



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202323353 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 16 日

(21) 申請案號：111136577

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 27 日

(51) Int. Cl. :

*C08G59/20 (2006.01)**C08G59/50 (2006.01)**C08L63/00 (2006.01)**B01D63/00 (2006.01)**B01D63/02 (2006.01)**B01D67/00 (2006.01)**B01D71/56 (2006.01)*

(30) 優先權：2021/09/29

日本

2021-159224

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

日本

(72) 發明人：正木辰典 MASAKI, TATSUNORI (JP)；井上邦子 INOUE, KUNIKO (JP)；前田敬介 MAEDA, KEISUKE (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：12 項 圖式數：6 共 41 頁

(54) 名稱

分離膜模組用灌封劑及分離膜模組

(57) 摘要

本發明之主要課題在於提供一種灌封劑，其係用以製造對於溶解性大之有機溶劑之耐性優異的分離膜模組，以及，提供一種使用前述灌封劑而得之分離膜模組。本發明之分離膜模組用灌封劑包含環氧化合物及咪唑化合物。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

分離膜模組用灌封劑及分離膜模組

【中文】

本發明之主要課題在於提供一種灌封劑，其係用以製造對於溶解性大之有機溶劑之耐性優異的分離膜模組，以及，提供一種使用前述灌封劑而得之分離膜模組。本發明之分離膜模組用灌封劑包含環氧化合物及咪唑化合物。

【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】

分離膜模組用灌封劑及分離膜模組

【技術領域】

【0001】 本發明係關於分離膜模組用灌封劑及分離膜模組。

【先前技術】

【0002】 以往，分離膜在下述各式各樣的領域已被實用化：在淨水領域中去除細菌、病毒；在工業領域中分離或濃縮蛋白質、酵素等不耐熱的物質；醫療領域之人工透析；在製造醫藥品、醫療用水時去除病毒、蛋白質；製造超純水；回收電泳塗漆；紡絲・紙漿工場的污水處理；處理含油廢水；處理建築排水；果汁的澄清化；製造生酒；乾酪乳清的濃縮・脫鹽；製造濃縮乳；蛋白的濃縮；對生物反應器之應用；去除氣體中之微粒子；核能發電所的水處理等。特別是，近年非常重視對社會永續發展的應用，現正謀求製造步驟所排出廢液之有效利用及節能的分離製程，膜分離技術更加受到注目。此等之中，就水系統而言已有許多分離膜模組被產品化。然而，現狀上能用於有機溶劑廢液之分離膜模組仍為少數。各式各樣種類的有機溶劑在各式各樣的領域中被使用，其中亦有使用溶解性非常高的有機溶劑，從而現正強烈謀求在如此的領域中亦可使用的分離膜模組。

【0003】 作為中空纖維膜模組之製造方法，已知一下述中空纖維膜模組之製造方法：藉由環氧樹脂、及由陽離子聚合型硬化劑或陰離子聚合型硬化劑所構成之接著劑，將中空纖維膜集束體的端部密封固定，並以花費2小時以上令反應率到達40~75%之方式使環氧樹脂前硬化後，以相較該前硬化溫度更高的溫度使其後硬化(參照例如專利文獻1。)。根據該製造方法，藉由環氧樹脂、及由陽離子聚合型硬化劑或陰離子聚合型硬化劑所構成之接著劑來密封固定中空纖維膜集束體的端部時，可將接著劑硬化時的發熱溫度抑制得較低，並且使其成為耐溶劑

性、耐熱性、強度優異的硬化物，藉此，可穩固地將中空纖維束接著固定，獲得耐溶劑性優異且可長期安定地對被處理流體進行膜分離的中空纖維膜模組。

【0004】 [專利文獻1]日本特開平8-323157號公報

【發明內容】

【0005】 [發明概要]

[發明欲解決之課題]

然而，本案發明人等進行檢討時，發現專利文獻1揭示之中空纖維膜模組所使用的灌封劑，有對於N-甲基吡咯啉酮(以下有時簡稱為「NMP」。)等溶解性大之有機溶劑耐性稱不上充分的問題。

【0006】 於是，本發明之主要課題在於解決上述問題，提供一種灌封劑，其係用以製造對溶解性大之有機溶劑之耐性優異的分離膜模組，以及，提供一種使用前述灌封劑而得之分離膜模組。

【0007】 [用以解決課題之手段]

本案發明人等為了解決上述課題進行了精闢研討，發現藉由使用包含環氧化合物及咪唑化合物之灌封劑，可以獲得對溶解性大之有機溶劑之耐性優異的分離膜模組。本發明係基於該知識見解並藉由進一步的反覆檢討而完成者。

【0008】 亦即，本發明係提供下述所揭態樣之發明。

項1.一種分離膜模組用灌封劑，包含環氧化合物及咪唑化合物。

項2.如項1之分離膜模組用灌封劑，其中前述環氧化合物每100質量份，前述咪唑化合物之含量為0.2~12質量份。

項3.如項1或2之分離膜模組用灌封劑，其中前述環氧化合物包含：選自於由二環氧丙基醚型環氧樹脂及具有三吡啶骨架之環氧樹脂所構成群組中之1種以上。

項4.如項1至3中任一項之分離膜模組用灌封劑，其中前述咪唑化合物為2-乙基-4-甲基咪唑。

項5.一種分離膜模組，係藉由如項1至4中任一項之分離膜模組用灌封劑來進行灌封而成。

項6.如項5之分離膜模組，其中前述分離膜為包含聚醯胺之膜。

項7.如項5或6之分離膜模組，其中前述分離膜模組係用以使包含有機溶劑之被處理液體流穿而將前述被處理液體中之分離對象物質分離。

項8.如項7之分離膜模組，其中前述有機溶劑為非質子性極性溶劑。

項9.如項5至8中任一項之分離膜模組，其在使分離膜模組內充滿N-甲基吡咯啉酮並靜置672小時之處理後的透過量保持率及截留率保持率皆為80%以上。

項10.一種分離方法，係使包含有機溶劑之被處理液體流穿如項5至9中任一項之分離膜模組而將前述被處理液體中之分離對象物質分離。

項11.一種包含環氧化合物及咪唑化合物之組成物的用途，係將前述組成物用作製造分離膜模組的灌封劑。

項12.一種分離膜模組之製造方法，係製造具備容器與收容於前述容器內之分離膜的分離膜模組，該製造方法包含：

灌封步驟，係將前述分離膜收容於前述容器內，並以如項1至4中任一項之分離膜模組用灌封劑將所收容之前述分離膜固定於前述容器內。

【0009】 [發明效果]

若使用本發明之分離膜模組用灌封劑，因為其包含環氧化合物及咪唑化合物，可獲得對溶解性大之有機溶劑之耐性優異的分離膜模組。

【圖式簡單說明】

【0010】 圖1為一實施形態之分離膜模組的俯視圖。

圖2為一實施形態之分離膜模組之容器的局部剖面圖。

圖3為一實施形態之分離膜模組的端面圖。

圖4為一實施形態之分離膜模組的局部剖面圖。

圖5為分離處理用管線的示意圖。

圖6為一實施形態之灌封裝置的示意圖。

【實施方式】

【0011】 [用以實施發明之形態]

[分離膜模組用灌封劑]

本發明之分離膜模組用灌封劑包含環氧化合物及咪唑化合物。以下，詳述本發明之分離膜模組用灌封劑(以下，亦簡稱為「灌封劑」)。

【0012】 1.環氧化合物

本發明之灌封劑包含環氧化合物。

【0013】 本發明中之環氧化合物係指在分子內至少具有2個環氧基之化合物。作為環氧化合物，例如可舉出：二環氧丙基醚型環氧化合物、多官能環氧丙基酯型環氧化合物(具有3個以上之環氧丙基的環氧丙基酯型環氧化合物)、二環氧丙基酯型環氧化合物、多官能環氧丙基胺型環氧化合物(具有3個以上之環氧丙基的環氧丙基胺型環氧化合物)、脂環式環氧化合物、脂肪族鏈狀環氧化合物、具有三吡啶骨架之環氧樹脂、酚醛型環氧樹脂。

【0014】 作為二環氧丙基醚型環氧化合物，例如可舉出：雙酚A二環氧丙基醚、雙酚F二環氧丙基醚、雙酚S二環氧丙基醚、間苯二酚二環氧丙基醚等。作為多官能環氧丙基酯型環氧化合物，例如可舉出：三苯基甲烷三環氧丙基醚、四苯基甲烷四環氧丙基醚等。作為二環氧丙基酯型環氧化合物，例如可舉出：苯二甲酸二環氧丙基酯、二聚物酸二環氧丙基酯等。作為多官能環氧丙基胺型環氧化合物，例如可舉出：N,N,N,N-四環氧丙基二胺基二苯基甲烷、四環氧丙基間苯二甲胺等。作為脂環式環氧化合物，例如可舉出：3,4-環氧環己烷基甲基羧酸酯等。作為脂肪族鎖狀環氧化合物，例如可舉出：環氧化大豆油等。作為具有三吡啶骨架之環氧樹脂，例如可舉出：三聚氰酸三環氧丙基酯、三(4,5-環氧戊基)三聚異氰

