



PCT

## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類6</b>  <b>B01D 71/68</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b>  <b>WO95/33549</b>  <b>(43) 国際公開日</b>  <b>1995年12月14日(14.12.95)</b>
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP95/01097 <b>(22) 国際出願日</b> 1995年6月5日(05.06.95)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平6/125559 1994年6月7日(07.06.94) JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)[JP/JP] 〒104 東京都中央区京橋二丁目3番19号 Tokyo, (JP) <b>(72) 発明者; および</b> <b>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</b> 初鹿野彰(HAJIKANO, Akira)[JP/JP] 村瀬 圭(MURASE, Kei)[JP/JP] 加茂 純(KAMO, Jun)[JP/JP] 〒739-06 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社 中央研究所内 Hiroshima, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 生田哲郎(IKUTA, Tetsuo) 〒150 東京都渋谷区神宮前3丁目7番5号 青山MSビル7階 生田・名越法律特許事務所 Tokyo, (JP)		<b>(81) 指定国</b> CA, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書
<b>(54) Title : POROUS POLYSULFONE MEMBRANE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME</b>  <b>(54) 発明の名称</b> ポリスルホン製多孔質膜及びその製法  <b>(57) Abstract</b>  A porous polysulfone membrane which has a high water permeation velocity and is excellent in wet heat resistance and repeated water permeation. The membrane is produced from a mixed polymer composed of a polyaryl sulfone and a polyether sulfone in a weight ratio of 9/1 to 1/9 and has a polymer network structure wherein numerous fine pores run through from one surface of the membrane to the other surface thereof. The membrane is composed of a dense layer containing numerous pores with diameters of 0.01-1 $\mu\text{m}$ and having a separating function and a gradient supporting layer which supports the dense layer and contains pores with diameters of 1-100 $\mu\text{m}$ in such a manner that each pore diameter increases continuously along the direction from the dense layer side thereof to the other side thereof and the fractionation particle diameter of the membrane is 0,5 $\mu\text{m}$ or less.		

(57) 要約

ポリアリルスルホンとポリエーテルスルホン9/1~1/9 (重量比)なる混合ポリマーにて構成され、多数の微細孔が膜の一表面から他表面に向けて連通して網目状ポリマーネットワーク構造を形成している傾斜型多孔質膜であり、孔径0.01~1 μmの孔を多数有し分離機能を有する緻密層と、該緻密層を支持し、その中に存在する1~100 μmの径を有する孔が緻密層側から他面側に向けて連続して孔径が大きくなる孔径分布を有する傾斜型支持層の2層から構成され、膜の分画粒子径が0.5 μm以下であることを特徴とする透水速度が大きく、耐湿熱性に優れ、再通水性に優れたポリスルホン製多孔質膜、及び、その製法である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AT	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	SD	スーダン
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴァニア
BF	ブルキナ・ファソ	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MW	マラウイ	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NL	オランダ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## ポリスルホン製多孔質膜及びその製法

## 技 術 分 野

5 本発明は、流体の限外濾過、精密濾過に有効に利用出来る多孔質膜にして、分離層として機能する緻密層と、その緻密層と一体を為し、その中に存在する孔の孔径が緻密層側からその反対表面に向けて順次大きくなっている傾斜型孔径分布を有する支持層とからなる非対称ポリスルホン製多孔質膜及びその製法に関するものである。本

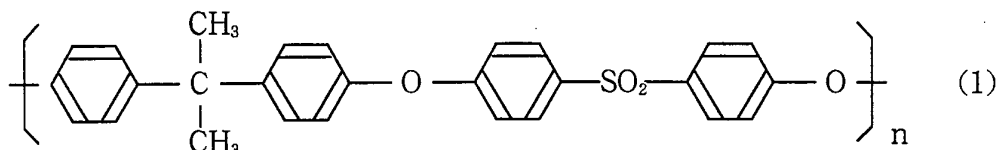
10 発明は、特に、親水化処理をせずに乾燥膜状態から使用することができ、透水速度が大きく、耐湿熱性に優れ、再通水性（一度水を通した後、膜を乾燥し、再度通水した時の透水性）に優れた、特に熱水の再通水性に優れた、非対称ポリスルホン製多孔質膜及びその製法に関する。

15

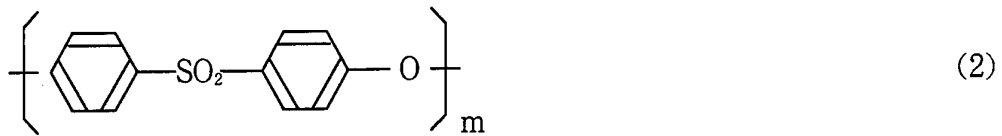
## 背 景 技 術

従来より、分画特性が良好で熱水の通水可能な多孔質分離膜の開発が進められており、特にポリスルホン製多孔質膜が注目を集めている。耐熱性樹脂として、式（1）で示されるポリスルホンや、式

20 （2）で示されるポリエーテルスルホンを用いた耐熱性ポリスルホン多孔質膜の発明が日本特開昭63-99325号公報、特開平5-137982号公報に示されている。



