

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5834507号  
(P5834507)

(45) 発行日 平成27年12月24日(2015.12.24)

(24) 登録日 平成27年11月13日(2015.11.13)

(51) Int.Cl. F I  
**BO1D 69/08 (2006.01)** BO1D 69/08  
**BO1D 69/12 (2006.01)** BO1D 69/12

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2011-127286 (P2011-127286)	(73) 特許権者	000006035
(22) 出願日	平成23年6月7日(2011.6.7)		三菱レイヨン株式会社
(65) 公開番号	特開2012-254391 (P2012-254391A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(43) 公開日	平成24年12月27日(2012.12.27)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成26年5月30日(2014.5.30)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836
			弁理士 西 和哉
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質中空糸膜の製造方法および製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

膜形成性樹脂および開孔剤を含む製膜原液を凝固液中で凝固させて多孔質中空糸膜前駆体を得る凝固工程と、前記多孔質中空糸膜前駆体から前記開孔剤を除去して、多孔質膜層を有する多孔質中空糸膜を形成する除去工程と、前記多孔質中空糸膜を乾燥する乾燥工程とを有する多孔質中空糸膜の製造方法であって、

前記乾燥工程が、80 以上120 以下に加熱した飽和水蒸気により前記多孔質中空糸膜を乾燥する第一の乾燥工程と、前記第一の乾燥工程後の前記多孔質中空糸膜を乾燥する第二の乾燥工程と、を有する多孔質中空糸膜の製造方法。

【請求項2】

前記第二の乾燥工程が、前記第一の乾燥工程後の多孔質中空糸膜を熱風により乾燥する工程である、請求項1に記載の多孔質中空糸膜の製造方法。

【請求項3】

前記多孔質中空糸膜が、中空状の補強支持体の外側に前記多孔質膜層を有する多孔質中空糸膜である、請求項1又は2に記載の多孔質中空糸膜の製造方法。

【請求項4】

前記第一の乾燥工程が、ラビリンスシール構造を有するスチーム乾燥部内で前記飽和水蒸気により前記多孔質中空糸膜を乾燥する工程である、請求項1～3のいずれか一項に記載の多孔質中空糸膜の製造方法。

【請求項5】

前記第一の乾燥工程において、前記多孔質中空系膜に前記飽和水蒸気を接触させる時間が10秒以上300秒以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載の多孔質中空系膜の製造方法。

【請求項6】

膜形成性樹脂および開孔剤を含む製膜原液を凝固液中で凝固させて中空系膜前駆体を得る凝固手段と、前記多孔質中空系膜前駆体から前記開孔剤を除去し、多孔質膜層を有する多孔質中空系膜を形成する除去手段と、前記多孔質中空系膜を乾燥する乾燥手段とを有する多孔質中空系膜の製造装置であって、

前記乾燥手段が、80以上120以下に加熱した飽和水蒸気により前記多孔質中空系膜を乾燥するスチーム乾燥部を有する多孔質中空系膜の製造装置。

10

【請求項7】

前記乾燥手段が、前記スチーム乾燥部で乾燥した多孔質中空系膜を熱風により乾燥する熱風乾燥部を有する、請求項6に記載の多孔質中空系膜の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔質中空系膜の製造方法および製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

食品工業、医療、電子工業等の分野においては、有用成分の濃縮、回収、不要成分の除去、造水等を目的として、多孔質中空系膜を用いた精密濾過膜、限外濾過膜、逆浸透濾過膜等が多用されている。多孔質中空系膜の形成には、セルロースアセテート、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、フッ素系樹脂等の膜形成性樹脂が使用される。

20

【0003】

多孔質中空系膜は、例えば、膜形成性樹脂、開孔剤および溶媒を含む製膜原液を紡糸し、凝固液中で凝固させることで形成される。また、凝固後の多孔質中空系膜には、開孔剤や溶媒が残存しているため、洗浄等を行ってそれらの成分を除去した後に乾燥する。多孔質中空系膜の乾燥方法としては、毎秒数m程度の風速で熱風が循環している乾燥装置内に多孔質中空系膜を連続的に走行させ、多孔質中空系膜の外側に熱風を送って乾燥する方法が広く使用されている。(例えば、特許文献1)。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2005-220202号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、前述の熱風循環式の乾燥装置によって多孔質中空系膜を十分に乾燥させるためには、乾燥装置内で多孔質中空系膜を複数回往復させ、乾燥装置内での多孔質中空系膜の滞在時間を長くする必要がある。また、多孔質中空系膜の製膜速度を高めると、乾燥装置内での多孔質中空系膜の滞在時間が短くなって乾燥が不充分になる。製膜の高速化に対応した乾燥を行うには乾燥装置を大型化することが考えられるが、コストが高騰する問題がある。

40

【0006】

本発明は、低コストで効率良く多孔質中空系膜を乾燥することができ、高い生産性が得られる多孔質中空系膜の製造方法および製造装置の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の多孔質中空系膜の製造方法は、膜形成性樹脂および開孔剤を含む製膜原液を凝固液中で凝固させて多孔質中空系膜前駆体を得る凝固工程と、前記多孔質中空系膜前駆体

