

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 93/29445

※ 申請日期： 93.9.9

※IPC 分類：B01D 63/02

一、發明名稱：(中文/英文)

外壓式中空纖維膜模組

EXTERNAL PRESSURE TYPE HOLLOW FIBER MEMBRANE
MODULE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商旭化成化學股份有限公司

ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION

代表人：(中文/英文)

藤原 健嗣

FUJIWARA, TAKETSUGU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區有樂町一丁目1番2號

1-2, YURAKU-CHO 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

石橋 讓

ISHIBASHI, YUZURU

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2003年09月29日；特願2003-338160

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用在對河川水、湖沼水、地下水、海水、生活排水、或工廠排水等之大量原水進行除濁、除菌之過濾裝置中的外壓式中空纖維膜模組。

【先前技術】

一般的中空纖維膜模組，大致可區分為內壓式與外壓式。其中外壓式中空纖維膜模組，通常細紮數百至數萬支長度200-3000 mm、膜外徑0.1-5 mm之中空纖維膜並收納在筒狀箱內，利用樹脂將其兩側端部黏著固定在箱內壁。該種模組具有單端集水方式之模組，其在將其兩端部進行黏著固定時，於其一方黏著固定部使中空纖維膜端開口，而另一方黏著固定部則將中空部密封，藉由加壓供給原水至夾於該兩黏著固定部間的區域並使之透過中空纖維膜，再將該過濾水自中空纖維端部所開口之黏著固定部取出；及兩端集水方式之模組，其在雙方之黏著固定部上使中空纖維膜端開口並自兩端部取出透過液。更且，在使用時於成為下方側之黏著固定部上有複數個貫通口設於中空纖維膜束內，其可利用作為過濾時之原水供給口，或是利用作為物理洗淨步驟中之空氣供給口或洗淨排水出口。

在以除菌或除濁目的而使用該種外壓式中空纖維膜模組之情況，通常進行交叉流(cross flow)過濾以防止懸濁物質囤積在中空纖維膜表面，或是定期進行逆洗或氣泡等之物理洗淨以使過濾性能回復，而可達成穩定之過濾運轉。為

了進行該種運轉，而在上側黏著固定部附近之箱側面設置排出口，且將該模組設置成縱向。在過濾時，自設於下部之黏著固定部的貫通口供給含有懸濁物質的原水，且自設於箱上部側面之排出口排出濃縮水。又，進行氣泡之洗淨中，自下部之貫通口供給空氣，利用空氣・水混合流動而使膜搖動以剝離堆積於膜表面上的懸濁物質，接著供給空氣與原水並自設於箱上部側面之排出口排出。

有時會依該種交叉流過濾或氣泡洗淨時自排出口排出時的液流，使中空纖維膜被拉入該排出口而損傷，或因膜搖動時產生應力集中於黏著固定部內側表面附近而使中空纖維膜破斷。

又，如上所述為了使堆積物依物理洗淨而自膜表面剝離並有效率地排出至模組外就有必要在中空纖維間確保空間，且在接近如內壓式模組之最密填充的狀態下並無法收容中空纖維膜。因此，殼體內之膜佔有率，通常被設定在0.3-0.6。在此所謂「殼體內之膜佔有率」，係指膜之過濾區域中之膜外徑基準截面積對殼體內徑基準截面積的總合比率。在該種較低之收容密度的情況，膜之黏著固定部中之膜的分佈較易造成不均，且上述黏著固定部內側之表面附近發生中空纖維膜之破斷的傾向會變強。

作為防止膜在如上所述之中空纖維膜之黏著固定部附近損傷・破斷的手段，為人周知者有在黏著固定部之內側表面附近設置整流筒，且在黏著固定部之內側設置具橡膠狀彈性之高分子材料層的方法(例如，參照專利文獻1)。又，

亦提案一種將延伸於黏著固定部內側之中空纖維膜表面，利用與形成該固定部之內側表面的黏著劑相同的黏著劑加以被覆的方法(例如，參照專利文獻2)。

然而，在專利文獻1所記載之方法中，雖然防止如上所述膜之損傷・破斷的效果優越，但是在只利用具橡膠彈性之高分子形成黏著固定層的情況，有時耐壓性差且黏著固定部會破損。又，為了要確保耐壓性，有必要在以高強度高彈性率之材料進行黏著固定之後於其內側形成橡膠狀彈性體之層，有製造繁雜且成本變高的缺點。

另一方面，在專利文獻2所記載之方法中，有膜之破斷防止效果不足，且依長時間之運轉下的氣泡而發生膜破斷的問題。

(專利文獻1)日本專利特開平9-220446號公報

(專利文獻2)日本專利特開平10-305218號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

本發明之目的在於提供一種外壓式中空纖維膜模組，其可有效率地將膜面上之堆積物排出至模組外，同時不會發生因流體之流動而產生之黏著固定部內側附近的膜破斷，故可長期間使用，且可容易製造。

(解決問題之手段)

本發明人為了解決上述問題而再三專心研究的結果，發現藉由控制黏著固定部內側之膜的分佈即可達成上述目的，並基於該知識而完成本發明。

亦即本發明如下所述。

(1)一種外壓式中空纖維膜模組，其具備包含複數支中空纖維膜之中空纖維膜束、殼體及流體出入用噴嘴，於該中空纖維膜束兩端部黏接固定中空纖維膜彼此間、及中空纖維膜與該殼體之內壁，單側或兩側之黏著固定端的中空部呈開口狀，於中空部所開口之至少一方黏著固定端的殼體側面具備有流體出入用噴嘴，其中在位於該噴嘴附近之該中空部所開口的至少一方黏著固定端，當將黏著固定部內側之可填充膜區域中靠該噴嘴之附近區域A與非附近區域B之膜佔有率各別設為PA、PB時，膜佔有率比 PB/PA 為0.50以上0.95以下。

(2)一種外壓式中空纖維膜模組，其係具備中空纖維膜匣，其兩端部黏接固定包含複數支中空纖維膜之中空纖維膜束，且至少一方黏著固定端之中空部呈開口狀；及殼體，其用以收容該中空纖維膜匣，至少於單側側面具有流體出入用噴嘴；且以該中空纖維膜匣位於中空部開口側之黏著固定部內側表面附近的方式，固定有設於殼體內之噴嘴；其中在位於該噴嘴附近之黏著固定端當將黏著固定部內側之可填充膜區域中靠該噴嘴之附近區域A與非附近區域B之膜佔有率各別設為PA、PB時，膜佔有率比 PB/PA 為0.50以上0.95以下。

(3)如上述(1)或(2)所記載之外壓式中空纖維膜模組，其中，在黏著固定部內側之可填充膜區域中靠噴嘴之附近區域A上，構成該附近區域A之全部單位區域C的膜佔有率

PC，為該附近區域A的膜佔有率PA之0.5倍以上2.0倍以下。

(4)如上述(1)或(2)所記載之外壓式中空纖維膜模組，其中，在黏著固定部內側之可填充膜區域中靠噴嘴之非附近區域B上，當將第一非附近區域B1及第二附近區域B2之膜佔有率各別設為PB1及PB2時，則為 $PA \geq PB1 \geq PB2$ ，且PA為0.40以上0.60以下，PB2為0.20以上而未滿0.40。

(5)如上述(1)至(3)所記載中任一項之外壓式中空纖維膜模組，其中，在黏著固定部內側之可填充膜區域中靠噴嘴之非附近區域B上，構成該非附近區域B之單位區域C的膜佔有率PC，至少包含一個為該非附近區域B的膜佔有率PB之未滿0.5倍之單位區域。

(6)如請求項1或2之外壓式中空纖維膜模組，其中在中空纖維膜束之外周部靠噴嘴附近設有整流板。

(7)如請求項6之外壓式中空纖維膜模組，其中整流板為筒狀，於其內側收納有中空纖維膜束，該整流板於噴嘴附近以外之壁面部分上具有複數個貫通口，而於噴嘴附近沒有貫通口。

(8)如請求項1或2之外壓式中空纖維膜模組，其中構成黏著固定部之黏著劑部分包含單一層之高分子材料，其硬度在使用溫度範圍內為50A-70D。

(9)如請求項1或2之外壓式中空纖維膜模組之製造方法，其包含在至少使中空部開口之側之中空纖維膜束的端部內，將複數支柱狀物以事先插入之狀態收容於黏著固定部形成容器內，在注入黏著劑並使之硬化後切斷中空纖維

膜束之端面以形成黏著固定部，使之至少在附近區域A之黏著固定部內存在長度為黏著固定部厚度之0.3倍以上0.9倍以下的柱狀物。

(10)如請求項1之外壓式中空纖維膜模組之製造方法，其包含在至少於單側側面具有流體出入用噴嘴之殼體箱內收容中空纖維膜束，使該噴嘴以自水平方向朝下方保持之狀態旋轉於水平方向，在其離心力下注入黏著劑並使之硬化以形成黏著固定部。

(發明效果)

本發明之外壓式中空纖維膜模組，其依物理洗淨而使膜面堆積物之排出性佳，即使伴隨包含氣泡之嚴苛的物理洗淨而進行長期間過濾運轉亦不易在黏著固定部內側附近發生膜破斷，而且可容易製造。

【實施方式】

以下，有關本發明，特別係以其較佳形態為中心而具體加以說明。

在本發明之外壓式中空纖維膜模組中，重要在於，至少黏著固定部內側之可填充膜區域中靠該噴嘴的附近區域A的膜佔有率PA與非附近區域B之膜佔有率PB之比 PB/PA 為0.50以上0.95以下。當 PB/PA 為該範圍時，含有膜面堆積物之流體就容易自非附近區域流出至膜束外，且流體不會在附近區域集中流動而不易發生膜之損傷或破斷。在 PB/PA 未滿0.50時由於非附近區域B之一方相對地過於變成稀疏狀態，且流體集中流動，所以位於該區域B之膜有出現損傷

