

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101664645 B

(45) 授权公告日 2012.06.27

(21) 申请号 200910177721.9

(22) 申请日 2003.11.10

(30) 优先权数据

2002-328085 2002.11.12 JP

2003-194892 2003.07.10 JP

(62) 分案原申请数据

200380102726.6 2003.11.10

(73) 专利权人 三菱丽阳株式会社

地址 日本国东京都港区港南1丁目6番41号

(72) 发明人 品田胜彦 村濑圭 山田辉之

白数雄一 水田真彦 藤木浩之

(74) 专利代理机构 上海市华诚律师事务所

31210

代理人 刘香兰

(51) Int. Cl.

B01D 69/12(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1113165 A, 1995.12.13,

CN 1304329 A, 2001.07.18,

US 5914039 A, 1999.06.22,

审查员 王辉

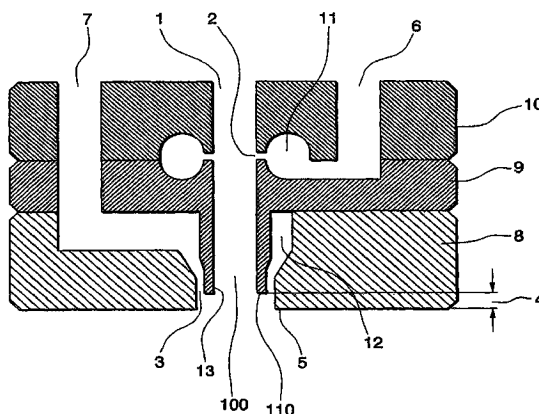
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54) 发明名称

复合多孔膜的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种不仅具有优异的透过性能,且具有优异的多孔质层与线绳之间的粘接性,机械物性优良的复合多孔膜及其制造方法。本发明的复合多孔膜具有线绳和膜材,所述膜材具有第一多孔质层和第二多孔质层,所述第一多孔质层具有邻接于线绳外表面的致密层,所述第二多孔质层具有邻接于所述第一多孔质层的致密层。



1. 一种复合多孔膜的制造方法,其特征在于,用环状喷嘴在线绳上涂敷制膜液,使之在凝固液中凝固形成第一多孔质层后,用环状喷嘴在该第一多孔质层的表面涂敷制膜液,使之在凝固液中凝固形成第二多孔质层,

所述环状喷嘴具有:让所述线绳通过的线绳通道;在该线绳通道的整个周壁开口的第一排出口;以及位于所述线绳通道的出口一侧与该线绳通道呈同心圆状且配置在该线绳通道的外周的第二排出口,

从所述第一排出口供给第一制膜液涂敷于所述线绳后,从第二排出口供给比所述第一制膜液更高浓度的第二制膜液涂敷于所述线绳,形成第一多孔质层。

2. 一种复合多孔膜的制造方法,其特征在于,用环状喷嘴在线绳上涂敷制膜液,使之在凝固液中凝固形成第一多孔质层后,用环状喷嘴在该第一多孔质层的表面涂敷制膜液,使之在凝固液中凝固形成第二多孔质层,

所述环状喷嘴具有:让所述线绳通过的线绳通道;在该线绳通道的整个周壁开口的第一排出口;以及位于所述线绳通道的出口一侧与该线绳通道呈同心圆状且配置在该线绳通道的外周的第二排出口,

形成所述第一多孔质层后,从所述第一排出口供给膜材不溶解的溶液,涂敷于所述第一多孔质层的表面后,从所述第二排出口排出所述第二制膜液进行涂敷。

3. 一种复合多孔膜的制造方法,其特征在于,用环状喷嘴在线绳上涂敷制膜液,使之在凝固液中凝固形成第一多孔质层后,用环状喷嘴在该第一多孔质层的表面涂敷制膜液,使之在凝固液中凝固形成第二多孔质层,

所述环状喷嘴具有:让所述线绳通过的线绳通道;在该线绳通道的整个周壁开口的第一排出口;以及位于所述线绳通道的出口一侧与该线绳通道呈同心圆状且配置在该线绳通道的外周的第二排出口,

所述线绳通道前端面比所述第二排出口前端面位于环状喷嘴的内侧,所述线绳通道前端面与所述第二排出口前端面之间的距离为 0.5 ~ 150mm 的范围。

4. 如权利要求 3 所述的复合多孔膜的制造方法,其特征在于,在形成所述第一多孔质层及所述第二多孔质层中至少一个层后,将复合多孔膜浸渍于次氯酸钠水溶液中,再用热水洗净后进行干燥。

5. 如权利要求 3 所述的复合多孔膜的制造方法,其特征在于,所述制膜液含有重均分子量 100,000 ~ 1,000,000 的聚氟化亚乙烯 A 与重均分子量 10,000 ~ 500,000 的聚氟化亚乙烯 B, A/B 的质量比为 0.5 ~ 10。

6. 如权利要求 3 所述的复合多孔膜的制造方法,其特征在于,使用每 1m 纤毛数为 15 个或以下的线绳。

复合多孔膜的制造方法

[0001] 本发明为下述申请的分案申请。

[0002] 发明名称：复合多孔膜及其制造方法

[0003] 申请日：2003 年 11 月 10 日

[0004] 申请号：200380102726.6 (PCT/JP2003/014262)

