

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4599787号  
(P4599787)

(45) 発行日 平成22年12月15日 (2010.12.15)

(24) 登録日 平成22年10月8日 (2010.10.8)

(51) Int.Cl. F I  
**B O 1 D 71/34 (2006.01)** B O 1 D 71/34  
**B O 1 D 67/00 (2006.01)** B O 1 D 67/00  
**B O 1 D 69/08 (2006.01)** B O 1 D 69/08  
**D O 1 F 6/12 (2006.01)** D O 1 F 6/12 Z

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2002-15563 (P2002-15563)	(73) 特許権者	000003159
(22) 出願日	平成14年1月24日 (2002.1.24)		東レ株式会社
(65) 公開番号	特開2003-210954 (P2003-210954A)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(43) 公開日	平成15年7月29日 (2003.7.29)	(72) 発明者	石崎 利之
審査請求日	平成16年11月19日 (2004.11.19)		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
		(72) 発明者	峯岸 進一
			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
		(72) 発明者	旦 浩一
			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
		(72) 発明者	辺見 昌弘
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中空糸膜の製造方法および中空糸膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともポリビニリデンフルオライド系樹脂を含む溶液を、N - メチル - 2 - ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、テトラメチル尿素、リン酸トリメチル、シクロヘキサノン、イソホロン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、メチルイソアミルケトン、フタル酸ジメチル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレンカーボネート、ジアセトンアルコール、グリセロールトリアセテートからなる群から選ばれる少なくとも1つの溶媒、あるいは60重量%以上の前記群から選ばれる少なくとも1つの溶媒を含む水溶液からなる、温度50 以下の凝固浴に吐出することにより、熱誘起相分離させ、球晶構造を発達させながら凝固させて中空糸を得、該中空糸を1.1 ~ 4 倍の範囲で延伸し、さらに延伸後の中空糸を弛緩率0.1 ~ 10 %の範囲で弛緩させる中空糸膜の製造方法。

【請求項 2】

中空糸の延伸を50 ~ 165 の温度範囲の熱媒中に2 ~ 30 m / 分の範囲の供給速度で供給して行なう請求項1記載の中空糸膜の製造方法。

【請求項 3】

熱媒として、水、ポリエチレングリコール、グリセリン、蒸気、空気および窒素から選ばれた1つ以上を用いる請求項2記載の中空糸膜の製造方法。

【請求項 4】

弛緩を50 ~ 165 の温度範囲の熱媒中において緊張下で行なう請求項1 ~ 3の何れか

に記載の中空系膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、河川水や地下水などの除濁や工業用水の清澄化など浄水処理分野に好適に使用できる分離用中空系膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