酸酯等。作為酚醛型環氧樹脂，例如可舉出：苯酚酚醛型環氧樹脂、甲酚酚醛型環氧樹脂等。

【0015】環氧化合物可單獨使用1種，且亦可組合2種以上使用。上述之中，從對溶解性大之有機溶劑之耐性更加優異的觀點來看，宜為選自於由二環氧丙基醚型環氧樹脂及具有三吡啶骨架之環氧樹脂所構成群組中之1種以上，較佳為二環氧丙基醚型環氧樹脂或具有三吡啶骨架之環氧樹脂。

【0016】作為環氧化合物之環氧當量無特別限制，但例如可舉出100~300g/eq。分離膜為中空纖維膜的情況下，從更加抑制灌封劑導致中空纖維膜之中空部分(貫通孔)阻塞，同時使中空纖維膜束與模組容器的內周面之間更加均勻地密合的觀點來看，環氧化合物之環氧當量宜為150~300g/eq，較佳為180~250g/eq，更佳為230~270g/eq。此外，本發明中，環氧化合物之環氧當量係遵循JIS K 7236:2001(求得環氧樹脂之環氧當量的方法)所規定之電位差滴定法來測定。具體而言，係使精密秤量之樣品溶解於氯仿中，並添加乙酸與四乙基溴化銨之乙酸溶液後，藉由0.1mol/L過氯酸乙酸標準溶液來進行電位差滴定而測定。

【0017】作為本發明之灌封劑中之環氧化合物的含量，例如可舉出90~99.5質量%，從對溶解性大之有機溶劑之耐性更加優異的觀點來看，可舉出宜為92~99.5質量%，可舉出較佳為92~97質量%。

【0018】 2.咪唑化合物

本發明之灌封劑包含咪唑化合物。

【0019】本發明中之咪唑化合物係指於分子內具有咪唑骨架之化合物。作為咪唑化合物，例如可舉出：2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、及2-十七烷基咪唑等具有1個以上碳數1~20之烷基的咪唑；2-苯基咪唑等具有1個以上芳基的咪唑；1-苯甲基-2-甲基咪唑等具有1個以上碳數1~20之烷基與1個以上芳基的咪唑；1-氰基乙基-2-甲基咪唑、及1-氰基乙基-2-乙

基-4-甲基咪唑等具有1個以上碳數1~20之烷基與1個以上氰基的咪唑等。

【0020】咪唑化合物可單獨使用1種，且亦可組合2種以上使用。此等之中，從對溶解性大之有機溶劑之耐性更加優異的觀點來看，宜為選自於由具有1個以上碳數1~20之烷基的咪唑、具有1個以上芳基的咪唑、具有1個以上碳數1~20之烷基與1個以上芳基的咪唑、及具有1個以上碳數1~20之烷基與1個以上氰基的咪唑所構成群組中之至少1種，較佳為具有1個以上碳數1~20之烷基的咪唑，更佳為具有1個以上碳數1~12之烷基的咪唑，特佳為具有1個以上碳數1~6之烷基的咪唑，尤宜為具有1個以上碳數1~4之烷基的咪唑，又更宜為2-乙基-4-甲基咪唑。

【0021】作為本發明之灌封劑中之咪唑化合物的含量，例如可舉出0.5~10質量%，從對溶解性大之有機溶劑之耐性更加優異的觀點來看，可舉出宜為1.5~7質量%，可舉出較佳為2.5~5質量%，可舉出更佳為3~4質量%。

【0022】 3.環氧化合物與咪唑化合物之質量比

作為本發明之灌封劑中環氧化合物與咪唑化合物之質量比，例如為環氧化合物每100質量份，咪唑化合物之含量為0.2~12質量份。從對溶解性大之有機溶劑之耐性更加優異的觀點來看，環氧化合物每100質量份，咪唑化合物之含量宜為1~10質量份，較佳為1.5~10質量份，更佳為1.5~8質量份，特佳為1.5~5質量份，尤佳為1.5~4質量份，再尤佳為2.1~4質量份，更尤佳為3~4質量份。

【0023】 4.環氧化合物與咪唑化合物之合計含量

本發明之灌封劑中，作為環氧化合物與咪唑化合物之合計含量，例如可舉出25~100質量%。前述合計含量從對溶解性大之有機溶劑之耐性更加優異的觀點來看，宜為75~100質量%，較佳為90~100質量%，更佳為95~100質量%，特佳為100質量%。

【0024】 5.其他成分

本發明之灌封劑在發揮本發明效果之範圍內，可包含環氧化合物及咪唑化

合物以外之其他成分，但從對溶解性大之有機溶劑之耐性更加優異的觀點來看，宜不包含其他成分。作為該其他成分，可舉出：前述環氧化合物以外之硬化性樹脂、塑化劑、硬化劑、黏度調整劑、耐衝擊改良劑、充填材料、顏料、及消泡劑等。作為本發明之灌封劑中該其他成分的含量，例如可舉出0.1~75質量%，可舉出宜為0.1~25質量%，可舉出較佳為0.1~10質量%，可舉出更佳為0.1~5質量%。

【0025】 上述其他成分之中，作為硬化劑，例如可舉出：多胺化合物、酸酐等複加成型硬化劑。另一方面，從對溶解性大之有機溶劑之耐性更加優異的觀點來看，本發明之灌封劑宜盡量不含有複加成型硬化劑。在此情況下，複加成型硬化劑之含量係環氧化合物每100質量份，宜為10質量份以下，較佳為5質量份以下，更佳為1質量份以下，特佳為0.5質量份以下，尤佳為0質量份(即，不含有複加成型硬化劑)。

【0026】 6.灌封劑之硬化前黏度

本發明之灌封劑的黏度無特別限制，但例如可舉出在40°C之條件下用B型黏度計所測定之硬化前黏度為5~1000P(poise)。在分離膜為中空纖維膜的情況下，從更加抑制灌封劑導致中空纖維膜之中空部分(貫通孔)阻塞，同時使中空纖維膜束與模組容器的內周面之間更加均勻地密合的觀點來看，宜為10~800P，較佳為300~800P，更佳為400~700P。此外，本發明中，灌封劑之硬化前黏度係混合構成灌封劑之環氧化合物及咪唑化合物等原料，並用真空泵脫氣30秒後，遵循JIS Z 8803:2011之8所規定之使用共軸雙重圓筒形旋轉黏度計的黏度測定方法來測定。更具體而言，係使用B型黏度計(內筒定速式)，並使用內徑12mm及深度47mm之外筒、外徑7.6mm之轉子(高黏度型)，將硬化前之灌封劑2.5ml加入外筒並插入轉軸，以設定為40°C之水浴使溫度恆定，並適宜調整為可進行測定之旋轉數進行黏度測定。旋轉數例如在灌封劑之黏度為0~36P的情況下為30~60rpm，在360~1800P的情況下為0.6~1.5rpm。

【0027】 [分離膜模組]

本發明之分離膜模組係使用前述本發明之分離膜模組用灌封劑進行灌封而成者。本發明中「使用分離膜模組用灌封劑進行灌封而成」係指：分離膜藉由分離膜模組用灌封劑之硬化物，液密或氣密地固定於收容該分離膜之容器的內壁面之狀態。以下，針對本發明之分離膜模組的一實施形態進行說明。惟，本發明之分離膜模組並不限定於以下實施形態，除了包含本發明之灌封劑之硬化物以外，可採用公知的實施形態。

【0028】 圖1為本實施形態之分離膜模組1的俯視圖。分離膜模組1之整體具有略呈圓筒形之外觀形狀，同時相對於通過分離膜模組1之中心的面P1(參照圖1)呈面對稱構成。

【0029】 分離膜模組1具備套殼2、帽蓋3、分離膜4。套殼2、帽蓋3及分離膜4分別由對有機溶劑有耐性之材料所構成。套殼2及帽蓋3互相接著固定，構成用以將分離膜4收容於內部的容器(本說明書中，有時簡稱為容器)。本實施形態之分離膜4係多數的中空纖維膜成束而成之中空纖維膜束。以下，以與分離膜4同樣的符號表示中空纖維膜束。

【0030】 本實施形態之套殼2具有兩端開口之圓筒狀的外觀形狀，且具有中心軸A1。以下，將中心軸A1之延伸方向(圖1之左右方向)稱為軸方向。套殼2之軸方向長度、徑長、及厚度可因應收容於容器之分離膜4的種類及流體壓力等來適宜選擇。

