



(21)申請案號：113127466

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 23 日

(51)Int. Cl.：

B01D61/02 (2006.01)

B01D63/02 (2006.01)

B01D67/00 (2006.01)

B01D69/02 (2006.01)

B01D69/08 (2006.01)

B01D69/10 (2006.01)

B01D71/56 (2006.01)

(30)優先權：2023/07/26

日本

2023-121607

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

日本

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

日本

(72)發明人：井上邦子 INOUE, KUNIKO (JP)；正木辰典 MASAKI, TATSUNORI (JP)；馬越恭
平 UMAKOSHI, KYOHEI (JP)；中村亮太 NAKAMURA, RYOTA (JP)；加藤典昭
KATO, NORIAKI (JP)；松山秀人 MATSUYAMA, HIDETO (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：13 共 64 頁

(54)名稱

複合中空纖維膜及其製造方法

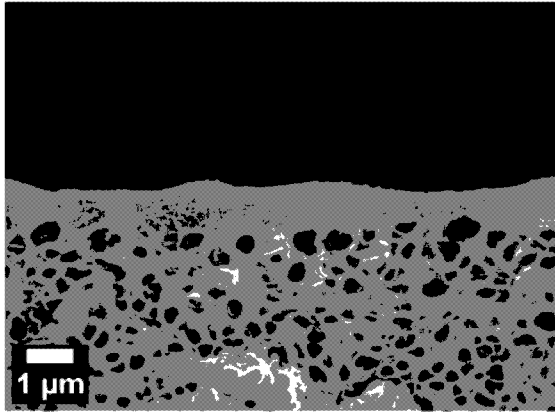
(57)摘要

本發明之目的在於提供一種以高等級兼顧了有機溶劑之透液性能及有機溶劑系被處理液中之溶質之阻擋性能之複合中空纖維膜及其製造方法。本發明之複合中空纖維膜具有：脂肪族聚醯胺中空纖維膜，具有緻密層及支持層；及分離功能層，包含藉由界面縮聚所獲得之交聯樹脂；前述分離功能層係設置於前述緻密層之表面，前述複合中空纖維膜於下述條件下測定之破裂壓為 2.25MPa 以上。

<破裂壓>

一邊將 N-甲基-2-吡咯啉酮通液到使用複合中空纖維膜所製作之模組，一邊以 10 分鐘為間隔每次升壓 0.25MPa，測定複合中空纖維膜斷裂時之壓力(MPa)。

指定代表圖：



【圖6】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

複合中空纖維膜及其製造方法

【中文】

本發明之目的在於提供一種以高等級兼顧了有機溶劑之透液性能及有機溶劑系被處理液中之溶質之阻擋性能之複合中空纖維膜及其製造方法。本發明之複合中空纖維膜具有：脂肪族聚醯胺中空纖維膜，具有緻密層及支持層；及分離功能層，包含藉由界面縮聚所獲得之交聯樹脂；前述分離功能層係設置於前述緻密層之表面，前述複合中空纖維膜於下述條件下測定之破裂壓為2.25MPa以上。

<破裂壓>

一邊將N-甲基-2-吡咯啉酮通液到使用複合中空纖維膜所製作之模組，一邊以10分鐘為間隔每次升壓0.25MPa，測定複合中空纖維膜斷裂時之壓力(MPa)。

【指定代表圖】 圖6

【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】

複合中空纖維膜及其製造方法

【技術領域】

【0001】 發明領域

本發明係關於一種複合中空纖維膜及其製造方法，該複合中空纖維膜具有：脂肪族聚醯胺中空纖維膜，具有緻密層及支持層；及分離功能層，包含藉由界面縮聚所獲得之交聯樹脂。

【先前技術】

【0002】 發明背景

近年來，就構建可持續社會、達成碳中和之觀點而言，化學產業亦需要更節能之製程。尤其是蒸餾製程於化學產業整體所消耗之能量中之占比高，因此需要向更節能之製程轉向，從而研究向作為節能製程之膜分離製程轉向。

