

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6278541号
(P6278541)

(45) 発行日 平成30年2月14日 (2018. 2. 14)

(24) 登録日 平成30年1月26日 (2018. 1. 26)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 D 63/02 (2006. 01)	B O 1 D 63/02
B O 1 D 63/00 (2006. 01)	B O 1 D 63/00 5 0 0
B O 1 D 69/08 (2006. 01)	B O 1 D 69/08

請求項の数 18 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2016-551484 (P2016-551484)	(73) 特許権者	000000033
(86) (22) 出願日	平成27年8月19日 (2015. 8. 19)		旭化成株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/004125		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(87) 国際公開番号	W02016/051647	(74) 代理人	100073184
(87) 国際公開日	平成28年4月7日 (2016. 4. 7)		弁理士 柳田 征史
審査請求日	平成29年3月28日 (2017. 3. 28)	(74) 代理人	100090468
(31) 優先権主張番号	特願2014-202437 (P2014-202437)		弁理士 佐久間 剛
(32) 優先日	平成26年9月30日 (2014. 9. 30)	(72) 発明者	中元 浩平
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内
		(72) 発明者	篠原 直志
			東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中空糸膜モジュール及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の中空糸膜が束ねられた中空糸膜束を備えた中空糸膜モジュールであって、
前記各中空糸膜の少なくとも一端部において、前記各中空糸膜同士をポッティング材により接着固定してなる接着部を備え、

前記各中空糸膜は、少なくとも前記各中空糸膜が接着固定された一端部において前記各中空糸膜の外表面側に樹脂が含浸された樹脂含浸部を有し、

前記中空糸膜の樹脂含浸部を形成した膜の外表面の細孔は、少なくとも一部分が細孔として残った状態となっており、

前記中空糸膜の一端部において、前記樹脂含浸部の他端方向の先端が、前記接着部の他端方向の先端よりも他端側に位置し、

前記樹脂含浸部の前記中空糸膜の肉厚方向の厚さが、前記中空糸膜の厚さに対して10～70%であることを特徴とする中空糸膜モジュール。

【請求項 2】

前記ポッティング材のガラス転移温度と前記樹脂含浸部を形成する樹脂のガラス転移温度との差が0℃以上10℃以下である請求項1記載の中空糸膜モジュール。

【請求項 3】

前記ポッティング材及び前記樹脂含浸部を形成する樹脂のガラス転移温度が70℃以上である請求項1又は2記載の中空糸膜モジュール。

【請求項 4】

10

20

前記ポッティング材及び前記樹脂含浸部を形成する樹脂が、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、オレフィン系ポリマー、シリコン樹脂およびフッ素含有樹脂の少なくとも一つを含むものである請求項 1 から 3 いずれか 1 項記載の中空糸膜モジュール。

【請求項 5】

前記ポッティング材がエポキシ樹脂であり、

前記樹脂含浸部を形成する樹脂が、前記ポッティング材と同一である請求項 1 から 4 いずれか 1 項記載の中空糸膜モジュール。

【請求項 6】

前記接着部の他端方向の先端と前記樹脂含浸部の他端方向の先端との間隔が、相加平均で 1 cm 以上である請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載の中空糸膜モジュール。 10

【請求項 7】

前記接着部の他端方向の先端と前記樹脂含浸部の他端方向の先端との間隔が、相加平均で 1 cm 以上 5 cm 以下である請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載の中空糸膜モジュール。

【請求項 8】

前記複数の中空糸膜において、

前記中空糸膜の内表面の平均孔径が 1 ～ 50 μm であり、

前記中空糸膜の阻止孔径が 0.1 ～ 1 μm であり、

前記中空糸膜を外表面から内表面に向けて膜厚方向に 3 等分して、前記中空糸膜の外表面を含む領域を領域 a、内表面を含む領域を領域 c、前記領域 a 及び前記領域 c の間の領域を領域 b として分割したときに、前記領域 a の平均孔径 P_a 、前記領域 b の平均孔径 P_b 、前記領域 c の平均孔径 P_c が 20

$$P_a < P_b < P_c$$

の関係を満たす請求項 1 から 7 いずれか 1 項記載の中空糸膜モジュール。

【請求項 9】

複数の中空糸膜が束ねられた中空糸膜束を備えた中空糸膜モジュールの製造方法であって、

前記各中空糸膜の少なくとも一端部を、有機溶媒で樹脂を希釈した樹脂溶液中へ浸漬後、乾燥させることによって前記中空糸膜の外表面側に樹脂含浸部を形成する接着予備工程と、 30

前記接着予備工程の後、前記各中空糸膜の前記樹脂含浸部を有する一端部同士をポッティング材によって接着固定して接着部を形成する接着工程とを有し、

前記接着予備工程で使用する樹脂溶液における樹脂の濃度が 10 ～ 70 質量%であり、かつ前記中空糸膜の樹脂含浸部を形成した膜の外表面の細孔は、少なくとも一部分が細孔として残った状態とし、

前記接着工程において、全ての前記中空糸膜の一端部における前記樹脂含浸部の他端方向の先端が、前記接着部の他端方向の先端よりも他端側に位置するように前記接着部を形成す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 10】

前記ポッティング材のガラス転移温度と前記樹脂含浸部を形成する樹脂のガラス転移温度との差が 0 $^{\circ}\text{C}$ 以上 10 $^{\circ}\text{C}$ 以下である請求項 9 記載の中空糸膜モジュールの製造方法。 40

【請求項 11】

前記ポッティング材及び前記樹脂含浸部を形成する樹脂のガラス転移温度が 70 $^{\circ}\text{C}$ 以上である請求項 9 又は 10 記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【請求項 12】

前記ポッティング材及び前記樹脂含浸部を形成する樹脂が、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、オレフィン系ポリマー、シリコン樹脂およびフッ素含有樹脂の少なくとも一つを含むものである請求項 9 から 11 いずれか 1 項記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【請求項 13】

前記ポッティング材がエポキシ樹脂であり、

前記樹脂含浸部を形成する樹脂が、前記ポッティング材と同一である請求項 9 から 1 2
いずれか 1 項記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【請求項 1 4】

前記接着部の他端方向の先端と前記樹脂含浸部の他端方向の先端との間隔が、相加平均
で 1 c m 以上である請求項 9 から 1 3 いずれか 1 項記載の中空糸膜モジュールの製造方法
。

【請求項 1 5】

前記接着工程において、前記接着部の他端方向の先端と前記樹脂含浸部の他端方向の先
端との間隔が、相加平均で 1 c m 以上 5 c m 以下となるように前記接着部を形成する請求
項 9 から 1 4 いずれか 1 項記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

10

【請求項 1 6】

前記有機溶媒が、アルコールである請求項 9 から 1 5 いずれか 1 項記載の中空糸膜モジ
ュールの製造方法。

【請求項 1 7】

前記有機溶媒が、エタノール、1-ブタノールまたはこれらの混合物である請求項 9 か
ら 1 5 いずれか 1 項記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【請求項 1 8】

前記複数の中空糸膜において、

前記中空糸膜の内表面の平均孔径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、

20

前記中空糸膜の阻止孔径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、

前記中空糸膜の外表面から内表面に向けて膜厚方向に 3 等分して、前記中空糸膜の外表
面を含む領域を領域 a、内表面を含む領域を領域 c、前記領域 a 及び前記領域 c の間の領域
を領域 b として分割したときに、前記領域 a の平均孔径 P_a 、前記領域 b の平均孔径 P_b 、前記領
域 c の平均孔径 P_c が

$$P_a < P_b < P_c$$

の関係を満たす請求項 9 から 1 7 いずれか 1 項記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、複数の中空糸膜が束ねられた中空糸膜束を備えた中空糸膜モジュールおよび
その製造方法に関するものであり、特に、各中空糸膜同士が接着される中空糸膜モジ
ュールの端部の処理に関するものである。

【背景技術】

【0002】

半導体製造や食品工業等の分野において、気液吸収、脱気、ろ過等の用途で、複数の
中空糸膜を束ねた中空糸膜束をケーシング内に収容した中空糸膜モジュールが用いられて
いる。この中空糸膜モジュールは、各中空糸膜の端部同士をポッティング材により固定し
て一体化してなるものであり、中空糸膜としては、多孔質フッ素樹脂からなるものが広く
用いられている。中空糸膜を用いた中空糸膜モジュールは、膜面積が大きく、かつ装置を
小型化できるため、様々な分野で利用されている。

40

【0003】

しかし、この中空糸膜モジュールに関して、下記の通り様々な問題が発生している。

【0004】

上記の中空糸膜モジュールを用いてろ過を行う場合、またはこの中空糸膜モジュールを
逆洗によって洗浄する場合、中空糸膜同士が擦れ合うことで中空糸膜が傷つけられ、傷が
生じた部分において被処理液のリークが発生する。特に、中空糸膜束をポッティング材に
より接着固定した部分に強い応力が加わることで、中空糸膜が破損し、その結果、リーク
が発生する。

【0005】

50

また、ろ過時の透水性能を高める目的で、中空糸膜に形成される細孔を大きくする場合がある。このような細孔が大きい中空糸膜を複数本集束して、その端部をポッティング材により接着固定しようとした場合、細孔が大きいので、この細孔を通じてポッティング材が中空糸膜中空部へ侵入し、中空部がポッティング材によって閉塞される。その結果、中空部へ被処理液を通液することができないため、ろ過することができない。

【0006】

さらに、中空糸膜の肉厚部へポッティング材が染み込むため、ポッティング材が硬化する際に、中空糸膜同士を接着固定する部分の発熱温度が高くなり、硬化時のポッティング材に亀裂が生じ、また、硬化後の接着固定された部分の残留応力が大きくなってしまふ。

【0007】

このような問題を解決する手段として、たとえば特許文献1においては、予め中空糸膜の端部に低硬度の樹脂を含浸させることでポッティング材が肉厚部に染み込むのを防止し、接着固定された部分に対する中空糸膜の付け根近傍の柔軟性を確保し、使用中における破損が生じにくい構造とした中空糸膜モジュールが記載されている。

【0008】

なお、中空糸膜の付け根近傍の被処理液のリークを防ぐ方法としては、その他、接着部に対する中空糸膜の付け根近傍に低硬度の樹脂を用いて保護層を形成し、中空糸膜の付け根近傍での中空糸膜の耐久性を高める技術が知られている（例えば、特許文献2参照）。

【0009】

さらに、大孔径である中空糸膜を接着固定する際に、中空糸膜の中空部の閉塞を防止する方法として、中空糸膜の端部同士を接着固定する前に、その端部の表面に低粘度の樹脂をコーティングしておく方法も知られている（例えば、特許文献3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2009-165913号公報

【特許文献2】特開2003-093850号公報

【特許文献3】特開昭61-141903号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、特許文献1では、中空糸膜の端面から予め樹脂を含浸させた部分の先端までの長さ、中空糸膜の端面から中空糸膜同士を接着する接着部の先端までの長さが同じであるため、たとえばろ過および逆洗運転時における水流により中空糸膜が揺れた際、接着固定された部分に対する中空糸膜の付け根近傍に応力が集中し、中空糸膜が破断することがある。特に、中空糸膜の外表面に沿ってポッティング材が這い上がったせり部が形成され、このせり部は先端方向に向けて次第に厚さが薄くなるので、その先端が中空糸膜の外表面を傷つけやすくなる。なお、せり部については、後で詳述する。

【0012】

本発明は、このような課題に鑑みてなされたものであり、中空糸膜の肉厚部へのポッティング材の染み込みを防止するとともに、接着固定された部分に対する中空糸膜の付け根近傍における損傷を防止する中空糸膜モジュールおよびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の中空糸膜モジュールは、複数の中空糸膜が束ねられた中空糸膜束を備えた中空糸膜モジュールであって、各中空糸膜の少なくとも一端部において、各中空糸膜同士をポッティング材により接着固定してなる接着部を備え、各中空糸膜は、少なくとも各中空糸膜が接着固定された一端部において各中空糸膜の外表面側に樹脂が含まれた樹脂含浸部を有し、中空糸膜の一端部において、樹脂含浸部の他端方向の先端が、接着部の他端方向

10

20

30

40

50

の先端よりも他端側に位置し、樹脂含浸部の中空糸膜の肉厚方向の厚さが、中空糸膜の厚さに対して10～70%であることを特徴とする。

【0014】

また、ポッティング材のガラス転移温度と樹脂含浸部を形成する樹脂のガラス転移温度との差は0℃以上10℃以下とすることが望ましい。

【0015】

また、ポッティング材及び樹脂含浸部を形成する樹脂のガラス転移温度は70℃以上とすることが望ましい。

【0016】

また、ポッティング材及び樹脂含浸部を形成する樹脂は、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、オレフィン系ポリマー、シリコン樹脂およびフッ素含有樹脂の少なくとも一つを含むことが望ましい。