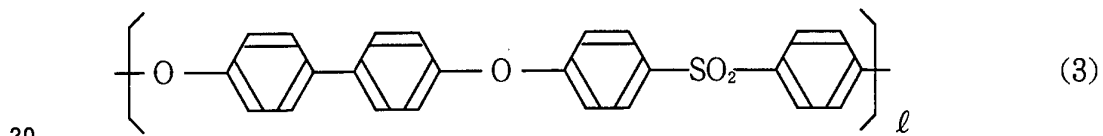
25



上記発明のうち、式(1)のポリスルホンを用いたポリスルホン製  
 5 多孔質膜は透水性はかなり良好であるが、高温高圧下での湿熱処理  
 により破断したり、形態変化が起こり、分離膜として使用できなくな  
 るという難点がある。

また、式(2)のポリエーテルスルホンを用いたポリエーテルスルホ  
 ン製多孔質膜は再通水性や耐湿熱特性は比較的良好であるという特  
 10 徴を有しているものの、その透水速度は $2\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ 以下  
 と極めて低く限外濾過膜や精密濾過膜としての性能は十分なもので  
 はない。

式(3)で示されるポリアリルスルホン製多孔質膜の発明が、日本  
 特開平1-184001号公報に示されている。このポリアリルスルホ  
 ン製多孔質膜は極めて高い耐湿熱特性を有しているが、透水速度が  
 15  $2\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ 以下と小さく、親水性に乏しいという難点がある。



また、ポリスルホンとポリエーテルスルホンとの混合物より構成  
 された多孔質膜の発明が日本特開昭54-144456号公報、特開昭62  
 -221402号公報に示されている。この型のポリスルホン製多孔質  
 膜は比較的高い透水速度を有しているが、耐湿熱性が十分ではなく、  
 25  $80^\circ\text{C}$ 以上の熱水を長時間通水すると透水速度が急激に低下するとい  
 う難点があり、また、機械的強度も十分でなく、その取扱性は満足

できるものではない。

更に、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンを材質とする多孔質膜は、その材質自体が疎水性であるため、湿式賦形法により膜の製造を行う際、原液に多量のポリエチレングリコール、ポリビニルピ  
5   ロリドン等の親水性添加剤を添加して、凝固による多孔化を行ったり、また後にこれら親水性添加剤を架橋したり、あるいは多孔化を行なった後に親水性の高分子を膜表面に被覆し、その膜表面に保持させることにより、膜の親水化を行っていた。

通常、膜に十分な親水性を付与するためには、上記のような処理  
10   を行うことにより、膜の平衡水分率を2重量%を越えるものとする必要がある。

このような製法により得られた膜は、膜内部、あるいは膜表面に多量の親水性添加剤、あるいは親水性の高分子等が保持されているため、膜の使用時に、これらの親水性添加剤、あるいは親水性の高  
15   分子が溶出してくるという問題があった。

また、従来 of 湿式法により得られる中空糸膜では、透水速度を向上させるために、膜の厚みを薄くしたり、空孔率を向上させる必要があるが、かかる操作を行うと膜の機械的特性（破断強度及び破断伸度）が低下するため、膜の取扱い性が悪くなり、工程通過性が悪  
20   くなるという不都合があった。

### 発 明 の 開 示

そこで、本発明者らは、透水速度が高く、耐湿熱性に優れ、親水処理を行う必要がなく、再通水性が良好で、機械的強度にも優れた  
25   ポリスルホン製多孔質膜を得るべく種々検討した結果、式(3)で表されるポリアリルスルホンと式(2)で表されるポリエーテルスルホ

ンとを特定の重量比で配合した樹脂混合物より所望のポリスルホン製多孔質膜が製造できることを見出し、本発明を完成した。

本発明の要旨は、ポリアリルスルホンとポリエーテルスルホンとが9/1~1/9（重量比）なる混合ポリマーにて構成され、多数の微細孔が膜の一表面から他表面に向けて連続して網目状ポリマーネットワーク構造を形成している傾斜型多孔質膜であり、孔径0.01~1 μmの孔を多数有し分離機能を有する緻密層と、該緻密層を支持し、その中に存在する1~100 μmの径を有する孔が緻密層側から他面側に向けて連続して孔径が大きくなる孔径分布を有する傾斜型支持層の2層から構成され、膜の分画粒子径が0.5 μm以下であることを特徴とするポリスルホン製多孔質膜及びその製法にある。

#### 発明を実施する為の最良の形態

本発明のポリスルホン製多孔質膜は、ポリアリルスルホン（以下、PASと略する）とポリエーテルスルホン（以下、PESと略する）の組成比を重量比でPAS/PES = 9/1~1/9、好ましくは7/3~3/7とすることにより、その透水速度を特に7L/m<sup>2</sup>・hr・mmHg以上と高いものとすることができ、また、耐湿熱特性が良好であり、80℃以上の熱水を長時間通水した場合においてもその透水性は良好に保たれたものとすることができる。乾燥状態の膜に通水する時の透水圧も0.5kg/cm<sup>2</sup>以下と極めて低いものとすることができるという大きな特徴を有している。

PASとPESの重量混合比が1/9未満なるポリスルホン混合物より作られたポリスルホン製多孔質膜は、耐湿熱特性が悪く、かつ、80℃以上の熱水を長時間通水するとその透水性能が急激に低下するので好ましくない。

一方、PAS/PES重量混合比が9/1よりも大きなポリスルホン混合物にて作られたポリスルホン膜は透水性が十分ではなく、特に乾燥状態の膜に通水する時の透水圧が高くなる傾向がある。

主成分であるPAS、PES以外の膜構成成分は本発明の濾過膜としての諸性能を損うものでない限り如何なるものでも良く、例としては、グリセリンなどのアルコール類、塩化リチウムなどの無機塩類、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールなどの親水性高分子類等が挙げられる。