膜分離法は省エネルギー、省スペース、省力化などの特長を有するために様々な分野で利用されている技術である。分離対象物によって精密ろ過膜、限外ろ過膜および逆浸透膜などの平膜や中空系膜などを使用する。近年、精密ろ過用、あるいは限外ろ過用の分離膜として、河川水や地下水除濁、工業用水の清澄化、あるいは排水の高度処理などの分野に適用しようとする動きが活発に行われている。しかし、長期運転を目的とするような浄水処理分野への適用には、除菌性、透水性、機械的特性、耐薬品性などに高い特性が要求されている。ポリビニリデンフルオライド系樹脂を素材として用いた場合、耐薬品性、耐熱性、機械的特性など優れた諸特性を持つために分離膜としての期待が非常に高い。これまでにポリビニリデンフルオライド系樹脂からなる分離膜の製造方法としては、溶液製膜法、熔融製膜法などが提示されている。溶液製膜法では、例えば特公平1-22003号公報に開示されているポリビニリデンフルオライド系樹脂を有機溶媒に溶解させ、非溶媒中で固液、あるいは液液相分離させて製膜する方法が開示されている、しかし膜構造が不均一で表面近くにマクロポイドを形成するために機械的強度に課題が有った。また、熔融製膜法では、例えば特許2899903号公報に開示されているようにポリビニリデンフルオライド系樹脂の熔融成形物から可塑剤や無機微粉体を抽出して、孔を形成させる方法が提案されているもので、溶液製膜で得られる膜よりも高い機械的強度を示すものであった。しかし、熔融成型物から無機微粉体をアルカリ抽出する手間と工程が複雑化している。さらに使用されるフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルなどの可塑剤にも環境上の影響に懸念が残るものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、簡素なプロセスを用いて、河川水や地下水除濁、工業用水の清澄化、あるいは排水の高度処理などの分野に好適に使用できる高強度で高透水性のポリビニリデンフルオライド系中空系膜の製造方法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を達成するために以下の構成からなる。すなわち本発明の中空系膜の製造方法は、少なくともポリビニリデンフルオライド系樹脂を含む溶液を、球晶構造を発達させながら凝固させて中空系を得、該中空系を1.1～4倍の範囲で延伸し、さらに延伸後の中空系を弛緩率0.1～10%の範囲で弛緩させることを特徴とするものである。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明におけるポリビニリデンフルオライド系樹脂とは、ビニリデンフルオライドホモポリマー、ビニリデンフルオライド共重合体あるいは、両者の混合物などが挙げられるが、好ましくはビニリデンフルオライドホモポリマーを85重量%以上（より好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは95重量%以上）含むものである。ビニリデンフルオライド共重合体としては、ポリマー構造にビニリデンフルオライドモノマー残基構造を有するようなポリマーがあり、ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン共重合体、ビニリデンフルオライド-6フッ化プロピレン共重合体等のビニリデンフルオライドを原料モノマーとして製造し得るポリマーの他、エチレン-4フッ化エチレン共重合体のように、ビニリデンフルオライド以外の原料モノマーから製造し得るものも挙げられる。また、ポリビニリデンフルオライド系樹脂の重量平均分子量は、中空系膜の機械的特性や透水性

を考慮すると5万～70万が好ましく、溶媒の溶解性や紡糸性を考慮した場合、10万～50万が好ましい。より好ましくは15万～45万である。ここで親水化のために溶液中にポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸などの水溶性ポリマー、およびグルセリンなどの多価アルコールを添加することも可能である。

#### 【0006】

本発明におけるポリビニリデンフルオライド系樹脂を含む溶液の溶媒として、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、テトラメチル尿素、リン酸トリメチル、シクロヘキサノン、イソホロン、 $\epsilon$ -ブチロラクトン、メチルイソアミルケトン、フタル酸ジメチル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレンカーボネート、ジアセトンアルコール、グリセロールトリアセテートなどを例示することができる。これらを単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。さらに溶媒以外の成分を添加しても良い。例えば、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、グリセリンなどである。また非溶媒としては、水、ヘキサン、ペンタン、ベンゼン、メタノール、トルエンなどのプロトン性溶媒、もしくは非極性溶媒が例示できるが、取り扱い容易な水が好ましく用いられる。

#### 【0007】

前記のポリビニリデンフルオライド系樹脂は溶媒に完全に溶解することが好ましいが、例えば溶けきれなかった固形物が残ってもフィルター過により除去すれば問題ない。つまり、溶解温度60～170の温度範囲に調製されたポリビニリデンフルオライド系樹脂を含む溶液（以下、単にポリマー溶液ともいう）を、好ましくは5～100 $\mu$ mの範囲のステンレス製フィルターなどでろ過した後に、チューブインオリフィスを使った紡糸方法で中空糸状に賦形して製造することが好ましい。なおオリフィスの温度すなわち紡糸温度は、溶解温度と同様、60～170の温度範囲が好ましく、オリフィス温度と溶解温度が異なっても構わない。溶解温度については、溶解を短時間に均一に行うという点から、オリフィス温度より高い温度設定することも好ましく採用できる。ここでチューブインオリフィスとは、金属製などの円形ノズル内に円形チューブ（パイプ）が挿入されており、円形ノズルと円形チューブに一定の間隙を設けた2重管状のノズルをいう。