10

【0017】

また、ポッティング材がエポキシ樹脂であり、樹脂含浸部を形成する樹脂が、ポッティング材と同一であることが望ましい。

【0018】

また、接着部の他端方向の先端と樹脂含浸部の他端方向の先端との間隔は、相加平均で1cm以上であることが好ましく、より好ましくは相加平均で1cm以上5cm以下である

【0019】

20

また、複数の中空糸膜において、中空糸膜の内表面の平均孔径が1～50μmであり、中空糸膜の阻止孔径が0.1～1μmであり、中空糸膜を外表面から内表面に向けて膜厚方向に3等分して、中空糸膜の外表面を含む領域を領域a、内表面を含む領域を領域c、領域a及び領域cの間の領域を領域bとして分割したときに、領域aの平均孔径Pa、領域bの平均孔径Pb、領域cの平均孔径Pcが

$$Pa < Pb < Pc$$

の関係を満たすことが望ましい。

【0020】

本発明の中空糸膜モジュールの製造方法は、複数の中空糸膜が束ねられた中空糸膜束を備えた中空糸膜モジュールの製造方法であって、各中空糸膜の少なくとも一端部を、有機溶媒で樹脂を希釈した樹脂溶液中へ浸漬後、乾燥させることによって中空糸膜の外表面側に樹脂含浸部を形成する接着予備工程と、接着予備工程の後、各中空糸膜の樹脂含浸部を有する一端部同士をポッティング材によって接着固定して接着部を形成する接着工程とを有し、接着予備工程で使用する樹脂溶液における樹脂の濃度が10～70質量%であり、接着工程において、全ての中空糸膜の一端部における樹脂含浸部の他端方向の先端が、接着部の他端方向の先端よりも他端側に位置するように接着部を形成することを特徴とする。

30

【0021】

また、上記本発明の中空糸膜モジュールの製造方法において、ポッティング材のガラス転移温度と樹脂含浸部を形成する樹脂のガラス転移温度との差は0℃以上10℃以下であることが望ましい。

40

【0022】

また、ポッティング材及び樹脂含浸部を形成する樹脂のガラス転移温度は70℃以上であることが望ましい。

【0023】

また、ポッティング材及び樹脂含浸部を形成する樹脂は、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、オレフィン系ポリマー、シリコン樹脂およびフッ素含有樹脂の少なくとも一つを含むことが望ましい。

【0024】

また、ポッティング材がエポキシ樹脂であり、樹脂含浸部を形成する樹脂が、ポッティ

50

ング材と同一であることが望ましい。

【0025】

また、接着工程において、接着部の他端方向の先端と樹脂含浸部の他端方向の先端との間隔は、相加平均で1cm以上となるように接着部を形成することが好ましく、より好ましくは相加平均で1cm以上5cm以下である。

【0026】

また、有機溶媒として、アルコールを用いることが望ましい。

【0027】

また、有機溶媒として、エタノール、1-ブタノールまたはこれらの混合物を用いることが望ましい。

10

【0028】

また、複数の中空糸膜において、中空糸膜の内表面の平均孔径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、中空糸膜の阻止孔径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、中空糸膜の外表面から内表面に向けて膜厚方向に3等分して、中空糸膜の外表面を含む領域を領域a、内表面を含む領域を領域c、領域a及び領域cの間の領域を領域bとして分割したときに、領域aの平均孔径 P_a 、領域bの平均孔径 P_b 、領域cの平均孔径 P_c が

$$P_a < P_b < P_c$$

の関係を満たすことが望ましい。

【発明の効果】

【0029】

20

本発明の中空糸膜モジュールおよびその製造方法によれば、各中空糸膜の樹脂含浸部が形成された一端部同士をポッティング材によって接着固定して接着部を形成する際、樹脂含浸部の他端方向の先端が、接着部の他端方向の先端よりも他端側に位置するようにしたことで、たとえば中空糸膜モジュールのろ過もしくは逆洗による洗浄を行う際、接着部の先端が中空糸膜の付け根近傍の外表面に接触することによって中空糸膜の付け根近傍が損傷してしまうことを防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】本発明の中空糸膜モジュールの一実施形態の構成を示す断面図

【図2】中空糸膜束の端面を示す図

30

【図3】樹脂含浸部の先端と接着部の先端との位置関係を説明するための図

【図4】樹脂含浸部の外表面のSEM画像を示す図

【図5】中空糸膜モジュールの製造工程を説明するための図

【図6】図5に示す各工程を詳細に説明するための図

【図7】接着予備工程における樹脂溶液の濃度と樹脂含浸部の厚さとの関係を説明するための図

【図8】接着工程を行うための構成を示す図

【図9】静置接着を行うための装置の構成を示す図

【図10】中空糸膜モジュールの分解斜視図

【図11】本発明の中空糸膜モジュールの一実施形態を用いたろ過装置の概略構成を示す図

40

【発明を実施するための形態】

【0031】

以下、本発明の中空糸膜モジュールの一実施形態について図面を参照しながら説明する。本実施形態に係る中空糸膜モジュールは、上下水道、食品工業、一般工業、医療、理化学といった様々な分野で利用されるものである。

【0032】

図1に示されるように、本実施形態に係る中空糸膜モジュール1は、複数の中空糸膜2が束ねられた中空糸膜束3と、中空糸膜束3を収容する筒状のケーシング5とを備えるものである。

50

【0033】

ケーシング5の両端開口には、配管が接続される管路10a, 11aが形成された配管接続用のキャップ10, 11が設けられており、配管接続用のキャップ10, 11はナット13によってケーシング5に固定装着されている。ナット13は、ケーシング5の両端の側面に形成された雄ネジに螺合し、ナット13を締めることによって、キャップ10, 11の溝に配置されたOリング12によりケーシング両端とキャップ10, 11の間がシールされる。

【0034】

また、ケーシング5の両端部には、流体が流れるノズル5aがそれぞれ形成されている。ノズル5aは、ケーシング5の長手方向に直交する方向に突き出すように設けられている。

10

【0035】

図2は、中空糸膜束3をケーシング5に収容し、キャップ10, 11を装着する前の状態の端面とその一部拡大図を示すものである。図2に示すように、中空糸膜束3の両端面においては、開口Pを有する中空糸膜2が配列され、各中空糸膜2間がポッティング材で充填されて接着部20（図1参照）が形成されている。

【0036】

上記構成により、キャップ10, 11の管路10a, 11aから流入した流体は、接着部20によって中空糸膜2同士の間には漏れることなく、各中空糸膜2の中空部だけを通して。そして、両端部に位置する両接着部20の間の各中空糸膜2の外表面からしみ出した流体が、ノズル5aから流出する。または、ノズル5aから流入された流体が、両端部の接着部20の間の各中空糸膜2の外表面から染み込み、各中空糸膜2の中空部を通して流体が、キャップ10, 11の管路10a, 11aから流出される。

20

【0037】

中空糸膜2としては、精密ろ過膜、限外ろ過膜等を用いることができる。中空糸膜の素材は特に限定されず、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(4-メチルペンテン)、エチレン-ビニルアルコール共重合体、セルロース、酢酸セルロース、ポリフッ化ビニリデン、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられ、また、これらの複合素材も使用できる。

30

【0038】

中空糸膜2の内径は50 μ m~3000 μ mであり、好ましくは500 μ m~2000 μ mである。内径が小さい場合、圧損が大きくなり、ろ過に悪影響を及ぼすため、中空糸膜2の内径は50 μ m以上とすることが好ましい。また、内径を大きくした場合、紡糸時に膜の形状を保持することが困難になるため、3000 μ m以下とすることが好ましい。また、中空糸膜2の内表面の平均孔径は1~50 μ mが好ましく、阻止孔径は0.1~1 μ mが好ましい。また、中空糸膜2を外表面から内表面に向けて膜厚方向に3等分して、中空糸膜2の外表面を含む領域を領域a、内表面を含む領域を領域c、領域a及び領域cの間の領域を領域bとしたときに、領域aの平均孔径Pa、領域bの平均孔径Pb、領域cの平均孔径Pcが、Pa < Pb < Pcの関係を満たすことが好ましい。

40

【0039】

また、中空糸膜束3の中空糸膜2の本数は、例えば、直径150mmの中空糸膜束3を形成する場合、約3000本である。

【0040】

各中空糸膜2の両端部には、各中空糸膜2の外表面側に樹脂を含浸させて形成された樹脂含浸部2aが設けられている。樹脂含浸部2aを設けることで、ポッティング材が中空糸膜2の細孔を通じて中空部へ侵入し、中空糸膜2の中空部が閉塞することを防止することができる。さらに、中空糸膜モジュール1のろ過もしくは逆洗による洗浄を行う際、接着部20の先端が中空糸膜2の付け根近傍の外表面に接触することで中空糸膜2の付け根

50

近傍が損傷するのを防止することができる。

【0041】

樹脂含浸部2aを形成するために用いる樹脂としては、有機溶媒によって希釈されて中空糸膜2の膜内に向けて吸収されるものであれば良いが、たとえばエポキシ樹脂やウレタン樹脂を用いることができる。エポキシ樹脂を用いる場合、主剤としてノボラック系エポキシ樹脂、ビスフェノールA系樹脂、ビスフェノールF系樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ビフェニル系エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂などを用いることができる。硬化剤としては、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、ポリアミドアミン、酸無水物系樹脂などを用いることができる。また、ウレタン樹脂としては、エーテル系ウレタン樹脂やエステル系ウレタン樹脂を用いることができる。なお、樹脂含浸部2aの形成方法については、後で詳述する。

10

【0042】

ポッティング材としては、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、オレフィン系ポリマー、シリコン樹脂、フッ素含有樹脂等の高分子材料が好ましく、これらの高分子材料のいずれかでもよいし、複数の高分子材料を組み合わせ用いるようにしてもよい。また、ポッティング材は、ろ過時に加圧によって生ずる一次側と二次側の差圧に耐え得る耐圧性を有することが必要であり、そのためには適度な硬度を有している必要がある。

【0043】

樹脂含浸部2aを形成するために用いる樹脂のガラス転移温度とポッティング材として用いる樹脂のガラス転移温度との差を0℃以上10℃以下とすることが望ましい。ガラス転移温度の差を10℃以下に設定することで、樹脂含浸部2aを形成するために用いる樹脂とポッティング材として用いる樹脂とを強固に接着することができる。また、樹脂含浸部2aを形成するために用いる樹脂およびポッティング材として用いる樹脂のガラス転移温度は70℃以上とすることが望ましい。このようなガラス転移温度の樹脂を用いることによって、70℃程度の水もしくは酸、アルカリ等の薬品を用いて熱水洗浄する場合に、十分な耐久性を保持することができる。また、樹脂含浸部2aを形成するために用いる樹脂とポッティング材として用いる樹脂は同一であることが望ましい。同一の樹脂を用いることで、十分な分子間力が働き必要な接着強度を保つことができる。

20

【0044】

図3は、樹脂含浸部2aの先端と接着部20の先端との位置関係を説明するための図であり、2本の中空糸膜2に注目して示した図である。各中空糸膜2の一端部に形成される樹脂含浸部2aは、その他端方向の先端が、接着部20の他端方向の先端よりも他端側に位置するように形成されている。すなわち、樹脂含浸部2aは、各中空糸膜2の端面から樹脂含浸部2aの先端までの長さの方が、上記端面から接着部20の先端までの長さよりも長くなるように形成されている。なお、接着部20の先端とは、中空糸膜2の外表面に沿って接着剤が這い上がることで形成されるせり部21の先端のことであり、中空糸膜2の端面からの長さが最も長い端点のことをいう。

30

【0045】

このような長さ関係で樹脂含浸部2aと接着部20とを形成することによって、上述したように、接着部20の先端が中空糸膜2の外表面に直接接触することはないため、接着部20に対する中空糸膜2の付け根近傍において、中空糸膜が損傷するのを防止することができる。

40

【0046】

また、樹脂含浸部2aの先端と接着部20の先端との間隔Dは、相加平均で1cm以上とすることが好ましく、より好ましくは相加平均で1cm以上5cm以下である。間隔Dを1cm以上に設定することで、樹脂含浸部2aによる中空糸膜2の外表面の保護効果を十分に得ることができる。なお、樹脂含浸部2aの長さを長くし過ぎると、ろ過時の中空糸膜2の有効面積が減少するので、間隔Dは5cm以下とすることが好ましい。また、樹脂含浸部2aの先端と接着部20の先端との間隔については、全ての中空糸膜2の樹脂含

50

浸部 2 a の先端と接着部 2 0 の先端との間隔が 1 c m 以上 5 c m 以下である必要はなく、全ての中空糸膜 2 の樹脂含浸部 2 a の先端と接着部 2 0 の先端との間隔の相加平均が 1 c m 以上 5 c m 以下であればよく、たとえば樹脂含浸部 2 a の先端と接着部 2 0 の先端との間隔が 1 c m 以上 5 c m 以下の範囲でないものが一部含まれていてもよい。

【0047】

また、樹脂含浸部 2 a は、図 3 に示すように、中空糸膜 2 の外表面側にのみ形成し、内表面側には形成しないことが望ましい。これは、たとえば中空糸膜モジュール 1 におけるいずれかの中空糸膜 2 が損傷して破れてしまったような場合、その中空糸膜 2 の中空部に流体が流れこまないように中空部を釘などで封止するリーク修復処理が施されるが、この際、内表面側にも樹脂含浸部が形成されていた場合、内表面の柔軟性が失われ、上述した修復処理がやり難くなるからである。