【0003】 膜分離製程係用於淨水、海水淡化領域、或以水作為溶劑之各種工業製品之製造製程，已成為工業上成熟之技術。作為膜分離製程所使用之分離膜之素材，就成形加工相對容易，易於建立廉價之大規模製造製程，且重量輕並具有柔軟性而易於操作之方面而言，由高分子素材所構成之膜已成為主流。

【0004】 另一方面，於化學產業中，由於主要使用有機溶劑，故而為了導入膜分離製程，需要分離膜素材對於有機溶劑具有足夠之耐久性。近年來，尤其是高沸點之非質子性極性溶劑於化學合成中之溶液反應所使用之介質、純化等所使用之萃取介質、有效利用其高溶解性之高分子材料等之溶劑、及洗淨劑等用途中需求高，且消耗量增加。作為代表性非質子性極性溶劑，有二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、N-甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯、碳酸丙二酯、及四氫呋喃等，從而需要分離膜具有對於該等溶劑之耐久性。然而，該等溶劑具有使

先前以來在水處理領域中廣泛使用之聚砵、聚偏二氟乙烯、及乙酸纖維素等分離膜素材溶解、腐蝕之特性，而無法將開發出用於水處理之該等分離膜轉用於有機溶劑之膜分離製程。又，聚乙烯、四氟聚乙烯等有限之高分子素材以往就用於有機溶劑之膜分離製程。然而，由該等高分子素材所構成之分離膜已被實用化為微濾膜(細孔徑自 $0.1\ \mu\text{m}$ 左右至數 μm)、端點過濾(全過濾)型平板膜，而無法用於將溶解於有機溶劑中之高分子物質或低分子溶質分離，從而未實用化為適用於對濃縮要回收之溶質有效之操作法即橫流方式之中空纖維膜。中空纖維型過濾模組之流路設計簡單，而在使用上及製造上之優勢大，譬如不需要平板膜型之過濾模組中所需之間隔構件或O形環構件等零件等。

【0005】 目前，藉由蒸餾而對非質子性極性溶劑進行了與純化回收或溶解之溶質之分離操作。然而，具代表性之非質子性極性溶劑之沸點為 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 左右，為相對高溫，且亦容易發生氧化等改性，因此為了利用蒸餾進行與溶質之分離純化，需要不僅抑制能耗，亦抑制改性之技術。又，於要分離回收之溶質對熱敏感之情形時，就會具有無法應用蒸餾法等課題。

【0006】 針對該等課題，膜分離製程不會進行溶劑之蒸發等相變，因此能夠構建節能製程，且無溶劑之氧化及熱改性之影響，亦可用於含有對熱敏感之溶質之溶液之分離。又，若可提供能夠有效率地實施低分子溶質(分子量 $200\sim 1000$ 左右)與溶劑(分子量 100 左右)之分離之奈米過濾膜，則有望擴大分離對象，而不再侷限於既有微濾膜之用途。此種分離膜之領域被稱為OSN(organic solvent nanofiltration，有機溶劑奈米過濾)。

【0007】 近年來不斷進行OSN膜之開發，並實施了一些嘗試及實用化。其中一個方案為應用由材料特性上耐溶劑性高之陶瓷等無機材料構成之膜，但生產成本及規模放大阻礙了其普及。另一方面，關於高分子素材之應用，作為代表性方法，研究了如下方法：利用基於製作先前型之水處理膜時所使用之非溶劑誘

導層分離法(NIPS)之製程來製作高分子膜，並利用後處理進行交聯處理，藉此對高分子膜賦予耐有機溶劑性，而使高分子膜不溶於有機溶劑。NIPS法係使用使高分子溶解於上述極性溶劑等中而成之製膜原液之方法，高分子本身之耐溶劑性低，因此需要作為後續步驟之強力之交聯處理。

【0008】 例如於非專利文獻1中，揭示了藉由對利用NIPS法所製作之聚醯亞胺平板膜進行交聯處理而賦予了耐溶劑性之奈米過濾膜。然而，該奈米過濾膜不可謂對非質子性極性溶劑具有足夠之耐性。