但し、濾液への膜構成成分の溶出が問題となる用途などにおいてはこれらに対する注意を要する。

以上のような点から膜の組成はPASとPESの合計の含有量が多い方が良く、80重量%以上であることが望ましい。

本発明のポリスルホン製多孔質膜の片面は、孔径0.01~1  $\mu\text{m}$ の孔を多数有する網目状ポリマーネットワーク構造を形成している緻密層にて構成される。この緻密層は多孔質膜の分離特性を支配しており、本発明の膜においては分画特性が0.5  $\mu\text{m}$ 以下、特に0.2  $\mu\text{m}$ 以下なる特性を有している。緻密層中に存在する微孔の孔径が0.01  $\mu\text{m}$ 未満なるものは、その透水性が十分ではなく、一方緻密層中の微孔の孔径が1  $\mu\text{m}$ を越えて大きくなると、その分画特性が急激に低下するようになるので好ましくない。この分離層の厚さは本発明の多孔質膜の分画特性を良好に保ち、かつ、透水速度が大きなものとする為には、1~50  $\mu$ の厚さとするのがよい。あまり薄い緻密層はピンホールの発生原因ともなり、好ましくない。

本発明の多孔質膜は緻密層を支持する支持層を有している。この支持層では、孔径1~100  $\mu\text{m}$ の孔が分離層に接する側から他面に向かってその孔径が連続して増大する網目状ポリマーネットワーク

構造を形成している。緻密層と支持層をこのような膜構造とすることにより膜の機械的強度を十分高いものとなし得ている。この支持層の厚さは耐圧強度を付与させるために30~1000  $\mu$ であることが好ましい。

- 5      また、下記の実施例に関する記載の中に規定する式で求めた透水性指標は、70%以上、好ましくは80%以上と極めて高いので、従来のポリスルホン製多孔質膜の如く親水化剤で処理をした膜（湿潤膜）として取り扱う必要もないので、その取扱性が極めて良い。

- 10      本発明の多孔質膜は上記の如き構成とすることにより、膜をエタノールやエチレングリコール、グリセリン等の親水化剤で処理しない膜（乾燥膜）でも差圧2kg/cm<sup>2</sup>で透水したときの透水速度が7L/m<sup>2</sup>・hr・mmHg以上と極めて高く優れた透水性を備えたものとなっている。従って、従来のポリスルホン製多孔質膜の如く、親水化処理をする必要もなく、使用中に親水性添加剤の溶出という問題  
15      が生じないという大きな利点を有している。

また、本発明の多孔質膜は以下の実施例に関する記載の中に定義する膜の湿熱処理後の破断伸度維持率が70%以上、好ましくは80%以上と極めて高く、従来開発されてきたポリスルホン製多孔質膜の耐湿熱特性をしのぐものとなっている。

- 20      本発明の多孔質分離膜の製造は、公知のいかなる方法を採用しても良いが、空孔率が高くかつ膜断面方向に非対称な多孔質構造を形成させる点において、ポリマー原液からの湿式賦形が好ましい。

- 25      上記のような原液を湿式賦形法で製膜するにあたっては、平膜状にする場合も中空糸膜状にする場合もそれぞれ公知の方法を用いることができる。前者の場合は、例えば平板上に原液を吐出してキャストし、次いで外部凝固液中に浸漬して製膜する。また後者の場合



は、例えば二重環状鞘・芯型ノズルの鞘側より原液を、芯側より内部凝固液をそれぞれ吐出し、エア・ギャップを設け（乾湿式紡糸）または設けずに（湿式紡糸）外部凝固液中に導き多孔質の中空糸膜構造を形成させる。

- 5 この場合、平膜の場合は、平板上にキャストされたときに平板に接触する表面と他方の空気に触れる表面で原液中の溶媒の揮発挙動が異なり、外部凝固液中で凝固されたときに、非対称の膜構造を形成する。中空糸膜の場合は、内部凝固液と外部凝固液の中にそれぞれ存在するポリスルホンの良溶媒の比を変えることにより、非対称
- 10 の膜構造を形成する。

外部凝固液としては、ポリスルホンの良溶媒の比が70重量%以下、好ましくは30~60重量%であるポリスルホンの良溶媒と水との混合溶液を用いる。ポリスルホンの良溶媒としてはジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルム

15 アミド等を用いることができる。

中空糸膜を製造するに際しては、吐出時の粘度が200cps以上の原液を用いると、安定して原液の吐出を行うことができ、紡糸時の糸切れの発生を防止することができる。更に好ましくは、吐出時の粘度を1000~30000cpsの原液を用いると、より安定した原液の吐

20 出が可能となり、得られるポリスルホン膜の膜厚を均一なものとし、更に、膜断面の傾斜構造を所定の構造のものとする事ができる。原液の粘度を30000cpsより高くするためには、過剰のPVPを添加する必要があり、そのため膜を構成するポリスルホンの含有量が低下し、凝固された膜が紡糸張力に耐えられず糸切れが多発するため、好ましくない。原液の粘度を200cps以上に調整するには、ポリビニルピロリドン（以下、PVPと略する）を原液中に1~10重量%、よ

25

り好ましくは3~7重量%なる割合で加えるのが良い。更に好ましくは次式(4)により測定した異なるK値を有する2種以上のPVPを原液中に加えるのがよい。

$$\log Z = c \left[ \frac{75K^2}{1 + 1.5KC} + K \right] \quad (4)$$

5

式中、Z：PVP濃度Cの水溶液の相対粘度 $\eta_{rel}$

K：K値 $\times 10^{-3}$

C：PVP水溶液の濃度(w/v%)