50

から前記開孔剤を除去して、多孔質膜層を有する多孔質中空糸膜を形成する除去工程と、前記多孔質中空糸膜を乾燥する乾燥工程とを有する多孔質中空糸膜の製造方法であって、前記乾燥工程が、80 以上120 以下に加熱した飽和水蒸気により前記多孔質中空糸膜を乾燥する第一の乾燥工程と、前記第一の乾燥工程後の前記多孔質中空糸膜を乾燥する第二の乾燥工程と、を有する方法である。

本発明の多孔質中空糸膜の製造方法は、前記第二の乾燥工程が、前記第一の乾燥工程後の多孔質中空糸膜を熱風により乾燥する工程であることが好ましい。

また、前記多孔質中空糸膜は、中空状の補強支持体の外側に前記多孔質膜層を有する多孔質中空糸膜であることが好ましい。

また、前記第一の乾燥工程は、ラビリンスシール構造を有するスチーム乾燥部内で前記飽和水蒸気により前記多孔質中空糸膜を乾燥する工程であることが好ましい。

また、前記第一の乾燥工程においては、前記多孔質中空糸膜に前記飽和水蒸気を接触させる時間が10秒以上300秒以下であることが好ましい。

【0008】

また、本発明の多孔質中空糸膜の製造装置は、膜形成性樹脂および開孔剤を含む製膜原液を凝固液中で凝固させて多孔質中空糸膜前駆体を得る凝固手段と、前記多孔質中空糸膜前駆体から前記開孔剤を除去し、多孔質膜層を有する多孔質中空糸膜を形成する除去手段と、前記多孔質中空糸膜を乾燥する乾燥手段とを有し、前記乾燥手段が、80 以上120 以下に加熱した飽和水蒸気により前記多孔質中空糸膜を乾燥するスチーム乾燥部を有する装置である。

本発明の多孔質中空糸膜の製造装置は、前記乾燥手段が、前記スチーム乾燥部で乾燥した多孔質中空糸膜を熱風により乾燥する熱風乾燥部を有することが好ましい。

【発明の効果】

【0009】

本発明の多孔質中空糸膜の製造方法によれば、低コストで効率良く多孔質中空糸膜を乾燥することができ、高い生産性で多孔質中空糸膜を製造できる。

また、本発明の多孔質中空糸膜の製造装置は、低コストで効率良く多孔質中空糸膜を乾燥することができ、高い生産性で多孔質中空糸膜を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の多孔質中空糸膜の製造装置の一例を示した概略図である。

【図2】支持体製造装置の一例を示した概略構成図である。

【図3】中空状編紐の構造を示した図である。

【図4】中空状編紐の網目を示した拡大図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の多孔質中空糸膜の製造方法および製造装置の一例を示して詳細に説明する。

(製造装置)

図1に例示した多孔質中空糸膜の製造装置100(以下、単に「製造装置100」という。)は、膜形成性樹脂と開孔剤と溶媒を含有する製膜原液を用いて多孔質中空糸膜を製造する装置である。

本実施形態の製造装置100は、図1に示すように、製膜原液を凝固させて多孔質中空糸膜前駆体1A(以下、「中空糸膜前駆体1A」という。)を形成する凝固手段10と、中空糸膜前駆体1Aに残存する溶媒を除去する洗浄手段20と、中空糸膜前駆体1Aに残存する開孔剤を除去して、多孔質膜層を有する多孔質中空糸膜1を形成する除去手段30と、多孔質中空糸膜1を乾燥する乾燥手段40と、多孔質中空糸膜1を巻き取る巻き取り手段50と、を有している。製造装置100における多孔質中空糸膜1の走行は、ガイド部材61によって規制される。

【0012】

この例の凝固手段10は、製膜原液を紡糸する紡糸ノズル12と、製膜原液を凝固させる凝固液14を収容する凝固槽16を有し、紡糸ノズル12と凝固液14との間に空走区間18が設けられた乾湿式紡糸を行う手段である。この凝固手段10では、紡糸ノズル12から紡糸された製膜原液が凝固槽16の凝固液14中に浸漬され、凝固液14によって製膜原液が凝固して中空系膜前駆体1Aが形成された後、中空系膜前駆体1Aが凝固液14から引き出される。

【0013】

紡糸ノズル12の形態は、製造する多孔質中空系膜の構造に応じて適宜選定することができる。例えば、製膜原液のみを筒状に吐出する、中空状の多孔質膜層のみからなる多孔質中空系膜1を形成するためのノズルであってもよく、後述する中空状の補強支持体の外側に製膜原液を塗布するように吐出する、前記補強支持体の外側に多孔質膜層が積層された多孔質中空系膜1を形成するためのノズルであってもよい。

10

また、紡糸ノズル12は、単一の製膜原液を吐出する、単層の多孔質膜層を有する多孔質中空系膜1を形成するためのノズルであってもよく、複数の製膜原液を同心円筒状に吐出する、複数層の多孔質膜層が積層された多孔質中空系膜1を形成するための複合ノズルであってもよい。