【0009】 又，非專利文獻2中，揭示了水系除鹽(海水淡化)用逆浸透膜，其以利用NIPS法所製作之聚砒製中空纖維膜作為基材，並於前述中空纖維膜之內表面形成有界面聚合膜。然而，該聚砒製中空纖維膜對有機溶劑、尤其是非質子性極性溶劑完全沒有耐性。

【0010】 又，為了提昇OSN膜之類之細孔徑極小之膜之透過性，需要儘可能減薄分離活性層。於利用NIPS法製膜之非對稱型膜中，分離活性層一般薄為數 μm ，而能夠實現更高度之非對稱化(表面緻密層之形成)並減薄至0.5 μm 左右，藉由非對稱結構膜化，可形成透過性優異之膜。又，對於以OSN之類之超過10bar之高壓運行作為前提之膜而言，於溶劑中之機械強度亦變得重要。利用NIPS法製膜之膜於大多數情形時係使用非晶性高分子之膜，因此機械強度不一定高，尤其是於如在溶劑中譬如發生溶劑膨潤之情形時，彈性模數會降低。因此，為了維持作為膜之強度，不得不採用於負責維持膜強度之另一襯底載體上形成膜之方法。關於上述之聚醯亞胺膜，亦同樣如此，作為襯底載體，使用有聚酯或聚烯烴之不織布。

【0011】 另一方面，作為製作OSN膜之其他方法，研究利用稱為熱誘導相分離法(TIPS)之手法來獲得奈米過濾膜。TIPS法係相對新穎之方法，即如下方法：選擇於低溫不會使高分子材料溶解但於高溫下會使高分子材料溶解之溶劑，將

於高溫下溶解有高分子材料之均勻之高分子溶液冷卻至作為1相區域與2相區域之交界之雙節(binodal)線以下的溫度，藉此誘導相分離，並藉由高分子之結晶化或玻璃轉移來固定結構。TIPS法由於可應用於在低溫下無會使之溶解之溶劑之高分子，且可用於耐溶劑性高之結晶性高分子，並且有成為海綿狀均質結構之趨勢而可獲得高強度之分離膜，因此係適合用以獲得耐壓性OSN膜之手法，尤其是適於製作中空纖維型自支撐膜之手法。

【0012】 例如於專利文獻1中，揭示了利用TIPS法所製造之使用聚醯胺樹脂所形成之奈米過濾中空纖維膜，其區分分子量為200~1000，甲醇透過量為0.03L/(m²·bar·h)以上。

【0013】 又，於專利文獻2中，揭示了應用TIPS法所製造之可用作超過濾膜或奈米過濾膜之聚醯胺中空纖維膜，其至少一邊形成有緻密層，且前述緻密層之表面具有單向延伸之條紋狀凹部。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0014】 [專利文獻1]國際公開第2022/071123號公報

[專利文獻 2]國際公開第 2022/071122 號公報

[非專利文獻]

【0015】 [非專利文獻1]Journal of Membrane Science 476 (2015) 530-553

[非專利文獻 2]nature communications (2021) 12:2338

【發明內容】

【0016】 發明概要

[發明欲解決之課題]

為了用膜分離製程代替蒸餾製程，需要一種有機溶劑之透液性能優異，且有機溶劑系被處理液中之溶質之阻擋性能優異之分離膜，但前述透液性能與前述

阻擋性能係相反之性能，因此以高等級兼顧前述透液性能與前述阻擋性能非常困難。

【0017】 前述專利文獻1及2之聚醯胺中空纖維膜係適於用於橫流過濾之形狀者，雖對於各種有機溶劑具有高耐性，但於有機溶劑中之機械強度並不充分，因此難以提高運行時之壓力以增大有機溶劑之透液量，又，有機溶劑系被處理液中之低分子溶質之阻擋性能未能滿足，於以高等級兼顧前述透液性能與前述阻擋性能之方面上有改善之餘地。

【0018】 本發明之目的在於提供一種以高等級兼顧了有機溶劑之透液性能與有機溶劑系被處理液中之溶質之阻擋性能之複合中空纖維膜及其製造方法。

【0019】 [用以解決課題之手段]