技术领域

[0005] 本发明涉及一种作为精滤膜或超滤膜，用于水处理的复合多（微）孔膜及其制造方法。

背景技术

[0006] 近年来，由于对环境污染的关心的高涨和规定的强化，藉由采用具有优异的分离完全性及小型化等的过滤膜的膜滤方法的水处理正受到注目。在此类水处理的用途上，要求过滤膜不仅具有优良的分离特性及透过性能，还要求具有比以往更高的机械物性。

[0007] 迄今为止，作为透过性能优良的过滤膜，已知有根据湿式或干湿式纺丝法制造出的聚砜、聚丙烯腈、醋酸纤维素、聚偏氟乙烯等制的过滤膜。这些过滤膜是使高分子溶液作微相分离之后，使所述高分子溶液在非溶剂中凝固而成，具有致密层与支撑层，并具有高孔率且非对称的构造。

[0008] 在上述过滤膜材料中，由于聚偏氟乙烯树脂具有优异的耐药物性、耐热性，所以适宜用作分离膜材料。然而，由至今为止所提出的聚偏氟乙烯中空丝膜构成的过滤膜，存在着机械强度差的问题。

[0009] 作为强度得以改善的过滤膜，已有人提出将中空线绳完全埋入多孔质半透膜中的多孔膜（参照日本专利公开昭 52-081076 号公报、日本专利公开昭 52-082682 号公报及日本专利公开昭 52-120288 号公报）。然而该多孔膜由于线绳完全埋入多孔质半透膜中的多孔质半透膜中，所以存在透水性能低的问题。

[0010] 另一方面，为了提高透水性能，有人提出在中空线绳表面上设置有多孔膜的分离膜（参照美国专利第 5472607 号公报）。然而由于此分离膜仅配置在线绳的表面上，因此存在着多孔膜易从线绳上剥落的问题。

[0011] 本发明是鉴于上述情况而完成，本发明的目的在于：提供不仅具有优异的透过性能，而且具有优异的多孔膜与线绳之间的粘接性，其机械物性也优良的复合多孔膜及其制造方法。

发明内容

[0012] 即，本发明提供一种复合多（微）孔膜，所述复合多孔膜具有线绳和膜材，其特征在于，所述膜材具有第一多孔质层和第二多孔质层，所述第一多孔质层具有邻接于线绳外表面的致密层，所述第二多孔质层具有邻接于所述第一多孔质层的致密层。

[0013] 本发明的复合多孔膜，最好是将膜材涂敷在线绳上而形成的多孔质中空丝膜。在

水处理用途中,需要使膜透过的一次过滤侧的液体相对膜面流动。由于该膜面流使膜振动、被牵拉,所以本发明的复合多孔膜需具有充分的机械强度。由于线绳承担着所述机械强度,所以本发明的复合多孔膜具有优良的机械强度。

[0014] 本发明的复合多孔膜由于配置有具有 2 层以上的致密层,因此可以提高膜的耐久性。

[0015] 另外,本发明提供复合多孔膜的制造方法,在用环状喷嘴在线绳上涂敷制膜液,使之在凝固液中凝固形成第一多孔质层后,再用环状喷嘴在该第一多孔质层的表面涂敷制膜液,使之在凝固液中凝固形成第二多孔质层。

附图说明

[0016] 图 1 所示为用于本发明的复合多孔膜的制造的环状喷嘴一例的剖视图。

具体实施方式

[0017] 以下对本发明的较佳实施形态进行说明。

[0018] 本发明的复合多孔膜,所述复合多孔膜具有线绳和膜材,其特征在于,所述膜材具有第一多孔质层和第二多孔质层,所述第一多孔质层具有邻接于线绳外表面的致密层,所述第二多孔质层具有邻接于所述第一多孔质层的致密层。

[0019] 首先就用于本发明的复合多孔膜的线绳进行说明。

[0020] 在本发明中使用的线绳,其所构成的丝线较好的是复合丝、单纤丝、纺织短纤纱的任意一种。另外,丝线的截面形状最好是圆形截面、中空构造、异形截面的任意一种。

[0021] 在线绳使用复合丝の場合,若使用丝数目为 30-200 的复合丝,则因具有优异的强度及透过性而优先使用。若丝数目不满 30,则由于耐压溃能力低下,并不理想。若丝数目超过 200,则由于可能存在因内径缩小而引起的透水性能降低,也不理想。

[0022] 作为线绳的原料,可以单独或组合使用合成纤维、半合成纤维、再生纤维、天然纤维或者无机纤维。

[0023] 作为合成纤维,可以举例有尼龙 6、尼龙 66、芳香族聚酰胺等的聚酰胺系的各种纤维;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚乳酸、聚乙二醇酸的聚酯系的各种纤维;聚丙烯腈等的丙烯酸系的各种纤维;聚乙烯及聚丙烯等的聚烯烃系的各种纤维;聚乙烯醇系的各种纤维;聚偏氯乙烯系的各种纤维;聚氯乙烯系纤维;聚氨酯系的各种纤维;苯酚系纤维;由聚偏氟乙烯及聚四氟乙烯等构成的氟系纤维;以及聚亚烷基对羟基苯甲酸酯系的各种纤维等。