【0014】

凝固槽16としては、凝固液14を収容でき、紡糸ノズル12から紡糸された製膜原液を凝固液14中に浸漬し、凝固により形成された中空系膜前駆体1Aを凝固液14から引き出せるものであれば特に限定されない。

20

凝固槽16には、凝固液14の温度を調節できる温調手段が設けられていることが好ましい。

【0015】

凝固手段10は、前記した乾湿式的手段には限定されず、例えば、紡糸ノズル12と凝固槽16の凝固液14との間に空走区間18を設けず、製膜原液を直接凝固液14中に紡糸する湿式紡糸を採用してもよい。

【0016】

洗浄手段20は、中空系膜前駆体1Aに残存する溶媒を洗浄液で洗浄して除去する手段である。この例の洗浄手段20は、洗浄槽24に収容した洗浄液22中に中空系膜前駆体1Aを走行させることで、中空系膜前駆体1Aを洗浄する手段である。

30

洗浄槽24としては、洗浄液22を収容でき、洗浄液22中に中空系膜前駆体1Aを走行させた後に引き出せるものであれば特に限定されない。

【0017】

洗浄手段20は、この形態には限定されず、中空系膜前駆体1Aに残存する溶媒を除去する手段として通常使用される手段を採用することができる。例えば、傾斜させた樋状の洗浄浴に洗浄液を流し、該洗浄液中に中空系膜前駆体1Aを走行させる手段等を採用してもよい。

【0018】

除去手段30としては、中空系膜前駆体1Aに残存する開孔剤を除去する手段として通常使用されるものが使用できる。例えば、中空系膜前駆体1Aに酸化剤を含む薬液を保持させる薬液保持部と、薬液を保持した中空系膜前駆体1Aを気相中で加熱して開孔剤を酸化分解させる加熱分解部と、低分子量化された開孔剤を洗浄液で洗浄して中空系膜前駆体1Aから除去する洗浄除去部とを有する手段等が挙げられる。

40

【0019】

薬液保持部としては、薬液を収容する薬液槽を有し、その薬液中に中空系膜前駆体1Aを走行させることで薬液を保持させるもの等が挙げられる。

薬液を保持した中空系膜前駆体1Aを加熱する加熱分解部としては、大気圧下で加熱流体を用いて中空系膜前駆体1Aを加熱するものが好ましく、次亜塩素酸塩等の酸化剤の乾燥を防ぎ、効率的な分解処理が行える点から、加熱流体として相対湿度の高い流体を使用し、湿熱条件で加熱するものがより好ましい。

50

洗浄除去部としては、例えば、前記洗浄手段 20 で挙げた形態を採用することができる。

中空系膜前駆体 1 A における製膜原液が凝固した凝固膜層に残存していた開孔剤が除去され、該開孔剤が残存していた部分に孔が形成されることで多孔質膜層が形成されることにより、多孔質中空系膜 1 が得られる。

【0020】

乾燥手段 40 は、加熱した飽和水蒸気により多孔質中空系膜 1 を乾燥するスチーム乾燥部 42 と、スチーム乾燥部 42 で乾燥した多孔質中空系膜 1 を熱風により乾燥する熱風乾燥部 44 とを有している。

スチーム乾燥部 42 は、内部に加熱した飽和水蒸気を供給できるようになっており、その飽和水蒸気中に多孔質中空系膜 1 を走行させることができるようになっている。スチーム乾燥部 42 の内部では、加熱した飽和水蒸気によって多孔質中空系膜 1 が加熱され、多孔質中空系膜 1 が含有する水分が一部蒸発することで乾燥が行われる。

【0021】

スチーム乾燥部 42 の構造は、加熱した飽和水蒸気中で多孔質中空系膜 1 を安定して走行させることができる構造であればよい。スチーム乾燥部 42 は、例えば、飽和水蒸気が外部に大量に漏れることを抑制するラビリンスシール構造を有していてもよい。

また、スチーム乾燥部 42 は、内部を走行する多孔質中空系膜 1 に、加熱した飽和水蒸気を吹き付けることができるようになっていてもよい。

【0022】

熱風乾燥部 44 は、毎秒数 m 程度の速度で熱風を循環させることができ、ガイド部材 61 によって多孔質中空系膜 1 の走行方向を転換することで、内部に多孔質中空系膜 1 を複数回往復させることができるようになっている。熱風乾燥部 44 の内部では、走行する多孔質中空系膜 1 に熱風が吹き付けられることで乾燥が行われる。

熱風乾燥部 44 としては、例えば、多孔質中空系膜の乾燥に使用される公知の熱風乾燥機が使用できる。

【0023】

巻き取り手段 50 は、多孔質中空系膜 1 をポピン等に巻き取れるものであればよく、例えば、テンションロール、トルクモーター等により多孔質中空系膜 1 の張力を制御し、ガイドまたはポピンをトラバースさせながら多孔質中空系膜 1 を巻き取る構成を有するものが挙げられる。

