



(21)申請案號：110135863

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl.：

**B01D61/02 (2006.01)****B01D61/14 (2006.01)****B01D63/02 (2006.01)****B01D67/00 (2006.01)****B01D69/02 (2006.01)****B01D69/08 (2006.01)****B01D71/56 (2006.01)****C07B63/00 (2006.01)****B82Y30/00 (2011.01)****B82Y40/00 (2011.01)**

(30)優先權：2020/09/30 日本

2020-165097

(71)申請人：日商尤尼吉可股份有限公司(日本)UNITIKA LTD. (JP)

日本

國立大學法人神戶大學(日本) NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOBE  
UNIVERSITY (JP)

日本

(72)發明人：中村亮太 NAKAMURA, RYOTA (JP)；井上邦子 INOUE, KUNIKO (JP)；馬越恭  
平 UMAKOSHI, KYOHEI (JP)；小野貴博 ONO, TAKAHIRO (JP)；松山秀人  
MATSUYAMA, HIDETO (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：1 共 39 頁

(54)名稱

奈米過濾膜及其製造方法

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種奈米過濾膜，其截留分子量為 200~1000，且對甲醇具有優異滲透液量，可適合作為有機溶劑奈米過濾膜來使用。

本發明之奈米過濾膜係使用聚醯胺樹脂形成者，其截留分子量為 200~1000，甲醇滲透量為 0.03L/(m<sup>2</sup>·bar·h)以上。



## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

奈米過濾膜及其製造方法

### 【中文】

本發明之目的在於提供一種奈米過濾膜，其截留分子量為 200~1000，且對甲醇具有優異滲透液量，可適合作為有機溶劑奈米過濾膜來使用。

本發明之奈米過濾膜係使用聚醯胺樹脂形成者，其截留分子量為 200~1000，甲醇滲透量為  $0.03\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{h})$  以上。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

奈米過濾膜及其製造方法

### 【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種奈米過濾膜及其製造方法，該奈米過濾膜之截留分子量為200~1000，且甲醇滲透液量優異，可適合作為有機溶劑奈米過濾膜來使用。並且，本發明涉及一種使用有該奈米過濾膜之奈米過濾方法。

### 【先前技術】

【0002】 以往，奈米過濾膜在淨水領域中係被利用於去除農藥、臭氣成分、硬度成分上，在工業領域中係被利用於製造RO水與超純水時之前處理、醬油及乳製品之去鹽、胺基酸及乳酸之純化等。又，近年來，基於節能及減少二氧化碳產生量之社會背景，在化學品之生產、純化及回收之領域中，正嘗試將能量消耗量多之蒸餾分離步驟轉換成膜分離步驟。在如上述之用途中會使用各種有機溶劑，而且分離對象大多為低分子成分，因而有時也會稱該步驟為有機溶劑奈米過濾(Organic Solvent Nanofiltration, OSN)，且稱所使用之膜為有機溶劑奈米過濾膜(OSN膜)。

【0003】 奈米過濾之定義多樣，其延伸雖未必可一概謂為明確，但在IUPAC之定義中係推薦將多孔體之細孔徑為2nm以下者定義為奈米過濾。又，奈米過濾之目標係選擇大於逆滲透之尺寸的物質，因此作為細孔徑有時也會定義為1~2nm之多孔體。另一方面，奈米過濾之細孔徑就算在電子顯微鏡下也難以觀測及測定，並且還有細孔徑之參差，因此在表示膜之分離性能上，膜之代表細孔徑尚稱不上充分，而主要係使用截留分子量作為分離性能之指標。另，可利用奈米過濾膜分離之對象物質的大小並非可在截留分子量之前後明確區隔，而是具有某個幅度。具體而言，一般係將截留分子量為200~1000者分類為

奈米過濾。如後述，在本說明書中，僅記載為「奈米過濾」或「奈米過濾膜」時定為意指截留分子量被設定在200~1000之範圍內的過濾或截留分子量在200~1000之範圍內的過濾膜。

【0004】在將高分子材料當作原料來製作過濾膜時，在工業上廣泛使用的方法有相分離法。相分離法可大致區分為非溶劑誘導相分離法(NIPS法)與熱誘導相分離法(TIPS法)。NIPS法係一種使高分子材料溶解於良溶劑中而製作均勻的高分子溶液，並將該高分子溶液浸漬於非溶劑中，藉此使非溶劑滲入及使良溶劑溶出到外部氣體環境而引起相分離之方法。在NIPS法中會形成由巨觀空隙所帶來之指狀結構，其優點可舉以下諸等：裝置較簡單、表面容易形成緻密層且容易提高流量、歷史悠久且被利用於製作大多數的多孔質膜而有實際成果。NIPS法之缺點可舉以下諸等：過濾膜之強度容易變得不充分、必須有在室溫下會溶解之良溶劑。另一方面，TIPS法為較新穎之方法，該方法係選擇對高分子材料在低溫下不會溶解但在高溫下會溶解之溶劑，並使在高溫下溶解後之均勻的高分子溶液冷卻至單相區域與二相區域之境界即雙結點(binodal)線以下之溫度，由此誘發相分離，而藉高分子之結晶化及玻璃轉移來固定結構的方法。TIPS法會有形成海綿狀均質結構之傾向，一般之優點可舉能夠做成高強度、也可應用於沒有會在低溫下溶解之溶劑的高分子上，而一般之缺點可舉裝置較複雜、難以製作如奈米過濾膜這般的緻密結構之點。

【0005】另一方面，有機溶劑過濾膜必須對廣泛的有機溶劑具有耐性。並且，作為對廣泛的有機溶劑具備耐性之過濾膜，例如已知有使用聚醯胺樹脂所形成之聚醯胺過濾膜。

【0006】關於以NIPS法製出之聚醯胺過濾膜，例如已知將包含聚醯胺15~25重量%及聚乙二醇5~20質量%的紡絲溶液與甲酸及凝固性芯液一同擠製至沉澱溶液中，且在濕潤狀態下進行延伸之後予以乾燥，藉此可獲得由薄隔離膜

與熱支持膜所構成之非對稱聚醯胺中空纖維，該沉澱溶液係與該凝固性芯之pH值的差為3以上者(例如，參照專利文獻1)。

【0007】 又，作為以TIPS法製出之聚醯胺過濾膜，已知一種中空纖維膜，係於外表面具備有具半透性之層的非對稱中空纖維膜，該具半透性之層的厚度為0.1 $\mu\text{m}$ 以上且10 $\mu\text{m}$ 以下，該中空纖維膜之外徑為80以上且450 $\mu\text{m}$ 以下，內徑為40以上且350 $\mu\text{m}$ 以下，並且前述中空纖維膜包含70重量%以上之選自於由聚醯胺4、聚醯胺6、聚醯胺11、聚醯胺12、聚醯胺46、聚醯胺66、聚醯胺610所構成群組中之至少1種脂肪族聚醯胺(例如，參照專利文獻2)。根據該中空纖維膜，可提供一種具有高透水性能或高透濕性能、與高選擇率的中空纖維膜。

【0008】 另外，作為以TIPS法製出之聚醯胺過濾膜，已知一種超過濾膜，係使用聚醯胺樹脂來形成之超過濾膜，其特徵在於：於至少一側的表面形成有緻密層(例如，參照專利文獻3)。根據該超過濾膜，可對多種有機溶劑具備優異耐性，即便與工業上所使用之各種類型的有機溶劑接觸，仍可穩定維持膜特性。

#### 【0009】 先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特開昭58-65009號公報

專利文獻2：日本專利特開2015-198999號公報

專利文獻3：日本專利特開2016-193430號公報

#### 【發明內容】

##### 【0010】 發明欲解決之課題

關於奈米過濾膜，從確保所過濾之液體的滲透量(滲透液量)之觀點，在進行過濾時會進行提高壓力。專利文獻1之非對稱聚醯胺中空纖維係在0.2巴(=0.02MPa)之壓力下評估了滲透液量。然而，根據本案發明人之研討得知，專利

文獻1之非對稱聚醯胺中空纖維係以NIPS法製出，因此若施加0.3MPa左右之壓力進行過濾，該非對稱聚醯胺中空纖維之膜就會破裂，無法以截留分子量200~1000進行有機溶劑奈米過濾。

【0011】 又，專利文獻2之中空纖維膜係利用TIPS法製出，故具有可承受有機溶劑奈米過濾的強度，但根據本案發明人之研討得知，若進行截留分子量200~1000之有機溶劑奈米過濾，無法確認充分的滲透液量而無法有效率地進行有機溶劑奈米過濾。

【0012】 另外，專利文獻3之超過濾膜並未針對截留分子量200~1000之有機溶劑奈米過濾進行性能評估，為了利用專利文獻3所記載之技術來確保充分的滲透液量並且進行有機溶劑奈米過濾，必須更進一步加以研討。

【0013】 因而，本發明之目的在於提供一種奈米過濾膜，其截留分子量為200~1000，且對甲醇具有優異滲透液量，可適合作為有機溶劑奈米過濾膜來使用。

用以解決課題之手段

【0014】 本案發明人等為了解決前述課題而致力進行了研討，結果發現藉由在TIPS法中採用特定製造條件來製造聚醯胺過濾膜，可獲得截留分子量為200~1000且甲醇滲透液量優異之奈米過濾膜。

【0015】 具體上係發現在製造聚醯胺過濾膜時滿足下述(1)~(3)之步驟，可獲得截留分子量為200~1000且甲醇滲透量為 $0.03\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{h})$ 以上之奈米過濾膜。本發明係基於所述知識見解經由進一步反覆研討而完成者。