【0031】 作為構成套殼2之材料，例如可舉出：聚醯胺、聚乙烯、聚丙烯、聚醚醚酮、聚苯基砜、聚苯硫醚、聚四氟乙烯、乙烯三氟氯乙烯等樹脂材料；及不鏽鋼、鋁等金屬等。此等材料可單獨使用，亦可組合2種以上使用。又，前述樹脂材料可為未交聯者，亦可為經交聯處理者，但由製造分離膜模組之成本的觀點來看，宜為未交聯者。進一步而言，上述樹脂材料中亦可添加填料、加工助劑

等添加劑。惟，由於擔心會溶出至流穿分離膜模組之有機溶劑中，因此宜極力避免使用有機系添加劑，前述樹脂材料較佳為不包含有機系添加劑。

【0032】帽蓋3係以可將分離膜模組1組合至溶液處理管線的形式，裝設於套殼2之兩端部的部位。本實施形態之分離膜模組1的2個帽蓋3分別具有相同構成，因此以下以1個帽蓋為例進行說明。本實施形態之帽蓋3具有略呈圓筒狀的外觀形狀，且係以其中心軸與套殼2之中心軸A1一致的方式固定於套殼2。帽蓋3具有第1端部30與第2端部31。第1端部30係固定於套殼2之端部的部位。第2端部31係夾持後述之通路S2且位於第1端部30之反對側的端部。本實施形態之第2端部31具有形成為凸緣狀的凸緣部310，其係作為套圈而構成可連接於分離處理用管線的管路。

【0033】圖2為容器端部附近的剖面圖。如圖2所示，帽蓋3具有內壁面33。內壁面33區劃成延著徑方向延伸之通路S1與延著軸方向延伸之通路S2。如圖1所示，在中空纖維膜束4收容於容器中之狀態下，可從通路S1直接視辨中空纖維膜束4。又，如圖2所示，通路S2之端部開口係由第2端部31之端面中的周緣部311來規定。

【0034】通路S1及S2皆為連通套殼2(或容器)之內部空間與外部空間的通路，並作為分離膜模組1之一次側埠及二次側埠發揮功能。於此，使分離前之流體流入者為一次側埠，使分離後之流體流出者為二次側埠。因應分離的態樣，分離膜模組1亦可具有1個或多個二次側埠，通路S1及S2中之任一者皆可作為一次側埠或二次側埠來利用。本實施形態中，係將一側之通路S2作為一次側埠來利用。亦即，本實施形態中，另一側之通路S2及2個通路S1係被作為二次側埠來利用。此外，2個通路S1中之一者，在平常使用分離膜模組1時，亦可不作為二次側埠來利用而使其阻塞。本實施形態中，從一次側埠之通路S2所流入之流體中，透過後述中空纖維膜束4之細孔者係從二次側埠之通路S1流出。其以外之殘留的流

體係通過中空纖維膜束4之中空部分(貫通孔)，並從二次側埠之其他通路S2流出。

【0035】 本實施形態之內壁面33具有內側周面33a與徑長較內側周面33a小的內側周面33b。內側周面33a為第1端部30之內側的周面。第1端部30中之帽蓋3的內徑係與套殼2之外徑相同，或是較套殼2之外徑稍微大一點。藉此，內側周面33a可收入套殼2之端部，並構成從徑方向之外側包覆套殼2之外側周面20。第1端部30以外之帽蓋3的內徑係大致與套殼2之內徑相同，帽蓋3若收入套殼2之端部，則會構成為套殼2之內壁面與內側周面33b呈大致齊平。連接內側周面33a與內側周面33b之面33c，係垂直於軸方向之面，其與被收入之套殼2的端面接觸。

【0036】 本實施形態之帽蓋3進一步具有形成於內側周面33b之3條溝部330。溝部330係形成於內側周面33b上之較第2端部31之端面更靠軸方向中央側，且較通路S1更靠軸方向端側。溝部330係使內側周面33b之表面實質上成為凹凸狀，藉此增加內側周面33b之表面積，其係形成來用以補強後述灌封劑之硬化物5與內側周面33b的接著性。如此的增加表面積之處理，並不限定於設置溝部330，亦可為內側周面33b之蝕刻處理、噴砂處理、切口處理等粗面化處理。

【0037】 作為構成帽蓋3之材料，例如可舉出：聚醯胺、聚乙烯、聚丙烯、聚醚醚酮、聚苯基砜、聚苯硫醚、聚四氟乙烯、乙烯三氟氯乙烯等樹脂材料；及不鏽鋼、鋁等金屬等。此等材料可單獨使用，亦可組合2種以上使用。又，前述樹脂材料可為未交聯者，亦可為經交聯處理者，但從製造分離膜模組之成本的觀點來看宜為未交聯者。進一步而言，上述樹脂材料中亦可添加填料、加工助劑等添加劑。惟，由於擔心會溶出至流穿分離膜模組之有機溶劑中，因此宜極力避免使用有機系添加劑，前述樹脂材料較佳為不含有機系添加劑。

【0038】 本實施形態之帽蓋3係由聚醯胺6製造，宜為由與套殼2相同之材料構成。但是，構成帽蓋3之材料只要對有機溶劑有耐性，亦可與構成套殼2之材料不同。又，帽蓋3之厚度可與套殼2之厚度不同，亦可相同。

【0039】此外，如前所述，本實施形態之分離膜模組1係套殼2及帽蓋3互相接著固定而構成用以將分離膜4收容於內部的容器。本發明之分離膜模組1中，使套殼2與帽蓋3一體化來構成容器即可，並不限定於接著固定。例如，亦可進行加工成形而預先使套殼2與帽蓋3成為一體而製得容器，作為一體化的手段，除了接著固定以外之其他手段，例如可為藉由螺絲嵌合所行之連接、藉由熔接所行之接合等。

【0040】本實施形態之容器中，套殼2之外側周面20與第1端部30之內側周面33a呈相對向。外側周面20與內側周面33a之間，配置有以接著劑形成之層L1。層L1係位於軸方向端側之層，本實施形態中，其係從套殼2之邊緣端部於軸方向具有預定寬度W1，並且形成環狀。惟，為了便於說明，圖中層L1之徑方向厚度係以較為誇張的方式來表示，並不一定是表示實際的比例尺。

【0041】接著劑係將套殼2與帽蓋3互相接著固定，同時亦密封套殼2與帽蓋3之間。接著劑宜對有機溶劑具有耐性，可作為對包含有機溶劑之流體的密封材料來適宜地利用。

【0042】作為構成接著劑之材料無特別限定，但例如可舉出：選自於由聚醯胺系接著劑、聚乙烯系接著劑、聚丙烯系接著劑、苯酚樹脂系接著劑、聚醯亞胺系接著劑、聚脲樹脂系接著劑、環氧樹脂系接著劑、聚矽氧樹脂系接著劑、改質聚矽氧系接著劑、丙烯酸·改質聚矽氧系接著劑、胺甲酸乙酯系接著劑、乙酸乙烯酯系接著劑、環氧·改質聚矽氧接著劑、及苯乙烯丁二烯橡膠系接著劑等所構成群組中之材料，宜為選自於由聚醯胺系接著劑、聚乙烯系接著劑、及環氧樹脂系接著劑所構成群組中之材料。此等材料可單獨使用亦可組合2種以上來使用。特別是，從對溶解性大之有機溶劑之耐性更加優異的觀點來看，宜為環氧樹脂系接著劑，較佳為將本發明之灌封劑作為該接著劑來使用。本實施形態中，係將本發明之灌封劑作為該接著劑來使用。

【0043】本實施形態之容器中收容有中空纖維膜束4，其係由多數中空纖維膜成束而構成。構成中空纖維膜束4的中空纖維膜具有貫穿長度方向的貫通孔，其在形成中空的同時，亦於內側具有無數的細孔。細孔的徑長可因應欲從流體分離之分子的徑長來適宜調整，中空纖維膜可為精密過濾膜、超過濾膜、或奈米過濾膜之任一者。本實施形態中，通過一次側埠(單方的通路S2)流入分離膜模組1內的流體，會流入構成中空纖維膜束4之各中空纖維膜的長度方向貫通孔(中空部分)。流入的流體之中，大小可通過細孔之分子會從中空部分通過細孔而透過中空纖維膜，並從二次側埠之通路S1排出至分離膜模組1的外部。無法通過中空纖維膜之細孔的分子，會從二次側埠之通路S2排出至分離膜模組1的外部。