【0024】

ガイド部材 61 は、製造装置 100 において、凝固手段 10 から、洗浄手段 20、除去手段 30、乾燥手段 40、巻き取り手段 50 までの多孔質中空系膜 1 の走行を規制するものである。ガイド部材 61 を設けることにより、糸垂れを抑制することができ、それにより多孔質中空系膜 1 が各手段の内外や出入り口付近等に接触することを防止できる。

ガイド部材 61 は、多孔質中空系膜の製造に通常用いられるものが使用でき、金属製またはセラミック製のガイド部材等が挙げられる。

【0025】

(製造方法)

以下、本発明の多孔質中空系膜の製造方法の一例として、前記製造装置 100 を使用した製造方法を説明する。

本実施形態の多孔質中空系膜の製造方法は、下記の凝固工程、洗浄工程、除去工程、乾燥工程および巻き取り工程を有する。

凝固工程：凝固手段 10 によって製膜原液を凝固液 14 中で凝固させて中空系膜前駆体 1 A を形成する工程。

洗浄工程：洗浄手段 20 によって中空系膜前駆体 1 A を洗浄して中空系膜前駆体 1 A に残存する溶媒を除去する工程。

除去工程：除去手段 30 によって中空系膜前駆体 1 A に残存する開孔剤を除去して多孔質中空系膜 1 を形成する工程。

10

20

30

40

50

乾燥工程：乾燥手段 40 によって多孔質中空系膜 1 を乾燥する工程。

巻き取り工程：巻き取り手段 50 によって乾燥後の多孔質中空系膜 1 を巻き取る工程。

【0026】

凝固工程：

膜形成性樹脂、開孔剤および溶媒を含む製膜原液を調製し、凝固手段 10 において、該製膜原液を紡糸ノズル 12 から吐出し、凝固槽 16 に収容した凝固液 14 で凝固させ、中空系膜前駆体 1A を形成する。紡糸ノズル 12 から吐出された製膜原液が凝固液 14 に浸漬されることで、製膜原液中に凝固液 14 が拡散し、膜形成性樹脂と開孔剤がそれぞれ相分離を起こしつつ凝固して、膜形成性樹脂と開孔剤とが相互に入り組んだ三次元網目構造の凝固膜層を有する中空系膜前駆体 1A が形成される。この段階において、開孔剤はゲル状態状態で膜形成性樹脂と三次元的に絡みあっているものと推察される。前記凝固膜層の開孔剤が後述する除去工程で除去されることで、該開孔剤が残存していた部分に孔が形成されて多孔質膜層が形成される。

10

【0027】

膜形成性樹脂は、凝固液によって多孔質膜層を形成し得るものであればよく、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン等のポリスルホン系樹脂、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル；セルロース誘導体；ポリアミド；ポリエステル；ポリメタクリレート；ポリアクリレート等が挙げられる。また、これらの樹脂の共重合体を使用してもよく、これらの樹脂や共重合体の一部に置換基を導入したものを使用してもよい。

膜形成性樹脂は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、分子量等が異なる同種のポリマーをブレンドして使用してもよい。

20

【0028】

膜形成性樹脂としては、次亜塩素酸などの酸化剤に対する耐久性が優れている点で、フッ素系樹脂が好ましく、ポリフッ化ビニリデンやフッ化ビニリデン単体と他の単量体からなる共重合体がより好ましい。そのため、例えば除去工程において多孔質中空系膜 1 を酸化剤で処理する場合には、膜形成性樹脂としてフッ素系樹脂を選択することが好適である。

【0029】

開孔剤は、製膜原液の粘度を多孔質中空系膜の形成に好適な範囲に調整し、製膜状態の安定化を図るために添加するものである。開孔剤としては、例えば、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る。開孔剤としては、多孔質中空系膜 1 の孔径の制御や強度の点から、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンに他の単量体が共重合した共重合体が好ましい。

30

【0030】

開孔剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

開孔剤が高分子量であるほど、膜構造の良好な多孔質中空系膜 1 を形成しやすい。一方、開孔剤が低分子量であるほど、開孔剤が後述の除去工程で除去されやすい。よって、目的に応じて、分子量が異なる同種の開孔剤を適宜ブレンドして用いてもよい。

【0031】

前記膜形成性樹脂および開孔剤を、これらが可溶性溶媒（良溶媒）に混合することにより製膜原液を調製できる。

40

溶媒は、特に限定されず、乾湿式紡糸を採用する場合、空走区間 18 において製膜原液を吸湿させることによって多孔質中空系膜 1 の孔径を調整するため、水と均一に混合しやすい溶媒を選択することが好ましい。このような溶媒としては、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - メチルモルホリン - N - オキシド等が挙げられる。

溶媒は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、溶媒への膜形成性樹脂や開孔剤の溶解性を損なわない範囲であれば、膜形成性樹脂や開孔剤の貧溶媒を混合して使用してもよい。