本發明者為了解決前述課題而進行了努力研究，結果發現，藉由於具有緻密層及支持層之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之前述緻密層之表面設置包含藉由界面縮聚所獲得之交聯樹脂之分離功能層，可獲得可以高等級兼顧有機溶劑之透液性能與有機溶劑系被處理液中之溶質之阻擋性能之複合中空纖維膜。本發明係藉由於上述見解進一步反覆研究而完成者。

【0020】 即，本發明係提供下述所揭示之態樣之發明。

項 1. 一種複合中空纖維膜，其具有：脂肪族聚醯胺中空纖維膜，具有緻密層及支持層；及分離功能層，包含藉由界面縮聚所獲得之交聯樹脂，且前述分離功能層係設置於前述緻密層之表面，前述複合中空纖維膜於下述條件下所測定之破裂壓為 2.25MPa 以上。

<破裂壓>

一邊將 N-甲基-2-吡咯啉酮通液到使用複合中空纖維膜所製作之模組，一邊以 10 分鐘為間隔每次升壓 0.25MPa，測定複合中空纖維膜斷裂時之壓力(MPa)。

項 2. 如項 1 記載之複合中空纖維膜，其中交聯樹脂為交聯芳香族聚醯胺樹

脂。

項 3. 如項 1 或 2 記載之複合中空纖維膜，其中支持層之空隙率為 60~80%。

項 4. 如項 1 至 3 中任一項記載之複合中空纖維膜，其中緻密層之厚度為 0.1~5 μm 。

項 5. 如項 1 至 4 中任一項記載之複合中空纖維膜，其中於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之內腔面側具有緻密層。

項 6. 如項 1 至 5 中任一項記載之複合中空纖維膜，其中脂肪族聚醯胺中空纖維膜之區分分子量為 1 萬~30 萬。

項 7. 如項 1 至 6 中任一項記載之複合中空纖維膜，其中脂肪族聚醯胺中空纖維膜於下述條件下所測定之破裂壓為 2.1MPa 以上。

<破裂壓>

對使用脂肪族聚醯胺中空纖維膜所製作之模組逐漸施加水壓，測定脂肪族聚醯胺中空纖維膜斷裂時之壓力(MPa)。

項 8. 如項 1 至 7 中任一項記載之複合中空纖維膜，其中過濾溶劑為 N-甲基-2-吡咯啉酮且溶質為二苯基砒之溶液時之二苯基砒之阻擋率為 30%以上。

項 9. 如項 1 至 8 中任一項記載之複合中空纖維膜，其於 25°C 下之 N-甲基-2-吡咯啉酮之透過量為 6L/(m²·h)以上。

項 10. 一種過濾方法，其係使用如項 1 至 9 中任一項記載之複合中空纖維膜，對包含有機溶劑及溶質之被處理液進行過濾處理。

項 11. 一種中空纖維膜模組，其係於模組外殼中收容如項 1 至 9 中任一項記載之複合中空纖維膜而成。

項 12. 一種複合中空纖維膜之製造方法，其包括下述第 1 步驟~第 4 步驟：

第 1 步驟，於 100°C 以上之溫度下，使脂肪族聚醯胺樹脂以 20 重量%以上之濃度溶解於具有 150°C 以上之沸點且於未達 100°C 之溫度下與脂肪族聚醯胺樹

脂不相容之有機溶劑中而製備製膜原液；

第 2 步驟，藉由將前述製膜原液於 100°C 以下之凝固浴中以預定形狀擠出，而使脂肪族聚醯胺樹脂凝固成膜狀，於該步驟中，使與前述製膜原液中所使用之有機溶劑具有相容性且與脂肪族聚醯胺樹脂之親和性低之凝固液接觸於擠出成預定形狀之前述製膜原液之至少一表面，而形成在至少一表面具有緻密層之脂肪族聚醯胺中空纖維膜；

第 3 步驟，自前述第 2 步驟中所形成之脂肪族聚醯胺中空纖維膜去除製膜原液溶劑及凝固液；及

第 4 步驟，於進行前述第 3 步驟所獲得之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之至少一緻密層之表面形成包含藉由界面縮聚所獲得之交聯樹脂之分離功能層。