• 破斷的傾向。又，在PB/PA比超過0.95之情況，自非附近區域優先排出膜面堆積物的效果變得薄弱，更且，當超過1.0時由於附近區域A之一方相對地變成稀疏狀態所以流速顯著變大，位於該區域A之膜就有出現損傷•破斷的傾向。該PB/PA比，較佳為0.60以上0.90以下，更佳為0.7以上0.90以下。

又，將非附近區域劃分成第一非附近區域B1及第二非附近區域B2，當將各自區域之膜佔有率設為PB1及PB2時，則為 $PA \geq PB1 \geq PB2$ ，且特佳為，PA為0.40以上0.60以下，PB2為0.20以上而未滿0.40。在滿足該條件之情況，自膜束中排出膜面堆積物之性能佳，且可防止因流體之流動所造成的膜之損傷或破斷。

以下，使用圖1及圖3之例詳加說明本發明。圖1係黏著固定有構成模組之殼體2部分與中空纖維膜1的一體型模組之例，圖2係顯示圖1中之X-X剖面。又，圖3係模組之構成包含殼體2(圖4)與中空纖維膜元件(圖5)的匣式模組之例，圖6係顯示圖3中之X-X剖面。本發明之所謂「黏著固定部內側之可填充膜區域」，係指黏著固定部之內側表面的區域，且可填充膜的區域之意。亦即，圖2中為整流筒5所包圍之區域，圖6中為匣頭(cartridge head)9內側之區域。更且，本發明之所謂「噴嘴之附近區域A」，係指當將該噴嘴之中心軸與可填充膜區域外周之交點設為Z1及Z2時，以接近噴嘴側之交點Z1為中心，且將Z1與該可填充膜區域之中心點Z3的距離作為半徑而描繪出之圓內所包含之可填充膜區域的部

分之意。又，所謂「噴嘴之非附近區域B」，係指可填充膜區域中除附近區域A外的區域之意。更且，所謂「第一非附近區域B1」，係指將交點Z1作為中心，且將Z2與Z3之中點Z4與Z1的距離作為半徑而描繪出之圓內所包含之非附近區域B的部分之意。所謂「第二非附近區域B2」，係指該第一附近區域以外之非附近區域B的部分之意。又，本發明之所謂「膜佔有率」，係指膜之總截面積M對對象區域之面積S的比率(百分率)，其可利用自位於對象區域之中空纖維膜的支數與膜外徑計算而得的總截面積除以對象區域之面積而計算的方法或利用電腦進行影像解析的方法求出。

在附近區域A中，構成該附近區域A之全部單位區域C的膜佔有率PC，其佳為該附近區域A的膜佔有率PA之0.5倍以上。較佳為0.6倍以上，更佳為0.7倍以上。此意指在附近區域A內沒有顯著稀疏之局部存在的部分，且可更加確實地防止膜之損傷或破斷之意。在此所謂「單位區域C」，係指以噴嘴3之中心軸與可填充膜區域的交點Z1為基點並以包含與噴嘴中心軸呈平行之複數條直線和呈垂直之複數條直線的特定間隔之分量所分割的區域D之意。所謂「特定間隔」，係指當將中空纖維膜之外徑平均值設為R時則為 $15R$ 之值。在附近區域A之周邊部雖發生缺損部而不會變成相當於該特定間隔之長度邊的四角形，但是該分割部與噴嘴之中心軸的平行方向相鄰接的分割部合體，且將成為 $225R^2$ 以上而未滿 $450R^2$ 之面積的最少合體數之區域當作1單位區域。

另外，只有在與噴嘴之中心軸呈平行方向相鄰接的分割部

不成為 $225R^2$ 以上的情況，才對該等之分割部與中心軸呈垂直之方向相鄰接的分割部中之一個或二個予以合體。該情況，作為使之合體的分割部，合計面積變成 $225R^2$ 以上，且選擇最接近 $225R^2$ 的分割部。以圖7之例具體說明之。分割部D17由於只在與相鄰接之分割部D16的合體中未滿 $225R^2$ ，所以進而與D15合體而當作單位區域C1。又，分割部D14與分割部D13合體而當作單位區域C2，分割部D11與分割部D12合體而當作單位區域C3。更且，分割部D10與分割部D9合體而當作單位區域C4，分割部D6與分割部D7合體而當作單位區域C6，分割部D5與分割部D4合體而當作單位區域C7，分割部D1與分割部D2合體而當作單位區域C9。另外，D8與D3各別單獨當作單位區域C5、C8。

在非附近區域B中，構成該非附近區域B之單位區域C的膜佔有率PC較佳為至少包含一個未滿該非附近區域B之膜佔有率PB之0.5倍的單位區域。特佳為自膜束中心部至外周部連續存在有複數個PC為未滿PB之0.5倍的單位區域C。藉由該種分佈，更可提高膜面堆積物之排出性，又可抑制流體集中至噴嘴附近區域A。

圖3所示之匣式模組，其構成包含中空纖維膜元件與於上部側面具有原水及/或洗淨用流體出入之噴嘴的殼體。該中空纖維膜元件，係黏著固定複數支中空纖維膜之兩端部，上側之中空纖維膜端部的中空部呈開口狀，下側之中空纖維膜端部的中空部則被密封，且於下側黏著固定物上設有複數個貫通孔。而且該中空纖維膜元件，可利用固定夾具

與收容於該殼體內之密封材進行液密性固定。該中空纖維膜元件之上側黏著固定部內側的可填充膜區域中之膜佔有率並非均等而具有粗密之分佈，且重要的是以膜佔有率較低之區域配置於該殼體之噴嘴相反側的方式設定該中空纖維膜元件。藉由如此設定使噴嘴附近區域A與非附近區域B中之膜佔有率比PB/PA成為0.50以上0.95以下之範圍的模組，得發揮本發明之效果。

本發明之模組中，較佳為於噴嘴附近設置用以保持中空纖維膜束與殼體內壁之間隔的整流板8。該整流板8雖亦可如圖8所示在殼體內周方向與殼體軸方向之兩方向只設於噴嘴之附近，但是較佳為，如圖9所示配置於殼體軸方向之噴嘴附近，且設計成包圍中空纖維膜束外周的筒狀物(整流筒)。特佳為，自噴嘴中心軸左右對稱地在計60℃-120℃之範圍的區域沒有貫通整流板之壁的孔，而在剩餘之部分則於整流板上開有貫通孔。該整流板之殼體軸方向的長度，較佳者為自黏著固定部內側延伸至超過殼體中央側之噴嘴開口部之位置的長度。

另外，在本發明之模組中，亦可於殼體之下側側面設置噴嘴，以導入原水及/或洗淨用流體。即使在該情況較佳為設置上述整流板。

構成本發明具有特徵之一體型中空纖維膜模組及本發明具有特徵之匣式模組的中空纖維膜元件，係在將複數支柱狀物事先插入中空纖維膜束端部內之狀態下收容於黏著固定部形成容器內之後，藉由注入黏著劑並使之硬化以形成

黏著固定部即可容易製造。

該柱狀物，至少附近區域A之黏著固定部中的長度需為黏著固定部厚度之0.3倍以上0.9倍以下，特佳為0.5倍以上而未滿0.8倍。又，非附近區域B之黏著固定部的長度，較佳為0.3倍以上而未滿1.0倍。藉由設定在該種範圍內，以發揮提高濁質之排出性，且更確實防止膜之損傷或破斷的效果。

該柱狀物，藉由插入中空纖維膜束之端部內以提高增大該膜束，且藉由將其插入位置配置於適當處即可控制中空纖維膜之分散狀態，即膜佔有率之分佈。例如，藉由在中空纖維膜束之剖面以均等分佈之方式插入複數支之該柱狀物以形成在可填充膜區域全體上擴展該中空纖維膜束之狀態，即可使膜佔有率比PB/PA接近0.95。更且，藉由在噴嘴之非附近區域B分佈配置較多的該柱狀物，亦可使膜佔有率比PB/PA接近0.50。另外，膜佔有率之分佈，具體而言可利用(1)使用同粗之柱狀物改變插入點之密度的方法、(2)插入點之密度呈一定而改變柱狀物之粗度的方法等來控制。

該柱狀物之剖面形狀並非被特別限定，可列舉圓形、橢圓形或四角形、六角形、星形等的多角形或板狀為例。較佳為可採用當接觸中空纖維膜時沒有在中空纖維膜上帶來損傷之虞的圓形、或橢圓形之形狀。又，該柱狀物之粗度，在其為圓形、橢圓形或四角形、六角形、星形等多角形的情況，從容易控製膜之分佈的觀點來看，較佳為中空纖維膜外徑之5倍以上20倍以下。在此所謂「粗度」，係指在該柱狀物之長度方向其截面積為最大部分的圓相當直徑之

意。中空纖維膜之外徑由於一般為0.6 mm-2.5 mm，所以具體而言雖可從3 mm-50 mm之範圍中選擇，但是較佳為3 mm-30 mm之範圍，特佳可採用5 mm-20 mm之範圍。又，在板狀之情況，基於與上述相同之理由，其平均厚度較佳為中空纖維膜外徑之3倍以上15倍以下。另外，較佳為事先形成容易將該柱狀物之前端部分插入呈錐狀之等中空纖維膜束內的形狀。作為該柱狀物之材質，雖未特別被限定於高分子材料、無機材料、金屬材料等，但是與構成黏著固定層之黏著劑具有黏著力，且較佳為可採用具有與該黏著劑同等或其以上之拉伸彈性率者。