なお、高分子量のPVPを用いると原液の粘度向上による紡糸性の安定化をはかれ、他方、低分子量のPVPを用いると膜性能の向上、特に高透水速度が実現される。そこで、K値が50以上の比較的高い分子量のPVPと高分子量PVPのK値よりも30以上低いK値を有する低分子量PVPを併用して用いたところ、得られた原液の製膜安定性が向上し、製膜工程での糸切れや膜厚斑の発生を防止することができた。また、該原液より作った本発明のポリスルホン製多孔質膜は、特に膜が中空糸膜の場合、その形態が安定しており、膜断面構造も均一なものが得られる。またかかるPVP混合物を用いた原液より得られる膜は、透水速度を良好なものとする事ができる。K値の高いPVPとK値の低いPVPとの混合比は重量比で1/30~1/1なる割合で用いるのがよい。

10

15

20

PVPは水溶性高分子であり、該ポリマーを多量に含むポリスルホン膜はその使用時に該ポリマーが濾液中に溶出する場合がありますが好ましくないので、本発明においてはポリスルホン膜中へのPVPの含有量は2重量%以下とすることが好ましい。

25

ポリスルホン膜よりのPVP溶出を防止するには、ポリスルホン膜を150℃以上で2時間以上熱処理して架橋する方法、ポリスルホン

膜に放射線、特に $\gamma$ 線を照射し架橋する方法によりPVPを架橋処理するのがよい。特に、ポリスルホン膜内に抗酸化剤、例えばピロ亜硫酸ナトリウム含有水を含浸させた状態で放射線照射処理することにより、ポリスルホン膜にダメージを与えることなくPVPを架橋させることができる。

また、PVP含有ポリスルホン膜をポリアクリル酸やポリメタクリル酸等のポリカルボン酸溶液に浸漬し熱処理することにより、水溶性のPVP複合体に変性する方法も用い得る。

本発明のポリスルホン製多孔質膜では、従来のポリスルホン製多孔質膜において必要とされていた如く、膜の平衡水分率を2重量%を越えるものとする必要がない。よって、水溶性高分子を多量に膜に残存させる必要がなく、よって水溶性高分子が膜使用時に溶出してくるといった不都合がない。

原液を湿式紡糸する際に用いる外部凝固液はポリスルホンの良溶媒含量70重量%以下の、より好ましくは30~60重量%の水溶液を用いることにより、本発明の傾斜膜構造のポリスルホン膜を効率よく作ることができる。

また、本発明のポリスルホン膜が中空糸膜である場合には、内部凝固液（芯凝固液）としてポリスルホンの良溶媒含量90重量%以下の、より好ましくは40~70重量%の水溶液を用いるのがよい。好ましくは、外部凝固液におけるポリスルホンの良溶媒の含量が、内部凝固液におけるポリスルホンの良溶媒の含量よりも低くなるような凝固条件を用いると、外表面に緻密層が形成され、その内側に、緻密層から内表面に向かって連続して孔径が大きくなる孔径分布を有する傾斜型支持層とからなる多孔質中空膜を、より安定して製造することができる。

また、外部凝固液の温度は、50～80℃とすると、より透水性の高い多孔質膜を得ることができる。紡糸法として乾湿式紡糸法を用いることにより、より所望する膜断面構造を有する本発明のポリスルホン製多孔質膜を作ることができる。乾湿式紡糸法を実施する際に  
5 用いるエアギャップは1～50mmとするのがよい。乾湿式紡糸法を用いる場合、雰囲気湿度及び温度をコントロールすることにより得られる膜の断面構造を更に効率よくコントロールすることができる。

得られた凝固膜は公知の方法により洗浄、乾燥できる。主原料ポリ  
10 リマー以外の成分を原液や凝固液に添加した場合、これらの残留を最小限に抑えるため洗浄を強化することが望ましい。

以下、本発明を実施例により更に詳しく説明する。

ポリマーの略号と商品名は次の通りである。

PAS：ポリアリルスルホン（帝人アモコ社製 RADEL R-5000）

15 PES：ポリエーテルスルホン（帝人アモコ社製 RADEL A-100）

PVP：ポリビニルピロリドン

（ICI社製 K-15（K値15）、K-30（K値30）、K-

60（K値60）、K-90（K値90）、K-120（K値120）

評価方法は以下のように行った。

#### 20 1) 耐湿熱性

膜試料をオートクレーブにて約150℃の加圧熱水に21日間浸漬した。膜試料の熱水処理前後の引張り試験を行い、破断伸度の維持率を次式により求めた。なお、破断伸度の測定は下記7)方法で測定した。

$$25 \quad \text{破断伸度維持率 (\%)} = \frac{\text{熱水処理後の膜の破断伸度}}{\text{熱水処理前の膜の破断伸度}} \times 100 (\%)$$

## 2) 透水速度

試料がシート状膜の場合は直径43mmの円形試料を濾過ホルダー（UHP-43、アドバンテック社製）にセットしたものを、試料が中空糸膜の場合は有効長約70mmのミニモジュールを用意し、膜をエタノールに十分浸漬した後、このエタノールを水に置換する膜の親水化処理を行った。このものに差圧 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ （中空糸は外側から加圧）にて通水し、加圧開始後1分から2分間の透水量を測定し、透水速度（ $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ ）を求めた。

