式部走行中に膜外表面からの水分補給によって、外表面近傍での相分離挙動を速め、孔径拡大し、結果として加湿の際の透過抵抗を減らすことも可能である。ただし、相対湿度が高すぎると外表面での原液凝固が支配的になり、かえって孔径が小さくなり、結果として加湿の際の透過抵抗を増大する傾向がある。そのため、相対湿度としては60～90%が好適である。また、芯液組成としてはプロセス適性から製膜原液に用いた溶媒を基本とする組成からなるものを用いることが好ましい。芯液濃度としては、一例としてN,N-ジメチルアセトアミドを用いたときは、10～60質量%、さらには20～50質量%の水溶液が好適に用いられる。

[0049] 凝固させた中空糸膜は、40℃以上90℃以下の温水で洗浄され、巻き取られる。洗浄温度が40℃未満であると、有機溶媒等の洗浄が不十分となり、中空糸膜からの溶出物が使用時に影響を及ぼす場合がある。洗浄温度が90℃を越えると、親水性高分子が必要以上に洗浄されてしまうため、中空糸膜の親水性が低くなる場合がある。

[0050] 次いで、所望の空隙の大きさに固定するために熱処理を行うことで、乾燥状態の中空糸膜が得られる。熱処理とは、湿潤状態の中空糸膜を乾燥させることにより、空隙の大きさを縮めるものである。この処理後、中空糸膜の保湿（グリセリン付与、もしくは水充填）は不必要となる。

[0051] 中空糸膜の熱処理方法としては、中空糸膜を数百本から数千本に小分けし、40℃以上170℃以下の乾熱乾燥機で30分以上乾燥することが好ましい。より好ましくは50℃以上170℃以下であり、さらに好ましくは50℃以上150℃以下である。

[0052] 乾燥温度が40℃より低いと、乾燥時に時間がかかることと、外部雰囲気によっては温度制御が困難となり空隙の大きさを制御できない場合がある。乾燥温度が170℃より高いと、ポリスルホン系ポリマーを用いた場合に、そのガラス転移点に近づくため、中空糸膜に損傷を与えてしまう場合がある

。乾燥時間は30分以上が好ましい。より好ましくは5時間以上である。乾燥時間の上限は特に設けないが作業効率を考慮すると72時間以内であることが好ましい。乾燥時間が30分より短いと、中空糸膜の水分を飛ばしきることができず、熱処理ができていない箇所が存在することがある。この場合、中空糸膜の空隙が縮まっている箇所と縮まっていない箇所が両立してしまい、水蒸気中の水分と空気の分離が不十分となり、空気漏洩に繋がる可能性がある。また、使用時に熱がかかることで、空隙が縮まっていない箇所の空隙がサイズ変化し、初期性能が変動する場合がある。

[0053] 本発明の中空糸膜モジュールを作製する方法としては、特に限定されないが、一例を示すと次の通りである。まず、中空糸膜ユニットを必要な長さに切断し、束ケースに入れる。その後両端に仮のキャップをし、中空糸膜両端部にポッティング材を入れる。このとき遠心機でモジュールを回転させながらポッティング材を入れる方法は、ポッティング材が均一に充填されるために好ましい方法である。ポッティング材が固化した後、中空糸膜の両端が開くように両端部を切断し、中空糸膜モジュールを得る。

[0054] 本発明の除加湿器は本発明の中空糸膜ユニット又は本発明の中空糸膜モジュールを含む除加湿器であり、本発明の除加湿器についてより具体的には、本発明の中空糸膜モジュールを金属製または樹脂製の筐体に内蔵して得られる。ここで、除加湿器とは、加湿機能を有する機器、除湿機能を有する機器、および加湿機能と除湿機能の両方有する機器等に相当する。本発明の除湿器は、使用する用途によって、中空糸膜モジュールの搭載本数を自由に変えることで必要スペックを調整することが可能である。

また、本発明の燃料電池車システムは、本発明の除加湿器と、燃料電池を備えた燃料電池システムであり、特に用途は限定されないが、家庭用燃料電池や燃料電池車等に好適に用いることができる。この燃料電池システムの例としては、特に制限はないが、中空糸膜モジュールを用いて加湿された空気および（または）水素が燃料電池に供給されながら給電を行うシステムが挙げられる。燃料電池車であれば、例えば、得られた電力はパワーコントロール

ユニットを經由してモーターやバッテリーへ供給される。

また、本発明の空調システムは、本発明の除加湿器と、温調ユニットを備えた空調システムであり、特に用途は限定されないが、一般家庭・ビル・オフィス・工場などで湿度管理等を行うために用いることができる。本発明の空調システムは上述の中空糸膜モジュールによって、取り込まれた外気の湿度調整が行われる空調システムである。この空調システムの例として、特に制限はないが、外気が空調機の中に取り込まれるとエアフィルター、温調ユニット、中空糸膜モジュール、送風機の順に通過し室内に給気される。室内を加湿するか除湿するかで温調ユニットで冷却もしくは加熱される。また、中空糸膜モジュールの中空糸膜に除湿剤を加えることで加湿または除湿を行っても構わない。

実施例

[0055] 以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定して解釈されるものではない。実施例における各評価法を以下の(1)～(11)で説明する。

[0056] (1) 中空糸膜の寸法測定

中空糸膜を膜厚方向に片刃で切断し、マイクロウォッチャー（KEYENCE社製、VH-Z100）にセットした。切断により中空糸膜断面が潰れてしまった場合には、略真円になるまで切断をやり直した。中空糸膜断面を1000倍レンズで観察し、断面を投影させたモニター画面上で中空糸膜の膜厚幅を範囲指定し、モニター画面上に表示された数値を読み取った。中空糸膜1本について5カ所の膜厚幅を測定した。以上の一連の測定を任意の中空糸膜5本に対して行い、計25の測定データの平均値を算出し、中空糸膜の膜厚とした。また、中空糸膜内径は中空部幅を範囲指定することで、モニター画面上に数値が表示される。中空糸膜1本について2カ所の中空部幅を測定した。以上の一連の測定を任意の中空糸膜5本に対して行い、計10の測定データの平均値を算出し、中空糸膜の内径とした。

