

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第2部門第1区分  
 【発行日】平成25年4月25日(2013.4.25)

【公開番号】特開2011-200861(P2011-200861A)  
 【公開日】平成23年10月13日(2011.10.13)  
 【年通号数】公開・登録公報2011-041  
 【出願番号】特願2011-95303(P2011-95303)  
 【国際特許分類】

B 0 1 D 69/08 (2006.01)  
 B 0 1 D 71/32 (2006.01)  
 B 0 1 D 71/36 (2006.01)  
 B 0 1 D 71/38 (2006.01)  
 D 0 1 F 6/12 (2006.01)  
 D 0 1 F 6/00 (2006.01)

【 F I 】

B 0 1 D 69/08  
 B 0 1 D 71/32  
 B 0 1 D 71/36  
 B 0 1 D 71/38  
 D 0 1 F 6/12 A  
 D 0 1 F 6/00 B

【手続補正書】  
 【提出日】平成25年3月11日(2013.3.11)

【手続補正1】  
 【補正対象書類名】特許請求の範囲  
 【補正対象項目名】全文  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【特許請求の範囲】  
 【請求項1】

外表面と内表面とを有する、非対称微孔質中空繊維膜であって、  
テトラフルオロエチレン - ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、及びそれらの混合物からなる群から選択されるペルフルオロ化熱可塑性重合体から作成され、  
前記外表面および前記内表面のうち的一方がスキン化されており、スキンは均一な構造を有しかつ2 nmから50 nmの範囲の見掛けまたは平均細孔径を有することを特徴とする、中空繊維膜。

【請求項2】

グレーツ数の範囲が5から1000においてシャーウッド数がグレーツ数の0.33乗の1.64倍と等しい値で液 - 気物質移動できる、請求項1に記載の非対称微孔質中空繊維膜。

【請求項3】

前記テトラフルオロエチレン - ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体のアルキルが、プロピル、メチル、及びメチルとプロピルの混合からなる群から選択される請求項1または2に記載の非対称微孔質中空繊維膜。

【請求項4】

ペルフルオロ化熱可塑性重合体から、スキン化内表面を有する非対称微孔質中空繊維膜を製造するための方法であって、

a) ペルフルオロ化熱可塑性重合体を、該重合体と上方臨界共溶温度溶液を形成するクロロトリフルオロエチレンオリゴマー溶媒に溶解させる工程と、

b) 該溶液を、中央部およびダイ先端部を有する環状のダイから押し出し、前記ダイ先端部の少なくとも一部を冷却浴中の液体に沈め、該溶液が急激に冷えるのを防ぐために十分高い温度を維持する工程と、

c) 同時に、前記ダイの前記中央部に加圧流体流を供給する工程と、

d) 該溶液を前記冷却浴中の前記液体の中に押し出して、ゲル状繊維を形成する工程と、

e) 該ゲル状繊維を上方臨界共溶温度以下で冷却し、液-液相分離により高分子に富んだ固相と溶媒に富んだ液相とに分離させる工程と、

f) 該ゲル状繊維から該溶媒を抽出し、スキン化内表面を有する非対称微孔質中空繊維膜を形成する工程と、

g) 該非対称微孔質中空繊維膜を乾燥する工程とを含む、方法。

【請求項 5】

加圧流体が気体である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記上方臨界共溶温度溶液中の前記ペルフルオロ化熱可塑性重合体の濃度が、12 重量% から 75 重量% の範囲である、請求項 4 または 5 に記載の方法。

【請求項 7】

工程 (b) が、本質的に水平な姿勢で前記環状のダイから前記溶液を押し出す工程を含む、

前記ダイ先端部が、前記ダイを前記冷却浴中の前記液体から隔てる壁を貫通していることを特徴とする、請求項 4 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記ダイ先端部の少なくとも一部が、前記クロロトリフルオロエチレンオリゴマー溶媒の沸点の近傍またはそれ以上の温度に維持される、請求項 4 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記クロロトリフルオロエチレンオリゴマー溶媒の沸点が 290 未満である請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記ペルフルオロ化熱可塑性重合体が、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、及びそれらの混合物からなる群から選択される請求項 4 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記ペルフルオロ化熱可塑性重合体がテトラフルオロエチレン-ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体であり、該アルキルが、プロピル、メチル、及びメチルとプロピルの混合からなる群から選択される請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記冷却浴中の前記液体が、前記ペルフルオロ化熱可塑性重合体を溶解しない溶媒からなる請求項 4 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

