

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2010年3月25日(25.03.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2010/032808 A1

- (51) 国際特許分類:  
*B01D 71/34* (2006.01)    *B01D 69/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/066331
- (22) 国際出願日: 2009年9月18日(18.09.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2008-240733 2008年9月19日(19.09.2008) JP  
特願 2009-085775 2009年3月31日(31.03.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小森 研司 (KOMORI, Kenji) [JP/JP]; 〒5208558 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 Shiga (JP). 石崎 利之 (ISHIZAKI, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒5208558 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 Shiga (JP). 岩井 健太 (IWAI, Kenta) [JP/JP]; 〒5208558 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 Shiga (JP). 付 ▲ しゅん▼瑶 (FU, Xunyao) [CN/JP]; 〒5208558 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 Shiga (JP). 峯岸 進一 (MINEGISHI, Shinichi) [JP/JP]; 〒5208558 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 Shiga (JP). 皆木 尚 (MINAKI, Nao) [JP/JP]; 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

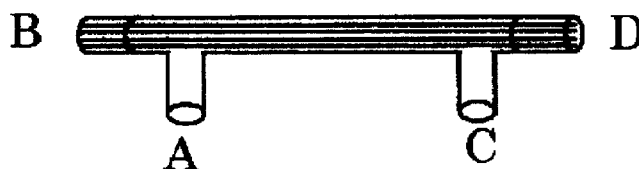
添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: SEPARATION MEMBRANE, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 分離膜およびその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a separation membrane comprising a layer having a separation function, wherein the layer having a separation function comprises a poly(vinylidene fluoride) resin having a melt viscosity of 3300 Pa·s or more and has a three-dimensional network structure. The separation membrane can be used for the treatment of water and has high virus-removal properties, high pure water permeability, high physical durability and high chemical strength.

(57) 要約: 分離機能層を有する分離膜であって、該分離機能層が熔融粘度3300Pa·s以上のポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有し、かつ、該分離機能層が三次元網目状構造を有する分離膜。本発明は、水処理用途にも使用可能である、高いウイルス除去性能、高い純水透過性能、および高い物理的耐久性および高い化学的強度を有する分離膜を提供する。



WO 2010/032808 A1

## 明 細 書

**発明の名称**： 分離膜およびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、水処理分野、医薬品製造分野、食品工業分野、血液浄化用膜分野等に好適な分離膜およびその製造方法に関する。とりわけ、本発明は、液体中のウイルス等の微小物の除去に好適な分離膜およびその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、分離膜は、水処理分野、食品工業分野等様々な方面で利用されている。飲料水製造、浄水処理、排水処理などの水処理分野においては、分離膜が従来の砂ろ過工程または凝集沈殿工程の代替として水中の不純物を除去するために用いられるようになってきている。膜のバイオフィウリング防止の目的で次亜塩素酸ナトリウムなどの殺菌剤を膜モジュール部分に添加したり、酸、アルカリ、塩素、界面活性剤などで膜そのものを洗浄したりするため、浄水処理で用いられる分離膜には高い化学的強度が求められる。さらに、分離膜には、使用中に破断が起こらないように高い物理的強度が要求される。

[0003] このように、分離膜には、優れた純水透過性能と分離性能に加え、高い化学的強度および物理的強度が求められる。そこで、近年では化学的強度と物理的強度を併せ有するポリフッ化ビニリデン系樹脂を用いた分離膜が使用されるようになってきた。

[0004] また、飲料水製造、医薬品製造および食品工業分野では、工程内にウイルス等の病原体が混入すると、製造ラインが汚染されるだけでなく、消費者の集団感染を引き起こす危険があるため、種々の殺菌技術が用いられている。殺菌方法としては、加熱処理や塩素等の化学薬品処理が挙げられるが、熱耐性や薬品耐性を持つウイルスには効果が薄い。そこで、ウイルスを物理的に除去する方法として、分離膜を用いた膜ろ過が注目を集めるようになってき

た。膜ろ過ではウイルスの100%除去が可能である、分離速度が速い、不純物の混合が必要ないなど利点が多い。

[0005] 実際のウイルスの種類としては、最も小さいもので直径20~30nmのパルボウイルスやポリオウイルス等があり、水中病原ウイルスとしては直径25~35nmのノロウイルスや直径70~90nmのアデノウイルス等がある。このようなウイルス群を除去できる分離膜としては、種々のものが開示されている。

[0006] 例えば特許文献1には、医療用途に利用する中空糸膜であって、ポリフッ化ビニリデン樹脂からなり、バブルポイント法で求めた最大孔径が10~100nm、緻密構造層の厚みが膜厚全体の50%以上とすることで高いウイルス除去性能を示す中空糸膜の記載がある。しかし、粗大構造を含む連続した構造の一層から形成され、さらに膜厚が薄いため、中空糸膜1本あたりの物理的強力が低く、水処理用途には適用できない。また、緻密層が厚すぎるため、膜厚が薄いにも関わらず、純水透過性能は低くなっている。

[0007] 特許文献2には、ポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる多孔質膜であって、高分子量のポリフッ化ビニリデン系樹脂を添加することにより、空孔率が55~90%、引張り強度が5MPa以上、破断伸度が5%以上を示す膜について開示されている。しかし、同文献ではウイルス除去性を向上させるための各種パラメータやメカニズムについては記述も示唆もされていない。同文献の実施例で示されている分子量のポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる多孔質膜を用いた場合、十分なウイルス除去性は得られなかった。

[0008] 特許文献3には、補強用繊維を有し、支持層と分離特性を示す緻密層を有するポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる多孔質膜についての記載がある。しかし、同文献においてもウイルス除去性を向上させるための各種パラメータやメカニズムについては記述も示唆もされていない。同文献の実施例で示されているポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる多孔質膜を用いた場合、十分なウイルス除去性は得られなかった。

[0009] 特許文献4には、疎水性高分子と親水性高分子を含み、内表面および外表

面に緻密層を有し、内表面から外表面に向かって当初は空孔率が増大し、少なくともひとつの極大部を通過後、外表面側で空孔率が減少する特徴的な構造を有し、内表面の孔径と排除限界粒子径が特定の関係にある高分子多孔質中空糸膜についての記載がある。しかし、同文献にもウイルス除去性を向上させるための各種パラメータやメカニズムについては記述も示唆もされていない。また、実施例に、具体的にポリフッ化ビニリデン系樹脂を使用したという記載は無かった。

特許文献1：国際公開第03/26779号パンフレット

特許文献2：国際公開第04/81109号パンフレット

特許文献3：特開2002-166141号公報

特許文献4：特開2007-289886号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0010] 従来、ウイルスを含む汚染物質を除去する分離膜は、高い除去性能および高い物理的耐久性を満たすことは可能であるが、それに加えて高い透過性能を満たすことは非常に困難であった。その理由を述べると、まず高い除去性能を得るためには高濃度の樹脂原液から緻密な構造を有する膜を形成する必要がある。高濃度の樹脂原液を用いると物理的強度は向上するが、膜内部の空隙率が低くなるため透過性能が低下してしまう。透過性能を高くするためには、膜の厚みを薄くすることが必要となり、結果的に物理的強度は低下してしまう。分離膜の物理的強度が低いと、ろ過や洗浄などの操作によって分離膜に圧力を加えた際に孔が変形する。孔の変形によって、孔径が拡大すると汚染物質中のウイルスなどの微小成分が漏洩し、逆に孔径が縮小すると透過性能が低下してしまう。また、分離対象溶液中の濁質などによって表面の擦過や破損が起り、ウイルスなどの汚染物質が漏洩するようになる。さらには、膜の厚みを薄くすることにより、本来の目的であるウイルス除去性能を発現しなくなる場合もある。水処理用途に用いる場合は、特に大きな外力が分離膜に付与されるため、特にウイルスなどの微小成分を除去することを

目的とする際には、物理的強度を高めることが必要不可欠である。

- [0011] 本発明では上記のような問題点に鑑み、水処理用途にも使用可能であるような、高いウイルス除去性能、高い純水透過性能、高い物理的強度および高い化学的強度を有する分離膜を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者の発明者らはこのような問題点に対し鋭意検討した結果、従来使用されることのなかった熔融粘度 $3300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上のポリフッ化ビニリデン系樹脂を高濃度で用いて三次元網目状構造を形成させることにより、化学的および物理的強度が従来よりもさらに優れ、かつ薄膜化した際にも高いウイルス除去性能を発現する分離機能層を得ることに成功した。さらに発明者らは、透過性能とウイルス除去性能を高いレベルで両立した分離機能層と、高い物理的強度を担う支持体層との多層構造とすることにより、化学的および物理的強度に優れ、高い純水透過性能と高いウイルス除去性能を両立する分離膜を開発するに至った。
- [0013] すなわち、本発明は、分離機能層を有する分離膜であって、該分離機能層が熔融粘度 $3300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上のポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有し、かつ、該分離機能層が三次元網目状構造を有する分離膜である。
- [0014] また、本発明は、支持体の少なくとも一方の表面に、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有するポリマー溶液を塗布した後、凝固液に浸漬することで、ポリマー溶液を固化させて三次元網目状構造を有する分離機能膜を形成し、分離機能層と支持体層とが積層された多層構造を有する分離膜を製造する方法であって、前記ポリマー溶液が熔融粘度 $3300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上のポリフッ化ビニリデン系樹脂を5重量%以上30重量%以下含有する分離膜の製造方法を含む。
- [0015] また、本発明は、三重管式口金を用いて、外側の管から分離機能層を形成するポリマー溶液を、中間の管から支持体層を形成するポリマー溶液を、および、内側の管から中空部形成液体を同時に吐出して、吐出したポリマー溶液を凝固浴中で固化せしめることで、分離機能層が外層、支持体層が内層に

配置された中空系膜を製造する分離膜の製造方法を含む。

### 発明の効果

- [0016] 本発明によれば、化学的および物理的強度に優れ、高い純水透過性能と高いウイルス除去性能を両立するポリフッ化ビニリデン系樹脂製分離膜およびその製造方法が提供される。

### 図面の簡単な説明

- [0017] [図1]実施例で用いたろ過抵抗上昇度の評価モジュールの概略構成図である。

### 発明を実施するための形態

- [0018] 以下、本発明の具体的な実施形態について述べる。

本発明の分離膜は、分離機能層を有する分離膜であって、該分離機能層が溶融粘度 $3300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上のポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有し、かつ、該分離機能層が三次元網目状構造を有するものである。

- [0019] ポリフッ化ビニリデン系樹脂とは、フッ化ビニリデンホモポリマーおよび/またはフッ化ビニリデン共重合体を含有する樹脂を意味し、複数のフッ化ビニリデン系樹脂を含有しても構わない。フッ化ビニリデン共重合体とは、フッ化ビニリデンのモノマー単位を含有する共重合体であり、典型的にはフッ化ビニリデンモノマーとそれ以外のフッ素系モノマーとの共重合体である。かかる共重合体としては、例えば、フッ化ビニル、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレンおよび三フッ化塩化エチレンから選ばれた1種類以上とフッ化ビニリデンとの共重合体が挙げられる。また、本発明の効果を損なわない程度に、前記フッ素系モノマー以外の例えばエチレンなどのモノマーが共重合されていても良い。これらのなかでも、化学的強度および物理的強度の高さから、フッ化ビニリデンホモポリマーからなる樹脂を用いることが好ましい。

- [0020] 前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、溶融粘度が $3300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であることが必要である。溶融粘度の高いポリフッ化ビニリデン系樹脂は、溶融粘度の低いものと比べて化学的および物理的強度に優れるものの、成形性が悪い、構造の制御が困難である等の問題があった。さらに溶融粘度の低い

ポリフッ化ビニリデン系樹脂を用いた場合でも、分離膜に使用され得る他の樹脂と比較して十分な強度を有しているため、溶融粘度の高いポリフッ化ビニリデン系樹脂は分離膜素材としては採用されていなかった。本発明においては、溶融粘度が $3300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であるポリフッ化ビニリデン系樹脂を用いることで、得られる分離機能層の物理的強度が向上するだけでなく、ウイルス除去性能を発現する緻密な網目構造を形成させ、かつ、分離特性を低下させるマクロポイドの発生を抑制できるため、本発明の効果が得られるものと考えられる。本発明に用いられるポリフッ化ビニリデン系樹脂は超高分子量タイプであるため、重量平均分子量は通常のクロマトグラフィーでの分析の限界を超えるため直接算出することはできないが、上述の溶融粘度や、特定の溶媒に展開した溶液の粘度から、およそその重量平均分子量を概算することができる。フッ化ビニリデンホモポリマーの場合、溶融粘度 $3300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ に相当する重量平均分子量は、約80万である。本発明に用いられる溶融粘度 $3300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上のフッ化ビニリデンホモポリマーとしては、例えばアルケマ社製のKynar（登録商標）HSV900（乳化重合品）などが挙げられる。ここで、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の溶融粘度は、ASTM D3835/230°Cにおいて剪断速度 $100\text{ 秒}^{-1}$ の条件下で測定することができる。