10

【0048】

また、外表面側にのみ形成される樹脂含浸部 2 a の中空糸膜 2 の肉厚方向の厚さが、中空糸膜 2 の厚さに対して 1 0 % 以上 7 0 % 以下であることが望ましい。より好ましくは、2 0 % 以上 7 0 % 以下である。樹脂含浸部 2 a の中空糸膜 2 の肉厚方向の厚さを 1 0 % 以上にする事で、ろ過もしくは逆洗による洗浄を行った際に、接着部 2 0 に対する中空糸膜 2 の付け根近傍において、中空糸膜 2 の破断を防止するには十分な強度を確保することができる。また、中空糸膜モジュール 1 におけるいずれかの中空糸膜 2 が損傷して破れてしまったような場合、上述したようにその中空糸膜 2 の中空部に流体が流れこまないように中空部を釘などで封止するリーク修復処理が施される。この際、樹脂含浸部 2 a の中空糸膜 2 の肉厚方向の厚さを 1 0 0 % として内表面側にも樹脂含浸部を形成させた場合、内表面の柔軟性が失われ、上述した修復処理がやり難くなる。そこで、樹脂含浸部 2 a の中空糸膜 2 の肉厚方向の厚さを 7 0 % 以下になるように設定することで、中空糸膜の内表面の柔軟性を確保するようにしている。

20

【0049】

図 4 は、図 3 に示す D の範囲の樹脂含浸部 2 a の外表面を SEM（走査電子顕微鏡）で撮影した画像を示す図である。図 4 に示すグレーのべた画像の部分が、樹脂が染み込んでいる部分であり、中空糸膜 2 の細孔に樹脂が染み込んでいることが分かる。また、図 4 に示すように、樹脂含浸部 2 a の外表面の SEM 画像では、中空糸膜 2 の細孔由来の凹凸が確認できる。これに対し、接着部 2 0 のせり部 2 1 の外表面は、図示していないが、中空糸膜 2 の細孔由来の凹凸は確認できず、グレーの平滑なべた画像となる。

30

【0050】

次に、上述した中空糸膜モジュール 1 の製造工程について説明する。中空糸膜モジュール 1 の製造工程の説明においては、エポキシ樹脂を使用した場合について記載している。但し、エポキシ樹脂に限定される訳ではなく、他の樹脂を使用した場合でも同様の製造工程にて中空糸膜モジュール 1 を製造することができる。なお、本実施形態では、耐熱性や耐薬品性の観点からエポキシ樹脂又はポリウレタン樹脂を使用している。

【0051】

図 5 は、中空糸膜モジュール 1 の製造工程を示す図であり、図 5 に示す矢印方向の順に工程が進むものとする。また、図 6 は、図 5 に示す各工程を詳細に示す図であり、一部の中空糸膜 2 を拡大して示した図である。

40

【0052】

まず、図 5 I に示す工程 1 において、所定の本数の中空糸膜 2 を束として整え、中空糸膜束 3 を作製する。この工程 1 では、続いて、図 6 I で示すように、中空糸膜束 3 の各中空糸膜 2 の開口を封止物 2 b で目止めし、各中空糸膜 2 の中空部を封止する。封止物 2 b としては、たとえば石膏が用いられるが、その他の材料を用いてもよい。

【0053】

次に、図 5 II に示す工程 2 において、封止物 2 b で封止した中空糸膜束 3 の端部を有機溶媒で希釈したエポキシ樹脂溶液 R 中へ所定時間浸漬させた後、図 5 III に示す工程 3 において、中空糸膜束 3 をエポキシ樹脂溶液 R から引き上げて乾燥させる。この工程 2 およ

50

び工程 3 が、接着予備工程に相当する。

【0054】

上記工程 2 においては、図 6 II に示すように、中空糸膜 2 がエポキシ樹脂溶液 R に浸けられた後、エポキシ樹脂溶液 R が中空糸膜 2 の外表面の細孔から侵入し、さらに中空糸膜 2 の端部の肉厚部全体に浸透する。

【0055】

なお、接着予備工程において使用する有機溶媒、エポキシ樹脂の希釈濃度、浸漬時間は、エポキシ樹脂の粘度等で適宜選択されるものであり、特に限定されるものではない。

【0056】

また、接着予備工程で使用するエポキシ樹脂を希釈する有機溶媒としては、アルコール
やケトン類等の揮発性に優れる溶媒を使用することが好ましく、特にエタノール、1-ブ
タノール、もしくはこれらの混合物を使用することが好ましい。なお、中空糸膜 2 の材質
によっては、有機溶媒が中空糸膜 2 を溶解してしまう可能性があるため、中空糸膜 2 を溶
解しない有機溶媒が適宜選択される。

10

【0057】

上記工程 3 における乾燥条件は特に限定されるものではないが、空気の流れを作ること
及び乾燥温度を適宜調整することでより効率的に乾燥することができる。

【0058】

この工程 3 においては、エポキシ樹脂の希釈に使用した有機溶媒が、中空糸膜 2 の外表
面から優先的に揮発する。そして、この有機溶媒の揮発と同時に、有機溶媒中に溶けてい
るエポキシ樹脂も中空糸膜 2 の外表面側へ引き寄せられる。これにより、中空糸膜 2 の肉
厚部の外表面側に、エポキシ樹脂が含浸した緻密層が形成される。この緻密層が樹脂含浸
部 2 a に相当するものである。図 6 III は、中空糸膜 2 の外表面から有機溶媒が次第に揮
発し、エポキシ樹脂が中空糸膜 2 の外表面側に引き寄せられる状態を示している。

20

【0059】

このように中空糸膜 2 に樹脂含浸部 2 a を形成することで、後述する接着工程の際に使用
するポッティング材が、中空糸膜 2 の肉厚部内に形成される細孔を通じて、中空糸膜 2
の中空部へ侵入することを阻止することができる。具体的には、中空糸膜 2 の細孔が大き
い場合、ポッティング材の粘度や、後の接着方法にもよるが、接着工程において、ポッテ
ィング材が中空糸膜 2 の中空部まで到達し中空糸膜 2 を閉塞させてしまう可能性がある。
上述したように接着予備工程によって樹脂含浸部 2 a を予め形成することによって、この
ような大孔径の細孔を有する中空糸膜 2 でも中空部を閉塞することなく接着工程を実施す
ることができる。

30

【0060】

また、接着予備工程により樹脂含浸部 2 a を形成した中空糸膜 2 の外表面の細孔は、エ
ポキシ樹脂により完全に埋まっているわけではなく、一部分の細孔を残した状態となっ
ていることがわかった。このような構造は、接着工程においてアンカー効果による接着強度
の向上を期待することができる。

【0061】

また、樹脂含浸部 2 a の中空糸膜 2 の肉厚方向の厚さは、中空糸膜 2 の厚さに対して 1
0～70% になるように設定することが望ましく、樹脂溶液中のエポキシ樹脂の濃度によ
ってコントロールすることができ、10～70 質量% に調整することで達成される。

40

【0062】

具体的には、樹脂含浸部 2 a は、上述したようにエポキシ樹脂の希釈に使用した有機溶
媒が、中空糸膜 2 の外表面から優先的に揮発し、この揮発と同時に、有機溶媒中に溶けて
いるエポキシ樹脂が中空糸膜 2 の外表面側へ引き寄せられることによって形成されるため
、有機溶媒中のエポキシ樹脂の濃度が高いほど中空糸膜 2 の肉厚部に残留するエポキシ樹
脂が多くなって樹脂含浸部 2 a の肉厚方向の厚さが厚くなる。たとえば、相対的に低い濃
度の樹脂溶液を用いて樹脂含浸部 2 a を形成した場合の樹脂含浸部 2 a の肉厚方向の厚さ
が、図 7 に示す T1 となり、相対的に高い濃度の樹脂溶液を用いて樹脂含浸部 2 a を形成

50

した場合の樹脂含浸部 2 a の肉厚方向の厚さが、図 7 に示す T 2 となる。

【0063】

本実施形態においては、有機溶媒中のエポキシ樹脂の濃度を 10 % 以上に設定している。エポキシ樹脂の濃度が 10 % 未満の場合、接着工程において中空糸膜 2 の中空部がポッティング材により閉塞する可能性があるためである。

【0064】

接着予備工程において、中空糸膜 2 の端部は中空糸膜束 3 としてエポキシ樹脂溶液 R 中へ含浸され、乾燥される。この際、中空糸膜 2 同士が接触している外表面からは有機溶媒が揮発しにくく、中空糸膜 2 同士が接触していない外表面から優先的に揮発が進行する。そのため、エポキシ樹脂溶液 R は中空糸膜 2 同士が接触している外表面側から中空糸膜 2 同士が接触していない外表面側へ移動する。ここで、エポキシ樹脂溶液 R の移動に伴いエポキシ樹脂溶液 R に溶けているエポキシ樹脂も中空糸膜 2 同士が接触していない外表面側へ移動し、樹脂含浸部 2 a を形成する。

10

【0065】

一方で、中空糸膜 2 同士が接触している外表面側ではエポキシ樹脂の量が減少するため、密な樹脂含浸部 2 a が形成できない場合がある。そのため、接着工程において、この樹脂含浸部 2 a が形成されていない箇所からポッティング材が中空糸膜 2 の中空部へ侵入することにより、中空部が閉塞すると考えられる。

【0066】

エポキシ樹脂溶液 R 中のエポキシ樹脂の濃度を 10 % 以上に設定した場合、中空糸膜 2 同士が接触している外表面側においてもエポキシ樹脂が残るため、樹脂含浸部 2 a を形成し、接着工程におけるポッティング材の中空糸膜 2 中空部へ侵入することはない。よって、本実施形態では、有機溶媒中のエポキシ樹脂の濃度を 10 % 以上に設定し、全ての中空糸膜 2 の外表面側に樹脂含浸部 2 a を形成させることで、中空糸膜 2 の中空部がポッティング材によって閉塞するのを防いでいる。

20

【0067】

また、樹脂含浸部 2 a の厚さが中空糸膜 2 の厚さに対して 70 % 以下になるように、エポキシ樹脂溶液 R のエポキシ樹脂の濃度を設定している。これは、接着予備工程において、エポキシ樹脂溶液 R 中へ含浸させた中空糸膜 2 の端部を乾燥させる際に、中空糸膜 2 同士が固着するのを防ぐためである。エポキシ樹脂溶液 R 中のエポキシ樹脂の濃度を 70 % 以上にすると、接着予備工程における乾燥の際、中空糸膜 2 同士が固着してしまう。接着予備工程の後に複数の中空糸膜 2 をケーシングに挿入できるように円柱状に束を整えることが難しくなるほか、無理やり固着した中空糸膜 2 同士を剥がそうとすると中空糸膜 2 を傷つける原因となる。

30

【0068】

また、接着予備工程において、エポキシ樹脂溶液 R 中へ中空糸膜 2 の端部を浸漬して引き上げた後、エポキシ樹脂溶液 R の乾燥を途中で止め、中空糸膜 2 の肉厚部に未反応なエポキシ樹脂が残った状態としても良い。このような状態でポッティング材としてエポキシ樹脂を使用し後述する接着工程を行い、中空糸膜 2 の肉厚部に存在する未反応なエポキシ樹脂とポッティング材とを同時に硬化させても良い。これにより、接着予備工程の際に未反応であったエポキシ樹脂のエポキシ基もしくはアミノ基と、接着工程で使用するポッティング材中のエポキシ基もしくはアミノ基とが、化学的に結合し、強固な接着を実現できる。さらに、接着予備工程で使用するエポキシ樹脂と同一のエポキシ樹脂を、接着工程で使用すれば、より良好な接着強度を得ることができる。また、このように同一のエポキシ樹脂を用いた場合、線膨張係数が同一であるため、熱サイクルによる膨張量、収縮量に差がなく、熱耐久性が向上する。また、接着予備工程と接着工程とで使用する材料を統一することができるため、混合等の工程管理が容易となる。

40

【0069】

ただし、中空糸膜モジュール 1 に使用するケーシング 5 等の部材の耐熱性が十分でない場合、完全硬化に必要な温度まで加熱できない場合がある。そのような場合は、接着予備

50

工程終了後、ケーシング5に収容する前に中空糸膜束3を高温加熱して完全硬化を行うことで、架橋密度が増し耐薬品性が向上した構造を実現することができる。接着予備工程でエポキシ樹脂を完全硬化させた場合、接着工程で使用するポッティング材との化学結合を伴って接着硬化させることはできないが、同一のエポキシ樹脂を用いれば十分な分子間力が働き必要な接着強度を保つことができる。

【0070】

次に、図5IVに示す工程4において、中空糸膜2の両端部に樹脂含浸部2aを形成した後、図5Vに示す工程5において、樹脂含浸部2aが形成された中空糸膜束3をケーシング5内へ挿入し、ポッティング材PTを用いて各中空糸膜2の樹脂含浸部2aが形成された端部同士を接着するとともに、中空糸膜束3とケーシング5とを接着固定した。