步驟(1)，調製製膜原液，該製膜原液係在 $100^\circ\text{C}$ 以上之溫度下使聚醯胺樹脂以25質量%以上之濃度溶解於有機溶劑中者，而該有機溶劑具有 $150^\circ\text{C}$ 以上之沸點且在低於 $100^\circ\text{C}$ 之溫度下與聚醯胺樹脂不相溶。

步驟(2)，係一藉由將前述製膜原液以預定形狀擠製至 $100^\circ\text{C}$ 以下之凝固浴中

而使聚醯胺樹脂凝固成膜狀之步驟，在該步驟中，係使凝固液接觸以預定形狀擠製後之前述製膜原液之至少一側的表面，來形成奈米過濾膜，該凝固液為包含平均分子量為400~1000之聚乙二醇及/或聚丙二醇者。

步驟(3)，從在前述(2)所形成之奈米過濾膜去除凝固液。

【0016】亦即，本發明可提供下述揭示之態樣的發明。

項1.一種奈米過濾膜，係使用聚醯胺樹脂形成者，該奈米過濾膜之截留分子量為200~1000，甲醇滲透量為 $0.03\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{h})$ 以上。

項2.如項1之奈米過濾膜，其截留分子量為250~990。

項3.如項1之奈米過濾膜，其為外徑 $450\mu\text{m}$ 以上之中空纖維膜。

項4.如項1~3中任一項之奈米過濾膜，其中前述聚醯胺樹脂由僅1種脂肪族聚醯胺樹脂所構成，且該種脂肪族具醯胺樹脂係以 $-\text{CH}_2-$ ： $-\text{NHCO}-=4$ ：1~10：1之莫耳比具有亞甲基與醯胺基者。

項5.如項1~4中任一項之奈米過濾膜，其中前述聚醯胺樹脂為聚醯胺6。

項6.如項1~5中任一項之奈米過濾膜，其係使用於有機溶劑奈米過濾。

項7.一種奈米過濾方法，係使用如項1~6中任一項之奈米過濾膜來將包含溶質或粒子之被處理液進行過濾處理。

項8.如項7之奈米過濾方法，其中前述被處理液所含之溶劑為有機溶劑。

項9.一種奈米過濾膜組件，係將如項1~6中任一項之奈米過濾膜容置於組件箱中而成者。

項10.一種奈米過濾膜之製造方法，包含下述第1步驟~第3步驟：

第1步驟，係調製製膜原液，該製膜原液係在 $100^\circ\text{C}$ 以上之溫度下使聚醯胺樹脂以25質量%以上之濃度溶解於有機溶劑中者，而該有機溶劑具有 $150^\circ\text{C}$ 以上之沸點且在低於 $100^\circ\text{C}$ 之溫度下與聚醯胺樹脂不相溶；

第2步驟，係一藉由將前述製膜原液以預定形狀擠製至 $100^\circ\text{C}$ 以下之凝固浴

中而使聚醯胺樹脂凝固成膜狀之步驟，在該步驟中，係使凝固液接觸以預定形狀擠製後之前述製膜原液之至少一側的表面，來形成奈米過濾膜，該凝固液係包含平均分子量為400~1000之聚乙二醇及/或平均分子量為400~1000之聚丙二醇者；及，

第3步驟，係從在前述第2步驟所形成之奈米過濾膜去除凝固液。

項11.如項10之奈米過濾膜之製造方法，其係用以製造中空纖維膜形狀之奈米過濾膜的方法；

其中前述第2步驟係一使用套管結構之中空纖維製造用套管狀噴嘴，從外側的環狀噴嘴吐出前述製膜原液同時從內側噴嘴吐出內部用凝固液，且浸漬於凝固浴中的步驟；並且，

前述內部用凝固液及凝固浴中至少一者係使用包含平均分子量為400~1000之聚乙二醇及/或平均分子量為400~1000之聚丙二醇的凝固液。

項12.如項10或11之奈米過濾膜之製造方法，其中包含以下步驟：對前述第3步驟後之奈米過濾膜行乾燥處理的同時或在乾燥處理之後沿一方向進行延伸。

#### 發明效果

**【0017】** 本發明之奈米過濾膜以滲透液量之點而言十分優異，可達成各種產業製程的生產性提升、節省能源及低成本化。另外，本發明之奈米過濾膜係對多種有機溶劑具備有優異耐性，就算與工業上所使用之各種類型的有機溶劑接觸仍能穩定維持膜特性，因此可適合使用於有機溶劑奈米過濾，可提供代替蒸餾等的新穎工業製程。

**【0018】** 而且，本發明之奈米過濾膜還可應用於以往之水系過濾製程，基於其親水性高，因此當去除對象物質為親水性之物時可透過吸附效果而提升去除性能，另一方面，從可抑制疏水性物質吸附這點，可防止疏水性物質覆蓋膜表面而降低處理流量、亦即積垢(fouling)，而可實現有效率之過濾處理。

**【圖式簡單說明】**

【0019】 圖1之a為在測定甲醇滲透量時所使用之組件的示意圖，b為測定甲醇滲透量時用於測定之裝置的示意圖。

**【實施方式】****【0020】 1.定義**

在本發明中，「奈米過濾膜」係指截留分子量為200~1000之過濾介質。「奈米過濾」係指使用奈米過濾膜來進行之過濾製程。

並且，在本發明中，「有機溶劑奈米過濾膜」係指在含有有機溶劑之被處理液之過濾製程中所使用的奈米過濾膜。「有機溶劑奈米過濾」係指對含有有機溶劑之被處理液進行之奈米過濾製程。

**【0021】 2.奈米過濾膜**

本發明奈米過濾膜係使用聚醯胺樹脂來形成之奈米過濾膜，其特徵在於：截留分子量為200~1000，甲醇滲透量為 $0.03\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{h})$ 以上。以下，詳細說明本發明之奈米過濾膜。

**【0022】 [構成素材]**

本發明之奈米過濾膜係以聚醯胺樹脂來形成。本發明之奈米過濾膜係將聚醯胺樹脂當作構成樹脂，藉此可對廣泛的有機溶劑具有耐性。

【0023】 作為構成樹脂來使用之聚醯胺樹脂的種類並無特別限制，可舉例如聚醯胺之均聚物、聚醯胺之共聚物或其等之混合物。具體而言，聚醯胺之均聚物可列舉聚醯胺6、聚醯胺66、聚醯胺46、聚醯胺610、聚醯胺612、聚醯胺11、聚醯胺12、聚醯胺MXD6、聚醯胺4T、聚醯胺6T、聚醯胺9T、聚醯胺10T等。又，聚醯胺之共聚物具體上可列舉聚醯胺與聚伸丁二醇或聚乙二醇等聚醚之共聚物等。另外，聚醯胺之共聚物中之聚醯胺成分比率並無特別限制，譬如，聚醯胺成分所佔比率可舉宜為70莫耳%以上，較佳為80莫耳%以上，更佳

為90莫耳%以上，95莫耳%以上尤佳。藉由在聚醯胺之共聚物中，聚醯胺成分比率滿足上述範圍，可具備更優異之有機溶劑耐性。

【0024】從更進一步提升對廣泛的有機溶劑之耐性的觀點來看，作為構成樹脂來使用之聚醯胺樹脂之較佳的一例，可舉由僅1種脂肪族聚醯胺樹脂所構成之聚醯胺樹脂，且該種脂肪族聚醯胺樹脂係以 $-\text{CH}_2-$ ： $-\text{NHCO}-=4$ ：1~10：1之莫耳比具有亞甲基與醯胺基者。

【0025】作為構成樹脂來使用之聚醯胺樹脂有無交聯皆可，不過從減少製造成本的觀點來看係以未交聯者為佳。

【0026】又，聚醯胺樹脂之相對黏度並無特別限制，可舉例如2.0~7.0，且宜為3.0~6.0，較佳為2.0~4.0。藉由具備如上述之相對黏度，在製造奈米過濾膜時，成形性及相分離之控制性會提升，可使奈米過濾膜具備優異的形狀穩定性。此外，在此所謂相對黏度係指使用在96%硫酸100mL中溶解1g之聚醯胺樹脂後的溶液，在25°C下以烏氏黏度計測出之值。

【0027】在本發明中，作為構成樹脂來使用之聚醯胺樹脂可單獨使用1種，或者亦可組合2種以上來使用。

【0028】除了前述聚醯胺樹脂以外，本發明之奈米過濾膜還可在不損及本發明效果之範圍內視需求包含填料。藉由包含填料，可提升奈米過濾膜之強度、伸度及彈性模數。尤其藉包含填料，還可獲得就算在過濾時施加高壓，奈米過濾膜也不易變形之效果。所添加之填料種類並無特別限制，可舉例如：玻璃纖維、碳纖維、鈦酸鉀晶鬚、氧化鋅晶鬚、碳酸鈣晶鬚、矽灰石(wollastonite)晶鬚、硼酸鋁晶鬚、芳醯胺纖維、氧化鋁纖維、碳化矽纖維、陶瓷纖維、石綿纖維、石膏纖維、金屬纖維等纖維狀填料；滑石、水滑石、矽灰石、沸石、絹雲母、雲母、高嶺土、黏土、葉蠟石、膨土、石綿、矽酸鋁等矽酸鹽；氧化矽、氧化鎂、氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦、氧化鐵等金屬化合物；碳

酸鈣、碳酸鎂、白雲石等碳酸鹽；硫酸鈣、硫酸鋇等硫酸鹽；氫氧化鈣、氫氧化鎂、氫氧化鋁等金屬氫氧化物；玻璃珠、玻璃細片、玻璃粉、陶瓷珠、氮化硼、碳化矽、碳黑、二氧化矽、黑鉛等非纖維填料等的無機材料。該等填料可單獨使用1種，或者亦可組合2種以上來使用。在該等填料之中，又宜舉滑石、水滑石、二氧化矽、黏土、氧化鈦，且較佳可舉滑石、黏土。