[0024] 作为半合成纤维,可以举例有二醋酸纤维素、三醋酸酯纤维素、角质素、壳聚糖(キトサン)等作为原料的纤维素系衍生物类各种纤维;及被称为普罗米克斯(プロミックス)的蛋白质类的各种纤维等。

[0025] 作为再生纤维,可以举例有:利用粘胶纺丝法及铜-氨纺丝法或有机溶剂法得到的纤维素系的各种再生纤维,具体地说,有人造纤维、铜铵短纤维、高湿模量粘胶纤维等。

[0026] 作为天然纤维,可以举例的有亚麻、黄麻等。

[0027] 作为无机纤维,可以举例的有玻璃纤维、碳纤维、各种金属纤维等。

[0028] 在这些纤维中,从耐药物性优良的观点来看,较好是由聚酯纤维、丙烯酸纤维、聚

乙烯醇系纤维、聚酰胺纤维、聚烯烃纤维中的至少一种构成的纤维。另外,特别好的是聚酯纤维、丙烯酸纤维。

[0029] 从提高膜的耐久性以及粘接性的观点来看,线绳的纤度最好是 500-1200dtx(分特)的范围。若线绳的纤度不满 500dtx,则由于膜的耐压溃能力降低,所以并不理想。另一方面,如线绳的纤度大于 1200dtx,则可能因内径缩小化引起透水性能降低,所以也不理想。

[0030] 另外,从提高膜的耐久性且透水性能的观点来看,线绳的丝线数目最好是 8~50。若线绳的丝线数目不足 8,则由于耐压溃能力低并不理想。另外,若线绳的丝线数目大于 50,则可能因内径缩小而引起透水性能降低,所以也不理想。

[0031] 线绳的纤毛数,最好是在每米 15 个以下。若纤毛的数目多于每米 15 个,则容易分散涂敷不良的部分,该部分容易使大肠菌等的细菌及浮游物质透过,实用性不理想。纤毛数较好的是在每米 10 个以下,更好的是 5 个以下。

[0032] 再者,此处所述纤毛是指,构成线绳的纤维在编织加工中,因解纤或断裂而从线绳中飞出的状态、也指构成线绳的纤维以外的纤维状或其他形状的异物附着线绳上,处于从线绳表面突出的状态。

[0033] 从提高相对于线绳的膜剂中所含树脂的含浸率来看,线绳的热水收缩率较好是 5%以下。热水收缩率 4%以下更好,最好的是在 3%以下。若热水收缩率超过 5%,则在作为制造工序的一个工序的热水清洗工序中,线绳在热水池中大幅度收缩。若线绳收缩,则含浸(浸吸)在线绳中的第一多孔质层也同样收缩。另一方面,如以下详细说明地,由于第二多孔质层并不完全与第一多孔质层粘接,不会大幅度收缩。由此,第一多孔质层与第二多孔质层之间的间隙扩大,由于此大的间隙,而使树脂难以含浸(浸吸)。

[0034] 线绳供给张力会给制膜工序的稳定性及固定树脂的含浸性带来影响。为了改善该情况,最好将线绳供给张力设为 1kPa~30kPa。若线绳供给张力不到 1kPa,则在制造工序中存在着线绳容易发生从导槽脱离等的故障的倾向。若线绳供给张力超过 30kPa,则虽然线绳及第一多孔质层存在着变细程度增大的倾向,但是第二多孔质层变形不大。因此存在着第一多孔质层与第二多孔质层之间的间隙容易扩大的倾向。线绳供给张力较好的是在 3kPa~25kPa,更好的是,在 5kPa~20kPa。还有,线绳供给张力可以在线绳被导入到环状喷嘴为止的部位上,通过使用张力计等测定线绳产生的压力来求得。

[0035] 作为线绳,可以使用如将 8.6dtx(デシテックス)的聚酯纤维 96 根单纤丝、即总计 830dtx(デシテックス),16 根,在编绳机中以 10 转/分的速度编织成中空线绳状制作而成的线绳。

[0036] 其次,对膜材进行说明。

[0037] 膜材具有第一多孔质层和第二多孔质层,第一多孔质层具有邻接于线绳外表面的致密层,第二多孔质层具有邻接于所述第一多孔质层的致密层。

[0038] 从实现充分的过滤性能等观点看,所述膜材最好具有从一个表面连通到其他表面的多个孔。设置在膜材上的孔也可以是直接贯通的孔或进入到内部的网眼构造的孔。

[0039] 从提高耐药物性以及耐热性的观点来看,膜材最好由氟系树脂形成。聚偏氟乙烯尤其好。还有,含有重均分子量 100,000~1,000,000 的聚偏氟乙烯(A)与重均分子量 10,000~500,000 的聚偏氟乙烯(B)、(A)/(B)的质量比为 0.5~10 的聚偏氟乙烯更好。(A)/(B)的质量比为 1~3 的聚偏氟乙烯更好。藉由这样的质量比,可容易调整膜的孔径。

[0040] 膜材的厚度,若其厚度过厚,则透水性将低,另一方面,若其厚度过薄,则有破损的危险,所以线绳的外表面即从膜材的最内表面到膜材的最外表面为止的厚度最好为 $200\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ 的范围。