[0057] (2) 中空糸膜断面のSEM観察用試料の調製

製膜して得られた中空糸膜を水に1時間以上浸けて湿潤させた後に液体窒素で凍結して速やかに折り、中空糸膜の断面観察用の試料とした。中空糸膜の中空部分や膜厚部分の空隙が閉塞している場合は試料作製をやり直した。中空部分の閉塞は、切断処理時に応力方向に中空糸膜が変形して起こる場合がある。

[0058] なお、以下の各方法においてSEM画像を用いる際には、ここに記載の方法で観察用の試料を調整して画像を得た。

[0059] (3) 微細孔層の厚み測定

SEMにて中空糸膜の内表面側の断面の10,000倍画像を撮影し、コンピュータに取り込んだ。次に画像処理ソフト上にて画像内で既知の長さを示しているスケールバーのピクセル数を計測し、1ピクセルあたりの長さ(μm)を算出した。取り込んだ画像のサイズは横12.7 μm ×縦9.52 μm であった。画像のコントラストと明るさを調節して網目構造の孔を認識しやすく孔部分を黒、膜部分を白くした後にしきい値を設定して二値化処理して解析した。

[0060] 画像内に空隙(b)が見えている場合は、微細孔層が配している側の表面から空隙(b)の方向に微細孔層の厚みを測定した。

[0061] 中空糸膜の厚み方向、すわなち、微細孔層が配している側の表面から他方の表面の方向に上記の表面に垂直な直線を引き、微細孔層が配している側の表面(微細孔層に近い側の表面)と、上記の直線上における微細表面に最も近い、長径の長さが中空糸膜の厚みに対して20%以上60%以下の空隙(b)の上記の直線上における微細孔層が配している側の端部(微細孔層に近い側の端部)との距離を微細孔層の厚みとした。空隙(b)のサイズや形状によって、10,000倍画像では解析出来ない場合は、倍率を1,000倍~5,000倍で調整した画像を撮影し、上記と同様に微細孔層の厚みを測定した。20枚の取り込んだ画像で同じ測定を行い、合計20以上のデータの平均値を、微細孔層の厚みとした。

[0062] 中空糸膜の断面観察で空隙(b)が認められなかった場合は、微細孔層を

配している側の表面から平均孔径 $0.3 \mu\text{m}$ 以上の空隙が存在する領域の、微細孔層が配している側の端部との距離を微細孔層の厚みとした。20枚の取り込んだ画像で同じ測定を行い、合計20のデータの平均値を、微細孔層の厚みとした。

[0063] (4) 空隙 (b) の測定

SEMにて中空糸膜の断面の1,000倍画像を撮影し、コンピュータに取り込んだ。次に画像処理ソフト上にてSEM画像を画像内で既知の長さを示しているスケールバーのピクセル数を計測し、1ピクセルあたりの長さ (μm) を算出した。取り込んだ画像のサイズは横 $126.98 \mu\text{m}$ × 縦 $95.24 \mu\text{m}$ であった。コントラストと明るさを調節して網目構造の孔を認識しやすく孔部分を黒、膜部分を白くした後にしきい値を設定して二値化処理した画像を得て解析した。

[0064] 画像内で明らかに大きく観察されるマクロサイズの粗大孔について、中空糸膜の厚み方向の長径を測定した。1本の中空糸膜についての5枚の取り込んだ画像で同じ測定を行い、長径の平均値を算出した。また、測定した全長径の平均値と上記で得られた膜厚とから、中空糸膜の厚みに対する長径の割合とした。上記長径が中空糸膜の厚みの20%以上60%以下であれば空隙 (b) とした。また、空隙 (b) が存在する領域は粗大孔層として扱った。空隙 (b) と特定された空隙について、大きいものから順に3点について画像処理ソフトを用いて長径と短径を測定し、長径/短径を算出した。取り込んだ1枚の画像あたり3つの長径/短径を得た。20枚の取り込んだ画像で同じ測定を行い、計60個の長径/短径の平均値を、長径/短径とした。また、得られた全長径と全短径の平均値を空隙 (b) の平均孔径とした。

[0065] (5) 強度保持層の厚み測定

SEMにて中空糸膜の断面の1,000倍画像を撮影し、コンピュータに取り込んだ。次に画像処理ソフト上にて画像内で既知の長さを示しているスケールバーのピクセル数を計測し、1ピクセルあたりの長さ (μm) を算出した。取り込んだ画像のサイズは横 $126.98 \mu\text{m}$ × 縦 $95.24 \mu\text{m}$ で

あった。微細表面とは他方の表面から微細表面の方向に上記の表面に垂直な直線を引き、強度保持層が存在する中空糸膜の表面（以下、強度保持表面と言う。）と、上記の直線上における強度保持表面に最も近い、空隙（b）の上記の直線上における強度保持表面側の端部との距離を強度保持層の厚みとした。取り込んだ画像（横126.98 μm ×縦95.24 μm ）について、上記の画像を縦方向に4分割し、横126.98 μm ×縦23.81 μm の視野の画像を4つ得た。次に、各視野の中で最も強度保持表面に近い空隙（b）から強度保持表面までの厚みを測定し、取り込んだ1枚の画像あたり4つの強度保持層の厚みを得た。15枚の取り込んだ画像で同じ測定を行い、計60の強度保持層の厚みの測定データの平均値を算出し、強度保持層の厚みとした。

[0066] 空隙（b）が無い場合は、粗大孔層が存在しないことになるため、中空糸膜の厚さから微細孔層の厚みを引いた残りの距離を強度保持層の厚みとした。

[0067] （6）緻密層の厚み観察

SEMにて中空糸膜の内表面側の30,000倍画像を撮影し、コンピュータに取り込んだ。次に画像処理ソフトにて解析処理を行った。SEM画像をコントラストと明るさを調整して網目構造の孔を認識しやすく孔部分を黒、膜部分を白くした後にしきい値を設定して二値化処理した画像を得た。しきい値は孔同士が連結して実際より大きい孔にならないよう設定した。画像内のコントラストの差によって、構造体部分とそれ以外の部分を分けられない場合、コントラストが同じ部分で画像を切り分けてそれぞれ二値化処理をした後に、元のとおり繋ぎ合わせて一枚の画像に戻した。または、構造体部分以外を黒で塗りつぶして画像解析をしてもよい。孔が深さ方向に二重に観察された場合は、浅い方の孔で測定した。