【0029】 填料含量並無特別限定，可舉例如聚醯胺樹脂每100質量份，填料為5~100質量份，且宜為10~75質量份，較佳為25~50質量份。可藉由以如上述之含量包含填料，來謀求提升奈米過濾膜之強度、伸度及彈性模數。

【0030】 又，為了控制孔徑或提升膜性能等，本發明之奈米過濾膜亦可視需求包含增稠劑、抗氧化劑、表面改質劑、滑劑、界面活性劑等添加劑。

【0031】 [形狀、結構]

本發明之奈米過濾膜的形狀並無特別限制，可從中空纖維膜、平板膜等之任意形狀進行選擇，不過中空纖維膜由於組件之單位體積的過濾面積多，可有效率地進行過濾處理，因此以本發明而言相當適宜。

【0032】 本發明之奈米過濾膜係在至少一側的面的表面形成有緻密層。在本發明中，「緻密層」係指緻密的微細孔聚集的區域，在倍率10000倍之掃描型電子顯微鏡(SEM)照片中係代表實質上無法確認到細孔存在的區域。以本發明之奈米過濾膜而言，截留分子量與甲醇滲透量等之過濾性能幾乎係由緻密層的部分來負責。此外，關於藉掃描型電子顯微鏡所行之緻密層的觀察，當奈米過濾膜為平板膜時，係在裁切成適當大小並載置於試樣台之後，施行Pt、Au、Pd等之蒸鍍處理並進行觀察即可。又，當奈米過濾膜為中空纖維膜時，若要觀察存在於外側表面之緻密層，則與平板膜的情況同樣地在將其裁切成適當大小並載置於試樣台之後，施行Pt、Au、Pd等之蒸鍍處理並進行觀察即可，若要觀察存在於內腔側表面之緻密層，則以手術刀等的銳利刀具沿中空纖維膜之長度方

向進行裁切，使內腔側表面露出之後，再裁切成適當大小並載置於試樣台，然後施行Pt、Au、Pd等之蒸鍍處理並進行觀察即可。

【0033】 在本發明之奈米過濾膜中，緻密層之厚度並無特別限制，可舉例如10~2000nm，且宜為100~1500nm，較佳為200~1000nm，更佳為400~1000nm，尤佳為440~930nm。在本發明中，緻密層之厚度為以下之值：在倍率10000倍之奈米過濾膜截面的SEM照片中，測定10處以上實質上無法確認到細孔存在之區域的距離(厚度)，並算出其平均值而求出之值。

【0034】 本發明之奈米過濾膜係在至少一側的表面形成有緻密層即可。例如，當本發明之奈米過濾膜為中空纖維膜時，在內腔側表面與外側表面之至少任一者形成有緻密層即可。又，譬如本發明之奈米過濾膜為平板膜之形狀時，在表面側之表面與背面側之表面的至少任一面形成有緻密層即可。從可適當具備後述截留分子量與甲醇滲透量之觀點來看，本發明奈米過濾膜之較佳的一例可舉僅於一側之面設有緻密層之態樣。另外，當本發明之奈米過濾膜為中空纖維膜時，較佳之一例可舉於內腔側表面設有緻密層且於外側表面未設有緻密層之態樣。

【0035】 在本發明之奈米過濾膜中，緻密層以外之區域係成為多孔質結構。以下，有時亦會將緻密層以外之區域記載為「多孔質區域」。多孔質區域具體上係表示在倍率2000倍之掃描型電子顯微鏡(SEM)照片中實質上可確認到細孔存在的區域。本發明之奈米過濾膜性能幾乎係由緻密層部分來決定，因此多孔質區域可想成是所謂的支持層，多孔質區域中之孔徑只要為可保持緻密層之程度的強度與不會明顯妨礙流體滲透，則無特別限制。

【0036】 當本發明之奈米過濾膜為中空纖維膜時，其外徑可因應其用途、緻密層之厚度、要具備之滲透液量等來適宜設定，而當有鑑於與在充填於組件後之有效膜面積、膜強度、在中空部流動之流體的壓力損耗、屈曲壓力之關係

時，中空纖維膜之外徑可舉 $450\mu\text{m}$ 以上，且宜為 $450\sim 4000\mu\text{m}$ ，較佳為 $500\sim 3500\mu\text{m}$ ，更佳為 $700\sim 3000\mu\text{m}$ ，尤佳為 $700\sim 2000\mu\text{m}$ 。並且，當本發明之奈米過濾膜為中空纖維膜時，作為其外徑範圍之其他例，可舉 $500\sim 2000\mu\text{m}$ 或 $500\sim 1980\mu\text{m}$ 。另外，當本發明之奈米過濾膜為中空纖維形狀時，其內徑並無特別限制，可舉例如 $100\sim 3000\mu\text{m}$ ，且宜為 $200\sim 2500\mu\text{m}$ ，較佳為 $300\sim 2000\mu\text{m}$ ，更佳為 $300\sim 1500\mu\text{m}$ 。又，當本發明之奈米過濾膜為中空纖維膜時，其內徑範圍之其他例可舉 $300\sim 1260\mu\text{m}$ 。在本發明中，中空纖維膜之外徑及內徑係以下之值：利用光學顯微鏡以倍率200倍來觀察5條中空纖維膜，測定各中空纖維膜之外徑及內徑(皆取最大徑之處)，並算出各自的平均值而求出之值。

**【0037】** 本發明之奈米過濾膜之厚度可因應奈米過濾膜之用途或形狀、緻密層厚度、要具備之滲透液量等來適宜設定，而從在奈米過濾中係在高壓運轉下進行過濾之觀點來看，可舉 $50\sim 600\mu\text{m}$ ，且宜為 $100\sim 350\mu\text{m}$ 。並且，發明之奈米過濾膜之厚度範圍的其他例可舉 $150\sim 750\mu\text{m}$ 或 $200\sim 720\mu\text{m}$ 。當本發明之奈米過濾膜為中空纖維形狀時，奈米過濾膜厚度係藉從外徑減去內徑後，將所得之值除以2而算出之值。

**【0038】** [截留分子量及甲醇滲透量]

本發明之奈米過濾膜的截留分子量為 $200\sim 1000$ ，且甲醇滲透量為 $0.03\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{h})$ 以上，從而可阻止分子量為 $1000$ 以下之低分子滲透，並且可對有機溶劑具備優異的滲透液量。

**【0039】** 本發明奈米過濾膜之截留分子量範圍若為 $200\sim 1000$ 即可，且可舉宜為 $250\sim 990$ ，較佳為 $250\sim 950$ ，更佳為 $500\sim 900$ ，尤佳為 $600\sim 850$ 。並且，發明之奈米過濾膜之截留分子量範圍的其他例可舉 $280\sim 990$ 。截留分子量係表示膜的細孔尺寸，該膜為可阻止 $90\%$ 以上具有特定分子量之物質者，並且該截留分子量係以該可阻止之物質的分子量來表示。

〔0040〕 在本發明中，截留分子量係利用以下方法求出之值。將已知分子量之聚乙二醇以0.1質量%溶解於純水中之物當作原液，在0.3MPa之壓力下進行過濾並將滲透過膜之後的液體予以回收。測定滲透液中之聚乙二醇濃度，並依據下述式算出截留率(rejection rate)。使用各種分子量之聚乙二醇分別算出截留率，並根據該等結果來做成圖表，該圖表係於橫軸顯示所用聚乙二醇之分子量且於縱軸顯示各聚乙二醇之截留率的圖表，並且將所得之近似曲線與截留率90%之交點的分子量作為截留分子量來求算。

〔數學式1〕

$$\text{截留率 (\%)} = \left\{ \left( \frac{\text{原液中之聚乙二醇濃度} - \text{滲透液中之聚乙二醇濃度}}{\text{原液中之聚乙二醇濃度}} \right) \times 100 \right\}$$

〔0041〕 本發明之奈米過濾膜之甲醇滲透量若為 $0.03\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{h})$ 以上即可，通常可舉 $0.03 \sim 5.00\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{h})$ ，且宜為 $0.10 \sim 3.00\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{h})$ ，較佳為 $0.30 \sim 1.50\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{h})$ ，更佳為 $0.30 \sim 1.20\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{h})$ 。並且，本發明之奈米過濾膜之甲醇滲透量範圍的其他例可舉 $0.10 \sim 1.20\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{h})$ 。藉由具備如上述之甲醇滲透量，可在有機溶劑奈米過濾中進行過濾效率優異且滿足實用等級之量的過濾處理。

〔0042〕 在本發明中，當奈米過濾膜為中空纖維膜時，甲醇滲透量係以內壓式過濾來進行測定之值，且為按以下程序所測出之值。首先，準備將10條中空纖維膜裁切成30cm長然後將該等對齊並捆紮後之物。接著，準備外徑8mm、內徑6mm、長度50mm之尼龍硬質管，從該管之一側的端部開口插入長度20mm左右之橡膠栓來塞住該一側的端部開口。再來，在該管之與塞有橡膠栓之側為相反側的開口部插入環氧樹脂，以該環氧樹脂來充填管內側空間，該環氧樹脂為2液混合型且為室溫硬化型之樹脂。然後，將前述已準備好的中空纖維膜捆紮後之物彎曲成大致U字形，並將中空纖維膜之兩端部插入經前述