ペルフルオロ化熱可塑性重合体から、スキン化外表面を有する非対称微孔質中空繊維膜を製造する方法であって、

a) ペルフルオロ化熱可塑性重合体を、該重合体と上方臨界共溶温度溶液を形成するクロロトリフルオロエチレンオリゴマー溶媒に溶解させる工程と、

b) 該溶液を、中央部およびダイ先端部を有しかつ該溶液が急激に冷えるのを防ぐのに十分高い温度に維持した環状のダイから押し出す工程と、

- c) 同時に、該ダイの中央部から押し出し物の内腔に液体を供給する工程と、
- d) 該溶液をエアーギャップを経て、冷却浴中の液体に押し出してゲル状繊維を形成し、前記ゲル状繊維の外側表面から前記溶媒が0.05秒未満の空気との接触時間で急速に蒸発するのを制御する工程と、
- e) 該溶液を上方臨界共溶温度未満に冷却して、液-液相分離により高分子に富んだ固相と溶媒に富んだ液相とに分離させる工程と、
- f) 該ゲル状繊維から該溶媒を抽出し、スキン化外表面を有する非対称微孔質中空繊維膜を形成する工程と、
- g) 該非対称微孔質中空繊維膜を乾燥する工程と
- を含む、方法。

【請求項14】

空気との接触時間が、0.02秒未満である請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記上方臨界共溶温度溶液中の前記ペルフルオロ化熱可塑性重合体の濃度が、30重量%から65重量%の範囲である、請求項13または14に記載の方法。

【請求項16】

工程(b)が、本質的に水平な姿勢で前記環状のダイから前記溶液を押し出す工程を含む、

前記ダイ先端部が、前記ダイを前記冷却浴中の前記液体から隔てる壁を貫通していることを特徴とする、請求項13から15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

前記ダイ先端部の少なくとも一部が、前記クロロトリフルオロエチレンオリゴマー溶媒の沸点の近傍またはそれ以上の温度に維持される、請求項13から16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】

前記ペルフルオロ化熱可塑性重合体がテトラフルオロエチレン-ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、及びそれらの混合物からなる群から選択される請求項13から17のいずれか一項に記載の方法。

【請求項19】

前記重合体がテトラフルオロエチレン-ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体であり、該アルキルが、プロピル、メチル、及びメチルとプロピルの混合からなる群から選択される請求項13から17のいずれか一項に記載の方法。

【請求項20】

前記冷却浴中の前記液体が前記ペルフルオロ化熱可塑性重合体を溶解しない溶媒からなる請求項13から19のいずれか一項に記載の方法。

【請求項21】

前記冷却浴中の前記液体が鉱油、シリコン油、及びジオクチルフタレートからなる群から選択される請求項13から19のいずれか一項に記載の方法。

【請求項22】

前記内腔に供給される前記液体が、低分子量の飽和クロロトリフルオロ炭化水素重合体、鉱油、シリコン油、及びジオクチルフタレートからなる群から選択される請求項13から21のいずれか一項に記載の方法。

【請求項23】

請求項4~7、10~16、および18~22のいずれか一項に記載の方法により製造される、スキン化内表面またはスキン化外表面を有する非対称微孔質中空繊維膜。

【請求項24】

前記ペルフルオロ化熱可塑性重合体が、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、及びそれらの混合物からなる群から選択される請求項23に記載の非対称微孔質

中空繊維膜。

【請求項 2 5】

前記テトラフルオロエチレン - ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体のアルキルが、本質的に全てプロピル、本質的に全てメチル、及びメチルとプロピルの混合からなる群から選択される請求項 2 4 に記載の非対称微孔質中空繊維膜。

【請求項 2 6】

スキン化表面が、2 nm から 50 nm の範囲の見掛けまたは平均細孔径を有する、請求項 2 3 から 2 5 のいずれか一項に記載の膜。

【請求項 2 7】

前記冷却浴中の前記液体の温度が、50 から 150 の範囲である、請求項 4 または 1 3 に記載の方法。

【請求項 2 8】

前記上方臨界共溶温度溶液中の前記ペルフルオロ化熱可塑性重合体の濃度が、30 重量 % から 60 重量 % の範囲である、請求項 6 に記載の方法。