10

【0071】

中空糸膜束3とケーシング5とを接着固定するには、中空糸膜束3が収容されたケーシング5を水平方向に回転させながら接着する遠心接着、またはケーシング5の長手方向を鉛直方向に配置し、ポッティング材PTをケーシング5の下端から注入する静置接着にて行うことができる。遠心接着は、中空糸膜束3の両端を同時に接着することができる反面、多額の設備投資や高速で回転させるための電力が必要となる。一方、静置接着は、片側ずつ接着する必要があるため接着に必要な時間は増加するものの、大型の設備投資の必要がなく、簡素な治具で実施できる。ここでは静置接着による接着手順を説明する。

【0072】

図8に示すように、接着予備工程を経た中空糸膜束3をケーシング5に収納し、そのケーシング5の下端に接着カップ30を装着し、図9に示すように、装着した接着カップ30を固定用ナット40によってケーシング5に固定する。

20

【0073】

接着カップ30にはポッティング材PTを注入するための注入孔30aが設けられている。求められるポッティング材PTの注入速度にもよるが、この注入孔30aの口径は4mm～16mmとすることが好ましい。また、注入孔30aの個数は1個でも構わないが、接着カップ30の底面に複数個をほぼ等間隔に均等分散して設けることが好ましい。本実施形態においては、図8に示すように4個の注入孔30aをほぼ等間隔に均等分散して設けている。

【0074】

このようにして組み立てた後、図9に示すようにポッティング材容器50に一端が接続された注入チューブ51の他端が接着カップ30の注入孔30aに挿入され、ポッティング材容器50内のポッティング材PTを注入チューブ51および注入孔30aを介してケーシング5内に規定量だけ注入し、硬化するまで放置する。なお、ポッティング材PTの注入方法については、自重によって注入してよいし、ポンプなどを用いて気体の加圧力によって注入しても良いが、定量性のあるポンプを使用するのが注入条件の再現性が得られる点で好ましい。なお、ポッティング材PTが硬化した後、必要に応じて高温での完全硬化を実施しても良い。

30

【0075】

次に、ケーシング5内のポッティング材PTが硬化したことを確認した後、固定用ナット40および接着カップ30を取り外す。そして、図5VIに示す工程6において、図6Vに示すように、封止物2bによって目止めしていた部分を切断し、中空糸膜束3の端部を開口させる。

40

【0076】

最後に、図10に示されるように、中空糸膜束3が接着固定されたケーシング5の両端部のそれぞれに、配管接続用のキャップ10、11がOリング12を介して装着され、ナット13によって締結固定された後、リーク検査、試運転等を実施し、規定通りに製造できていることを確認して中空糸膜モジュール1が完成する。なお、上記実施形態の中空糸膜モジュール1は、中空糸膜束3の両端部がポッティング材PTによって接着固定されるものであるが、例えば、中空糸膜束の一端部だけを接着固定し、他端部は中空部を封止し

50

て接着固定しないような中空糸膜モジュールである場合には、接着固定される一端部のみに樹脂含浸部を設けるようにすればよい。

【0077】

以下に、実施例および比較例で使用した測定方法を記載する。

【0078】

(中空糸膜の内表面の平均孔径)

中空糸膜2の内表面の平均孔径は、以下のようにして測定する。まず、中空糸膜2を長さ方向に切断して、中空糸膜の内表面側を露出させた状態で走査型電子顕微鏡を用いて中空糸膜2の内表面を極力多数の細孔の形状が明確に確認できる程度の倍率で撮影する。なお、孔径が0.1 μm から50 μm 程度であれば、500倍程度の倍率の電子顕微鏡画像を用いるのが適当である。次に、電子顕微鏡画像のコピーの上に透明シートを重ね、黒いペン等を用いて細孔部分を黒く塗り潰し、透明シートを白紙にコピーすることにより、細孔部分は黒、非細孔部分は白と明確に区別する。その後、市販の画像解析ソフトを利用して任意に選んだ細孔100個の孔径を求め、その相加平均値を出すことで平均孔径を算出する。画像解析ソフトは例えば三谷商事株式会社から販売されているソフトウェア“Win Roof”を用いることができる。なお、孔径とは、細孔の円周上における任意の点から、該任意の点に対向する位置にある細孔の円周上の点とを結んだ距離を指す。

【0079】

(中空糸膜の内表面と外表面との間の肉厚部における平均孔径)

中空糸膜2の内表面と外表面との間の肉厚部における平均孔径は、以下のようにして測定する。まず、中空糸膜2を長さ方向に垂直な断面で切断する。次に、その断面において、中空糸膜を外表面から内表面に向けて膜厚方向に3等分し、外表面を含む領域を領域a、内表面を含む領域を領域c、領域aと領域cの間の領域を領域bとする。その後、各領域毎に平均孔径を求める。例えば、領域aの平均孔径を求める場合、領域a内における任意の位置から膜厚方向に対して全膜厚の10%の範囲内を走査型電子顕微鏡で撮影する。この時、領域a内における任意の位置から膜厚方向に対して全膜厚の10%の範囲内が、必ず領域a内に収まるように、領域a内における任意の位置を設定する必要がある。その後、撮影した画像を基に、中空糸膜の内表面の平均孔径の測定法と同様にして平均孔径を算出することで、領域aにおける平均孔径を求めることができる。なお、領域b、領域cにおいても領域aと同様にして、平均孔径を求めることができる。

【0080】

(中空糸膜の阻止孔径)

中空糸膜2の阻止孔径は、以下のようにして測定する。一定径の粒子が分散した粒子分散液を中空糸膜中空部へ流入し濾過を行う。この時、粒子径を0.1 μm から0.1 μm 刻みで変えながら濾過液の濃度を測定し、濾過前の粒子分散液の濃度と比較することで粒子の濾過阻止率を求める。濾過阻止率が90%であるときの粒子径を阻止孔径とする。

【0081】

(樹脂含浸部を形成するために用いる樹脂及びポッティング材として用いる樹脂のガラス転移温度)

樹脂含浸部2aを形成するために用いる樹脂のガラス転移温度とポッティング材として用いる樹脂のガラス転移温度は、パーキンエルマー社製の示差走査熱量計(DSC)装置(型版:DSC8000)を用いて測定した。測定方法はJIS K7121のガラス転移温度の測定方法に準拠した。なお、基準物質としてはインジウムを使用した。

【0082】

具体的には、完成した中空糸膜モジュール1において、接着部20から約5mgの樹脂を採取し、樹脂含浸部2aから樹脂を適量採取した。樹脂含浸部2aを形成する樹脂中には中空糸膜2が含まれるため、事前に中空糸膜2のみを有機溶媒で溶解させる前処理を施した。具体的には、採取した樹脂含浸部2aを形成する樹脂中へ、中空糸膜素材であるポリスルホンやPVDFを溶解することができるジメチルホルムアミド溶液を約100mL加え、超音波洗浄を10分間実施した。ただし、中空糸膜2を溶解させる溶媒はこれに限定され

るものではなく、適宜選択すれば良い。一度目の洗浄が終了した後、ジメチルホルムアミド溶液を交換し、同様の操作をさらに2度実施した。その後、溶け残った樹脂をエタノールで洗浄し、40℃の乾燥機中で8時間乾燥させ、樹脂約5mgを採取した。

【0083】

次に、接着部20から採取した樹脂5mgと前処理後の樹脂含浸部2aを形成する樹脂5mgをそれぞれ専用のサンプル容器に封入し、サンプル容器を装置内に設置した後、装置内を20℃に温調し測定を開始した。20℃から160℃の範囲でサンプルを昇温した。昇温速度は10℃/minとした。得られた結果から中間点ガラス転移温度(Tg)を算出し、これをガラス転移温度とした。

【0084】

10

(中空糸膜の内径及び外径)

中空糸膜2の内径及び外径は、以下のようにして求める。中空糸膜2を膜長手方向に垂直な向きにカミソリなどで薄く切り、走査型電子顕微鏡を用いて断面の内径の長径と短径、外径の長径と短径を測定し、以下の式(1)、(2)により、それぞれ内径と外径を決定した。なお、本実施形態では任意に選んだ中空糸膜2、20本についてそれぞれ内径および外径を測定し、相加平均値を算出することで求めている。

【0085】

【数1】

$$\text{内径}[\text{mm}] = \frac{\text{内長径}[\text{mm}] + \text{内短径}[\text{mm}]}{2} \quad \dots(1)$$

20

$$\text{外形}[\text{mm}] = \frac{\text{外長径}[\text{mm}] + \text{外短径}[\text{mm}]}{2} \quad \dots(2)$$

【0086】

(中空糸膜の膜厚方向の厚さ)

中空糸膜2の膜厚方向の厚さは、以下のようにして測定する。上述したように中空糸膜2の内径(A)および外径(B)を測定し、以下の式(3)にて求めた。

30

中空糸膜2の膜厚 = (B - A) / 2・・・(3)

なお、本実施形態では任意に選んだ中空糸膜2、20本についてそれぞれ膜厚を測定し、相加平均値を算出することで求めている。

【0087】

(樹脂含浸部の中空糸膜の膜厚方向の厚さ)

樹脂含浸部2aの中空糸膜2の膜厚方向の厚さは、以下のようにして測定する。まず、中空糸膜2において樹脂含浸部2aが形成されている箇所を膜長手方向に垂直な向きにカミソリなどで薄く切り、走査型電子顕微鏡を用いてこの断面を撮影する。次に、撮影した断面画像を基に樹脂含浸部2aを特定する。断面画像において、樹脂含浸部2aは、中空糸膜2の細孔が接着予備工程において使用された樹脂により閉塞されているため細孔を確認できないが、樹脂含浸部が形成されていない箇所は、中空糸膜2の細孔を確認することができる。よって、断面画像において、細孔を確認することができるか否かにより、樹脂含浸部2aと樹脂含浸部2aが形成されていない箇所との境界を特定することができる。その後、中空糸膜2の膜厚方向の厚さの測定方法と同様に、樹脂含浸部2aの内径及び外径を求め、樹脂含浸部2aの厚さを算出する。なお、本実施形態では任意に選んだ中空糸膜2、20本についてそれぞれ樹脂含浸部2aの中空糸膜2の膜厚方向の厚さを測定し、相加平均値を算出することで求めている。

40

【実施例1】

【0088】

次に、本発明の中空糸膜モジュールおよびその製造方法の具体的な実施例を、下表1か

50

ら表3を参照しながら説明する。

【0089】

(実施例1)

実施例1では、平均空孔率70%、内表面平均孔径30 μ m、阻止孔径0.4 μ m、内径1.4mm、外径2.3mm、肉厚幅450 μ mのポリスルホン性多孔性中空糸膜を使用した。また、ポッティング材は、モメンティブ社のエポキシ樹脂（主剤：BisA系エポキシ樹脂（EPIKOTE828EL）、硬化剤：脂肪族アミン（EPIKURE9280））を主剤：硬化剤＝100：51で混合したものを使用した。混合直後の初期粘度は約800mPa・sであり、粘度はJIS K7215の規定に従って測定した。

【0090】

10

以下、実施例1の中空糸膜モジュールの製造工程を説明する。

【0091】

接着予備工程では、モメンティブ社のエポキシ樹脂（主剤：BisA系エポキシ樹脂（EPIKOTE828EL）、硬化剤：脂肪族アミン（EPIKURE9280））を主剤：硬化剤＝100：51で混合したものの50質量部にエタノールを50質量部加えて均一に混合することで粘度を20mPa・sに調整した樹脂溶液を使用し、予め端部を石膏で目止めした中空糸膜600本を束ねた中空糸膜束を、その末端が拘束されていない状態で1分間浸漬させた後、24時間風乾することでエタノールを除去した。

【0092】

接着予備工程を終えた中空糸膜の断面をSEM（走査電子顕微鏡）で観察したところ、樹脂含浸部が中空糸膜の外表面側に形成されていることを確認した。樹脂含浸部の肉厚方向の厚さは、中空糸膜の厚さに対して40%であり、また、中空糸膜の端面から樹脂含浸部の先端までの長さは11cmであった。

20

【0093】

接着工程では、接着予備工程を終えた中空糸膜600本を1セットとし、4セットをプラスチック製のケーシングに挿入した後、中空糸膜束両端部をポッティング材を用いて静置接着した。

【0094】

その後、接着予備工程及び接着工程で使用したエポキシ樹脂を完全硬化させるために90℃で16時間加熱した。最後に、接着部の端部を切断除去し、キャップを装着することで中空糸膜モジュールを製造した。端部切断後における各中空糸膜の開口端面から接着部（せり部）の先端までの長さを測定したところ、平均7.5cmであった。また同じく各中空糸膜の開口端面から樹脂含浸部の先端までの長さは平均8.5cmであった。すなわち、接着部の先端と樹脂含浸部の先端との間隔は平均1cmであった。

30

【0095】

なお、平均値は、任意で選んだ中空糸膜20本について端部切断後における各中空糸膜の開口端面から接着部（せり部）の先端までの長さ及び各中空糸膜の開口端面から樹脂含浸部の先端までの長さをそれぞれ測定し、その相加平均値を算出することで求めた。

【0096】

以下の実施例及び比較例においても同様に相加平均値を算出して求めている。

40

【0097】

中空糸膜束の切断端面を観察したところ、各中空糸膜の中空部は、全て開口した状態であった。また中空糸膜の樹脂含浸部の肉厚方向の厚さを切断端面において観察したところ、中空糸膜の厚さに対して40%であること確認した。