環氧樹脂充填之管件內，直到該端部前端觸及橡膠栓為止，然後在此狀態下使環氧樹脂硬化。接著，將硬化後之環氧樹脂部分之靠橡膠栓側的區域連同管件一起裁切，藉此獲得中空纖維膜之兩端部的中空部被開口之組件。於圖1之a顯示該組件之示意圖。接著，將前述組件安裝於下圖1之b所示之裝置中，施加約0.3MPa之壓力使25°C之甲醇(甲醇100%)在前述組件之中空纖維膜內側流動固定時間，然後求算滲透到中空纖維膜外側之甲醇容量，並依據下述算式來算出甲醇滲透量(L/(m<sup>2</sup> · bar · h))。

[數學式2]

$$\text{甲醇滲透量} = \frac{\text{滲透到中空纖維膜外側之甲醇容量 (L)} / \text{中空纖維膜之內徑 (m)}}{\text{有效膜面積 (m}^2\text{)} \times \text{有效膜長度 (m)} \times \text{壓力 (bar)} \times \text{時間 (h)}}$$

中空纖維膜之有效膜長度：在組件中，中空纖維膜表面未被環氧樹脂被覆之部分的長度。

[0043] 又，在本發明中，當奈米過濾膜為平板膜時，甲醇滲透量係以截流式過濾來進行測定之值，且為按以下程序所測出之值。使用連接有高壓泵之平板膜掃流試驗機(譬如，GE Water Technologies公司製之Sepa-Cl<sup>2</sup>平板膜試驗槽)，將平板膜形狀之奈米過濾膜裁切成預定大小(19.1cm×14.0cm，在槽中之有效膜面積：155cm<sup>2</sup>)並固定於槽中，然後使25°C之甲醇流動，回收在預定壓力下滲透之甲醇並測定容量(L)，按下述算式算出甲醇滲透量(L/(m<sup>2</sup> · bar · h))。

[0044] [數學式3]

$$\text{甲醇滲透量} = \frac{\text{滲透平板膜之甲醇容量 (L)}}{\text{平板膜面積 (m}^2\text{)} \times \{(\text{壓力 (bar)}) \times \text{時間 (h)}\}}$$

[0045] 關於本發明之奈米過濾膜，若截留分子量及甲醇滲透量滿足前述範圍即可，從可適當兼顧去除低分子量物質之能力與有機溶劑之滲透量的觀點來看，可舉宜為截留分子量為300~900且甲醇滲透量為0.30~1.50L/(m<sup>2</sup> · bar)。

h)，較佳為截留分子量為500~900且甲醇滲透量為0.30~1.50L/(m<sup>2</sup>·bar·h)，更佳為截留分子量為500~850且甲醇滲透量為0.40~0.95L/(m<sup>2</sup>·bar·h)，尤佳為截留分子量為600~850且甲醇滲透量為0.40~0.95L/(m<sup>2</sup>·bar·h)。並且，關於本發明之奈米過濾膜，截留分子量及甲醇滲透量之範圍的其他例，可舉截留分子量為280~990且甲醇滲透量為0.10~1.20L/(m<sup>2</sup>·bar·h)、截留分子量為600~990且甲醇滲透量為0.37~1.20L/(m<sup>2</sup>·bar·h)、或截留分子量為600~880且甲醇滲透量為0.41~0.92L/(m<sup>2</sup>·bar·h)。

#### 〔0046〕 [拉伸強度及延伸率]

本發明之奈米過濾膜具有可承受有機溶劑奈米過濾之強度，其具體特性之例可舉具有優異拉伸強度及延伸率。

〔0047〕 具體而言，當本發明之奈米過濾膜為中空纖維膜時，拉伸強度可舉例如3~40MPa，且宜為5~35MPa，較佳為10~30MPa。另外，當本發明之奈米過濾膜為中空纖維膜時，延伸率可舉例如150~400%，且宜為100~300%，較佳為100~250%。

〔0048〕 在本發明中，中空纖維膜之拉伸強度及延伸率係按以下程序所測得之值。將中空纖維膜裁切成長度100mm，在室溫25℃且濕度60%之環境下，以握持間隔50mm、拉伸速度50mm/分鐘進行拉伸試驗，測定斷裂時之荷重(N)及伸長度(mm)。並且，另行求算中空纖維膜之截面積(mm<sup>2</sup>)。拉伸試驗及截面積之測定係使用5條中空纖維膜來進行，算出斷裂時之荷重、伸長度及截面積之各平均值，並使用該平均值依據下述式算出拉伸強度及延伸率。

#### 〔數學式4〕

拉伸強度(MPa) = (斷裂時之荷重(N) / 中空纖維膜之截面積(mm<sup>2</sup>))

延伸率(%) = ((斷裂時之伸長度(mm) / 握持間隔(mm)) × 100)

**【0049】 [有機溶劑耐性]**

本發明之奈米過濾膜具備有即便與各種有機溶劑接觸，仍會抑制強度及伸長度之變化而穩定維持膜結構之特性(有機溶劑耐性)。更具體而言，本發明之奈米過濾膜係對醇類、非質子性極性溶劑、烴類、高級脂肪酸、酮類、酯類及醚類等有機溶劑具有耐性。所述有機溶劑之種類具體上可舉例以下之物。

醇類：甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、苯甲醇等之一級醇；異丙醇、異丁醇等之二級醇；三級丁醇等之三級醇；乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、甘油等之多元醇。

酮類：丙酮、甲基乙基酮、環己酮、二異丙酮等。

醚類：四氫呋喃、二乙基醚、二異丙基醚、1,4-二噁烷等、及乙二醇單甲基醚、二乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚等甘醇醚類。

非質子性極性溶劑：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲亞砜、N-甲基-2-吡咯啉酮、環丁砜等。

酯類：乙酸乙酯、乙酸異丁酯、乳酸乙酯、酞酸二甲酯、酞酸二乙酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯等。

烴類：石油醚、戊烷、己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯、液態石蠟、汽油及礦油。

高級脂肪酸：油酸、亞麻油酸、次亞麻油酸等之羧基以外之碳數為4以上(宜為4~30)的脂肪酸。

**【0050】** 尤其，作為本發明奈米過濾膜所具備之有機溶劑耐性的較佳例，可舉針對下述有機溶劑之至少1種、較佳係針對其全部皆具備有耐性。

醇類：異丙醇、苯甲醇、乙二醇、甘油。

酮類：丙酮、甲基乙基酮、環己酮。

醚類：四氫呋喃、二乙基醚、丙二醇單甲基醚。

非質子性極性溶劑：N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺、二甲基亞砜、N-甲基-2-吡咯啉酮。

酯類：乙酸乙酯、乙酸異丁酯、酞酸二甲酯。

烴類：己烷、庚烷、苯、甲苯、汽油、礦油。

高級脂肪酸：油酸、亞麻油酸。

〔0051〕 作為本發明奈米過濾膜所具備之有機溶劑耐性，具體上可舉：在25°C下浸漬於前述有機溶劑中14小時之後，浸漬後之超過濾膜之拉伸強度及延伸率之變化率為相較於浸漬前為130%以下，且宜小於120%。具體而言，該拉伸強度及延伸率之變化率係依據下述式算出。

〔數學式5〕

$$\text{變化率 (\%)} = \left\{ \left( \frac{\text{浸漬前之拉伸強度或延伸率}}{\text{浸漬後之拉伸強度或延伸率}} - 1 \right) \right\} \times 100$$

〔0052〕 關於奈米過濾膜之強度及伸長度，當奈米過濾膜為中空纖維膜時，係以前述[拉伸強度及延伸率]之欄位所記載之條件來測定之值，當奈米過濾膜為平板膜時，該強度及伸長度係除了使用將平板膜做成寬度10mm且長度100mm之短管狀的試樣以外，以前述[拉伸強度及延伸率]之欄位所記載之條件來測定之值。

〔0053〕 〔用途〕

本發明之奈米過濾膜係作為要將包含溶質或粒子之被處理液進行過濾處理來分離或濃縮奈米等級之溶質或粒子所需之過濾膜來使用。使用本發明之奈米過濾膜而從被處理液截止之溶質或粒子為奈米等級，即為前述截留分子量以上之分子量。

〔0054〕 又，本發明之奈米過濾膜係對有機溶劑具有優異之滲透液量，因此適合使用於有機溶劑奈米過濾。被供於有機溶劑奈米過濾之被處理液的可機

溶劑種類並無特別限制，具體上可舉前述[有機溶劑耐性]之欄位中所例示之有機溶劑。

【0055】 要使用本發明之奈米過濾膜來進行奈米過濾時，係將本發明之奈米過濾膜組入後述之奈米過濾膜組件來使用即可。

### 【0056】 3.奈米過濾膜之製造方法

本發明之奈米過濾膜之製造方法只要為能獲得滿足前述截留分子量及甲醇滲透量者則無特別限制，作為較佳之一例可舉包含下述第1步驟~第3步驟之製造方法。本發明之奈米過濾膜難以在單獨採用以往公知之一般熱誘導相分離法(TIPS法)或非溶劑誘導相分離法(NIPS法)的製造條件下獲得，不過在包含下述第1步驟~第3步驟之製造方法中，係採用TIPS法與NIPS法兩者的原理，藉此可有效率地製造本發明之奈米過濾膜。

第1步驟：調製製膜原液，該製膜原液係在100°C以上之溫度下使聚醯胺樹脂以25質量%以上之濃度溶解於有機溶劑中者，而該有機溶劑具有150°C以上之沸點且在低於100°C之溫度下與聚醯胺樹脂不相溶。

第2步驟：係一藉由將前述製膜原液以預定形狀擠製至100°C以下之凝固浴中而使聚醯胺樹脂凝固成膜狀之步驟，在該步驟中，係使凝固液接觸以預定形狀擠製後之前述製膜原液之至少一側的表面，來形成奈米過濾膜，該凝固液係包含平均分子量為400~1000之聚乙二醇及/或平均分子量為400~1000之聚丙二醇者。