## 3) 透水性指標

上記2)項の方法において、差圧を $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ とする以外は全て2)と同様にして求めた親水化膜（湿潤膜）の透水速度と、親水化処理をしない膜（乾燥膜）の差圧 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ にて測定した透水速度より、次式に従って透水性指標を求めた。

$$\text{透水性指標 (\%)} = \frac{\text{乾燥膜の透水速度}}{\text{湿潤膜の透水速度}} \times 100 (\%)$$

## 4) 表面孔径及び内部構造

走査型電子顕微鏡（日本電子(株)製 JSM-T20）にて膜表面及び断面を観察し、表面孔径及び内部構造（空孔径等）を調べた。

## 5) 分画特性

2)と同様にして親水処理した膜をセットされたホルダーまたはモジュールを用意し、0.1重量%のポリスチレンユニフォームラテックス分散液（ダウケミカル製）を、差圧 $0.7\text{kg}/\text{cm}^2$ にて有効膜面積 $100\text{cm}^2$ あたり $10\text{m}\ell$ となるように濾過し、濾液の吸光度測定値から特定粒子径のポリスチレンラテックスの透過量を求め、これから膜のラテックス粒子阻止率を算出し、阻止率が95%以上となる粒子径を、膜の分画粒子径とした。

## 6) 再通水性

膜に80℃の熱水を30日間通水した後、乾燥した。この膜に通水して透水速度を測定し、また、未使用乾燥膜の透水速度を測定し、その値を比較して判断した。測定結果は、◎は良好、○はほぼ良好、×は低下である。

## 7) 平衡水分率の測定法

ASTM - D570に従い、平衡時バルク重合体の水分率を測定した。

## 8) 破断強度と破断伸度

試験長20mmの膜について、温度20℃、湿度65%、引張速度20mm/分の条件で引張試験を行い、膜を破断した時の強度及び伸度を5回測定し、その平均値を各々破断強度、破断伸度とした。

## 〈実施例1、2〉

PASとPESを表1-1に示した組合せとしたポリスルホン系ポリマーを溶媒ジメチルアセトアミド(以下、DMAcと略する)に、総ポリマー濃度12重量%となるように溶解した原液を用い、これらをそれぞれ平板上に175μmの厚さにキャスト後、直ちにDMAc/水=50重量%/50重量%、温度は30℃なる外部凝固液中に浸漬し凝固膜を得た。この凝固膜は引き続き温水にて洗浄して脱溶剤処理を施した後、熱風乾燥した。

得られた膜のポリマー組成を表1-2に示した。

これらの膜に5μ以上のピンホールのないことを確認(バブルポイント法)した。これらの膜の透水速度及び透水性指標を測定し表1-2に示した。いずれも高い透水速度を示し、かつ、親水処理を施していない乾燥膜でも低い差圧で通水可能であった。また、膜の透水処理によって得られた濾液中には膜素材に由来する溶出成分は検出されなかった。

走査型電子顕微鏡による膜構造観察では、緻密な膜表面に無数の孔径約  $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$  の細孔が確認された。膜の断面を観察したところ、緻密な表面から内部にかけて徐々に粗いネットワークとなる網目状の孔径  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  の孔を有する緻密層が見られた。

- 5 また、この層に引き続く内部層から反対側表面にかけては緻密層より粗い網目状構造で直径約  $1 \sim 70 \mu\text{m}$  の空孔を含む支持層となっている非対称構造が観察された。

#### 〈比較例 1～3〉

- 10 表 2-1 中の比較例 1～3 に示した各種ポリスルホン系ポリマーを DMAc にポリマー濃度 12 重量% となるように溶解した原液を用いて、実施例 1 と同様な方法にて製膜し、得られた膜のポリマー組成、透水速度及び透水性指標を表 2-2 に示した。

- 15 本発明の膜に比べ親水処理をしたものでも透水速度が  $1\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$  以下と極めて低く、親水処理を施さない膜はほとんど通水が不可能であり、かつ、透水性指標が 15% 以下と極めて不良なものであった。

#### 〈実施例 3〉

- 20 ポリマー濃度が PAS/PES = 7/6 (重量比) の混合物を DMAc にポリマー濃度 13 重量% となるように溶解した原液を二重環状鞘・芯型ノズルの鞘側から、内部凝固液 (重量比で DMAc/水 = 70/30) を芯側からそれぞれ吐出し、空中を 10mm 通過せしめた後に  $50^\circ\text{C}$  に保温した外部凝固液 (重量比で DMAc/水 = 60/40) 中に導き、湿式凝固を行った。このものを  $80^\circ\text{C}$  の熱水にて 24 時間洗浄し溶剤を除いた後に、熱風乾燥を行い、PAS/PES = 54/46 (重量比) からなる中空糸膜を得た。

得られた中空糸は外径  $550 \mu$ 、膜厚  $100 \mu$  で外表側に微細な網目

層有する非対称構造であった。外表付近の緻密層には直径約 $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ の細孔が無数に存在し、外表から内部に向かって徐々に孔径が粗くなる網目状の層であった。

5 更に、内部から内表面にかけては、より粗いポリマーネットワークからなる孔径が内表面にいくに従って大きくなる網目構造の支持層であって、直径約 $1\sim 20\ \mu$ 程度の比較的大きな空孔が見られた。またこの膜中にはバブルポイント法で測定した $5\ \mu$ 以上のピンホールは見られなかった。

10 この膜の透水速度は $15\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{mmHg}$ であり、特別な親水処理をすることなく乾燥状態から通水可能であり、乾燥膜/親水化膜の透水性指標も78%と高いものであった。更に、再通水性試験を行ったが通水特性に変化は見られなかった。