【0098】

また、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度と接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度とを計測したところ、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は82℃であり、接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は84℃であった。

【0099】

50

また、実施例1で製造した中空糸膜モジュールのリーク検査を以下のように実施した。

【0100】

まず、アルコールによる親水化処理を施した中空糸膜モジュールの両端部に装着したキャップを取り外した後、中空糸膜モジュールを水槽に浸漬させ、中空糸膜モジュール内部を純水で満たした。

【0101】

次いで、一方のノズルは栓を施して密閉状態とし、他方のノズルは空気を放出させる配管へ接続した。各中空糸膜の開口から空気を流入し、0.1MPaまで徐々に空気圧を印加し、中空糸膜の外表面から気泡が継続して出てこないかどうかを確認したが、気泡は観察されなかった。

10

【0102】

さらに、実施例1で製造した中空糸膜モジュールについて、再びアルコールによる親水化処理を施した後、ろ過・逆洗の繰り返し試験を以下のように実施した。中空糸膜モジュールへの被処理水の供給流量は、ろ過・逆洗流量が、 $7.5\text{ m}^3/\text{h}$ になるようにした。

(なお、ろ過は内圧ろ過とした。)ろ過と逆洗をそれぞれ60s、15s実施する過程を1サイクルとし、15000サイクル運転を実施した。その後、再びリーク検査を実施したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。

【0103】

その後、中空糸膜モジュールを解体して中空糸膜を取り出し、外表面をマイクロスコープで観察したところ、中空糸膜の破断及び擦過傷等の異常は観察されなかった。

20

【0104】

また、接着部近傍の中空糸膜の状態を観察したが、隣り合う中空糸膜同士が固着せず独立して存在していることが確認された。

【0105】

さらに、実施例1で製造した中空糸膜モジュールについて、熱サイクルに対する耐久性を確認した。水温を20℃から75℃に昇温する時の昇温速度を40℃/minとし、降温時の降温速度を20℃/minとした。75℃、20℃の保持時間をそれぞれ11minとした。以上を1サイクルとし、このサイクル運転を2500サイクル連続で実施した。運転後、再びリーク検査を実施したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。また、中空糸膜および接着部に亀裂が生じていないことも確認された。

30

【0106】

(実施例2)

実施例2では、中空糸膜および有機溶媒は、実施例1と同様のものを使用した。接着予備工程および接着工程で用いるエポキシ樹脂は、実施例1よりもガラス転移温度が高いものを使用した。それ以外は、実施例1と同じ工程で中空糸膜モジュールを製造した。

【0107】

接着予備工程を終えた中空糸膜の断面をSEMで観察したところ、樹脂含浸部が中空糸膜の外表面側に形成されていることを確認した。樹脂含浸部の肉厚方向の厚さは、中空糸膜の厚さに対して40%であり、また、中空糸膜の端面から樹脂含浸部の先端までの長さは11cmであった。

40

【0108】

端部切断後における各中空糸膜の開口端面から接着部(せり部)の先端までの長さを測定したところ、平均7.5cmであった。また同じく各中空糸膜の開口端面から樹脂含浸部の先端までの長さは平均8.5cmであった。すなわち、接着部の先端と樹脂含浸部の先端との間隔は平均1cmであった。

【0109】

中空糸膜束の切断端面を観察したところ、各中空糸膜の中空部は、全て開口した状態であった。また中空糸膜の樹脂含浸部の肉厚方向の厚さを切断断面において観察したところ、中空糸膜の厚さに対して40%であること確認した。

【0110】

50

また、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度と接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度とを計測したところ、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は117℃であり、接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は120℃であった。

【0111】

また、実施例2で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、リーク検査を実施した。中空糸膜の外表面からの気泡は観察されなかった。

【0112】

さらに、実施例2で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、ろ過・逆洗の繰り返し試験を実施した。実施例1と同様に、150000サイクル運転を実施した後、再びリーク検査を実施したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。

10

【0113】

その後、中空糸膜モジュールを解体して中空糸膜を取り出し、外表面をマイクロスコープで観察したところ、中空糸膜の破断及び擦過傷等の異常は観られなかった。

【0114】

また、接着部近傍の中空糸膜の状態を観察したが、隣り合う中空糸膜同士が固着せず独立して存在していることが確認された。

【0115】

さらに、実施例2で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、熱サイクルに対する耐久性を確認したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。また、中空糸膜および接着部に亀裂が生じていないことも確認された。

20

【0116】

(実施例3)

実施例3では、中空糸膜、ポッティング材および接着予備工程で用いる樹脂溶液は、実施例1と同様のものを使用したが、有機溶媒は、エタノールではなく1-ブタノールを用いた。それ以外は、実施例1と同じ工程で中空糸膜モジュールを製造した。

【0117】

接着予備工程を終えた中空糸膜の断面をSEMで観察したところ、樹脂含浸部が中空糸膜の外表面側に形成されていることを確認した。樹脂含浸部の肉厚方向の厚さは、中空糸膜の厚さに対して40%であり、また、中空糸膜の端面から樹脂含浸部の先端までの長さは11cmであった。

30

【0118】

端部切断後における各中空糸膜の開口端面から接着部（せり部）の先端までの長さを測定したところ、平均7.5cmであった。また同じく各中空糸膜の開口端面から樹脂含浸部の先端までの長さは平均8.5cmであった。すなわち、接着部の先端と樹脂含浸部の先端との間隔は平均1cmであった。

【0119】

中空糸膜束の切断端面を観察したところ、各中空糸膜の中空部は、全て開口した状態であった。また中空糸膜の樹脂含浸部の肉厚方向の厚さを切断断面において観察したところ、中空糸膜の厚さに対して40%であること確認した。

40

【0120】

また、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度と接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度とを計測したところ、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は82℃であり、接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は84℃であった。

【0121】

また、実施例3で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、リーク検査を実施した。中空糸膜の外表面からの気泡は観察されなかった。

【0122】

さらに、実施例3で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、ろ過・

50

逆洗の繰り返し試験を実施した。実施例 1 と同様に、150000 サイクル運転を実施した後、再びリーク検査を実施したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。

【0123】

その後、中空糸膜モジュールを解体して中空糸膜を取り出し、外表面をマイクロスコップで観察したところ、中空糸膜の破断及び擦過傷等の異常は観られなかった。

【0124】

また、接着部近傍の中空糸膜の状態を観察したが、隣り合う中空糸膜同士が固着せず独立して存在していることが確認された。

【0125】

さらに、実施例 3 で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例 1 と同様に、熱サイクルに対する耐久性を確認したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。また、中空糸膜および接着部に亀裂が生じていないことも確認された。

【0126】

(実施例 4)

実施例 4 では、中空糸膜および接着予備工程で用いる樹脂溶液は、実施例 1 と同様のものを使用したが、ポッティング材は、エポキシ樹脂ではなく、日本ポリウレタン社製のポリウレタン樹脂を使用した。それ以外は、実施例 1 と同じ工程で中空糸膜モジュールを製造した。

【0127】

接着予備工程を終えた中空糸膜の断面を SEM で観察したところ、樹脂含浸部が中空糸膜の外表面側に形成されていることを確認した。樹脂含浸部の肉厚方向の厚さは、中空糸膜の厚さに対して 40 % であり、また、中空糸膜の端面から樹脂含浸部の先端までの長さは 11 cm であった。

【0128】

端部切断後における各中空糸膜の開口端面から接着部（せり部）の先端までの長さを測定したところ、平均 7.5 cm であった。また同じく各中空糸膜の開口端面から樹脂含浸部の先端までの長さは平均 8.5 cm であった。すなわち、接着部の先端と樹脂含浸部の先端との間隔は平均 1 cm であった。

【0129】

中空糸膜束の切断端面を観察したところ、各中空糸膜の中空部は、全て開口した状態であった。また中空糸膜の樹脂含浸部の肉厚方向の厚さを観察したところ、中空糸膜の厚さに対して 40 % であること確認した。

【0130】

また、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度と接着部を形成するポリウレタン樹脂のガラス転移温度とを計測したところ、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は 82 °C であり、接着部を形成するポリウレタン樹脂のガラス転移温度は 75 °C であった。

【0131】

また、実施例 4 で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例 1 と同様に、リーク検査を実施した。中空糸膜の外表面からの気泡は観察されなかった。

【0132】

さらに、実施例 4 で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例 1 と同様に、ろ過・逆洗の繰り返し試験を実施した。実施例 1 と同様に、150000 サイクル運転を実施した後、再びリーク検査を実施したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。

【0133】

その後、中空糸膜モジュールを解体して中空糸膜を取り出し、外表面をマイクロスコップで観察したところ、中空糸膜の破断及び擦過傷等の異常は観られなかった。

【0134】

また、接着部近傍の中空糸膜の状態を観察したが、隣り合う中空糸膜同士が固着せず独立して存在していることが確認された。

10

20

30

40

50

【0135】

さらに、実施例4で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、熱サイクルに対する耐久性を確認したが、中空糸膜の外表面からの気泡は観察されなかった。また、中空糸膜および接着部に亀裂が生じていないことも確認された。

【0136】

(実施例5)

実施例5では、中空糸膜とポッティング材は、実施例1と同様のものを使用し、接着予備工程で使用する樹脂溶液の濃度を実施例1よりも低い濃度とし、中空糸膜の肉厚部の厚さに対する樹脂含浸部の厚さの比率を10%とした。それ以外は、実施例1と同じ工程で中空糸膜モジュールを製造した。

10

【0137】

接着予備工程を終えた中空糸膜の断面をSEMで観察したところ、樹脂含浸部が中空糸膜の外表面側に形成されていることを確認した。樹脂含浸部の肉厚方向の厚さは、中空糸膜の厚さに対して10%であり、また、中空糸膜の端面から樹脂含浸部の先端までの長さは11cmであった。

【0138】

端部切断後における各中空糸膜の開口端面から接着部（せり部）の先端までの長さを測定したところ、平均7.5cmであった。また同じく各中空糸膜の開口端面から樹脂含浸部の先端までの長さは平均8.5cmであった。すなわち、接着部の先端と樹脂含浸部の先端との間隔は平均1cmであった。

20

【0139】

中空糸膜束の切断端面を観察したところ、各中空糸膜の中空部は、全て開口した状態であった。また中空糸膜の樹脂含浸部の肉厚方向の厚さを切断端面において観察したところ、中空糸膜の厚さに対して10%であることが確認された。

【0140】

また、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度と接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度とを計測したところ、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は82℃であり、接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は84℃であった。

【0141】

30

また、実施例5で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、リーク検査を実施した。中空糸膜の外表面からの気泡は観察されなかった。

【0142】

さらに、実施例5で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、ろ過・逆洗の繰り返し試験を実施した。実施例5では、100000サイクル運転を実施し、再びリーク検査を実施したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。

【0143】

その後、中空糸膜モジュールを解体して中空糸膜を取り出し、外表面をマイクロスコープで観察したところ、中空糸膜の破断及び擦過傷等の異常は観られなかった。

【0144】

40

また、接着部近傍の中空糸膜の状態を観察したが、隣り合う中空糸膜同士が固着せず独立して存在していることが確認された。

【0145】

さらに、実施例5で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、熱サイクルに対する耐久性を確認したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。また、中空糸膜および接着部に亀裂が生じていないことも確認された。

【0146】

(実施例6)

実施例6では、中空糸膜とポッティング材は、実施例1と同様のものを使用し、接着予備工程において使用する樹脂溶液の濃度を実施例1よりも低い濃度とし、中空糸膜の肉厚

50

部の厚さに対する樹脂含浸部の厚さの比率を27%とした。それ以外は、実施例1と同じ工程で中空糸膜モジュールを製造した。

【0147】

接着予備工程を終えた中空糸膜の断面をSEMで観察したところ、樹脂含浸部が中空糸膜の外表面側に形成されていることを確認した。樹脂含浸部の肉厚方向の厚さは、中空糸膜の厚さに対して27%であり、また、中空糸膜の端面から樹脂含浸部の先端までの長さは11cmであった。

【0148】

端部切断後における各中空糸膜の開口端面から接着部（せり部）の先端までの長さを測定したところ、平均7.5cmであった。また同じく各中空糸膜の開口端面から樹脂含浸部の先端までの長さは平均8.5cmであった。すなわち、接着部の先端と樹脂含浸部の先端との間隔は平均1cmであった。

【0149】

中空糸膜束の切断端面を観察したところ、各中空糸膜の中空部は、全て開口した状態であった。また、中空糸膜の樹脂含浸部の肉厚方向の厚さを切断端面において観察したところ、中空糸膜の厚さに対して27%であること確認した。

【0150】

また、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度と接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度とを計測したところ、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は82℃であり、接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は84℃であった。

【0151】

また、実施例6で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、リーク検査を実施した。中空糸膜の外表面からの気泡は観察されなかった。

【0152】

さらに、実施例6で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、ろ過・逆洗の繰り返し試験を実施した。実施例6では、150000サイクル運転を実施し、再びリーク検査を実施したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。なお、実施例5において、150000サイクル運転を実施し、再びリーク検査を実施した場合、一部の中空糸膜の外表面から気泡が観察され、中空糸膜にリークが発生していることが分かった。以上の結果から、実施例5のように中空糸膜の肉厚部の厚さに対する樹脂含浸部の厚さの比率を10%とした場合よりも、実施例6のように27%とした方が、耐久性がより向上する。