【0044】作為構成分離膜4之素材無特別限定，例如可舉出：聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚二氟亞乙烯、聚醚砜、聚芳酯、聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚氯乙烯、聚酯、乙酸纖維素、纖維素、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、及聚醚醯亞胺等。此等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。從具有對有機溶劑之優異耐性的觀點來看，上述之中，尤其宜為聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚酯、纖維素、聚醯胺、及聚醯亞胺，從分離膜之耐壓性、分離性能、及耐得住灌封劑之硬化發熱的觀點來看，特佳為聚醯胺。聚醯胺的種類可為1種，亦可混合2種以上，亦可為共聚物皆無妨，可舉出：聚醯胺4、聚醯胺46、聚醯胺6、聚醯胺66、聚醯胺610、聚醯胺10、聚醯胺11、聚醯胺12、聚醯胺610、聚醯胺612、聚醯胺MXD6、聚醯胺4T、聚醯胺6T、聚醯胺9T、及聚醯胺10T等。

【0045】作為分離膜4的形狀無特別限定，例如可舉出平面膜、中空纖維膜。此等之中，尤其是中空纖維膜之每分離膜模組單位體積的過濾面積大，可有效率地進行過濾處理，因此適合用於本發明之分離膜模組。

【0046】圖3為分離膜模組1的端面圖，圖4為分離膜模組1之局部剖面圖。構成本實施形態之中空纖維膜束4的各個中空纖維膜，其等兩側之端面係以與容

器兩側之端面齊平的方式切齊。因此，如圖3所示，在帽蓋3之第2端部31的端面，可從通路S2的開口視辨各個中空纖維膜的端面(惟，圖3並非表示實際上被收容之中空纖維膜的正確根數)。本實施形態中，各個中空纖維膜之端部並未被阻塞，長度方向之貫通孔係通過通路S2的開口與外部空間連通。

【0047】 各個中空纖維膜之端部與第2端部31之內側周面33b間的縫隙，係被灌封劑之硬化物5填滿。灌封劑之硬化物5係被配置於從各中空纖維膜之端面起至較通路S1更靠軸方向端側的位置為止，其在使各中空纖維膜之端部成束的同時，亦密封中空纖維膜束4與內側周面33b之間，隔離分離前之流體與分離後之流體。另一方面，灌封劑之硬化物5係設為不會阻塞各中空纖維膜之端部。

【0048】 本發明之分離膜模組係藉由前述本發明之灌封劑進行灌封而成，因此對溶解性大之有機溶劑之耐性優異。本發明之分離膜模組所具備之適宜的上述耐性，宜為在使分離膜模組內充滿N-甲基吡咯啉酮並靜置672小時之處理後的透過量保持率及截留率保持率皆為80%以上。前述透過量保持率及前述截留率保持率係指：相對於使分離膜模組內充滿N-甲基吡咯啉酮之前的分離膜模組之透過量及截留率，在使分離膜模組內充滿N-甲基吡咯啉酮之狀態下經過672小時後的分離膜模組之透過量及截留率的比率。透過量保持率宜為80%以上，較佳為80%以上且115%以下，更佳為80%以上且110%以下，特佳為90%以上且110%以下，尤宜為95%以上且105%以下。透過量保持率為115%以下時，會更加抑制因被處理液體中溶解性大之有機溶劑而引起分離膜之細孔擴張，可使其成為對溶解性大之有機溶劑之耐性更加優異的分離膜模組。另一方面，截留率保持率宜為80%以上，較佳為90%以上，更佳為95%以上。截留率保持率為80%以上時，會更加抑制因被處理液體中溶解性大之有機溶劑而引起分離膜、灌封劑之硬化物膨潤、浸蝕。藉此，更加容易抑制下述情況：因被處理液體中溶解性大之有機溶劑而導致細孔擴大、於灌封劑硬化物產生龜裂，致使被處理液體由該處漏出而截

留率下降。

【0049】 上述透過量保持率，具體而言係如以下這般進行測定。首先，將分離膜模組連接至圖5所示之內壓式分離處理管線，並藉由輸液循環泵70連續地使作為流動液的N-甲基吡咯啉酮透過分離膜模組。分離膜模組中，係將連接一次側壓力計71之通路S2作為一次側埠，將通路S1及連接二次側壓力計72之通路S2作為二次側埠。藉由壓力調節閥74調整一次側壓力計71之壓力與二次側壓力計72之壓力，使一次側壓力計71之壓力與二次側壓力計72之壓力的算術平均值成為1bar。透過分離膜模組內的液體之中，已透過分離膜之細孔者會作為從流動液分離之透過液通過通路S1流出，剩下的會通過二次側之通路S2再次循環至分離處理管線。經過1小時後，以碟子73回收通過通路S1流出之透過液，並測定其質量，作為在使分離膜模組內充滿N-甲基吡咯啉酮672小時之處理前的透過液質量 P_0 (kg)。接下來，使已測定過上述透過液質量 P_0 之分離膜模組內充滿N-甲基吡咯啉酮並靜置672小時。接著，將該分離膜模組連接至圖5所示之內壓式分離處理管線，藉由輸液循環泵70連續地使作為流動液的N-甲基吡咯啉酮透過分離膜模組。分離膜模組中，係將連接一次側壓力計71之通路S2作為一次側埠，將通路S1及連接二次側壓力計72之通路S2作為二次側埠，並藉由壓力調節閥74調整一次側壓力計71之壓力與二次側壓力計72之壓力，使一次側壓力計71之壓力與二次側壓力計72之壓力的算術平均值成為1bar。透過分離膜模組內的液體之中，已透過分離膜之細孔者會作為從流動液分離之透過液通過通路S1流出，剩下的會通過二次側之通路S2再次循環至分離處理管線。經過1小時後，以碟子73回收通過通路S1流出之透過液，並測定其質量，作為在使分離膜模組內充滿N-甲基吡咯啉酮672小時之處理後的透過液質量 P_1 (kg)。接著，由以下算式算出透過量保持率。

$$\text{透過量保持率(\%)} = (P_1/P_0) \times 100$$

【0050】 又，上述截留率保持率，具體而言係如以下這般進行測定。首先，

將分離膜模組連接至圖5所示之內壓式分離處理管線，並藉由輸液循環泵70連續地使作為流動液之包含分子量60000之聚葡萄糖0.5質量%的水溶液透過分離膜模組。分離膜模組中，係將連接一次側壓力計71之通路S2作為一次側埠，將通路S1及連接二次側壓力計72之通路S2作為二次側埠。藉由壓力調節閥74調整一次側壓力計71之壓力與二次側壓力計72之壓力，使一次側壓力計71之壓力與二次側壓力計72之壓力的算術平均值成為1bar。透過分離膜模組內的液體之中，已透過分離膜之細孔者會作為從流動液分離之透過液通過通路S1流出，剩下的會通過二次側之通路S2再次循環至分離處理管線。經過1小時後，以碟子73回收通過通路S1流出之透過液，並測定回收液體之聚葡萄糖水溶液濃度(C₁)。利用以下算式由流穿前之聚葡萄糖水溶液濃度(C₀，0.5質量%)與前述濃度C₁算出：在使分離膜模組內充滿N-甲基吡咯啉酮672小時之處理前的截留率R₀。

$$\text{截留率}R_0(\%) = (1 - C_1/C_0) \times 100$$

此外，聚葡萄糖水溶液濃度係藉由高效能液相層析法來測定。高效能液相層析法之測定條件如下所述。

(測定條件)

裝置：Aliance2695，管柱加熱器SMH(Waters公司製)

管柱：Ultrahydrogel 500(Waters公司製)

沖提液：超純水

溫度：25°C

流速：0.5ml/min.

偵檢器：微差折射器(Waters公司製，2414)

【0051】 接下來，使已測定過上述截留率R₀之分離膜模組內充滿N-甲基吡咯啉酮並靜置672小時。接著，將該分離膜模組連接至圖5所示之內壓式分離處理管線，並藉由輸液循環泵70連續地使作為流動液之包含分子量60000之聚葡萄糖

0.5質量%的水溶液透過分離膜模組。分離膜模組中，係將連接一次側壓力計71之通路S2作為一次側埠，將通路S1及連接二次側壓力計72之通路S2作為二次側埠。藉由壓力調節閥74調整一次側壓力計71之壓力與二次側壓力計72之壓力，使一次側壓力計71之壓力與二次側壓力計72之壓力的算術平均值成為1bar。透過分離膜模組內的液體之中，已透過分離膜之細孔者會作為從流動液分離之透過液通過通路S1流出，剩下的會通過二次側之通路S2再次循環至分離處理管線。經過1小時後，以碟子73回收通過通路S1流出之透過液，並測定回收液體的聚葡萄糖水溶液濃度(C₂)。利用以下算式由流穿前之聚葡萄糖水溶液濃度(C₀，0.5質量%)與前述濃度C₂算出：在使分離膜模組內充滿N-甲基吡咯啉酮672小時之處理後的截留率R₁。

$$\text{截留率}R_1(\%) = (1 - C_2/C_0) \times 100$$

【0052】 接著，利用以下算式由前述R₀與R₁算出截留率保持率。

$$\text{截留率保持率}(\%) = (R_1/R_0) \times 100$$

【0053】 要成為上述透過量保持率及截留率保持率，除了使用本發明之灌封劑進行灌封以外，可藉由適宜選擇分離膜及容器的素材、或藉由後述硬化條件進行灌封劑之硬化等來更容易地達成。