製膜原液には、必要に応じてその他の添加成分を加えてもよい。

50

## 【 0 0 3 2 】

製膜原液（ 1 0 0 質量 % ）中における膜形成性樹脂の含有量は、製膜時の安定性が向上し、優れた多孔質膜構造が形成されやすい点から、 1 0 質量 % 以上が好ましく、 1 5 質量 % 以上がより好ましい。また、膜形成性樹脂の含有量は、同様の理由から、 3 0 質量 % 以下が好ましく、 2 5 質量 % 以下がより好ましい。

製膜原液（ 1 0 0 質量 % ）中における開孔剤の含有量は、多孔質中空系膜 1 の形成が容易になる点から、 1 質量 % 以上が好ましく、 5 質量 % 以上がより好ましい。また、開孔剤の含有量は、製膜原液の取扱性の点から、 2 0 質量 % 以下が好ましく、 1 2 質量 % 以下がより好ましい。

製膜原液の温度は、 2 0 ~ 4 0 が好ましい。

10

## 【 0 0 3 3 】

凝固液 1 4 は、膜形成性樹脂を溶解しない溶媒で、開孔剤の良溶媒である必要がある。凝固液 1 4 としては、水、エタノール、メタノール等や、これらの混合物が挙げられる。なかでも、作業環境、運転管理の点から、製膜原液に使用する溶媒と水の混合液が好ましい。

凝固液 1 4 の温度は、 6 0 ~ 9 0 が好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

また、本発明の多孔質中空系膜の製造方法は、より強度の高い多孔質中空系膜を得る目的で、中空状の補強支持体の外側に多孔質膜層が形成された多孔質中空系膜 1 を形成するものでもよい。つまり、凝固工程は、補強支持体の外側に製膜原液を塗布するように紡糸し、該製膜原液を凝固液で凝固させる工程であってもよい。

20

補強支持体としては、各種の繊維で製紐された中空状の編紐や組紐等が挙げられ、各種素材を単独または組み合わせて使用できる。中空状の編紐や組紐に使用される繊維としては、合成繊維、半合成繊維、再生繊維、天然繊維等が挙げられる。繊維の形態は、モノフィラメント、マルチフィラメント、紡績系のいずれであってもよい。

## 【 0 0 3 5 】

洗浄工程：

凝固工程で形成された中空系膜前駆体 1 A には、開孔剤や溶媒が残存しており、この段階では十分な透水性を発揮できない。また、開孔剤が膜中で乾固すると、膜の機械的強度の低下の原因にもなる。一方、後述する除去工程において、酸化剤を使用して開孔剤を酸化分解（低分子量化）する際、中空系膜前駆体 1 A 中に溶媒が残存していると、溶媒と酸化剤とが反応してしまうため、開孔剤の酸化分解が阻害される。そこで、本実施形態では、凝固工程後に、洗浄工程において中空系膜前駆体 1 A 中に残存する溶媒を除去した後、除去工程において中空系膜前駆体 1 A 中に残存する開孔剤を除去する。

30

## 【 0 0 3 6 】

洗浄工程では、洗浄手段 2 0 により、中空系膜前駆体 1 A を洗浄液 2 2 で洗浄することで、中空系膜前駆体 1 A 中に残存している溶媒を除去する。中空系膜前駆体 1 A 中の溶媒が膜内部から膜表面に拡散移動すると共に、膜表面から洗浄液 2 2 に拡散移動して、中空系膜前駆体 1 A から除去される。

## 【 0 0 3 7 】

40

洗浄液 2 2 としては、洗浄効果が高いことから水が好ましい。使用する水としては、水道水、工業用水、河川水、井戸水等が挙げられる。また、これらにアルコール、無機塩類、酸化剤、界面活性剤等を混合して使用してもよい。また、洗浄液 2 2 としては、製膜原液に含まれる溶媒と水との混合液も使用できる。ただし、該混合液を使用する場合、溶媒の濃度は 1 0 質量 % 以下が好ましい。

## 【 0 0 3 8 】

洗浄液 2 2 の温度は、中空系膜前駆体 1 A 中に残存する溶媒の拡散移動速度が向上する点から、 5 0 以上が好ましく、 8 0 以上がより好ましい。

なお、洗浄工程では主に中空系膜前駆体 1 A 中の溶媒を除去するが、中空系膜前駆体 1 A を洗浄することで開孔剤も一部除去される。

50

## 【 0 0 3 9 】

除去工程：

除去工程では、除去手段 3 0 によって、中空系膜前駆体 1 A に残存する開孔剤を除去して、多孔質膜層を有する多孔質中空系膜 1 を形成する。

除去工程としては、例えば、酸化剤を含む薬液中に中空系膜前駆体 1 A を浸漬し、中空系膜前駆体 1 A に薬液を保持させた後、中空系膜前駆体 1 A を気相中で加熱して開孔剤の酸化分解を行い、その後に中空系膜前駆体 1 A を洗浄して低分子量化された開孔剤を除去する工程が挙げられる。

## 【 0 0 4 0 】

酸化剤としては、次亜塩素酸塩、オゾン、過酸化水素、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、過硫酸塩等が挙げられる。なかでも、酸化力が強く分解性能に優れること、取扱い性に優れること、安価なこと等の点より、次亜塩素酸塩が好ましい。次亜塩素酸塩としては、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム等が挙げられ、次亜塩素酸ナトリウムが特に好ましい。