[0021] ポリフッ化ビニリデン系樹脂の溶融粘度を $3300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上にするためには、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重合度を上げたり、側鎖を導入したりすることなどによって分子量を増加させる方法が簡便で好ましい。なかでも重合度を上げて分子量を増加させる方法が、化学的強度および物理的強度の高さからより好ましい。また、異なる溶融粘度からなる2種以上のポリフッ化ビニリデン系樹脂を混合し、混合物の溶融粘度を $3300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上としても良い。

[0022] ポリフッ化ビニリデン系樹脂の溶融粘度は $3800\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であることがより好ましく、 $4400\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であることがさらに好ましい。溶融粘度 $3800\text{ Pa}\cdot\text{s}$ に相当する重量平均分子量は約88万、溶融粘度4

400 Pa・sに相当する重量平均分子量は約100万である。ここで、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の熔融粘度の上限については特に制限はないが、7000 Pa・sを超える、あるいは重量平均分子量が160万を超えると、分離膜の透水性が低下する懸念があるため、好ましくない。

[0023] また、分離機能層に、ポリフッ化ビニリデン系樹脂に加えて、親水性ポリマーをさらに含有することにより、分離膜の純水透過性能および耐汚れ性が向上するので、より好ましい。ここで親水性ポリマーとは、水と親和性の高いポリマーのことであり、水に溶解するか、または、水に対する接触角がポリフッ化ビニリデン系樹脂よりも小さいポリマーを指す。親水性ポリマーとしては、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル樹脂、セルロースエステル系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリスルホンなどが好ましい例として挙げられる。またエチレン、プロピレン、フッ化ビニリデンなどのオレフィン系モノマーと親水基を共重合した親水化ポリオレフィン系樹脂も親水性ポリマーとして使用することができる。これらの中でもとりわけ、ポリビニルピロリドン系樹脂、アクリル樹脂およびセルロースエステル系樹脂から選ばれる少なくとも1種以上を含有させることが耐汚れ性の向上の点で好ましい。

[0024] ポリビニルピロリドン系樹脂とは、ビニルピロリドン単独重合体および／またはビニルピロリドンと他の重合可能なビニル系モノマーとの共重合体を示す。ポリビニルピロリドン系樹脂の分子量は特に限られないが、膜の透水性や分離性および成形性などの観点から重量平均分子量は1万以上、500万以下が好ましい。重量平均分子量が1万未満の場合はポリビニルピロリドン系樹脂が製膜段階で開孔剤として膜から流出しやすくなり、膜の耐ファウリング性が低下する。重量平均分子量が500万を超える場合はポリマー溶液の粘度が高すぎるので、成形性が低下し欠点ができやすくなる。

[0025] ポリビニルピロリドン系樹脂はポリフッ化ビニリデン系樹脂との相溶性が悪いため、作製した膜を水中で使用する間にポリビニルピロリドン系樹脂が



膜外へ溶出し、低ファウリング性を維持できない可能性があることが知られている。しかし、本発明においては、分離機能膜に溶融粘度  $3300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上の高分子量のポリフッ化ビニリデン系樹脂を使用することにより、ポリビニルピロリドン系樹脂の溶出を抑制することができる。

[0026] アクリル系樹脂としては、不飽和カルボン酸と、それらのエステルまたはアミドなどのモノマーから合成されるものであれば特に限定されないが、アクリル酸エステルの重合体やメタクリル酸エステルの重合体、およびそれらの共重合体が特に好ましく用いられる。

[0027] アクリル酸エステルの重合体としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*s*o*-ブチルアクリレート、*t*er*t*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリシジルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートなどのアクリル酸エステルモノマーの単独重合体、これらのモノマーの共重合体、および、これらのモノマーと他の共重合可能なビニルモノマーとの共重合体が例示される。

[0028] メタクリル酸エステルの重合体としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*s*o*-ブチルメタクリレート、*t*er*t*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなどメタクリル酸エステルモノマーの単独重合体、これらの共重合体、さらには他の共重合可能なビニルモノマーとの共重合体が例示される。

[0029] また、本発明に用いられるアクリル系樹脂の分子量は、機械的強度や化学的強度の観点から重量平均分子量が好ましくは10万以上500万以下、より好ましくは30万以上400万以下である。重量平均分子量が10万未満の場合は機械的強度が低く、重量平均分子量が500万を超える場合は成形性が低下し欠点ができやすくなる。

[0030] また、ポリビニルピロリドン系樹脂とアクリル系樹脂を併用することも好

ましい。例えばポリメタクリル酸エステルやポリアクリル酸エステルなどのアクリル系樹脂は、親水性で、ポリフッ化ビニリデン系樹脂に対し分子レベルで相溶することがわかっている。また、アクリル系樹脂は、ポリビニルピロリドン系樹脂に対しても親和性があることが知られている。このことから、アクリル系樹脂が相溶化剤として働き、ポリビニルピロリドン系樹脂をポリフッ化ビニリデン系樹脂製の膜中で相溶しやすくし、膜を水中で使用する時にポリビニルピロリドン系樹脂が膜外へさらに溶出しにくくなるため、耐汚れ性を維持できると考えられる。

[0031] セルロースエステル系樹脂としては、主鎖および／または側鎖に分子ユニットとしてセルロースエステルを有するものであれば特に限定されず、これら以外の分子ユニットが存在しても良い。セルロースエステル以外の分子ユニットとしては、例えば、エチレン、プロピレンなどのアルケン、アセチレンなどのアルキン、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、メチルメタクリレート、メチルアクリレートなどが挙げられる。特に、エチレン、メチルメタクリレート、メチルアクリレートは安価に入手可能であり、主鎖および／または側鎖に導入しやすいため好ましく用いられる。導入方法としては、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などの公知の重合技術を用いることができる。実質的にセルロースエステルのみを分子ユニットとするホモポリマーは、安価に入手することができ、取り扱いが容易なため好ましく用いられる。このようなホモポリマーとしては、セルロールアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートなどが挙げられる。

[0032] セルロースエステル系樹脂は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂とともに分離機能層を形成するために用いるので、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と適当な条件で混和することが好ましい。さらには、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の良溶媒に、セルロースエステル系樹脂とポリフッ化ビニリデン系樹脂が混和溶解する場合には、取り扱いが容易になるので特に好ましい。

[0033] セルロースエステル系樹脂のエステルの一部を加水分解すると、エステル

よりも親水性が高い水酸基が生成する。水酸基の割合が大きくなると、疎水性であるポリフッ化ビニリデン系樹脂との混和性は低下するが、得られる分離膜の親水性が増大し、透水性能や耐汚れ性は向上する。従って、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と混和する範囲で、エステルを加水分解する手法は、膜性能向上の観点から好ましく採用できる。

[0034] 分離機能層に親水性ポリマーを含有させる場合、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と親水性ポリマーとの重量比率は、60/40~99/1が好ましく、より好ましくは70/30~95/5、さらに好ましくは80/20~90/10である。ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量比が60重量%未満の場合、本発明の特長である高いウイルス除去性能と高い物理的耐久性を発現できない。親水性ポリマーの重量比が1重量%未満の場合、耐汚れ性の向上が小さい。

[0035] 分離機能層が有する三次元網目状構造とは、固形分が三次元的に網目状に広がっている構造のことをいう。

[0036] 分離機能層は、厚み方向に厚さ0.2 $\mu$ mの薄層ごとに分割した場合に、最大孔径0.03 $\mu$ m以上0.6 $\mu$ m以下の薄層の数が50以上400以下であり、かつ、最大孔径が0.03 $\mu$ m未満の薄層の数が2以下であることが好ましい。最大孔径0.03 $\mu$ m以上0.6 $\mu$ m以下の薄層の数が50未満ではウイルス除去性能が低くなる。最大孔径が0.03 $\mu$ m以上0.6 $\mu$ m以下の薄層の数が400を超えると、純水透過性能が低くなる。また、最大孔径が0.03 $\mu$ m未満の薄層が3以上存在した場合、純水透過性能が低下し、最大孔径が0.6 $\mu$ mを超える薄層を400程度有しても十分なウイルス除去性能を得ることが困難となる。

[0037] ここで厚さ0.2 $\mu$ mの薄層の最大孔径は次のようにして測定することができる。走査型電子顕微鏡等を用いて、分離機能層の断面を外表面から内表面まで連続的に、構造が明瞭に確認できる倍率、好ましくは6万倍以上の倍率で撮影する。分離機能層の外表面を起点とし、内表面までを分離機能層の厚み方向に厚さ0.2 $\mu$ mの薄層ごとに分け、各層にある孔の最大孔径を測

定する。孔は固形部で囲まれた領域を指し、孔の最大孔径とは、層内にある孔のなかで、短径が最大の孔の短径を表す。孔の長径は孔と固形分の境界線上のもっとも離れた2点間の長さとする。孔の短径は、孔の長径の線分の垂直二等分線が孔と交わる2点間の長さとする。また複数の層をまたいで孔が存在する場合は、すべての層がその孔を有していることとする。

[0038] 本発明の分離機能層は、もっとも小さいウイルスに対して非常に高い除去性能を有する。もっとも小さいウイルスの大きさは約 $0.02\mu\text{m}$ であり、分離機能層が、最大孔径が $0.03\mu\text{m}$ 以上 $0.6\mu\text{m}$ 以下である厚さ $0.2\mu\text{m}$ の薄層を50以上400以下有するという事は、もっとも小さいウイルスよりも少し大きい孔径を含む層がある程度以上の厚みをもって存在することになる。

[0039] 最大孔径が $0.03\mu\text{m}$ 以上 $0.6\mu\text{m}$ 以下である厚さ $0.2\mu\text{m}$ の各薄層のウイルス除去性能は高くないが、そのような薄層が幾層か存在することで、多段的なる過機構により除去性能を高める、いわゆるデプスろ過を利用している。厚みが $0.6\mu\text{m}$ 程度の、ウイルスよりも大きな孔を含まない膜厚の薄い緻密層（多くは膜表面に存在）によりウイルスを除去する、いわゆる表面ろ過と比べると、デプスろ過は、分離機能層全体でウイルス除去性能を発現しているため、ピンホールや亀裂などの欠陥が生じた場合でも、ウイルス除去性能の維持が可能である。さらには、緻密層を有さないため、高い純水透過性能を発現させることができる。なぜなら、純水透過性能は孔径の4乗に比例し（ポワズイユの法則）、層の厚みの1乗に反比例するからである。すなわち孔を小さくするよりも、層を厚くする方が、純水透過性能の低下が小さくなる。

[0040] このことから、ウイルス除去性能と純水透過性能を考慮した、より効果の高い膜形態としては、厚み方向に厚さ $0.2\mu\text{m}$ の薄層ごとに分割した場合に、最大孔径 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $0.6\mu\text{m}$ 以下の薄層の数が50以上400以下、かつ最大孔径 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 未満の薄層の数が100以下、かつ最大孔径 $0.03\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 未満の薄層の数が30以下であり

、かつ最大孔径 $0.03\mu\text{m}$ 未満の薄層の数が2以下である。純水透過性能を低下させないために、最大孔径が $0.03\mu\text{m}$ 未満の薄層の数が1以下であることがより好ましく、0以下であることが最も好ましい。このように除去性能と純水透過性能を最大限高くするために、最大孔径と厚さの関係を適切に制御したデプスろ過の構造を有することが、本発明の効果を高めるために有効である。

[0041] 分離機能層の三次元網目状構造は、平均孔径 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下の三次元網目状構造であることが好ましい。この場合、より好ましくウイルスなどの除去を行えることから、本発明に係る分離機能層においては、ウイルスより小さい孔径でろ過を行うシービング（篩い分け）ろ過よりも、小さい粒子やウイルスを細孔内で捕捉する、いわゆるデプスろ過が支配的に起こると考えられる。分離機能層の三次元網目状構造の平均孔径は、より好ましくは $0.03\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、 $0.2\mu\text{m}$ 以下である。平均孔径が $0.01\mu\text{m}$ 未満であると膜透過性が低下しやすくなる傾向があり、逆に $1\mu\text{m}$ を超えるとウイルスの阻止率が低下してしまう懸念がある。ここで、分離機能層中の三次元網目状構造の平均孔径は、走査型電子顕微鏡を用いて、分離膜の断面20箇所を6,000倍あるいは10,000倍で画像写真撮影し、それぞれの写真の外表層から $2\mu\text{m}$ の深さで任意に選んだ20箇所の孔の長径と短径を測定した結果を数平均して求めることができる。