[0041] 第一多孔质层及第二多孔质层,若第一多孔质层以外表面和第二多孔质层的内表面粘接在一起,则作为复合多孔膜的强度提高。然而,若完全接合,则由于透水性降低,所以较好的是,对于两者界面的面积 100%,粘接 1 ~ 50%。

[0042] 从同时具有透水性能及作区块划分的孔径控制(日文:分画孔径制御)的观点来看,第一多孔质层最好具有平均孔径为 $0.2 \sim 1\ \mu\text{m}$ 范围的致密层。还有,所述第二多孔质层最好具有平均孔径为 $0.1 \sim 0.8\ \mu\text{m}$ 范围的致密层。

[0043] 上述致密层的厚度较好的是 $50\text{nm} \sim 50\ \mu\text{m}$ 的范围, $200\text{nm} \sim 30\ \mu\text{m}$ 的范围为更好,最好的是在 $500\text{nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ 的范围。

[0044] 还有,从同时具有透水性能及作区块划分的孔径控制的观点来看,最好第一多孔质层及第二多孔质层中的任何一层或两层,在膜表面起 $0.1 \sim 50\ \mu\text{m}$ 的内侧具有致密层。在从膜表面起不到 $0.1\ \mu\text{m}$ 之处具有致密层的膜,因来自外部的冲击或受到制膜工序中膜之间的粘接等的麻烦操作的场合容易受损伤,所以不理想,另一方面虽然在从最外侧的位置起 $50\ \mu\text{m}$ 以上的内侧具有致密层,膜性能也不降低,但是在实用性上只要在 $50\ \mu\text{m}$ 以上的内侧具有致密层就足够。

[0045] 为了提高透水性,最好是第一多孔质层及第二多孔质层中的任何一层或两层,具有从致密层侧开始向线绳孔径逐渐增多的支撑层。凭借采用这样的倾斜型构造,即使加厚膜厚度,也可以确保高透水性。

[0046] 在上述支撑层中也可以含有具有 $50\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$ 的孔径的大空隙。除大空隙之外的支撑层的孔径较好是 $0.1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 的范围, $0.3\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 的范围为更好,最好的是 $0.5\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 的范围。

[0047] 还有,在成为各层最外侧位置上的平均孔径,在第一多孔质层最好是 $1 \sim 5\ \mu\text{m}$ 的范围,在第二多孔质层最好是 $0.8 \sim 2\ \mu\text{m}$ 的范围。

[0048] 再有,此处所述的成为各多孔质层的最外侧的位置,在第一多孔质层是指成为第一多孔质层与第二多孔质层的界面的位置;在第二多孔质层,第二多孔质层为最外层的场合是指其成为最外表面的位置,在第二多孔质层的周围还有别的多孔质层的场合是指与其层之间界面的位置。

[0049] 以下,就具有上述线绳以及上述膜材的复合多孔膜进行说明。

[0050] 复合多孔膜整体的厚度,考虑到透水性、耐压强度,最好是 $600 \sim 1200\ \mu\text{m}$ 。还有,若过粗则单位体积的膜面积减少,另一方面若过细则由于中空部的径变得过细,通水阻力增加,所以复合多孔膜的外径最好是 $2000 \sim 5000\ \mu\text{m}$,内径是 $700 \sim 3000\ \mu\text{m}$ 。

[0051] 从实现充分的过滤性能的观点来看,复合多孔膜的透水性能(WF)最好是 $50(\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}/\text{MPa})$ 或以上。若透过性能不足 $50(\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}/\text{MPa})$ 则过滤性能低、难以使用。对过滤性能虽然无上限,但在实用性上只要有 $400(\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}/\text{MPa})$ 就足够。

[0052] 复合多孔膜的气泡压力点(BP)最好是 $50(\text{kPa})$ 以上。若气泡压力点不足 50kPa ,则发生大肠菌等的细菌、浮游物质的透过,在实用性上并不理想。

[0053] 从同时具有透水性能及作区块划分的孔径控制的观点来看,复合多孔膜的通水

破裂压最好是 200kPa 或以上。若多孔膜的通水破裂压不足 200kPa, 则产生大肠菌等的细菌、浮游物质的透过, 在实用性上并不理想。对通水破裂压虽然无上限, 但实际上只要有 1000kPa 就足够。

[0054] 从同时具有透水性能与及作区块划分的孔径控制的观点来看, 以 200kPa 对复合多孔膜进行连续通水的时候, 耐久时间最好是 150 小时或以上。若耐久时间不足 150 小时, 则产生大肠菌等的细菌、浮游物质的透过, 并不实用。对耐久时间虽然无上限, 但实际上只要有 10000 小时就足够。再有, 此处所述耐久时间是指在进行通水之前维持复合多孔膜所具有的区块划分的性能的时间。

[0055] 另外, 反复施加 400kPa 的压力的时候的耐久次数最好是 100 次以上。若在 400kPa 的耐久次数不足 100 次, 则发生大肠菌等的细菌、浮游物质的透过, 在实用性上并不理想。对耐久次数虽然无上限, 但实际上只要有 10,000 次就足够。还有, 此处所述耐久次数是指在最初施加压力之前维持复合多孔膜所具有的区块划分的性能的次数。