10

## 【 0 0 4 1 】

中空系膜前駆体 1 A に残存する開孔剤の酸化分解が薬液中で進行することを抑制しやすく、薬液中に脱落した開孔剤がさらに酸化分解して酸化剤が消費されることを抑制しやすい点から、薬液の温度は、5 0 以下が好ましく、3 0 以下がより好ましい。また、薬液を低温に制御するためのコスト等が抑えられる点から、薬液の温度は、0 以上が好ましく、1 0 以上がより好ましい。

20

## 【 0 0 4 2 】

薬液を保持した中空系膜前駆体 1 A の加熱は、大気圧下において加熱流体を使用することが好ましい。

加熱流体としては、酸化剤の乾燥が抑制され、より効率的な分解処理が可能となる点から、相対湿度の高い流体を使用すること、すなわち湿熱条件で加熱を行うことが好ましい。この場合、加熱流体の相対湿度は、8 0 % 以上が好ましく、9 0 % 以上がより好ましく、1 0 0 % 近傍が特に好ましい。

加熱温度は、連続処理を行う場合、処理時間を短くできることから、5 0 以上が好ましく、8 0 以上がより好ましい。また、加熱温度は、大気圧状態では、1 0 0 以下が好ましい。

30

## 【 0 0 4 3 】

低分子量化された開孔剤を除去する方法としては、中空系膜前駆体 1 A を洗浄する方法が好ましい。洗浄方法としては特に制限されず、前記洗浄工程で挙げた洗浄方法を採用できる。

## 【 0 0 4 4 】

乾燥工程：

乾燥手段 4 0 によって、多孔質中空系膜 1 を乾燥する。

本実施形態の乾燥工程は、スチーム乾燥部 4 2 によって、加熱した飽和水蒸気により多孔質中空系膜 1 を乾燥する第一の乾燥工程と、第一の乾燥工程後の多孔質中空系膜 1 を、熱風乾燥部 4 4 によって熱風により乾燥する第二の乾燥工程を有する。

40

## 【 0 0 4 5 】

第一の乾燥工程では、スチーム乾燥部 4 2 において、加熱した飽和水蒸気中に、多孔質中空系膜 1 を走行させることで、該飽和水蒸気によって多孔質中空系膜 1 を加熱し、多孔質中空系膜 1 が含有する水分の一部を蒸発させる。

飽和水蒸気の温度は、処理時間を短くできる点から、8 0 以上が好ましく、9 0 以上がより好ましい。また、飽和水蒸気の温度は、過剰の蒸気量を削減する観点から工業的に、1 5 0 以下が好ましく、1 2 0 以下がより好ましい。

## 【 0 0 4 6 】

また、第一の乾燥工程においては、飽和水蒸気として低圧飽和水蒸気や加圧飽和水蒸気も用いることができ、特に処理時間を短くできる点から、真空度 5 0 k P a 以上の低圧飽

50

和水蒸気を用いることがより好ましい。

【 0 0 4 7 】

飽和水蒸気中での多孔質中空系膜 1 の走行時間、つまり多孔質中空系膜 1 に飽和水蒸気を接触させる時間は、乾燥効率の点から、10 秒以上が好ましく、60 秒以上がより好ましい。また、前記時間は、生産性の点から、300 秒以下が好ましく、180 秒以下がより好ましい。

飽和水蒸気中での多孔質中空系膜 1 の走行時間は、多孔質中空系膜 1 の走行速度で調節できる。スチーム乾燥部 42 内での多孔質中空系膜 1 の走行速度は、5 ~ 30 m / 分が好ましい。

【 0 0 4 8 】

このような第一の乾燥工程により、多孔質中空系膜 1 に含まれる水分が 10 質量%程度除去される。

第一の乾燥工程は、加熱した飽和水蒸気を走行する多孔質中空系膜 1 に吹き付ける方法であってもよい。

【 0 0 4 9 】

第二の乾燥工程では、熱風乾燥部 44 において、スチーム乾燥部 42 で乾燥した多孔質中空系膜 1 を熱風で乾燥する。熱風乾燥部 44 では、熱風を毎秒数 m 程度の風速で循環させた内部に、多孔質中空系膜 1 を複数回往復させて連続的に走行させ、多孔質中空系膜 1 を外周側から乾燥する。

【 0 0 5 0 】

熱風の速度は、0.5 ~ 5.0 m / 秒が好ましい。

熱風の温度は、70 ~ 140 が好ましい。熱風の温度が下限値以上であれば、多孔質中空系膜 1 の乾燥が容易になる。熱風の温度が上限値以下であれば、使用する熱量が過剰とならず工業的に好ましい。

【 0 0 5 1 】

第二の乾燥工程における熱風乾燥部 44 内部での多孔質中空系膜 1 の滞在時間は、1分 ~ 30 分が好ましい。熱風乾燥部 44 内部での多孔質中空系膜 1 の滞在時間が下限値以上であれば、多孔質中空系膜 1 が十分に乾燥されやすい。熱風乾燥部 44 内部での多孔質中空系膜 1 の滞在時間が上限値以下であれば、生産性が向上する。