[0068] なお、孔面積は、上記の画像の二値化処理により黒で表示される部分、すなわち孔部分の単体の面積を画像処理ソフトにより解析することで得た。画像内で既知の長さを示しているスケールバーのピクセル数を計測し、1ピク

セル数あたりの長さ (μm) を算出した。取り込んだ画像のサイズは横 4.21 μm × 縦 3.16 μm であった。

[0069] 画像解析時に検出する孔の下限面積を 1260 nm^2 に設定し、孔面積が 1260 nm^2 を超える孔を蛍光色に塗りつぶし、孔面積が 1260 nm^2 を超える孔がない層を緻密層として、一方の表面から他方の表面への方向に緻密層の厚みを測定した。

[0070] 中空糸膜の厚み方向、すなわち、一方の表面から他方の表面の方向に上記の表面に垂直な直線を引き、緻密層が存在する中空糸膜の表面（以下、緻密表面と言う。）と、上記の直線上における緻密表面に最も近い、孔面積が 1260 nm^2 を超える孔の上記の直線上における緻密表面側の端部との距離を緻密層の厚みとした。

[0071] 取り込んだ画像（横 4.21 μm × 縦 3.16 μm ）について、上記の画像を縦方向に 3 分割し、横 4.21 μm × 縦 1.05 μm の視野の画像を 3 つ得た。次に、各視野の中で最も緻密表面に近い孔から緻密表面までの厚みを測定し、取り込んだ 1 枚の画像あたり 3 つの緻密層の厚みを得た。20 枚の取り込んだ画像で同じ測定を行い、計 60 の緻密層の厚みの測定データの平均値を算出し、緻密層の厚みとした。

（7）粗大孔層の平均孔径に対する強度保持層の平均孔径の比率

上記（4）で算出した空隙（b）の平均孔径を粗大孔層の平均孔径とした。上記（5）で強度保持層と特定された厚み部分の領域に存在する全ての孔について、画像解析ソフトにより解析して数値化することにより強度保持層の平均孔径を求めた。具体的には、画像解析ソフトに読み込んだ画像の孔部分の面積の総和、孔部分の個数から、次式 [1] および [2] で孔径（平均孔径）を求めた。

空隙（b）の平均孔径、強度保持層の平均孔径から、粗大孔層の平均孔径に対する強度保持層の平均孔径の比率（強度保持層の平均孔径 / 粗大孔層の平均孔径）を求めた。

[0072] 孔面積（平均孔面積） [μm^2] = 孔部分の面積の総和 / 孔部分の個数 [

1]

$$\text{孔径 (平均孔径)} [\mu\text{m}] = (\text{平均孔面積} / \pi)^{1/2} \quad [2]$$

(8) 中空糸膜の空隙率の測定

長さ30cmの中空糸膜100本を50℃乾燥機で重量変化がなくなるまで乾燥し、乾燥重量(dw、単位:g)とした。中空糸膜の寸法、本数、長さから中空糸膜の体積(V、単位:cm³)を算出した。中空糸膜の主成分となるポリマーの密度(ρ、単位:g/cm³)を用いて、以下の計算式で空隙率を算出した。中空糸膜の主成分となるポリマーの密度は、密度計で測定し、得られた値を用いれば良い。

$$[0073] \quad \text{中空糸膜全体における空隙率 (\%)} = [1 - (dw / (V \times \rho))] \times 100$$

(9) 中空糸膜中のポリビニルピロリドン(PVP)含有率の測定

乾燥機で120℃5時間乾燥させた中空糸膜を5mm程度の長さに裁断した。これを秤量した後、NC分析計を用いて乾燥状態の中空糸膜基準の窒素含有率を測定した。中空糸膜を製膜する際の主成分がポリスルホンで、親水性高分子としてPVPを含む場合は、窒素由来の物質はPVP以外に含まないため、窒素含有率(N)から、乾燥状態の中空糸膜基準のPVP含有率(X)を算出した。また、得られたPVP含有率(X)から、ポリスルホン基準のPVP含有率(Y)を算出することもできる。

$$X : \text{PVP含有率 (\%, 乾燥状態の中空糸膜基準)} = (N \times 111 / 14) \times 100$$

$$Y : \text{PVP含有率 (\%, ポリスルホン基準)} = [X / (100 - X)] \times 100$$

(10) 水蒸気透過速度の測定

水蒸気透過性は以下のように測定した。まず、中空糸膜モジュールを図3のように接続した。中空糸膜モジュールを用い、中空糸膜の内側に温度100℃、圧力170kPaGの乾燥空気を、中空糸膜の外側から温度100℃、露点温度90℃、圧力160kPaGの調湿空気をそれぞれ1パスのクロ

スフローで流して、時間当りの水蒸気透過量を測定し、単位膜面積、単位時間の水蒸気透過速度 ($\text{g}/\text{分}/\text{cm}^2$) に換算した数値を算出した。また、中空糸膜の外側に供給される調湿空気の水蒸気流量 ($\text{g}/\text{分}$) と中空糸膜の内側から出てくる空気の水蒸気流量 ($\text{g}/\text{分}$) の比から水蒸気回収率を算出した。

[0074] (11) エア間欠試験による耐久性評価

エア間欠試験による耐久性評価は以下のように測定した。まず、中空糸膜モジュールを図4のように接続した。中空糸膜モジュールの中空糸膜外側に水蒸気を流し、中空糸膜モジュール本体の温度を 95°C 以上に保持した。中空糸膜モジュールの中空糸膜内側の一方を圧力センサで封止し、もう一方から空気を間欠的 (ON: 200kPa の状態を10秒間、OFF: 0kPa の状態を5秒間の1サイクル15秒) にかけて。この時、ONの状態では圧力センサが 150kPa 未満となった時点で膜に損傷が発生したと判断し、試験を停止した。試験開始から試験停止までのサイクル数で耐久性を比較した。