【0054】 構成本發明之分離膜模組的分離膜為中空纖維膜時，該中空纖維膜之中空部分的阻塞率無特別限制，但可舉例如0~10%。從使被處理液體流穿而分離該被處理液體中之分離對象物質時可增大該被處理液體之流穿量的觀點來看，上述阻塞率宜為0~5%，較佳為0~2%，更佳為0~1%。此外，本發明中，上述阻塞率係如下述般進行測定。即，對收容於分離膜模組之全部中空纖維膜中之中空部分(貫通孔)，從長度方向的兩側以針通過該貫通孔，該針的直徑為中空纖維膜內徑的75%，且長度較灌封劑之硬化物5之模組長度方向的厚度更長。將針未能全部收入該貫通孔中(即，從中空部分之端部至相當於針長度之長度地點之間，

有針已接觸到前述硬化物5且針在長度方向上未能全部收入該貫通孔中這般的阻塞情形)之中空纖維膜的根數，除以全部中空纖維膜之根數，將所得之值($\{$ 存在阻塞之中空纖維膜根數/全部中空纖維膜根數 $\} \times 100$)作為阻塞率(%)。

【0055】 上述阻塞率低之分離膜模組，例如可藉由使用環氧當量為前述範圍之環氧化合物，作為構成前述灌封劑之成分的環氧化合物等來製造。

【0056】 本發明之分離膜模組係用以對被處理液體進行膜分離，宜用以使包含有機溶劑之被處理液體流穿而分離前述被處理液體中之分離對象物質。前述被處理液體亦可包含有機溶劑且連同包含水。本發明之分離膜模組對溶解性大之有機溶劑之耐性優異，因此，當前述被處理液體所含之有機溶劑為溶解性大之有機溶劑時就更適宜使用。此外，本發明中「溶解性大之有機溶劑」係指含有非質子性極性溶劑50質量%以上之有機溶劑，該有機溶劑中之非質子性極性溶劑的含有率可為60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、或90質量%以上，或者亦可為100質量%。前述有機溶劑中之非質子性極性溶劑的含量越大，越更加適合使用本發明之分離膜模組。作為溶解性大之有機溶劑中可包含之非質子性極性溶劑以外的溶劑，例如可舉出質子性極性溶劑及/或非極性溶劑。作為質子性極性溶劑，例如可舉出：*n*-丁醇、異丙醇、乙醇、及甲醇等。作為非極性溶劑，例如可舉出：己烷、苯、甲苯、氯仿、及二乙基醚等。

【0057】 前述非質子性極性溶劑無特別限制，但例如可舉出，相對介電常數為21以上之非質子性極性溶劑。於此，非質子性極性溶劑之相對介電常數可參照「電化學及工業物理化學，48卷，10號，1980年，531頁，電化學協會」所記載之值。作為相對介電常數為21以上之非質子性極性溶劑，例如可舉出：乙醯丙酮、乙腈、丙腈、苯甲腈、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、六甲基磷醯胺、*N*-甲基吡咯啉酮、二甲基亞砷、環丁砷、二甲基硫代甲醯胺、*N*-甲基硫代吡咯啉酮、硝基甲烷、硝基苯、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、及包含此等2種以上之混合溶劑

等。

【0058】 作為包含溶解性大之有機溶劑的前述被處理液體，例如可舉出：從工業製品的製造步驟所排出之廢液、工業製品的製造步驟所使用之液體、洗淨製造裝置之廢液等。

【0059】 [分離膜模組的製造方法]

作為本發明之分離膜模組的製造方法並無特別限定，除了使用本發明之灌封劑以外可採用公知的製造方法。具體而言，本發明之分離膜模組的製造方法之特徵在於包含灌封步驟，該步驟係將分離膜收容至容器內，並以本發明之灌封劑將所收容之前述分離膜固定於前述容器內。以下，說明本發明之分離膜模組的製造方法的一個適宜例。

【0060】 作為前述灌封步驟中之灌封方法，例如可舉出：離心灌封法，係利用離心力使灌封劑浸透於分離膜間後使其硬化；及靜置灌封法，係藉由定量泵、壓頭(head)來輸送灌封劑使其自然流動而浸透於分離膜間，然後再使其硬化；但從易於使分離膜更加液密或氣密地固定於容器內壁面的觀點來看，宜為離心灌封法。

【0061】 前述灌封步驟，例如可藉由使用如圖6所示的裝置6並以離心灌封法進行灌封處理來進行。裝置6係於外殼60所區劃出的空間內，具有旋轉驅動裝置61與接收旋轉驅動裝置61所輸出的旋轉而進行旋轉之旋轉台62。

【0062】 首先，通過通路S2將多數的分離膜收容於容器內。此外，收容於容器內之前，宜使用熱壓密封或接著劑將多數分離膜之兩端部固定，同時以接著劑等將多數分離膜之兩端部的貫通孔密封。此時分離膜的長度宜設為：收容於容器內時，其兩端部會從容器兩端之通路S2的開口朝外側延伸而出之程度的長度，並且，要用熱壓密封或接著劑固定之端部即為從容器延伸而出的部分。收容了分離膜之容器，係以重心位置與旋轉台62之旋轉中心軸一致的方式搭載於旋轉台

62，並藉由固定具63固定於旋轉台62。固定於旋轉台62之容器於兩端之帽蓋3的第2端部31，以分別與兩側之通路S2及管64液密連通的方式來與其等連接。管64係與注射器65的前端連通，該注射器65係位於旋轉台62之旋轉中心軸上，並且收容恰好預定量的液態灌封劑5。若使旋轉驅動裝置61旋轉，灌封劑5會從注射器65內流動至管64內，並從容器兩側之通路S2的開口進入帽蓋3內部，填滿各分離膜彼此的縫隙、及填滿分離膜與內側周面33b間之縫隙。旋轉驅動裝置61的旋轉係以預定的旋轉速度連續進行預定的時間。離心灌封處理時，宜使熱風乾燥機66的熱風於外殼60內循環，預先使外殼內升溫。又，離心灌封處理，例如宜包含第1離心灌封處理及第2離心灌封處理，該第1離心灌封處理係以旋轉速度200~800rpm、氣體環境溫度60~100°C、時間10~30分鐘之條件來進行；該第2離心灌封處理係以旋轉速度200~800rpm、氣體環境溫度30~50°C、時間3~6小時之條件來進行。藉由進行上述離心灌封處理，多數的分離膜便可藉由灌封劑之硬化物5而液密或氣密地接著固定於容器的內壁面(參照圖3及4)。

【0063】 接著，前述灌封步驟後，從裝置6取出分離膜模組1，並將多數的分離膜之熱壓密封部分或接著劑部分與灌封劑硬化之部分一同切除，使帽蓋3之第2端部31的端面中，分離膜之貫通孔連通外部。之後，亦可再度加熱灌封部，進行後硬化處理來促進硬化。作為該後硬化處理之條件，宜為氣體環境溫度60~100°C，時間2~4小時。如此可獲得本發明之分離膜模組。

【0064】 [包含環氧化合物及咪唑化合物之組成物的使用]

如上所述，製造分離膜模組之灌封步驟中，作為灌封劑係使用包含前述環氧化合物及前述咪唑化合物的組成物，藉此可獲得對溶解性大之有機溶劑之耐性優異的分離膜模組。因此，包含前述環氧化合物及前述咪唑化合物的組成物(即，相當於上述本發明之灌封劑的組成物)可作為灌封劑適宜地用來製造分離膜模組。

【0065】 [分離方法]

本發明之分離方法係一使包含有機溶劑之被處理液體流穿前述本發明之分離膜模組而分離前述被處理液體中之分離對象物質的方法。

【0066】 前述被處理液體亦可與有機溶劑一同含有水。本發明之分離膜模組其對溶解性大之有機溶劑之耐性優異，因此，本發明之分離方法宜使用於前述被處理液體所含之有機溶劑為溶解性大之有機溶劑的情況。此外，如前所述，「溶解性大之有機溶劑」係指含有50質量%以上非質子性極性溶劑的有機溶劑，該有機溶劑中之非質子性極性溶劑的含有率為60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、或90質量%以上皆可，或亦可為100質量%。前述有機溶劑中之非質子性極性溶劑的含量越多，越更加適合使用本發明之分離方法。關於非質子性極性溶劑，係如上述[分離膜模組]欄位之記載所述。作為溶解性大之有機溶劑中可包含之非質子性極性溶劑以外的溶劑，例如可舉出質子性極性溶劑及/或非極性溶劑。作為質子性極性溶劑，例如可舉出：n-丁醇、異丙醇、乙醇、及甲醇等。作為非極性溶劑，例如可舉出：己烷、苯、甲苯、氯仿、及二乙基醚等。又，作為包含溶解性大之有機溶劑的前述被處理液體，例如可舉出：從工業製品的製造步驟所排出之廢液、工業製品的製造步驟所使用之液體、洗淨製造裝置之廢液等。

