

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成18年6月22日(2006.6.22)

【公開番号】特開2000-317275(P2000-317275A)

【公開日】平成12年11月21日(2000.11.21)

【出願番号】特願平11-128108

【国際特許分類】

B 0 1 D 63/02 (2006.01)

B 0 1 D 63/00 (2006.01)

【F I】

B 0 1 D 63/02

B 0 1 D 63/00 5 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成18年5月10日(2006.5.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱硬化性樹脂を用いて中空糸膜を集束、固定してポッティングする中空糸膜モジュールの製造方法において、熱硬化性樹脂の硬化反応の途中で、該熱硬化性樹脂で集束、固定されている中空糸膜端部を切断して、中空糸膜端部の開口部を得ることを特徴とする中空糸膜モジュールの製造方法。

【請求項2】 熱硬化性樹脂で集束、固定されている中空糸膜端部を切断して中空糸膜端部の開口部を得た後、該熱硬化性樹脂を強制的に加温して硬化反応を促進することを特徴とする請求項1記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【請求項3】 熱硬化性樹脂が、ポリウレタン樹脂であることを特徴とする請求項1あるいは2記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【請求項4】 熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1あるいは2記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【請求項5】 切断時の熱硬化性樹脂の硬度がASTM SHORE A硬度で40～95の範囲であり、かつ、切断後の該熱硬化性樹脂の硬化反応を完了させたときの硬度が、切断時の硬度よりも大きいことを特徴とする請求項3記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【請求項6】 切断時の熱硬化性樹脂の硬度がASTM SHORE D硬度で40～90の範囲であり、かつ、切断後の該熱硬化性樹脂の硬化反応を完了させたときの硬度が、切断時の硬度よりも大きいことを特徴とする請求項4記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

ポッティング材として熱硬化性樹脂を使用して中空糸膜をモジュール化するとき、各中空糸膜の端部を目止めし、熱硬化性樹脂を中空糸膜の固定部に流し込み、樹脂硬化後、端部を切断して中空糸膜の開口部を得る方法が一般的に用いられる。この方法においては、

従来、熱硬化性樹脂の硬化反応がほぼ完了した時点で中空糸膜端部の切断が行われている。中空糸膜端部の切断は、通常、刃で押し切って端部をスライスし所定の開口端面を形成する方法や、チップソーや鋸刃を用いて削りながら端部を切断して開口部を形成する方法等がある。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

中空糸膜端部の切断が樹脂の硬化が完了した時点では、通常、熱硬化性樹脂は相当の硬さになっており、刃で押し切って端部を切断する方法では、切断する際に相当量のせん断応力が加わるため、モジュールケース内で熱硬化性樹脂がポッティング材として接着している部分に剥離が生じ、膜モジュールとしての機能を失ってしまうことがあり、また、硬いポッティング材を切断することで、刃の先端がこぼれやすくなり、刃の交換頻度が高くなるという問題もある。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

また、中空糸膜端部の切断部を加温して樹脂を柔らかくしてから切断する方法もあるが、切断の都度樹脂を加温するためカットにかかる作業時間が長くなることと、中空糸膜の耐熱性が低い場合には中空糸膜が溶融することによってその切断面が閉塞してしまうという問題もある。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

さらに、チップソーや鋸刃を用いて削りながら切断する方法では、硬い樹脂でも容易に切断はできるものの、削りくず等が中空糸膜の開口部に詰まり閉塞させてしまう点と、削られる時の衝撃で中空糸膜とポッティング材の界面で剥離が生じ易いという問題もある。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

例えば、特開平6-170176号公報にはエポキシ樹脂でポッティングされた中空糸膜モジュールの製法が記載されているが、エポキシ樹脂の硬化後に切断しているため、切断時の衝撃でケースとポッティング材の間に剥離が生じる可能性がある。また、特開平6-55040号公報には中空糸膜をポッティング固定した後にハウジングケースと接着する方法が記載されているが、この方法においても樹脂硬化物の硬さによっては、切断時にケースとの剥離も考えられる。また、ハウジングケースとポッティング材を接着する工程は煩雑で、接着固定に時間を要するため生産性が高いとは言えない。さらに、特開平6-63368号公報には、中空糸膜端部を開口させるために切断するポッティング部分に、切断容易な材料を用いる方法が提案されているが、これについては2種類の樹脂を別々に

注入しなければならず、生産性において問題がある。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、熱硬化性樹脂を用いて中空糸膜を集束、固定してポッティングする中空糸膜モジュールの製造方法において、熱硬化性樹脂の硬化反応の途中で、該熱硬化性樹脂で集束、固定されている中空糸膜端部を切断して、中空糸膜端部の開口部を得ることを特徴とする中空糸膜モジュールの製造方法にある。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