#### 【0008】

本発明においては、前記のポリマー溶液を凝固浴へ押し出して凝固させ、中空糸を得ることが好ましい。凝固に際して、非溶媒による相分離よりも、球晶構造の発達が優先するように、低温凝固が支配的な熱誘起相分離による凝固が起こるようにすることが必須である。そのため、凝固浴に用いる凝固液としては、前記のような溶媒、あるいは60重量%以上、好ましくは70重量%以上の溶媒を含む水溶液が好ましい。凝固浴の温度としては、50以下が好ましく、より好ましくは40、さらに好ましくは30以下である。溶媒濃度が60重量%を下回ると中空糸表面が緻密化し易く透水性が低くなる傾向がある。また凝固浴の温度が50を越すと中空糸の形状不良が起こり易い。

#### 【0009】

前記のチューブインオリフィスの寸法は、製造する中空糸膜の寸法と膜構造により適宜選択すれば良いが、おおよそオリフィス外径0.7～1.0mm、チューブ管外径0.5～5mm、チューブ管内径0.25～4mmの範囲にあることが好ましい。このオリフィス外径とチューブ管外径の間隙にポリマー溶液を流し、チューブ管内径内に中空部形成用液体を流すものである。また、紡糸ドラフト（引取り速度/原液の口金吐出線速度）は、好ましくは0.8～50、より好ましくは0.9～40、さらに好ましくは0.9～30の範囲、乾式長は好ましくは0.1～80cm、より好ましくは0.3～50cm、さらに好ましくは0.5～30cmの範囲である。前記の通りオリフィスからポリマー溶液を吐出させて中空糸に中空部を形成させるにはチューブから中空部形成用液体を吐出することが好ましい。中空部形成用液体としては、前記の凝固液と同種類のものが好適である。チューブに中空部形成用液体を注入する際して、溶媒濃度が60重量%を下回ると凝固が速く

、膜内表面の緻密化により透水性が低くなる傾向を示す。

#### 【0010】

本発明においては、前記の中空系を1.1～4倍、より好ましくは1.1～3倍、さらに好ましくは1.1～2倍の範囲で延伸することが特徴である。これにより、透水性や阻止率などの特性を容易に制御できる。延伸は、50～165の温度範囲の熱媒中に2～30m/分、好ましくは3～20m/分、さらに好ましくは3～15m/分の範囲の供給速度で供給して、延伸することが好ましい。延伸方法としては、繊維工業などに常法として用いられている湿熱延伸法、あるいは乾熱延伸法を用いることができる。ここでの延伸倍(数)とは、延伸ゾーンにおけるライン速度の比(引取速度/供給速度)を云う。熱媒としては、水、ポリエチレングルコール、グリセリン、蒸気、空気および窒素から選ばれた1つ以上を用いることが好ましい。通常、熱媒浴を用いて延伸する場合、中空系と熱媒の接触時間は、5秒以上、好ましくは7秒以上、さらに好ましくは10秒以上であるが、熱交換を効果的にするために浴槽における循環や対流方向を調整して、温度差を設けることであっても良く。また、熱媒は延伸に際して中空系の有機溶媒を含む、あるいは含まないものであっても目的が達成できるもので何らかまわらない。

10

#### 【0011】

前記の延伸が4倍を超えると中空系の表面に巨視的な開裂が生じ易く、分画性能の低下や機械的強度低下の傾向を示す。また1.1倍未満であると中空系の形状がほとんど変化しないために透水量の増加が期待できない。前記の媒体温度が50未満で行うと中空系を均一に伸ばすことが難しくなる。さらに165を越えるとポリビニリデンフルオライド系樹脂の融点近くになるので膜表面の細孔が部分的に消失する場合がある。前記の供給速度を2m/分未満に行うと連動する前工程のライン速度を下げることになり、最適な紡糸ドラフトが得ることができず曳糸性不良などの問題が生じる場合がある。また、30m/分を越すと中空系の形状安定性が低下しやすくなる。通常、熱媒との接触時間が5秒未満であると中空系の延伸に好適な温度を得ることが難しいが、予備加熱を行えば5秒未満であっても目的を達成できる。