第3步驟：從在前述第2步驟所形成之奈米過濾膜去除凝固液。

【0057】 以下，針對前述第1步驟~第3步驟，詳細說明各步驟。

#### 【0058】 [第1步驟]

在第1步驟中，係調製製膜原液，該製膜原液係在100°C以上之溫度下使聚醯胺樹脂以25質量%以上之濃度溶解於有機溶劑中者，而該有機溶劑具有150°C以上之沸點且在低於100°C之溫度下與聚醯胺樹脂不相溶。

【0059】 作為具有150°C以上之沸點且在低於100°C之溫度下與聚醯胺樹脂不相溶的有機溶劑，可舉例如非質子性極性溶劑、甘油醚類、多元醇類、有機酸及有機酸酯類、高級醇類等。非質子性極性溶劑具體上可舉以下諸等：環丁砜、二甲基砜、二甲亞砜、 $\gamma$ -丁內酯、 $\delta$ -戊內酯、 $\epsilon$ -己內酯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等。甘油醚類具體上可舉以下諸等：二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、三乙二醇二甲基醚、二乙二醇二丁基醚、四乙二醇二甲基醚。多元醇類具體上可舉以下諸等：甘油、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、己二醇、1,3-丁二醇、聚乙二醇(分子量100~10000)。有機酸及有機酸酯類具體上可舉以下諸等：酞酸二甲酯、酞酸二乙酯、酞酸二異丙酯、酞酸二丁酯、酞酸丁基苄酯、柳酸甲酯、油酸、軟脂酸、硬脂酸、月桂酸等。從獲得具備更高強度之奈米過濾膜的觀點來看，在該等有機溶劑之中可舉宜為非質子性極性溶劑、多元醇類，較佳為環丁砜、二甲基砜、 $\gamma$ -丁內酯、 $\delta$ -戊內酯、 $\epsilon$ -己內酯、丙二醇、己二醇、1,3-丁二醇、聚乙二醇(分子量100~600)，更佳為環丁砜、二甲基砜、 $\gamma$ -丁內酯、 $\delta$ -戊內酯、 $\epsilon$ -己內酯，尤佳為環丁砜、二甲基砜。該等有機溶劑可單獨使用1種，或者亦可組合2種以上來使用。該等有機溶劑就算單獨使用1種也可獲得充分的效果，但透過混合2種以上來使用，會因相分離之順序或結構不同而有時也能製作出更有效的奈米過濾膜。

【0060】 製膜原液中之聚醯胺樹脂濃度只要在25質量%以上則無特別限制，且宜為25~50質量%，較佳為25~40質量%，更佳為25~35質量%。藉製膜原液中之聚醯胺樹脂濃度滿足前述範圍，可滿足前述截留分子量及甲醇滲透量，並且可使奈米過濾膜具備優異強度。又，若製膜原液中之聚醯胺樹脂濃度小於25質量%，截留分子量會大於1000而出現無法獲得奈米過濾膜之傾向。

【0061】 又，在第1步驟中，要將聚醯胺樹脂溶解於前述有機溶劑中時，

必須事先令溶劑溫度為100°C以上。具體而言，理想上係在較所要調製之製膜原液的相分離溫度高10~50°C的溫度下，較佳係在較該相分離溫度高20~40°C的溫度下使其溶解。所謂製膜原液之相分離溫度，係指將聚醯胺樹脂與前述有機溶劑在夠高的溫度下混合後之物慢慢地冷卻，而發生液態-液態相分離或藉結晶析出所致之固態-液態相分離的溫度。相分離溫度可藉由使用具備有高溫載物台之顯微鏡等來測定。

**【0062】** 在第1步驟中，要使聚醯胺樹脂溶解於前述有機溶劑時之溫度條件只要因應所使用之聚醯胺樹脂種類及有機溶劑種類，依據前述指標在100°C以上之溫度區中適當設定即可，該溫度條件宜為120~250°C，較佳為140~220°C，更佳可舉160~200°C。

**【0063】** 又，為了奈米過濾膜之孔徑控制及提升性能等，亦可視需求在製膜原液中添加填料、增稠劑、抗氧化劑、表面改質劑、滑劑、界面活性劑等。

**【0064】** 在第1步驟所調製之製膜原液係直接在該溫度(亦即在100°C以上之狀態)下被供於第2步驟。

**【0065】** [第2步驟]

第2步驟係一藉由將在前述第1步驟所調製之製膜原液以預定形狀擠製至100°C以下之凝固浴中而使聚醯胺樹脂凝固成膜狀之步驟，在該步驟中，係使凝固液接觸以預定形狀擠製後之前述製膜原液之至少一側的表面，來形成奈米過濾膜，該凝固液係包含平均分子量為400~1000之聚乙二醇及/或平均分子量為400~1000之聚丙二醇者(以下有時亦記載為「緻密層形成用凝固液」)。

**【0066】** 在第2步驟中所擠製之製膜原液中，在與緻密層形成用凝固液接觸之表面附近，藉溶劑交換所行之非溶劑相分離會比藉冷卻所行之熱誘導相分離更明顯推進，而可形成結構較以往技術之聚醯胺膜更緻密的緻密層，從而可使其具備前述截留分子量及甲醇滲透性。

【0067】 若要在奈米過濾膜之僅一側的表面形成緻密層，在第2步驟中，可使緻密層形成用凝固液接觸以預定形狀擠製後之製膜原液之一側的面，並且使另一側的面接觸凝固液，該凝固液為與前述製膜原液所使用之有機溶劑具有相溶性且與聚醯胺樹脂之親和性高者(以下有時也記載為「多孔質結構形成用凝固液」)。又，若要在奈米過濾膜之兩側的表面形成緻密層，在第2步驟中，使以預定形狀擠製後之製膜原液之兩側的面接觸緻密層形成用凝固液即可。

【0068】 緻密層形成用凝固液所使用之聚乙二醇及/或聚丙二醇之平均分子量若為400~1000即可，而從適當具備前述截留分子量及甲醇滲透性之觀點來看，可舉宜為400~800，且較佳為400~600。若使用平均分子量小於400之聚乙二醇及/或聚丙二醇，截留分子量會大於1000，而出現無法獲得奈米過濾膜之傾向。在本發明中，聚乙二醇及/或聚丙二醇之平均分子量係根據羥值所算出之數量平均分子量，該羥值為依據JIS K 1557-6：2009「塑膠-聚胺甲酸酯原料多元醇試驗方法-第6部：利用近紅外線(NIR)分光法求算羥值之方法」所測出之值。

【0069】 細密層形成用凝固液所使用之聚乙二醇及/或聚丙二醇，具體上可舉聚乙二醇400、聚乙二醇600、聚乙二醇800、聚乙二醇1000、聚丙二醇400等。在該等之中，又可舉宜為聚乙二醇400、聚乙二醇600、聚丙二醇400。

【0070】 於緻密層形成用凝固液中，可僅使用預定平均分子量之聚乙二醇或聚丙二醇之其中一者，或者亦可組合預定平均分子量之聚乙二醇與聚丙二醇來使用。

【0071】 另外，緻密層形成用凝固液宜為由聚乙二醇及/或聚丙二醇所構成者，而只要可適當具備前述截留分子量及甲醇滲透性，則在聚乙二醇及/或聚丙二醇以外還可含有水。若要使緻密層形成用凝固液含有水，水之含量可舉例如80質量%以下，且宜為40質量%以下，較佳為20質量%以下，更佳為10質量%以下，尤佳為5質量%以下。

【0072】 多孔質結構形成用凝固液若為在25°C以下之溫度下會與前述製膜原液所使用之有機溶劑相溶，且在沸點以下之溫度下會使聚醯胺樹脂溶解的溶劑即可。多孔質結構形成用凝固液具體上可舉甘油、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、平均分子量200~800之聚乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、環丁砜、N-甲基-2-吡咯啉酮、 $\gamma$ -丁內酯、 $\delta$ -戊內酯及含有20質量%以上之該等的水溶液。在該等之中，可舉宜為選自於由甘油、丙二醇、二乙二醇及平均分子量200~600之聚乙二醇所構成群組中之至少1種、以及以20~75質量%(宜為25~75質量%)之比率包含該等之水溶液；更佳為選自於由甘油、二乙二醇、四乙二醇及丙二醇所構成群組中之至少1種、以及以40~80質量%(宜為40~60質量%)之比率包含該等中之至少1種的水溶液、或是平均分子量200~600之聚乙二醇、及以20~75質量%之比率包含平均分子量200~600之聚乙二醇的水溶液；尤佳為丙二醇及以40~80質量%(宜為40~60質量%)之比率包含丙二醇之水溶液。

【0073】 若為作為奈米過濾膜係形成中空纖維膜的情況，第2步驟係使用套管結構之中空纖維製造用套管狀噴嘴，從外側的環狀噴嘴吐出前述製膜原液同時從內側噴嘴吐出內部用凝固液，且浸漬於凝固浴中即可。此時，只要在內部用凝固液與凝固浴中之至少一者使用緻密層形成用凝固液即可。在內部用凝固液與凝固浴兩者使用了緻密層形成用凝固液的情況下，可獲得在內腔側表面及外側表面兩者形成有緻密層且內部為多孔質區域之中空纖維膜。又，在使用了緻密層形成用凝固液作為內部用凝固液、且使用了多孔質結構形成用凝固液作為凝固浴的情況下，可獲得在內腔側表面形成有緻密層且內部與外側表面為多孔質區域之中空纖維膜。又，在使用了多孔質結構形成用凝固液作為內部用凝固液、且使用了緻密層形成用凝固液作為凝固浴的情況下，可獲得在外側表面形成有緻密層且內腔側表面與內部為多孔質區域之中空纖維膜。此外，在形成中空纖維膜時所用之內部用凝固液會經過雙重環狀噴嘴，因此宜不含有沸點