さらに本発明は、熱硬化性樹脂で集束、固定されている中空糸膜端部を切断して中空糸膜端部の開口部を得た後、該熱硬化性樹脂を強制的に加温して硬化反応を促進することを特徴とする上記中空糸膜モジュールの製造方法にある。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明は、中空糸膜の片端あるいは両端を熱硬化性樹脂のポッティング材で集束固定し、そのポッティング部を切断して中空糸膜端部を開口する中空糸膜モジュールの製造方法であるが、ポッティング材に用いた熱硬化性樹脂の硬化反応が完了しないうちに切断することを除いては、任意の方法が用いられる。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

本発明の中空糸膜モジュールにおけるポッティング材としては、任意の熱硬化性樹脂による接着剤が用いられる。例えば、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂等が挙げられ、これらの樹脂は単独で、または混合して用いることができる。また、これら樹脂は中空糸膜やモジュールケースとの接着性や、耐熱性、耐薬品性を考慮して選択できるが、中でも硬化反応条件を幅広く選択できるポリウレタン樹脂やエポキシ樹脂が特に好ましく用いられる。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

中空糸膜モジュールのポッティング部においては、ケースの中にポッティング材が接着固定されていても、ポッティング材がむき出しになっていてもどちらでも構わない。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 7】

熱硬化性樹脂注入に際して、ポッティングされる中空糸膜の最先端部は何らかの方法で目止めして塞がれていることが必要であるが、この目止めの方法も任意の方法が用いられる。中空糸膜のそれぞれの開口部の先端を樹脂などで封止してもよいし、熱融着等の方法で先端部をつぶす方法や、中空糸膜をU字状に折り返す方法等により、熱硬化性樹脂の中空糸膜内部への侵入を防ぐことができる。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 8】

中空糸膜を集束しポッティングする個所に所定量の熱硬化性樹脂を注入した後、樹脂によってその速さに違いはあるが、次第に硬化反応が進み、流動性がなくなり、硬化物となって膜を介した一次側と二次側を密に仕切る部材として機能する。この熱硬化性樹脂は、中空糸膜の開口端面を形成するために切断する必要がある。

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 9】

切断は少なくとも樹脂の流動性が無くなくなってから、すなわちゲル化した段階以降で行うことが好ましい。通常の熱硬化性樹脂の場合には、ゲル化後もさらに硬化反応が進行し、完全に樹脂の硬化反応が終了した時点では、樹脂の硬度が大きいため切断時の衝撃でケースから樹脂が剥離したり、刃がこぼれたりするため、樹脂が完全に硬化する前に中空糸膜端部の切断を行い、最終的な開口端面を形成させてから硬化反応の完了を行う。

【手続補正 1 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 1】

従って、本発明においては、ポッティング材である熱硬化性樹脂のゲル化から切断完了までの間に、その硬化が完了しない硬化剤や硬化条件が使用される。

【手続補正 1 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 2】

熱硬化性樹脂の切断時の硬度は、ポリウレタン樹脂で硬度 (ASTM SHORE A) 40～95の範囲、エポキシ樹脂で硬度 (ASTM SHORE D) 40～90の範囲が

好ましく、最終的に硬化反応完了した時の硬度は、ポリウレタン樹脂では硬度（ASTM SHORE A）60～100、エポキシ樹脂では硬度（ASTM SHORE D）50～100の範囲のものが好ましい。このように熱硬化性樹脂の硬化反応完了時の硬度は切断時より大きいものとなる。切断に際して、硬化物におけるその他の機械的物性については特に数値的に限定されるものではなく、切断後、強度や弾性率は向上することになる。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

本発明において使用する熱硬化性樹脂としては、硬化反応が完了するまでに数時間以上を要するものが利用し易く、熱硬化性樹脂を二段階や多段階の硬化反応によって硬化させる温度条件は、利用し易い硬化条件であるといえる。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

例えば硬化反応が二段階のステージに分けられるような硬化条件においては、樹脂注入時からゲル化までは、比較的低温（例えば常温）で行い、ゲル化後中空糸膜端部のカットを行い開口端面を形成させる。このとき低温のままでは、硬化反応はそれ以上進行しないが、その後ポッティング部を加温または加熱して硬化反応を促進させ、樹脂硬化物の物性を高める方法が挙げられる。この開口端面形成後、加温または加熱して硬化反応を促進させる方法は、二段階や多段階に分かれる硬化反応だけでなく、低温でも経時的に硬化反応が進み最終物性に到達するような硬化条件の場合でも、硬化反応の途中でカットして開口端面を形成し、その後、加温または加熱して硬化反応を促進させることはできる。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