【0021】 [發明之效果]

本發明之複合中空纖維膜於有機溶劑中之機械强度高(於有機溶劑中之耐壓試驗中之破裂壓高)，因此可提高運行時之壓力以增大有機溶劑之透液量，又，於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之緻密層之表面具有包含藉由界面縮聚所獲得之交聯樹脂之分離功能層，因此可以高等級兼顧有機溶劑之透液性能與有機溶劑系被處理液中之溶質(尤其是分子量 200~1000 左右之低分子溶質)之阻擋性能。又，本發明之複合中空纖維膜係由包含脂肪族聚醯胺之中空纖維膜及包含交聯樹脂之分離功能層所形成，因此對於各種類型之有機溶劑具備優異之耐性，即便與工業上所使用之各種類型之有機溶劑接觸，亦可穩定地維持膜性能，因此可適宜地用於作為蒸餾製程之代替之膜分離製程。

【圖式簡單說明】

【0022】 圖1係對複合中空纖維膜或脂肪族聚醯胺中空纖維膜之區分分子量、破裂壓、透液量(Flux)、及阻擋率進行測定時所使用之裝置之模式圖。

圖 2a 係測定脂肪族聚醯胺中空纖維膜之破裂壓時所使用之模組之模式圖，

圖 2b 係用於測定脂肪族聚醯胺中空纖維膜之破裂壓之裝置之模式圖。

圖 3 係用以算出實施例 1 之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之支持層之空隙率之二值化處理後之圖像解析圖。

圖 4 係實施例 1 之脂肪族聚醯胺中空纖維膜(分離功能層形成前)之內腔側表面之掃描式電子顯微鏡圖像(倍率 10000 倍)。

圖 5 係實施例 1 之脂肪族聚醯胺中空纖維膜(分離功能層形成前)之內腔側表面之掃描式電子顯微鏡圖像(倍率 20000 倍)。

圖 6 係實施例 1 之脂肪族聚醯胺中空纖維膜(分離功能層形成前)之內腔側截面之掃描式電子顯微鏡圖像(倍率 10000 倍)。

圖 7 係實施例 1 之複合中空纖維膜之內腔側截面之掃描式電子顯微鏡圖像(倍率 10000 倍)。

圖 8 係實施例 1 之複合中空纖維膜之內腔側截面之掃描式電子顯微鏡圖像(倍率 20000 倍)。

圖 9 係實施例 1 之複合中空纖維膜之內腔側表面之掃描式電子顯微鏡圖像(倍率 10000 倍)。

圖 10 係實施例 1 之複合中空纖維膜之內腔側表面之掃描式電子顯微鏡圖像(倍率 20000 倍)。

圖 11 係對算出複合中空纖維膜之支持層之空隙率之例進行說明之模式圖，係將脂肪族聚醯胺中空纖維膜在與長度方向垂直之方向上割斷之截面模式圖。

圖 12 係圖 11 中由虛線包圍之區域之局部放大圖。

圖 13 係圖 11 中由虛線包圍之區域之局部放大圖。

【實施方式】

【0023】 用以實施發明之形態

1. 定義

本發明中，於表述為「超過濾」或「超過濾膜」之情形時，意指將區分分子量設定為 1000~100 萬之範圍內之過濾或區分分子量處於 1000~100 萬之範圍內之過濾膜，於表述為「奈米過濾」或「奈米過濾膜」之情形時，意指將區分分子量設定為 200~1000 之範圍內之過濾或區分分子量處於 200~1000 之範圍內之過濾膜。

【0024】本發明中，「脂肪族聚醯胺中空纖維膜」意指使用脂肪族聚醯胺樹脂所形成之具有緻密層及支持層之中空纖維形狀過濾膜。

【0025】本發明中，「緻密層」意指脂肪族聚醯胺中空纖維膜中緻密之微細孔集合之區域，且係於倍率10000倍以上之掃描式電子顯微鏡(SEM)照片中實質上未觀察到細孔存在之區域。