【0067】 本發明之分離方法的操作條件，因應分離膜、模組、及被處理液體的種類，適宜採用通常的操作條件即可。

【0068】 [實施例]

以下展示實施例及比較例詳細說明本發明。惟，本發明並不限定於實施例。

【0069】 1.測定方法**(1)使灌封劑硬化時之最大反應溫度**

通過第1離心灌封處理及第2離心灌封處理，使用熱電偶直接測定灌封劑內部的溫度，並記錄最大時之反應溫度。

【0070】 (2)在使分離膜模組內充滿N-甲基吡咯啉酮並靜置672小時之處理後之透過量保持率

將分離膜模組連接至圖5所示之內壓式分離處理管線，並藉由輸液循環泵70連續地使作為流動液的N-甲基吡咯啉酮透過分離膜模組。分離膜模組中，係將連接一次側壓力計71之通路S2作為一次側埠，將通路S1及連接二次側壓力計72之通路S2作為二次側埠。藉由壓力調節閥74調整一次側壓力計71之壓力與二次側壓力計72之壓力，使一次側壓力計71之壓力與二次側壓力計72之壓力的算術平均值成為1bar。透過分離膜模組內的液體之中，已透過分離膜之細孔者會作為從流動液分離之透過液通過通路S1流出，剩下的會通過二次側之通路S2再次循環至分離處理管線。經過1小時後，以碟子73回收通過通路S1流出之透過液，並測定其質量，作為在使分離膜模組內充滿N-甲基吡咯啉酮672小時之處理前的透過液質量 P_0 (kg)。接下來，使已測定過上述透過液質量 P_0 之離膜模組內充滿N-甲基吡咯啉酮並靜置672小時。接著，將該分離膜模組連接至圖5所示之內壓式分離處理管線，並藉由輸液循環泵70連續地使作為流動液的N-甲基吡咯啉酮透過分離膜模組。分離膜模組中，係將連接一次側壓力計71之通路S2作為一次側埠，將通路S1及連接二次側壓力計72之通路S2作為二次側埠，並藉由壓力調節閥74調整一次側壓力計71之壓力與二次側壓力計72之壓力，使一次側壓力計71之壓力與二次側壓力計72之壓力的算術平均值成為1bar。透過分離膜模組內的液體之中，已透過分離膜之細孔者會作為從流動液分離之透過液通過通路S1流出，剩下的會通過二次側之通路S2再次循環至分離處理管線。經過1小時後，以碟子73回收通過通路S1流出之透過液，並測定其質量，作為在使分離膜模組內充滿N-甲基吡咯啉酮672小時之處理後的透過液質量 P_1 (kg)。接著，由以下算式算出透過量保持率。

$$\text{透過量保持率(\%)} = (P_1/P_0) \times 100$$

【0071】 (3)在使分離膜模組內充滿N-甲基吡咯啉酮並靜置672小時之處理後之截留率保持率

將分離膜模組連接至圖5所示之內壓式分離處理管線，並藉由輸液循環泵70連續地使作為流動液之包含分子量60000之聚葡萄糖0.5質量%的水溶液透過分離膜模組。分離膜模組中，係將連接一次側壓力計71之通路S2作為一次側埠，將通路S1及連接二次側壓力計72之通路S2作為二次側埠。藉由壓力調節閥74調整一次側壓力計71之壓力與二次側壓力計72之壓力，使一次側壓力計71之壓力與二次側壓力計72之壓力的算術平均值成為1bar。透過分離膜模組內的液體之中，已透過分離膜之細孔者會作為從流動液分離之透過液通過通路S1流出，剩下的會通過二次側之通路S2再次循環至分離處理管線。經過1小時後，以碟子73回收通過通路S1流出之透過液，並測定回收液體之聚葡萄糖水溶液濃度(C_1)。利用以下算式由流穿前之聚葡萄糖水溶液濃度(C_0 , 0.5質量%)與前述濃度 C_1 算出：在使分離膜模組內充滿N-甲基吡咯啉酮672小時之處理前的截留率 R_0 。

$$\text{截留率 } R_0(\%) = (1 - C_1/C_0) \times 100$$

此外，聚葡萄糖水溶液濃度係藉由高效能液相層析法來測定。高效能液相層析法之測定條件如下所述。

(測定條件)

裝置：Aliance2695，管柱加熱器SMH(Waters公司製)

管柱：Ultrahydrogel 500(Waters公司製)

沖提液：超純水

溫度：25°C

流速：0.5ml/min.

偵檢器：微差折射器(Waters公司製，2414)

接下來，使已測定過上述截留率 R_0 之分離膜模組內充滿N-甲基吡咯啉酮並

靜置672小時。接著，將該分離膜模組連接至圖5所示之內壓式分離處理管線，並藉由輸液循環泵70連續地使作為流動液之包含分子量60000之聚葡萄糖0.5質量%的水溶液透過分離膜模組。分離膜模組中，係將連接一次側壓力計71之通路S2作為一次側埠，將通路S1及連接二次側壓力計72之通路S2作為二次側埠。藉由壓力調節閥74調整一次側壓力計71之壓力與二次側壓力計72之壓力，使一次側壓力計71之壓力與二次側壓力計72之壓力的算術平均值成為1bar。透過分離膜模組內的液體之中，已透過分離膜之細孔者會作為從流動液分離之透過液通過通路S1流出，剩下的會通過二次側之通路S2再次循環至分離處理管線。經過1小時後，以碟子73回收通過通路S1流出之透過液，並測定回收液體的聚葡萄糖水溶液濃度(C₂)。利用以下算式由流穿前之聚葡萄糖水溶液濃度(C₀，0.5質量%)與前述濃度C₂算出：在使分離膜模組內充滿N-甲基吡咯啉酮672小時之處理後的截留率R₁。

$$\text{截留率}R_1(\%) = (1 - C_2/C_0) \times 100$$

接著，利用以下算式由前述R₀與R₁算出截留率保持率。

$$\text{截留率保持率}(\%) = (R_1/R_0) \times 100$$

【0072】 (4)環氧化合物之環氧當量

環氧化合物之環氧當量係遵循JIS K 7236:2001(求得環氧樹脂之環氧當量的方法)所規定之電位差滴定法，使精密秤量之樣品溶解於氯仿中，並添加乙酸與四乙基溴化銨之乙酸溶液後，藉由0.1mol/L過氯酸乙酸標準溶液來進行電位差滴定，藉此來進行測定。

【0073】 (5)灌封劑之硬化前黏度

分離膜模組用灌封劑之硬化前黏度，係混合構成該灌封劑之環氧化合物及咪唑化合物等原料，並用真空泵脫氣30秒後，遵循JIS Z 8803:2011之8所規定之使用共軸雙重圓筒形旋轉黏度計的黏度測定方法來測定。具體而言，係使用東機

產業製B型黏度計「TVB-15」(內筒定速式)，並使用內徑12mm及深度47mm之外筒、外徑7.6mm之轉子編號「ST(17)」(高黏度型)，將硬化前之灌封劑2.5ml加入外筒並插入轉軸，以設定為40°C之水浴使溫度恆定，並適宜調整為可進行測定之旋轉數進行黏度測定。實施例1係以60rpm、實施例9係以0.6rpm進行測定。

【0074】 (6)中空纖維膜之中空部分的阻塞率

對收容於分離膜模組之全部中空纖維膜中之中空部分(貫通孔)，從長度方向的兩側以針通過該貫通孔，該針的直徑為中空纖維膜內徑的75%，且長度較灌封劑之硬化物之模組長度方向的厚度更長。接著，從針沒有被全部收入該貫通孔(即，從中空部分之端部至相當於針長度之長度地點為止，針接觸到灌封劑之硬化物，針在長度方向中並未全部被該貫通孔收入這般的阻塞)之中空纖維膜的根數、全中空纖維膜之根數，藉由下述式算出阻塞率(%)。

$$\text{阻塞率(\%)} = (\text{存在阻塞之中空纖維膜根數} / \text{全中空纖維膜根數}) \times 100$$

【0075】 (7)中空纖維膜之外徑及內徑

中空纖維膜之外徑及內徑係針對5根中空纖維膜用光學顯微鏡以倍率200倍進行觀察，並測定各中空纖維膜之外徑及內徑(皆是成為最大徑長之處)，算出各自的平均值並藉此求得。