【実施例1】

中空糸膜としてポリエチレンを溶融中空紡糸して得た平均孔径0.1 μm の多孔質中空糸膜（外径380 μm 、内径270 μm ）を用い、長さ約80 cmの該多孔質中空糸膜3500本をU字状にし、その端部を揃えてポッティング部を形成するポリカーボネート製ケース内に挿入し、熱硬化性樹脂としてコロネート4403（日本ポリウレタン（株）製；ウレタン系接着剤主剤、商品名）62重量部、ニッポラン4276（日本ポリウレタン（株）製；ウレタン系接着剤硬化剤、商品名）38重量部を配合してなる二液硬化型ウレタン樹脂60 gを40℃の雰囲気下で、44 Gの遠心力作用下でモジュールケース内のポッティング部に3時間かけて注入を行い（3時間でゲル化）、その後室温で2時間放置し硬化させた。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

硬化したポッティング部の端部をギロチン式のカッターでスライスして中空糸膜の開口端面を形成した。このようにして中空糸膜の開口部を得た後、4日間室温で放置して熱硬化性樹脂をさらに硬化させて中空糸膜モジュールを得た。別に、本実施例で用いたものと同様の条件で配合した二液硬化型ウレタン樹脂を、本実施例と同じになるような温度下におき、カットを行ったときの時間に相当する時間経過後の熱硬化性樹脂の硬度（ASTM SHORE A）は72、引張強度は5.1MPaであった。さらにこれを室温で4日間放置して硬化させた熱硬化性樹脂の硬度（ASTM SHORE A）は93、引張強度は17.6MPaで、その後これらの物性に変化は無かった。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

作製された中空糸膜モジュールは、ポッティング部とケース内面の剥離や中空糸膜とポッティング部の剥離もなくリークのない膜モジュールであった。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

【実施例2】

中空糸膜として、ポリエチレンを多孔質層、セグメント化ポリウレタンを均質層とし、中空紡糸して得た均質層が多孔質層で挟まれた三層膜構造の中空糸膜（外径280μm、内径200μm）を用い、長さ約28cmの該中空糸膜20500本を束ね、それぞれ両端部を揃えて筒状の変性ポリフェニレンオキサイド樹脂製モジュールケース内に挿入して配し、中空糸膜束両端部の開口端を熱融着により目止めした後、中空糸膜束両端部に、エピコート828（油化シェル（株）製、ビスフェノール型エポキシ樹脂、商品名）26.4重量部、エピクロンTSR-243（大日本インキ化学（株）製、ウレタン変性エポキシ樹脂、商品名）44.0重量部、ERISYS GE-60（BTRジャパン製、ソルビトールポリグリシジルエーテル、商品名）8.8重量部、PACM（BTRジャパン製、硬化剤：ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、商品名）20.8重量部を配合してなるエポキシ樹脂75gを熱硬化性樹脂として40℃の雰囲気下で、60Gの遠心力作用下で80分間かけてモジュールケース内のポッティング部に注入を行い（70分でゲル化）、その後65℃で30分間乾燥器中で放置し硬化させた。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

硬化したポッティング部の端部をギロチン式のカッターでスライスして中空糸膜の開口端面を形成した。中空糸膜の開口部を得た後、80℃で6時間硬化反応を促進させ完全に硬化させ中空糸膜モジュールを得た。実施例1と同様に熱硬化性樹脂を別に調整し、カット時に相当する時間経過後の熱硬化性樹脂の硬度（ASTM SHORE D）は64、曲げ弾性率は920MPaであった。同様に80℃で6時間、さらに硬化反応を促進させ完全に硬化させた熱硬化性樹脂の硬度（ASTM SHORE D）は89、曲げ弾性率は1790MPaであり、その後これらの物性に変化は無かった。

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0036
【補正方法】変更
【補正の内容】
【0036】

上記の方法で中空糸膜モジュールを50本作製したが、全数においてポッティング部とケースの剥離や中空糸膜とポッティング部の剥離もなくリークのない中空糸膜モジュールが製造できた。

【手続補正25】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0037
【補正方法】変更
【補正の内容】
【0037】

[比較例1]

熱硬化性樹脂注入後、65℃で30分、80℃で6時間硬化させたほかは実施例2と同様にして中空糸膜モジュールを作製したが、50本作製した内28本にポッティング部とモジュールケース内面の剥離によるリークが発生していた。

【手続補正26】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0038
【補正方法】変更
【補正の内容】
【0038】

【発明の効果】

本発明は、ポッティング材である熱硬化性樹脂の硬化反応が完了する前に中空糸膜の開口端面を形成するために中空糸膜端部の切断を行うので、切断時のせん断応力を小さくすることができ、その結果、モジュールケースとポッティング部の剥離や中空糸膜とポッティング部の剥離がなく、簡潔な工程でリークのない中空糸膜モジュールを効率的（歩留りよく）に製造することができる。