在雙重環狀噴嘴之溫度以下的水。

【0074】 中空纖維製造用套管狀噴嘴可使用具有如在熔融紡絲中製造芯鞘型複合纖維時所使用之雙管狀結構之管嘴件。中空纖維膜製造用套管狀噴嘴之外側的環狀噴嘴之徑長、內側噴嘴之徑長係因應中空纖維膜之內徑與外徑來適當設定即可。

【0075】 又，從中空纖維製造用套管狀噴嘴之外側的環狀噴嘴吐出前述製膜原液時的流量也會依其狹縫寬度而定，所以無特別限制，可舉例如2~30g/分鐘，且宜為3~20g/分鐘，更佳為5~15g/分鐘。另外，關於內部用凝固液之流量，可考量中空纖維製造用套管狀噴嘴之內側噴嘴之徑長、所使用之內部液種類及製膜原液之流量等來適當設定，可舉相對於製膜原液之流量為0.1~2倍，且宜為0.2~1倍，更佳為0.4~0.7倍。

【0076】 又，若為作為奈米過濾膜要形成平板膜的情況，第2步驟係使用前述緻密層形成用凝固液作為凝固浴，並將前述製膜原液以預定形狀進行擠製並浸漬在該凝固浴中即可。

【0077】 在第2步驟中，凝固浴溫度若在100℃以下即可，可舉宜為-20~100℃，且較佳為0~60℃，更佳為2~20℃，尤佳為2~10℃。凝固浴之較佳溫度可因應製膜原液所使用之有機溶劑、凝固液組成等來變動，不過一般來說可觀察到以下傾向：藉設定為較低的溫度，熱誘導相分離會優先進行，藉設定為較高的溫度，非溶劑相分離會優先進行。亦即，若在要製造在內腔側表面形成有緻密層之中空纖維膜的情況下，為了增大內腔側表面之緻密層的孔徑，宜將凝固浴設定成低溫，為了使內腔側表面之緻密層變得更緻密且使內部結構粗大，則宜將凝固浴設定成高溫。

【0078】 又，若為作為奈米過濾膜要形成中空纖維膜的情況，內部用凝固液之溫度只要為套管狀噴嘴之設定溫度左右即可，可舉例如120~250℃，且宜

為(160~230°C，較佳為180~220°C)。

【0079】藉由以所述方式來實施第2步驟，製膜原液可在凝固浴中凝固，同時可形成於至少一側表面形成有緻密層之奈米過濾膜。

【0080】 [第3步驟]

在第3步驟中，係從在前述第2步驟所形成之奈米過濾膜去除凝固液。從奈米過濾膜去除凝固液之方法並無特別限制，宜為浸漬於萃取溶劑中而將在奈米過濾膜中發生相分離之凝固液萃取去除之方法。用於萃取去除有機溶劑之萃取溶劑宜為價格低廉、沸點低且可在萃取後藉沸點差等而輕易分離者，可舉例如水、甘油、甲醇、乙醇、異丙醇、丙酮、二乙基醚、己烷、石油醚、甲苯等。在該等之中，又宜為水、甲醇、乙醇、異丙醇、丙酮，且較佳可舉水、甲醇、異丙醇。尤其在要萃取會溶解於水之凝固液時，若一邊以水噴淋一邊進行捲取則也可同時進行溶劑萃取，十分有效率。又，當要萃取酞酸酯、脂肪酸等不溶於水之有機溶劑時，可適宜使用異丙醇、石油醚等。

另外，要藉將奈米過濾膜浸漬於萃取溶劑中，來進行凝固液之萃取去除時，將奈米過濾膜浸漬於萃取溶劑中之時間並無特別限制，可舉例如0.2小時~2個月，且宜為0.5小時~1個月，更佳為2小時~10天。並且還可將萃取溶劑予以替換或進行攪拌，以有效地將殘留於奈米過濾膜中的凝固液萃取去除。

【0081】藉由以所述方式來實施第3步驟，可獲得本發明之奈米過濾膜。

【0082】 [乾燥步驟(第4步驟)]

宜包含一針對前述第3步驟後之奈米過濾膜予以乾燥去除萃取溶劑之第4步驟。萃取溶劑之乾燥去除可透過自然乾燥、熱風乾燥、減壓乾燥、真空乾燥等公知乾燥處理來進行。

【0083】又，亦可在萃取溶劑之乾燥去除處理的同時或在乾燥處理之後，將奈米過濾膜沿一方向進行延伸。藉由將奈米過濾膜沿一方向進行延伸，既可

維持前述截留分子量之範圍，又可提高甲醇滲透量，並且可提升拉伸強度及伸長度。要在乾燥去除處理的同時將奈米過濾膜沿一方向進行延伸的話，係在對奈米過濾膜施加有延伸所需之張力的狀態下進行乾燥去除處理即可。關於藉對奈米過濾膜進行一方向之延伸，可維持前述截留分子量之範圍並且提高甲醇滲透量之作用機制尚不明瞭，然而例如可認為係如以下所述。亦即，可認為藉由前述延伸，存在於緻密層中之細孔會擴展成橢圓狀，且可推測此時橢圓之短徑係維持原本的細孔直徑而會維持截留分子量，並且橢圓整體之面積會大於原本的細孔面積，結果可發揮前述效果。

**【0084】** 將奈米過濾膜沿一方向進行延伸時之延伸倍率可舉例如1.2~5倍，且宜為1.2~3倍。延伸若以公知方法來進行即可，例如藉從低速輥捲取到高速輥來連續進行即可。另外，亦可握持住經裁切成固定長度之膜的兩端，使用拉伸試驗機等來進行延伸，或者亦可使用手動延伸。

#### **【0085】 4.奈米過濾膜組件**

本發明之奈米過濾膜係被容置於組件箱中作為奈米過濾膜組件來使用，該組件箱具備有被處理液流入口及滲透液流出口等。

**【0086】** 本發明之奈米過濾膜為中空纖維形狀時，可作為中空纖維膜組件來使用。

**【0087】** 具體而言，中空纖維膜組件若為以下結構即可：將本發明之中空纖維狀奈米過濾膜捆紮並容置於組件箱中，利用灌封劑密封中空纖維狀奈米過濾膜之端部的一者或兩者而使其固著之結構。中空纖維膜組件若設有與通過中空纖維狀奈米過濾膜之外壁面側之流徑連結的開口部、及與中空纖維狀奈米過濾膜之中空部分連結的開口部作為被處理液之流入口或濾液之流出口即可。

**【0088】** 中空纖維膜組件之形狀並無特別限制，可為截流型組件亦可為掃流型組件。具體上可舉以下諸等：將中空纖維膜束彎折成U字型來充填，並將

中空纖維狀奈米過濾膜束之端部予以密封之後，進行裁切而使其開口之截流型組件；將中空纖維狀奈米過濾膜束之一端的中空開口部經熱封等封閉後之物筆直地充填，並將開口之側的中空纖維狀奈米過濾膜束的端部密封之後，進行裁切而使其開口之截流型組件；將中空纖維狀奈米過濾膜束筆直地充填後，密封住中空纖維狀奈米過濾膜束的兩端部並僅裁切一端部而露出開口部之截流組件；將中空纖維狀奈米過濾膜束筆直地充填後，密封住中空纖維狀奈米過濾膜束的兩端部，然後裁切中空纖維狀奈米過濾膜束之兩端的密封部，而於過濾器箱體之側面做出2處流徑之掃流型組件。

**【0089】** 插入組件箱中之中空纖維狀奈米過濾膜之充填率並無特別限制，可舉例如，相對於組件箱內部之體積，計入中空部分之體積的中空纖維狀奈米過濾膜體積為30~90體積%，且宜為35~75體積%，更佳為45~65體積%。藉由滿足如上述之充填率，可確保充分的過濾面積，並且使中空纖維狀奈米過濾膜充填到組件箱之充填作業變得容易，並使灌封劑容易在中空纖維狀奈米過濾膜之間流動。

**【0090】** 用於製造中空纖維膜組件之灌封劑並無特別限制，當要將中空纖維膜組件用於處理有機溶劑時，該灌封劑宜具備有機溶劑，如所述之灌封劑之例可舉以下諸等：聚醯胺、矽樹脂、環氧樹脂、三聚氰胺樹脂、聚乙烯、聚丙烯、酚樹脂、聚醯亞胺、聚脲樹脂。在該等灌封劑之中，又以硬化後之收縮及膨潤小且硬度不會太硬者為佳，較佳之例可舉聚醯胺、矽樹脂、環氧樹脂、聚乙烯。該等灌封劑可單獨使用1種，或者亦可組合2種以上來使用。

**【0091】** 用於中空纖維膜組件之組件箱材質並無特別限制，可舉例如聚醯胺、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚二氟亞乙烯、聚四氟乙烯、聚氯乙烯、聚砜、聚醚砜、聚碳酸酯、聚芳酯、聚伸苯硫醚等。在該等之中，又可舉宜為聚醯胺、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚碳酸酯、聚砜、聚醚砜，且更佳為聚醯

胺、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯。

【0092】 又，當本發明之奈米過濾膜為平板膜形狀時，可作為板框型、堆疊型等之片材型組件、螺旋型組件、旋轉平板膜型組件等來使用。

【0093】 利用有本發明奈米過濾膜之奈米過濾膜組件可在半導體工業、化學工業、食品工業、醫藥品工業、醫療品工業等領域中，使用於去除溶劑中之異物、濃縮溶劑中之有用成分、回收溶劑及淨化水等。又，利用有本發明奈米過濾膜之奈米過濾膜組件之一態樣，可適合使用於有機溶劑奈米過濾。