【0153】

その後、中空糸膜モジュールを解体して中空糸膜を取り出し、外表面をマイクロスコップで観察したところ、中空糸膜の破断及び擦過傷等の異常は観られなかった。

【0154】

また、接着部近傍の中空糸膜の状態を観察したが、隣り合う中空糸膜同士が固着せず独立して存在していることが確認された。

【0155】

さらに、実施例6で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、熱サイクルに対する耐久性を確認したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。また、中空糸膜および接着部に亀裂が生じていないことも確認された。

【0156】

（実施例7）

実施例7では、中空糸膜とポッティング材は、実施例1と同様のものを使用し、接着予備工程において使用する樹脂溶液の濃度を実施例1よりも高い濃度とし、中空糸膜の肉厚部の厚さに対する樹脂含浸部の厚さの比率を56%とした。それ以外は、実施例1と同じ工程で中空糸膜モジュールを製造した。

【0157】

接着予備工程を終えた中空糸膜の断面をSEMで観察したところ、樹脂含浸部が中空糸膜の外表面側に形成されていることを確認した。樹脂含浸部の肉厚方向の厚さは、中空糸膜の厚さに対して56%であり、また、中空糸膜の端面から樹脂含浸部の先端までの長さは11cmであった。

【0158】

端部切断後における各中空糸膜の開口端面から接着部（せり部）の先端までの長さを測定したところ、平均7.5cmであった。また同じく各中空糸膜の開口端面から樹脂含浸部の先端までの長さは平均8.5cmであった。すなわち、接着部の先端と樹脂含浸部の先端との間隔は平均1cmであった。

【0159】

中空糸膜束の切断端面を観察したところ、各中空糸膜の中空部は、全て開口した状態であった。また中空糸膜の樹脂含浸部の肉厚方向の厚さを切断端面において観察したところ、中空糸膜の厚さに対して56%であること確認した。

【0160】

また、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度と接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度とを計測したところ、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は82℃であり、接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は84℃であった。

【0161】

また、実施例7で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、リーク検査を実施した。中空糸膜の外表面からの気泡の漏れは観察されなかった。

【0162】

さらに、実施例7で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、ろ過・逆洗の繰り返し試験を実施した。実施例1と同様に、150000サイクル運転を実施した後、再びリーク検査を実施したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。

【0163】

その後、中空糸膜モジュールを解体して中空糸膜を取り出し、外表面をマイクロスコープで観察したところ、中空糸膜の破断及び擦過傷等の異常は観られなかった。

【0164】

また、接着部近傍の中空糸膜の状態を観察したが、隣り合う中空糸膜同士が固着せず独立して存在していることが確認された。

【0165】

さらに、実施例7で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、熱サイクルに対する耐久性を確認したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。また、中空糸膜および接着部に亀裂が生じていないことも確認された。

【0166】

（実施例8）

実施例8では、中空糸膜とポッティング材は、実施例1と同様のものを使用し、接着予備工程において使用する樹脂溶液の濃度を実施例7よりもさらに高い濃度とし、中空糸膜の肉厚部の厚さに対する樹脂含浸部の厚さの比率を67%とした。それ以外は、実施例1と同じ工程で中空糸膜モジュールを製造した。

【0167】

接着予備工程を終えた中空糸膜の断面をSEMで観察したところ、樹脂含浸部が中空糸膜の外表面側に形成されていることを確認した。樹脂含浸部の肉厚方向の厚さは、中空糸膜の厚さに対して67%であり、また、中空糸膜の端面から樹脂含浸部の先端までの長さは11cmであった。

【0168】

端部切断後における各中空糸膜の開口端面から接着部（せり部）の先端までの長さを測定したところ、平均7.5cmであった。また同じく各中空糸膜の開口端面から樹脂含浸部の先端までの長さは平均8.5cmであった。すなわち、接着部の先端と樹脂含浸部の

10

20

30

40

50

先端との間隔は平均 1 c mであった。

【0169】

中空糸膜束の切断端面を観察したところ、各中空糸膜の中空部は、全て開口した状態であった。また中空糸膜の樹脂含浸部の肉厚方向の厚さを切断端面において観察したところ、中空糸膜の厚さに対して 67 %であること確認した。

【0170】

また、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度と接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度とを計測したところ、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は 82 °Cであり、接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は 84 °Cであった。

10

【0171】

また、実施例 8 で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例 1 と同様に、リーク検査を実施した。中空糸膜の外表面からの気泡は観察されなかった。

【0172】

さらに、実施例 8 で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例 1 と同様に、ろ過・逆洗の繰り返し試験を実施した。実施例 1 と同様に、15000 サイクル運転を実施した後、再びリーク検査を実施したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。

【0173】

その後、中空糸膜モジュールを解体して中空糸膜を取り出し、外表面をマイクロスコープで観察したところ、中空糸膜の破断及び擦過傷等の異常は観られなかった。

20

【0174】

また、接着部近傍の中空糸膜の状態を観察したが、隣り合う中空糸膜同士が固着せず独立して存在していることが確認された。

【0175】

さらに、実施例 8 で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例 1 と同様に、熱サイクルに対する耐久性を確認したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。また、中空糸膜および接着部に亀裂が生じていないことも確認された。

【0176】

(実施例 9)

実施例 9 では、中空糸膜、ポッティング材および接着予備工程で使用する樹脂溶液は、実施例 1 と同様のものを使用し、接着予備工程において、樹脂含浸部の中空糸膜の端面からの長さを実施例 1 よりも長くし、これにより中空糸膜の切断端面からの樹脂含浸部の先端と接着部の先端との間隔を実施例 1 よりも長くした。それ以外は、実施例 1 と同じ工程で中空糸膜モジュールを製造した。

30

【0177】

接着予備工程を終えた中空糸膜の断面を SEM で観察したところ、樹脂含浸部が中空糸膜の外表面側に形成されていることを確認した。樹脂含浸部の肉厚方向の厚さは、中空糸膜の厚さに対して 40 %であり、また、中空糸膜の端面から樹脂含浸部の先端までの長さは 12 c mであった。

【0178】

端部切断後における各中空糸膜の開口端面から接着部（せり部）の先端までの長さを測定したところ、平均 7.5 c mであった。また同じく各中空糸膜の開口端面から樹脂含浸部の先端までの長さは平均 9.5 c mであった。すなわち、接着部の先端と樹脂含浸部の先端との間隔は平均 2 c mであった。

40

【0179】

中空糸膜束の切断端面を観察したところ、各中空糸膜の中空部は、全て開口した状態であった。また中空糸膜の樹脂含浸部の肉厚方向の厚さを切断端面において観察したところ、中空糸膜の厚さに対して 40 %であること確認した。

【0180】

また、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度と接着部を形成するエポキ

50

シ樹脂のガラス転移温度とを計測したところ、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は82℃であり、接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は84℃であった。

【0181】

また、実施例9で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、リーク検査を実施した。中空糸膜の外表面からの気泡は観察されなかった。

【0182】

さらに、実施例9で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、ろ過・逆洗の繰り返し試験を実施した。実施例1と同様に、150000サイクル運転を実施した後、再びリーク検査を実施したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。

10

【0183】

その後、中空糸膜モジュールを解体して中空糸膜を取り出し、外表面をマイクロスコープで観察したところ、中空糸膜の破断及び擦過傷等の異常は観られなかった。

【0184】

また、接着部近傍の中空糸膜の状態を観察したが、隣り合う中空糸膜同士が固着せず独立して存在していることが確認された。

【0185】

さらに、実施例9で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、熱サイクルに対する耐久性を確認したが、中空糸膜の外表面から気泡の漏れは観察されなかった。また、中空糸膜および接着部に亀裂が生じていないことも確認された。

20

【0186】

(実施例10)

実施例10では、中空糸膜、ポッティング材および接着予備工程で使用する樹脂溶液は、実施例1と同様のものを使用し、中空糸膜の切断端面からの樹脂含浸部の先端と接着部の先端との間隔を実施例9よりもさらに長くした。それ以外は、実施例1と同じ工程で中空糸膜モジュールを製造した。

【0187】

接着予備工程を終えた中空糸膜の断面をSEMで観察したところ、樹脂含浸部が中空糸膜の外表面側に形成されていることを確認した。樹脂含浸部の肉厚方向の厚さは、中空糸膜の厚さに対して40%であり、また、中空糸膜の端面から樹脂含浸部の先端までの長さは13cmであった。

30

【0188】

端部切断後における各中空糸膜の開口端面から接着部（せり部）の先端までの長さを測定したところ、平均7.5cmであった。また同じく各中空糸膜の開口端面から樹脂含浸部の先端までの長さは平均10.5cmであった。すなわち、接着部の先端と樹脂含浸部の先端との間隔は平均3cmであった。

【0189】

中空糸膜束の切断端面を観察したところ、各中空糸膜の中空部は、全て開口した状態であった。また中空糸膜の樹脂含浸部の肉厚方向の厚さを切断端面において観察したところ、中空糸膜の厚さに対して40%であること確認した。

40

【0190】

また、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度と接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度とを計測したところ、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は82℃であり、接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は84℃であった。

【0191】

また、実施例10で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、リーク検査を実施した。中空糸膜の外表面からの気泡は観察されなかった。

【0192】

さらに、実施例10で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、ろ過

50

・逆洗の繰り返し試験を実施した。実施例 1 と同様に、15000 サイクル運転を実施した後、再びリーク検査を実施したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。

【0193】

その後、中空糸膜モジュールを解体して中空糸膜を取り出し、外表面をマイクロスコップで観察したところ、中空糸膜の破断及び擦過傷等の異常は観られなかった。

【0194】

また、接着部近傍の中空糸膜の状態を観察したが、隣り合う中空糸膜同士が固着せず独立して存在していることが確認された。

【0195】

さらに、実施例 10 で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例 1 と同様に、熱サイクルに対する耐久性を確認したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。また、中空糸膜および接着部に亀裂が生じていないことも確認された。

【0196】

(実施例 11)

実施例 11 は、実施例 1 ～実施例 10 で使用した中空糸膜とは異なる材料からなる中空糸膜を使用した。具体的には、平均空孔率 60%、内表面平均孔径 0.2 μm 、阻止孔径 0.2 μm 、内径 1.4 mm、外径 2.0 mm、肉厚幅 300 μm のポリビニリデンジフロライド (PVDF) 性多孔性中空糸膜を使用した。また、ポッティング材および接着予備工程で用いる樹脂溶液は、実施例 1 と同じものを使用した。その他、接着予備工程および接着工程における中空糸膜束 1 セットの本数を 600 本ではなく 1000 本としたこと以外は、実施例 1 と同じ工程で中空糸膜モジュールを製造した。

【0197】

接着予備工程を終えた中空糸膜の断面を SEM で観察したところ、樹脂含浸部が中空糸膜の外表面側に形成されていることを確認した。樹脂含浸部の肉厚方向の厚さは、中空糸膜の厚さに対して 30% であり、また、中空糸膜の端面から樹脂含浸部の先端までの長さは 11.5 cm であった。

【0198】

端部切断後における各中空糸膜の開口端面から接着部（せり部）の先端までの長さを測定したところ、平均 7.5 cm であった。また同じく各中空糸膜の開口端面から樹脂含浸部の先端までの長さは平均 9 cm であった。すなわち、接着部の先端と樹脂含浸部の先端との間隔は平均 1.5 cm であった。

【0199】

中空糸膜束の切断端面を観察したところ、各中空糸膜の中空部は、全て開口した状態であった。また中空糸膜の樹脂含浸部の肉厚方向の厚さを切断端面において観察したところ、中空糸膜の厚さに対して 30% であること確認した。

【0200】

また、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度と接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度とを計測したところ、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は 82 $^{\circ}\text{C}$ であり、接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は 84 $^{\circ}\text{C}$ であった。

【0201】

また、実施例 11 で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例 1 と同様に、リーク検査を実施した。中空糸膜の外表面からの気泡の漏れは観察されなかった。

【0202】

さらに、実施例 11 で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例 1 と同様に、ろ過・逆洗の繰り返し試験を実施した。実施例 11 では、30000 サイクル運転を実施し、その後、再びリーク検査を実施したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。

【0203】

その後、中空糸膜モジュールを解体して中空糸膜を取り出し、外表面をマイクロスコップで観察したところ、中空糸膜の破断及び擦過傷等の異常は観られなかった。

【0204】

また、接着部近傍の中空糸膜の状態を観察したが、隣り合う中空糸膜同士が固着せず独立して存在していることが確認された。

【0205】

さらに、実施例11で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、熱サイクルに対する耐久性を確認したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。また、中空糸膜および接着部に亀裂が生じていないことも確認された。

【0206】

(実施例12)

実施例12では、実施例11と同様のポリビニリデンジフロライド(PVDF)性多孔性中空糸膜を使用し、ポッティング材は、実施例1と同様のエポキシ樹脂を使用した。有機溶媒は、エタノールを用いずに1-ブタノールを用いた。その他、接着予備工程および接着工程における中空糸膜束1セットの本数を600本ではなく1000本としたこと以外は、実施例1と同じ工程で中空糸膜モジュールを製造した。