本發明之外壓式中空纖維膜模組之製造方法中的黏著固定部形成容器，在一體型模組之情況可由殼體箱本身與該殼體箱端部進行液密性固定的端部容器所構成。黏著劑，亦可事先在該端部容器上設置黏著劑注入口，且從該導入口注入，亦可自設於殼體箱之噴嘴直接注入。又，黏著固定部形成容器在其為匣式模組用之中空纖維膜元件的情況，由與構成該元件之頭部構件進行液密性固定的端部容器所構成。又，該頭部構件亦可形成將端部容器部分形成為一體的容器狀。黏著劑，係事先在端部容器部分上設置黏著劑注入口，且自該導入口注入，亦可自頭部構件之開口端(中空纖維膜束所插入之部分)直接注入。更且，在中空纖維膜元件之情況，可由與硬化後黏著劑之黏著力較弱的材質構成黏著固定部形成容器，且藉由事先形成可剝離之構造，即可在使黏著劑硬化之後剝離去除該容器，並使黏

著固定部只由黏著劑與中空纖維膜構成。

本發明之製造方法中，黏著劑之注入・硬化亦可以利用離心力之所謂離心黏著法來進行，亦可以在靜置下強制注入黏著劑並使之硬化的所謂靜置黏著法來進行。以離心黏著法進行之一方，由於黏著固定部內側表面之中空纖維膜外表面的被覆層可形成均勻，且不易發生膜破斷，所以其較佳。另外，在離心黏著法之情況，雖定規進行在使噴嘴朝向上方之狀態下使之呈水平旋轉(例如，參照專利文獻1)，但是在製造本發明之模組時，較佳係在使噴嘴從水平位置朝向下之狀態旋轉。藉由使噴嘴朝向下，就不易在噴嘴附近區域A形成膜佔有率小的部分。又，在離心黏著法之情況，較佳為黏著劑在硬化反應進行至不流動化之程度的階段停止旋轉，接著利用爐(oven)等加溫使之在實用之硬化狀態為止完成反應。

作為用於本發明之中空纖維膜，可使用逆浸透膜、奈米過濾膜、超級過濾膜及精密過濾膜。

中空纖維膜之素材並未特別被限定，可列舉聚砒、聚醚砒、聚丙烯腈、聚醯亞胺、聚醚亞胺、聚醯胺、聚醚酮、聚醚醚酮、聚乙烯、聚丙烯、聚(4-甲基戊烯)、乙烯-乙醇共聚合物、醋酸纖維素、聚氟化亞乙烯、乙烯-四氟乙烯共聚合物、聚四氟乙烯等，又，亦可使用該等之複合素材。

又，作為中空纖維膜之形狀，較佳為內徑50 μm -3000 μm ，更佳為500-2000 μm ，內/外徑比可適當地使用0.3-0.8者。

更且，該中空纖維膜較佳為使用具有波紋(wave)者。該中空纖維膜具有波紋之情況，可減少為了控制膜佔有率分佈而使用的柱狀物之數量。

該波紋之附有方法，即波紋程度可由中空纖維束之捲縮度來表現，該捲縮度較佳為1.45以上而未滿2.5。特佳為1.50以上2.0以下。在使用該種範圍內之中空纖維膜束的情況，即可以更少的數量控制在特定之膜分佈以防止膜之損傷或破斷，且不會阻礙殼體內之膜的搖動而可更加發揮物理洗淨效果。在此所謂捲縮度，係指在將1000支之中空纖維膜綑紮一起後，將於端部安裝彈簧秤之厚度200 μm 、寬度40 mm之PET薄膜捲繞在該中空纖維膜束上，並在拉伸彈簧秤施加1 kg之載重量的狀態下側定該中空纖維膜束之周長，且以下式計算所求出的值。

捲縮度 = (周長[m] / π)² / ((中空纖維膜外徑[m])² × 中空纖維膜支數)

使用具有上述波紋之膜製造中空纖維膜模組或構成模組之膜元件的情況，藉由使黏著固定部端面的可填充膜區域之面積S2對黏著固定部內側的可填充膜區域之面積S1的比S2/S1成為0.7以上0.9以下，即可將上述柱狀物減少至5-0個。S2/S1特佳為0.80以上0.90以下之範圍。

作為用於本發明之黏著劑，較佳為環氧樹脂、胺基甲酸乙酯樹脂、環氧丙烯酸樹脂、矽樹脂等之高分子材料。其中，由於胺基甲酸乙酯樹脂可在較短時間內完成反應所以特別佳。又，由該等黏著劑所構成之黏著固定層，需要具

有能承受使用中所產生差壓之耐壓性，因此較期望為具有適度之硬度。因而，為了賦予使用上必要的充分耐壓性，且確實防止膜破斷，較佳為使用在使用溫度範圍內具有硬度70D-50A之特性的黏著劑。另外，在此所謂硬度，係指當將肖氏(Shore)硬度計按壓在具有實質平滑面之試料面上時，在10秒後所顯示的値之意。當該値超過70D時有發生上述膜破斷之情況，又，在未滿50A時有耐壓性不足之情況。

其次，依實施例及參考例說明本發明。

(實施例)

實施例1

網紮使單端之中空部閉塞的PVDF製中空纖維膜(旭化成製)6600支，內徑154 mm之整流筒5插入具有裝設於內側之頭部的圖1記載之殼體箱2。該頭部具有以其法線為中心軸之內徑40 mm的噴嘴3，又，該整流筒係在除了自噴嘴中心軸左右對稱計90°之部分的區域具有240個之5 mm ϕ 之貫通口4c的圓筒狀者。所用之中空纖維膜1，係孔徑0.1 μ m內徑0.65 mm外徑1.22 mm，且具有捲縮度1.65之波紋。其次，在將中空部閉塞之側的膜束端部以均等分佈之方式插入配置28支外徑11 mm之圓柱棒(事先使下述黏著劑流動延伸成型並使之硬化所成形者)。又，在中空部所開口之側的膜束端部上以均等分佈之方式插入配置24支外徑11 mm之聚乙烯製圓柱棒。其次，將安裝有黏著劑導入用軟管之黏著杯固定在殼體箱之兩端部，使噴嘴朝下方45°之方向並使殼體箱呈水平而固定在離心用框體上，使其朝水平方向旋轉

以將黏著劑注入殼體箱之頭部內。作為該黏著劑，使用2液性熱硬化型胺基甲酸乙酯樹脂(桑優雷克(SANYUREC)公司製：SA-6330A2/SA-6330B5(商品名))。在進行黏著劑之硬化反應並使流動化停止之時點停止離心機之旋轉並取出，在爐中加熱至50℃予以固化。之後，切斷殼體箱之端部並於黏著前之階段使閉塞中空部之側的中空部開口，再將相反側端部之聚乙烯製圓柱棒全部取出而形成貫通孔。另外，本模組之膜有效長度為2 m。

其次，使用殼體螺帽8a、8b，介以O環7a、7b接合蓋體(cap)6a、6b之後，使中空部開口之側朝上並將該模組安裝在過濾裝置上，以進行如下之物理洗淨耐久性試驗。

從上側黏著固定部4a側供給8 m³/hr之流量的清淨水，同時從下側黏著固定部4b側供給7 m³/hr之流量的空氣。所供給之兩流體，從上側頭部之噴嘴排出。除了每1個月所進行之漏損測試的時間以外其他時間連續實施上述之運轉。另外，運轉中將水溫保持於5℃。

即使運轉6個月後亦不會發生膜之破斷所造成的漏損。該運轉期間，在實際之過濾運轉條件下相當於10年以上之運轉期間。

該試驗結束時，在該模組之上側黏著固定部內側予以切斷，揪除膜並詳細觀察黏著表面。對該黏著固定部之內側表面進行拍照，當放大至A3尺寸並計測中空纖維膜之分佈狀態時，PA為0.44，PB1為0.43，PB2為0.34膜佔有率比PB/PA為0.89，即使在任一單位區域C上，其膜佔有率PC亦為附近

區域A之膜佔有率PA的0.8倍至1.2倍。又，在第二非附近區域B2之束外周部只存在一個未滿PB之0.5倍的單位區域C。

其次，從上側黏著固定部之內側表面切斷5 mm之位置的該黏著固定部以形成平滑剖面，當測定該切斷面之黏著劑部分的硬度時，5℃及40℃之肖氏硬度各為65D、40D。

又，相對於上側黏著固定部之長度65 mm，所插入之圓柱棒的該黏著固定部之長度為50 mm，其比為0.77。

實施例2

使用與實施例1同樣之中空纖維膜6600支，製作圖5所示之中空纖維膜元件，其包含具有平型軸環部之匣頭9、具有24個11 mm ϕ 之貫通孔且具有長度40 mm之突出部的下部環11、及2支外徑10 mm厚度1 mm之管狀SUS製支柱(10)。該支柱配置於中空纖維膜束內最外周部，使用該中空纖維膜與二液性熱硬化型胺基甲酸乙酯樹脂(桑優雷克公司製：SA-6330A2/SA-6330B4(商品名))黏著固定。另外，該匣頭係將端部容器部分一體成型者，於該端部容器部分上具有黏著劑導入口。於進行黏著時，在閉塞中空部之側的膜束端部以不特別置入插入物的狀態設定在匣頭內，又，在將中空部所開口之側的膜束端部設定在下部環內之後將24支聚乙烯製圓柱棒通過下部環之貫通孔而插入固定在該中空纖維膜束內，且在將該等水平固定在黏著用夾具上的狀態下進行離心黏著。與實施例1同樣地在將黏著劑硬化固化之後，切斷匣頭之端部容器部分並使中空纖維膜端部之中空部開口，且自下部環拔除聚乙烯製圓柱棒以形成貫通