[0075] (実施例1)

ポリスルホン (ソルベイ社製 “ユーデル” P-3500) 28質量%、ポリビニルピロリドン (BASF社製 K30) 5質量%をN, N-ジメチルアセトアミド66質量%、水1質量%の合計100質量%を加熱溶解し、製膜原液とした。N, N-ジメチルアセトアミド30質量%、水70質量%の合計100質量%の溶液を芯液とした。

[0076] 製膜原液を紡糸口金部へ送り、オリフィス型二重管口金の外側の管より吐出し、芯液を内側の管より吐出した。吐出された製膜原液は調湿されたドライゾーン雰囲気を通じた後、凝固浴に導かれ、 80°C の水洗工程を通過させ、得られた湿潤状態の中空糸膜を巻き取り束とした。中空糸膜の内径は $600\mu\text{m}$ 、膜厚は $100\mu\text{m}$ であった。巻き取った中空糸膜の束を乾熱乾燥機で 100°C 、24時間乾燥を行い、乾燥状態の中空糸膜を得た。得られた中空糸膜は、空隙率70% ($d_w: 2.5\text{g}$ 、 $V: 6.6\text{cm}^3$ 、 $\rho: 1.$

24 g/cm³)、PVP含有率4.3質量%であった。また、中空糸膜の断面をSEM観察したところ、中空糸膜の垂直断面において、内表面側から微細孔層、粗大孔層、及び強度保持層の順に隣接していることを確認した。SEM観察で得られた画像を解析した結果を表1に示す。

[0077] ステンレス製ケース内径(5.3mm)を基準として、中空糸膜を充填率45%に一番近い数字になるように充填し、かつ中空糸膜の両端をポッティング材によりステンレス製ケース端部に固定し、ポッティング材の端部の一部を切断することで両端の中空糸膜を両面開口させ、中空糸膜モジュール1とした。

[0078] 得られた中空糸膜モジュールにおける水蒸気透過速度測定とエア間欠試験での耐久性評価を行った。結果を表2に示す。水蒸気透過性に優れるだけでなく、耐久性を兼ね備えた中空糸膜、および中空糸膜モジュールが得られた。

[0079] (実施例2)

実施例1の製膜原液と芯液を用いて、内径640μm、膜厚100μmの中空糸膜を製膜したこと以外は、実施例1と同じ実験方法で中空糸膜モジュール2を得た。得られた中空糸膜は、空隙率70%(dw:2.6g、V:7.0cm³、ρ:1.24g/cm³)、PVP含有率4.3質量%であった。また、中空糸膜の断面をSEM観察したところ、中空糸膜の垂直断面において、内表面側から微細孔層、粗大孔層、及び強度保持層の順に隣接していることを確認した。SEM観察で得られた画像を解析した結果を表1に示す。

[0080] 得られた中空糸膜モジュール2における水蒸気透過速度測定とエア間欠試験での耐久性評価を行った。結果を表2に示す。水蒸気透過性に優れるだけでなく、耐久性を兼ね備えた中空糸膜、および中空糸膜モジュールが得られた。

[0081] (実施例3)

実施例1の製膜原液と芯液を用いて、内径700μm、膜厚100μmの

中空糸膜を製膜したこと以外は、実施例1と同じ実験方法で中空糸膜モジュール3を得た。得られた中空糸膜は、空隙率69% ($d_w : 2.9 \text{ g}$ 、 $V : 7.5 \text{ cm}^3$ 、 $\rho : 1.24 \text{ g/cm}^3$)、PVP含有率4.3質量%であった。また、中空糸膜の断面をSEM観察したところ、中空糸膜の垂直断面において、内表面側から微細孔層、粗大孔層、及び強度保持層の順に隣接していることを確認した。SEM観察で得られた画像を解析した結果を表1に示す。

[0082] 得られた中空糸膜モジュール3における水蒸気透過速度測定とエア間欠試験での耐久性評価を行った。結果を表2に示す。水蒸気透過性に優れるだけでなく、耐久性を兼ね備えた中空糸膜、および中空糸膜モジュールが得られた。

[0083] (実施例4)

N, N-ジメチルアセトアミド20質量%、水80質量%の合計100質量%の溶液を芯液としたこと以外は実施例1と同じ実験方法で中空糸膜モジュール4を得た。得られた中空糸膜は、空隙率70% ($d_w : 2.5 \text{ g}$ 、 $V : 6.6 \text{ cm}^3$ 、 $\rho : 1.24 \text{ g/cm}^3$)、PVP含有率4.0質量%であった。また、中空糸膜の断面をSEM観察したところ、中空糸膜の垂直断面において、内表面側から微細孔層、粗大孔層、及び強度保持層の順に隣接していることを確認した。SEM観察で得られた画像を解析した結果を表1に示す。

[0084] 得られた中空糸膜モジュール4における水蒸気透過速度測定とエア間欠試験での耐久性評価を行った。結果を表2に示す。水蒸気透過性に優れるだけでなく、耐久性を兼ね備えた中空糸膜、および中空糸膜モジュールが得られた。

[0085] (実施例5)

ポリスルホン(ソルベイ社製“ユーデル”P-3500)30質量%、ポリビニルピロリドン(BASF社製K30)2.5質量%をN, N-ジメチルアセトアミド66.5質量%、水1質量%の合計100質量%を加熱溶解

して調製した製膜原液を用いて、内径600 μm 、膜厚90 μm の中空糸膜を製膜したこと以外は、実施例1と同じ実験方法で中空糸膜モジュール5を得た。得られた中空糸膜は、空隙率65% ($d_w : 2.5\text{g}$ 、 $V : 5.9\text{cm}^3$ 、 $\rho : 1.24\text{g/cm}^3$)、PVP含有率3.0質量%であった。また、中空糸膜の断面をSEM観察したところ、中空糸膜の垂直断面において、内表面側から微細孔層、粗大孔層、及び強度保持層の順に隣接していることを確認した。SEM観察で得られた画像を解析した結果を表1に示す。