#### 實施例

【0094】 以下，利用實施例來具體說明本發明，惟本發明不限於該等實施例。

#### 【0095】 1.測定方法

[中空纖維膜之外徑及內徑、中空纖維膜之厚度]

利用光學顯微鏡以倍率200倍來觀察5條中空纖維膜，測定各中空纖維膜之外徑及內徑(皆取最大徑之處)，並求出各平均值。中空纖維膜之厚度係將從外徑減去內徑後之值除以2而算出。

#### 【0096】 [緻密層之厚度]

以倍率10000倍之掃描型電子顯微鏡(SEM)觀察中空纖維膜截面[利用蒸鍍裝置(MSP-1S型磁控濺鍍裝置，股份公司VACUUM DEVICE製)在放電電壓45mA、蒸鍍時間15秒之條件下進行鉑蒸鍍處理後之物]，測定10處以上實質上無法確認細孔存在之區域的距離(厚度)並求出其平均值。

#### 【0097】 [甲醇滲透量]

首先，製作圖1之a所示之組件。具體而言，首先準備將10條中空纖維膜裁切成30cm長然後將該等對齊並捆紮後之物。接著，準備外徑8mm、內徑6mm、長度50mm之尼龍硬質管，從該管件之一側的端部開口插入長度20mm左右之橡膠

栓來塞住該一側的端部開口。再來，在該管件之與塞有橡膠栓之側為相反側的開口部插入環氧樹脂，以該環氧樹脂來充填管件內側空間，該環氧樹脂為2液混合型且為室溫硬化型之樹脂。然後，將前述已準備好的中空纖維膜捆紮後之物彎曲成大致U字形，並將中空纖維膜之兩端部插入經前述環氧樹脂充填之管件內，直到該端部前端觸及橡膠栓為止，然後在此狀態下使環氧樹脂硬化。接著，將硬化後之環氧樹脂部分之靠橡膠栓側的區域連同管件一起裁切，藉此製作出中空纖維膜之兩端部被開口之組件。

〔0098〕 接著，將前述組件安裝於圖1之b所示之裝置中，施加約0.3MPa之壓力使25℃之甲醇(甲醇100%)在前述組件之中空纖維膜內側流動固定時間，然後求算滲透到中空纖維膜外側之甲醇容量，並依據下述算式來算出甲醇滲透量(L/(m<sup>2</sup> · bar · h))。

〔數學式6〕

$$\text{甲醇滲透量} = \frac{\text{滲透到中空纖維膜外側之甲醇容量(L)}}{\text{[中空纖維膜之內徑(m)]} \times 3.14 \times \text{中空纖維膜之有效過濾長度(m)} \times 10 \text{ (條)} \times \{(\text{壓力}(\text{bar})) \times \text{小時(h)}\}}$$

〔0099〕 〔截留分子量〕

將使0.1質量%之市售GPC用標準物質之聚乙二醇(PEG, Agilent Technologies公司，分子量194、238、282、420、600、1000、1500、4000)溶解於甲醇之物當作原液，以0.3MPa之壓力使液體通過並將滲透出的液體回收，利用高速液體層析儀測定滲透液中之聚乙二醇濃度，並依據下述式算出截留率。根據針對各分子量之聚乙二醇之截留率的結果來做成圖表，該圖表係於橫軸顯示所用聚乙二醇之分子量且於縱軸顯示截留率的圖表，並且求出所得之近似曲線與截留率90%之交點的分子量作為截留分子量。

〔數學式7〕

截留率 (%) =  $\{ (\text{原液中之聚乙二胺濃度} - \text{滲透液中之聚乙二胺濃度}) / \text{原液中之聚乙二胺濃度} \} \times 100$

〔0100〕 [拉伸強度及延伸率]

將裁切成約10cm之中空纖維膜當作試樣，在室溫25°C且濕度60%之環境下，以握持間隔50mm、拉伸速度50mm/分鐘進行拉伸試驗，測定斷裂時之荷重(N)及伸長度(mm)。又，另行利用光學顯微鏡將倍率設為200倍來觀察中空纖維膜之橫截面，測定中空纖維膜之外徑及內徑(皆取最大徑之處)，並從所得之外徑及內徑求出中空纖維膜之截面積(mm<sup>2</sup>)。拉伸試驗及截面積之測定係使用5條中空纖維膜來進行，算出斷裂時之荷重、伸長度及截面積之各平均值，並使用該平均值依據下述式求出拉伸強度及延伸率。

〔數學式8〕

拉伸強度 (MPa) = 斷裂時之荷重 (N) / 中空纖維膜之截面積 (mm<sup>2</sup>)

延伸率 (%) = (斷裂時之伸長度 (mm) / 握持間隔 (mm)) × 100

〔0101〕 [有機溶劑耐性]

在25°C下使中空纖維膜浸漬於各有機溶劑中14小時。然後以前述條件測定浸漬前後之聚醯胺中空纖維膜的拉伸強度及延伸率，依據下述式求出變化率。

〔數學式9〕

變化率 (%) =  $\{ (\text{浸漬前之拉伸強度或延伸率} - \text{浸漬後之拉伸強度或延伸率}) / \text{浸漬前之拉伸強度或延伸率} \} \times 100$

〔0102〕 2.製造中空纖維膜

〔實施例1〕

將聚醯胺6之小片(尤尼吉可股份公司製A1030BRL，相對黏度3.53)260g及環丁酮(東京化成股份公司製)740g在180°C下攪拌1.5小時使其溶解，然後降低攪拌速度進行消泡1小時，而調製出製膜原液。透過定流量泵將製膜原液送至保溫於210

°C之紡嘴，並以13.0g/分鐘進行擠製。紡嘴的孔徑係使用外徑1.5mm且內徑0.6mm者。作為內部用凝固液(緻密層形成用凝固液)，係使聚乙二醇400(PEG400，平均分子量400)以5.0g/分鐘之送液速度流動。經擠製之製膜原液係透過10mm之氣隙投入5°C之由50質量%丙二醇(PG)水溶液(多孔質結構形成用凝固液)所構成之凝固浴中，使其冷卻固化，並以20m/分鐘之牽引速度牽引。在將所得之聚醯胺中空纖維浸漬於水中24小時來萃取溶劑之後，未予延伸就使其通過熱風乾燥機(箱內溫度130°C)內，藉此進行乾燥而獲得聚醯胺中空纖維膜。

#### 【0103】 [實施例2]

除了使用聚醯胺6之小片320g及環丁砜680g來調製製膜原液以外，以與實施例1同樣條件獲得聚醯胺中空纖維膜。

#### 【0104】 [實施例3]

除了將內部用凝固液(緻密層形成用凝固液)變更成聚乙二醇600(PEG600，平均分子量600)以外，以與實施例2同樣條件製造出聚醯胺中空纖維膜。

#### 【0105】 [實施例4]

除了將內部用凝固液(緻密層形成用凝固液)變更成聚丙二醇400(PPG400，平均分子量400)以外，以與實施例2同樣條件製造出聚醯胺中空纖維膜。

#### 【0106】 [實施例5]

除了使用聚醯胺6之小片320g，二甲基砜544g及環丁砜136g來調製製膜原液以外，以與實施例2同樣條件製造出聚醯胺中空纖維膜。

#### 【0107】 [實施例6]

除了將凝固浴變更成20質量%聚乙二醇600(PEG600，平均分子量600)水溶液(多孔質結構形成用凝固液)以外，以與實施例3同樣條件獲得聚醯胺中空纖維膜。

#### 【0108】 [實施例7]

除了使用聚醯胺11之小片(ARKEMA公司製Rilsan BESV0 A FDA，相對黏度

2.50)250g及 $\gamma$ -丁內酯(和光純藥股份公司製)750g來調製製膜原液以外，以與實施例1同樣條件獲得聚醯胺中空纖維膜。

**【0109】 [實施例8]**

在冷卻固化之後將所捲取之中空纖維膜浸漬於水中24小時而萃取出溶劑之後，使其依序通過供給輥、熱風乾燥機(箱內溫度130°C)及牽引(延伸)輥，並同時實施乾燥與延伸(延伸倍率2倍)，除此以外以與實施例6同樣條件製造出聚醯胺中空纖維膜。

**【0110】 [比較例1]**

除了將內部用凝固液(緻密層形成用凝固液)變更成聚乙二醇300(PEG300,平均分子量300)以外，以與實施例2同樣條件製造出聚醯胺中空纖維膜。

**【0111】 [比較例2]**

除了使用聚醯胺6之小片240g及環丁砜760g來調製製膜原液以外，以與實施例1同樣條件獲得聚醯胺中空纖維膜。

**【0112】 3.中空纖維膜之物性評估結果**

實施例1~8及比較例1~2之聚醯胺中空纖維膜皆於內腔側表面形成有緻密層。測定各聚醯胺中空纖維膜之外徑、內徑、中空纖維膜厚度、緻密層厚度、甲醇滲透量、截留分子量、拉伸強度及延伸率，並將結果列示於表1。

**【0113】** 關於使用樹脂濃度為25質量%以上之製膜原液，且使用平均分子量為400以上且100以下之聚乙二醇或聚丙二醇作為內部用凝固液所製出之聚醯胺中空纖維膜(實施例1~8)，其等之截留分子量為200~1000，但仍成功具備有甲醇滲透量 $0.03\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{h})$ 以上之高滲透液量。另一方面，在使用樹脂濃度為25質量%以上之製膜原液，且還使用平均分子量為300之聚乙二醇作為內部用凝固液所製出之聚醯胺中空纖維膜(比較例1)中，截留分子量為1800而較高，無法使用於奈米過濾。並且，在使用平均分子量為400以上且100以下之聚乙二醇作