孔。另外，本中空纖維膜元件之膜有效長度為2 m。

該匣頭與下部環之內徑各為155 mm、144 mm，匣頭部及下部環之黏著厚度各為65 mm、30 mm。又，切斷端面之端部容器部的內徑為140 mm， $S2/S1$ 為0.82。

在該匣頭側之黏著固定部上，可觀察到當進行離心黏著時在變成上方之部分固定著呈稀疏狀態之中空纖維膜。

除了下側側面沒有噴嘴與整流筒以外其餘與實施例1同樣使用圖4所示之箱作為殼體，且在該殼體內收納上述之中空纖維膜元件以構成圖3所示之膜模組(7c表示匣用O環)。在進行該中空纖維膜元件之收納時，以與附設於殼體上排出口呈相反側的方式設定中空纖維膜變成較稀疏狀態之側。將與此時之排出口的位置關係刻印在匣頭上。

將上述之模組安裝在試架(rack)裝置上，且與實施例1同樣地進行物理洗淨耐久性試驗。

即使在運轉6個月後亦不會發生因膜之破斷所造成的漏損。

該試驗結束後，在與實施例1同樣地詳細觀察黏著表面時， PA 為0.48， $PB1$ 為0.40， $PB2$ 為0.24，膜佔有率比 PB/PA 為0.70，即使在任一單位區域 C 上，其膜佔有率 PC 亦為附近區域 A 之膜佔有率 PA 的0.7倍至1.6倍。又，在第一非附近區域 $B1$ 至第二非附近區域 $B2$ 之東外周部存在三個未滿 PB 之0.5倍的單位區域 C 。

其次，從匣頭黏著固定部之內側表面切斷5 mm之位置的該黏著固定部以形成平滑剖面，當測定該切斷面之黏著劑

部分的硬度時，5℃及40℃之肖氏硬度各為53D、37D。

實施例3

使用6400支孔徑為0.1 μm、內徑為0.68 mm、外徑為1.25 mm，且不具有波紋之PVDF製中空纖維膜(旭化成製)，除了在膜束之噴嘴側1/2的區域插入14支圓柱棒，在與噴嘴相反側之區域插入18支圓柱棒以外，其餘與實施例1同樣地製作模組。

當使用該模組與實施例1同樣地進行物理洗淨耐久性試驗時，即使在運轉6個月後亦不會發生因膜之破斷所造成的漏損。

該試驗結束後，將該中空纖維膜模組在匣頭黏著固定部之內側切斷，且掀除膜而詳細觀察黏著表面。對該黏著固定部之內側表面進行拍照，當放大至A3尺寸而計測中空纖維膜之分佈狀態時，PA為0.46，PB1為0.44，PB2為0.30，膜佔有率比PB/PA為0.83，即使在任一單位區域C上，其膜佔有率PC亦為附近區域A之膜佔有率PA的0.7倍至1.4倍。又，在第一非附近區域B1至第二非附近區域B2之束外周部存在二個未滿PB之0.5倍的單位區域C。

又，相對於上側黏著固定部之長度65 mm，所插入之圓柱棒的該黏著固定部之長度為45 mm，其比為0.69。

實施例4

將與實施例3同樣之PVDF製中空纖維膜的6400支膜束分割成4等份，且插入圖10A至圖10C所示之十字狀板。該十字狀板之厚度為5 mm，其為一邊比另一邊長20 mm之形

狀。將該膜束插入與實施例1同樣之殼體箱內，且以十字狀板之長邊與噴嘴成為正相反之位置的方式設定。其次，在分割成4等份之膜束中接近噴嘴之側的2個劃分上各別插入6支與實施例1同樣之圓柱棒，而在與噴嘴相反側之2個劃分上各別插入8支圓柱棒。以下，與實施例1同樣地製作模組。

當使用該模組與實施例1同樣地進行物理洗淨耐久性試驗時，即使在運轉6個月後只有一支會發生漏損。

該試驗結束後，當將該中空纖維膜模組在匣頭黏著固定部之內側切斷並觀察漏損部分時，相當於第二非附近區域之十字狀板之位置的部分之膜會在1支黏著界面上破斷。更且，當揪除中空纖維膜並詳細觀察黏著表面時，埋設有十字狀板之長邊的部分約有3 mm之寬度呈膜不存在之狀態。在對該黏著固定部之內側表面進行拍照，當放大至A3尺寸而計測中空纖維膜之分佈狀態時，PA為0.43，PB1為0.42，PB2為0.37，膜佔有率比PB/PA為0.93，即使在任一單位區域C上，其膜佔有率PC亦為附近區域A之膜佔有率PA的0.7倍至1.4倍。又，在第一非附近區域B1至第二非附近區域B2之東外周部連續存在三個未滿PB之0.5倍的單位區域C。

又，相對於上側黏著固定部之長度65 mm，所插入之圓柱棒的該黏著固定部之長度為45 mm，其比為0.69。又，十字狀板之長邊部分與短邊部分各為55 mm、35 mm，其比各為0.85、0.54。

比較例1

除了在形成上述黏著固定部時不使用插入物，而依定規

在使噴嘴朝向上方的狀態下進行離心黏著以外，其餘與實施例1同樣地製作中空纖維膜模組。

有關該模組，當與實施例1同樣地實施物理洗淨耐久性試驗時，第1個月發生2支膜漏損，在第2個月發生累計20支以上的膜漏損。當在該時點當作試驗結束而將膜模組予以解體時，即使任一漏損中亦在接近上側黏著固定部之噴嘴側的膜發生破斷。

與實施例1同樣，當觀察中空纖維膜之分佈狀態時，靠殼體之噴嘴側的膜會變成稀疏狀態，且具有不存在膜之約10 cm²的區域。當計測分佈狀態時，膜佔有率比PB/PA為2.5。

比較例2

將與實施例2同樣製作之中空纖維膜元件收納於殼體內時，將匣頭內之黏著固定部中之中空纖維膜呈較稀疏狀態之側以最靠近附設於殼體上之噴嘴的方式來設置。在將與此時之噴嘴的位置關係刻印於匣頭上之後，與實施例1同樣地進行物理洗淨耐久性試驗。

在試驗運轉第1個月時發生1支膜漏損，在第3個月發生累計有5支，在第6個月發生累計有36支之膜漏損。當在此時點結束試驗並將膜模組解體時，即使在任一之漏損上均在靠近上側黏著固定部之噴嘴的側上發生膜破斷情形。

當與實施例2同樣地計測中空纖維膜之分佈狀態時，膜佔有率比PB/PA為1.9。

實施例5

將利用實施例1-4暨比較例1及2中所記載方法所製作的

模組安裝在試架(rack)裝置上，且在過濾添加河川底泥並將濁度調整成1000 ppm的模型液體1 m³之後，以逆洗水量8 m³/hr、空氣流量5 N-m³/h進行使之流過1分鐘的洗淨操作。在重複進行該過濾與洗淨操作5次之後將各自之模組解體並觀察上側黏著固定部附近之膜束內的狀態。

在比較例1及2中，可觀察到在第二非附近區域之部分上囤積較多的污泥。相對於此，在實施例1中只在第一非附近區域之一部分上囤積少數的污泥，而在實施例2及實施例3中幾乎沒有囤積污泥。又，在實施例4中只在附近區域之一部分囤積少數的污泥。

(產業上可利用性)

本發明較佳作為用在對河川水、湖沼水、地下水、海水、生活排水、或工廠排水等之原水進行除濁、除菌之過濾裝置中的過濾膜模組。

【圖式簡單說明】

圖1係顯示本發明殼體一體型中空纖維膜模組之一例的縱剖面圖。

圖2係殼體一體型中空纖維膜模組中之「可填充膜區域」的說明圖。

圖3係顯示本發明匣式中空纖維膜模組之一例的縱剖面圖。

圖4係顯示本發明匣式中空纖維膜模組用殼體之一例的縱剖面圖。

圖5係顯示本發明匣式中空纖維膜模組中之中空纖維膜

元件之一例的縱剖面圖。

圖6係匣式中空纖維膜模組中之「可填充膜區域」的說明圖。

圖7係本發明之「單位區域C」的說明圖。

圖8係顯示本發明殼體一體型中空纖維膜模組中之整流板之一例的剖面圖。

圖9係顯示本發明殼體一體型中空纖維膜模組中之整流板之另一例的剖面圖。

圖10A係顯示本發明殼體一體型中空纖維膜模組中之十字狀板之一例的立體圖。

圖10B係從圖10A之X方向觀看之十字狀板的俯視圖。

【主要元件符號說明】

1	中空纖維膜
2	殼體箱
3	噴嘴
4a	上側黏著固定部
4b	下側黏著固定部
4c	貫通口
5	整流筒
6a、6b	蓋體
7a、7b、7c	O環
8a、8b	殼體螺帽
9	匣頭
10	支柱

11	下部環
A	附近區域
B	非附近區域
C	單位區域
D	區域
PA、PB、PC	膜佔有率
Z1、Z2	噴嘴之中心軸與可填充膜區域外周之 交點
Z3	可填充膜區域之中心點
Z4	Z2與Z3之中點

五、中文發明摘要：

本發明之外壓式中空纖維膜模組，其具備包含複數支中空纖維膜之中空纖維膜束、殼體及流體出入用噴嘴，於該中空纖維膜束兩端部黏接固定中空纖維膜彼此間、及中空纖維膜與該殼體之內壁，單側或兩側之黏著固定端的中空部呈開口狀，於中空部所開口之至少一方黏著固定端的殼體側面具備有流體出入用噴嘴，其中在位於該噴嘴附近之該中空部所開口的至少一方黏著固定端，當將黏著固定部內側之可填充膜區域中靠該噴嘴之附近區域A與非附近區域B之膜佔有率各別設為PA、PB時，膜佔有率比PB/PA為0.50以上0.95以下。