【0026】本發明中，「支持層」意指脂肪族聚醯胺中空纖維膜中緻密層以外之區域，且係於倍率2000倍之掃描式電子顯微鏡(SEM)照片中實質上觀察到細孔存在之具有連續多孔結構之多孔質區域。

【0027】本發明中，「分離功能層」意指設置於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之緻密層之表面且包含藉由界面縮聚所獲得之交聯樹脂之層。

【0028】2.複合中空纖維膜

本發明之複合中空纖維膜之特徵在於具有：脂肪族聚醯胺中空纖維膜，具有緻密層及支持層；及分離功能層，包含藉由界面縮聚所獲得之交聯樹脂；前述分離功能層係設置於前述緻密層之表面，前述複合中空纖維膜於下述條件所測定之破裂壓為 2.25MPa 以上。以下，對本發明之複合中空纖維膜進行詳述。

<破裂壓>

一邊將 N-甲基-2-吡咯啉酮通液到使用複合中空纖維膜所製作之模組，一邊以 10 分鐘為間隔每次升壓 0.25MPa，測定複合中空纖維膜斷裂時之壓力(MPa)。

【0029】[脂肪族聚醯胺中空纖維膜]

作為本發明之複合中空纖維膜之主要構成構件之脂肪族聚醯胺中空纖維膜具有緻密層及支持層，且由脂肪族聚醯胺樹脂形成。藉由將脂肪族聚醯胺樹脂作為中空纖維膜之構成樹脂，不僅可對本發明之複合中空纖維膜賦予對範圍廣泛之有機溶劑之耐性，還可賦予於有機溶劑中之高機械強度(可提高有機溶劑中之耐壓試驗中之破裂壓)，而可提高運行時之壓力以增大有機溶劑之透液量。

【0030】 脂肪族聚醯胺樹脂之種類並無特別限制，例如可例舉：脂肪族聚醯胺之均聚物、脂肪族聚醯胺之共聚物、或其等之混合物。作為脂肪族聚醯胺之均聚物，具體而言，可例舉：聚醯胺6、聚醯胺66、聚醯胺46、聚醯胺610、聚醯胺612、聚醯胺11、及聚醯胺12等。又，作為脂肪族聚醯胺之共聚物，具體而言，可例舉：脂肪族聚醯胺與聚四亞甲基二醇及聚乙二醇等聚醚之共聚物等。又，關於脂肪族聚醯胺之共聚物中之脂肪族聚醯胺成分之比率，並無特別限制，例如，以脂肪族聚醯胺成分所占之比例計，可例舉：宜為70莫耳%以上、更宜為80莫耳%以上、進一步宜為90莫耳%以上、尤以95莫耳%以上為佳。藉由於脂肪族聚醯胺之共聚物中使脂肪族聚醯胺成分之比率滿足上述範圍，可使脂肪族聚醯胺中空纖維膜具備進一步優異之耐有機溶劑性及機械強度。脂肪族聚醯胺樹脂可單獨使用1種，又，亦可組合2種以上使用。

【0031】 該等脂肪族聚醯胺樹脂之中，聚醯胺6容易良好地兼顧耐壓性與耐溶劑性，進一步易於提昇有機溶劑之透液性能，因此宜用作脂肪族聚醯胺中空纖維膜之形成樹脂。

【0032】 脂肪族聚醯胺樹脂可交聯，亦可不交聯，就降低製造成本之觀點而言，宜為未交聯者。

【0033】 關於脂肪族聚醯胺樹脂之相對黏度，並無特別限制，例如可例舉：2.0~7.0、宜為2.5~6.0、更宜為3.0~5.0。藉由具備此種相對黏度，而於製造脂肪族聚醯胺中空纖維膜時，成形性或相分離之控制性會提昇，能夠使脂肪族聚醯

胺中空纖維膜具備優異之形狀穩定性。再者，此處，所謂相對黏度，係指使用於96%硫酸100mL中溶解1g之脂肪族聚醯胺樹脂而成之溶液，並於25°C下藉由烏氏黏度計所測得之值。