また、この中空糸膜の $150\text{ }^\circ\text{C}$ 加圧熱水処理(21日間)後の破断伸度維持率は90%と高く、優れた耐湿熱特性を示した。

15 <実施例4>

7.5重量%のPAS及び7.5重量%のPESを、85重量%のDMAcに加熱溶解した。この溶液を紡糸原液として二重環状鞘・芯型ノズルの鞘側から、また60重量%のDMAc水溶液を内部凝固剤として芯側から吐出し一旦空中を20mm通過した後に、 $70\text{ }^\circ\text{C}$ に保温した  
20 40重量%のDMAc水溶液である外部凝固液に導いて引き取る乾湿式紡糸法によって中空糸膜を得た。これを $80\text{ }^\circ\text{C}$ の熱水で24時間洗浄し溶剤を除いた後に熱風乾燥を行い、PAS/PES = 50/50(重量比)からなる中空糸膜を得た。

25 得られた中空糸膜の透水速度は、 $12.5\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{mmHg}$ であった。また、この時の耐湿熱性試験による破断伸度維持率は85%であり、透水性指標は95%であった。



## 〈実施例 5〉

9.0 重量%のPAS、6.0 重量%のPES及びそれぞれ0.3 重量%、4.0 重量%のPVP (K90)、PVP (K30) を80.7 重量%のDMAcに加熱溶解した。この溶液を紡糸原液とし、内部凝固液を70 重量%のDMAc 5 水溶液とした他は、実施例3と同様の紡糸、洗浄、乾燥方法によって中空糸膜を得た。得られた中空糸膜の組成はおよそPAS/PES/PVP = 59/40/1 (重量比) であった。

この中空糸膜の透水速度は $21.8\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ であった。またこのときの耐湿熱性試験による破断伸度維持率は82%であり、透 10 水性指標は90%であった。

## 〈実施例 6~8〉

表1-2に示した組成を持つ膜を得られるように紡糸原液組成を変えた他は、実施例5と同様の紡糸、洗浄、乾燥方法によって中空糸膜 5 を得た。

15 得られた中空糸膜の性能を表1-2に示した。

いずれの場合も、透水性能、耐湿熱性、親水性に優れたものであった。

## 〈実施例 9〉

製膜原液としてPAS9 重量%、PES6 重量%、並びにPVP (K90) 20 及びPVP (K30) をそれぞれ0.5 重量%、3.0 重量%溶解した原液を用い、実施例3と同様の方法で中空糸膜を製造した。なお、内部凝固液はDMAc/水 = 70 重量%/30 重量%、外部凝固液はDMAc/水 = 40 重量%/60 重量%、温度70℃とした。

上記の膜製造を48時間連続操業した際の工程中の断線回数は3回 25 であり、安定した製膜が可能であった。得られた中空糸膜の断面における膜厚班は小さく形態の整ったものであった。

表1-2にこれらの膜の透水速度、透水性指標、再通水性、並びに耐湿熱性を示した。

〈実施例10〉

5 製膜原液としてPAS10.3重量%、PES6.9重量%、並びにPVP(K90)4.8重量%を溶解した原液を用い、実施例3と同様の方法で中空糸膜を製造した。なお、内部凝固液はDMAc/水=65重量%/35重量%、外部凝固液はDMAc/水=40重量%/60重量%、温度70℃とした。

10 上記の膜製造を48時間連続操業した際の工程中の断線回数は1回であり、安定した製膜が可能であった。得られた中空糸膜の断面における膜厚班は小さく形態の整ったものであった。

表1-2にこれらの膜の透水速度、透水性指標、再通水性、並びに耐湿熱性を示した。

〈比較例4~8〉

15 表2-1に示した組成を持つ膜を得られるように紡糸原液組成を変え、また、内部凝固液及び外部凝固液組成・温度を適切な条件に変えた他は、実施例2と同様の紡糸、洗浄、乾燥方法によって中空糸膜を得た。

得られた中空糸膜の性能を表2-2に示した。

20 何れの場合も、部分的に性能を満足することは可能であっても、全ての性能を満足することはできなかった。

産業上の利用可能性

25 以上のように、本発明による優れた耐湿熱性、親水性、透水性を発揮する多孔質膜を用いることにより、高い透水性能を要求する熱水濾過、高圧蒸気滅菌処理などに連続して使用することが可能となる。

表1-1

実施例（膜の製造条件）

	膜態様	原液組成 (wt %)					原液粘度 (cps)	内部凝固液 (wt %)			外部凝固液 (wt %)		
		総樹脂量	PAS	PES	PVPK30	PVPK90		DMAC	水	温度 (°C)	DMAC	水	温度 (°C)
実施例 1	平膜	12	3.6	8.4	-	-	100	-	-	-	50	50	30
2	平膜	12	7.2	4.8	-	-	120	-	-	-	50	50	30
3	中空糸膜	13	7.0	6.0	-	-	230	70	30	30	60	40	50
4	中空糸膜	15	7.5	7.5	-	-	250	60	40	30	40	60	70
5	中空糸膜	19.3	9.0	6.0	4.0	0.3	550	70	30	30	40	60	70
6	中空糸膜	15	10.5	4.5	-	-	370	70	30	30	40	60	70
7	中空糸膜	18.5	7.5	7.5	3.0	0.5	600	70	30	30	40	60	70
8	中空糸膜	15	4.5	10.5	-	-	220	70	30	30	40	60	70
9	中空糸膜	18.5	9.0	6.0	3.0	0.5	530	70	30	30	40	60	70
10	中空糸膜	22	10.3	6.9	-	4.8	18000	65	35	30	40	60	70