六、英文發明摘要：

十一、圖式：

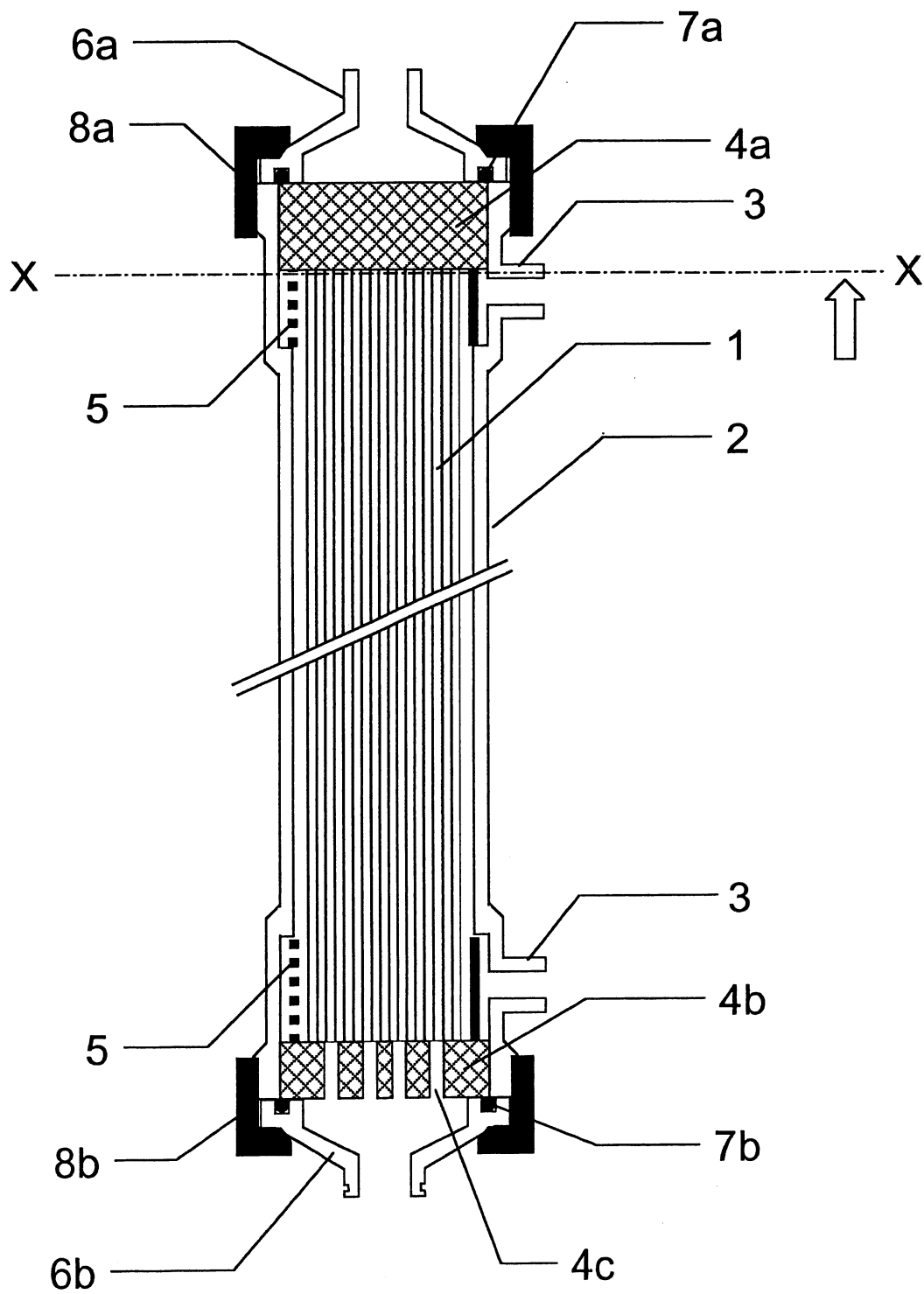


圖 1

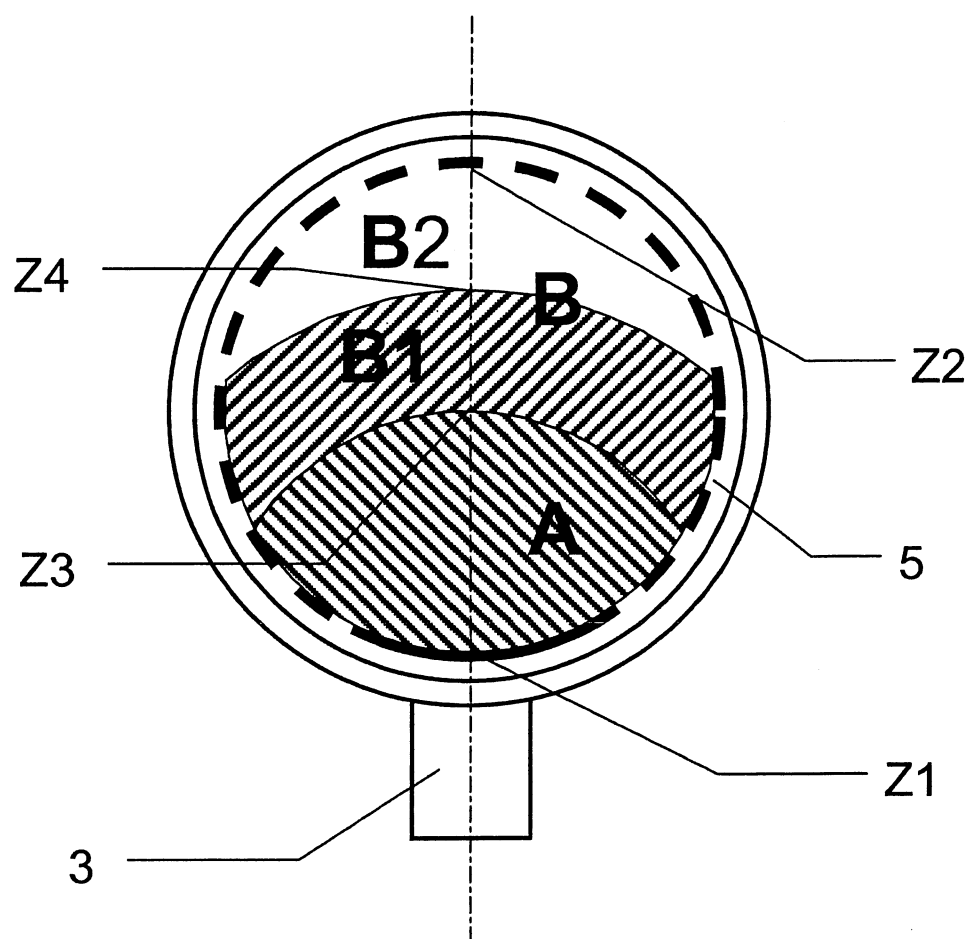


圖 2

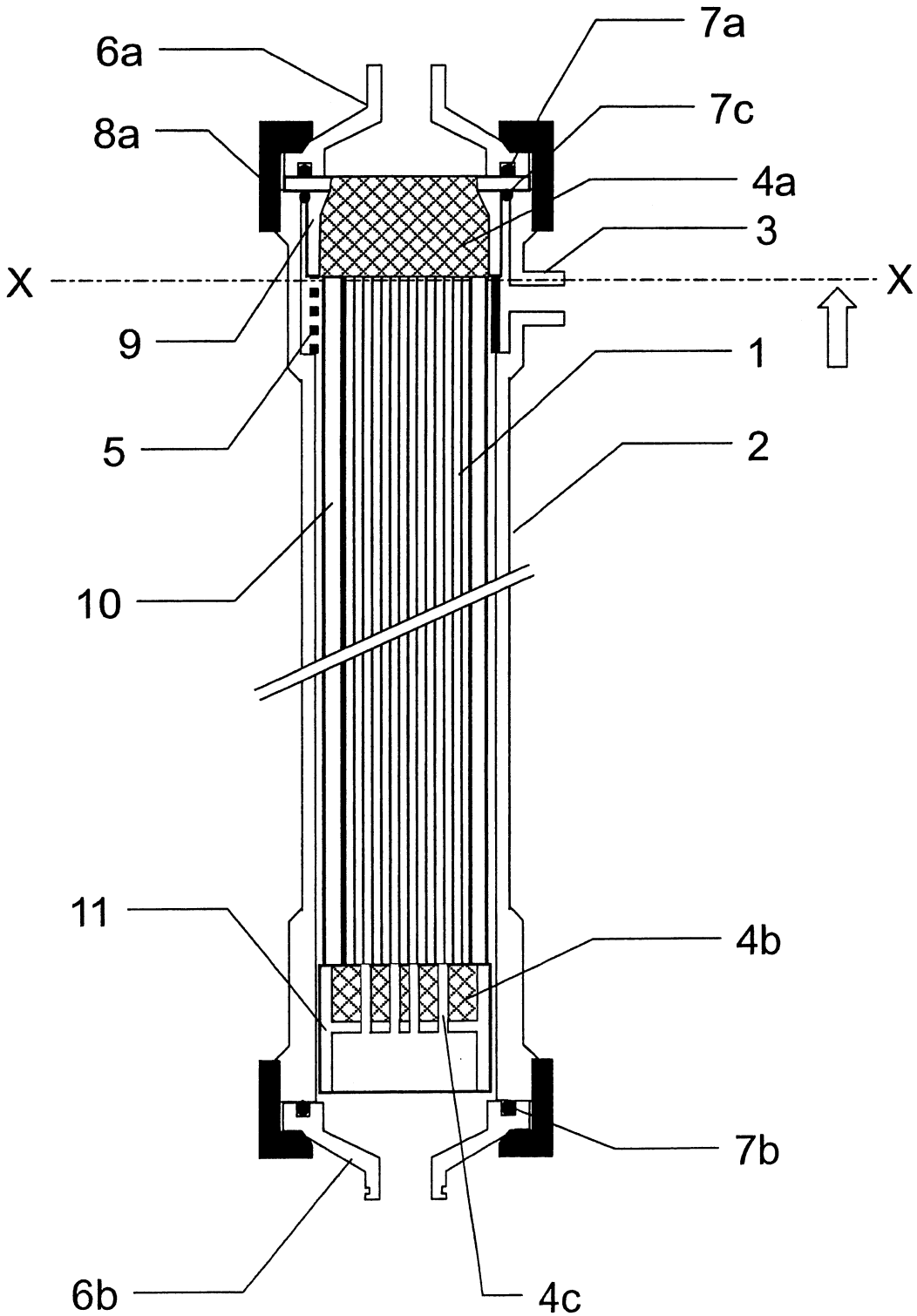


圖3

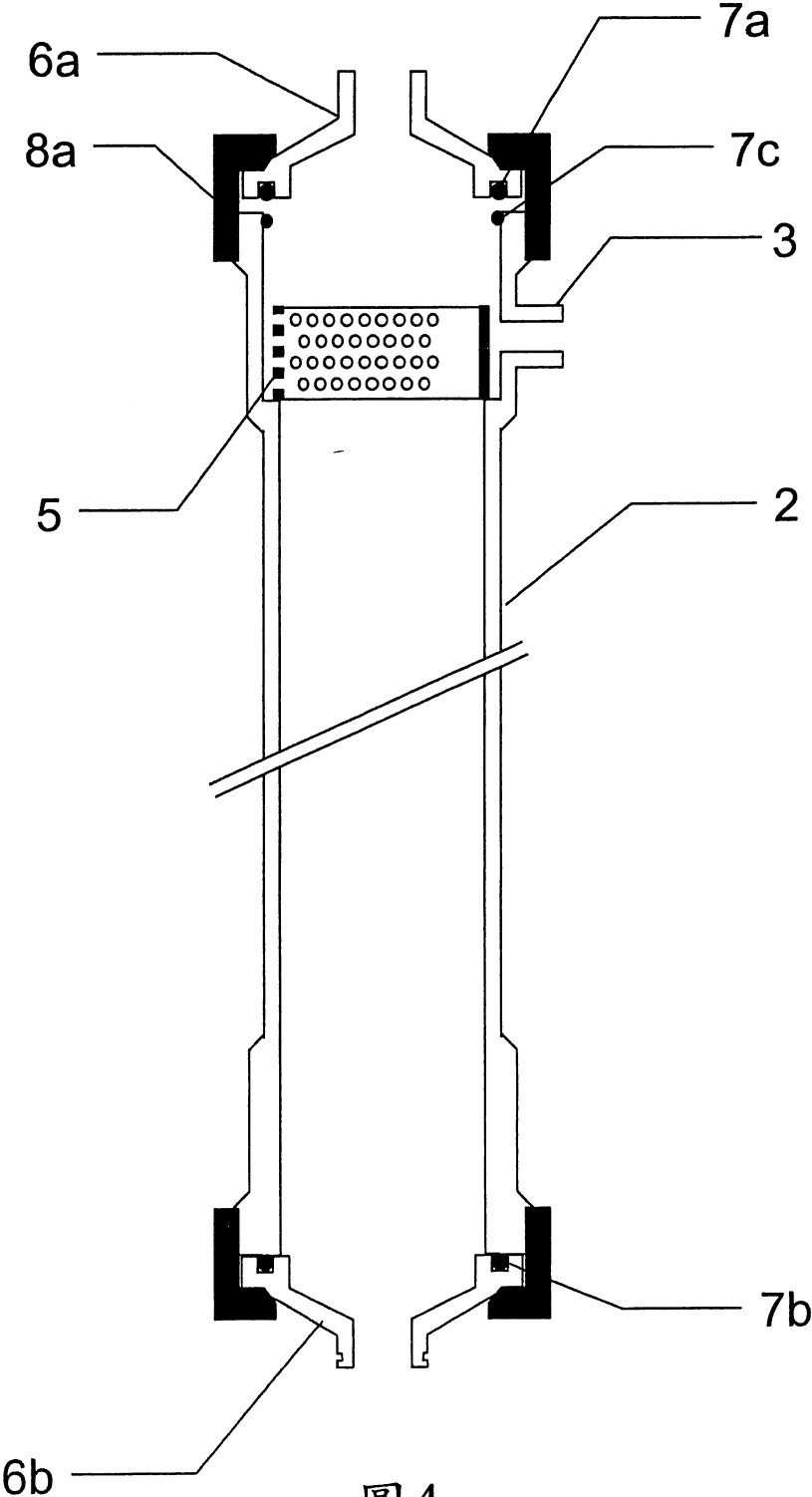


圖4

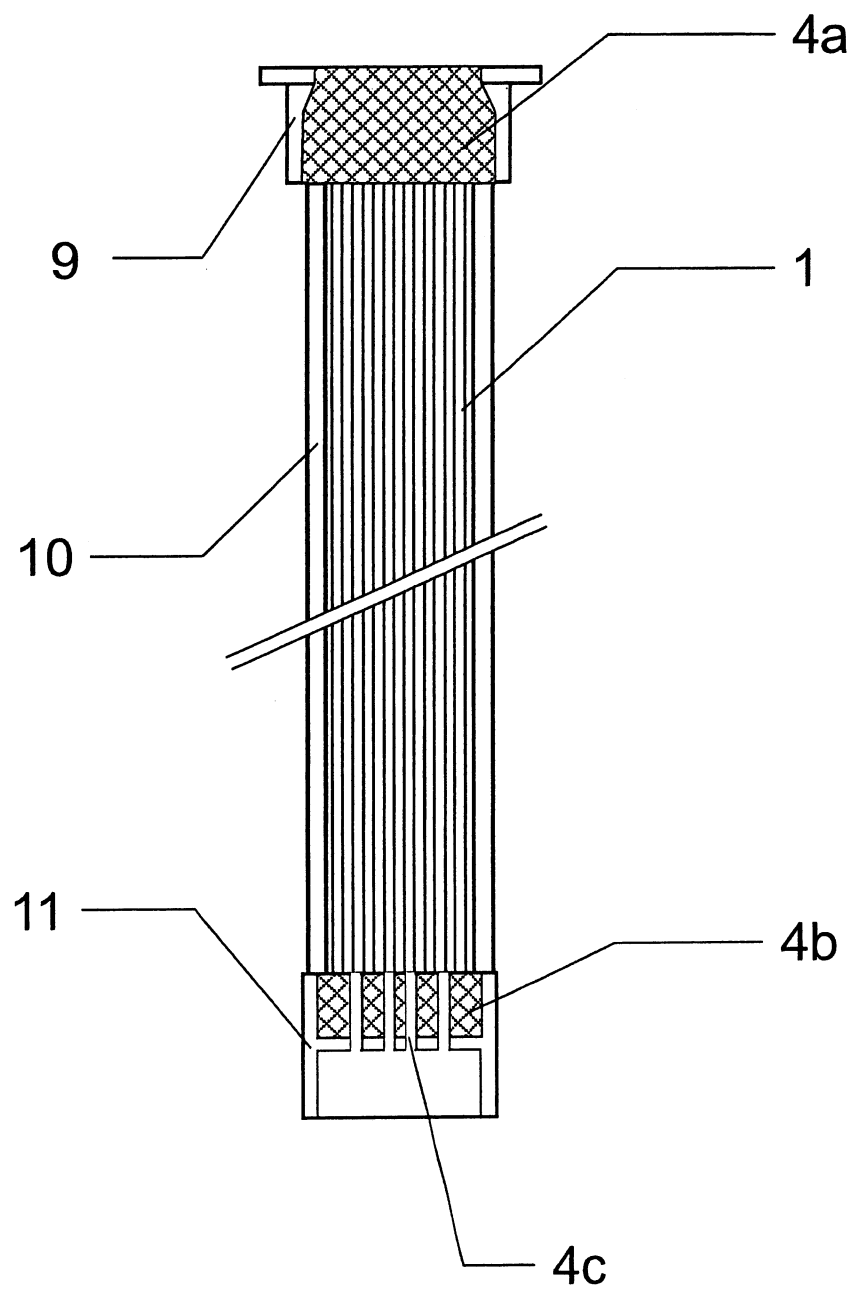


圖 5

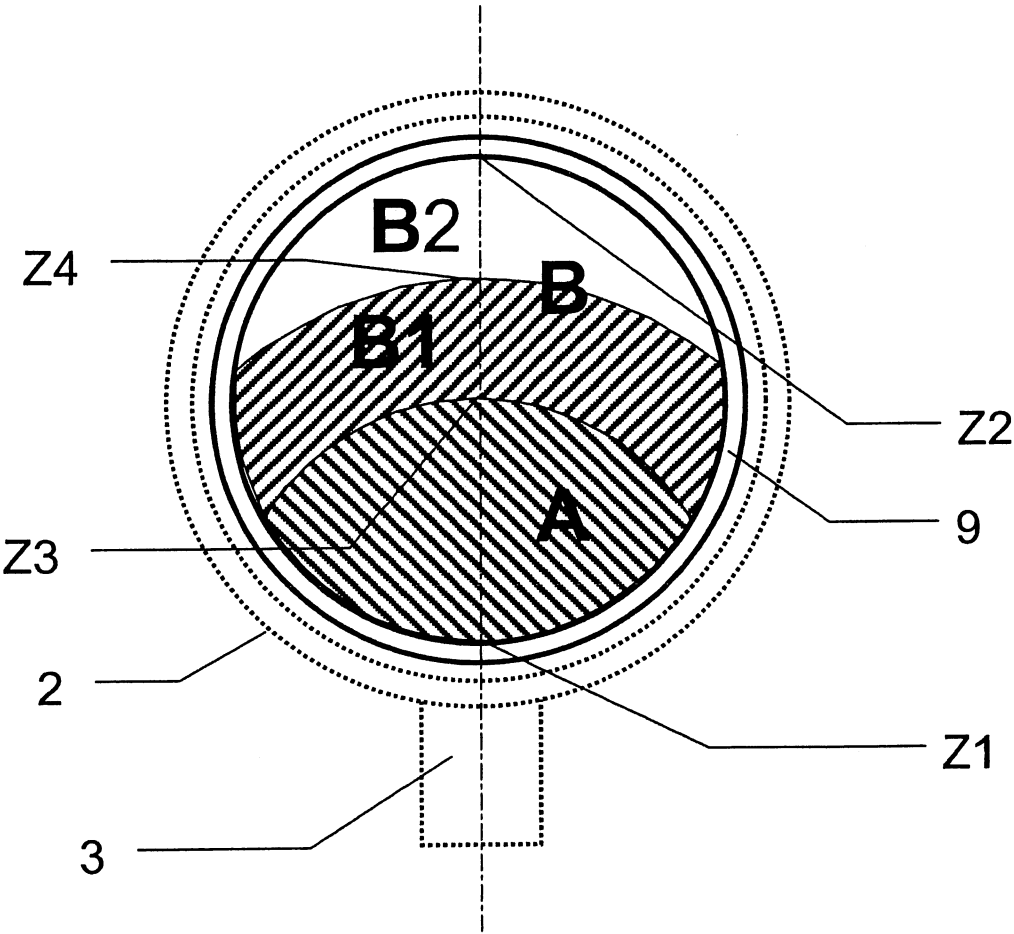


圖6

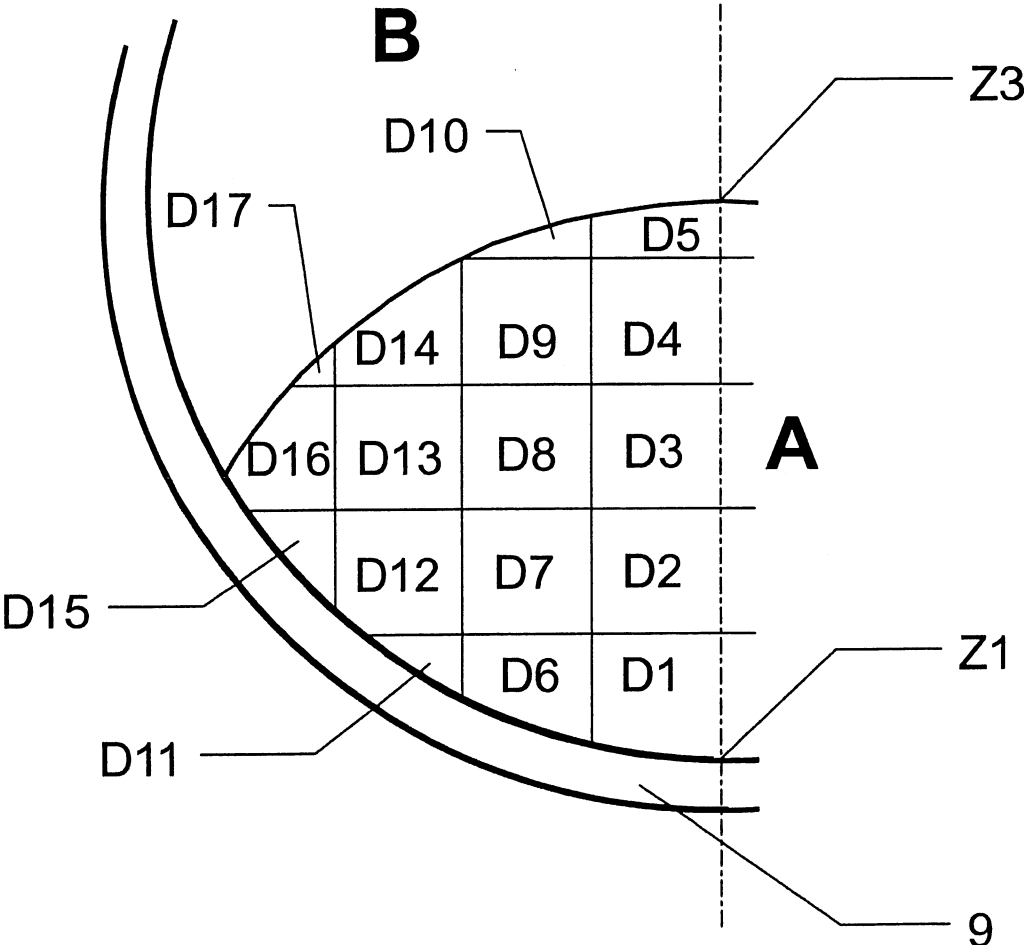


圖 7

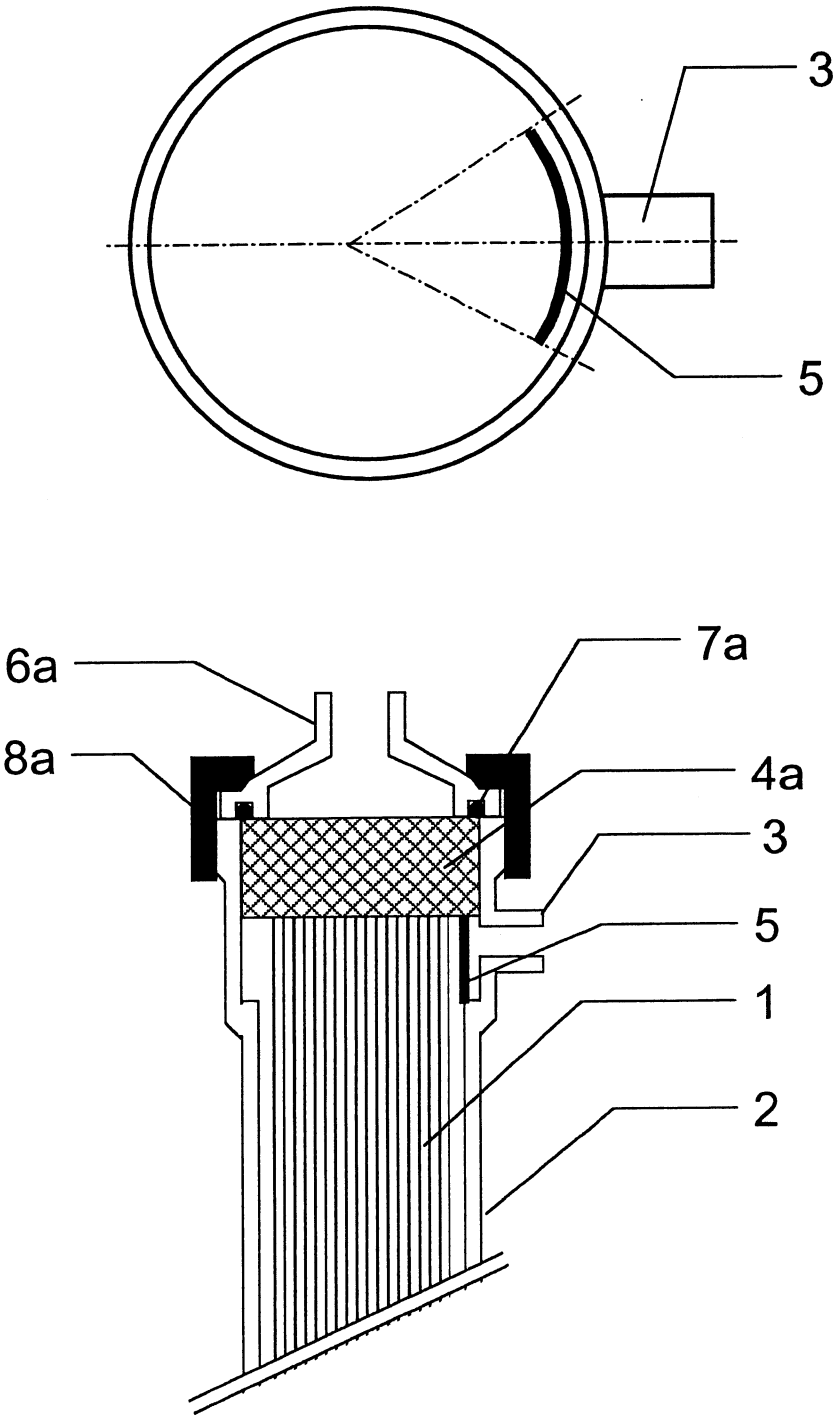


圖8

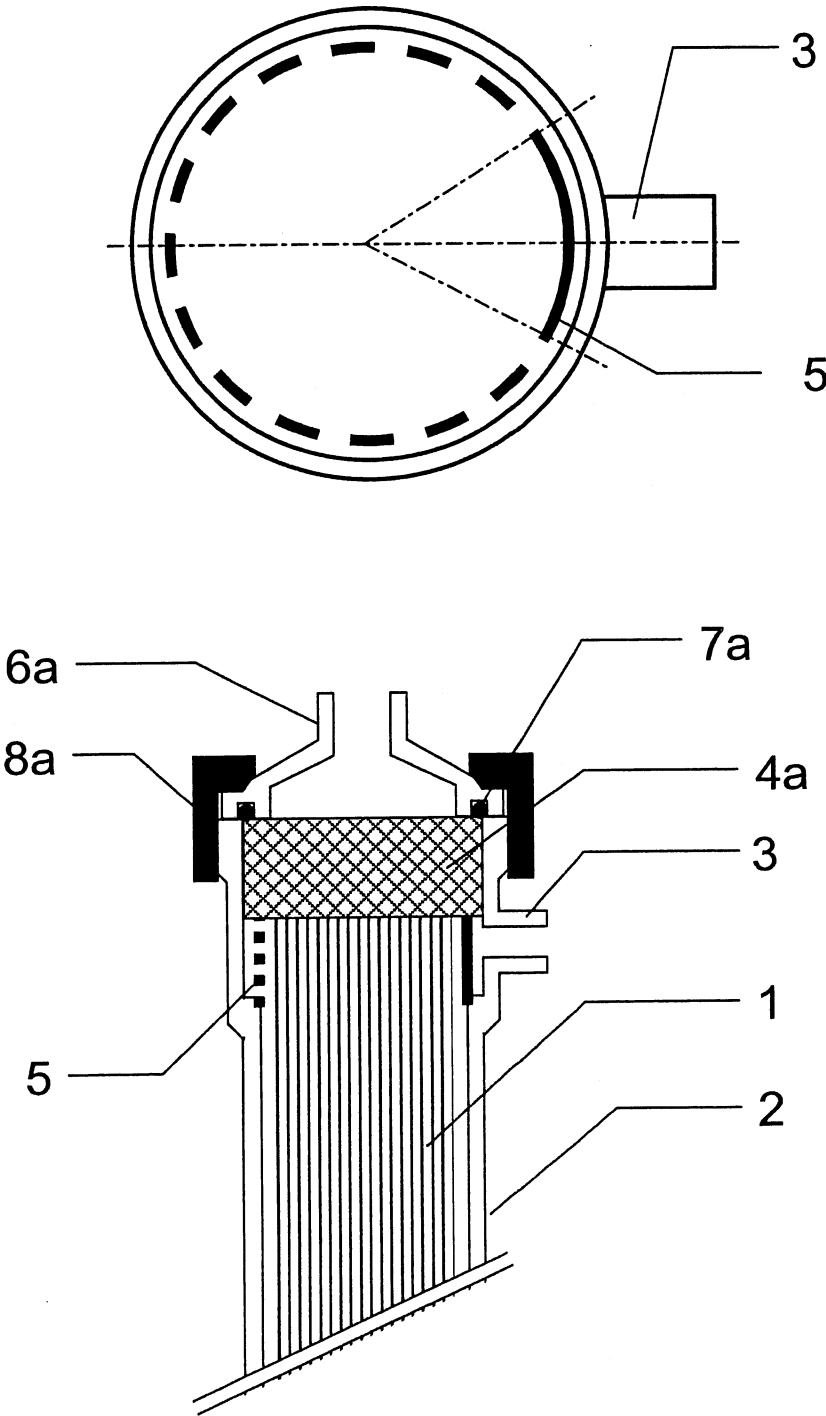


圖9

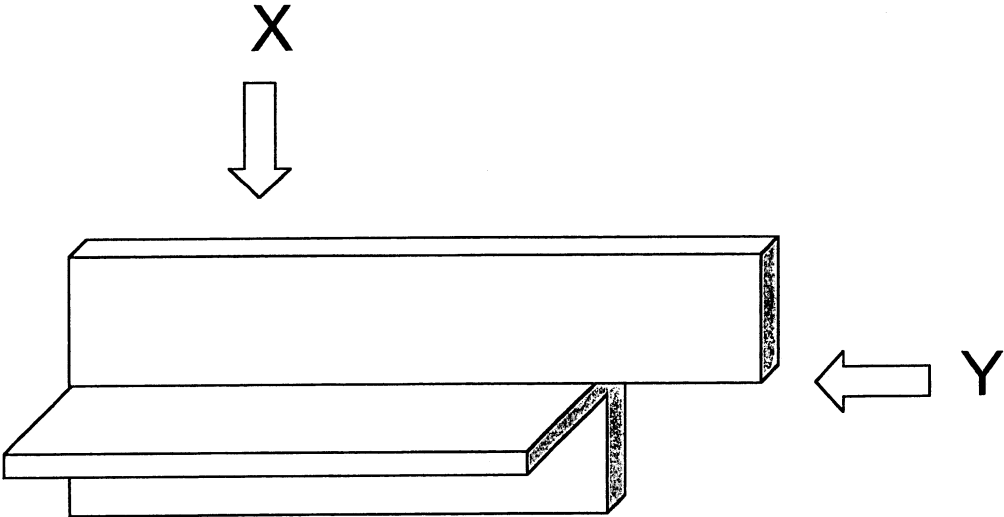


圖 10A

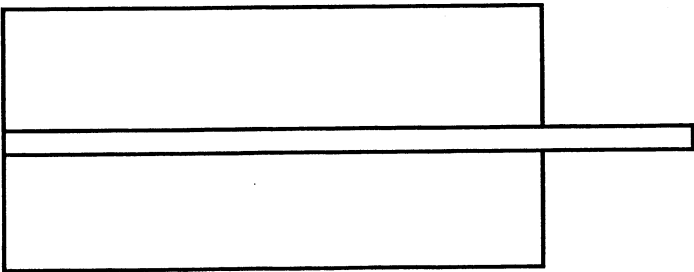


