

明 細 書

発明の名称：多孔質膜及び多孔質膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多孔質膜及び多孔質膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 中空糸膜を用いた分離技術は、装置の小型化等の利点があるため、様々な分野、例えば、浄水処理、飲料水製造、工業用水製造及び廃水処理等の水処理分野、食品工業分野、並びに、医薬品製造分野等で広く用いられている。

[0003] このような分離技術に用いられる中空糸膜には、透水性、分離性能（公称孔径）に優れているのは当然で、そのうえで、機械的な強度と伸度のバランスに優れていることが求められている。

[0004] 具体的には、水処理用途に用いられる中空糸膜モジュールは、30分程度に一度のバブリング、逆洗などによって構成される物理洗浄を行うことが一般的である。物理洗浄は、中空糸膜に物理的な振動、エネルギーを加えるために、これが原因で中空糸膜の破損、リークなどに繋がることもある。

[0005] 特に近年は、より、強力な物理洗浄を実施する中空糸膜モジュールが開発されている。例えば、特許文献1には、気体供給部に上部気体供給部と下部気体供給部が設けられており、それらを用いて、中空糸膜の洗浄を行う片端フリータイプの中空糸膜モジュールが開示されている。このように、強力な洗浄を行う中空糸膜モジュールの場合は、これまで以上に、透水性に優れており、かつ、機械的な強度と伸度のバランスに優れた多孔質膜が求められている。

[0006] そのような背景を鑑み、例えば特許文献2には、高い透水性と高い耐薬品性を有しており、膜強度の低下なく、薬品類を使用することができる中空糸膜が開示されている。

[0007] また、特許文献3には、高い強度を持ち、かつ、透水性能に優れた多孔性中空糸膜、及び、該多孔性中空糸膜の製造方法が開示されており、膜構造の

面からは、三次元網目構造であることや、幹の太さが一定の範囲であることが指摘されている。

[0008] しかし、特許文献2では、優れた強度、透水性を発現するために必要な膜構造面からの構成要素については明記されていないだけでなく、多孔性中空糸膜の透水性、強度、及び伸度のバランスが、特許文献1に記載されているような強力な物理洗浄を採用するモジュールには、不十分である。また、特許文献3に記載の多孔性中空糸膜も、透水性、強度、及び伸度のバランスが、特許文献1に記載されているような強力な物理洗浄を採用するモジュールには、不十分である。さらに、強度に優れるために必要な膜構造は、三次元網目構造、幹の太さなど曖昧なパラメータで規定されており、透水性、強度、及び伸度のバランスに優れる膜構造面で必要な要素を適切に議論できていない。

[0009] 本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、透水性、強度、及び伸度のバランスに優れた多孔質膜を提供することを目的とする。また、本発明は、透水性、強度、及び伸度のバランスに優れた多孔質膜を製造する多孔質膜の製造方法を提供することを目的とする。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特許第6757739号

特許文献2：国際公開第2007/119850号公報

特許文献3：特許第6824284号

発明の概要

[0011] 本発明者らは、種々検討した結果、以下の本発明により、上記目的は達成されることを見出した。

[0012] すなわち、本発明の一態様に係る多孔質膜は、多孔質な構造を有する多孔質膜であって、多孔質膜を少なくとも多孔質構造が観測される任意の断面で切断した切断面において、膜断面の少なくとも多孔質構造が観測される、任意の撮影位置及び任意の撮影倍率で、多孔質構造を撮影した画像データより

算出されるフラクタル次元を、少なくとも2条件以上の複数の条件で算出した場合に、複数の条件毎に算出されるフラクタル次元は全て、1.5以上、1.9以下であることを特徴とする。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、実施例1に係る多孔質中空糸膜の断面の走査型電子顕微鏡写真を示す図である。

[図2]図2(A)～(F)の左図は、実施例1に係る多孔質中空糸膜の断面の一部を拡大した走査型電子顕微鏡写真を示す図であり、図2(A)～(F)の右図は、図2(A)～(F)の左図にそれぞれ対応するフラクタル次元Dの算出結果を示すグラフである。

[図3]図3は、実施例2に係る多孔質中空糸膜の断面の走査型電子顕微鏡写真を示す図である。

[図4]図4(A)～(F)の左図は、実施例2に係る多孔質中空糸膜の断面の一部を拡大した走査型電子顕微鏡写真を示す図であり、図4(A)～(F)の右図は、図4(A)～(F)の左図にそれぞれ対応するフラクタル次元Dの算出結果を示すグラフである。

[図5]図5は、比較例1に係る多孔質中空糸膜の断面の走査型電子顕微鏡写真を示す図である。

[図6]図6(A)～(F)の左図は、比較例1に係る多孔質中空糸膜の断面の一部を拡大した走査型電子顕微鏡写真を示す図であり、図6(A)～(F)の右図は、図2(A)～(F)の左図にそれぞれ対応するフラクタル次元Dの算出結果を示すグラフである。

[図7]図7は、実施例3に係る多孔質中空糸膜の断面の走査型電子顕微鏡写真を示す図である。

[図8]図8(A)～(F)の左図は、実施例3に係る多孔質中空糸膜の断面の一部を拡大した走査型電子顕微鏡写真を示す図であり、図8(A)～(F)の右図は、図8(A)～(F)の左図にそれぞれ対応するフラクタル次元Dの算出結果を示すグラフである。

[図9]図9は、実施例4に係る多孔質中空糸膜の断面の走査型電子顕微鏡写真を示す図である。

[図10]図10(A)～(F)の左図は、実施例4に係る多孔質中空糸膜の断面の一部を拡大した走査型電子顕微鏡写真を示す図であり、図10(A)～(F)の右図は、図10(A)～(F)の左図にそれぞれ対応するフラクタル次元Dの算出結果を示すグラフである。

[図11]図11は、比較例2に係る多孔質中空糸膜の断面の走査型電子顕微鏡写真を示す図である。

[図12]図12(A)～(F)の左図は、比較例2に係る多孔質中空糸膜の断面の一部を拡大した走査型電子顕微鏡写真を示す図であり、図12(A)～(F)の右図は、図12(A)～(F)の左図にそれぞれ対応するフラクタル次元Dの算出結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明に係る実施形態について説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。なお、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上、B以下」を意味する。

[0015] <多孔質膜>

本実施形態において、多孔質膜とは、多孔質な構造を有する多孔質膜であって、膜の内外に多数の孔を有する膜のことである。

[0016] 本発明の一実施形態に係る多孔質膜は、多孔質な構造を有する多孔質膜であって、多孔質膜を少なくとも多孔質構造が観測される任意の断面で切断した切断面において、膜断面の少なくとも多孔質構造が観測される、任意の撮影位置及び任意の撮影倍率で、多孔質構造を撮影した画像データより算出されるフラクタル次元を、少なくとも2条件以上の複数の条件で算出した場合に、複数の条件毎に算出されるフラクタル次元は全て、1.5以上、1.9以下である。そうであれば、透水性、強度、及び伸度のバランスに優れた多孔質膜が得られる。

[0017] 次に、フラクタル次元について説明する。

- [0018] 透水性、強度、及び伸度のバランスに優れた多孔質膜は、特許文献2や3に記載されているようにこれまで三次元網目構造であることが重要とされてきた。多孔質構造は、三次元網目構造のほかにも、球晶構造、独立細孔構造、マクロポイド構造などが知られているが、三次元網目構造とその他のそれぞれの構造の変化は、線引きが明確ではなく、連続的な変化によって発生するものである。例えば、三次元網目構造と球晶構造の間の線引きは、不明確であり、球晶構造になりかけている三次元網目構造なども存在するため、構造を言葉で表現している時点で、構造を数値として定義できておらず曖昧さを残しているという問題がある。また、多孔質膜を成型した場合、相分離法によって製造する原理上、断面の膜厚方向でも構造変化が発生するため、膜構造全体を一義的に議論することが困難という点でも曖昧さがある。
- [0019] 本発明者らは、それらの連続的な多孔質構造の状態変化に着目し、多孔質膜の多孔質構造の連続変化を表現する指標として、フラクタル次元を利用することを考えた。フラクタル次元とは、フラクタル幾何学において、より細かなスケールへと拡大するにつれ、あるフラクタルがどれだけ完全に空間を満たしているかを示す統計指標である。多孔質構造などを含め、自然界の複雑な構造は、その複雑さ故に、定量的な解析がなされていない。しかし、これらの複雑な形は、その周長、表面積などは測定単位（測定のものさし）を小さくすれば、測定値そのものはどんどん大きくなり、一部分を拡大すれば、統計的に、元と相似な構造が得られるなど、自己相似性がある。この自己相似性は、無限大のスケールでは成立しないことが多く、今回の多孔質構造においても、走査型電子顕微鏡（SEM）の解像度の問題があるため、倍率を無限大に拡大すると自己相似性が成立しないと考察されるが、ある範囲（倍率）において近似的に自己相似性が成り立つため、統計的自己相似性と呼ばれ、これをフラクタル次元として表現することができる。
- [0020] 本実施形態において、フラクタル次元の解析は、フラクタル次元が算出可能なものであれば、特に限定されない。例えば、デバйд法、スケール変換法、カバー法、ボックスカウンティング法などフラクタル次元の算出方法は

種々あるが、具体的には、多孔質膜を少なくとも多孔質構造が観測される任意の断面で切断した切断面において、膜断面の少なくとも多孔質構造が観測される、任意の撮影位置及び任意の撮影倍率で撮影した画像データ（二次元）からボックスカウンティング法で評価することができる。

[0021] さらに具体的には、本実施形態に係る多孔質膜の多孔質構造のフラクタル次元は、例えば、以下に示す方法にて算出され得る。まず、多孔質構造を、少なくとも多孔質構造が観測される任意の断面で切断した切断面において、膜断面の少なくとも多孔質構造が観測される、任意の撮影位置及び任意の撮影倍率で、走査型電子顕微鏡（SEM）（日本電子株式会社製、JSM-IT200）を用いて撮影する。撮影した多孔質構造画像を、オープンソースの画像処理ソフトウェアであるImage Jを用いて、画像処理を行うことで、フラクタル次元を算出することができる。

[0022] 任意の撮影位置は、多孔質膜を少なくとも多孔質構造が観測される任意の断面で切断した切断面において、膜断面の少なくとも多孔質構造が観測される位置であれば特に限定されないが、具体的には、例えば、多孔質膜が中空糸状である場合、外周、中央部、内周などの切断面を撮影することができる。

[0023] 任意の撮影倍率は、上記の任意の撮影位置で、多孔質膜の少なくとも多孔質構造が観測され、自己相似性が成立する程度で、フラクタル性が壊れない程度の倍率であれば特に限定されないが、具体的には、例えば、倍率300～20000倍でSEMを用いて撮影することが好ましい。

[0024] 画像処理の手順として、具体的には、前記多孔質構造画像の二値化を行い、一つの区画における多孔質構造を構成する固形分部分（樹脂部分）と空隙部分とを識別し、二値化した画像に対してImage JのBox Counting機能を用いて、フラクタル次元を算出することができる。なお、ボックスカウンティング法によるフラクタル次元の解析は公知の方法であり、解析結果の再現性が得られる限り、フラクタル次元の解析に他の同機能を有する画像解析ソフトウェアあるいはプログラムを用いてもよい。

[0025] フラクタル次元を算出するために利用するボックスカウンティング法の原理は、下記の通りである。

(1) 二値化した多孔質構造画像を格子で覆う。(より具体的には、ピクセルサイズを変化させて格子とすることができる。)

(2) 多孔質構造の樹脂部分が存在する格子の数をカウントする。

(3) 格子の大きさを変化させながら、同じ様に格子の数をカウントする。

(4) 格子の大きさとカウントした格子の数を両対数グラフにプロットし、最小自乗法で算出した、直線の傾き (D) をフラクタル次元とする。

[0026] 数式上は、下記式 (1) で表現され、D がフラクタル次元、 δ は格子の大きさ、 $N(\delta)$ は δ の格子の大きさの時の多孔質構造の樹脂部分が存在する格子の数である。 δ を変化させながら、 $N(\delta)$ と δ の両対数をプロットすると、フラクタル幾何性を有する画像であれば、プロットは直線に乗り、その直線の傾きを D として表現することができる。