【0076】 2.分離膜模組用灌封劑之原料

實施例及比較例所使用之原料如以下所示。

【0077】 (1)(A)環氧化合物

(A-1)二環氧丙基醚型環氧化合物(三菱化學股公司製商品名jER(註冊商標)828，雙酚A二環氧丙基醚，環氧當量186(g/eq))

(A-1-2)二環氧丙基醚型環氧化合物(三菱化學股公司製商品名jER(註冊商標)834，雙酚A二環氧丙基醚，環氧當量245(g/eq))

(A-2)酚醛型環氧樹脂(三菱化學股公司製商品名jER(註冊商標)154，苯酚酚

醛型環氧樹脂)

(A-3)環氧丙基胺型環氧化合物(三菱化學股公司製商品名jER(註冊商標)604，N,N,N,N-四環氧丙基二胺基二苯基甲烷)

(A-4)具有三吡啶骨架之環氧樹脂(日產化學股公司製商品名TEPIC(註冊商標)VL，三(4,5-環氧戊基)三聚異氰酸酯)

【0078】 (2)(B)咪唑化合物

(B-1)2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成工業股公司製商品名CUREZOL(註冊商標)2E4MZ)

(B-2)2-甲基咪唑(四國化成工業股公司製商品名CUREZOL(註冊商標)2MZ-H)

(B-3)2-十一烷基咪唑(四國化成工業股公司製商品名CUREZOL(註冊商標)C11Z)

【0079】 (3)(C)環氧化合物及咪唑化合物以外之其他成分

(C-1)三氟化硼單乙基胺(STELLA CHEMIFA股公司製，三氟化硼-胺錯合物)

(C-2)N,N-二甲基-n-己基胺(富士薄膜和光純藥股公司製，三級胺化合物)

【0080】 3.製造例

[實施例1]

首先，準備要作為分離膜之中空纖維膜。具體而言，係於180°C下花1.5小時攪拌片狀聚醯胺6(UNITIKA(股)製A1030BRT，相對黏度3.53)230g、環丁砜(住友精化(股)製)205g、二甲基砜(東京化成(股)製)565g使其溶解，並降低攪拌速度脫泡1小時調製出製膜原液。以定量泵將製膜原液輸送至紡嘴(用以製造雙重管結構中空纖維的雙重管狀噴嘴)，並以10.0g/分擠出。所使用之紡嘴的孔徑為外徑1.5mm、內徑0.6mm。內部液體係使甘油：聚乙二醇400=2：8以4.0g/分鐘的輸送速度流動。使擠出之製膜原液通過10mm空氣隙(air gap)投入5°C之由50質量%丙

二醇水溶液所構成的凝固浴使其冷卻固化，並以20m/分鐘的抽取速度進行抽取。將所得之中空纖維浸漬於水中24小時再提取出溶劑，之後以50°C的熱風乾燥機進行1小時乾燥而獲得由聚醯胺6構成的中空纖維膜。所得之由聚醯胺6(PA6)所構成的中空纖維膜，其外徑為500 μm ，內徑為300 μm 。接著，把由聚醯胺6所構成之中空纖維膜切斷成320mm長度，將200根綑成一束並用熱封機進行熱壓密封處理使兩端融熔密封。

【0081】 接下來，作為分離膜模組用灌封劑的原料，係混合攪拌作為環氧化合物之前述(A-1)二環氧丙基醚型環氧化合物、作為咪唑化合物之前述(B-1)2-乙基-4-甲基咪唑而使其成為表1的組成，作為實施例1之分離膜模組用灌封劑。

【0082】 實施例1~9以及比較例1及2的套殼及帽蓋的構成係設為共通。套殼之內徑為17mm，外徑為20mm，長度為270mm。帽蓋之第1端部的內徑為20mm，第1端部之內側周面軸方向的長度為15mm。套殼及帽蓋皆由聚醯胺6(UNITIKA(股)製A1030BRT，相對黏度3.53)成形。

【0083】 實施例1中，亦將上述分離膜模組用灌封劑作為接著固定套殼與帽蓋之接著劑來使用。亦即，混合、攪拌作為環氧化合物之前述(A-1)二環氧丙基醚型環氧化合物、作為咪唑化合物之前述(B-1)2-乙基-4-甲基咪唑，使其成為表1之組成而作為接著劑，並以該接著劑接著固定套殼及帽蓋將其作成容器。接著，將前述經熱壓處理的中空纖維膜束收容於該容器。

【0084】 接著，將收容中空纖維膜束之容器裝設於如圖6所示之離心灌封裝置中，並使用實施例1之分離膜模組用灌封劑，以旋轉速度400rpm、氣體環境溫度80°C、時間20分鐘的條件進行第1離心灌封處理，接下來以旋轉速度400rpm、氣體環境溫度40°C、時間4.5小時之條件進行第2離心灌封處理。之後，將容器從離心灌封裝置取出，並切除從容器兩端延伸而出之中空纖維膜束的灌封部分，使中空纖維膜束之貫通孔與外部連通。之後，對容器進行後硬化處理，該處理係在

熱風乾燥機內進行80°C 熱處理3小時，獲得如圖1~4所示之實施例1的分離膜模組。

【0085】 [實施例2]

作為分離膜模組用灌封劑、及接著固定套殼與帽蓋之接著劑的原料，係混合、攪拌作為環氧化合物之前述(A-3)環氧丙基胺型環氧化合物、作為咪唑化合物之前述(B-1)2-乙基-4-甲基咪唑，使其成為表1的組成而作為實施例2之分離膜模組用灌封劑及接著固定套殼與帽蓋之接著劑，除此之外，係以與實施例1同樣的方式進行，獲得實施例2之分離膜模組。

【0086】 [實施例3]

作為分離膜模組用灌封劑、及接著固定套殼與帽蓋之接著劑的原料，係混合、攪拌作為環氧化合物之前述(A-4)具有三吡啶骨架之環氧樹脂、作為咪唑化合物之前述(B-1)2-乙基-4-甲基咪唑，使其成為表1的組成而作為實施例3之分離膜模組用灌封劑及接著固定套殼與帽蓋之接著劑，除此之外，係以與實施例1同樣的方式來進行，獲得實施例3之分離膜模組。

【0087】 [實施例4]

作為分離膜模組用灌封劑、及接著固定套殼與帽蓋之接著劑的原料，係混合、攪拌作為環氧化合物之前述(A-4)具有三吡啶骨架之環氧樹脂、作為咪唑化合物之前述(B-2)2-甲基咪唑，使其成為表1的組成而作為實施例4之分離膜模組用灌封劑及接著固定套殼與帽蓋之接著劑，除此之外，係以與實施例1同樣的方式來進行，獲得實施例4之分離膜模組。

【0088】 [實施例5]

作為分離膜模組用灌封劑、及接著固定套殼與帽蓋之接著劑的原料，係混合、攪拌作為環氧化合物之前述(A-4)具有三吡啶骨架之環氧樹脂、作為咪唑化合物之前述(B-3)2-十一烷基咪唑，使其成為表1的組成而作為實施例5之分離膜模

組用灌封劑及接著固定套殼與帽蓋之接著劑，除此之外，係以與實施例1同樣的方式來進行，獲得實施例5之分離膜模組。

【0089】 [實施例6]

首先，準備要作為分離膜之中空纖維膜。具體而言，係於180°C下花1.5小時攪拌片狀聚醯胺12(Arkema(股)製Rilsan AECN0TL，相對黏度2.25)230g、環丁砜(住友精化(股)製)205g、二甲基砜(東京化成(股)製)565g使其溶解，並降低攪拌速度脫泡1小時調製出製膜原液。以定量泵將製膜原液輸送至紡嘴(用以製造雙重管結構中空纖維的雙重管狀噴嘴)，並以10.0g/分鐘擠出。所使用之紡嘴的孔徑為外徑1.5mm、內徑0.6mm。內部液體係使甘油：聚乙二醇400=2：8以4.0g/分鐘的輸送速度流動。使擠出之製膜原液通過10mm空氣隙投入5°C之由50質量%丙二醇水溶液所構成的凝固浴使其冷卻固化，並以20m/分鐘的抽取速度進行抽取。將所得之中空纖維浸漬於水中24小時再提取出溶劑，之後以50°C的熱風乾燥機進行1小時乾燥而獲得由聚醯胺12構成的中空纖維膜。所得之由聚醯胺12(PA12)所構成之中空纖維膜，其外徑為460 μm，內徑為290 μm。接著，把由聚醯胺12所構成之中空纖維膜切斷成320mm長度，將200根捆成一束並用熱封機進行熱壓密封處理使兩端融熔密封。

【0090】 接著，除了將中空纖維膜設為由上述聚醯胺12所構成之中空纖維膜以外，係以與實施例3同樣的方式來進行，獲得實施例6之分離膜模組。

【0091】 [實施例7]