[0056] 以下, 就具有上述特性的复合多孔膜的制造方法进行说明。

[0057] 最好是采用所谓的干湿式纺丝法。即最好是, 从环状喷嘴排出制膜液之后, 以所定时间放置膜之后 (日文: 空走), 通过被凝固液浸渍, 由此形成多孔质状的膜材。制膜的时候首先使线绳通过环状喷嘴然后在线绳上涂敷制膜液。

[0058] 本发明的复合多孔膜的制造方法是这样的一种方法, 即用环状喷嘴在线绳上涂敷制膜液, 使之在凝固液中凝固形成第一多孔质层后, 用环状喷嘴在该第一多孔质层的表面涂敷制膜液, 使之在凝固液中凝固形成第二多孔质层。

[0059] 首先, 在线绳上形成第一多孔质层的时候, 在线绳上涂敷薄薄的易含浸于线绳中的第一制膜液, 之后, 在线绳上涂敷适宜形成多孔质层的、比第一制膜液的浓度更浓的第二制膜液。通过使用上述不同浓度的第一制膜液及第二制膜液, 可以使其含浸于线绳的主要部分中, 改善膜材从线绳的剥落。

[0060] 若考虑对线绳的含浸性, 形成第一制膜液中的膜材的聚合物的浓度, 较好的是在 12% 以下, 更好的是在 10% 以下, 最好的是在 7% 以下。通过做成如此浓度, 第一制膜液易含浸于线绳中。加之, 在作成膜的时候, 由于占据于线绳的空隙中的膜材的聚合物浓度与第一制膜液中的聚合物浓度程度相同, 因此可以维持很高的过滤时的膜的透水性。再有, 可以使膜材以足够的强度附着于线绳上。

[0061] 与第一制膜液相同, 第二制膜液也使用将作为膜材的聚合物溶解于溶剂中的制膜液。作成复合多孔膜的时候, 为了得到难以形成空隙层的机械强度, 最好使用具有相同或高于上述第一制膜液的聚合物浓度的聚合物溶液。具体地说, 形成第二制膜液中的膜材的聚合物浓度设为 12% 以上, 更好的是 15% 以上的范围。为了提高透过流量, 通常聚合物浓度以不超过 25% 的范围为好。

[0062] 作为第一及第二制膜液的溶剂最好是有机溶剂。作为有机溶剂使用的有 N,N 二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺 (日文: ジメチルアセトアミド)、二甲基亚砷等。其中在得到的多孔质体的透水流量高这点上二甲基乙酰胺更好。

[0063] 另外, 作为控制相互分离用的添加剂, 在制膜液中最好同时溶解聚乙二醇所代表的单元醇系、二元醇系、三元醇系、聚乙烯吡咯烷酮等的亲水性聚合物。亲水性聚合物的浓度下限较好是 1 质量%, 5 质量% 更好。另外, 亲水性聚合物的浓度上限较好是 20 质量%,

12 质量%更好。

[0064] 从喷嘴喷出时的上述制膜液的温度若不到 20℃, 则由于制膜液可能低温凝胶化, 所以不理想。另一方面, 若上述制膜液的温度在 40℃ 以上, 则难以控制孔径, 其结果发生大肠菌等的细菌、浮游物质的透过, 实用性不理想。所以制膜液的温度最好是 20 ~ 40℃。

[0065] 然后, 使涂敷于线绳上的制膜液空走后, 依靠浸渍于凝固液中形成第一多孔质层。

[0066] 若放置时间为 0.01 秒以下, 则过滤性能降低而不理想。放置时间虽无上限, 但实用性上只要有 4 秒就足够。所以放置时间最好是 0.01 ~ 4 秒。

[0067] 作为凝固液, 最好使用含有用于制膜液中的溶剂的水溶液。虽然也取决于所使用的溶剂种类, 但在例如作为制膜液的溶剂使用二甲基乙酰胺的场合, 凝固液中的二甲基乙酰胺的浓度最好是 1 ~ 50%。

[0068] 从提高机械的强度来看, 凝固液的温度以低为宜。然而, 若过分降低凝固液的温度, 则由于作成的膜的透水流量降低, 所以通常选择 90℃ 以下, 更好的是 50℃ 以上、85℃ 或以下的范围。

[0069] 凝固之后, 最好在 60℃ ~ 100℃ 的热水中清洗溶剂。此清洗槽温度有效的是, 在第一多孔质层之间不发生热熔融的范围内, 尽量设成高温。从此观点看, 清洗槽温度最好是 60℃ 以上。

[0070] 在热水清洗之后最好用次氯酸等进行药液清洗。在使用次氯酸钠水溶液的场合, 其浓度最好是 10 ~ 120,000mg/L。在次氯酸钠水溶液的浓度不足 10mg/L 时, 由于作成的膜的透水流量降低, 所以不理想。对次氯酸钠水溶液的浓度虽无上限, 但实际上只要 120,000mg/L 就足够。

[0071] 然后, 最好将药液清洗之后的膜在 60℃ ~ 100℃ 的热水中清洗。之后, 最好以 60℃ 以上不到 100℃ 的温度范围, 烘干 1 分钟以上、不到 24 小时。在 60℃ 不到, 由于烘干处理时间过长、生产成本上升, 所以在工业生产上不利。在 100℃ 以上, 由于烘干工序膜过分收缩、可能在膜表面上发生微小的龟裂, 所以不理想。