[0086] 得られた中空糸膜モジュール5における水蒸気透過速度測定とエア間欠試験での耐久性評価を行った。結果を表2に示す。水蒸気透過性に優れるだけでなく、耐久性を兼ね備えた中空糸膜、および中空糸膜モジュールが得られた。

[0087] (比較例1)

ポリスルホン(ソルベイ社製“ユーデル”P-3500)20質量%、ポリビニルピロリドン(BASF社製K30)5質量%をN,N-ジメチルアセトアミド74質量%、水1質量%の合計100質量%を加熱溶解し、製膜原液とした以外は、実施例1と同じ実験方法で乾燥状態の中空糸膜を得た。得られた中空糸膜は、PVP含有率3.0質量%、空隙率81% ($d_w : 1.6\text{g}$ 、 $V : 6.6\text{cm}^3$ 、 $\rho : 1.24\text{g/cm}^3$)と非常に高空隙であった。また、中空糸膜の断面をSEM観察したところ、中空糸膜の垂直断面において、空隙(b)が中空糸膜の膜厚部全体に存在し、強度保持層が識別しにくい状態であった。SEM観察で得られた画像を解析した結果を表1に示す。

[0088] ステンレス製ケース内径(5.3mm)を基準として、中空糸膜を充填率45%に一番近い数字になるように充填し、かつ中空糸膜の両端をポッティング材によりステンレス製ケース端部に固定し、ポッティング材の端部の一部を切断することで両端の中空糸膜を両面開口させ、中空糸膜モジュール6とした。

[0089] 得られた中空糸膜モジュール6における水蒸気透過速度測定とエア間欠試

験での耐久性評価を行った。結果を表2に示す。中空糸膜が高空隙であったことから、水蒸気透過性は非常に優れるものであったが、エア間欠試験1.0万回サイクルで停止となり、耐久性が不十分なものであった。

[0090] (比較例2)

ポリスルホン(ソルベイ社製“ユーデル”P-3500)20質量%、ポリビニルピロリドン(BASF社製K30)10質量%をN,N-ジメチルアセトアミド69質量%、水1質量%の合計100質量%を加熱溶解し、製膜原液とした以外は、実施例1と同じ実験方法で乾燥状態の中空糸膜を得た。得られた中空糸膜は、PVP含有率4.5質量%、空隙率82%(d_w : 1.5g、 V : 6.6cm³、 ρ : 1.24g/cm³)と比較例1同様に非常に高空隙であった。中空糸膜の断面をSEM観察したところ、中空糸膜の垂直断面において、空隙(b)が中空糸膜の膜厚の中央部分に形成され、空隙(b)の長径は55 μ mと長いものであった。そのため、微細孔層の厚みは分厚くなり、強度保持層は薄いものであった。SEM観察で得られた画像を解析した結果を表1に示す。

[0091] ステンレス製ケース内径(5.3mm)を基準として、中空糸膜を充填率45%に一番近い数字になるように充填し、かつ中空糸膜の両端をポッティング材によりステンレス製ケース端部に固定し、ポッティング材の端部の一部を切断することで両端の中空糸膜を両面開口させ、中空糸膜モジュール7とした。

[0092] 得られた中空糸膜モジュール7における水蒸気透過速度測定とエア間欠試験での耐久性評価を行った。結果を表2に示す。水蒸気透過性は非常に優れるものであったが、エア間欠試験1.5万回サイクルで停止となり、耐久性が不十分なものであった。

[0093] (比較例3)

ポリスルホン(ソルベイ社製“ユーデル”P-3500)28質量%、ポリビニルピロリドン(BASF社製K30)14質量%をN,N-ジメチルアセトアミド57質量%、水1質量%の合計100質量%を加熱溶解し、製

膜原液とした。N，N-ジメチルアセトアミド35質量%、水65質量%の溶液を芯液とした。

[0094] 製膜原液を紡糸口金部へ送り、オリフィス型二重管口金の外側の管より吐出し、芯液を内側の管より吐出した。吐出された製膜原液は調湿されたドライゾーン雰囲気を通じた後、凝固浴に導かれ、80℃の水洗工程を通過させ、得られた湿潤状態の中空糸膜を巻き取り束とした。中空糸膜の内径は640 μm 、膜厚は100 μm であった。

[0095] 巻き取った中空糸膜の束を乾熱乾燥機で100℃、24時間乾燥を行い、乾燥状態の中空糸膜を得た。得られた中空糸膜は、空隙率70% ($d_w : 2.6\text{ g}$ 、 $V : 7.0\text{ cm}^3$ 、 $\rho : 1.24\text{ g/cm}^3$)、PVP含有率6.3質量%であった。また、中空糸膜の断面をSEM観察したところ、中空糸膜の垂直断面において、空隙(b)の存在が認められず、粗大孔層は形成されなかった。そのため、内表面側から微細孔層、及び強度保持層の順に隣接した膜断面であり、強度保持層の分厚い構造となっていた。SEM観察で得られた画像を解析した結果を表1に示す。

ステンレス製ケース内径(5.3mm)を基準として、中空糸膜を充填率45%に一番近い数字になるように充填し、かつ中空糸膜の両端をポッティング材によりステンレス製ケース端部に固定し、ポッティング材の端部の一部を切断することで両端の中空糸膜を両面開口させ、中空糸膜モジュール8とした。

[0096] 得られた中空糸膜モジュール8における水蒸気透過速度測定とエア間欠試験での耐久性評価を行った。結果を表2に示す。エア間欠試験は上限10万回サイクルに到達し、優れた耐久性であったが、水蒸気透過性は粗大孔層がなく、かつ強度保持層が分厚くなった影響で低いものであった。

[0097]

[表1]