20

#### 【0012】

本発明においては、延伸後の中空系を弛緩率0.1～10%の範囲で弛緩させることも特徴である。弛緩処理は、浴槽、あるいはチャンバー内において50～165の温度範囲にある水、水蒸気、空気などの熱媒と中空系を5秒以上に接触させて、緊張下に弛緩率が0.1～10%の範囲になるように引取速度を減速調整させることが良い。ここで弛緩(率)は、 $[1 - (\text{引取速度} / \text{供給速度})] \times 100$ で示す。ここで緊張下とは、中空系に張力がかかった状態を云うが、中空系の熱収縮などを考慮して適宜に張力を決めれば良い。緊張下に置くことで残留する収縮応力を緩和して、高い透水性と高い機械的特性をバランスさせることができる。さらにモジュール作製上における乾燥収縮などを軽減できる。なお、弛緩率が10%を越えると伸度の低下が大きくなり、モジュール化した後の物理洗浄などに不都合が生じることがある。さらに上記の製造方法で製造された中空系膜を用いた、中空系膜モジュールも浄水処理、排水処理、工業用水製造に活用できるので好ましい。

30

#### 【0013】

ここで本発明の中空系膜の形態を次のように評価した。

40

(1) 中空系膜断面の走査電子顕微鏡写真から外径、および内径を求めた。

(2) 純水透過水量 $m^3 / (m^2 \cdot h \cdot 100 kPa)$ は、本発明の中空系状中空系膜4本からなる長さ20cmのミニチュアモジュールを作製し、温度25、ろ過差圧16kPaの条件下に、実質的に微粒子などの固形分を含まない純水の外圧全ろ過を30分間行い、その透過量( $m^3$ )を単位時間(h)、および有効膜面積( $m^2$ )あたりの値に圧力(100kPa)換算した値とした。

(3) 引張り強度および伸度は、引張り試験機(TENSILON/RTM-100)(東洋ポールドウィン社製)を用いて、長さ50mmの試料を引張り速度50mm/分で試料を代えて30回測定し、その平均を測定値とした。

50

## 【 0 0 1 4 】

## 【実施例】

## 実施例 1

重量平均分子量 4 2 万のフッ化ビニリデンホモポリマー 3 0 重量%とジメチルスルホキシドを 7 0 重量%を 1 2 0 で溶解させてポリマー溶液を得た。乾式長 2 c m でチューブインオリフィス（オリフィス外径 2 . 0 m m 、チューブ外径 0 . 8 m m 、チューブ内径 0 . 5 m m ）のオリフィスから前記ポリマー溶液を、チューブから 8 0 重量%ジメチルスルホキシド水溶液を共に押出して、液温 2 5 の 8 0 重量%ジメチルスルホキシド水溶液中で凝固させ、中空系を得た。得られた中空系を 3 0 で水洗した。引き続き 8 0 の熱水浴に 8 m / 分で供給して、熱水浴中で 1 . 5 倍（引取速度 1 2 m / 分）に延伸した後、さらに緊張下に 1 1 . 2 m / 分に減速して 7 % の弛緩率で弛緩させ、7 0 の温水中で脱溶媒して中空系膜を得た。この中空系膜は、純水透過量  $3 . 1 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 1 0 0 \text{ k P a})$ 、内径 0 . 8 6 m m 、外径 1 . 3 2 m m 、強度  $5 . 2 \text{ M N} / \text{m}^2$  以上、伸度 8 7 % であった。