[0072] 烘干后的膜最好卷在筒管或盒 (匣) 架 (日文: カセ) 上。若卷在盒架上, 则因单体 (エレメント) 加工容易, 所以理想。

[0073] 如前所述, 由于若第一多孔质层与第二多孔质层完全粘接则透水性降低, 所以为防止此现象, 最好在形成第二多孔质层之前在第一多孔质层的表面附着不溶解膜材的溶液。

[0074] 作为不溶解膜材的溶液, 优选使用含有用于制膜液的溶剂的水溶液。例如, 在作为制膜液的溶剂使用二甲基乙酰胺的场合, 不溶解膜材的溶液中的二甲基乙酰胺的浓度最好是 1 ~ 50%。作为其他理想的不溶解膜材的溶液, 优选使用有机溶剂、有机溶剂与水的混合物或在前者中添加了甘油等为主成分的添加剂的溶液。

[0075] 然后在第一多孔质层的表面上涂敷第二制膜液形成第二制膜液。在第二制膜液的形成中无需使用浓度稀的第一制膜液。

[0076] 在实施上述制造方法中, 优选使用例如在图 1 中显示的构造的环状喷嘴。此环状喷嘴由分配板 10、邻接分配板 10 组装而成的第一分配喷嘴 9、还有邻接第一分配喷嘴 9 组装、构成管状喷嘴前端部的第二分配喷嘴 8 这 3 个构件构成。

[0077] 分配板 10 为圆盘状的构件, 在其中心形成有线绳通过的管路 1。还有, 分配板 10

在管路 1 的周围具有用于供给第一制膜液的第一供给口 6 与用于供给第二制膜液的第二供给口 7。

[0078] 第一分配喷嘴 9 是截面形状大致为 T 字状、平面形状为圆盘形状的构件。在其中心,形成有向上述第二分配喷嘴 8 内突出的突出管状部 13。此突出管状部 13 的内部是中空部,此中空部与上述管路 1 连通,形成线绳通道 100。若将第一分配喷嘴 9 与分配板 10 重叠成同心状,则在其中心里形成线绳通道 100。

[0079] 第一分配喷嘴 9 在线绳通道 100 的周围分别具有连通于第一供给口 6 的中空部与连通于第二供给口 7 的中空部。

[0080] 在分配板 10 及第一分配喷嘴 9 重叠成同心状的场合,在这些中形成沟,以形成连通于第一供给口 6 的第一液池部 11。另外在这些重叠成同心状的场合,也形成环状狭缝以便第一排出口 2 在线绳通道 100 的整个周壁范围内形成。此第一排出口 2 与上述第一液池部 11 连通。还有,所述第一液池部 11 与第一排出口 2 连通。

[0081] 将分配板 10 及第一分配喷嘴 9 重叠成同心状,若向第一供给口 6 供给液体,则被供给的液体可以储存在第一液池部 11 中,然后从第一排出口 2 向线绳通道 100 排出液体。

[0082] 第二分配喷嘴 8 也是圆盘状的构件,其中心有第二液池部 12 形成,还形成有与第二液池部 12 连通的中空部。此中空部介由连通于第二供给口 7、在第一分配喷嘴 9 中形成的中空部,连通于上述第二供给口 7。通过以同心圆状重叠第二分配喷嘴 8 与第一分配喷嘴 9,第二液池部 12 在第一分配喷嘴 9 的周围形成。具体地说,由第一分配喷嘴 9 的设有突出环状部 13 的端面上、由突出管状部 13 与第二分配喷嘴 8 形成的空间成为第二液池部 12。上述第二液池部 12 形成为向第一分配喷嘴 9 的突出管状部 13 的前段方向缩小其截面积。即,第二分配喷嘴 8 的内壁向着突出环状部 13 缓缓膨出。

[0083] 还有,在第二液池部 12 的前段部上形成有第二排出口 3。即由突出管状部 13 的前端部的外壁和第二分配喷嘴 8 的内壁形成第二排出口 3。

[0084] 尤其是,突出环状部 13 的前端面,即线绳通道 100 的前端面 110,最好比第二排出口 3 的前端面 5,即第二分配喷嘴 8 的前端面 5 更位于环状喷嘴的内侧。

[0085] 换句话说,突出环状部 13 的前端面,即线绳通道 100,与第二排出口 3 的前端面 5,即第二分配喷嘴 8 的前端面 5 之间的距离 4(以下称液密封长度)最好为 0.5 ~ 150mm。液密封(日文:液シール)长度的下限更好是 0.6mm 以上,最好的是在 0.8mm 以上。在液密封长度不足 0.5mm 的场合,涂敷于第一多孔质层的表面的第二制膜液在几乎无涂膜压力的情况下被排出。为此,即使在第一多孔质层形成的膜的外径有细的部分,第二多孔质层也可以同样的直径被排出。其结果,有可能在第一多孔质层与第二多孔质层之间发生很大的空隙。从涂膜压力的观点来看,液密封长度的上限无别限定,但是若过长则存在难以制造环状喷嘴的倾向。所以液密封长度的上限较好的是在 150mm 以下。更好的是,液密封长度的上限在 100mm 以下,最好的是 50mm 以下。