圖 10B

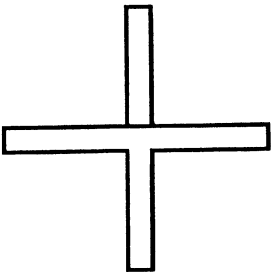


圖 10C

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

3	噴嘴
5	整流筒
Z1、Z2	噴嘴之中心軸與可填充膜區域外周之交點
Z3	可填充膜區域之中心點
Z4	Z2與Z3之中點

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

十、申請專利範圍：

1. 一種外壓式中空纖維膜模組，其具備包含複數支中空纖維膜之中空纖維膜束、殼體及流體出入用噴嘴，於該中空纖維膜束兩端部黏接固定中空纖維膜彼此間、及中空纖維膜與該殼體之內壁，單側或兩側之黏著固定端的中空部呈開口狀，於中空部所開口之至少一方黏著固定端的殼體側面具備有流體出入用噴嘴，其中在位於該噴嘴附近之該中空部所開口的至少一方黏著固定端，當將黏著固定部內側之可填充膜區域中靠該噴嘴之附近區域A與非附近區域B之膜佔有率各別設為PA、PB時，膜佔有率比PB/PA為0.50以上0.95以下。
2. 一種外壓式中空纖維膜模組，其係具備中空纖維膜匣，其兩端部黏接固定包含複數支中空纖維膜之中空纖維膜束，且至少一方黏著固定端之中空部呈開口狀；及殼體，其用以收容該中空纖維膜匣，至少於單側側面具有流體出入用噴嘴；且以該中空纖維膜匣位於中空部開口側之黏著固定部內側表面附近的方式，固定有設於殼體內之噴嘴；其中在位於該噴嘴附近之黏著固定端當將黏著固定部內側之可填充膜區域中靠該噴嘴之附近區域A與非附近區域B之膜佔有率各別設為PA、PB時，膜佔有率比PB/PA為0.50以上0.95以下。
3. 如請求項1或2之外壓式中空纖維膜模組，其中，在黏著固定部內側之可填充膜區域中靠噴嘴之附近區域A上，構成該附近區域A之全部單位區域C的膜佔有率PC，為該附

近區域A的膜佔有率PA之0.5倍以上2.0倍以下。

4. 如請求項1或2之外壓式中空纖維膜模組，其中，在黏著固定部內側之可填充膜區域中靠噴嘴之非附近區域B上，當將第一非附近區域B1及第二附近區域B2之膜佔有率各別設為PB1及PB2時，則為 $PA \geq PB1 \geq PB2$ ，且PA為0.40以上0.60以下，PB2為0.20以上而未滿0.40。
5. 如請求項1或2之外壓式中空纖維膜模組，其中，在黏著固定部內側之可填充膜區域中靠噴嘴之非附近區域B上，構成該非附近區域B之單位區域C的膜佔有率PC，至少包含一個為該非附近區域B的膜佔有率PB之未滿0.5倍之單位區域。