[0027] [数1]

$$D = - \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\log N(\delta)}{\log \delta} \quad (1)$$

[0028] 上記フラクタル次元は、多孔質構造の複雑さを定量的に示す指標であり、具体的には、2 に数値が近いほど、その多孔質構造は、密であり、かつ複雑な構造になっており、水を流す際に複雑な流路になることが考えられる。一方、1 に近いほど、疎であり、かつ、複雑化していないシンプルな構造であり、複雑な流路にならないことが考えられる。

[0029] 本実施形態において、透水性、強度、及び伸度のバランスに優れた多孔質膜を得るためには、上記のようにして得られた多孔質膜の断面方向のフラクタル次元が 1.5 以上、1.9 以下であることが重要である。前記フラクタル次元が上記範囲内であれば、前記多孔質膜の多孔質構造はフラクタル幾何性を有していると言える。

[0030] 透水性を得るためには、多孔質構造はできるだけ疎であり、空隙の空間が

多く、多孔質構造が複雑に入り組んでいない単純な流路であることが重要である。つまり、フラクタル次元が相対的に小さいことが重要である。フラクタル次元が1.9より大きい場合には、多孔質構造が密で、かつ、複雑な流路になっていることを示唆しており、十分な透水性を得ることができない。一方で、強度と伸度については、多孔質構造が、密であって複雑に入り組んだ構造であることが好ましい。フラクタル次元が1.5より小さい場合には、多孔質構造が疎になっており、かつ、多孔質構造がシンプルな構造になっていることを示唆しており、十分な強度及び伸度を保持できない。

[0031] 前記フラクタル次元は、好ましくは、1.7以上1.9以下、より好ましくは、1.8以上1.9以下である。

[0032] また、本実施形態では、任意の撮影位置及び任意の撮影倍率で、少なくとも2条件以上の複数の条件で多孔質構造を撮影し、複数の条件で撮影した各画像データよりフラクタル次元をそれぞれ算出する。2条件以上の複数の条件で多孔質構造を撮影し、条件毎にフラクタル次元を算出すれば、再現性を確認することができるだけでなく、膜全体の構造の複雑性の変化を評価することができる。

[0033] なお、多孔質構造を撮影する条件は、撮影位置と撮影倍率の組み合わせが異なれば、異なる条件と考える。例えば、多孔質膜が中空糸状であり、フラクタル次元を算出する画像データを撮影する複数の条件が2条件である場合の、任意の撮影位置、及び、任意の撮影倍率を例示すると、（条件1：外周・5000倍、条件2：外周・10000倍）、（条件1：外周・5000倍、条件2：内周・5000倍）、（条件1：外周・5000倍、条件2：内周・10000倍）等が挙げられる。

[0034] つまり、撮影位置は同じで撮影倍率が異なる2つの条件を2条件とすることもできるし、撮影位置は異なり撮影倍率が同じである2つの条件を2条件とすることもできるし、撮影位置及び撮影倍率がどちらも異なる2つの条件を2条件とすることもできる。

[0035] 本実施形態では、少なくとも2条件で多孔質構造を撮影し、撮影した各画

像データのフラクタル次元をそれぞれ算出すればよいが、より好ましくは、4条件以上で撮影した各画像データよりフラクタル次元を算出することであり、さらに好ましくは、6条件以上で撮影した各画像データよりフラクタル次元を算出することである。

[0036] また、このようにして少なくとも2条件以上の複数の条件毎に算出されるフラクタル次元が、全て、1.5以上、1.9以下であることが重要である。2条件以上の複数の条件毎に算出したフラクタル次元が、全て、1.9以下であれば、十分な透水性を得ることができる。また、2条件以上の複数の条件毎に算出したフラクタル次元が、全て、1.5以下であれば、十分な強度及び伸度を得ることができる。

[0037] これは、多孔質膜の多孔質構造の断面方向に対して、大部分が同じ程度のフラクタル次元（樹脂部分の密疎具合と流路の複雑さの程度）であれば、目的とする透水性、強度、及び伸度のバランスに優れた多孔質膜を確実に得ることができるからである。好ましくは、多孔質膜の多孔質構造の断面方向に対して、全て、同じ程度のフラクタル次元であることが望ましい。

[0038] また、前記フラクタル次元を、少なくとも2条件以上の複数の条件で撮影した画像データより算出した場合に、複数の条件毎に算出されるフラクタル次元の最大値と最小値の差分が、0.1以下であることが好ましい。そうであれば、透水性、強度、及び伸度のバランスに優れた多孔質膜がより確実に得られる。

[0039] このことは、複数の条件毎に算出されるフラクタル次元が、同じ程度であることが好ましいからだと考えられる。複数の条件毎に算出されるフラクタル次元が変化しているということは、多孔質膜の疎、密、流路の複雑さの程度が、断面の任意の点で変化していることを示す。基本的に相分離過程が同じであれば、相分離現象がフラクタル幾何性を有する現象と考えられるので、相分離の進行度によらず、フラクタル次元は一定の範囲に入る。しかし、僅かでも相分離過程が変化した場合には、当該箇所の分離構造の粗密や流路の複雑さが変化するため、フラクタル次元でその過程変化を検出することが

可能である。つまり、フラクタル次元の変化が0.1以下であれば、同じ多孔質膜内で相分離過程が大きく変化していないことを意味する。したがって、フラクタル次元の変化が0.1以下であれば、相分離過程が、多孔質膜を形成する過程で大きく変化していないため、水が流れやすく、部分的な相構造の変化を起点とした強度や伸度の悪化が発生しにくい。

[0040] 前記フラクタル次元の最大値と最小値の差分は、より好ましくは、0.001以上、0.09以下であり、さらに好ましくは、0.01以上、0.07以下である。

[0041] また、前記フラクタル次元を、少なくとも6条件以上の複数の条件で算出した場合に、フラクタル次元のCV値（変動係数）は、0.1%以上2.0%以下であることが好ましい。そうであれば、透水性、強度、及び伸度のバランスに優れた多孔質膜がより確実に得られる。

[0042] このことは、複数の条件毎に算出されるフラクタル次元が、同じ程度であることが好ましいからだと考えられる。疎部と密部があるような多孔質構造の場合、引っ張ると疎部は伸びるが密部は伸びないので、破断や亀裂が生じやすい、つまり、密、疎や流路の複雑さが断面方向でバラついていなければ、均一な耐久性が得られる。よって、断面方向の複数の条件で撮影して、フラクタル次元のCV値が2.0%以下である場合には、密、疎や流路の複雑さが断面方向でバラついておらず、透水性、強度、及び伸度のバランスに優れた多孔質膜がより確実に得られる。一方、0.1%よりCV値を小さくすることは、フラクタル次元の解析技術の測定誤差上で困難である。

[0043] 前記フラクタル次元のCV値（変動係数）は、より好ましくは、0.1%以上1.8%以下、さらに好ましくは、0.1%以上1.5%以下である。

[0044] 本実施形態に係る多孔質膜は、熱可塑性樹脂を含むことが好ましい。そうであれば、透水性、強度、及び伸度のバランスに優れた多孔質膜がより確実に得られる。前記多孔質膜に含まれる熱可塑性樹脂は、多孔質膜全体に対して10～100質量%であることが好ましく、30～100質量%であることがより好ましい。

- [0045] 前記熱可塑性樹脂は、多孔質膜を構成することができる樹脂であれば、特に限定されないが、例えば、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリクロロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、結晶性セルロース、ポリサルホン（P S F）、ポリフェニルサルホン、ポリエーテルサルホン、A B S（アクリロニトリルブタジエンスチレン）樹脂、A S（アクリロニトリルスチレン）樹脂及びそれらの重合体や混合物などが考えられる。
- [0046] これらの中で、薬品に対する耐久性や強度面に優れるという観点から、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンおよびそれらのコポリマーなどの、フッ化ビニリデン系樹脂がより好ましい。特に、非溶媒誘起相分離法に基づいて多孔質膜を製造する場合、上記例示したフッ化ビニリデン系樹脂、又はポリサルホンがより好ましい。前記熱可塑性樹脂としては、上記例示の樹脂を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。
- [0047] 前記フッ化ビニリデン系樹脂は、多孔質膜を構成することができるフッ化ビニリデン系樹脂であれば、特に限定されない。前記フッ化ビニリデン系樹脂としては、具体的には、フッ化ビニリデンのホモポリマーや、フッ化ビニリデン共重合体等が挙げられる。前記フッ化ビニリデン共重合体は、フッ化ビニリデン由来の繰り返し単位を分子中に有する共重合体であれば、特に限定されない。前記フッ化ビニリデン共重合体としては、具体的には、フッ化ビニル、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、及び三フッ化塩化エチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種とフッ化ビニリデンとの共重合体等が挙げられる。前記フッ化ビニリデン系樹脂としては、上記例示の中でも、フッ化ビニリデンのホモポリマーであるポリフッ化ビニリデンが好ましい。また、前記フッ化ビニリデン系樹脂としては、上記例示の樹脂を単独で用

いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0048] 前記多孔質膜は、熱可塑性樹脂以外にも、他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、例えば、熱硬化性樹脂、及び親水化処理のための界面活性剤等が挙げられる。

[0049] 本実施形態に係る多孔質膜の構造は、特に限定されないが、三次元網目構造が好ましい。多孔質膜が三次元網目構造であると、隣り合う孔同士の連通性がよいため、多孔質膜を水が通過する際の抵抗が小さく、高い透水性能を発現させることができ、透水性、強度及び伸度のバランスにより優れる。

[0050] また、本実施形態に係る多孔質膜内の空間の体積比である空隙率は、特に限定されないが、50～90%が好ましく、より好ましくは、55～90%である。空隙率が55%以上であれば、十分な純水透過速度を得ることができ、90%以下であれば、十分な膜の強度が得られ、膜ろ過の実施中に多孔質膜の破断や折れが発生しにくく、膜としての耐久性がよい。

[0051] 前記空隙率は、湿潤状態の多孔質膜の質量と乾燥状態の多孔質膜の質量から下記の数式(2)に基づいて計算した。湿潤状態の多孔質膜の質量は、50wt%EtOH水溶液に5分間浸漬した後に、純水を10分間通水し、湿潤状態にした多孔質膜の質量である。乾燥状態の質量は、多孔質膜を完全乾固した際の質量である。

$$\text{空隙率 (\%)} = \left((\text{湿潤状態の質量 (g)}) - (\text{乾燥状態の質量 (g)}) \right) / (\text{湿潤状態の質量 (g)}) \times 100 \quad (2)$$

[0052] また、本実施形態に係る多孔質膜の公称孔径は、特に限定されない。前記多孔質膜は、精密ろ過膜や限外ろ過膜などの所望の膜に使用することができ、目的用途によって求められる公称孔径が異なるため、所望の公称孔径を自由に選択することができる。

[0053] 本実施形態に係る多孔質膜の形状は、特に限定されない。前記多孔質膜の形状としては、例えば、平膜状であってもよいし、中空糸状であってもよい。この中でも、膜面積を大きくすることができ処理能力を高めることができるという観点で、中空糸状が好ましい。

[0054] 前記多孔質膜が中空糸膜である場合、中空糸膜の内径は、 $200 \sim 2500 \mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは、 $200 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $300 \sim 2000 \mu\text{m}$ である。中空糸膜の内径が $200 \mu\text{m}$ 以上であれば、透過液の抵抗（管内圧損）が大きくなりすぎず、流れが良好である。内径が $2500 \mu\text{m}$ 以下であれば、多孔質膜の潰れ、ゆがみなどの変形が生じにくい。