[0086] 在水处理中实际使用本发明的复合多孔膜的场合,虽然为了隔开一次过滤侧与二次过滤侧而使用通常合成树脂等的固定构件,但是若在复合多孔膜上形成此类间隙,则树脂进入间隙、应处理的水难以含浸于整体复合多孔膜中的可能性增高。若将液密封长度设为适当的长度,则存在被排出的制膜液的涂膜(日文:コーティング)压力增大的倾向。所以可以防止第一多孔质层与第二多孔质层之间中形成很大的间隙的情况。

[0087] 如以上说明,若在将分配板 10、第一分配喷嘴 9 及第二分配喷嘴 8 以同心状重叠在一起的状态中对第二供给口 7 供给液体,则被供给的液体可以通过由第一分配喷嘴 9 的中空部、第一分配喷嘴 9 与第二分配喷嘴 8 形成的中空部贮存在第二液池部 12 中,然后从第二排出口 3 向线绳通道 100 排出。

[0088] 欲使用此类构造的环状喷嘴制造复合多孔膜,首先从管路 1 向线绳通道 1 供给线绳。从第一供给口 6 向第一液池部 11 供给第一制膜液。从第二供给口 7 向第二液池部 12 供给第二制膜液。

[0089] 向管路 1 供给线绳的同时,即在线绳通道 10 中边移动线绳边从第一排出口 2 排出第一制膜液,使之含浸在线绳中,从第二排出口 3 排出第二制膜液含浸到线绳中。

[0090] 接着,如先前所述,将浸渍了第一及第二制膜液的线绳浸渍在凝固液中,用热水及药液进行清洗、烘干、卷绕。

[0091] 然后,向第一供给口 6 供给不溶解上述膜材的溶液,从第一排出口排出不溶解膜材的溶液,在第一多孔质层的表面上涂敷所述溶液。

[0092] 之后,将从第二供给口 7 供给而储存在第二液池部 12 中的第二制膜液,再次从第二排出口 3 排出,涂敷在第一多孔质层的表面上。

[0093] 在上述说明中,虽然说明了膜材由第一多孔质层与第二多孔质层构成的复合多孔膜,但是在本发明中,即使在第二多孔质层的上面进一步设置多层多孔质层也没关系。此场合,只要以如同在第一多孔质层之上形成第二多孔质层的顺序,形成多层构造既可。

[0094] 试验例

[0095] 以下以实验例为基础,就本发明更详细地进行说明。

[0096] 用以下所示的方法测定了各物性值。

[0097] 另外,用于含有率、浓度标记的“%”表示质量%。

[0098] <最大孔径(μm)(气泡压力点法)>

[0099] 根据 JIS K 3832 标准,将乙醇作为测定介质进行了测定。

[0100] <热水收缩率>

[0101] 将以约 1m 的长度切断的线绳在 90℃ 的热水中浸渍 30 分钟,测定处理前后的长度,从以下式获得。

[0102] 热水收缩率(%) = (处理前的线绳长度 - 热水处理后的线绳长度) ÷ 处理前的线绳长度 × 100

[0103] 实验例 1

[0104] 使用聚偏氟乙烯 A(アトフィナジヤパン制造、商品名カイナー 301F) 聚偏氟乙烯 B(アトフィナジヤパン制造、商品名カイナー 9000LD)、聚乙烯吡咯烷酮(ISP 公司制造、商品名 K-90)、N, N- 二甲基乙酰胺,配制了具有表 1 所示组成的制膜液 1 及 2。

[0105] 表 1

[0106]

组成	第一制膜液	第二制膜液
聚偏氟乙烯 A	3 质量%	12 质量%

聚偏氟乙烯 B	2 质量%	8 质量%
聚乙烯吡咯烷酮	2 质量%	10 质量%
N, N- 二甲基乙酰胺	93 质量%	70 质量%
液体温度	50℃	60℃
液体中的聚偏氟乙烯浓度	12 质量%	20 质量%

[0107] 在 30℃ 保温的图 1 显示的环状喷嘴的外径 2.5mm、内径 2.4mm 的管路 1 中导入聚酯复合丝单纤线绳（复合丝；总分特 830/96 单纤丝、16 根（日文：打ち）），从第一排出口 2 排出第一制膜液，从第二排出口 3 排出第二制膜液。被涂敷第一及第二制膜液的线绳，导入由 N, N- 二甲基乙酰胺 5 质量份及水 95 质量份而成的、在 80℃ 度保温的凝固液中，在线绳上形成第一多孔质层。

[0108] 将具有第一多孔质层的线绳在 98℃ 的热水中进行 1 分钟脱溶剂之后，浸渍于 50000mg/L 的次氯酸钠水溶液中。之后，在 90℃ 的热水中清洗 10 分钟，用在 90℃ 10 分钟烘干的卷绕机卷绕。附着或埋入线绳中的纤毛数为每米一个。线绳的热水收缩率 1%。线绳的供给张力为 9.8kPa。