[0042] また、本発明の分離機能層最表面の平均孔径は $1\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以下である。最表面の平均孔径が $1\mu\text{m}$ を超えると水中の汚れ成分が膜の細孔に入り込み、膜汚れが発生し易くなる。ここで、分離機能層最表面の平均孔径は、走査型電子顕微鏡を用いて、複合膜の表面20箇所を30,000倍あるいは60,000倍で画像写真撮影し、それぞれの写真の任意に選んだ20箇所の孔の長径と短径を測定した結果を数平均して求めることができる。

[0043] 本発明の分離機能層の三次元網目状構造は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂

と良溶媒からなる溶液を非溶媒浴中で凝固せしめる、いわゆる非溶媒誘起相分離法によって得られる。一般的にポリフッ化ビニリデン系樹脂は凝集性が強いために、マクロポイドを有する構造しか得られない。ここで、マクロポイドとは三次元網目状構造の通常の孔の数十倍以上の空隙を有する孔のことである。マクロポイドは、ろ過流体に対してほとんど抵抗を示さないため、純水透過性能の向上が期待できるが、空隙であるため分離機能を有さず、欠点やピンホール等によりウイルスの裏抜けを引き起こす。具体的には、マクロポイドとは、分離機能層の膜内に存在し、 $5\ \mu\text{m}$ 以上、多くは $5\sim 200\ \mu\text{m}$ 、の大きさを有し、球形、紡錘形または円筒形の形状を有する空隙の総称である。

[0044] 分離機能層の物理的強度やウイルス除去の信頼性を考慮すると、実質的に $5\ \mu\text{m}$ 以上のマクロポイドは形成されないことが好ましい。実質的に $5\ \mu\text{m}$ 以上のマクロポイドとは、分離機能層の断面を、走査型電子顕微鏡を用いて3000倍で写真撮影した際に、長径が $5\ \mu\text{m}$ 以上となる孔のことである。長径を判断することが困難な場合、画像処理装置等によって、孔が有する面積と等しい面積を有する円（等価円）を求め、等価円直径を孔の長径とする方法により求められる。実質的に $5\ \mu\text{m}$ 以上のマクロポイドを有さないことの確認は、少なくとも異なる30箇所における断面写真を観察して、実質的に $5\ \mu\text{m}$ 以上のマクロポイドが全く確認できなかった場合に、実質的に $5\ \mu\text{m}$ 以上のマクロポイドを含有しないこととする。また、分離機能層は $5\ \mu\text{m}$ 未満のマクロポイドを有していても良いが、ウイルス除去性の観点からその数は少ないほど良く、全くないことが最良である。

[0045] マクロポイドの形成を抑制するためには、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の凝集を抑制する必要がある、従来から検討が行われてきている。例えば、非溶媒の侵入速度を低下させるために、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の良溶媒を凝固浴に添加して凝固浴中の非溶媒濃度を下げる方法がある。この方法は濃度管理が容易であり、さらに分離機能層に厚い緻密層を形成させないため、本発明において特に好ましく採用できる。

[0046] 非溶媒誘起相分離法では、ポリマー溶液への非溶媒の侵入により、ポリマー溶液の組成が経時的に変化するだけでなく、変化が急速なため追跡が困難であり、相分離のメカニズムを解析することは現在も学術的関心を集めている。特に、樹脂、良溶媒および非溶媒の3成分に加えて第4成分以降を添加した場合、統計的な解析はほとんど不可能と言われている。さらに、非溶媒誘起相分離では、組成以外にも、ポリマー溶液の温度および粘度、凝固浴の組成および温度、凝固時間などの多数の因子が影響を及ぼし、ポリマー溶液の組成によって相分離に影響を及ぼす因子の寄与率もそれぞれ異なる。発明者らは、種々の因子についてマクロポイド形成に影響を及ぼすか否かを検討した結果、ポリフッ化ビニリデン系ポリマー溶液の相分離ではポリマー溶液の粘度がマクロポイド形成に大きく影響を及ぼすことを見出した。すなわち、ポリフッ化ビニリデン系樹脂溶液を高粘度にすると、マクロポイドが消失する傾向にあった。この現象の詳細を明らかにすることは困難であるが、ポリマー溶液の高粘度化により非溶媒の侵入速度低下と、樹脂の凝集速度低下を導き、極微小部分で相分離が発生したためであると考えられる。

[0047] このようなウイルス除去性を発現し、かつ、マクロポイドの形成を抑制した三次元網目状構造を形成するための、ポリフッ化ビニリデン樹脂溶液の50°Cにおける溶液粘度は、1 Pa・s以上100 Pa・s以下が好ましい。ここで、50°Cにおける溶融粘度はB型粘度計などの粘度測定装置によって測定できる。溶液粘度が1 Pa・s未満では非溶媒の侵入速度低下と、凝集速度低下の効果が不十分となりマクロポイドが発生してしまう。また、溶液粘度が100 Pa・sを超えると均質な溶液が得られず、三次元網目状構造に欠陥が発生するおそれがある。

[0048] このような溶液粘度を有するポリフッ化ビニリデン樹脂溶液は、溶融粘度3300 Pa・s以上のポリフッ化ビニリデン系樹脂の濃度を5重量%以上30重量%以下、好ましくは8重量%以上25重量%以下の範囲になるように調製することが好ましく採用される。とりわけ、高度なウイルス除去性能を発現するためには、ポリマー溶液における溶融粘度3300 Pa・s以上

のポリフッ化ビニリデン系樹脂の濃度を9重量%以上となるように調整することが好ましい。なお、ポリマー溶液に溶融粘度3300 Pa・s以上のポリフッ化ビニリデン系樹脂以外の樹脂を含む場合は、それらの樹脂の濃度の和が上記の範囲にあることが好ましい。

[0049] 分離機能層を形成するポリフッ化ビニリデン系樹脂溶液に用いられる良溶媒は、分離機能層を構成するポリフッ化ビニリデン系樹脂および必要に応じてそれ以外の樹脂を溶解し、非溶媒有機相分離法により三次元網目状構造を形成できるものであればとくに制限されないが、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、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、リン酸トリメチル等溶媒およびそれらの混合溶媒が好ましい例として挙げられる。なかでもジメチルスルホキシドが、高粘度のポリフッ化ビニリデン系樹脂溶液を得やすいため好ましく用いられる。

[0050] また、非溶媒誘起相分離を発現する非溶媒としては、水、ヘキサン、ペンタン、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、四塩化炭素、*o*-ジクロロベンゼン、トリクロロエチレン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、低分子量のポリエチレングリコール等の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪族多価アルコール、芳香族多価アルコール、塩素化炭化水素およびそれらの混合溶媒が挙げられる。また、非溶媒誘起相分離の速度低下を目的として、非溶媒に5~90重量%、より好ましくは10~80重量%、さらに好ましくは20~70重量%の良溶媒を添加することが好ましい。

[0051] 本発明の分離膜は、分離機能層単独からなる単層膜であっても良いが、分離膜全体の透過性能を維持しつつ、物理的強度を高くするために、分離機能層と支持体層が積層された多層構造を有することがより好ましい。支持体層の材料としては、上記目的を達成するものであれば、特に限定するものではないが、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリアクリロ



ニトリル系樹脂、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、親水化ポリエチレンなどの親水化ポリオレフィン系樹脂、セルロースエステル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂などが好ましく用いられ、これらの樹脂の共重合体や一部に置換基を導入したものであっても良い。またこれらの樹脂に繊維状物質などを補強剤として含有させても良い。支持体層の材料としては、物理的強度とともに高い化学的耐久性を必要とするため、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を用いることがより好ましい。

[0052] また支持体層の構造としては、物理的強度と透水性の観点から、球状構造からなることがより好ましい。球状構造とは、多数の球状（略球状の場合を含む）の固形分が、互いにその一部を共有することで連結している構造のことをいう。ここで、球状の固形分とは真円率（長径／短径）が2以下である固形分とする。また、球状の固形分以外に、真円率（長径／短径）が2を超える、柱状の固形分を含むことは、物理的強度がさらに高くなるため好ましい。三次元網目状構造は筋状の固形分が三次元的に均一に連結した構造をしており、球状の固形分が不均一に互いにその一部を共有することで強固に連結した球状構造に比べて、孔径が小さくなる。そのため、同じ強伸度性能でも純水透過性能が低くなると考えられる。

[0053] また、支持体層に用いられるポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量は、要求される分離膜の強度と透水性能によって適宜選択すれば良いが、重量平均分子量が大きくなると透水性能が低下し、重量平均分子量が小さくなると強度が低下する。このため、重量平均分子量は5万以上160万以下が好ましい。高分子分離膜が薬液洗浄に晒される水処理用途の場合、重量平均分子量は10万以上70万以下がより好ましく、15万以上60万以下がさらに好ましい。

[0054] 球状構造からなる支持体層において、支持体層が十分な物理的強度を有するために、球状の固形分の平均直径が0.1  $\mu\text{m}$ 以上5  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。各球状の固形分の直径は、長径と短径の平均値とする。球状の

固形分の平均直径が $0.1\ \mu\text{m}$ 未満の場合、固形分の中に形成される空隙が小さくなり、透過性能が低くなる。球状の固形分の平均直径が、 $5\ \mu\text{m}$ を超えると、固形分のつながりが少なくなり、物理的強度が低くなる。ここで、球状構造の平均直径は、分離膜外表面から内表面方向への断面の球状構造の層を、走査型電子顕微鏡を用いて3000倍で任意の20箇所の写真を撮影し、10個以上、好ましくは20個以上の任意の球状の固形分の直径を測定し、数平均して求めることができる。画像処理装置等を用いて断面写真から等価円直径を求め、球状構造の平均直径とすることも好ましく採用できる。

[0055] また、支持体層は、純水透過性能と物理的強度を高いレベルで両立させるために、均質な構造であることが好ましい。緻密な層を有したり、傾斜的に構造が変化していたりすると、純水透過性能と物理的強度の両立が困難になる。

[0056] 分離機能層と支持体層は各層の性能を高いレベルでバランスさせるため、積層された構造であることが好ましい。一般に層を多段に重ねると、各層の界面では層同士が互いに入り込むために緻密になり、透過性能が低下する。層が互いに入り込まない場合は、透過性能は低下しないが、接着強度が低下する。従って積層数は少ない方が好ましく、分離機能層1層と支持体層1層の合計2層からなることが好ましい。どちらが外層あるいは内層であってもよいが、分離機能層が分離機能を担い、支持体層が物理的強度を担うため、分離機能層が分離対象側に配置されることが好ましい。

[0057] 本発明の分離膜は、 $50\ \text{kPa}$ 、 $25^\circ\text{C}$ における純水透過性能が $0.05\ \text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 以上 $10\ \text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 以下、破断強度が $6\ \text{MPa}$ 以上、膜厚が $125\ \mu\text{m}$ 以上 $600\ \mu\text{m}$ 以下、かつ、 $\text{ms}-2$ ファージに対する除去率が $410\ \text{g}$ 以上であることが好ましい。純水透過性能は、より好ましくは $0.15\ \text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 以上 $7\ \text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 以下である。破断強度は、より好ましくは $8\ \text{MPa}$ 以上、さらに好ましくは $10\ \text{MPa}$ 以上である。膜厚は、より好ましくは $175\ \mu\text{m}$ 以上 $400\ \mu\text{m}$ 以下である。以上の条件を満たすことで、水処理分野、医薬品製造分野、食品工業分野、血液浄化用膜

分野等の用途に十分な強度および透水性能を有し、さらにウイルス除去が可能な分離膜を得ることができる。

- [0058] 純水透過性能は25°Cにおいて、50kPaの圧力下にて、純水を用いて測定される単位膜面積および単位時間あたりの透過水量である。破断強度は、分離膜の破断までに要する最大点荷重を分離膜の断面積で除した値であり、引っ張り試験機などを用いて測定することができる。膜厚は、分離膜の断面を実体顕微鏡とデジタル測長器を組み合わせたものや、電子顕微鏡などで測定することができる。
- [0059] ms-2ファージに対する除去率は、大きさが約25nmのバクテリオファージMS-2 (Bacteriophage MS-2 ATCC 15597-B1) を約 $1.0 \times 10^7$  PFU/mlの濃度で含有する滅菌蒸留水の水溶液を分離膜でろ過し、Overlay agar assay、Standard Method 9211-D (APHA、1998、Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th ed.) の方法に基づいて、希釈したろ液1mlを検定用シャーレに接種し、プラックを計数することによってバクテリオファージMS-2の濃度を求める。除去性能は対数で表され、例えば $2 \log$ とは $2 \log_{10}$ のことであり、残存濃度が100分の1であることを意味する。
- [0060] 本発明の分離膜は、中空糸膜および平膜のいずれの形態でも好ましく用いることができるが、中空糸膜は効率良くモジュールに充填することが可能であり、単位体積当たりの有効膜面積を増大させることができるため好ましく用いられる。
- [0061] 本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂製分離膜の製造方法は、上述した所望の特徴を満たすポリフッ化ビニリデン系分離膜が得られれば特に制限されないが、例えば以下のようにして製造することができる。
- [0062] 分離機能層単独からなる単層分離膜の場合、固形分として熔融粘度3300 Pa·s以上のポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有するポリマー溶液をT