[0055] また、中空糸膜の外径は、 $300 \sim 3000 \mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは、 $300 \sim 2500 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $500 \sim 2500 \mu\text{m}$ である。中空糸膜の外径が $300 \mu\text{m}$ 以上であれば、中空糸膜として十分な強度が維持できる。外径が $3000 \mu\text{m}$ 以下であれば、中空糸膜の膜面積を確保しやすい。

[0056] また、本実施形態に係る多孔質膜の膜厚は、特に限定されないが、 $50 \mu\text{m}$ 以上、 $1000 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50 \sim 700 \mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましく、 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲内であることがさらに好ましい。多孔質膜の膜厚が $50 \mu\text{m}$ 以上であれば、十分な強度が得られ、ゆがみなどの変形が発生しにくい。また、前記膜厚が $1000 \mu\text{m}$ 以下であれば、マクロポイドが発生しにくく、好適な膜構造を得ることができる。

[0057] （純水透過速度）

本実施形態に係る多孔質膜は、膜間差圧 0.1 MPa 、 25°C における透水量（純水透過速度）が、 $200 \sim 100,000 \text{ L}/\text{m}^2/\text{時}$ であることが好ましい。純水透過速度が上記範囲内であれば、透水性能に優れる。より好ましくは、 $200 \sim 50,000 \text{ L}/\text{m}^2/\text{時}$ であり、さらに好ましくは、 $250 \sim 30,000 \text{ L}/\text{m}^2/\text{時}$ である。

[0058] 前記純水透過速度は、例えば、多孔質膜が中空糸膜である場合、以下のようにして求めることができる。まず、測定対象物である中空糸膜を、エタノール 50 質量％水溶液に 15 分間浸透させ、その後、 15 分間純水で洗浄するといった湿潤処理を施す。この湿潤処理を施した中空糸膜の一端を封止した、有効長 20 cm の多孔質中空糸膜モジュールを用い、原水として純水を

利用し、ろ過圧力が0.1 MPa、温度が25℃の条件で外圧ろ過して、時間当たりの透水量を測定する。この測定した透水量から、単位膜面積、単位時間、単位圧力当たりの透水量に換算して、膜間差圧0.1 MPaにおける透水量 ($\text{L}/\text{m}^2/\text{時}$: LMH) を得ることができる。

[0059] (引張破断強度)

本実施形態に係る多孔質膜は、透水性、強度、及び伸度のバランスに優れており、分離膜として広く活用され得る。具体的には、水処理分野や気体分離分野等で、多孔質膜を用いた分離技術が好適に用いられる。水処理分野では、例えば、浄水超純水製造、排水回収、及び海水の脱塩等を目的として、多孔質膜を用いた分離技術において、好適に用いられる。また、気体分離分野では、空気の浄化、空気からの水蒸気や二酸化炭素の分離、及び排気ガスからの有害成分の分離・除去等を目的として、多孔質膜を用いた分離技術が好適に用いられる。また、多孔質膜を用いた分離技術としては、具体的には、多孔質膜を用いた膜ろ過法等に好適に用いられる。

[0060] 多孔質膜の強度は、これら使用分野によって好ましい強度の範囲が異なり、例えば、排水回収、濃縮操作など膜への負荷の大きい分野で利用される場合、前記多孔質膜の引張破断強度は、具体的には、 $8 \text{ N}/\text{mm}^2$ 以上 $15 \text{ N}/\text{mm}^2$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $8 \text{ N}/\text{mm}^2$ 以上 $14 \text{ N}/\text{mm}^2$ 以下であり、さらに好ましくは、 $8 \text{ N}/\text{mm}^2$ 以上 $13 \text{ N}/\text{mm}^2$ 以下である。 $8 \text{ N}/\text{mm}^2$ よりも小さい場合、負荷の大きい分野では、実用上十分な強度でなく、使用中に多孔質膜の破断や折れが発生し膜としての耐久性に欠ける。また、 $15 \text{ N}/\text{mm}^2$ よりも高い強度の多孔質膜を作成することは、技術的に困難である。

[0061] 一方、浄水処理、医療用水など膜への負荷の小さい分野で利用される場合、前記多孔質膜の引張破断強度は、具体的には、 $3.2 \text{ N}/\text{mm}^2$ 以上 $6.5 \text{ N}/\text{mm}^2$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $3.3 \text{ N}/\text{mm}^2$ 以上 $6.5 \text{ N}/\text{mm}^2$ 以下であり、さらに好ましくは、 $3.5 \text{ N}/\text{mm}^2$ 以上 $6.5 \text{ N}/\text{mm}^2$ 以下ある。 $3.2 \text{ N}/\text{mm}^2$ よりも小さい場合、負荷の小さい

分野であっても、実用上十分な強度でなく、使用中に多孔質膜の破断や折れが発生し膜としての耐久性に欠ける。また、負荷の小さい分野に好適な多孔質膜であって、 6.5 N/mm^2 よりも高い強度の多孔質膜を作ることは、技術的に困難である。

[0062] 前記引張破断強度は、例えば、所定の大きさに切った多孔質膜を所定の速度で引っ張り、多孔質膜が破断したときの、多孔質膜の伸びを表したものである。前記引張破断強度は、例えば、引張試験機（株式会社島津製作所製、オートグラフAG-Xplus）を用いた引張試験によって測定することができる。具体的には、約 25°C の水中で、試験片を引張試験機にチャック間距離 50 mm で装着し、約 100 mm/分 の速度で引張り、試験片が破断する時点における荷重を測定して引張破断強度を測定することができる。

[0063] （引張破断伸度）

本実施形態に係る多孔質膜の引張破断伸度は、特に限定されないが、 $20 \sim 400\%$ の範囲が好ましく、より好ましくは $20 \sim 300\%$ 、さらに好ましくは、 $20 \sim 250\%$ である。 20% 以上であれば、多孔質膜が実用上、十分に使用でき、膜として十分な耐久性が得られる。また、 400% より伸びても問題はないが、多孔質膜は容器の中に入れて利用する場合が多く、現実的に 400% より伸びる状態になることはないため、それ以上の伸度は不要である。

[0064] 前記引張破断伸度は、例えば、前述した引張破断強度と類似の方式で測定することができる。すなわち、前記引張破断強度の測定時と同一の条件で、試験片を引張試験機に装着し、約 100 mm/分 の引張速度で引張り、試験片が破断する時点における変位を測定して引張破断伸度を下記式（3）によって算出することができる。

$$\text{伸度}(\%) = (\text{破断時チャック間距離} - \text{測定開始時チャック間距離}) / \text{測定開始時チャック間距離} \times 100 \quad (3)$$

[0065] <多孔質膜の製造方法>

本実施形態に係る多孔質膜の製造方法は、上述の多孔質膜を製造すること

ができれば、特に限定されない。この製造方法としては、熱誘起相分離法（Thermally Induced Phase Separation：TIPS法）や、非溶媒誘起相分離法（Nonsolvent Induced Phase Separation：NIPS法）等が挙げられる。

[0066] より具体的には、上記フラクタル次元の規定を満たし、排水回収、濃縮操作など膜への負荷の大きい分野で好適に用いられる引張破断強度が $8 \sim 15 \text{ N/mm}^2$ の多孔質膜を製造する方法として、例えば、以下のようなTIPS法に基づく製造方法が挙げられる。この製造方法としては、熱可塑性樹脂、充填剤、溶剤、及び相分離促進剤を含む製膜原液を調製する調製工程と、前記製膜原液を温度変化により前記製膜原液の相分離が開始する相分離開始温度より高い温度で押し出す押出工程と、押し出された前記製膜原液を、前記製膜原液の相分離開始温度より低い温度の凝固液に接触させる熱誘起相分離法に基づき、多孔質膜を形成する形成工程と、を含み、前記製膜原液における熱可塑性樹脂と溶剤／相分離促進剤混合物とのHSP距離を、 3.75 以上 6.50 以下とし、前記押出工程における製膜原液の温度と形成工程における凝固液の温度の温度差を、 55°C 以上 100°C 以下とする方法が挙げられる。

[0067] また、上記フラクタル次元の規定を満たし、浄水処理、医療用水など膜への負荷の小さい分野で好適に用いられる引張破断強度が $3.2 \sim 6.5 \text{ N/mm}^2$ の多孔質膜を製造する方法として、例えば、以下のようなNIPS法に基づく製造方法が挙げられる。この製造方法としては、熱可塑性樹脂、溶剤、及び相分離促進剤を含む製膜原液を調製する調製工程と、前記製膜原液を押し出す押出工程と、押し出された前記製膜原液を、少なくとも非溶媒を含む凝固液に接触させて非溶媒誘起相分離法に基づき、多孔質膜を形成する形成工程とを含み、前記製膜原液における熱可塑性樹脂と溶剤／相分離促進剤混合物とのHSP距離を、 4.85 以上 7.50 以下とし、前記製膜原液と前記凝固液とのHSP距離を、 3.0 以上 34.2 以下とする方法が挙げられ

る。

[0068] 以下に、より具体的に、前記多孔質膜を製造する方法を説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

[0069] [TIPS法]

TIPS法とは、温度変化により、相分離現象を起こさせる方法である。TIPS法に基づく本実施形態に係る多孔質膜の製造方法は、より詳細には、例えば、少なくとも、熱可塑性樹脂と、充填剤、溶剤、相分離促進剤の機能の異なる4つの成分を含む製膜原液を調製し、温度変化により、前記製膜原液の相分離が開始する相分離開始温度より高い温度で、均一状態の前記製膜原液を押し出し、前記相分離開始温度より低い温度の凝固液に接触させ、前記製膜原液を凝固させて多孔質膜を形成する方法等が挙げられる。

[0070] (調製工程)

本実施形態に係る多孔質膜の製造のためには、まず、少なくとも、熱可塑性樹脂と、充填剤、溶剤、相分離促進剤の機能の異なる4つの成分を含む製膜原液を調製する。

[0071] 前記熱可塑性樹脂は、多孔質膜に含まれる熱可塑性樹脂として例示した前記熱可塑性樹脂を用いることができる。そうであれば、透水性、強度及び伸度のバランスに優れた多孔質膜を得ることができる。

[0072] 前記充填剤は、粘度調整のために用いられ、薬品などによる抽出が容易で粒径分布の比較的狭い微粒子が望ましい。その例として、シリカ、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、鉄、亜鉛などの金属酸化物または水酸化物、ナトリウム、カリウム、カルシウム等の塩類などを例示することができる。特に、凝集性を有する無機充填剤は、通常であれば熱可塑性樹脂と溶剤とが相分離してしまうような組成に添加することで熱可塑性樹脂と溶剤との溶液安定性が向上する結果、より大きな孔径を有する多孔質膜を製造するときに好適である。このような凝集性の点から無機充填剤としては、上記の粒子の中でもシリカが好適であり、シリカとしては、親水性、疎水性、球状、また

は無定形のシリカのいずれでもよい。また、前記充填剤は、上記例示化合物を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0073] 前記溶剤は、貧溶媒が好ましいが、この限りではなく、熱可塑性樹脂の相分離挙動の検討から良溶媒、またはそれらを混合した溶媒を用いる場合もある。なお、非溶媒を含んでいてもよい。

[0074] 前記溶剤としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクタム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)等のフタル酸エステル類；メチルベンゾエイト、エチルベンゾエイト等の安息香酸エステル類；リン酸トリフェニル、リン酸トリブチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類； γ -ブチロラクトン、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、シクロヘキサノン、アセトフェノン、イソホロン等のケトン類などが挙げられる。中でも水溶性溶剤が好ましく、水溶性溶剤を用いると、製膜後、多孔質膜から溶剤を抽出する際に、水を使用することが可能である。抽出した溶剤は生物処理等によって処分することが可能となる。本発明の多孔質中空系膜の製造のためには、上記の溶剤のなかでも、環境負荷、安全面、コスト面の観点から γ -ブチロラクトンが好ましい。また、前記溶剤は、上記例示化合物を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0075] 前記相分離促進剤は、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、モノラウリン酸デカグリセリンのようなポリグリセリン脂肪酸エステル類、モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリンのようなポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンラウリルエーテルやポリオキシエチレンセチルエーテルのようなポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオ

キシプロピレンセチルエーテルのようなポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルのようなポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、モノパルミチン酸ポリオキシエチレンソルビタンのようなポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドンとビニルアセテートとの共重合体、ビニルピロリドンとビニルカプロラクタムとの共重合体等のポリビニルピロリドン系樹脂などが挙げられる。これらの中でも、トリエチレングリコールまたはグリセリンが好ましい。また、前記相分離促進剤は、上記例示化合物を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0076] 上記製膜原液における熱可塑性樹脂と溶剤／相分離促進剤混合物のH S P 距離が3. 75以上6. 50以下であることが好ましい。
- [0077] 透水性、強度、及び伸度のバランスに優れた多孔質膜を得るためには、相分離過程が多孔質膜の形成過程で変化しない、つまり、フラクタル次元が一定であることが重要である。熱誘起相分離において、多孔質膜の形成過程で、三次元網目構造から過程変化が起きる可能性が最も高いのが、球晶構造である。相分離過程が変化することによる球晶構造の発生を抑制するには、相分離の速度を高め、より短時間で相構造を形成することが重要である。相分離の速度は、主に、製膜原液の組成によって決定される。
- [0078] 樹脂と溶剤／相分離促進剤混合物とのH S P 距離が遠いほど、樹脂の溶解性が落ちるため、相分離しやすい。一方、H S P 距離が近いほど相分離しにくいいため、相分離の速度が遅く、球晶構造が発生し、部分的なフラクタル次元の上昇を招くだけでなく、透水性、強度、及び伸度が悪化するおそれがある。H S P 距離が6. 5以下であれば、熱可塑性樹脂を上手く溶解することができ、好適な多孔質膜を形成することができる。一方、H S P 距離が3. 75以上であれば、相分離しやすく、透水性、強度及び伸度のバランスに優れた多孔質膜を得ることができる。H S P 距離は、より好ましくは、3. 8以上、6. 0以下、さらに好ましくは、4以上、6以下である。

[0079] ここで、HSP距離とは、Hansen溶解性パラメータ（Hansen CM:Hansen Solubility Parameters:A User's Handbook, Second Edition”, CRC Press（2007））である。熱可塑性樹脂と、溶剤／相分離促進剤混合物における距離（ R_a ）を比較し、その距離が遠い方（数値が大きい方）が溶解性が低いことを示すパラメータである。物質1、2の間の R_a は以下のような数式（4）で表現される。ここで、 δ_d はSP値（溶解性パラメータ）の分散力項 [$(\text{MPa})^{1/2}$]、 δ_p はSP値の双極子間力項 [$(\text{MPa})^{1/2}$]、および δ_h はSP値の水素結合力 [$(\text{MPa})^{1/2}$]を表す。

$$R_a \text{ between 1 and 2} = (4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2)^{1/2} \quad (4)$$

[0080] なお、溶剤／相分離促進剤の混合物の場合、それぞれ単体の δ_d 、 δ_p 、 δ_h と、その質量分率から、下記式（5）に基づき、 δ_d 、 δ_p 、 δ_h を算出したのちに、 R_a の計算を行う。

$$\delta_d = \delta_d \times (\text{溶剤の質量分率}) + \delta_d \times (\text{相分離促進剤の質量分率}) \quad (5)$$

[0081] 文献（Allan F. M. barton, “CRC Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters” CRC Corp. 1991）などに基づく溶解性パラメータの一例を下記表1に示す。混合溶剤の場合には、各溶解性パラメータをその質量に基づいて加算法則により計算したパラメータを使用する。

[0082] [表1]

名称		溶解性パラメータ		
		δ_d	δ_p	δ_h
ポリフッ化ビニリデン	PVDF	17.2	12.5	9.2
γ -ブチロラクトン	GBL	19.0	16.6	7.2
グリセリン	Gly	17.4	12.1	29.3
トリエチレングリコール	tri-EG	16.0	12.5	18.6

- [0083] 上記、少なくとも、熱可塑性樹脂、充填剤、溶剤、及び相分離促進剤を含む製膜原液の組成として、製膜原液における各成分の含有割合は、特に限定されないが、形成する多孔質膜の透水性、強度及び伸度のバランスの観点から、製膜原液の総量に対する質量割合で、熱可塑性樹脂が18質量%以上40質量%以下であり、溶媒が10質量%以上60質量%以下であり、相分離促進剤が10質量%以上30質量%以下であり、充填剤が10質量%以上50質量%以下であることが好ましい。これらの含有割合が100となるように構成することが好ましい。製膜原液における各成分の含有割合が上記範囲内であれば、好適な多孔質膜を形成することができる。
- [0084] 前記製膜原液には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、染料などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。
- [0085] 前記製膜原液の調製方法は、特に限定されず、任意の手法により行うことができる。例えば、上述した熱可塑性樹脂、充填剤、溶剤及び相分離促進剤を混合し、混練することで、製膜原液を調製することができる。混練の際に例えば、二軸混練設備、ニーダー、及びミキサー等を用いることができる。ここで、混練（熱可塑性樹脂を溶剤に溶解させる際の）温度は、特に限定されないが、後述する押出工程において、温度変化により前記製膜原液の相分離が開始する相分離開始温度より高い温度で前記製膜原液を押し出すことから、当該相分離開始温度より高い温度であることが好ましい。この温度としては、例えば、60～250℃であることが好ましく、80～200℃であることがより好ましい。
- [0086] 混練温度が相分離開始温度より高い温度であれば、製膜原液の粘度の増大が抑えられ、好適な膜構造を有する多孔質膜を得ることができる。具体的には、球晶やマクロボイドが形成されにくく、十分な強度を有する多孔質膜を得ることができる。また、混練温度が250℃以下であれば、熱可塑性樹脂の熱劣化が抑えられ、好適な膜構造を有する多孔質膜を得ることができる。具体的には、マクロボイドや緻密な層が形成されにくく、透水性、強度及び

伸度のバランスに優れた多孔質膜を得ることができる。

[0087] 相分離が開始する温度は、前記製膜原液を、その温度を低下させて、相分離が開始する温度である。相分離が開始する温度としては、具体的には、以下のように測定する（詳しくは非特許文献；ポリマーアロイの構造・物性制御と最新技術、扇澤敏明・瀬和則・今井昭夫、情報機構を参照）。まず、温度コントローラ付きの光学顕微鏡のステージ上にスライドガラスとカバーガラスとを置き、そのスライドガラスとカバーガラスとが120℃になるように加熱する。この加熱したスライドガラスとカバーガラスとの間に、均一相状態の製膜原液を挟み込む。そして、このスライドガラスとカバーガラスとの温度を、少しずつ降温又は昇温、例えば、3℃ずつの降温を行い、相分離した際に生じる白濁（2相の屈折率の差に起因）を目視で確認し、その確認した温度を測定する。この温度を、相分離が開始する温度とする。すなわち、この測定方法は、製膜原液が透明であれば均一相状態であり、白濁していれば相分離状態であるとし、部分的にでも白濁を確認した時点の温度を相分離が開始する温度（相分離開始温度）として、測定する方法である。

[0088] 上記相分離開始温度の測定方法は、充填剤（シリカなど）がある場合、充填剤は溶解せず、白濁するため、相分離開始温度を測定することが困難である。そのため、充填剤のある組成の場合には、充填剤を除いた成分系での、疑似的な相分離開始温度である。

[0089] 前記製膜原液は、混練中、または混練後において真空ポンプを用いた脱気を行うことが好ましい。脱気することで、不純物が少なく、かつ気泡が少ない安定した原液を得ることができる。

[0090] （押出工程）

かくして得られる製膜原液を、温度変化により前記製膜原液の相分離が開始する相分離開始温度より高い温度で、スリットや二重管構造等のノズルから押し出す。押出温度が相分離開始温度よりも高い温度であれば、製膜原液が均一な溶解状態を維持することができるため、好適な膜構造を有する多孔質膜を得ることができる。

- [0091] 押し出された製膜原液の膜厚は、特に限定されないが、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50\sim700\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましく、 $50\sim500\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることがさらに好ましい。前記膜厚が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば、十分な強度の多孔質膜が得られ、ゆがみなどの変形が発生しにくい。また、前記膜厚が $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、マクロポイドが発生しにくく、好適な膜構造を得ることができる。
- [0092] また、押し出された製膜原液の形状は、特に限定されず、例えば、平膜状、中空糸状、チューブ状等、任意に設定することができるが、この中でも、膜面積を大きくすることができ、膜の処理能力を高めることができるという観点で、中空糸状であることが好ましい。
- [0093] 中空糸膜を製造する場合、透水性を高めたい場合には、例えば、押出工程において、円環状の外側吐出口と、前記外側吐出口の内側に配置する円状または円環状の内側吐出口とを備える中空糸成型ノズル等の多重環ノズルを用い、前記内側吐出口から、内部凝固液を押し出しながら、前記外側吐出口から、前記製膜原液を押し出すことによって、押し出された中空糸状の前記製膜原液を前記内部凝固液と接触させることが好ましい。このことは、中空糸成型用ノズルから押し出された中空糸状の製膜原液の内周面側と、内部凝固液との溶剤交換が、好適な速度で行われるためと考えられる。このため、内周面側付近の構造が好適な中空糸膜が得られ、透水性及び分画特性にともに優れた前記中空糸膜をより好適に製造できると考えられる。
- [0094] 内部凝固液としては、中空糸膜を製造する際に内部凝固液として用いることができる凝固液であれば、特に限定されない。具体的には、例えば、ジメチルアセトアミドとグリセリンとの混合溶剤、 γ -ブチロラクトンとグリセリンとの混合溶剤、 γ -ブチロラクトンとエチレングリコールとの混合溶剤、 γ -ブチロラクトンと水との混合溶剤、ジメチルアセトアミドと水との混合溶剤、ジメチルホルムアミドと水との混合溶剤等が挙げられる。この中でも、 γ -ブチロラクトンとグリセリンとの混合溶剤やジメチルアセトアミドと水との混合溶

剤、または水が、中空糸膜の成形性が良いという点から好ましい。

[0095] (形成工程)

スリットやノズルから押し出された製膜原液を、凝固液（外部凝固液）と接触させて、冷却固化させ、多孔質膜を形成する。

[0096] 押し出された製膜原液を、凝固液（外部凝固液）に接触させる前に、気体（通常、空気）中を走行させてもよい。すなわち、製膜原液をノズルから押し出した後に所定の距離（通常、5～300mm）、気体（通常、空気）中を走行させてから凝固液中で凝固させる、いわゆる乾式製膜法、あるいは、製膜原液をノズルから押し出して後述する凝固液中で凝固させる、いわゆる湿式製膜法のいずれも適用可能である。乾式製膜法において、必要に応じて走行中の押し出された製膜原液の周囲を囲って走行糸周辺の空気層の乱れを防いだり、空気温湿度の調整を行ったりしてもよい。

[0097] 前記凝固液としては、本発明の効果を損なわない限りいかなるものでも使用できるが、凝固液は押し出された製膜原液を冷却するために使用されるものであり、凝固液の温度が、前記製膜原液の相分離開始温度より低い温度であることが好ましい。そうであれば、TIPS法に基づく相分離が進行しやすく、好適な多孔質膜を得ることができる。

[0098] さらに、前記凝固液の温度は、前記製膜原液の温度との温度差が、55℃以上100℃以下であることが好ましい。

[0099] 熱誘起相分離法によって多孔質膜を形成する場合、相分離の駆動力は熱であるため、製膜原液と凝固液の温度差が小さい方が、熱の伝達が遅くなるため、相分離が進行しやすい。一方、温度差が大きい方が、熱の伝達が早くなるため、相分離が進行しにくくなる。