【表1】	製膜原液		中空糸膜																
	ポリスルホン	PVP (K30)	膜厚	空隙率	PVP含有率	緻密層厚さ	微細孔層平均孔径	微細孔層厚さ	粗大孔層空隙(b)長さ	粗大孔層空隙(b)短径長さ	粗大孔層空隙(b)平均孔径	粗大孔層空隙(b)長さ	粗大孔層空隙(b)長さ	粗大孔層空隙(b)長さ/短径比	粗大孔層空隙(c)平均孔径	強度保持層の平均孔径/粗大孔層の平均孔径比	強度保持層厚さ		
	質量部	質量部	μm	%	X: 乾燥状態の多孔質層基準、質量%	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm	—	μm	膜厚基準、%	
実施例 1	28	5	600	70	4.3	0.25	0.08	7.0	40.0	8.0	24.0	40.0	8.0	24.0	40.0	5.0	0.23	0.010	35
実施例 2	28	5	640	70	4.3	0.25	0.08	8.0	35.0	8.0	21.5	35.0	8.0	21.5	35.0	4.4	0.23	0.011	40
実施例 3	28	5	700	69	4.3	0.3	0.08	8.0	35.0	7.8	21.4	35.0	7.8	21.4	35.0	4.5	0.23	0.011	40
実施例 4	28	5	600	70	4.0	0.3	0.07	8.0	40.0	8.0	24.0	40.0	8.0	24.0	40.0	5.0	0.23	0.010	33
実施例 5	30	2.5	600	65	3.0	0.35	0.06	10.0	30.0	6.0	18.0	27.0	6.0	18.0	27.0	5.0	0.20	0.011	45
比較例 1	20	5	600	81	3.0	0.04	0.11	11.0	50.0	10.0	30.0	50.0	10.0	30.0	50.0	5.0	0.50	0.017	4.95
比較例 2	20	10	600	82	4.5	0.2	0.12	18.0	55.0	13.0	34.0	55.0	13.0	34.0	55.0	4.2	0.50	0.015	23
比較例 3	28	14	640	70	6.3	0.6	0.15	25.0	—	—	—	—	—	—	—	—	0.20	—	75

[0098] なお表1において「-」は、粗大孔層が存在しないことを意味する。

[0099] また表において「膜厚基準」とは、中空糸膜の膜厚を基準としていることを意味する。

[0100] [表2]

【表2】

	中空糸膜モジュール		水蒸気透過速度 (水蒸気透過性)			エア間欠試験 (耐久性)
	ケース内径	充填率	膜内部圧力	膜外部圧力	温度105℃条件	
	mm	%	kPaG	kPaG	g/cm ² /hr/kPa	
実施例 1	5.3	45.6	170	160	0.024	∠200kPa 万回サイクル
実施例 2	5.3	45.2	170	160	0.022	10.0
実施例 3	5.3	43.1	170	160	0.020	10.0
実施例 4	5.3	45.6	170	160	0.021	10.0
実施例 5	5.3	45.6	170	160	0.021	10.0
比較例 1	5.3	45.6	170	160	0.027	1.0
比較例 2	5.3	45.6	170	160	0.023	1.5
比較例 3	5.3	45.2	170	160	0.013	10.0

産業上の利用可能性

[0101] 本発明は、多孔質膜中空糸膜、多孔質膜中空糸膜ユニット、中空糸膜モジュール、及び除加湿器装置に関するものである。さらに詳しくは、燃料電池システムや空調除湿システムに使用される調湿ユニット除加湿器に好適に用

いられる多孔質膜中空糸膜、多孔質膜中空糸膜ユニット、中空糸膜モジュール、及び除加湿器に関するものである。

符号の説明

- [0102] 10 : 微細孔層
20 : 粗大孔層
30 : 強度保持層
40 : 中空糸膜内表面
50 : 中空糸膜外表面
60 : 空隙 (b)
70 : 空隙 (b)
80 : 空隙 (b) の長径
90 : 空隙 (b) の短径
100 : 空気流量計
110 : DRYガス入口
120 : WETガス出口
130 : 膜モジュール
140 : DRYガス出口
150 : 温・湿度測定箇所
160 : WETガス入口
170 : 加湿容器
180 : 中空糸膜
190 : DRYガス
200 : レギュレーター
210 : DRYガス入口
220 : WETガス
230 : WETガス入口
240 : WETガス出口
250 : 圧力計