【0207】

接着予備工程を終えた中空糸膜の断面をSEMで観察したところ、樹脂含浸部が中空糸膜の外表面側に形成されていることを確認した。樹脂含浸部の肉厚方向の厚さは、中空糸膜の厚さに対して30%であり、また、中空糸膜の端面から樹脂含浸部の先端までの長さは11.5cmであった。

【0208】

端部切断後における各中空糸膜の開口端面から接着部(せり部)の先端までの長さを測定したところ、平均7.5cmであった。また同じく各中空糸膜の開口端面から樹脂含浸部の先端までの長さは平均9cmであった。すなわち、接着部の先端と樹脂含浸部の先端との間隔は平均1.5cmであった。

【0209】

中空糸膜束の切断端面を観察したところ、各中空糸膜の中空部は、全て開口した状態であった。また中空糸膜の樹脂含浸部の肉厚方向の厚さを切断断面において観察したところ、各中空糸膜の厚さに対して30%であることが確認された。

【0210】

また、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度と接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度とを計測したところ、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は82℃であり、接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は84℃であった。

【0211】

また、実施例12で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、リーク検査を実施した。中空糸膜の外表面からの気泡は観察されなかった。

【0212】

さらに、実施例12で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、ろ過・逆洗の繰り返し試験を実施した。実施例12では、300000サイクル運転を実施し、その後、再びリーク検査を実施したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。

【0213】

その後、中空糸膜モジュールを解体して中空糸膜を取り出し、外表面をマイクロスコープで観察したところ、中空糸膜の破断及び擦過傷等の異常は観られなかった。

【0214】

また、接着部近傍の中空糸膜の状態を観察したが、隣り合う中空糸膜同士が固着せず独立して存在していることが確認された。

【0215】

さらに、実施例12で製造した中空糸膜モジュールについて、熱サイクルに対する耐久性を確認したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。また、中空糸膜および

10

20

30

40

50

接着部に亀裂が生じていないことも確認された。

【0216】

(実施例13)

実施例13では、中空糸膜とポッティング材は、実施例11と同様のものを使用し、接着予備工程において使用する樹脂溶液の濃度を実施例11よりも低い濃度とし、中空糸膜の肉厚部の厚さに対する樹脂含浸部の厚さの比率を10%とした。その他、接着予備工程および接着工程における中空糸膜束1セットの本数を600本ではなく1000本としたこと以外は、実施例1と同じ工程で中空糸膜モジュールを製造した。

【0217】

接着予備工程を終えた中空糸膜の断面をSEMで観察したところ、樹脂含浸部が中空糸膜の外表面側に形成されていることを確認した。樹脂含浸部の肉厚方向の厚さは、中空糸膜の厚さに対して10%であり、また、中空糸膜の端面から樹脂含浸部の先端までの長さは11.5cmであった。

【0218】

端部切断後における各中空糸膜の開口端面から接着部（せり部）の先端までの長さを測定したところ、平均7.5cmであった。また同じく各中空糸膜の開口端面から樹脂含浸部の先端までの長さは平均9cmであった。すなわち、接着部の先端と樹脂含浸部の先端との間隔は平均1.5cmであった。

【0219】

中空糸膜の切断端面を観察したところ、各中空糸膜の中空部は、全て開口した状態であった。また中空糸膜の樹脂含浸部の肉厚方向の厚さを切断端面において観察したところ、中空糸膜の厚さに対して10%であることが確認された。

【0220】

また、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度と接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度とを計測したところ、樹脂含浸部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は82℃であり、接着部を形成するエポキシ樹脂のガラス転移温度は84℃であった。

【0221】

また、実施例13で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、リーク検査を実施した。中空糸膜の外表面からの気泡は観察されなかった。

【0222】

さらに、実施例13で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、ろ過・逆洗の繰り返し試験を実施した。実施例13では、150000サイクル運転を実施し、その後、再びリーク検査を実施したが、中空糸膜の外表面から気泡の漏れは観察されなかった。

【0223】

その後、中空糸膜モジュールを解体して中空糸膜を取り出し、外表面をマイクロスコープで観察したところ、中空糸膜の破断及び擦過傷等の異常は観察されなかった。

【0224】

また、接着部近傍の中空糸膜の状態を観察したが、隣り合う中空糸膜同士が固着せず独立して存在していることが確認された。

【0225】

さらに、実施例13で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、熱サイクルに対する耐久性を確認したが、中空糸膜の外表面から気泡は観察されなかった。また、中空糸膜および接着部に亀裂が生じていないことも確認された。

【0226】

(比較例1)

比較例1では、実施例1で使用したポリスルホン性多孔性中空糸膜、ポッティング材を用いて、接着予備工程を実施せずに中空糸膜束をケーシングへ挿入し、接着固定した。接着工程での条件は実施例1と同様である。

10

20

30

40

50

【0227】

中空糸膜束の切断端面を観察したところ、各中空糸膜の中空部は、ほぼ100%ポッティング材として使用したエポキシ樹脂によって閉塞していた。また、エポキシ樹脂が中空糸膜内部まで染み込んだため、エポキシ樹脂の硬化発熱時の熱が実施例1と比べ、中空糸膜モジュール端部の中心に蓄積され、硬化時の発熱温度が高くなった。それに伴いエポキシ樹脂は焼けた色となり、硬化に伴う接着部の残留応力が大きくなってしまい外周部の一部に樹脂亀裂が発生した。

【0228】

(比較例2)

比較例2では、中空糸膜とポッティング材は、実施例1と同様のものを使用し、接着予備工程において使用する樹脂溶液の濃度を実施例1よりも低い濃度とし、中空糸膜の肉厚部の厚さに対する樹脂含浸部の厚さの比率を4%とした。

10

【0229】

中空糸膜の切断端面を観察したところ、各中空糸膜の中空部は、200カ所ほど閉塞している箇所が見られた。閉塞が確認された各中空糸膜の切断端面をSEMで観察したところ、中空糸膜の外表面側において樹脂含浸部が形成されている箇所と形成されていない箇所とが混在した状態であることを確認した。つまり、樹脂含浸部が形成されていない箇所からポッティング材が中空糸膜中空部へ侵入し、中空部が閉塞したと考えられる。

【0230】

また、閉塞が確認されなかった各中空糸膜の断面をSEMで観察したところ、樹脂含浸部が中空糸膜の外表面側に形成されていることを確認した。樹脂含浸部の肉厚方向の厚さは、中空糸膜の厚さに対して4%であり、また、中空糸膜の端面から樹脂含浸部の先端までの長さは11cmであった。

20

【0231】

端部切断後における各中空糸膜の開口端面から接着部（せり部）の先端までの長さを測定したところ、平均7.5cmであった。また同じく各中空糸膜の開口端面から樹脂含浸部の先端までの長さは平均8.5cmであった。すなわち、接着部の先端と樹脂含浸部の先端との間隔は平均1cmであった。

【0232】

また、比較例2で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、リーク検査を実施した。この時点では、中空糸膜の外表面からの気泡は観察されなかった。

30

【0233】

さらに、比較例2で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、ろ過・逆洗の繰り返し試験を実施した。比較例2では、10000サイクル運転を実施し、その後、再びリーク検査を実施したところ、中空糸膜の外表面から気泡が発生し、中空糸膜が破損していることが確認された。

【0234】

その後、中空糸膜モジュールを解体して中空糸膜を取り出し、外表面をマイクロスコープで観察したところ、中空糸膜の破断及び擦過傷が観察された。

40

【0235】

さらに、比較例2で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、熱サイクルに対する耐久性を確認した。比較例2では、800サイクル連続で実施した後、再びリーク検査を実施したところ、中空糸膜の外表面から気泡が発生し、中空糸膜が破損していることが確認された。解体してリーク箇所を特定したところ、接着部近傍の中空糸膜が破断していることが確認された。

【0236】

(比較例3)

比較例3では、中空糸膜とポッティング材は、実施例1と同様のものを使用し、接着予備工程において使用する樹脂溶液の濃度を実施例1よりも高い濃度とし、中空糸膜の肉厚部の厚さに対する樹脂含浸部の厚さの比率を80%とした。

50

【0237】

接着予備工程を終えた中空糸膜の断面をSEMで観察したところ、樹脂含浸部が中空糸膜の外表面側に形成されていることを確認した。樹脂含浸部の肉厚方向の厚さは、中空糸膜の厚さに対して80%であり、また、中空糸膜の端面から樹脂含浸部の先端までの長さは11cmであった。

【0238】

接着工程では、接着予備工程を終えた中空糸膜600本を1セットとし、4セットを一つの中空糸膜束に整えようと試みたが、隣り合う中空糸膜同士が中空糸膜の外表面のエポキシ樹脂により固着してしまい、ケーシングに挿入できるような円柱状の形状に整えることができず、接着工程を実施することができなかった。また固着した中空糸膜同士を外そうとしたところ中空糸膜に亀裂が入ってしまい不良が発生した。

10

【0239】

(比較例4)

比較例4では、中空糸膜、ポッティング材および接着予備工程において使用する樹脂溶液は、実施例1と同様のものを使用した。また、それ以外は、実施例1と同じ工程で中空糸膜モジュールを製造した。

【0240】

接着予備工程を終えた中空糸膜の断面をSEMで観察したところ、樹脂含浸部が中空糸膜の外表面側に形成されていることを確認した。樹脂含浸部の肉厚方向の厚さは、中空糸膜の厚さに対して40%であり、また、中空糸膜の端面から樹脂含浸部の先端までの長さは11cmであった。

20

【0241】

端部切断後における各中空糸膜の開口端面から接着部（せり部）の先端までの長さを測定したところ、平均7cmであった。また同じく各中空糸膜の開口端面から樹脂含浸部の先端までの長さも平均7cmであった。すなわち、接着部の先端と樹脂含浸部の先端との間隔はゼロであった。

【0242】

中空糸膜束の切断端面を観察したところ、中空糸膜の中空部は、全て開口した状態であった。また中空糸膜の樹脂含浸部の肉厚方向の厚さを切断端面において観察したところ、中空糸膜の厚さに対して71%となり、接着予備工程時に観察した樹脂含浸部の厚さよりも高い割合となった。これは、接着工程において、ポッティング材の液面が樹脂含浸部の先端位置と同じになるようにポッティング材を投入したことで、ポッティング材が中空糸膜の外表面に沿って這い上がることによってポッティング材の一部の樹脂が、接着予備工程で形成された樹脂含浸部の高さを上回り、これにより中空糸膜の肉厚部に染み込んだ結果と考えられる。また、このようにして接着工程を行うことで、中空糸膜の切断端面から樹脂含浸部の先端までの長さと同じになると考えられる。

30

【0243】

また、比較例4で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、リーク検査を実施した。この時点では、中空糸膜の外表面からの気泡は観察されなかった。

【0244】

40

さらに、比較例4で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、ろ過・逆洗の繰り返し試験を実施した。比較例4では、10000サイクル運転を実施し、その後、再びリーク検査を実施したが、中空糸膜の外表面から20か所の気泡の漏れを観察した。

【0245】

その後、中空糸膜モジュールを解体して中空糸膜を取り出し、外表面をマイクロスコープで観察したところ、接着部のせり部で中空糸膜に亀裂が生じていることを確認した。

【0246】

さらに、比較例4で製造した中空糸膜モジュールについて、実施例1と同様に、熱サイクルに対する耐久性を確認した。比較例4では、1000サイクル連続で実施した後、再

50

びリーク検査を実施したが、13か所の中空糸膜の外表面から気泡を観察した。解体して、リークした中空糸膜を詳しく観察したところ、接着部のせり部で亀裂が生じていることが確認された。

【0247】

(比較例5)

比較例5では、実施例11で使用したPVDF性多孔性中空糸膜、ポッティング材を用いて、接着予備工程を実施せずに中空糸膜束をケーシングへ挿入し、接着固定した。接着工程での条件は実施例11と同様である。

【0248】

中空糸膜束の切断端面を観察したところ、各中空糸膜の中空部は、ほぼ100%ポッティング材として使用したエポキシ樹脂によって閉塞していた。また、比較例1と同様に、硬化時の発熱温度が高くなり、それに伴いエポキシ樹脂は焼けた色となり、硬化に伴う接着部の残留応力が大きくなってしまい外周部の一部に樹脂亀裂が発生した。