[0109] 然后，在 30℃ 中保温的图 1 显示的外径 2.7mm、内径 2.6mm 而成的环状喷嘴的管路 1 中导入具有第一多孔质层的线绳，此第一排出口排出作为内部凝固液的甘油（和光春药工业制一级），从第二排出口 3 排出第二制膜液。由此在第一多孔质层之上涂敷第二制膜液。将得到的线绳导入由 N, N- 二甲基乙酰胺 5 质量%、水 95 质量% 组成、在 80 度保温的凝固液中，得到复合多孔膜。将复合多孔膜在 98℃ 的热水中进行 1 分钟脱溶剂之后，浸渍于 50000mg/L 的次氯酸钠水溶液中之后，在 90℃ 的热水中清洗 10 分钟，用在 90℃ 10 分钟烘干的卷绕机卷绕。

[0110] 所得的复合多孔膜的外径 / 内径为约 2.8/1.1mm、膜厚度为 900 μm、透过性能为 100m³/m²/h/Mpa、通水破裂压为 500kPa、在 400kPa 的耐久次数为 1000 次、在 200kPa 的连续通水耐久时间为 2000 小时。

[0111] 实验例 2

[0112] 在得到具有第一多孔质层的复合多孔膜之后，不进行清洗、烘干，且除了使用外径 8mm、内径 2.7mm、液密封长 1.0mm 的环状喷嘴之外，其他如同实验例 1，得到复合多孔膜。

[0113] 所得到的复合多孔膜的外径 / 内径为约 2.8/1.2mm、膜厚为 800 μm、从线绳到表面的树脂层的厚度为 400 μm、气泡压力点 180kPa、透过性能为 110m³/m²/h/Mpa、通水破裂压为 520kPa、在 400kPa 的耐久次数为 1300 次、在 200kPa 的连续通水耐久时间为 3000 小时。

[0114] 产业上的利用可能性

[0115] 本发明的复合多孔膜具有迄今为止没有的过滤材料与线绳之间的粘接强度等的机械物性。所以，即使在用迄今为止的膜滤法难以过滤、分离的各种水处理等的过于严苛的使用条件中也可以使用，能提高滤液的质量。另外，由于透过性能高，所以可以减少使用膜面积，实现设备的小型化。

[0116] 另外，根据本发明的制造方法，可以轻易制造具有上述具有优越的特性的复合多孔膜。

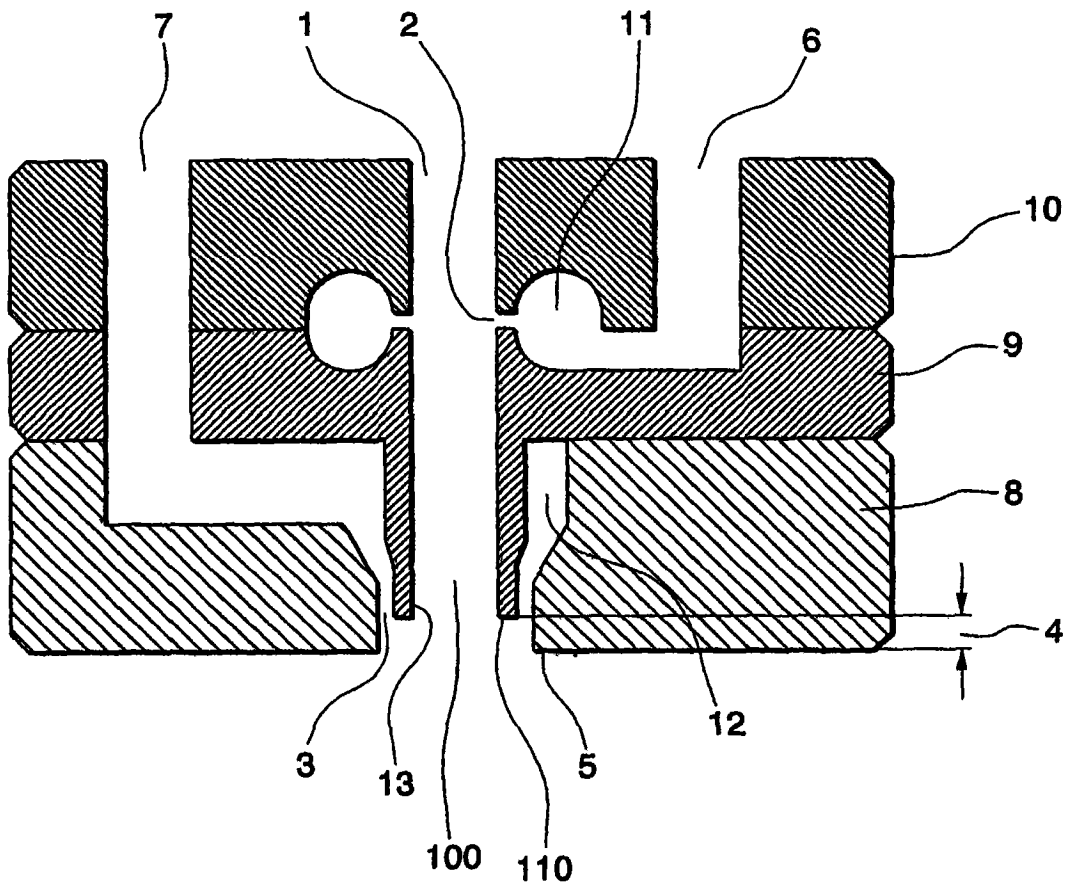


图 1