【 0 0 5 2 】

巻き取り工程：

巻き取り手段 50 によって、乾燥後の多孔質中空系膜 1 を巻き取る。

【 0 0 5 3 】

以上説明した本発明の多孔質中空系膜の製造方法および製造装置にあっては、加熱した飽和水蒸気を使用して多孔質中空系膜を乾燥することで、低コストで効率良く多孔質中空系膜を乾燥することができる。そのため、低コストに高い生産性で多孔質中空系膜を製造できる。

【 0 0 5 4 】

なお、本発明の多孔質中空系膜の製造装置は、乾燥手段が、加熱した飽和水蒸気により多孔質中空系膜を乾燥するスチーム乾燥部を有しているものであれば、前記製造装置 100 には限定されない。例えば、製造装置 100 は、紡糸ノズル 12 と凝固槽 16 の凝固液 14 との間空走区間 18 を設けた乾湿式紡糸を採用していたが、空走区間 18 を設けない湿式紡糸を採用してもよい。また、乾燥手段 40 は、熱風により多孔質中空系膜 1 を乾燥する熱風乾燥部 44 を有していたが、スチーム乾燥部で乾燥した多孔質中空系膜の乾燥は熱風乾燥部 44 による乾燥には限定されない。

また、本発明の多孔質中空系膜の製造装置は、巻き取り手段 50 を有していなくてもよい。

【 0 0 5 5 】

また、本発明の多孔質中空系膜の製造方法は、乾燥工程が、前記第一の乾燥工程と第二の乾燥工程を有する方法であれば、前述した製造装置 100 を使用する方法には限定され

10

20

30

40

50

ない。例えば、乾燥工程における第二の乾燥工程の多孔質中空糸膜の乾燥は、前述した熱風による乾燥には限定されない。

【実施例】

【0056】

以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によっては限定されない。

[実施例1]

補強支持体の製造工程：

図2に示す支持体製造装置70を用いて、中空状編紐からなる補強支持体を製造した。支持体製造装置70は、ポビン71と、ポビン71から引き出された糸72を丸編する丸編機73と、丸編機73によって編成された中空状編紐74を一定の張力で引っ張る紐供給装置75と、中空状編紐74を熱処理する加熱ダイス76と、中空状編紐74が熱処理されて得られる補強支持体Xを引き取る引取り装置77と、補強支持体Xをポビンに巻き取る巻き取り機78とを具備する。

10

原糸としては、ポリエステル繊維（織度：84 dtex、フィラメント数：36）を用いた。ポビン71としては、前記ポリエステル繊維の5kgを巻いたものを5つ用意した。丸編機73としては、卓上型組編機（圓井繊維機械社製、メリヤス針数：12本、針サイズ116ゲージ、スピンドルの円周直径：8mm）を用いた。紐供給装置75および引取り装置77としてはネルソンロールを用いた。加熱ダイス76としては、加熱手段を有するステンレス製のダイス（内径D（入口側）：5mm、内径d（出口側）：2.2mm、長さ：300mm）を用いた。

20

ポビン71から引き出されたポリエステル繊維を1つにまとめて糸72（合計織度は420 dtex）とした後、丸編機73によって丸編して中空状編紐74を編成し、前記中空状編紐74を195の加熱ダイス76に通し、熱処理された中空状編紐74を補強支持体Xとして巻き取り速度100m/hrで巻き取り装置78に巻き取った。ポビン71のポリエステル繊維がなくなるまで補強支持体Xの製造を続けた。

得られた補強支持体Xの外径は約2.1mmであり、内径は1.3mmであった。補強支持体Xを構成する中空状編紐74は、図3および図4に示すように、糸72を湾曲させたループ72a（図4中の黒い部分）を螺旋状に連続して形成し、これらループ72aを上下につなげたものであり、図4に示すように、ループ72a内およびループ72a同士

30

【0057】

製膜原液の調製工程：

膜形成性樹脂としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）（アルケマ製、商品名カイナー301F）、および開孔剤としてポリビニルピロリドン（PVP）（日本触媒製、商品名PVP-K79）を、N,Nジメチルアセトアミド中に投入して混練溶解することにより、PVDFが20質量%、PVPが10質量%、DMAcが70質量%の質量比からなる第一の製膜原液を調製した。

また、第一のPVDF（アルケマ製、商品名カイナー301F）と第二のPVDF（アルケマ製、商品名PVDF9000HD）とを質量比1.1：1で混合したPVDFと、PVP（日本触媒製、商品名PVP-K79）とを、ジメチルアセトアミド中に投入して混練溶解することにより、PVDFが39質量%、PVPが19質量%、DMAcが42質量%の質量比からなる第二の製膜原液を調製した。

40

【0058】

凝固工程：

ついで、図1に例示した製造装置100を用いて中空状多孔質膜を製造した。紡糸ノズル12を30に保温し、その紡糸ノズル12によって、補強支持体Xの外周面に第一の製膜原液を塗布し、さらにその外側に第二の製膜原液を吐出して製膜原液上に製膜原液2を塗布した。