ダイ、二重管式口金などで、シート状あるいは中空糸状に賦形して、凝固液に接触させることで、三次元網目状構造を有する分離機能層を形成することにより製造することができる。

[0063] また、分離機能層と支持体層から構成される多層構造分離膜は、種々の方法で製造することができる。例として、球状構造からなる支持体の上に、分離機能層を積層する方法について説明する。

[0064] まず球状構造からなる支持体を製造する。支持体の例として、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を使用した中空糸膜の製造方法について述べる。球状構造からなる支持体は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂溶液を冷却により相分離させる熱誘起相分離法により製造される。ポリフッ化ビニリデン系樹脂溶液を中空糸膜紡糸用の二重管式口金の外側の管から吐出し、中空部形成液体を二重管式口金の内側の管から吐出しながら冷却浴中で冷却固化する。

[0065] 上記ポリフッ化ビニリデン系樹脂溶液は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を20重量%以上60重量%以下の比較的高濃度で、該樹脂の貧溶媒もしくは良溶媒に結晶化温度以上の温度で溶解する。樹脂濃度は高くなれば高い強伸度特性を有する支持体が得られるが、高すぎると製造した分離膜の空孔率が小さくなり、透過性能が低下する。また支持体を中空糸状に成形する場合は、調整したポリマー溶液の粘度が適正範囲にある必要がある。従って樹脂濃度は30重量%以上50重量%以下の範囲とすることがより好ましい。

[0066] 冷却浴としては、温度が0℃以上30℃以下で、濃度が50重量%以上95重量%以下の貧溶媒あるいは良溶媒と、濃度が5重量%以上50重量%以下の非溶媒からなる混合液体が好ましい。さらに貧溶媒としてはポリマー溶液と同じ貧溶媒を用いることが、冷却浴組成を維持しやすいことから好ましく採用される。ただし高濃度の良溶媒を用いるときは温度を十分に低くしないと凝固しなかったり、凝固が遅く中空糸膜表面が平滑にならなかったりする場合がある。また、前記の濃度範囲を外れない限りにおいて、貧溶媒と良溶媒を混合しても良い。ただし、高濃度の非溶媒を用いると中空糸膜の外表面に緻密層が形成され、純水透過性能が著しく低下する場合がある。

- [0067] また、中空部形成液体としては、冷却浴同様、濃度が50重量%以上95重量%以下の貧溶媒あるいは良溶媒と、濃度が5重量%以上50重量%以下の非溶媒からなる混合液体が好ましい。さらに貧溶媒としてはポリマー溶液と同じ貧溶媒を用いることが好ましく採用される。
- [0068] ここで貧溶媒とは、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を60℃未満の低温では5重量%以上溶解させることができないが、60℃以上かつポリフッ化ビニリデン系樹脂の融点以下（例えばポリフッ化ビニリデン系樹脂がフッ化ビニリデンホモポリマーである場合は178℃程度）の高温領域で5重量%以上溶解させることができる溶媒のことである。貧溶媒に対し60℃未満の低温でもポリフッ化ビニリデン系樹脂を5重量%以上溶解させることが可能な溶媒を良溶媒、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の融点または溶媒の沸点まで、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を溶解も膨潤もさせない溶媒を非溶媒と定義する。
- [0069] ここでポリフッ化ビニリデン系樹脂の貧溶媒としてはシクロヘキサノン、イソホロン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、メチルイソアミルケトン、プロピレンカーボネート等の中鎖長のアルキルケトン、脂肪酸エステル、およびアルキルカーボネート等およびその混合溶媒が挙げられる。
- [0070] また良溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-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、リン酸トリメチル等の低級アルキルケトン、エステル、アミド等およびそれらの混合溶媒が挙げられる。
- [0071] さらに非溶媒としては、水、ヘキサン、ペンタン、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、四塩化炭素、*o*-ジクロルベンゼン、トリクロルエチレン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、低分子量のポリエチレングリコール等の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪族多価アルコール、芳香族多価アルコール、塩素化

炭化水素、またはその他の塩素化有機液体およびその混合溶媒などが挙げられる

熱誘起相分離法においては、主に2種類の相分離機構がある。一つは高温時に均一に溶解したポリマー溶液が、降温時に溶液の溶解能力低下が原因でポリマー濃厚相と希薄相に分離し、その後構造が結晶化により固定される液-液相分離法である。もう一つは、高温時に均一に溶解したポリマー溶液が、降温時にポリマーの結晶化が起こり、ポリマー固体相と溶媒相に相分離する固-液相分離法である。前者の方法では主に三次元網目状構造が、後者の方法では主に球状組織で構成された球状構造が形成される。球状構造からなる支持体を製造する場合は、後者の相分離機構が利用される。そのためには、固-液相分離が誘起されるポリマー溶液の溶媒、樹脂濃度および温度、冷却浴の組成および温度の組み合わせが重要である。

[0072] 以上の製造工程に加えて、空隙を拡大し透過性能を向上させることおよび破断強度を強化するために、中空糸膜の延伸を行うことも有用であり好ましい。延伸は、通常のテンター法、ロール法、圧延法など、もしくはこれらの組み合わせによって行う。延伸時の温度範囲は好ましくは50℃以上140℃以下、より好ましくは55℃以上120℃以下、さらに好ましくは60℃以上100℃以下である。延伸倍率は好ましくは1.1倍以上4倍以下、より好ましくは1.1倍以上2倍以下である。50℃未満の低温雰囲気中で延伸した場合、安定して均質に延伸することが困難である。140℃を超える温度で延伸した場合、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の融点に近くなるため、構造組織が融解し、空隙が拡大せず透水性は向上しない。また、延伸は液体中で行う方が、温度制御が容易であり好ましいが、スチームなどの気体中で行っても構わない。ここで液体としては水が簡便で好ましいが、90℃程度以上で延伸する場合には、低分子量のポリエチレングリコールなどを用いることも好ましく採用できる。一方、このような延伸を行わない場合は、延伸を行う場合と比べて、透過性能および破断強度は低下するが、破断伸度および除去性能は向上する。したがって、延伸工程の有無および延伸工程の延伸倍

率は分離膜の用途に応じて適宜設定することができる。

[0073] このようにして形成された球状構造からなる中空糸膜の上に、三次元網目状構造の分離機能層を形成する。その方法は特に限定されないが、ポリフッ化ビニリデン系樹脂とその良溶媒からなるポリマー溶液を球状構造からなる中空糸膜の表面に塗布した後、主にポリフッ化ビニリデン系樹脂の非溶媒からなる凝固浴中で凝固せしめることで、分離機能層を被覆する方法が好ましい。ポリフッ化ビニリデン系樹脂溶液を塗布する方法としては、特に限定されないが、中空糸膜を該ポリマー溶液中に浸漬したり、該ポリマー溶液を中空糸膜にスプレーコーティングしたりする方法が好ましく用いられる。さらに、中空糸膜に塗布される量を制御する方法としては、該ポリマー溶液の塗布量を制御する以外に、該ポリマー溶液を塗布した後にノズル内を通過させることによりポリマー溶液の一部を掻き取ったり、ポリマー溶液の一部をエアナイフにより吹き飛ばしたりする方法も好ましく用いられる。前記凝固浴は主にポリフッ化ビニリデンの系樹脂の非溶媒からなり、0%以上30%以下の範囲で前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂の良溶媒または貧溶媒を含んでもよい。また該凝固浴の温度は好ましくは0℃以上70℃以下、より好ましくは5℃以上50℃以下である。

[0074] 本発明に係る分離膜の別の製造方法として、分離機能層を形成するポリマー溶液と支持体層を形成するポリマー溶液を三重管式口金から同時に吐出して固化せしめる方法も好ましく採用される。すなわち、分離機能層が中空糸膜の外層、支持体層が内層に配置される複合中空糸膜を製造する場合、分離機能層を形成するポリマー溶液を外側の管から、支持体層を形成するポリマー溶液を中間の管から、中空部形成液体を内側の管から同時に吐出し、凝固浴中で固化せしめることにより、目的の複合中空糸膜を得ることができる。

[0075] 本発明の効果を最大限発現させるためには、分離機能層と支持体層のそれぞれの厚みも重要である。分離機能層は、は2μm以上200μm以下が好ましく、より好ましくは10μm以上200μm以下、より好ましくは15μm以上150μm以下、より好ましくは20μm以上150μm以下、さ

らに好ましくは $25\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下である。分離機能層を $2\mu\text{m}$ 未満の厚さで形成しようとするとう陥が生じやすく、除去性能が低下してしまう。また、該層の厚さが $200\mu\text{m}$ を超えると、支持体層によって分離機能層に耐圧性を付与している効果が低くなり、分離機能層が変形する。分離機能層の孔径が拡大すると除去性能が低下し、逆に孔径が縮小すると純水透過性能が低下してしまう。

[0076] 支持体層の厚さは $110\mu\text{m}$ 以上 $400\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $150\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下である。支持体層の厚さが $110\mu\text{m}$ 未満では物理的強度が低く、 $400\mu\text{m}$ を超えると純水透過性能が低下する。

[0077] ここで、分離機能層と支持体層のそれぞれの厚みは、分離膜全体の外表面から内表面方向への断面を走査型電子顕微鏡を用いて $300\sim 1000$ 倍で撮影し、任意の $20$ 箇所の分離機能層の厚みおよび支持体層の厚みを測定し、それぞれ数平均して求めることができる。

## 実施例

[0078] 以下に具体的実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。ここで、本発明に関連する分離膜のパラメータは以下の方法で測定した。

[0079] (1) 溶融粘度

溶融粘度は、東洋精機社製キャピログラフ1C (ダイス径 $\phi 1\text{mm}$ ダイス長 $10\text{mm}$ )を用いて、ASTM D3835に従い、温度 $230^\circ\text{C}$ 、剪断速度 $100\text{秒}^{-1}$ で測定した。

[0080] (2) 溶液粘度

溶液粘度は、米国ブルックフィールド社製デジタル粘度計DV-II+Proを用いて、温度 $50^\circ\text{C}$ にて測定した。使用するローターや回転数は、測定対象の溶液粘度により適宜選択した。

[0081] (3) 分離機能層の厚さ $0.2\mu\text{m}$ の薄層の最大孔径と薄層の数

走査型電子顕微鏡を用いて、分離膜の外表面から内表面方向への断面において、分離機能層を、外表面から支持体層との境界まで連続的に $6$ 万倍で撮



影した。外表面を起点とし内表面までをその厚み方向に厚さ $0.2\mu\text{m}$ の薄層ごとに分け、各薄層にある最大孔径を測定した。また最大孔径 $0.03\mu\text{m}$ 未満の薄層、最大孔径 $0.03\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 未満の薄層、最大孔径 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 未満の薄層、最大孔径 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $0.6\mu\text{m}$ 以下の薄層、最大孔径が $0.6\mu\text{m}$ を超えた薄層の数をそれぞれ求めた。

[0082] (4) 分離機能層の三次元網目状構造の平均孔径

走査型電子顕微鏡を用いて、任意に選んだ分離膜の断面20箇所を10,000倍で画像写真撮影した。それぞれの写真の外表面から $2\mu\text{m}$ の深さで任意に選んだ20箇所において孔の長径と短径を測定し、全ての結果を数平均して平均孔径を求めた。

[0083] (5) 球状構造からなる支持体層の球状固形分の平均直径

分離膜の外表面から内表面方向への断面の球状構造の層を、走査型電子顕微鏡を用いて3000倍で任意の20箇所の写真を撮影した。それぞれの写真について、それぞれ任意の20個の球状の固形分の直径を測定し、それら全てを数平均して平均直径を求めた。

[0084] (6) 分離機能層外表面の平均孔径

走査型電子顕微鏡を用いて、任意に選んだ分離機能層の表面20箇所を60,000倍で画像写真撮影した。それぞれの写真について、任意に選んだそれぞれ20箇所で測定した孔の長径と短径を測定し、それら全てを数平均して平均孔径を求めた。