10

## 【 0 0 1 5 】

## 実施例 2

重量平均分子量 2 8 万のフッ化ビニリデンホモポリマー 4 5 重量%とジメチルスルホキシドを 5 5 重量%を 1 2 0 で溶解させてポリマー溶液を得た。乾式長 1 0 c m でチューブインオリフィス（オリフィス外径 2 . 0 m m 、チューブ外径 0 . 8 m m 、チューブ内径 0 . 5 m m ）のオリフィスから前記ポリマー溶液を、チューブから 8 0 重量%ジメチルスルホキシド水溶液を共に押出して、液温 1 5 の 8 0 重量%ジメチルスルホキシド水溶液中で凝固させ、中空系を得た。得られた中空系を 7 0 で水洗浴で脱溶媒してから延伸、および弛緩処理を行った。延伸は、9 5 の熱水浴に 8 m / 分で供給して、熱水浴中で 2 . 2 倍（引取速度 1 7 . 6 m / 分）に延伸した後、さらに緊張下に 1 7 m / 分に減速して弛緩率 3 % で弛緩させた。得られた中空系膜は、純水透過量  $3 . 5 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 1 0 0 \text{ k P a})$ 、内径 0 . 8 8 m m 、外径 1 . 1 8 m m 、強度  $4 . 8 \text{ M N} / \text{m}^2$  以上、伸度 6 8 % であった。

20

## 【 0 0 1 6 】

## 実施例 3

重量平均分子量 4 2 万のフッ化ビニリデンホモポリマー 3 5 重量%と  $\epsilon$ -ブチロラクトン

を 6 5 重量%を 1 7 0 で溶解させてポリマー溶液を得た。次に乾湿式紡糸法を用いて、乾式長 2 c m でチューブインオリフィス（オリフィス外径 3 . 0 m m 、チューブ外径 0 . 8 m m 、チューブ内径 0 . 5 m m ）のオリフィスから前記溶液を、チューブから 1 0 0 重量%  $\epsilon$ -ブチロラクトン液を共に押出して、液温 2 5 の 8 5 重量%  $\epsilon$ -ブチロラクトン水溶液中で中空系状に凝固させ、中空系を得た。引き続き 6 0 の温水浴を経て 9 0 の熱水浴に 1 0 m / 分で供給して、熱水浴中で 1 . 6 倍（引取速度 1 6 m / 分）に延伸した後、さらに緊張下に 1 5 . 5 m / 分に減速して弛緩率 3 % で弛緩させ、6 0 の温水で脱溶媒した。得られた中空系膜は、純水透過量  $5 . 8 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 1 0 0 \text{ k P a})$ 、内径 0 . 8 2 m m 、外径 1 . 3 1 m m 、強度  $1 0 . 8 \text{ M N} / \text{m}^2$  以上、伸度 1 2 7 % であった。

30

40

## 【 0 0 1 7 】

## 実施例 4

重量平均分子量 4 2 万のフッ化ビニリデンホモポリマー 5 0 重量%と  $\epsilon$ -ブチロラクトン

を 5 0 重量%を 1 7 0 で溶解させてポリマー溶液を得た。乾式長 1 5 c m でチューブインオリフィス（オリフィス外径 3 . 0 m m 、チューブ外径 0 . 8 m m 、チューブ内径 0 . 5 m m ）のオリフィスから前記ポリマー溶液を、チューブから 1 0 0 重量%  $\epsilon$ -ブチロラクトン液を共に押出して、液温 3 5 の 9 0 重量%  $\epsilon$ -ブチロラクトン水溶液中で凝固させ、中空系を得た。得られた中空系を 8 5 の熱水浴で脱溶媒させた。引き続き 1 2 0 のグリセリン浴に 8 m / 分で供給し、グリセリン浴中で 2 . 8 倍（引取速度 2 2 . 4 m / 分）に延伸した後、さらに緊張下に 2 0 . 6 m / 分に減速して弛緩率 8 % で弛緩させて中

50

中空系膜を得た。この中空系膜は、純水透過量  $3.5 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 100 \text{ kPa})$ 、内径  $0.88 \text{ mm}$ 、外径  $1.02 \text{ mm}$ 、強度  $8.7 \text{ MN} / \text{m}^2$  以上、伸度  $88\%$  であった。