【0249】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
		ポリスルホン	ポリスルホン	ポリスルホン	ポリスルホン	ポリスルホン	ポリスルホン	ポリスルホン
中空糸膜性状	膜材質							
	内表面孔径(μm)	30	30	30	30	30	30	30
	阻止孔径(μm)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	内径(mm)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	外径(mm)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
接着予備工程の樹脂溶液	肉厚幅(μm)	450	450	450	450	450	450	450
	エポキシ樹脂	BisA系樹脂	BisA系樹脂(高T _g)	BisA系樹脂	BisA系樹脂	BisA系樹脂	BisA系樹脂	BisA系樹脂
	硬化剤	脂肪族アミン	脂肪族アミン	脂肪族アミン	脂肪族アミン	脂肪族アミン	脂肪族アミン	脂肪族アミン
	有機溶媒	エタノール	エタノール	1-ブタノール	エタノール	エタノール	エタノール	エタノール
		有	有	有	有	有	有	有
接着予備工程の実施有無	エポキシ樹脂(質量部)	50	50	50	50	10	30	60
	希釈溶媒(質量部)	50	50	50	50	90	70	40
	端面からの							
	樹脂含浸部の長さ(cm)	11	11	11	11	11	11	11
	樹脂含浸部の厚さ(μm)	180	180	180	180	45	120	250
ポッティング材	樹脂含浸部/肉厚幅の割合(%)	40	40	40	40	10	27	56
切断工程後の形状	中空部閉塞の有無	無	無	無	無	無	無	無
	端面切断後における開口端面から接着部の先端までの平均長さ(cm)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	端面切断後における開口端面から樹脂含浸部の先端までの平均長さ(cm)	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	樹脂含浸部の平均厚さ(μm)	180	180	180	180	45	120	250
	樹脂含浸部/肉厚幅の割合(%)	40	40	40	40	10	27	56
	サイクル数	150000	150000	150000	150000	100000	150000	150000
	リーク中空糸膜有無	無	無	無	無	無	無	無
	サイクル数	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500
	リーク中空糸膜有無	無	無	無	無	無	無	無
	接着部	84	120	84	75	84	84	84
	樹脂含浸部	82	117	82	82	82	82	82

【0250】

10

20

30

40

【表 2】

	実施例8		実施例9		実施例10		実施例11		実施例12		実施例13	
	ポリスルホン	ポリスルホン	ポリスルホン	ポリスルホン	ポリスルホン	ポリスルホン	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF
中空系膜性状	膜材質											
	内表面孔径(μm)	30	30	30	30	30	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	阻止孔径(μm)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	内径(mm)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	外径(mm)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2	2	2	2	2	2
接着予備工程の樹脂溶液液	肉厚(μm)	450	450	450	450	450	300	300	300	300	300	300
	エポキシ樹脂	BisA系樹脂	BisA系樹脂	BisA系樹脂	BisA系樹脂	BisA系樹脂	BisA系樹脂	BisA系樹脂	BisA系樹脂	BisA系樹脂	BisA系樹脂	BisA系樹脂
	硬化剤	脂肪族アミン	脂肪族アミン	脂肪族アミン	脂肪族アミン	脂肪族アミン	脂肪族アミン	脂肪族アミン	脂肪族アミン	脂肪族アミン	脂肪族アミン	脂肪族アミン
接着予備工程の実施有無	有機溶媒	エタノール	エタノール	エタノール	エタノール	エタノール	有	有	有	有	有	有
	エポキシ樹脂(質量部)	70	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	希釈溶媒(質量部)	30	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	端面からの樹脂含浸部の長さ(cm)	11	12	12	13	13	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5
	樹脂含浸部の厚さ(μm)	300	180	180	180	180	90	90	90	90	90	90
切断工程後の形状	樹脂含浸部/肉厚幅の割合(%)	67	40	40	40	40	30	30	30	30	30	30
	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂
	中空部閉塞の有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	端面切断後における開口端面から接着部の先端までの平均長さ(cm)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	端面切断後における開口端面から樹脂含浸部の先端までの平均長さ(cm)	8.5	9.5	9.5	10.5	10.5	9	9	9	9	9	9
ろ過/逆洗試験	樹脂含浸部の平均厚さ(μm)	300	180	180	180	180	90	90	90	90	90	90
	樹脂含浸部/肉厚幅の割合(%)	67	40	40	40	40	30	30	30	30	30	30
	サイクル数	150000	150000	150000	150000	150000	300000	300000	300000	300000	300000	300000
	リーク中空系膜有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	サイクル数	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500
冷熱サイクル試験	リーク中空系膜有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	接着部	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84
	樹脂含浸部	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82

【0251】

10

20

30

40

【表 3】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
	ポリスルホン	ポリスルホン	ポリスルホン	ポリスルホン	PVDF
中空系膜性状	膜材質				
	内表面孔径(μm)	30	30	30	0.2
	阻止孔径(μm)	0.4	0.4	0.4	0.2
	内径(mm)	1.4	1.4	1.4	1.4
	外径(mm)	2.3	2.3	2.3	2
接着予備工程の樹脂溶液	肉厚幅(μm)	450	450	450	300
	エポキシ樹脂	BisA系樹脂	BisA系樹脂	BisA系樹脂	BisA系樹脂
	硬化剤	脂肪族アミン	脂肪族アミン	脂肪族アミン	脂肪族アミン
	有機溶媒	エタノール	エタノール	エタノール	エタノール
	有	有	有	有	無
接着予備工程の実施有無	エポキシ樹脂(質量部)				
	希釈溶媒(質量部)				
	希釈溶媒の混合比	5	90	50	-
	希釈溶媒の混合比	95	10	50	-
	希釈溶媒の混合比				
接着予備工程後の樹脂含浸部の構造	端面からの樹脂含浸部の長さ(cm)	11	11	11	-
	樹脂含浸部の長さ(μm)				
	樹脂含浸部の長さ(μm)	20	360	180	-
	樹脂含浸部の長さ(μm)	4	80	40	-
	樹脂含浸部の長さ(μm)				
ポッティング材	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂
	有	有	※ケースへの挿入不可	無	有
切断工程後の形状	中空部閉塞の有無	5	7.5	7	5.5
	端面切断後における開口端面から接着部の先端までの平均長さ(cm)				
	端面切断後における開口端面から樹脂含浸部の先端までの平均長さ(cm)				
	樹脂含浸部の平均長さ(μm)				
	樹脂含浸部の平均長さ(μm)				
ろ過／逆流試験	樹脂含浸部の平均長さ(μm)		20	320	-
	樹脂含浸部の平均長さ(μm)		4	71	-
	樹脂含浸部の平均長さ(μm)		10000	10000	-
	樹脂含浸部の平均長さ(μm)		有	有	-
	樹脂含浸部の平均長さ(μm)		800	1000	-
冷熱サイクル試験	樹脂含浸部の平均長さ(μm)		有	有	-
	樹脂含浸部の平均長さ(μm)				
	樹脂含浸部の平均長さ(μm)				
	樹脂含浸部の平均長さ(μm)				
	樹脂含浸部の平均長さ(μm)				

次に、本実施形態に係る中空系膜モジュール1をろ過装置100に設置した態様の一例について図11を参照して説明し、さらに、本実施形態に係る中空系膜モジュール1を用いたろ過方法について説明する。なお、このろ過装置100において、内圧ろ過でのクロスフローろ過方式を想定している。

【0252】

ろ過装置１００は、中空糸膜モジュール１のキャップ１１の管路１１ａに接続されて被処理水を供給する供給配管１０１と、キャップ１０の管路１０ａに接続されて循環水を送り出す循環配管１０２とを備えている。さらに、供給配管１０１や循環配管１０２の途中には、圧力計Ｐ_i、Ｐ_oや弁１０１ａ、１０２ａなどが配設されている。また、ろ過装置１００は、ろ過水の流路となる上部ろ過水排出管１０３と下部ろ過水排出管１０４とを備えている。上部ろ過水排出管１０３や下部ろ過水排出管１０４はろ過水の合流管１０５に接続されており、合流管１０５は外部の配管（図示せず）に連絡している。なお、合流管１０５には、圧力計Ｐ_fや弁１０５ａなどが配設されている。

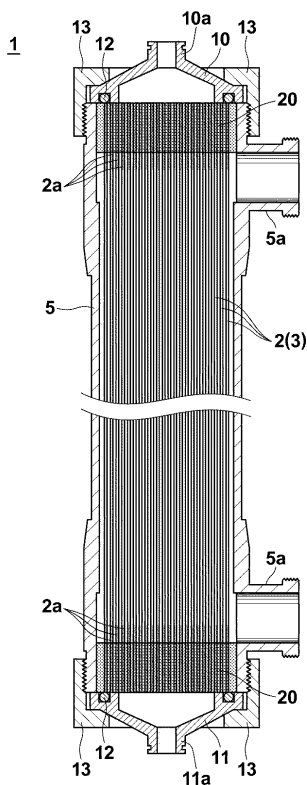
【 0 2 5 3 】

中空糸膜モジュール１は縦に配置され、上側のノズル５ aが上部ろ過水排出管１０３に接続され、下側のノズル５ aが下部ろ過水排出管１０４に接続される。

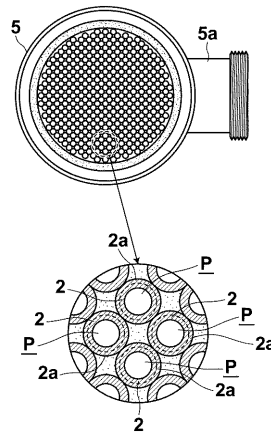
【 0 2 5 4 】

被処理水は、供給配管１０１から管路１１ａを通じて所定の圧力で中空糸膜モジュール１に導入される。被処理水は、各中空糸膜２の中空部に導入され、中空糸膜２でろ過され、そのろ過水は各中空糸膜２の外表面から滲み出す。ろ過水は、上部ろ過水排出管１０３または下部ろ過水排出管１０４を通して合流管１０５に排出され、外部配管を通じて採取される。一方で、中空糸膜２を透過した被処理水は、循環水としてキャップ１０の管路１０ａから排出され、循環配管１０２に送り出される。

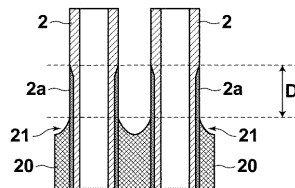
【図 1】



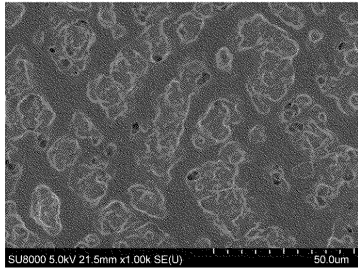
【図 2】



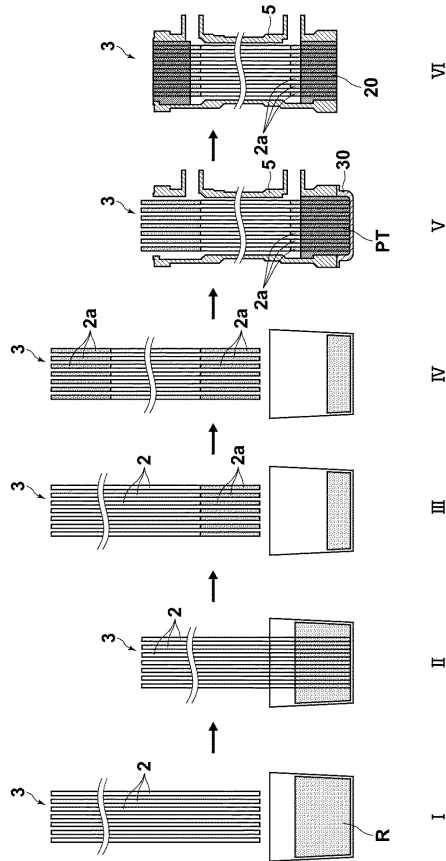
【図 3】



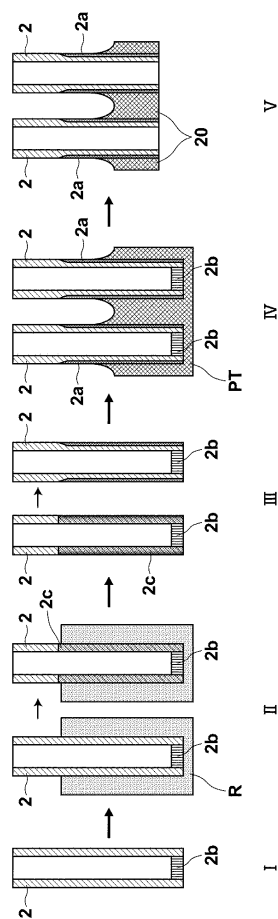
【図 4】



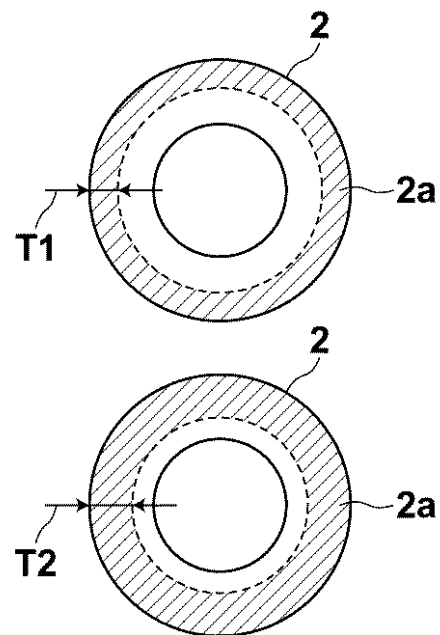
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

審査官 関根 崇

- (56)参考文献 実開平03-015631 (JP, U)
米国特許出願公開第2012/0074054 (US, A1)
特開昭59-022606 (JP, A)
特開2013-208544 (JP, A)
特開2009-165913 (JP, A)
国際公開第2013/031968 (WO, A1)
特開2008-289977 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01D 63/00-04
B01D 69/08