[0100] 具体的には、100℃よりも温度差が大きい場合には、相分離が進行するよりも早く、加熱している製膜原液の急激な冷却によって、結晶化が進行するため、相分離過程の途中で、相構造が変化し、球晶構造など過程変化した構造が発生しやすくなり、部分的なフラクタル次元の上昇を招くだけでなく、透水性、強度、伸度のバランスが悪化する。また、温度差が55℃よりも

小さい場合には、相分離過程の変化が発生しにくいので、透水性、強度、及び伸度のバランスには、大きな問題を起こさないと考えられるが、凝固液の温度があまりに高温になるため、製造上のエネルギー消費が大きいただけでなく、設備面、安全面でも問題が発生するため好ましくない。

[0101] 凝固液の温度と前記製膜原液の温度との温度差は、より好ましくは、55℃以上90℃以下、さらに好ましくは65℃以上90℃以下である。

[0102] 凝固液の組成としては、特に限定されないが、非溶媒を含むことが好ましく、例えば、非溶媒にあたる水、エタノール等を含むことが好ましい。また、非溶媒と良溶媒や貧溶媒を組み合わせ使用しても良い。しかし、非溶媒である水が工業上使用しやすいという点から好ましい。

[0103] (延伸工程)

前記形成工程後の多孔質膜を長手方向に延伸させてもよい。この延伸方法は、特に限定されないが、例えば、水浴中、例えば、加温した水浴中での延伸処理等が挙げられる。なお、延伸後、延伸にかかる力を開放すると、長手方向に収縮する。このような延伸及び収縮を施すと、多孔質膜は、透水性が向上する。このことは、膜内に存在する独立孔が開裂し、連通孔となり、膜内の連通性が向上し、透水性が向上すると考えられる。さらに、このような延伸及び収縮を施すと、多孔質膜の繊維の方向が均質化し、強度が向上するという利点もある。なお、本実施形態に係る製造方法では、この延伸及び収縮を行わなくてもよい。

[0104] (抽出工程)

前記形成工程後、又は、前記延伸工程後の多孔質膜から、溶剤、充填剤、及び相分離促進剤を抽出してもよい。これらの成分の抽出は押出、形成、延伸などの工程と連続して行うことができるし、延伸後の多孔質膜をいったん、棒やカセなどに巻き取った後に行っても、あるいは、多孔質膜を所定形状のケースに収納してモジュール化した後に行ってもよい。抽出は、延伸後に行うことが好ましく、延伸により膜の表面及び内部に空隙が増加しているため、抽出溶剤が膜内部に浸透しやすいという利点がある。

[0105] 上記の各成分の抽出には溶剤を用いることができる。用いる溶剤は、抽出温度において熱可塑性樹脂の非溶剤であることが必要である。抽出溶剤としては、充填剤がシリカの場合は、アルカリ溶液による抽出が好適である。さらに相分離促進剤が難水溶性の場合は、ヘキサン、アセトン、メタノールなど、水溶性の場合は水が挙げられる。抽出すべき成分に応じて抽出溶剤を変更する多段抽出を行ってもよい。得られた多孔質膜は、抽出処理を行った後に、乾燥されることが好ましい。

[0106] [NIPS法]

NIPS法とは、非溶媒の取り込みにより、相分離現象を起こさせる方法である。NIPS法に基づく本実施形態に係る多孔質膜の製造方法は、より詳細には、例えば、熱可塑性樹脂、溶剤、及び相分離促進剤を含む製膜原液を調製し、前記製膜原液を押し出し、押し出された前記製膜原液を、少なくとも非溶媒を含む凝固液に接触させて非溶媒誘起相分離法に基づき、多孔質膜を形成する方法等が挙げられる。

[0107] (調製工程)

本実施形態に係る多孔質膜の製造のためには、まず、熱可塑性樹脂、溶剤、及び相分離促進剤を含む製膜原液を調製する。

[0108] 前記熱可塑性樹脂は、多孔質膜に含まれる熱可塑性樹脂として例示した前記熱可塑性樹脂を用いることができる。

[0109] 前記溶剤は、貧溶媒であってもよいし、良溶媒であってもよいが、良溶媒が好ましい。なお、非溶媒を含んでもよい。

[0110] 前記溶剤として、例えば、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクタム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)等のフタル酸エステル類；メチルベンゾエイト、エチルベンゾエイト等の安息香酸エステル類；リン酸トリフェニル、リン酸トリブチル、リン酸トリクレジル等のリン

酸エステル類； γ -ブチロラクトン、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、シクロヘキサノン、アセトフェノン、イソホロン等のケトン類などが挙げられる。中でも水溶性溶剤が好ましく、水溶性溶剤を用いると、製膜後、多孔質膜から溶剤を抽出する際に、水を使用することが可能である。抽出した溶剤は生物処理等によって処分することが可能となる。本発明の多孔質膜の製造のためには、上記の溶剤のなかでも、環境負荷、安全面、コスト面の観点から γ -ブチロラクトンやジメチルホルムアミドが好ましい。また、前記溶剤は、上記例示化合物を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0111] 前記相分離促進剤は、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、モノラウリン酸デカグリセリルのようなポリグリセリン脂肪酸エステル類、モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリンのようなポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンラウリルエーテルやポリオキシエチレンセチルエーテルのようなポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテルのようなポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルのようなポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、モノパルミチン酸ポリオキシエチレンソルビタンのようなポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドンとビニルアセテートとの共重合体、ビニルピロリドンとビニルカプロラクタムとの共重合体等のポリビニルピロリドン系樹脂などが挙げられる。これらの中でも、ポリビニルピロリドンとポリエチレングリコールが好ましい。また、前記相分離促進剤は、上記例示化合物を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0112] 前記製膜原液における熱可塑性樹脂と溶剤／相分離促進剤混合物のHSP距離は、4.85以上、7.5以下が好ましい。

[0113] 透水性、強度、及び伸度のバランスに優れた多孔質膜を得るためには、相分離過程が多孔質膜の形成過程で変化しない、つまり、フラクタル次元が一定であることが重要である。非溶媒誘起相分離において、多孔質膜の形成過程で、三次元網目構造から過程変化がおきる可能性が最も高いのが、マクロボイド構造である。相分離過程が変化することによるマクロボイド構造や、球晶構造の発生を抑制するには、相分離の速度を高め、より短時間で相構造を形成することが重要である。相分離の速度は、主に、製膜原液の組成によって決定される。

[0114] 樹脂と溶剤／相分離促進剤混合物とのH S P距離が遠いほど、樹脂の溶解性が落ちるため、相分離しやすい。一方、H S P距離が近いほど相分離しにくいため、相分離の速度が遅く、球晶構造が発生するなど、部分的なフラクタル次元の上昇を招くだけでなく、透水性、強度、及び伸度が悪化するおそれがある。H S P距離が7.5以下であれば、熱可塑性樹脂を上手く溶解することができ、好適な多孔質膜を形成することができる。一方、H S P距離が4.85以上であれば、相分離しやすく、透水性、強度及び伸度のバランスに優れた多孔質膜を得ることができる。H S P距離は、より好ましくは、5.0以上7.5以下、さらに好ましくは、5以上7以下である。なお、H S P距離は、上述の[TIPS法]において例示した方法と同様の方法で算出することができる。

[0115] 溶解性のパラメータ(S P値)の一例を、下記表2に示す。文献; Allan F. M. barton, "CRC Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters" CRCCorp. 1991、Mohse npour S, Safekordi A, Tavakolmoghad am M, Rekabdar F, Hemmati M : Polymer, 97, 559-568 (2016)、Zhou Z, Fang L, Cao Y, Wang W, Wang J, Yang Y, Liu Y : Colloids and Surfaces A,

601, 125031 (2020)、Journal of membrane Science, 532, 2017, 47-57などより、SP値は参考として、引用した。

[0116] [表2]

名称		溶解性パラメータ		
		δd	δp	δh
ポリフッ化ビニリデン	PVDF	17.2	12.5	9.2
ポリサルホン	PSF	19.0	0.0	7.0
ポリビニルピロリドン	PVP	21.4	11.6	21.6
γ -ブチロラクトン	GBL	19.0	16.6	7.2
ジメチルホルムアミド	DMF	17.4	13.7	11.3
ポリエチレングリコール	PEG600	17.0	10.7	8.9
水		15.5	16.0	42.3

[0117] 上記、少なくとも、熱可塑性樹脂、溶剤、及び相分離促進剤を含む製膜原液の組成として、製膜原液における各成分の含有割合は、特に限定されないが、形成する多孔質膜の透水性、強度及び伸度のバランスの観点から、製膜原液の総量に対する質量割合で、熱可塑性樹脂が10質量%以上40質量%以下であることが好ましく、溶剤が10質量%以上60質量%以下であることが好ましく、相分離促進剤が10質量%以上30質量%以下であることが好ましい。これらの含有割合が100となるように構成することが好ましい。製膜原液における各成分の含有割合が上記範囲内であれば、好適な多孔質膜を形成することができる。

[0118] 前記製膜原液には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、染料などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

[0119] 前記製膜原液の調製方法は、特に限定されず、任意の手法により行うことができる。例えば、上述した熱可塑性樹脂、溶剤及び相分離促進剤を混合し、混練することで、製膜原液を調製することができる。混練の際に例えば、二軸混練設備、ニーダー、及びミキサー等を用いることができる。ここで、混練（熱可塑性樹脂を溶剤に溶解させる際の）温度は、特に限定されず、常

温であってもよいし、加熱されたものでもよい。例えば、 $10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

[0120] 製膜原液は、混練中、または混練後において真空ポンプを用いた脱気を行うことが好ましい。脱気することで、不純物が少なく、かつ気泡が少ない安定した原液を得ることができる。

[0121] (押出工程)

かくして得られる製膜原液を、スリットや二重管構造等のノズルから押し出す。

[0122] 押し出された製膜原液の膜厚は、特に限定されないが、 $50 \mu\text{m}$ 以上、 $1000 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50 \sim 700 \mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましく、 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲内であることがさらに好ましい。前記膜厚が $50 \mu\text{m}$ 以上であれば、十分な強度の多孔質膜が得られ、ゆがみなどの変形が発生しにくい。また、前記膜厚が $1000 \mu\text{m}$ 以下であれば、マクロポイドが発生しにくく、好適な膜構造を得ることができる。

[0123] また、押し出された製膜原液の形状は、特に限定されず、例えば、平膜状、中空糸状、チューブ状等、任意に設定することができるが、この中でも、膜面積を大きくすることができ、膜の処理能力を高めることができるという観点で、中空糸状であることが好ましい。

[0124] 中空糸膜を製造する場合、透水性を高めたい場合には、例えば、押出工程において、円環状の外側吐出口と、前記外側吐出口の内側に配置する円状または円環状の内側吐出口とを備える中空糸成型ノズル等の多重環ノズルを用い、前記内側吐出口から、内部凝固液を押し出しながら、前記外側吐出口から、前記製膜原液を押し出すことによって、押し出された中空糸状の前記製膜原液を前記内部凝固液と接触させることが好ましい。このことは、中空糸成型用ノズルから押し出された中空糸状の製膜原液の内周面側と、内部凝固液との溶剤交換が、好適な速度で行われるためと考えられる。このため、内周面側付近の構造が好適な中空糸膜が得られ、透水性及び分画特性にともに優れた前記中空糸膜をより好適に製造できると考えられる。

[0125] 内部凝固液としては、中空糸膜を製造する際に内部凝固液として用いることができる凝固液であれば、特に限定されない。すなわち、前記内部凝固液としては、例えば、中空糸状の前記製膜原液の内周面側から凝固できる凝固液であればよい。前記内部凝固液としては、例えば、ジメチルアセトアミドとグリセリンとの混合溶剤、 γ -ブチロラクトンとグリセリンとの混合溶剤、 γ -ブチロラクトンとエチレングリコールとの混合溶剤、 γ -ブチロラクトンと水との混合溶剤、ジメチルアセトアミドと水との混合溶剤、ジメチルアセトアミドとエチレングリコールとの混合溶剤、ジメチルホルムアミドと水との混合溶剤等が挙げられる。この中でも、 γ -ブチロラクトンとグリセリンとの混合溶剤やジメチルアセトアミドと水との混合溶剤が、または水が、中空糸膜の成形性が良いという点から好ましい。