【0018】

比較例 1

実施例 3 と同じポリマー溶液を用いて、乾式長  $2 \text{ cm}$  でチューブインオリフィス（オリフィス外径  $3.0 \text{ mm}$ 、チューブ外径  $0.8 \text{ mm}$ 、チューブ内径  $0.5 \text{ mm}$ ）のオリフィスから前記溶液を、チューブから  $100$  重量% - ブチロラクトン液を共に押出して、液温  $25^\circ\text{C}$  の  $85$  重量% - ブチロラクトン水溶液中で凝固させ、中空系を得た。得られた中空系を  $80^\circ\text{C}$  で脱溶媒して中空系膜を得た。延伸および弛緩は行なわなかった。この中空系膜は、純水透過量  $0.57 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 100 \text{ kPa})$ 、内径  $0.86 \text{ mm}$ 、外径  $1.62 \text{ mm}$ 、強度  $9.1 \text{ MN} / \text{m}^2$  以上、伸度  $212\%$  であった。

10

【0019】

比較例 2

実施例 3 と同じポリマー溶液を用いて、乾式長  $2 \text{ cm}$  でチューブインオリフィス（オリフィス外径  $3.0 \text{ mm}$ 、チューブ外径  $0.8 \text{ mm}$ 、チューブ内径  $0.5 \text{ mm}$ ）のオリフィスから前記溶液を、チューブから  $100$  重量% - ブチロラクトン液を共に押出して、液温  $25^\circ\text{C}$  の  $85$  重量% - ブチロラクトン水溶液中で凝固させ、中空系を得た。引き続き  $120^\circ\text{C}$  のグリセリン浴に  $8 \text{ m} / \text{分}$  で供給し、グリセリン浴中で  $4.2$  倍（引取速度  $33.6 \text{ m} / \text{分}$ ）に延伸した後、さらに緊張下に  $32 \text{ m} / \text{分}$  に減速して弛緩率  $4\%$  で弛緩させた。得られた中空系膜は、純水透過量  $2.7 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 100 \text{ kPa})$ 、内径  $0.81 \text{ mm}$ 、外径  $1.04 \text{ mm}$ 、強度  $7.8 \text{ MN} / \text{m}^2$  以上、伸度  $39\%$  であった。

20

【0020】

比較例 3

実施例 3 と同じポリマー溶液を用いて、乾式長  $2 \text{ cm}$  でチューブインオリフィス（オリフィス外径  $3.0 \text{ mm}$ 、チューブ外径  $0.8 \text{ mm}$ 、チューブ内径  $0.5 \text{ mm}$ ）のオリフィスから前記溶液を、チューブから  $100$  重量% - ブチロラクトン液を共に押出して、液温  $25^\circ\text{C}$  の  $85$  重量% - ブチロラクトン水溶液中で凝固させ、中空系を得た。引き続き  $60^\circ\text{C}$  の温水浴を経て  $90^\circ\text{C}$  の熱水浴に  $10 \text{ m} / \text{分}$  で供給して、熱水浴中で  $1.6$  倍（引取速度  $16 \text{ m} / \text{分}$ ）に延伸した後、延伸後の中空系の緊張状態が保てない  $13 \text{ m} / \text{分}$  まで減速した（弛緩率  $19\%$ ）。得られた中空系膜は、純水透過量  $2.4 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 100 \text{ kPa})$ 、内径  $0.84 \text{ mm}$ 、外径  $1.29 \text{ mm}$ 、強度  $5.4 \text{ MN} / \text{m}^2$  以上、伸度  $22\%$  であった。

30

【0021】

【発明の効果】

本発明の中空系膜は、透水性、機械的特性、および耐薬品性に優れた精密ろ過膜、限外ろ過膜、各種フィルターなどの使用分野に好適に使用される。

---

フロントページの続き

審査官 新居田 知生

- (56)参考文献 特開平08-332360(JP,A)  
特開平08-332359(JP,A)  
特開平03-000118(JP,A)  
特開昭60-216804(JP,A)  
特開昭58-091732(JP,A)  
国際公開第01/028667(WO,A1)  
国際公開第02/004101(WO,A1)  
国際公開第99/047593(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 61/00-71/82  
D01F 6/00-96  
C02F 1/44