6. 如請求項1或2之外壓式中空纖維膜模組，其中在中空纖維膜束之外周部靠噴嘴附近設有整流板。
7. 如請求項6之外壓式中空纖維膜模組，其中整流板為筒狀，於其內側收納有中空纖維膜束，該整流板於噴嘴附近以外之壁面部分上具有複數個貫通口，而於噴嘴附近沒有貫通口。
8. 如請求項1或2之外壓式中空纖維膜模組，其中構成黏著固定部之黏著劑部分包含單一層之高分子材料，其硬度在使用溫度範圍內為50A-70D。
9. 一種如請求項1或2之外壓式中空纖維膜模組之製造方法，其包含在至少使中空部開口之側之中空纖維膜束的端部內，將複數支柱狀物以事先插入之狀態收容於黏著固定部形成容器內，在注入黏著劑並使之硬化後切斷中

空纖維膜束之端面以形成黏著固定部，使之至少在附近區域A之黏著固定部內存在長度為黏著固定部厚度之0.3倍以上0.9倍以下的柱狀物。

10. 一種如請求項1之外壓式中空纖維膜模組之製造方法，其包含在至少於單側側面具有流體出入用噴嘴之殼體箱內收容中空纖維膜束，使該噴嘴以自水平方向朝下方保持之狀態旋轉於水平方向，在其離心力下注入黏著劑並使之硬化以形成黏著固定部。