[0126] (形成工程)

スリットやノズルから押し出された製膜原液を、凝固液（外部凝固液）と接触させて、多孔質膜を形成する。

[0127] 押し出された製膜原液を、凝固液（外部凝固液）に接触させる前に、気体（通常、空気）中を走行してもよい。すなわち、製膜原液をノズルから押し出した後に所定の距離（通常、5～300mm）、気体（通常、空気）中を走行させてから凝固液中で凝固させる、いわゆる乾式製膜法、あるいは、製膜原液をノズルから押し出して後述する凝固液中で凝固させる、いわゆる湿式製膜法のいずれも適用可能である。乾式製膜法において、必要に応じて走行中の押し出された製膜原液の周囲を囲って走行糸周辺の空気層の乱れを防いだり、空気温湿度の調整を行ったりしてもよい。

[0128] 前記凝固液は、少なくとも非溶媒を含み、後述するように、前記製膜原液と前記凝固液とのHSP距離が、30以上34.2以下であることを満たすことが好ましいが、良溶媒、貧溶媒を含んでいてもよい。使用する非溶媒は、1種類に限定するものではなく、2種類以上の非溶媒を混合したものでもよい。

[0129] 相分離過程が変化することによるマクロポイド構造の発生を抑制するには

、前記凝固液と前記製膜原液との液交換が瞬間的に起きないようにする必要がある。瞬間的な液交換が発生すると、非溶媒が急速に取り込まれることで、表面に緻密層が発生し、それにより、三次元網目構造を形成する過程が変化し、マクロポイドや球晶構造を引き起こすことがある。液交換の瞬間的な取り込みを抑制するには、熱可塑性樹脂と溶剤と相分離促進剤との混合物と、凝固液とのHSP距離が重要で、その範囲は、30以上34.2以下が好ましい。

[0130] HSP距離が、34.2以下であれば、非溶媒が急速に取り込まれず、マクロポイドや球晶構造が発生しにくく、フラクタル次元が一定になり、透水性、強度及び伸度のバランスに優れた多孔質膜が得られる。一方、HSP距離が30以上であれば、ポリマーを上手く溶解することができるので、好適に多孔質膜を形成することができる。HSP距離は、より好ましくは、30以上34以下、さらに好ましくは、32以上34以下である。

[0131] なお、HSP距離は、上述の[TIPS法]において例示した方法と同様の方法で算出することができる。

[0132] 前記凝固液の温度は、製膜原液の相分離が開始する相分離開始温度より高い温度であることが好ましく、具体的には、10℃以上であることがより好ましい。凝固液の温度が製膜原液の相分離開始温度以下であると、TIPS法になり、好適な多孔質膜が形成されにくくなる。また、前記凝固液の温度は、凝固液の沸点以下であることが好ましく、具体的には、100℃以下であることが好ましい。前記凝固液の温度が、その沸点より低ければ、凝固液が沸騰して振動するおそれがないため、安定した多孔質膜の製造が可能である。また、前記凝固液の温度が高すぎると、製膜原液の相分離が促進されることによって、透水性能が高まりすぎてしまう傾向がある。

[0133] (延伸工程・抽出工程)

前記形成工程で形成された多孔質膜を、必要に応じて、上述の[TIPS法]において例示した延伸、抽出処理してもよい。

[0134] <用途>

本実施形態の多孔質膜は、透水性、強度及び伸度のバランスに優れており、例えば、多数の膜を収納したモジュールとして用いられる。なお、モジュール構造としては、多孔質膜の両端が開口固定されているタイプ、多孔質膜の一端が開口固定され、他端が密封されているが、固定されていないタイプなど種々の構造のものが知られているが、本実施形態の多孔質膜は、いずれのモジュール構造においても使用可能である。

[0135] 本実施形態の多孔質膜は、透水性、強度及び伸度のバランスに優れており、浄水処理、飲料水製造、工業用水製造及び廃水処理等の水処理分野、食品工業分野、及び医薬品製造分野等で広く、かつ有効に利用可能である。

[0136] 本明細書は、上述したように様々な態様の技術を開示しているが、そのうち主な技術を以下に纏める。

[0137] 本発明の一態様に係る多孔質膜は、多孔質な構造を有する多孔質膜であって、多孔質膜を少なくとも多孔質構造が観測される任意の断面で切断した切断断面において、膜断面の少なくとも多孔質構造が観測される、任意の撮影位置及び任意の撮影倍率で、多孔質構造を撮影した画像データより算出されるフラクタル次元を、少なくとも2条件以上の複数の条件で算出した場合に、複数の条件毎に算出されるフラクタル次元は全て、1.5以上、1.9以下であることを特徴とする。

[0138] このような構成によれば、透水性、強度、及び伸度のバランスに優れた多孔質膜が得られる。

[0139] また、前記多孔質膜において、前記フラクタル次元を少なくとも2条件以上の複数の条件で算出した場合に、複数の条件毎に算出されるフラクタル次元の最大値と最小値の差分が、0.1以下であることが好ましい。このような構成によれば、透水性、強度、及び伸度のバランスに優れた多孔質膜がより確実に得られる。

[0140] さらに、前記多孔質膜において、前記フラクタル次元を少なくとも6条件以上の複数の条件で算出した場合に、複数の条件毎に算出されるフラクタル次元のCV値は、0.1%以上、2.0%以下であることが好ましい。この

ような構成によれば、透水性、強度、及び伸度のバランスに優れた多孔質膜がより確実に得られる。

[0141] また、前記多孔質膜は熱可塑性樹脂を含むことが好ましい。このような構成によれば、透水性、強度、及び伸度のバランスに優れた多孔質膜がより確実に得られる。

[0142] さらに、前記多孔質膜の構造は三次元網目構造であることが好ましい。三次元網目構造であると、隣り合う孔同士の連通性がよいため、多孔質膜を水が通過する際の抵抗が小さく、高い透水性能を発現させることができ、透水性、強度及び伸度のバランスに優れた多孔質膜がより確実に得られる。

[0143] また、前記多孔質膜は中空糸状であることが好ましい。このような構成によれば、膜面積を大きくすることができ処理能力を高めることができる。

[0144] さらに、前記多孔質膜の引張破断強度が、 8.0 N/mm^2 以上 15 N/mm^2 以下であることが好ましい。このような構成によれば、前記多孔質膜を排水回収、濃縮操作など膜への負荷の大きい分野で有効に利用することができる。

[0145] また、前記多孔質膜の引張破断強度が、 3.2 N/mm^2 以上 6.5 N/mm^2 以下であることが好ましい。このような構成によれば、前記多孔質膜を浄水処理、医療用水など膜への負荷の小さい分野で有効に利用することができる。

[0146] さらに、本発明の他の一態様に係る多孔質膜の製造方法は、熱可塑性樹脂、充填剤、溶剤、及び相分離促進剤を含む製膜原液を調製する調製工程と、前記製膜原液を温度変化により前記製膜原液の相分離が開始する相分離開始温度より高い温度で押し出す押出工程と、押し出された前記製膜原液を前記製膜原液の相分離開始温度より低い温度の凝固液に接触させる、熱誘起相分離法に基づき、多孔質膜を形成する工程と、を含み、前記製膜原液における熱可塑性樹脂と溶剤／相分離促進剤混合物とのHSP距離が、 3.75 以上 6.50 以下であり、前記製膜原液の温度と凝固液の温度の温度差が、 55°C 以上 100°C 以下であることを特徴とする。

[0147] このような構成によれば、透水性、強度、及び伸度のバランスに優れた多孔質膜が得られる。

[0148] また、本発明のさらに他の一態様に係る多孔質膜の製造方法は、熱可塑性樹脂、溶剤、及び相分離促進剤を含む製膜原液を調製する調製工程と、前記製膜原液を押し出す押出工程と、押し出された前記製膜原液を少なくとも非溶媒を含む凝固液に接触させる、非溶媒誘起相分離法に基づき、多孔質膜を形成する形成工程とを含み、前記製膜原液における熱可塑性樹脂と溶剤／相分離促進剤混合物とのHSP距離が、4.85以上7.50以下であり、前記製膜原液と前記凝固液とのHSP距離が、3.0以上3.4.2以下であることを特徴とする。

[0149] このような構成によれば、透水性、強度、及び伸度のバランスに優れた多孔質膜が得られる。

実施例

[0150] 以下に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例における各物性値は、以下に示す方法により測定した。

[0151] <測定方法>

(純水透過速度)

測定対象物である中空糸膜を、エタノール50質量%水溶液に15分間浸漬させ、その後、15分間純水で洗浄するといった湿潤処理を施す。この湿潤処理を施した中空糸膜の一端を封止した有効長20cmの多孔質中空糸膜モジュールを用い、原水として純水を利用し、ろ過圧力が100kPa、温度が25℃の条件で外圧濾過して、時間当たりの透水量を測定する。この測定した透水量から、単位膜面積、単位時間、単位圧力当たりの透水量に換算して、膜間差圧0.1MPaにおける透水量(L/m²/時)を得た。

[0152] (公称孔径)

得られた中空糸膜の公称孔径は、以下の方法で測定した。

[0153] 異なる粒子径を有する少なくとも3種類以上の粒子(日揮触媒化成株式会

社製の、カタロイドS I-550、カタロイドS I-45P、カタロイドS I-80P等)の阻止率を測定し、その測定値を元にして、下記の近似式(6)において、Rが90となるSの値を求め、これを公称孔径とした。

$$R = 100 / (1 - m \times \exp(-a \times \log(S))) \quad (6)$$

上記式中のa及びmは、中空糸膜によって定まる定数であって、2種類以上の阻止率の測定値をもとに算出される。

[0154] (引張破断強度)

オートグラフ(株式会社島津製作所製のAG-Plus)を用いて、25℃の水中で、試験片(湿潤状態の中空糸膜)を100mm/分の速度で引っ張る引張試験を行った。その際、破断したときの荷重から、引張破断強度を求めた。

[0155] (引張破断伸度)

上記引張試験において、破断したときの試験片の伸びから、上記式(3)によって、引張破断伸度を求めた。

[0156] <試験例1>

(実施例1)

熱可塑性樹脂としてポリフッ化ビニリデン(ソルベイ株式会社製、SOLEF6010)と、溶剤としてγ-ブチロラクトン(三菱化学株式会社製、GBL)と、相分離促進剤としてトリエチレングリコール(三菱ケミカル株式会社)、充填剤としてシリカ(日本アエロジル株式会社製、アエロジル50)とを、質量比で34:21:18:27の割合となるように製膜原液を調製した。シリカを除いた場合の、この製膜原液の相分離が開始する温度は、約120℃前後であった。

[0157] 上記製膜原液を二軸押出機中で加熱混練(温度155℃)し、外径1.6mm、内径0.8mmの二重管構造のノズルから押し出した。

[0158] このとき、前記製膜原液の温度(押出温度)が155℃となるように押し出した。中空糸芯部には、内部凝固液としてジメチルアセトアミド(三菱ガス化学株式会社製)とグリセリン(花王株式会社製、精製グリセリン)とを

質量比で60：40の割合からなる混合溶液と同時に吐出し、3cmの空中走行距離を経て、水から構成される外部凝固液中（温度85℃）に入れ、水浴中を通過させて冷却固化させた。

[0159] 次いで、中空糸状物を95℃の水中で120分間熱処理し、溶剤、相分離促進剤の抽出除去を行った。その後、40℃の質量パーセント濃度5%水酸化ナトリウム水溶液中に180分間浸漬して充填剤（シリカ）を抽出除去し、中空糸膜のpHが8.0以下になるまで水酸化ナトリウムを水洗した後、乾燥させた。