[0085] (7)  $5\mu\text{m}$ 以上のマクロポイドの有無

分離膜の外表面から内表面方向への断面において、分離機能層を、走査型電子顕微鏡を用いて3000倍で撮影し、任意の30箇所について $5\mu\text{m}$ 以上のマクロポイドの有無を確認した。マクロポイドが存在しない時あるいは長径が $5\mu\text{m}$ 未満のマクロポイドしか存在しない時に実質的に $5\mu\text{m}$ 以上のマクロポイドを有さないとし、長径が $5\mu\text{m}$ 以上のマクロポイドが一つでも観察された時に実質的に $5\mu\text{m}$ 以上のマクロポイドを有すると判断した。

[0086] (8) 膜厚および分離機能層と支持体層の厚み

分離膜の外表面から内表面方向への断面を、走査型電子顕微鏡を用いて300~1000倍で撮影し、任意の20箇所の膜厚と分離機能層の厚みおよび支持体層の厚みを測定し、それぞれ数平均した。

[0087] (9) 分離膜（中空糸膜）の平均外径／内径

走査型電子顕微鏡を用いて、中空糸状の分離膜の断面20箇所を100倍で画像写真撮影した。それぞれの写真について、20箇所で外径および内径の長径と短径を測定し、それぞれ数平均して平均外径および平均内径を求めた。

[0088] (10) 分離膜（中空糸膜）の平均厚み

走査型電子顕微鏡を用いて、中空糸状の分離膜の断面20箇所を100倍で画像写真撮影した。それぞれの写真について、それぞれ20箇所で最外層から最内層端部までの長さを測定した結果を数平均して平均厚みを求めた。

[0089] (11) ウイルス除去性能

大きさが約25nmのバクテリオファージMS-2 (Bacteriophage MS-2 ATCC 15597-B1) を約 $1.0 \times 10^7$  PFU/mlの濃度で含有する蒸留水の水溶液をウイルス原液として調製した。ここで蒸留水は純水製造装置オートステル（ヤマト科学製）の蒸留水を121°Cで20分間高圧蒸気滅菌したものを用いた。モジュールとして、分離膜が中空糸膜の場合には、中空糸膜2本程度からなる長さ約200mmのガラス製の小型モジュールを作製した。また、分離膜が平膜の場合には、直径4.3mmの円形に切り出し、円筒型のろ過ホルダーにセットした。モジュールに、温度約20°C、ろ過差圧約10kPa（外圧）の条件でウイルス原液を送液した。約10mlろ過後、ろ液を約5ml採取し、0~1000倍に蒸留水で希釈した。Overlay agar assay、Standard Method 9211-D (APHA、1998、Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th ed.) の方法に基づいて、希釈したろ液1mlを検定用シャーレに接種し、プラックを計数す

ることによってバクテリオファージMS-2の濃度を求めた。除去性能は対数で表した。例えば $210\text{ g}$ とは $210\text{ g}_{10}$ のことであり、ろ過前のMS-2の濃度に対する、ろ過後のMS-2の濃度が100分の1であることを意味する。またろ液中にブラックがまったく計測されない場合、 $\geq 710\text{ g}$ とした。

[0090] (12) 純水透過性能

モジュールとして、分離膜が中空糸膜の場合には、中空糸膜4本からなる長さ200mmのミニチュアモジュールを作製した。また、分離膜が平膜の場合には、直径43mmの円形に切り出し、円筒型のろ過ホルダーにセットした。モジュールに、温度 $25^{\circ}\text{C}$ 、ろ過差圧 $16\text{ kPa}$ （外圧）の条件で逆浸透膜処理水を送液し、一定時間の透過水量（ $\text{m}^3$ ）を測定して得た値を、単位時間（ $\text{hr}$ ）、単位有効膜面積（ $\text{m}^2$ ）、 $50\text{ kPa}$ あたりに換算して、純水透過性能を算出した。

[0091] (13) 破断強度・伸度

引張試験機（（株）東洋ポールドウィン製TENSILON（登録商標）/RTM-100）を用いて、水で湿潤させた分離膜を試験長50mm、フルスケール5kgの荷重でクロスヘッドスピード $50\text{ mm/分}$ にて、破断強度および破断伸度を測定した。サンプルを変えて10回実施した測定結果を数平均して破断強度および破断伸度を求めた。また破断強度は、破断強度（ $\text{N}$ ）を分離膜の単位断面積（ $\text{mm}^2$ ）における破断強度（ $\text{N/mm}^2 = \text{Pa}$ ）として求めた。

[0092] (14) ろ過抵抗上昇度

外筒内に中空糸膜6本を収納して端部固定した長さ15mmのミニチュア膜モジュールを作製した（図1）。この膜モジュールにおいて、B端では中空糸膜が封止されていて、D端では中空糸膜が開口している。

[0093] 圧力計を設置した10Lのステンレス製加圧タンクADVANTEC PRESSURE VESSEL DV-10に原水を入れた。同様に圧力計を設置した40Lのステンレス製加圧タンクADVANTEC PRESS

URE VESSEL DV-40に和光純薬製蒸留水を入れた。それぞれのタンクには水の流出口に2方コックを接続した。原水には、琵琶湖水（濁度1.0 NTU以下, TOC（全有機炭素）1.2 mg/L, カルシウム濃度15 mg/L, ケイ素濃度0.5, マンガン濃度0.01 mg/L以下, 鉄濃度0.01 mg/L以下）を用いた。

[0094] 原水入り加圧タンク（以下、原水タンク）の2方コックとミニチュア膜モジュールのA点をテフロン（登録商標）チューブで3方コックを介して接続し、蒸留水入り加圧タンク（以下、蒸留水タンク）の2方コックとミニチュア膜モジュールのB点をテフロン（登録商標）チューブで接続した。ミニチュア膜モジュールのC点は樹脂キャップにより封止し、D点から透過水が出るようにした。

[0095] まず、0.4 MPaの圧縮空気をSMCレギュレーター（AF2000-02, AR2000-02G）で100 kPaに調整して原水タンクに圧力をかけ、2方コックを開にしてミニチュア膜モジュール内に原水を送液した。このとき、ミニチュア膜モジュールとの間にある三方コックはタンクと膜モジュール間のみを開とし、また、蒸留水タンクとB点との間の2方コックは閉とした。

[0096] 透過水重量をパソコンに接続した電子天秤 AND HF-6000で5秒毎に測定し、連続記録プログラムAND RsCom ver. 2.40を用いて記録した。本実験で得られるデータは5秒あたりの透過水重量であるから、ろ過抵抗を以下に示す式を用いて算出した。

[0097] ろ過抵抗 (1/m) = (ろ過圧力 (kPa)) × 10<sup>3</sup> × 5 × (膜面積 (m<sup>2</sup>)) × 10<sup>6</sup> / ((透過水粘度 (Pa·s)) × (5秒あたりの透過水重量 (g/s)) × (透過水密度 (g/ml)))

総ろ過水量0.065 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>までろ過工程を続けた後、原水タンクの2方コックを閉としてろ過工程を終了した。次いで、ミニチュア膜モジュールとの間にある3方コックを3方向とも開の状態にし、ミニチュア膜モジュールの透過水出口（D点）を樹脂キャップで封止した。

- [0098] 0. 4 MP a の圧縮空気を SMC レギュレーター (AF 2000-02, AR 2000-02G) で 150 KPa に調整して蒸留水タンクに圧力をかけ、2方コックを開にしてミニチュアモジュール内に蒸留水を送液した。この操作によって逆洗工程が開始された。3方コックから流出する逆洗排水が 10 ml となるまで逆洗工程を続けた後、蒸留水タンクの 2方コックを閉として逆洗工程を終了した。
- [0099] 以上の操作を 1つの膜モジュールに対して 10回連続して実施し、総ろ過水量を横軸に、算出したろ過抵抗を縦軸にプロットした。
- [0100] ここでプロットの開始は、各回のろ過開始 30秒後からとした。また、ろ過抵抗の上昇に伴い透水量が減少するため、5秒あたりの透過水重量が減少する。ろ過抵抗は 5秒あたりの透過水重量から前記式に従って算出するため、透過水重量が減少すると、そのばらつきが算出されるろ過抵抗に与える影響が大きくなる。従って、透過水重量の減少が著しい場合には、適宜作成したグラフの移動平均近似をとってグラフを修正した。
- [0101] ろ過実験の結果から作成した総ろ過水量ーろ過抵抗のグラフ、場合によっては前記グラフの移動平均近似をとったグラフにおいて、総ろ過水量とろ過抵抗の関係から、2~10回目のろ過工程開始時のろ過抵抗 9点を結んだ直線の傾きをろ過抵抗上昇度とした。ただし、9点が直線上に乗らない場合には、線形近似で直線の傾きを求めてろ過抵抗上昇度とした。
- [0102] (実施例 1)
- 重量平均分子量 41.7万のフッ化ビニリデンホモポリマー 38重量%と  $\gamma$ -ブチロラクトン 62重量%を 160°Cで溶解した。このポリマー溶液を二重管式口金の外側の管から吐出し、同時に  $\gamma$ -ブチロラクトン 85重量%水溶液を二重管式口金の内側の管から吐出し、 $\gamma$ -ブチロラクトン 85重量%水溶液からなる温度 10°Cの浴中で固化させた。得られた膜を 90°Cの水中で 1.5倍に延伸した。得られた膜は球状構造からなる中空糸膜であり、この膜を支持体として用いた。
- [0103] 次いで、溶融粘度 6400 Pa · s のポリフッ化ビニリデンホモポリマー

(アルケマ社製, Kynar (登録商標) HSV900) 9.6重量%と、溶融粘度 $3200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のポリフッ化ビニリデンホモポリマー (アルケマ社製, Kynar (登録商標) 760) 2.4重量%をN-メチル-2-ピロリドン中で溶解して、分離機能層用の製膜原液を得た。なお、両者の混合物の溶融粘度は $3400\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。この製膜原液を上記中空糸膜表面に均一に塗布した後に、 $23^{\circ}\text{C}$ の水中で凝固させて、球状構造の支持層の上に三次元網目状構造の分離機能層が形成された中空糸状分離膜を作製した。得られた分離膜の膜構造および膜性能を表1に示す。

[0104] (実施例2)

溶融粘度 $6400\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のポリフッ化ビニリデンホモポリマー (アルケマ社製, Kynar (登録商標) HSV900) 12重量%をN-メチル-2-ピロリドン中で溶解して分離機能層用の製膜原液を得た。この製膜原液を実施例1で得られた中空糸膜表面に均一に塗布した後に、 $23^{\circ}\text{C}$ の水中で凝固させて、球状構造の支持層の上に三次元網目状構造の分離機能層が形成された中空糸状分離膜を作製した。得られた分離膜の膜構造および膜性能を表1に示す。

[0105] (実施例3)

溶融粘度 $6400\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のポリフッ化ビニリデンホモポリマー (アルケマ社製, Kynar (登録商標) HSV900) 9.6重量%と、無水マレイン酸変成ポリフッ化ビニリデンホモポリマー “アルケマ社製, Kynar (登録商標) ADX-111” 2.4重量%をN-メチル-2-ピロリドン中で溶解して分離機能層用の製膜原液を得た。この製膜原液を実施例1で得られた中空糸膜表面に均一に塗布した後に、 $23^{\circ}\text{C}$ の水中で凝固させて、球状構造の支持層の上に三次元網目状構造の分離機能層が形成された中空糸状分離膜を作製した。得られた分離膜の膜構造および膜性能を表1に示す。

[0106] (実施例4)

溶融粘度 $6400\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のポリフッ化ビニリデンホモポリマー (アルケマ社製, Kynar (登録商標) HSV900) 9.6重量%、セルロース

ジアセテート（イーストマンケミカル社製、CA-398-3）1.2重量%、およびセルローストリアセテート（イーストマンケミカル社製、CA-436-80S）1.2重量%をN-メチル-2-ピロリドン中で溶解して分離機能層用の製膜原液を得た。この製膜原液を実施例1で得られた中空糸膜表面に均一に塗布した後に、23°Cの水中で凝固させて、球状構造の支持層の上に三次元網目状構造の分離機能層が形成された中空糸状分離膜を作製した。得られた分離膜の膜構造および膜性能を表1に示す。

[0107] （実施例5）

溶融粘度6400 Pa・sのポリフッ化ビニリデンホモポリマー（アルケマ社製、Kynar（登録商標）HSV900）9.6重量%、ポリメチルメタクリレート樹脂（Aldrich社製、重量平均分子量： $3.5 \times 10^5$ ）2.4重量%をN-メチル-2-ピロリドン中で溶解して分離機能層用の製膜原液を得た。この製膜原液を実施例1で得られた中空糸膜表面に均一に塗布した後に、23°Cの水中で凝固させて、球状構造の支持層の上に三次元網目状構造の分離機能層が形成された中空糸状分離膜を作製した。得られた分離膜の膜構造および膜性能を表1に示す。