作為分離膜模組用灌封劑、及接著固定套殼與帽蓋之接著劑的原料，係混合、攪拌作為環氧化合物之前述(A-2)酚醛型環氧樹脂、作為咪唑化合物之前述(B-1)2-乙基-4-甲基咪唑，使其成為表1的組成而作為實施例7之分離膜模組用灌封劑及接著固定套殼與帽蓋之接著劑，除此之外，係以與實施例1同樣的方式進行，獲得實施例7之分離膜模組。

【0092】 [實施例8]

作為分離膜模組用灌封劑、及接著固定套殼與帽蓋之接著劑的原料，係混合、攪拌作為環氧化合物之前述(A-2)酚醛型環氧樹脂、作為咪唑化合物之前述(B-1)2-乙基-4-甲基咪唑，使其成為表1的組成而作為實施例8之分離膜模組用灌封劑及接著固定套殼與帽蓋之接著劑，除此之外，係以與實施例1同樣的方式進行，獲得實施例8之分離膜模組。

【0093】 [實施例9]

作為分離膜模組用灌封劑、及接著固定套殼與帽蓋之接著劑的原料，係混合、攪拌作為環氧化合物之前述(A-1-2)二環氧丙基醚型環氧化合物、作為咪唑化合物之前述(B-1)2-乙基-4-甲基咪唑，使其成為表1的組成而作為實施例9之分離膜模組用灌封劑及接著固定套殼與帽蓋之接著劑，除此之外，係以與實施例1同樣的方式進行，獲得實施例9之分離膜模組。

【0094】 [比較例1]

作為分離膜模組用灌封劑、及接著固定套殼與帽蓋之接著劑的原料，係混合、攪拌作為環氧化合物之前述(A-1)二環氧丙基醚型環氧化合物、作為環氧化合物及咪唑化合物以外之其他成分的(C-1)三氟化硼單乙基胺，使其成為表1的組成而作為比較例1之分離膜模組用灌封劑及接著固定套殼與帽蓋之接著劑，除此之外，係以與實施例1同樣的方式進行，獲得比較例1之分離膜模組。

【0095】 [比較例2]

作為分離膜模組用灌封劑、及接著固定套殼與帽蓋之接著劑的原料，係混合、攪拌作為環氧化合物之前述(A-1)二環氧丙基醚型環氧化合物、作為環氧化合物及咪唑化合物以外之其他成分的(C-2)N,N-二甲基-n-己基胺，使其成為表1的組成而作為比較例2之分離膜模組用灌封劑及接著固定套殼與帽蓋之接著劑，除此之外，係以與實施例1同樣的方式進行，獲得比較例2之分離膜模組。

【0096】 將結果表示於表1。

【0097】 [表1]

構成分離膜之素材		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	比較例 1	比較例 2	
		PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	PA12	PA6	PA6	PA6	PA6	PA6	
分離膜組用灌封劑 及 接著固定套殼與帽蓋 之接著劑的組成	(A)環氧化合物 (質量份)	A 1	100	0	0	0	0	0	0	0	100	100	
	二環氧丙基醚型環氧化合物												
	二環氧丙基醚型環氧化合物 (A-1-2)		0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	
	酚醛型環氧樹脂 A-2		0	0	0	0	0	100	100	0	0	0	
	環氧丙基胺型環氧化合物 A-3		0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	
	具有三口并骨架之環氧樹脂 A-4		0	0	100	100	100	0	0	0	0	0	
	(B)咪唑化合物 (質量份)	B-1	3.5	5.0	3.5	0	0	3.5	1.0	3.5	1.7	0	0
	2-乙基-4-甲基咪唑												
	2-甲基咪唑 B-2		0	0	0	3.5	0	0	0	0	0	0	0
	2-十一烷基咪唑 B-3		0	0	0	0	7.3	0	0	0	0	0	0
(C)其他成分 (質量份)	C-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.5	0	
三氯化硼-胺鎔化合物													
三級胺化合物 C-2		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.5	
合計(質量份)		103.5	105	103.5	103.5	107	103.5	101	103.5	101.7	103.5	103.5	
(A)環氧化合物之環氧當量		186								245			
灌封劑之硬化前黏度													
阻滯率		15	-	-	-	-	-	-	-	622	-	-	
		1.5	-	-	-	-	-	-	-	0	-	-	
使灌封劑硬化時之最大反應溫度		136	204	143	132	159	145	195	211	115	200	206	
濃漬於N-甲基吡咯啉672h後之保持率		105	104	105	103	101	105	115	111	104	120	>200	
截留率保持率		99	85	98	89	86	99	82	89	97	70	1.5	

【0098】 實施例1~9之分離膜模組，係使用含有環氧化合物及咪唑化合物之灌封劑來進行灌封，因此對N-甲基吡咯啉酮之耐性優異。

【0099】 尤其，實施例1~6、8及9之分離膜模組，係使用環氧化合物每100質量份含有1.7~7.0質量份之咪唑化合物的灌封劑來進行灌封，因此對N-甲基吡咯啉酮之耐性更加優異。

【0100】 特別是，實施例1、3、6及9之分離膜模組，係使用含有二環氧丙基醚型環氧化合物或具有三吡啶骨架之環氧樹脂作為環氧化合物、及含有2-乙基-4-甲基咪唑作為咪唑化合物之灌封劑來進行灌封，因此對N-甲基吡咯啉酮之耐性又再更加優異。

【0101】 又，若比較實施例1與實施例9之阻塞率，由實施例1為1.5%而實施例9為0%來看，可以說實施例9所使用之含有環氧當量為245g/eq之環氧化合物的灌封劑，相較於實施例1所使用之含有環氧當量為186g/eq之環氧化合物的灌封劑，更加易於防止空纖維膜之中空部分(貫通孔)的阻塞。

【0102】 另一方面，比較例1及2之分離膜模組係使用不含有咪唑化合物之灌封劑來進行灌封，其等對N-甲基吡咯啉酮之耐性不佳，發生液體從分離膜模組漏出的情況，透過量變高且截留率下降。

【符號說明】

【0103】

- 1:分離膜模組
- 2:套殼
- 3:帽蓋
- 4:分離膜(中空纖維膜束)
- 5:灌封劑之硬化物
- 20:外側周面

30:第1端部

31:第2端部

33:內壁面

33a,33b:內側周面

33c:面

60:外殼

61:旋轉驅動裝置

62:旋轉台

63:固定具

64:管

65:注射器

66:熱風乾燥機

70:輸液循環泵

71:一次側壓力計

72:二次側壓力計

73:碟子

74:壓力調節閥

310:凸緣部

311:周緣部

330:溝部

A1:中心軸

L1:層

P1:面

S1,S2:通路

W1:寬度

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種分離膜模組用灌封劑，包含環氧化合物及咪唑化合物。

【請求項2】 如請求項1之分離膜模組用灌封劑，其中前述環氧化合物每100質量份，前述咪唑化合物之含量為0.2~12質量份。

【請求項3】 如請求項1或2之分離膜模組用灌封劑，其中前述環氧化合物包含：選自於由二環氧丙基醚型環氧樹脂及具有三吡啶骨架之環氧樹脂所構成群組中之1種以上。

【請求項4】 如請求項1或2之分離膜模組用灌封劑，其中前述咪唑化合物為2-乙基-4-甲基咪唑。

【請求項5】 一種分離膜模組，係藉由如請求項1或2之分離膜模組用灌封劑來進行灌封而成。

【請求項6】 如請求項5之分離膜模組，其中前述分離膜為包含聚醯胺之膜。

【請求項7】 如請求項5之分離膜模組，其中前述分離膜模組係用以使包含有機溶劑之被處理液體流穿而將前述被處理液體中之分離對象物質分離。

【請求項8】 如請求項7之分離膜模組，其中前述有機溶劑為非質子性極性溶劑。

【請求項9】 如請求項5之分離膜模組，其在使分離膜模組內充滿N-甲基吡咯啉酮並靜置672小時之處理後的透過量保持率及截留率保持率皆為80%以上。

【請求項10】 一種分離方法，係使包含有機溶劑之被處理液體流穿如請求項5之分離膜模組而將前述被處理液體中之分離對象物質分離。

【請求項11】 一種包含環氧化合物及咪唑化合物之組成物的用途，係將前述組成物用作製造分離膜模組的灌封劑。

【請求項12】 一種分離膜模組之製造方法，係製造具備容器與收容於前述

容器內之分離膜的分離膜模組，該製造方法包含：

灌封步驟，係將前述分離膜收容於前述容器內，並以如請求項1或2之分離膜模組用灌封劑將所收容之前述分離膜固定於前述容器內。

|(發明圖式)|



|(圖1)|



|(圖2)|



|(圖3)|



|(圖4)|



|(圖5)|



|(圖6)|