表1-2

## 実施例 (膜構造及び膜性能)

実施例	膜組成 (wt%)			孔径 ( $\mu\text{m}$ )		ダイメンジョン ( $\mu\text{m}$ )		分画 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	透水速度 ( $\text{L}/\text{m}^2 \cdot$ $\text{hr} \cdot \text{mmHg}$ )	透水性 指標 (%)	伸度 維持率 (%)	再通水性	平衡 水分率 (wt%)	破断強度 $\text{kg}/\text{cm}^2$	破断伸度 (%)
	PAS	PES	PVP	緻密層	支持層	外径	膜厚								
実施例1	30	70	-	0.1~1.0	1.0~70		80	0.20	17.2	80	73	○	0.4	40	25
2	60	40	-	0.1~1.0	1.0~50		100	0.20	19.2	75	80	◎	0.4	43	22
3	54	46	-	0.1~1.0	1.0~20	550	100	0.20	15.0	78	90	◎	0.4	40	20
4	50	50	-	0.1~1.0	1.0~30	530	90	0.30	12.5	95	85	◎	0.4	42	30
5	59	40	1	0.01~1.0	1.0~10	500	80	0.10	21.8	90	82	◎	0.7	45	32
6	70	30	-	0.01~1.0	1.0~10	500	80	0.10	17.8	80	85	◎	0.4	48	35
7	49	49	2	0.01~1.0	1.0~10	510	80	0.20	22.0	92	80	◎	0.9	43	38
8	30	70	-	0.01~1.0	1.0~10	560	90	0.10	13.2	85	75	○	0.4	42	28
9	59	40	1	0.01~1.0	1.0~10	490	80	0.10	21.5	82	80	◎	0.7	45	30
10	59	40	1	0.01~1.0	1.0~5	600	100	0.04	11.8	82	88	◎	0.7	67	46

表 2 - 1

比較例 (膜の製造条件)

比較例	膜態様	原液組成 (wt %)							原液粘度 (cps)	内部凝固液 (wt %)			外部凝固液 (wt %)		
		総樹脂量	PAS	PES	PSF	PVPK30	PVPK90	DMAC		DMAC	水	温度 (°C)	DMAC	水	温度 (°C)
比較例 1	平膜	12	12	-	-	-	-	88	260	-	-	-	50	50	30
2	平膜	12	-	12	-	-	-	88	100	-	-	-	50	50	30
3	平膜	12	-	-	12	-	-	88	300	-	-	-	50	50	30
4	中空糸膜	18.5	15	-	-	3.0	0.5	81.5	700	70	30	30	40	60	70
5	中空糸膜	18.5	-	15	-	3.0	0.5	81.5	450	70	30	30	40	60	70
6	中空糸膜	18.5	-	-	15	3.0	0.5	81.5	800	70	30	30	40	60	70
7	中空糸膜	18.5	14	1	-	3.0	0.5	81.5	650	70	30	30	40	60	70
8	中空糸膜	18.5	1	14	-	3.0	0.5	81.5	480	70	30	30	40	60	70

表 2-2

比較例 (膜構造及び膜性能)

	膜組成 (wt%)				孔径 (μm)		ダイメンジョン (μm)		分面 粒子径 (μm)	透水速度 (L/m <sup>2</sup> · hr·mmHg)	透水性 指標 (%)	伸度 維持率 (%)	再通水性	平衡 水分率 (wt%)	破断強度 kg/cm <sup>2</sup>	破断伸度 (%)
	PAS	PES	PS	PVP	緻密層	支持層	外径	膜厚								
比較例 1	100	-	-	-	<0.01	指型の孔 発生		120	<0.04	0.4	9	90	◎	0.4	78	7
2	-	100	-	-	<0.01	指型の孔 発生		90	<0.04	0.2	12	68	×	0.4	48	15
3	-	-	100	-	<0.01	指型の孔 発生		130	<0.04	0.5	8	※ 不可	×	0.4	60	12
4	98	-	-	2	<0.01~1	1.0~50	520	90	<0.04	1.5	3	98	◎	0.9	70	13
5	-	98	-	2	<0.01~1	1.0~60	470	70	<0.04	1.8	17	75	×	2.7	35	25
6	-	-	91	9	0.1~1.0	1.0~30	500	80	0.30	15.5	80	※ 不可	×	3.1	28	45
7	94	5	-	1	0.01~1.0	1.0~50	550	100	<0.04	1.6	5	95	◎	0.7	64	12
8	5	94	-	1	0.01~1.0	1.0~50	510	80	<0.04	4.2	12	70	×	0.7	56	16

※ 形態変化が著しいため測定不可

## 請求の範囲

1. ポリアリルスルホンとポリエーテルスルホン9/1~1/9（重量比）なる混合ポリマーにて構成され、多数の微細孔が膜の一表面から他表面に向けて連通して網目状ポリマーネットワーク構造を形成している傾斜型多孔質膜であり、孔径0.01~1 μmの孔を多数有し分離機能を有する緻密層と、該緻密層を支持し、その中に存在する1~100 μmの径を有する孔が緻密層側から他面側に向けて連続して孔径が大きくなる孔径分布を有する傾斜型支持層の2層から構成され、膜の分画粒子径が0.5 μm以下であることを特徴とするポリスルホン製多孔質膜。