[0160] このようにして得られた中空糸膜の外径は1.0mm、内径は0.6mmであった。膜厚が0.2mmであった。

[0161] また、実施例1に係る中空糸膜の断面構造を走査型電子顕微鏡（SEM）（日本電子株式会社製、JSM-IT200）で観察した。その結果を図1に示す。

[0162] また、以下の撮影位置と倍率の全6条件で走査型電子顕微鏡（SEM）（日本電子株式会社製、JSM-IT200）を用いて、断面構造を観察した。その結果を図2に示す。（撮影条件1：断面の外周部、5000倍（図2（A）左図）、撮影条件2：断面の外周部、10000倍（図2（B）左図）、撮影条件3：断面の中央部、5000倍（図2（C）左図）、撮影条件4：断面の中央部、10000倍（図2（D）左図）、撮影条件5：断面の内周部、5000倍（図2（E）左図）、撮影条件6：断面の内周部、10000倍（図2（F）左図））

[0163] 図2（A）～（F）の左図に示す写真の二値化を行い、一つの区画における多孔質構造を構成する固形分部分（樹脂部分）と空隙部分とを識別し、二値化した画像に対してImage JのBox Counting機能を用いて、フラクタル次元を算出した（図2（A）～（F）の右図）。

[0164] 表3に、得られた実施例1の多孔質膜の配合組成、製造条件、各種性能、及び算出したフラクタル次元を示す。

[0165] （実施例2）

熱可塑性樹脂としてポリフッ化ビニリデン（ソルベイ株式会社製、SOLEF6010）と、溶剤としてγ-ブチロラクトン（三菱化学株式会社製、GBL）と、相分離促進剤としてグリセリン（花王株式会社製、精製グリセリン）、充填剤としてシリカ（Oriental Silicas Corporation製、ファインシールX-35）とを、質量比で32:34:14:20の割合となるように製膜原液を調製した。シリカを除いた場合の、この製膜原液の相分離が開始する温度は、約140℃前後であった。

- [0166] 上記、製膜原液を二軸押出機中で加熱混練（温度155℃）し、外径1.6mm、内径0.8mmの二重管構造のノズルから押し出した。
- [0167] このとき、前記製膜原液の温度（押出温度）が155℃となるように押し出した。中空糸芯部には、内部凝固液としてジメチルアセトアミド（三菱ガス化学株式会社製）とグリセリン（花王株式会社製、精製グリセリン）とを質量比で60:40の割合からなる混合溶液と同時に吐出し、3cmの空中走行距離を経て、水から構成される外部凝固液中（温度70℃）に入れ、約200cm水浴中を通過させて冷却固化させた。
- [0168] 次いで、中空糸状物を95℃の水中で120分間熱処理し、溶剤、相分離促進剤の抽出除去を行った。その後、40℃の質量パーセント濃度5%水酸化ナトリウム水溶液中に180分間浸漬して充填剤（シリカ）を抽出除去し、中空糸膜のpHが8.0以下になるまで水酸化ナトリウムを水洗した後、乾燥させた。
- [0169] このようにして得られた中空糸膜の外径は1.25mm、内径は0.75mmであった。膜厚が0.25mmであった。
- [0170] また、実施例2に係る中空糸膜の断面構造を走査型電子顕微鏡（SEM）（日本電子株式会社製、JSM-IT200）で観察した。その結果を図3に示す。
- [0171] また、以下の撮影位置と倍率の全6条件で走査型電子顕微鏡（SEM）（日本電子株式会社製、JSM-IT200）を用いて、断面構造を観察した。その結果を図4に示す。（撮影条件1：断面の外周部、300倍（図4（

A) 左図)、撮影条件2:断面の外周部、1000倍(図4(B)左図)、撮影条件3:断面の中央部、300倍(図4(C)左図)、撮影条件4:断面の中央部、600倍(図4(D)左図)、撮影条件5:断面の内周部、300倍(図4(E)左図)、撮影条件6:断面の内周部、600倍(図4(F)左図))

[0172] 図4(A)～(F)の左図に示す写真の二値化を行い、一つの区画における多孔質構造を構成する固形分部分(樹脂部分)と空隙部分とを識別し、二値化した画像に対してImage JのBox Counting機能を用いて、フラクタル次元を算出した(図4(A)～(F)の右図)。

[0173] 表3に、得られた実施例2の多孔質膜の配合組成、製造条件、各種性能、及び算出したフラクタル次元を示す。

[0174] (比較例1)

熱可塑性樹脂としてポリフッ化ビニリデン(ソルベイ株式会社製、SOLEF6010)と、溶剤としてγ-ブチロラクトン(三菱化学株式会社製、GBL)と、相分離促進剤としてトリエチレングリコール(三菱ケミカル株式会社製)、充填剤としてシリカ(日本アエロジル株式会社製、アエロジル50)とを、質量比で34:28:11:27の割合となるように製膜原液を調製し、凝固液の温度を50℃とした以外は、実施例1と同様に中空糸膜を作製し、フラクタル次元の解析を行った。シリカを除いた場合の、この製膜原液の相分離が開始する温度は、約110℃前後であった。

[0175] 得られた中空糸膜の外径は1.0mm、内径は0.6mm、膜厚が0.2mmであった。

[0176] また、比較例1に係る中空糸膜の断面構造を走査型電子顕微鏡(SEM)(日本電子株式会社製、JSM-IT200)で観察した。その結果を図5に示す。

[0177] また、以下の撮影位置と倍率の全6条件で走査型電子顕微鏡(SEM)(日本電子株式会社製、JSM-IT200)を用いて、断面構造を観察した。その結果を図6に示す。(撮影条件1:断面の外周部、5000倍(図6

(A) 左図)、撮影条件2:断面の外周部、10000倍(図6(B)左図)、撮影条件3:断面の中央部、5000倍(図6(C)左図)、撮影条件4:断面の中央部、10000倍(図6(D)左図)、撮影条件5:断面の内周部、5000倍(図6(E)左図)、撮影条件6:断面の内周部、10000倍(図6(F)左図))

[0178] 図6(A)～(F)の左図に示す写真の二値化を行い、一つの区画における多孔質構造を構成する固形分部分(樹脂部分)と空隙部分とを識別し、二値化した画像に対してImage JのBox Counting機能を用いて、フラクタル次元を算出した(図6(A)～(F)の右図)。

[0179] 表3に、得られた比較例1の多孔質膜の配合組成、製造条件、各種性能、及び算出したフラクタル次元を示す。

[0180] (参考例1)

熱可塑性樹脂としてポリフッ化ビニリデン(ソルベイ株式会社製、SOLEF6010)と、溶剤としてγ-ブチロラクトン(三菱化学株式会社製、GBL)と、相分離促進剤としてトリエチレングリコール(三菱ケミカル株式会社製)、充填剤としてシリカ(日本アエロジル株式会社製、アエロジル50)とを、質量比で34:10:29:27の割合となるように製膜原液を調製し、凝固浴の温度を50℃とした以外は、実施例1と同様に中空糸膜を作製しようとした。

[0181] この場合、相分離速度を高めるために、TEG比率を高め、相分離過程の変化を抑制しようと考えたが、この場合にはHSP距離が遠すぎて、樹脂を溶解することができず、多孔質膜を得ることがそもそも困難であった。

[0182] 表3に、参考例1の製造条件を示す。

[0183]

[表3]

パラメータ		実施例 1	実施例 2	比較例 1	参考例 1
フラクタル次元	撮影条件 1	1.8558	1.8665	1.8799	-
	撮影条件 2	1.8424	1.8304	1.8552	-
	撮影条件 3	1.8666	1.8504	1.9402	-
	撮影条件 4	1.8706	1.8305	1.9223	-
	撮影条件 5	1.8517	1.8424	1.8251	-
	撮影条件 6	1.8352	1.8145	1.8436	-
	max min	0.0354	0.0520	0.1151	-
CV値		0.74%	0.99%	2.42%	-
構造		三次元網目構造	三次元網目構造	三次元網目+球晶構造	製膜できない
組成	熱可塑性樹脂	SOLEF6010	SOLEF6010	SOLEF6010	SOLEF6010
	溶剤	GBL	GBL	GBL	GBL
	相分離促進剤	TEG	Gly	TEG	TEG
	充填剤	アエロジル50	フラインシールX-35	アエロジル50	アエロジル50
組成比 (質量比)	熱可塑性樹脂	34	32	34	34
	溶剤	21	34	28	10
	相分離促進剤	18	14	11	29
	充填剤	27	20	27	27
熱可塑性樹脂と溶剤/相分離促進剤 混合物とのHSP距離		4.03	5.89	3.71	6.62
製膜条件	製膜原液温度	155	155	155	155
	凝固液温度	85	70	50	50
	製膜原液温度と 凝固液温度との 温度差 (ΔT)	70	85	105	105
	透水性能(LMH)	1029	26480	139	-
試験結果	公称孔径(μm)	0.02	2	0.02	-
	引張破断強度(N/mm ²)	9.42	8.91	7.89	-
	引張破断伸び(%)	65	58	14	-

[0184] (考察)

表3から明らかなように、実施例1、2に係る多孔質中空糸膜は、膜断面の任意の撮影位置と倍率で、少なくとも2条件以上の複数の条件で算出したフラクタル次元が全て、1.5以上、1.9以下であり、透水性、強度、及

び伸度のバランスに優れていた。

[0185] 一方、比較例 1 に係る多孔質中空糸膜は、多孔質構造の特に中央部部分へ相分離過程の変化が発生したことに由来する微小な球晶構造が発生していることが確認でき、フラクタル次元がその部分だけ、高い数値が算出された。表 3 からわかるように、透水性、強度、及び伸度は実施例 1、2 に比べて劣っていた。

[0186] これは、製膜原液における熱可塑性樹脂と溶剤/相分離促進剤混合物との H S P 距離が 3.75 より近ければ、相分離の速度が遅くなり、球晶構造が発生しやすいため、部分的なフラクタル次元の上昇を招き、それによって、透水性、強度、及び伸度のバランスに優れた多孔質膜が得られなかったのだと考えられる。

[0187] さらに、押出工程における製膜原液の温度と形成工程における凝固液の温度の温度差が、100℃より大きい場合、相分離が進行するよりも早く、加熱している製膜原液の急激な冷却によって結晶化が進行し、相分離過程の途中で相構造が変化して球晶構造など過程変化した構造が発生しやすいため、部分的なフラクタル次元の上昇を招き、それによって、透水性、強度、及び伸度のバランスに優れた多孔質膜が得られなかったのだと考えられる。

[0188] <試験例 2>

(実施例 3)

熱可塑性樹脂として、ポリフッ化ビニリデン（アルケマ株式会社製、K y n a r 7 4 1）と、溶剤として、γ-ブチロラクトン（三菱化学株式会社製、G B L）と、相分離促進剤として、ポリビニルピロリドン（B A S F ジャパン株式会社製、ソカラン K-90P）とを、質量比で 25 : 65 : 10 の割合となるように製膜原液を調製した。

[0189] 上記混合物を 95℃の恒温下で溶解タンク内にて溶解し、混練することによって、製膜原液が得られた。この製膜原液を外径 1.6 mm、内径 0.8 mm の二重管構造のノズル（中空糸膜成型用ノズル）から押し出した。

[0190] このとき、前記製膜原液の温度（押出温度）が 80℃となるように押し出

した。内部凝固液として、グリセリン（花王株式会社製、精製グリセリン）を、製膜原液と同時に押し出した。

[0191] 押し出した製膜原液を、3 cmの空走距離を経て、水からなる80℃の外部凝固液中に浸漬させた。そうすることによって、前記製膜原液が凝固され、中空糸膜が得られた。その後、中空糸状物を95℃の水中で120分間熱処理し、溶剤、相分離促進剤の抽出除去を行った。