【0034】 脂肪族聚醯胺中空纖維膜除前述脂肪族聚醯胺樹脂以外，亦可於無損本發明之效果之範圍內，根據需要包含填料。藉由包含填料，可提昇脂肪族聚醯胺中空纖維膜之強度、伸長率、彈性模數。尤其是藉由包含填料，亦能夠獲得如下效果：即便於過濾時施加高壓，脂肪族聚醯胺中空纖維膜亦不易變形。關於添加之填料之種類，並無特別限制，例如可例舉：玻璃纖維、碳纖維、鈦酸鉀晶鬚、氧化鋅晶鬚、碳酸鈣晶鬚、矽灰石晶鬚、硼酸鋁晶鬚、芳香族聚醯胺纖維、氧化鋁纖維、碳化矽纖維、陶瓷纖維、石棉纖維、石膏纖維、金屬纖維等纖維狀填料；滑石、水滑石、矽灰石、沸石、絹雲母、雲母、高嶺土、黏土、葉蠟石、膨潤土、石棉、氧化鋁矽酸鹽等矽酸鹽；氧化矽、氧化鎂、氧化鋁、氧化鋇、氧化鈦、氧化鐵等金屬化合物；碳酸鈣、碳酸鎂、白雲石等碳酸鹽；硫酸鈣、硫酸鋇等硫酸鹽；氫氧化鈣、氫氧化鎂、氫氧化鋁等金屬氫氧化物；玻璃珠、玻璃鱗片、玻璃粉、陶瓷珠、氮化硼、碳化矽、碳黑、二氧化矽、石墨等非纖維填料等無機材料。該等填料可單獨使用1種，又，亦可組合2種以上使用。該等填料之中，宜例舉滑石、水滑石、二氧化矽、黏土、氧化鈦；更宜例舉滑石、黏土。關於填料之含量，並無特別限定，例如可例舉：相對於脂肪族聚醯胺樹脂每100重量份，填料為5~100重量份、宜為10~75重量份、更宜為25~50重量份。藉由以此種含量包含填料，可謀求提昇脂肪族聚醯胺中空纖維膜之強度、伸長率、彈性模數。

【0035】 於脂肪族聚醯胺中空纖維膜中，亦可根據需要包含增黏劑、抗氧化劑、表面改質劑、滑劑、界面活性劑等添加劑，以控制孔徑或提昇膜性能等。

【0036】 脂肪族聚醯胺中空纖維膜之外徑係根據脂肪族聚醯胺中空纖維膜之用途、緻密層及支持層之厚度、要具備之透液性能等而適當設定，於考慮到填

充至模組時之有效膜面積、膜強度、於中空部流過之流體之壓力損失、與屈曲壓之關係之情形時，中空纖維膜之外徑可例舉：400 μm 以上、宜為450~4000 μm 、更宜為500~3500 μm 。又，脂肪族聚醯胺中空纖維膜之內徑並無特別限制，例如可例舉：100~3000 μm 、宜為200~2500 μm 、更宜為300~2000 μm 、進一步宜為300~1500 μm 。本發明中，關於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之外徑及內徑，係藉由針對5根中空纖維膜，利用光學顯微鏡以倍率200倍進行觀察，測定各中空纖維膜之外徑及內徑(均成為最大徑之部位)並算出各自之平均值而求出之值。

【0037】 脂肪族聚醯胺中空纖維膜之厚度係根據脂肪族聚醯胺中空纖維膜之用途、緻密層及支持層之厚度、要具備之透液性能等而適當設定，例如可例舉：50~600 μm 、宜為100~350 μm 。於本發明中，脂肪族聚醯胺中空纖維膜之厚度係藉由用自外徑減去內徑所得之值除以2而算出之值。

【0038】 此處，過濾膜(分離膜)按其分離對象之大小順序，從大到小分類為微濾(MF)膜、超過濾(UF)膜、奈米過濾(NF)膜、逆浸透(RO)膜，UF膜以下之過濾膜中，使用區分分子量作為其捕捉對象物質大小之指標。區分分子量係由使用既知分子量之標準物質之透過試驗來確定。區分分子量係由藉由透過試驗保持90%以上之下限分子尺寸(道爾頓單元：Da)所確定。本發明中，超過濾膜之區分分子量為1000~100萬，奈米過濾膜之區分分子量為200~1000。