2. エタノールにより親水化処理をした湿潤膜について差圧0.5kg/cm<sup>2</sup>なる条件下で測定した場合の膜の透水速度と、親水化処理をしない乾燥膜について同じ条件下で測定した場合の透水速度とを測定し、次式により求めた透水性指標が70%以上であることを特徴とする請求項1記載のポリスルホン製多孔質膜。

$$\text{透水性指標} = \frac{\text{乾燥膜の透水速度}}{\text{湿潤膜の透水速度}} \times 100 (\%)$$

3. 次式により算出した膜の伸度維持率が70%以上なる請求項1又は2記載のポリスルホン製多孔質膜。

$$\text{破断伸度維持率}(\%) = \frac{\text{湿熱処理後のポリスルホン製多孔質膜の破断伸度}}{\text{湿熱処理する前のポリスルホン製多孔質膜の破断伸度}} \times 100(\%)$$

（湿熱処理条件はポリスルホン製膜をオートクレーブで21日間150℃で加圧熱水処理）

4. 膜の分画粒子径が0.2 μm以下であることを特徴とする請求項1記載のポリスルホン製多孔質膜。

5. 差圧2kg/cm<sup>2</sup>なる条件下で測定した場合の膜の透水速度が

- 7L/m<sup>2</sup>.hr.mmHg 以上であることを特徴とする請求項1記載のポリスルホン製多孔質膜。
6. 膜中のポリビニルピロリドン含有量が2重量%以下であることを特徴とする請求項1記載のポリスルホン製多孔質膜。
- 5 7. 膜の平衡水分率が2重量%以下であることを特徴とする請求項1又は6記載のポリスルホン製多孔質膜。
8. 膜の破断強度が40kg/cm<sup>2</sup>以上であり、かつ、膜の破断伸度が20%以上であることを特徴とする請求項1記載のポリスルホン製多孔質膜。
- 10 9. ポリアリルスルホンとポリエーテルスルホンとの9/1~1/9(重量比)の混合物を樹脂量10~30重量%なるように混合したドープを、ポリスルホンの良溶媒の比が70重量%以下であるポリスルホンの良溶媒と水との混合溶液から成る外部凝固液中で湿式賦形することを特徴とするポリスルホン製多孔質膜の製法。
- 15 10. 前記ドープを平板上にキャストし、ついで、外部凝固液中で凝固させ平膜を製造することを特徴とする請求項9記載のポリスルホン製多孔質膜の製法。
- 20 11. 二重環状鞘・芯型ノズルを使用し、該ノズルの鞘側から前記ドープを、芯側からポリスルホンの良溶媒の比が90重量%以下であるポリスルホンの良溶媒と水との混合溶液から成る内部凝固液をそれぞれ吐出し前記外部凝固液中で凝固して中空糸膜を製造することを特徴とする請求項9記載のポリスルホン製多孔質膜の製法。
- 25 12. 外部凝固液中のポリスルホンの良溶媒の比が、内部凝固液中のポリスルホンの良溶媒の比より小さいことを特徴とする請求項11記載のポリスルホン製多孔質膜の製法。



13. 前記原液の粘度が200 cps以上であることを特徴とする請求項11または12に記載のポリスルホン製多孔質膜の製法。
14. 前記ドープの粘度が1000～30000 cpsであることを特徴とする請求項11または12に記載のポリスルホン製多孔質膜の製法。
- 5 15. ポリアリルスルホンとポリエーテルスルホンとのポリスルホン混合物にポリビニルピロリドンとポリスルホン混合物／ポリビニルピロリドン＝90／10～60／40（重量比）なる範囲で加えることを特徴とする請求項9ないし12項のいずれか1項に記載のポリスルホン製多孔質膜の製法。
- 10 16. 製膜後に、膜の洗浄を行うことにより、膜中のポリビニルピロリドンの含有率を2重量％以下とすることを特徴とする請求項15に記載のポリスルホン製多孔質膜の製法。
17. 膜の平衡水分率が2重量％以下であるポリスルホン多孔質膜とすることを特徴とする請求項9ないし12項のいずれか1項に記載のポリスルホン製多孔質膜の製法。
- 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01097

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> B01D71/68

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)

Int. Cl<sup>6</sup> B01D71/68

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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, 60-51504, A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), March 23, 1985 (23. 03. 85), Claim (Family: none)	1 - 5, 7-14, 17
Y		6, 15-16
Y	JP, 53-44486, A (Nisshinbo Industries, Ltd.), April 21, 1978 (21. 04. 78) (Family: none)	6, 15-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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 document 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  
August 22, 1995 (22. 08. 95)

Date of mailing of the international search report  
September 12, 1995 (12. 09. 95)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office  
Facsimile No.

Authorized officer  
Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>6</sup> B 01 D 71 / 68		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>6</sup> B 01 D 71 / 68		
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		
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)		
C. 関連すると認められる文献		
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 請求の範囲の番号
X	JP, 60-51504, A (住友ベークライト株式会社), 23. 3月. 1985 (23. 03. 85),	1-5, 7-14, 17
Y	特許請求の範囲 (ファミリーなし)	6, 15-16
Y	JP, 53-44486, A (日清紡績株式会社), 21. 4月. 1978 (21. 04. 78) (ファミリーなし)	6, 15-16
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「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 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「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) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「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 「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「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 「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 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
22. 08. 95	12-09-95	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官 (権限のある職員)  中野 孝一 ⑤	4 D 9 1 5 3
	電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 2 1