[0192] このようにして得られた中空糸膜の外径は1.25 mm、内径は0.75 mm、膜厚が0.25 mmであった。

[0193] また、実施例3に係る中空糸膜の断面構造を走査型電子顕微鏡（SEM）（日本電子株式会社製、JSM-IT200）で観察した。その結果を図7に示す。

[0194] また、以下の撮影位置と倍率の全6条件で走査型電子顕微鏡（SEM）（日本電子株式会社製、JSM-IT200）を用いて、断面構造を観察した。その結果を図8に示す。（撮影条件1：断面の外周部、2000倍（図8（A）左図）、撮影条件2：断面の外周部、4000倍（図8（B）左図）、撮影条件3：断面の中央部、1000倍（図8（C）左図）、撮影条件4：断面の中央部、2000倍（図8（D）左図）、撮影条件5：断面の内周部、2000倍（図8（E）左図）、撮影条件6：断面の内周部、4000倍（図8（F）左図））

[0195] 図8（A）～（F）の左図に示す写真の二値化を行い、一つの区画における多孔質構造を構成する固形分部分（樹脂部分）と空隙部分とを識別し、二値化した画像に対してImage JのBox Counting機能を用いて、フラクタル次元を算出した（図8（A）～（F）の右図）。

[0196] 表4に、得られた実施例3の多孔質膜の配合組成、製造条件、各種性能、及び算出したフラクタル次元を示す。

[0197] （実施例4）

熱可塑性樹脂として、ポリサルホン（PSF）（BASFジャパン株式会社製、Ultrason S3010）と、溶剤として、ジメチルホルムア

ミド（三菱ガス化学株式会社製）と、相分離促進剤として、ポリエチレングリコール（三洋化成工業株式会社製、PEG600）とを、質量比20：44：36になるように混合物を調製した。90℃の恒温下で溶解タンク内にて溶解した。その後、25℃まで製膜原液の温度を下げて、製膜原液が得られた。

[0198] 製膜原液を、外径1.6mm、内径0.8mmの二重管構造のノズルから押出した。このとき、内部凝固液としての水を、製膜原液と同時吐出した。この内部凝固液とともに押し出した製膜原液を、3cmの空中走行距離を経て、水から構成される外部凝固液中（温度25℃）に入れ、水浴中を通過させて非溶剤と接触させることで凝固させた。次いで、中空糸状物を95℃の水中で120分間熱処理し、溶剤、相分離促進剤の抽出除去を行った。

[0199] このようにして得られた中空糸膜の外径は0.8mm、内径は0.5mm、膜厚が0.15mmであった。

[0200] また、実施例4に係る中空糸膜の断面構造を走査型電子顕微鏡（SEM）（日本電子株式会社製、JSM-IT200）で観察した。その結果を図9に示す。

[0201] また、以下の撮影位置と倍率の全6条件で走査型電子顕微鏡（SEM）（日本電子株式会社製、JSM-IT200）を用いて、断面構造を観察した。その結果を図10に示す。（撮影条件1：断面の外周部、2000倍（図10（A）左図）、撮影条件2：断面の外周部、4000倍（図10（B）左図）、撮影条件3：断面の中央部、2000倍（図10（C）左図）、撮影条件4：断面の中央部、4000倍（図10（D）左図）、撮影条件5：断面の内周部、2000倍（図10（E）左図）、撮影条件6：断面の内周部、4000倍（図10（F）左図））

[0202] 図10（A）～（F）の左図に示す写真の二値化を行い、一つの区画における多孔質構造を構成する固形分部分（樹脂部分）と空隙部分とを識別し、二値化した画像に対してImage JのBox Counting機能を用いて、フラクタル次元を算出した（図10（A）～（F）の右図）。

[0203] 表4に、得られた実施例4の多孔質膜の配合組成、製造条件、各種性能、及び算出したフラクタル次元を示す。

[0204] (比較例2)

熱可塑性樹脂として、ポリフッ化ビニリデン（アルケマ株式会社製、Kynar 741）と、溶剤として、γ-ブチロラクトン（三菱化学株式会社製、GBL）と、相分離促進剤として、ポリエチレングリコール（三洋化成工業株式会社製、PEG 600）とを、質量比で25：65：10の割合となるように製膜原液を調製した以外は、実施例3と同じように製膜を行った。

[0205] 得られた中空糸膜の外径は1.25 mm、内径は0.75 mm、膜厚が0.25 mmであった。

[0206] また、比較例3に係る中空糸膜の断面構造を走査型電子顕微鏡（SEM）（日本電子株式会社製、JSM-IT200）で観察した。その結果を図11に示す。

[0207] また、以下の撮影位置と倍率の全6条件で走査型電子顕微鏡（SEM）（日本電子株式会社製、JSM-IT200）を用いて、断面構造を観察した。その結果を図12に示す。（撮影条件1：断面の外周部、2000倍（図12（A）左図）、撮影条件2：断面の外周部、4000倍（図12（B）左図）、撮影条件3：断面の中央部、2000倍（図12（C）左図）、撮影条件4：断面の中央部、4000倍（図12（D）左図）、撮影条件5：断面の内周部、4000倍（図12（E）左図）、撮影条件6：断面の内周部、2000倍（図12（F）左図））

[0208] 図12（A）～（F）の左図に示す写真の二値化を行い、一つの区画における多孔質構造を構成する固形分部分（樹脂部分）と空隙部分とを識別し、二値化した画像に対してImage JのBox Counting機能を用いて、フラクタル次元を算出した（図12（A）～（F）の右図）。

[0209] 表4に、得られた比較例2の多孔質膜の配合組成、製造条件、各種性能、及び算出したフラクタル次元を示す。

[0210]

[表4]

パラメータ		実施例 3	実施例 4	比較例 2
フラクタル次元	撮影条件 1	1. 8576	1. 8633	1. 8061
	撮影条件 2	1. 8163	1. 844	1. 8572
	撮影条件 3	1. 8399	1. 8281	1. 8924
	撮影条件 4	1. 8017	1. 8322	1. 8831
	撮影条件 5	1. 8096	1. 8716	1. 9212
	撮影条件 6	1. 8016	1. 8536	1. 9355
	max-min	0. 0560	0. 0435	0. 1294
	CV値	1. 25%	0. 93%	2. 48%
	構造	三次元網目構造	三次元網目構造	三次元網目+球晶 +マクロポイド構造
組成	熱可塑性樹脂	Kynar741	Ultrason S3010	Kynar741
	溶剤	GBL	DMF	GBL
	相分離促進剤	PVP	PEG600	PEG600
組成比 (質量比)	熱可塑性樹脂	25	20	25
	溶剤	65	44	65
	相分離促進剤	10	36	10
熱可塑性樹脂と溶剤/相分離促進剤 混合物とのHSP距離		5. 46	6. 69	4. 85
製膜原液と凝固液とのHSP距離		33. 8	33. 1	34. 9
試験結果	透水性能(LMH)	2300	750	122
	公称孔径(μm)	0. 02	0. 01	測定不可
	引張破断強度(N/ mm^2)	4. 63	4. 96	3. 01
	引張破断伸び(%)	122	56	12

[0211] (考察)

表4から明らかなように、実施例3、4に係る多孔質中空糸膜は、膜断面の任意の撮影位置と倍率で、少なくとも2条件以上の複数の条件で算出した

フラクタル次元が全て、1.5以上、1.9以下であり、透水性、強度、及び伸度のバランスに優れていた。

[0212] 一方、比較例3に係る多孔質中空糸膜は、膜断面の外周部にマクロボイド構造が発生し、中央部には球晶構造が発生し、相分離過程の変化が発生したことに由来する構造変化が観測され、フラクタル次元が大きくばらついていることが確認された。表4からわかるように、透水性、強度及び、伸度は実施例3、4に比べて劣ることが確認できた。

[0213] これは、製膜原液と凝固液とのHSP距離が、34.2より遠い場合には、非溶媒が急速に取り込まれ、マクロボイドや球晶構造を引き起こしやすいため、フラクタル次元が一定にならず、それによって、透水性、強度、及び伸度のバランスに優れた多孔質膜が得られなかったのだと考えられる。

[0214] この出願は、2021年10月29日に出願された日本国特許出願特願2021-177826を基礎とするものであり、その内容は、本願に含まれるものである。

[0215] 本発明を表現するために、前述において具体例や図面等を参照しながら実施形態を通して本発明を適切かつ十分に説明したが、当業者であれば前述の実施形態を変更及び／又は改良することは容易になし得ることであると認識すべきである。したがって、当業者が実施する変更形態又は改良形態が、請求の範囲に記載された請求項の権利範囲を離脱するレベルのものでない限り、当該変更形態又は当該改良形態は、当該請求項の権利範囲に包括されると解釈される。

産業上の利用可能性

[0216] 本発明は、浄水処理、飲料水製造、工業用水製造及び廃水処理等の水処理分野、食品工業分野、並びに、医薬品製造分野等の技術分野において、広範な産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

- [請求項1] 多孔質な構造を有する多孔質膜であって、
 多孔質膜を少なくとも多孔質構造が観測される任意の断面で切断した切断面において、
 膜断面の少なくとも多孔質構造が観測される、任意の撮影位置及び任意の撮影倍率で、
 多孔質構造を撮影した画像データより算出されるフラクタル次元を、
 、
 少なくとも2条件以上の複数の条件で算出した場合に、複数の条件毎に算出されるフラクタル次元は全て、1.5以上、1.9以下であることを特徴とする多孔質膜。
- [請求項2] 前記多孔質構造を撮影した画像データより算出されるフラクタル次元を、
 少なくとも2条件以上の複数の条件で算出した場合に、複数の条件毎に算出されるフラクタル次元の最大値と最小値の差分が、0.1以下であることを特徴とする、請求項1に記載の多孔質膜。
- [請求項3] 前記多孔質構造を撮影した画像データより算出されるフラクタル次元を、
 少なくとも6条件以上の複数の条件で算出した場合に、複数の条件毎に算出されるフラクタル次元のCV値は、0.1%以上、2.0%以下であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の多孔質膜。
- [請求項4] 前記多孔質膜が熱可塑性樹脂を含むことを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の多孔質膜。
- [請求項5] 前記多孔質膜の構造が三次元網目構造であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の多孔質膜。
- [請求項6] 前記多孔質膜が中空糸状であることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の多孔質膜。
- [請求項7] 前記多孔質膜の引張破断強度が8.0N/mm²以上、15.0N

／ mm^2 以下である、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の多孔質膜。

[請求項 8] 前記多孔質膜の引張破断強度が 3.2 N/mm^2 以上、 6.5 N/mm^2 以下である、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の多孔質膜。

[請求項 9] 請求項 7 に記載の多孔質膜の製造方法であって、
熱可塑性樹脂、充填剤、溶剤、及び相分離促進剤を含む製膜原液を調製する調製工程と、
前記製膜原液を温度変化により前記製膜原液の相分離が開始する相分離開始温度より高い温度で押し出す押出工程と、
押し出された前記製膜原液を前記製膜原液の相分離開始温度より低い温度の凝固液に接触させる、熱誘起相分離法に基づき、多孔質膜を形成する形成工程と、を含み、
前記製膜原液における熱可塑性樹脂と溶剤／相分離促進剤混合物との H S P 距離が、 3.75 以上 6.50 以下であり、
前記押出工程における製膜原液の温度と前記形成工程における凝固液の温度の温度差が、 55°C 以上 100°C 以下であることを特徴とする、多孔質膜の製造方法。

[請求項 10] 請求項 8 に記載の多孔質膜の製造方法であって、
熱可塑性樹脂、溶剤、及び相分離促進剤を含む製膜原液を調製する調製工程と、
前記製膜原液を押し出す押出工程と、
押し出された前記製膜原液を少なくとも非溶媒を含む凝固液に接触させる、非溶媒誘起相分離法に基づき、多孔質膜を形成する形成工程とを含み、
前記製膜原液における熱可塑性樹脂と溶剤／相分離促進剤混合物との H S P 距離が、 4.85 以上 7.50 以下であり、
前記製膜原液と前記凝固液との H S P 距離が、 30 以上 34.2 以下であることを特徴とする、多孔質膜の製造方法。