50

ついで、第一の製膜原液および第二の製膜原液が塗布された補強支持体 X を、80 に保温した 8 質量%の N , N - ジメチルアセトアミド水溶液が収容された凝固槽 16 内に通して、製膜原液を凝固させて中空系膜前駆体 1 A を形成し、凝固槽 16 から引き上げた。

【0059】

洗浄工程、除去工程：

洗浄手段 20 において、洗浄液 22 である熱水（90 ）が収容された洗浄槽 24 内に、中空系膜前駆体 1 A を走行させて溶媒を除去した。

次いで、除去手段 30 において、温度 20 、濃度 5 質量%の次亜塩素酸塩の水溶液が入れられた薬液槽内に、中空系膜前駆体 1 A を滞在時間 2 分間で走行させて薬液を保持させた後、温度 100 の飽和水蒸気中に滞在時間 3 分の条件で中空系膜前駆体 1 A を加熱した。その後、温水（60 ）が収容された洗浄槽内で洗浄することにより低分子量化した開孔剤を除去して、多孔質中空系膜 1 を形成した。

10

【0060】

乾燥工程、巻き取り工程：

乾燥手段 40 のスチーム乾燥部 42 において、100 の飽和水蒸気中に、滞在時間 30 秒の条件で多孔質中空系膜 1 を走行させ、多孔質中空系膜 1 を乾燥した。乾燥前の多孔質中空系膜 1 の水分率は 60 . 2 質量%であった。その後、熱風乾燥部 44 において、温度 120 、風速 3 m / 秒の熱風を内部に循環させ、滞在時間 300 秒の条件で多孔質中空系膜 1 を走行させ、多孔質中空系膜 1 を乾燥し、巻き取り手段 50 に巻き取った。

スチーム乾燥部 42 による乾燥後の多孔質中空系膜 1 の水分率は 50 質量%であり、熱風乾燥部 44 による乾燥後の多孔質中空系膜 1 の水分率は 0 . 5 質量%であった。

20

【0061】

[比較例 1]

スチーム乾燥部 42 による乾燥を行わなかった以外は、実施例 1 と同様にして多孔質中空系膜 1 を製造した。

乾燥前の多孔質中空系膜 1 の水分率は 60 . 2 質量%であり、乾燥後の多孔質中空系膜 1 の水分率は 1 . 0 質量%であった。

【符号の説明】

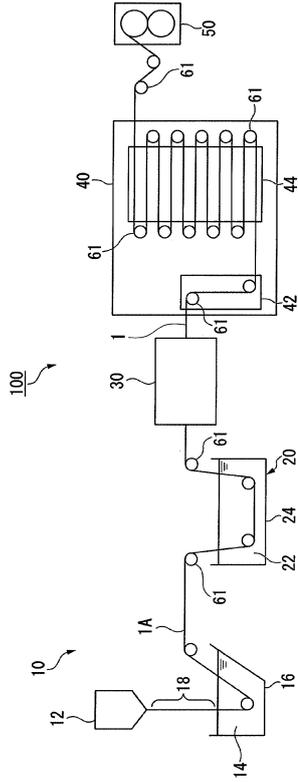
【0062】

- 1 多孔質中空系膜
- 1 A 多孔質中空系膜前駆体
- 10 凝固手段
- 12 紡糸ノズル
- 14 凝固液
- 20 洗浄手段
- 30 除去手段
- 40 乾燥手段
- 42 スチーム乾燥部
- 44 熱風乾燥部
- 50 巻き取り手段
- 100 多孔質中空系膜の製造装置

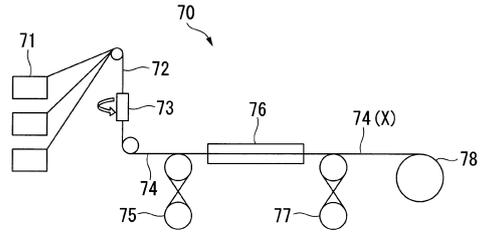
30

40

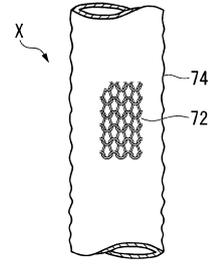
【図1】



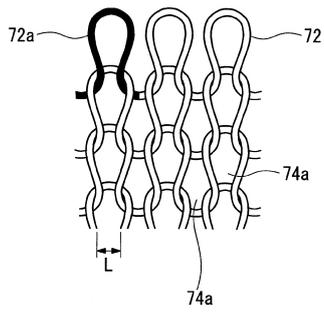
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 品田 勝彦

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

審査官 團野 克也

(56)参考文献 特開2005-087945(JP,A)

特開2005-220202(JP,A)

特開平11-332980(JP,A)

国際公開第2011/058983(WO,A1)

特開昭61-160109(JP,A)

特開平06-327951(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC B01D53/22, 61/00-71/82,  
C02F1/44

DB DWPI(Thomson Innovation)