[0108] （実施例6）

溶融粘度6400 Pa・sのポリフッ化ビニリデンホモポリマー（アルケマ社製、Kynar（登録商標）HSV900）9.6重量%、ポリビニルピロリドン（BASF社製、K90）2.4重量%をN-メチル-2-ピロリドン中で溶解して分離機能層用の製膜原液を得た。この製膜原液を実施例1で得られた中空糸膜表面に均一に塗布した後に、23°Cの水中で凝固させて、球状構造の支持層の上に三次元網目状構造の分離機能層が形成された中空糸状分離膜を作製した。得られた分離膜の膜構造および膜性能を表1に示す。

[0109] （比較例1）

溶融粘度3200 Pa・sのポリフッ化ビニリデンホモポリマー（アルケマ社製、Kynar（登録商標）760）12重量%をN-メチル-2-ピロ

ロリドン中で溶解して分離機能層用の製膜原液を得た。この製膜原液を実施例 1 で得られた中空糸膜表面に均一に塗布した後に、23℃の水中で凝固させて、球状構造の支持層の上に三次元網目状構造の分離機能層が形成された中空糸状分離膜を作製した。得られた分離膜の膜構造および膜性能を表 1 に示す。

[0110] (比較例 2)

熔融粘度 6400 Pa・s のポリフッ化ビニリデンホモポリマー（アルケマ社製，Kynar（登録商標）HSV900）12 重量%を  $\gamma$ -ブチロラクトン中で溶解して製膜原液を得た。この製膜原液を実施例 1 で得られた中空糸膜表面に均一に塗布した後に、 $\gamma$ -ブチロラクトン 85 重量%水溶液からなる温度 10℃の浴中で固化させた。得られた分離膜は球状構造の支持層の上に球状構造の層が形成された中空糸状分離膜であった。得られた分離膜の膜構造および膜性能を表 1 に示す。

[0111]



[表1]

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
ポリフッ化ビニリデン系樹脂の溶融粘度 (Pa・s)	3400	6400	6400	6400	6400	6400	3200	6400
分離機能層の構造	三次元網目状	三次元網目状	三次元網目状	三次元網目状	三次元網目状	三次元網目状	三次元網目状	球状
支持体層	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF
親水性ポリマー	なし	なし	親水性PVDF	CDA/CTA	PMMA	PVP	なし	なし
ウイルス除去率 (log)	≥7.0	≥7.0	≥7.0	≥7.0	≥7.0	≥7.0	3.9	2.2
純水透過性能 (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /hr)	0.21	0.19	0.25	0.28	0.31	0.42	0.22	1.9
破断強度 (MPa)	10.1	10.3	9.9	10.5	9.8	9.7	10	12.1
ろ過抵抗上昇度 (×10 <sup>12</sup> /m <sup>2</sup> )	2.0	2.1	1.4	1.5	1.2	0.5	2.2	2.0

膜性能

## [0112] (実施例 7)

重量平均分子量 41.7 万のフッ化ビニリデンホモポリマー 38 重量%と  $\gamma$ -ブチロラクトン 62 重量%を 160°C で溶解した。このポリマー溶液を二重管式口金の外側の管から吐出し、同時に  $\gamma$ -ブチロラクトン 85 重量%水溶液を二重管式口金の内側の管から吐出し、 $\gamma$ -ブチロラクトン 85 重量%水溶液からなる温度 10°C の浴中で固化させた。得られた膜を 90°C の水中で 1.5 倍に延伸した。得られた膜は球状構造からなる中空糸膜であった。次いで、熔融粘度 4700 Pa $\cdot$ s のポリフッ化ビニリデンホモポリマー 18 重量%と、熔融粘度 2600 Pa $\cdot$ s のポリフッ化ビニリデンホモポリマー 2 重量%をジメチルスルホキシド中で溶解して製膜原液を得た。この製膜原液の 50°C における溶液粘度は 365 Pa $\cdot$ s であった。この製膜原液を上記中空糸膜表面に均一に塗布した後に、23°C の水中で凝固させて、球状構造の支持層の上に三次元網目状構造の分離機能層が形成された中空糸状分離膜を作製した。

[0113] 得られた分離膜は外径 1430  $\mu$ m、内径 880  $\mu$ m であった。膜構造および膜性能を表 2 に示す。

## [0114] (実施例 8)

まず、実施例 7 と同様の方法で球状構造からなる中空糸膜を作製した。次いで、熔融粘度 4700 Pa $\cdot$ s のポリフッ化ビニリデンホモポリマー 18 重量%と、熔融粘度 2600 Pa $\cdot$ s のポリフッ化ビニリデンホモポリマー 2 重量%をジメチルスルホキシド中で溶解して製膜原液を得た。この製膜原液の 50°C における溶液粘度は 365 Pa $\cdot$ s であった。この製膜原液を球状構造からなる中空糸膜表面に均一に塗布した後に、23°C の 60 重量%ジメチルスルホキシド水溶液中で凝固させて、球状構造の支持層の上に三次元網目状構造の分離機能層が形成された中空糸状分離膜を作製した。得られた分離膜は外径 1480  $\mu$ m、内径 870  $\mu$ m であった。膜構造および膜性能を表 2 に示す。

## [0115] (実施例 9)

まず、実施例7と同様の方法で球状構造からなる中空糸膜を作製した。次いで、溶融粘度 $4700\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のポリフッ化ビニリデンホモポリマー10重量%と、溶融粘度 $800\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のポリフッ化ビニリデンホモポリマー5重量%をジメチルスルホキシド中で溶解して製膜原液を得た。この製膜原液の $50^\circ\text{C}$ における溶液粘度は $8\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。この製膜原液を球状構造からなる中空糸膜表面に均一に塗布した後に、 $23^\circ\text{C}$ の60重量%ジメチルスルホキシド水溶液中で凝固させて、球状構造の支持層の上に三次元網目状構造の分離機能層が形成された中空糸状分離膜を作製した。得られた分離膜は外径 $1410\mu\text{m}$ 、内径 $880\mu\text{m}$ であった。膜構造および膜性能を表2に示す。

[0116] (実施例10)

まず、実施例7と同様の方法で球状構造からなる中空糸膜を作製した。次いで、溶融粘度 $4700\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のポリフッ化ビニリデンホモポリマー5重量%と、溶融粘度 $2300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のポリフッ化ビニリデンホモポリマー10重量%をジメチルスルホキシド中で溶解して製膜原液を得た。この製膜原液の $50^\circ\text{C}$ における溶液粘度は $5.6\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。この製膜原液を球状構造からなる中空糸膜表面に均一に塗布した後に、 $23^\circ\text{C}$ の60重量%ジメチルスルホキシド水溶液中で凝固させて、球状構造の支持層の上に三次元網目状構造の分離機能層が形成された中空糸状分離膜を作製した。得られた分離膜は外径 $1480\mu\text{m}$ 、内径 $870\mu\text{m}$ であった。膜構造および膜性能を表2に示す。

[0117] (比較例3)

まず、実施例7と同様の方法で球状構造からなる中空糸膜を作製した。次いで、溶融粘度 $2600\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のポリフッ化ビニリデンホモポリマー10重量%と、溶融粘度 $800\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のポリフッ化ビニリデンホモポリマー5重量%をジメチルスルホキシド中で溶解して製膜原液を得た。この製膜原液の $50^\circ\text{C}$ における溶液粘度は $2.4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。この製膜原液を球状構造からなる中空糸膜表面に均一に塗布した後に、 $23^\circ\text{C}$ の60重量%ジメチ

ルスルホキシド水溶液中で凝固させて、球状構造の支持層の上に三次元網目状構造の分離機能層が形成された中空糸状分離膜を作製した。得られた分離膜は外径  $1420\ \mu\text{m}$ 、内径  $880\ \mu\text{m}$  であった。膜構造および膜性能を表 2 に示す。

[0118]

[表2]

表2

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例3
50℃における樹脂溶液粘度 (Pa·s)	365	365	8.0	5.6	2.4
ポリフッ化ビニリデン系樹脂の溶解粘度 (Pa·s)	4700/2600	4700/2600	4700/800	4700/2300	2600/800
全ポリフッ化ビニリデン系樹脂中の3300Pa·s以上のポリフッ化ビニリデン系樹脂の比率 (wt%)	90	90	66.7	33.3	-
凝固液溶媒濃度 (wt%)	0	60	60	60	60
厚さ0.2μmの薄層の最大孔径と薄層の数					
~0.03μm	2	0	1	0	1
0.03~0.1μm	28	15	14	3	3
0.1~0.2μm	75	43	18	15	12
0.2~0.6μm	60	96	76	55	21
0.6μm~	5	21	26	57	13
分離機能層の厚さ (μm)	34	35	27	26	10
マクロポイドの有無	無	無	無	無	無
球状構造の平均直径 (μm)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
支持層の厚さ (μm)	234	234	238	236	236
膜厚 (μm)	268	269	265	262	246
ウイルス除去率 (log)	≥7.0	≥7.0	≥7.0	4.5	2.8
純水透過性能 (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /hr)	0.07	0.11	0.12	0.14	0.14
破断強度 (MPa)	10.7	10.3	11.4	10.4	10.1

膜構造

膜性能

[0119] 実施例 7～10 においては、高いウイルス除去性能、高い純水透過性能、および高い物理的強度を有する分離膜を達成している。一方、比較例 3 においては、分離機能層を形成するポリマーの溶融粘度が低いために、ウイルス除去性能が低い分離膜となっている。

[0120] <実施例 11>

重量平均分子量 42 万のフッ化ビニリデンホモポリマー（クレハ化学工業社製、KF ポリマー T # 1300）38 重量%と  $\gamma$ -ブチロラクトン（三菱化学社製：以下同じ）62 重量%を 160°C で溶解して支持膜用ポリマー溶液 B を得た。また溶融粘度の測定値が 3300 Pa·s のフッ化ビニリデンホモポリマー（アルケマ社製、Kynar（登録商標）HSV900、カタログ記載の溶融粘度 3300～5500 Pa·s）9 重量%、ポリメチルメタクリレート（Aldrich 社製、重量平均分子量： $3.5 \times 10^5$ ）2 重量%およびジメチルスルホキシド（東レファインケミカル社製：以下同じ）89 重量%を混合して温度 140°C で溶解し、溶液粘度 6 Pa·s の分離機能層用のポリマー溶液 A1 を得た。この支持膜用ポリマー溶液 B を二重管式口金の外側スリットから、 $\gamma$ -ブチロラクトン 85 重量%水溶液を二重管式口金の中心パイプから同時に同心円状に吐出し、温度が 10°C の  $\gamma$ -ブチロラクトン 85 重量%水溶液中で固化させた後、1.5 倍の延伸工程、脱溶媒工程、乾燥工程を経て、中空糸状の支持膜を得た。この支持膜をコートノズル内に供給し、上記ポリマー溶液 A1 を支持膜にコーティングした後、凝固浴温度が 40°C の水中でポリマー溶液 A1 を凝固させ、さらに脱溶媒工程を経て中空糸状の分離膜（以後、複合中空糸膜と呼ぶ。）を得た。得られた膜の構造および性能を表 3 に示す。

[0121] <実施例 12>

溶融粘度の測定値が 5400 Pa·s のフッ化ビニリデンホモポリマー（アルケマ社製、Kynar（登録商標）HSV900、カタログ記載の溶融粘度 3300～5500 Pa·s）8 重量%、メタクリル酸メチルーアクリル酸アルキル共重合体（三菱レイヨン社製、メタブレン（登録商標）P-5



31A、重量平均分子量： $4.0 \times 10^6$ ) 2重量%、およびN-メチル-2-ピロリドン (BASF社製：以下同じ) 90重量%を混合して温度140°Cで溶解し、溶液粘度26 Pa·sの分離機能層用のポリマー溶液A2を得た。ポリマー溶液A1の代わりにポリマー溶液A2を用いた以外は実施例11と同様にして複合中空糸膜を得た。得られた膜の構造および性能を表3に示す。

[0122] <実施例13>

溶融粘度の測定値が4700 Pa·sのフッ化ビニリデンホモポリマー (アルケマ社製, Kynar (登録商標) HSV900, カタログ記載の溶融粘度3300~5500 Pa·s) 13重量%、ポリメチルメタクリレート (Aldrich社、重量平均分子量： $9.96 \times 10^5$ ) 4重量%、N-メチル-2-ピロリドンを83重量%の割合として温度140°Cで溶解し、溶液粘度50 Pa·sのポリマー溶液A3を得た。ポリマー溶液A1の代わりにポリマー溶液A3を用い、凝固浴を温度60°Cの水にした以外は実施例11と同様にして複合中空糸膜を得た。得られた膜の構造および性能を表3に示す。