- 260 : 中空糸膜
- 270 : 膜モジュール
- 280 : 電磁弁
- 290 : インパルスユニット

請求の範囲

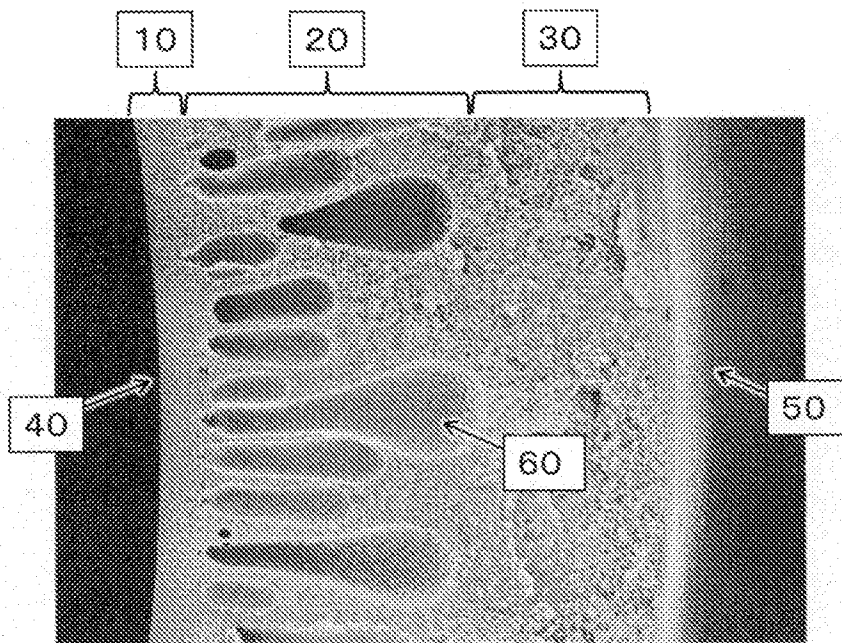
- [請求項1] 微細孔層と粗大孔層と強度保持層を有する中空糸膜であって、膜の長手方向に垂直な断面（以下「垂直断面」という）において、前記微細孔層、前記粗大孔層、及び前記強度保持層が、中空糸膜内側からこの順に配置され、かつ該中空糸膜全体における空隙率が60%以上75%以下である中空糸膜。
- [請求項2] 前記垂直断面において、前記粗大孔層の平均孔径に対する前記強度保持層の平均孔径の比率が、0.005以上0.05以下である、請求項1に記載の中空糸膜。
- [請求項3] 前記垂直断面において、前記強度保持層が平均孔径0.1 μm 以上1.0 μm 以下の空隙（c）を有する、請求項1に記載の中空糸膜。
- [請求項4] 前記垂直断面において、前記微細孔層は、平均孔径0.05 μm 以上0.3 μm 以下の空隙（a）を有する請求項1に記載の中空糸膜。
- [請求項5] 前記強度保持層の厚さが前記中空糸膜の厚みの28%以上78%以下である、請求項1または3に記載の中空糸膜。
- [請求項6] 前記垂直断面において、前記粗大孔層は、長径の長さが中空糸膜の厚みの28%以上68%以下である空隙（b）を有し、前記空隙（b）の長径と短径の比（長径／短径）が2.0以上6.0以下である、請求項5に記載の中空糸膜。
- [請求項7] 前記垂直断面において、前記微細孔層は、前記微細孔層の厚みが2.0 μm 以上12.0 μm 以下である、請求項1または4に記載の中空糸膜。
- [請求項8] 前記垂直断面において、前記微細孔層内に孔面積が1260 nm^2 以下の空隙を有する緻密層を有し、前記緻密層の厚みが、0.1 μm 以上0.5 μm 以下である、請求項7に記載の中空糸膜。
- [請求項9] 前記中空糸膜が、ポリスルホン系ポリマー及びポリビニルピロリドンを含む、請求項1に記載の中空糸膜。
- [請求項10] 前記ポリビニルピロリドンの含有率が1質量%以上5質量%以下で

ある、請求項 9 に記載の中空糸膜。

- [請求項11] 請求項 1 または 2 に記載の中空糸膜を複数本束ねてなる、中空糸膜ユニット。
- [請求項12] 請求項 1 1 に記載の中空糸膜ユニットを、側面に流体導通用の開口部を有する束ケースに内蔵してなる、中空糸膜モジュール。
- [請求項13] 請求項 1 1 に記載の中空糸膜ユニット、又は、請求項 1 2 に記載の中空糸膜モジュールを含む、除加湿器。
- [請求項14] 請求項 1 3 に記載の除加湿器と、燃料電池を備えた燃料電池システム。
- [請求項15] 請求項 1 3 に記載の除加湿器と、温調ユニットを備えた空調システム。

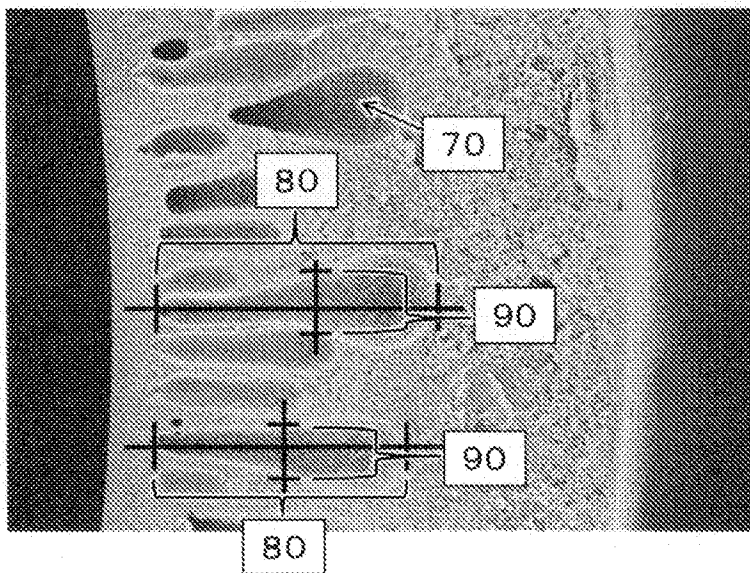
[図1]

【図1】



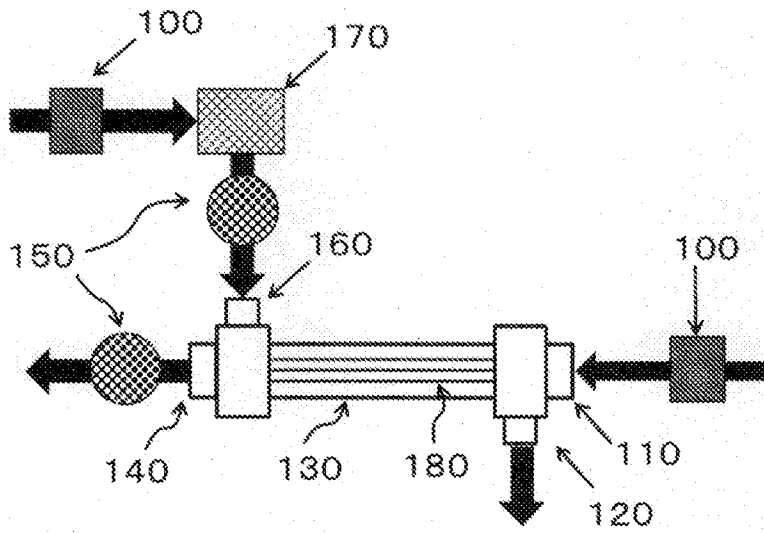
[図2]