為內部用凝固液，且還使用樹脂濃度為24質量%之製膜原液所製出之聚醯胺中空纖維膜(比較例2)中，截留分子量為1300而較高，無法使用於奈米過濾。

(0114) [表1]

新發明 之設計	新發明之特性											
	第一種溶液					第二種溶液						
	常溫穩定 (質量%)	油質	水相用 澱粉類	澱粉類	外徑 ( $\mu\text{m}$ )	內徑 ( $\mu\text{m}$ )	中央纖維膜 厚度 ( $\mu\text{m}$ )	纖維膜 厚度 ( $\mu\text{m}$ )	厚薄差 (%)	重量 係數 (%)		
實施例 1	Ny6	28	環二亞 236400	50質量%	969	880	180	780	1.00	999	1.18	28.8
實施例 2	Ny6	32	環二亞 236400	50質量%	980	890	185	800	0.72	780	1.82	17.0
實施例 3	Ny6	32	環二亞 236800	50質量%	980	870	185	880	0.48	800	1.48	17.0
實施例 4	Ny6	32	環二亞 236400	50質量%	900	870	190	880	0.88	880	1.44	20.0
實施例 5	Ny6	32	二環亞 236400	50質量%	1080	1080	380	980	0.92	820	1.48	16.0
實施例 6	Ny6	32	環二亞 236800	20質量%	980	880	240	780	0.10	280	1.48	18.0
實施例 7	Ny6	25	Ny-內質 236400	50質量%	1480	810	885	870	0.87	910	18.2	17.0
實施例 8	Ny6	32	環二亞 236800	20質量%	790	870	210	440	0.41	880	28.8	18.0
比較例 1	Ny6	32	環二亞 236800	50質量%	970	880	185	880	0.68	1000	1.42	18.0
比較例 2	Ny6	24	環二亞 236400	50質量%	990	880	200	880	1.50	880	1.48	17.0

在表中，Ny6為聚醯胺6之質控型聚，Ny-為聚醯胺6之質控型聚。

(0115) 4.有機溶劑耐性

測定實施例1及7之中空纖維膜的有機溶劑耐性，並將結果列示於表2。其結果，可確認實施例1及7之中空纖維膜對廣泛之有機溶劑具有耐性。並且，實施例2~6及8之中空纖維膜係與實施例1及7之中空纖維膜同樣以聚醯胺來形成，因此從本結果可知實施例2~6及8之中空纖維膜也具備有優異之有機溶劑耐性。

[(0116)] [表2]

分類	有機溶劑	實施例1(以Ny6形成) 變化率(強度/伸長度) <sup>#</sup>	實施例7(以Ny11形成) 變化率(強度/伸長度) <sup>#</sup>
耐酸	異丙醇	○/○	○/○
	苯甲醇	○/○	○/○
	乙二醇	○/○	○/○
耐鹼	甘油	○/○	○/○
	丙酮	○/○	○/○
	甲氧乙基醇	○/○	○/○
耐鹽	鹽水	○/○	○/○
	四氫呋喃	○/○	○/○
	1-乙基醇	○/○	○/○
非質子性 極性溶劑	丙酮/甲氧乙基醇	○/○	○/○
	N,N'-二甲基甲酰胺	○/○	○/○
	N,N'-二甲基乙酰胺	○/○	○/○
	1,4-噁唑	○/○	○/○
耐油	N,N'-二甲基-2-吡啶酮	○/○	○/○
	乙酸乙酯	○/○	○/○
	乙酸異丙酯	○/○	○/○
	碳酸二甲酯	○/○	○/○
耐溶劑	碳酸仲乙酯	○/○	○/○
	己烷	○/○	○/○
	庚烷	○/○	○/○
	苯	○/○	○/○
非耐溶劑	甲苯	○/○	○/○
	汽油	○/○	○/○
	煤油	○/○	○/○
	柴油	○/○	○/○
耐溶劑	油酸	○/○	○/○
	亞麻油酸	○/○	○/○

# 變化率小於20%時評為○，變化率為20%以上且30%以下時評為△，變化率大於30%時評為×，以此方式將變化率之結果加以分類。

[(符號說明)]

[(0117)] 1:組件

1a:中空纖維膜

1b:充填有硬化後之環氧樹脂的管件

2:送液泵

3:壓力計

4:洩壓閥

5:接液盤

6:滲透到中空纖維膜外側之甲醇

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種奈米過濾膜，係使用聚醯胺樹脂形成者，該奈米過濾膜之截留分子量為200~1000，甲醇滲透量為 $0.03\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{h})$ 以上。

【請求項2】 如請求項1之奈米過濾膜，其截留分子量為250~990。

【請求項3】 如請求項1之奈米過濾膜，其為外徑 $450\mu\text{m}$ 以上之中空纖維膜。

【請求項4】 如請求項1或2之奈米過濾膜，其中前述聚醯胺樹脂由僅1種脂肪族聚醯胺樹脂所構成，且該種脂肪族聚醯胺樹脂係以 $-\text{CH}_2-$ ： $-\text{NHCO}-=4$ ：1~10：1之莫耳比具有亞甲基與醯胺基者。

【請求項5】 如請求項1或2之奈米過濾膜，其中前述聚醯胺樹脂為聚醯胺6。

【請求項6】 一種奈米過濾方法，係使用如請求項1至5中任一項之奈米過濾膜來將包含溶質或粒子之被處理液進行過濾處理。

【請求項7】 如請求項6之奈米過濾方法，其中前述被處理液所含之溶劑為有機溶劑。

【請求項8】 一種奈米過濾膜組件，係將如請求項1至5中任一項之奈米過濾膜容置於組件箱中而成者。

【請求項9】 一種奈米過濾膜之製造方法，包含下述第1步驟至第3步驟：

第1步驟，係調製製膜原液，該製膜原液係在 $100^\circ\text{C}$ 以上之溫度下使聚醯胺樹脂以25質量%以上之濃度溶解於有機溶劑中者，而該有機溶劑具有 $150^\circ\text{C}$ 以上之沸點且在低於 $100^\circ\text{C}$ 之溫度下與聚醯胺樹脂不相溶；

第2步驟，係一藉由將前述製膜原液以預定形狀擠製至 $100^\circ\text{C}$ 以下之凝固浴中而使聚醯胺樹脂凝固成膜狀之步驟，在該步驟中，係使凝固液接觸以預定形狀擠製後之前述製膜原液之至少一側的表面，來形成奈米過濾膜，該凝固液係

包含平均分子量為400~1000之聚乙二醇及/或平均分子量為400~1000之聚丙二醇者；及，

第3步驟，係從在前述第2步驟所形成之奈米過濾膜去除凝固液。

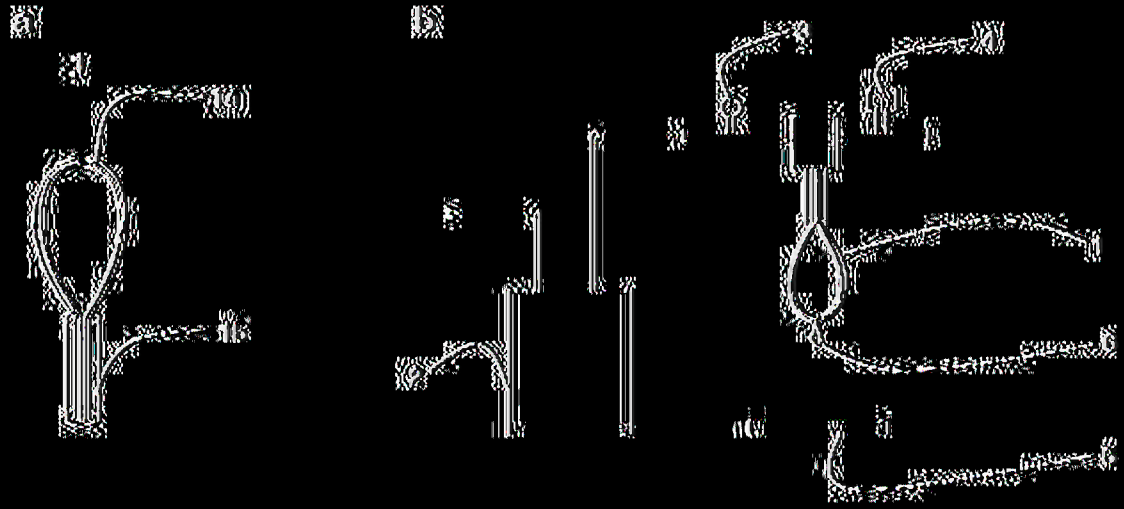
**【請求項10】**如請求項9之奈米過濾膜之製造方法，其係用以製造中空纖維膜形狀之奈米過濾膜的方法；

其中前述第2步驟係一使用套管結構之中空纖維製造用套管狀噴嘴，從外側的環狀噴嘴吐出前述製膜原液同時從內側噴嘴吐出內部用凝固液，且浸漬於凝固浴中的步驟；並且，

前述內部用凝固液及凝固浴中至少一者係使用包含平均分子量為400~1000之聚乙二醇及/或平均分子量為400~1000之聚丙二醇的凝固液。

**【請求項11】**如請求項9或10之奈米過濾膜之製造方法，其中包含以下步驟：對前述第3步驟後之奈米過濾膜行乾燥處理的同時或在乾燥處理之後沿一方向進行延伸。

(發明圖式)



(圖1)