[0123] <実施例14>

溶融粘度の測定値が4700 Pa·sのフッ化ビニリデンホモポリマー (アルケマ社製, Kynar (登録商標) HSV900, カタログ記載の溶融粘度3300~5500 Pa·s) 11重量%、メタクリル酸メチル-アクリル酸アルキル共重合体 (三菱レイヨン社製、メタブレン (登録商標) P-551A、重量平均分子量： $1.5 \times 10^6$ ) 0.5重量%、およびジメチルスルホキシド88.5重量%を混合して温度140°Cで溶解し、溶液粘度9 Pa·sのポリマー溶液A4を得た。ポリマー溶液A1の代わりにポリマー溶液A4を用いた以外は実施例11と同様にして複合中空糸膜を得た。得られた膜の構造および性能を表3に示す。

[0124] <実施例15>

溶融粘度の測定値が4300 Pa·sのフッ化ビニリデンホモポリマー9

重量%（アルケマ社製，Kynar（登録商標）HSV900，カタログ記載の溶融粘度3300～5500 Pa・s）、ポリメチルメタクリレート（Aldrich社、重量平均分子量： $1.2 \times 10^5$ ）2重量%、およびジメチルスルホキシド89重量%を混合して温度140℃で溶解し、溶液粘度4 Pa・sのポリマー溶液A5を得た。ポリマー溶液A1の代わりにポリマー溶液A5を用い、凝固浴を温度30℃の60wt%ジメチルスルホキシド水溶液にした以外は実施例11と同様にして複合中空糸膜を得た。得られた膜の構造および性能を表3に示す。

[0125] <実施例16>

溶融粘度の測定値が3900 Pa・sのフッ化ビニリデンホモポリマー（アルケマ社製，Kynar（登録商標）HSV900，カタログ記載の溶融粘度3300～5500 Pa・s）6重量%、ポリメチルメタクリレート（Aldrich社、重量平均分子量： $1.2 \times 10^5$ ）0.1重量%、およびN-メチル-2-ピロリドン93.9重量%を混合して温度140℃で溶解し、溶液粘度0.8 Pa・sのポリマー溶液A6を得た。ポリマー溶液A1の代わりにポリマー溶液A6を用い、凝固浴を温度60℃の水にした以外は実施例11と同様にして複合中空糸膜を得た。得られた膜の構造および性能を表3に示す。

[0126] <実施例17>

実施例11と同様の支持膜用ポリマー溶液と分離機能層用ポリマー溶液を用いた。三重管式口金の内側スリットから支持膜用ポリマー溶液を、外層スリットから分離機能層用ポリマー溶液を、中心パイプから85重量%のγ-ブチロラクトン水溶液を同時に同心円状に押し出し、温度が10℃のジメチルスルホキシド30重量%水溶液中で固化させた後、脱溶媒工程を経て複合中空糸膜を得た。得られた膜の構造および性能を表3に示す。

[0127] <比較例4>

溶融粘度の測定値が2900 Pa・sのフッ化ビニリデンホモポリマー9重量%（アルケマ社，KYNAR（登録商標）760，カタログ記載の溶融

粘度 $2300\sim 2900\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）、ポリメチルメタクリレート（Aldrich社、重量平均分子量： $3.5\times 10^5$ ）2重量%、およびジメチルスルホキシド89重量%を混合して温度 $140^\circ\text{C}$ で溶解し、溶液粘度 $0.2\text{Pa}\cdot\text{s}$ のポリマー溶液A7を得た。ポリマー溶液A1の代わりにポリマー溶液A7を用いた以外は実施例11と同様にして複合中空糸膜を得た。得られた膜の構造および性能を表3に示す。

[0128] <比較例5>

溶融粘度の測定値が $2400\text{Pa}\cdot\text{s}$ のフッ化ビニリデンホモポリマー20重量%（アルケマ社、KYNAR（登録商標）760、カタログ記載の溶融粘度 $2300\sim 2900\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）、メタクリル酸メチル-アクリル酸アルキル共重合体（三菱レイヨン社製、メタブレン（登録商標）P-531A、重量平均分子量： $4.0\times 10^6$ ）5重量%、およびジメチルスルホキシド75重量%を混合して温度 $140^\circ\text{C}$ で溶解し、溶液粘度 $3\text{Pa}\cdot\text{s}$ のポリマー溶液A8を得た。ポリマー溶液A1の代わりにポリマー溶液A8を用い、凝固浴を温度 $60^\circ\text{C}$ の水にした以外は実施例11と同様にして複合中空糸膜を得た。得られた膜の構造および性能を表3に示す。

[0129]

[表3]

表 3

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	比較例4	比較例5
ポリフッ化ビニリデン系樹脂の熔融粘度 (Pa·s)	3300	5400	4700	4700	4300	3900	3300	2900	2400
アクリル樹脂の重量平均分子量	$3.5 \times 10^5$	$4.0 \times 10^6$	$9.96 \times 10^5$	$1.5 \times 10^6$	$1.2 \times 10^5$	$1.2 \times 10^5$	$3.5 \times 10^5$	$3.5 \times 10^5$	$4.0 \times 10^6$
ポリフッ化ビニリデン系樹脂/アクリル樹脂の組成 (wt/wt)	82/18	80/20	76/24	96/4	82/18	98/2	82/18	82/18	80/20
50°Cにおける樹脂溶液粘度 (Pa·s)	6	26	50	9	4	0.8	6	0.2	3
マクロポイドの有無	無	無	無	無	無	有	無	有	有
支持層の厚さ (μm)	283	288	291	290	286	285	282	292	287
分離機能層の厚さ (μm)	72	42	26	18	41	20	86	15	17
分離機能層外表面の平均孔径 (μm)	0.05	0.09	0.07	0.08	0.13	0.13	0.11	0.12	0.15
三次元網目構造の平均孔径 (μm)	0.50	0.31	0.08	0.26	0.27	0.45	0.3	—	—
球状構造の平均直径 (μm)	2.6	2.7	2.7	2.5	2.5	2.6	2.8	2.7	2.5
複合中空系膜の平均外径 (μm)	1512	1453	1432	1409	1443	1388	1531	1402	1388
複合中空系膜の平均内径 (μm)	802	793	798	793	789	791	795	788	780
純水透過性能 ( $m^3/m^2/hr$ )	0.31	0.26	0.19	0.23	0.25	0.38	0.27	0.39	0.42
ウイリス除去率 (log)	6.4	$\geq 7.0$	$\geq 7.0$	$\geq 7.0$	5.6	5.2	$\geq 7.0$	1.4	1.4
破断強度 (MPa)	8.6	7.1	10.6	9.2	8.3	6.4	6.5	7.9	6.2
破断伸度 (%)	46	38	31	51	51	46	59	42	49
ろ過抵抗上昇度 ( $\times 10^{12}/m^2$ )	0.81	1.02	0.95	1.25	1.38	1.55	1.22	0.87	1.24

膜構造

膜性能

## [0130] &lt;実施例 18&gt;

重量平均分子量 42 万のフッ化ビニリデンホモポリマー（クレハ化学工業社製，KF ポリマー T # 1300）38 重量%と  $\gamma$ -ブチロラクトン（三菱化学社製：以下同じ）62 重量%を 160°C で溶解して支持膜用ポリマー溶液 B を得た。また溶融粘度の測定値が 5500 Pa $\cdot$ s のフッ化ビニリデンホモポリマー（アルケマ社製，Kynar（登録商標）HSV900，カタログ記載の溶融粘度 3300~5500 Pa $\cdot$ s）9 重量%、ポリビニルピロリドン（BASF 社製、K90HM）1 重量%、および N-メチル-2-ピロリドン 90 重量%を混合して温度 120°C で溶解して分離機能層用のポリマー溶液 A9 を得た。支持膜用ポリマー溶液 B を二重管式口金の外側スリットから、 $\gamma$ -ブチロラクトン 85 重量%水溶液を二重管式口金の中心パイプから同時に同心円状に吐出し、温度が 10°C の  $\gamma$ -ブチロラクトン 85 重量%水溶液中で固化させた後、脱溶媒工程、1.5 倍の延伸工程、乾燥工程を経て、中空糸状の支持膜を得た。この支持膜をコートノズル内に供給し、上記ポリマー溶液 A9 を支持膜にコーティングした後、温度が 40°C の水中で凝固させる工程、脱溶媒工程を経て中空糸状の分離膜（以後、複合中空糸膜と呼ぶ。）を得た。得られた膜の構造および性能を表 4 に示す。

## [0131] &lt;実施例 19&gt;

溶融粘度の測定値が 4500 Pa $\cdot$ s のフッ化ビニリデンホモポリマー（アルケマ社製，Kynar（登録商標）HSV900，カタログ記載の溶融粘度 3300~5500 Pa $\cdot$ s）9 重量%、ポリビニルピロリドン（BASF 社製、K90）1 重量%、およびジメチルスルホキシド（東レファインケミカル社製：以下同じ）90 重量%を混合して温度 120°C で溶解して分離機能層用のポリマー溶液 A10 を得た。ポリマー溶液 A9 の代わりにポリマー溶液 A10 を用い、凝固浴を温度 20°C の水にした以外は実施例 18 と同様にして複合中空糸膜を得た。得られた膜の構造および性能を表 4 に示す。

## [0132] &lt;実施例 20&gt;

溶融粘度の測定値が $5200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のフッ化ビニリデンホモポリマー（アルケマ社製、Kynar（登録商標）HSV900、カタログ記載の溶融粘度 $3300\sim 5500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ）9重量%、ポリビニルピロリドン（BASF社製、K30）1重量%、およびN-メチル-2-ピロリドン90重量%を混合して温度 $120^\circ\text{C}$ で溶解してポリマー溶液A11を得た。ポリマー溶液A9の代わりにポリマー溶液A11を用い、凝固浴を温度 $60^\circ\text{C}$ の水にした以外は実施例18と同様にして複合中空糸膜を得た。得られた膜の構造および性能を表4に示す。

#### <実施例21>

溶融粘度の測定値が $4800\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のフッ化ビニリデンホモポリマー（アルケマ社製、Kynar（登録商標）HSV900、カタログ記載の溶融粘度 $3300\sim 5500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ）12重量%、ポリビニルピロリドン（BASF社製、K90HM）0.5重量%、およびジメチルスルホキシド87.5重量%を混合して温度 $120^\circ\text{C}$ で溶解してポリマー溶液A12を得た。ポリマー溶液A9の代わりにポリマー溶液A12を用い、凝固浴を温度 $25^\circ\text{C}$ の60wt%ジメチルスルホキシド水溶液にした以外は実施例18と同様にして複合中空糸膜を得た。得られた膜の構造および性能を表4に示す。

#### <実施例22>

溶融粘度の測定値が $5200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のフッ化ビニリデンホモポリマー（アルケマ社製、Kynar（登録商標）HSV900、カタログ記載の溶融粘度 $3300\sim 5500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ）12重量%、ポリビニルピロリドン（BASF社製、K90HM）0.5重量%、およびN-メチル-2-ピロリドン87.5重量%を混合して温度 $120^\circ\text{C}$ で溶解してポリマー溶液A13を得た。ポリエチレン製の中空状支持膜（三菱レイヨン製、外径 $450\mu\text{m}$ 、内径 $280\mu\text{m}$ 、公称孔径 $0.1\mu\text{m}$ 、 $50\text{ kPa}$ 、 $25^\circ\text{C}$ における純水透過性能 $0.58\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 、破断強度 $4.2\text{ MPa}$ 、破断伸度42%）をコートノズル内に供給し、ポリマー溶液A13を支持膜にコーティングした後、温度が $40^\circ\text{C}$ の水中で凝固させる工程、脱溶媒工程を経て複合中空糸

膜を得た。得られた膜の構造および性能を表4に示す。

[0133] <実施例23>

溶融粘度の測定値が $5500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のフッ化ビニリデンホモポリマー（アルケマ社製、Kynar（登録商標）HSV900、カタログ記載の溶融粘度 $3300\sim 5500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ）10重量%、ポリビニルピロリドン（BASF社製、K30）0.5重量%、ポリメチルメタクリレート（Aldrich社、重量平均分子量： $1.2\times 10^5$ ）1重量%、およびN-メチル-2-ピロリドン88.5重量%を混合して温度 $120^\circ\text{C}$ で溶解してポリマー溶液A14を得た。ポリマー溶液A9の代わりにポリマー溶液A14を用いた以外は実施例18と同様にして複合中空糸膜を得た。得られた膜の構造および性能を表4に示す。