【図2】



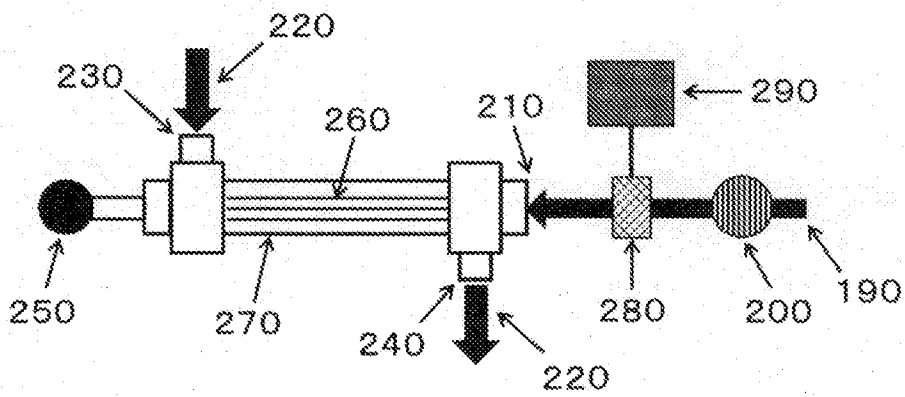
[図3]

【図3】



[図4]

【図4】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/029075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B01D 63/02</i> (2006.01)i; <i>B01D 69/00</i> (2006.01)i; <i>B01D 69/08</i> (2006.01)i; <i>B01D 71/44</i> (2006.01)i; <i>B01D 71/68</i> (2006.01)i; <i>H01M 8/00</i> (2016.01)i; <i>H01M 8/04</i> (2016.01)i; <i>F24F 6/00</i> (2006.01)i FI: B01D69/00; B01D69/08; B01D71/44; B01D71/68; B01D63/02; F24F6/00 Z; H01M8/00 Z; H01M8/04 N		
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) B01D63/02; B01D69/00; B01D69/08; B01D71/44; B01D71/68; H01M8/00; H01M8/04; F24F6/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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	JP 2005-144412 A (ASAHI KASEI FIBERS CORP) 09 June 2005 (2005-06-09) paragraphs [0015], [0034], [0038], fig. 3-5	1-5, 7, 11-12
Y		9-10, 13-15
A		6, 8
Y	JP 2020-151699 A (TORAY INDUSTRIES) 24 September 2020 (2020-09-24) paragraphs [0001], [0047]	9-10, 13-15
Y	JP 2011-067812 A (TORAY INDUSTRIES) 07 April 2011 (2011-04-07) paragraphs [0001], [0069]	9-10, 13-15
Y	JP 63-220026 A (UBE IND LTD) 13 September 1988 (1988-09-13) claims	13-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 05 October 2023		Date of mailing of the international search report 24 October 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/029075

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2005-144412 A	09 June 2005	(Family: none)	
JP 2020-151699 A	24 September 2020	(Family: none)	
JP 2011-067812 A	07 April 2011	(Family: none)	
JP 63-220026 A	13 September 1988	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B01D 63/02(2006.01)i; B01D 69/00(2006.01)i; B01D 69/08(2006.01)i; B01D 71/44(2006.01)i; B01D 71/68(2006.01)i; H01M 8/00(2016.01)i; H01M 8/04(2016.01)i; F24F 6/00(2006.01)i</p> <p>FI: B01D69/00; B01D69/08; B01D71/44; B01D71/68; B01D63/02; F24F6/00 Z; H01M8/00 Z; H01M8/04 N</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B01D63/02; B01D69/00; B01D69/08; B01D71/44; B01D71/68; H01M8/00; H01M8/04; F24F6/00</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y A</td> <td>JP 2005-144412 A（旭化成せんい株式会社）09.06.2005（2005 - 06 - 09） 段落0015, 0034, 0038, 図3-5</td> <td>1-5, 7, 11-12 9-10, 13-15 6, 8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2020-151699 A（東レ株式会社）24.09.2020（2020 - 09 - 24） 段落0001, 0047</td> <td>9-10, 13-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2011-067812 A（東レ株式会社）07.04.2011（2011 - 04 - 07） 段落0001, 0069</td> <td>9-10, 13-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 63-220026 A（宇部興産株式会社）13.09.1988（1988 - 09 - 13） 特許請求の範囲</td> <td>13-15</td> </tr> </tbody> </table>			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 Y A	JP 2005-144412 A（旭化成せんい株式会社）09.06.2005（2005 - 06 - 09） 段落0015, 0034, 0038, 図3-5	1-5, 7, 11-12 9-10, 13-15 6, 8	Y	JP 2020-151699 A（東レ株式会社）24.09.2020（2020 - 09 - 24） 段落0001, 0047	9-10, 13-15	Y	JP 2011-067812 A（東レ株式会社）07.04.2011（2011 - 04 - 07） 段落0001, 0069	9-10, 13-15	Y	JP 63-220026 A（宇部興産株式会社）13.09.1988（1988 - 09 - 13） 特許請求の範囲	13-15
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 Y A	JP 2005-144412 A（旭化成せんい株式会社）09.06.2005（2005 - 06 - 09） 段落0015, 0034, 0038, 図3-5	1-5, 7, 11-12 9-10, 13-15 6, 8															
Y	JP 2020-151699 A（東レ株式会社）24.09.2020（2020 - 09 - 24） 段落0001, 0047	9-10, 13-15															
Y	JP 2011-067812 A（東レ株式会社）07.04.2011（2011 - 04 - 07） 段落0001, 0069	9-10, 13-15															
Y	JP 63-220026 A（宇部興産株式会社）13.09.1988（1988 - 09 - 13） 特許請求の範囲	13-15															
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>05.10.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>24.10.2023</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>石岡 隆 4D 2586</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3421</p>																

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/029075

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2005-144412 A	09.06.2005	(ファミリーなし)	
JP 2020-151699 A	24.09.2020	(ファミリーなし)	
JP 2011-067812 A	07.04.2011	(ファミリーなし)	
JP 63-220026 A	13.09.1988	(ファミリーなし)	