[0134] <実施例24>

溶融粘度の測定値が $5000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ のフッ化ビニリデンホモポリマー（アルケマ社製、Kynar（登録商標）HSV900、カタログ記載の溶融粘度 $3300\sim 5500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ）10重量%、ポリビニルピロリドン（BASF社製、K90HM）0.5重量%、ポリメチルメタクリレート（Aldrich社、重量平均分子量： $1.2\times 10^5$ ）1重量%、およびN-メチル-2-ピロリドン88.5重量%を混合して温度 $120^\circ\text{C}$ で溶解してポリマー溶液A15を得た。ポリマー溶液A9の代わりにポリマー溶液A15を用いた以外は実施例18と同様にして複合中空糸膜を得た。得られた膜の構造および性能を表4に示す。

[0135] <実施例25>

実施例24と同様のポリマー溶液A15、実施例22と同様のポリエチレン製支持膜を用いた以外は実施例18と同様にして複合中空糸膜を得た。得られた膜の構造および性能を表4に示す。

[0136] <実施例26>

実施例18と同様の支持膜用ポリマー溶液Bと分離機能層用ポリマー溶液A9を用いた。三重管式口金の内側スリットから支持膜用ポリマー溶液Bを



、外層スリットからポリマー溶液A9を、中心パイプから85重量%の $\gamma$ -ブチロラクトン水溶液を同時に同心円状に吐出し、温度が10°CのN-メチルー2-ピロリドン30重量%水溶液中で固化させた後、脱溶媒工程を経て複合中空糸膜を得た。得られた膜の構造および性能を表4に示す。

[0137] <実施例27>

実施例24と同様の支持膜用ポリマー溶液Bと分離機能層用ポリマー溶液A15を用いた。三重管式口金の内側スリットから支持膜用ポリマー溶液Bを、外層スリットからポリマー溶液A15を、中心パイプから85重量%の $\gamma$ -ブチロラクトン水溶液を同時に同心円状に吐出し、凝固温度が10°CのN-メチルー2-ピロリドン30重量%水溶液中で固化させた後、脱溶媒工程を経て複合中空糸膜を得た。得られた膜の構造および性能を表4に示す。

[0138] <比較例6>

溶融粘度の測定値が2900 Pa·sのフッ化ビニリデンホモポリマー9重量%（アルケマ社、KYNAR（登録商標）760、カタログ記載の溶融粘度2300~2900 Pa·s）9重量%、ポリビニルピロリドン（BAS F社製、K90HM）1重量%、およびN-メチルー2-ピロリドン89重量%を混合して温度120°Cで溶解してポリマー溶液A16を得た。ポリマー溶液A9の代わりにポリマー溶液A16を用いた以外は実施例18と同様にして複合中空糸膜を得た。得られた膜の構造および性能を表4に示す。

[0139]

[表4]

		実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	比較例 6
ポリフッ化ビニル系樹脂の熔融粘度 (Pa · s)		5500	4500	5200	4800	5200	5500	5000	5000	5500	5000	2900
HSV900		9	9	9	12	12	10	10	10	9	10	—
Kynar760		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9
K90HM		1	—	—	0.5	0.5	—	0.5	0.5	1	0.5	1
K90		—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K30		—	—	1	—	—	0.5	—	—	—	—	—
PMMA		—	—	—	—	—	1	1	1	—	1	—
NMP		90	—	90	—	87.5	88.5	88.5	88.5	90	88.5	90
DMSO		—	90	—	87.5	—	—	—	—	—	—	—
固形分中のPVD F含有率 (wt%)		90	90	90	96	96	100	87	87	90	87	90
水		100	100	100	40	100	100	100	100	70	100	100
NMP		—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—
DMSO		—	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—
凝固浴温度 (°C)		40	20	60	25	40	40	40	40	10	40	40
外径 (μm)		1494	1502	1446	1424	510	1502	1476	500	1484	1496	1475
内径 (μm)		854	850	852	832	280	824	830	280	848	850	833
分離機能層の厚さ (μm)		53	59	32	18	30	71	41	25	45	48	51
支持層の厚さ (μm)		267	267	265	278	85	268	282	85	273	275	270
膜表面の平均孔径 (μm)		0.1	0.04	0.06	0.05	0.06	0.02	0.03	0.03	0.09	0.03	0.13
三次元網目構造の平均孔径 (μm)		0.53	0.12	0.12	0.31	0.39	0.14	0.18	0.2	0.47	0.23	0.58
球状構造の平均直径 (μm)		2.3	2.3	2.3	2.6	—	3.2	3.4	—	2.9	3	3
破断強度 (MPa)		9.5	8.6	10.1	9.5	2.8	7.9	7.8	3	6.9	8.4	7.7
破断伸度 (%)		40	35	67	40	26	42	31	29	49	43	32
純水透過性能 (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /hr)		1.01	0.35	0.93	0.58	0.32	0.27	0.71	0.38	0.32	0.45	1.12
ウイリス除去率 (log)		≥7.0	≥7.0	≥7.0	≥7.0	≥7.0	≥7.0	≥7.0	≥7.0	≥7.0	≥7.0	2.2
ろ過抵抗上昇度 (×10 <sup>12</sup> /m <sup>2</sup> )		0.28	0.31	0.35	0.60	0.75	0.43	0.35	0.43	0.52	0.49	0.33

表4

### 産業上の利用可能性

[0140] 本発明によれば、化学的および物理的強度に優れ、高い純水透過性能と高いウイルス除去性能を両立するポリフッ化ビニリデン系樹脂製分離膜およびその製造方法が提供される。本発明の分離膜は、水処理分野、医薬品製造分野、食品工業分野、血液浄化用膜分野等に好適である。

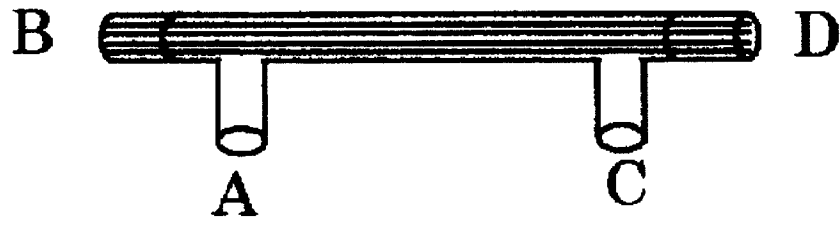
## 請求の範囲

- [請求項1] 分離機能層を有する分離膜であって、該分離機能層が溶融粘度 $3300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上のポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有し、かつ、該分離機能層が三次元網目状構造を有する分離膜。
- [請求項2] 分離機能層にさらに親水性ポリマーを含有する請求項1に記載の分離膜。
- [請求項3] 親水性ポリマーが、ポリビニルピロリドン系樹脂、アクリル系樹脂およびセルロースエステル系樹脂から選ばれる1種以上のポリマーである請求項2に記載の分離膜。
- [請求項4] 分離機能層中に含有する溶融粘度 $3300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上のポリフッ化ビニリデン系樹脂と親水性ポリマーの重量比が $60/40\sim 99/1$ の範囲にある請求項2または3に記載の分離膜。
- [請求項5] 分離機能層が、その厚み方向に厚さ $0.2\ \mu\text{m}$ の薄層ごとに分割した場合において、最大孔径 $0.03\ \mu\text{m}$ 以上 $0.6\ \mu\text{m}$ 以下の薄層の数が50以上400以下であり、かつ、最大孔径が $0.03\ \mu\text{m}$ 未満の薄層の数が0以上2以下である請求項1～4のいずれかに記載の分離膜。
- [請求項6] 最大孔径が $0.03\ \mu\text{m}$ 未満の薄層の数が0である請求項5に記載の分離膜。
- [請求項7] 分離機能層が、平均孔径が $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \mu\text{m}$ 以下の三次元網目状構造を有する請求項1～6のいずれかに記載の分離膜。
- [請求項8] 前記三次元網目状構造が実質的に $5\ \mu\text{m}$ 以上のマクロポイドを含有しない請求項1～7のいずれかに記載の分離膜。
- [請求項9] 分離機能層が、支持体層上に積層された多層構造を有する請求項1～8のいずれかに記載の分離膜。
- [請求項10] 支持体層がポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有し、かつ、球状構造を有する請求項9に記載の分離膜。
- [請求項11] 前記支持体層が平均直径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下の球状構造を有す

る請求項10に記載の分離膜。

- [請求項12] 支持体の少なくとも一方の表面に、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有するポリマー溶液を塗布した後、凝固液に浸漬することで、ポリマー溶液を固化させて三次元網目状構造を有する分離機能膜を形成し、分離機能層と支持体層とが積層された多層構造を有する分離膜を製造する方法であって、前記ポリマー溶液が溶融粘度 $3300\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上のポリフッ化ビニリデン系樹脂を5重量%以上30重量%以下含有する請求項9～11のいずれかに記載の分離膜の製造方法。
- [請求項13] 前記ポリマー溶液が、溶融粘度 $3300\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上のポリフッ化ビニリデン系樹脂および親水性ポリマーを含有し、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と親水性ポリマーとの重量比率が、 $60/40\sim 99/1$ の範囲である請求項12に記載の分離膜の製造方法。
- [請求項14] 三重管式口金を用いて、外側の管から分離機能層を形成するポリマー溶液を、中間の管から支持体層を形成するポリマー溶液を、および、内側の管から中空部形成液体を同時に吐出して、吐出したポリマー溶液を凝固浴中で固化せしめることで、分離機能層が外層、支持体層が内層に配置された中空系膜を製造する請求項9～11のいずれかに記載の分離膜の製造方法。
- [請求項15] 前記分離機能層を形成するポリマー溶液が、溶融粘度 $3300\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上のポリフッ化ビニリデン系樹脂および親水性ポリマーを含有し、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と親水性ポリマーとの重量比率が、 $60/40\sim 99/1$ の範囲である請求項14に記載の分離膜の製造方法。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/066331

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

*B01D71/34(2006.01) i, B01D69/12(2006.01) i*

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)

B01D71/34, B01D69/12

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 Y	WO 2003/106545 A1 (Toray Industries, Inc.), 24 December 2003 (24.12.2003), claims 1 to 23; page 4, line 31 to page 5, line 32; page 7, lines 10 to 17; page 9, line 47 to page 11, line 27; examples 1 to 65 & US 2007/0084794 A1 & EP 1520874 A1	1-15 1-15
Y	WO 2008/005745 A2 (ARKEMA INC.), 10 January 2008 (10.01.2008), examples 1, 2; claim 9 & US 2009/0203864 A1 & EP 2054474 A2	1-15

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 application or patent 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  
17 December, 2009 (17.12.09)

Date of mailing of the international search report  
28 December, 2009 (28.12.09)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/066331

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/119850 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 25 October 2007 (25.10.2007), claims 1 to 11; paragraphs [0031], [0038], [0043], [0044]; examples & EP 2008706 A1	1-15
A	JP 2007-185562 A (Toyobo Co., Ltd.), 26 July 2007 (26.07.2007), claims 1 to 10; paragraphs [0018], [0025]; examples & WO 2007/080862 A1	1-15
A	JP 2007-510801 A (Porekkusu Koporeishon), 26 April 2007 (26.04.2007), claims 1 to 60; examples & US 2005/0170159 A1 & EP 1687133 A2	1-15



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. B01D71/34(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i

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. B01D71/34, B01D69/12

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  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2009年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2009年

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 請求項の番号
X	WO 2003/106545 A1 (東レ株式会社) 2003.12.24, 【請求項1】 - 【請求項23】, 第4頁第31行~第5頁第32行, 第7頁第10行~第17行, 第9頁第47行~第11頁第27行, 実施例1-65 & US	1-15
Y	2007/0084794 A1 & EP 1520874 A1	1-15
Y	WO 2008/005745 A2 (ARKEMA INC.) 2008.01.10, Exsamples1, 2, 【請求項9】 & US 2009/0203864 A1 & EP 2054474 A2	1-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 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」国際出願日前の出願または特許であるが、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</p>	<p>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                  「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 17.12.2009	国際調査報告の発送日 28.12.2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 大島 忠宏 電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C (続き) . 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 請求項の番号
A	WO 2007/119850 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2007.10.25, 【請求項1】 - 【請求項11】, 段落【0031】, 【0038】, 【0043】, 【0044】, 実施例 & EP 2008706 A1	1 - 15
A	JP 2007-185562 A (東洋紡株式会社) 2007.07.26, 【請求項1】 - 【請求項10】, 【0018】, 【0025】, 実施例 & WO 2007/080862 A1	1 - 15
A	JP 2007-510801 A (ポーレックス コーポレイション) 2007.04.26, 【請求項1】 - 【請求項60】, 実施例 & US 2005/0170159 A1 & EP 1687133 A2	1 - 15