【0039】 於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之緻密層之表面形成包含藉由界面縮聚所獲得之交聯樹脂之分離功能層時，由緻密層主導之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之區分性能反映進行界面縮聚反應之緻密層表面之特性，因此脂肪族聚醯胺中空纖維膜之區分性能會對分離功能層之形成及特性造成大影響。為了將有機溶劑系被處理液中之溶質(尤其是分子量200~1000左右之低分子溶質)之阻擋性能優異之分離功能層形成於緻密層之表面，本發明之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之區分分子量宜為超過濾膜之範圍，更宜為1萬~30萬，進一步宜為2萬~10萬，

更進一步宜為3萬~8萬，進一步更宜為4萬~7萬，尤以5萬~7萬為佳。若區分分子量為前述範圍內，則可於緻密層之表面及表層部(接近表面之層內部)形成均一之分離功能層而進行複合化，可獲得以更高等級兼顧了有機溶劑之透液性能與有機溶劑系被處理液中之溶質之阻擋性能之本發明之複合中空纖維膜。再者，脂肪族聚醯胺中空纖維膜之區分分子量可藉由適當調整緻密層之厚度、及支持層之細孔孔徑等而調整至目標值。

【0040】 於本發明中，脂肪族聚醯胺中空纖維膜之區分分子量於大於3000之情形時，係使用葡聚糖作為標準物質，使用水作為溶劑時所確定之值。脂肪族聚醯胺中空纖維膜之區分分子量(大於3000之情形)具體而言，係使用脂肪族聚醯胺中空纖維膜製作橫流模組，並以內壓橫流方式使用分別以預定濃度包含複數種既知分子量之葡聚糖之水溶液作為循環液(原液)時所確定之值，係藉由高效液相層析法分別測定透過液中之葡聚糖濃度，依據下述式算出各分子量時之溶質阻擋率後，將各結果繪製成橫軸表示分子量且縱軸表示阻擋率之曲線圖，所獲得之近似曲線與阻擋率90%之交點之分子量。

溶質阻擋率(%) = { (原液中之葡聚糖濃度 - 透過液中之葡聚糖濃度) / 原液中之葡聚糖濃度 } × 100

【0041】 又，於本發明中，脂肪族聚醯胺中空纖維膜之區分分子量於3000以下之情形時，係使用單分散聚苯乙烯作為標準物質，並使用N-甲基-2-吡咯啉酮(以下，亦稱為「NMP」)作為溶劑時所確定之值。脂肪族聚醯胺中空纖維膜之區分分子量(3000以下之情形)具體而言，係使用脂肪族聚醯胺中空纖維膜製作橫流模組，並以內壓橫流方式使用分別以預定濃度包含複數種既知分子量之聚苯乙烯之NMP溶液作為循環液(原液)時所確定之值，係藉由高效液相層析法分別測定透過液中之聚苯乙烯濃度，依據下述式算出各分子量時之溶質阻擋率後，將各結果繪製成橫軸表示分子量且縱軸表示阻擋率之曲線圖，所獲得之近似曲線與

阻擋率90%之交點之分子量。

溶質阻擋率(%) = $\{(\text{原液中之聚苯乙烯濃度} - \text{透過液中之聚苯乙烯濃度}) / \text{原液中之聚苯乙烯濃度}\} \times 100$

【0042】 成為複合中空纖維膜之基材之脂肪族聚醯胺中空纖維膜係承擔複合中空纖維膜之力學特性之部分，主要與耐壓性相關之中空纖維膜之徑向之應力特性變得重要。應力可以對中空部之內壓之形式賦予，徑向之斷裂應力可以內壓之破裂壓進行評價。又，膜過濾時之運行壓力亦與透過速度相關，因此脂肪族聚醯胺中空纖維膜之耐壓性宜為足夠高。本發明之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之破裂壓並無特別限制，可藉由適當調整脂肪族聚醯胺樹脂之結晶性及分子量等材料特性、中空纖維膜之內徑與膜厚之比、緻密層之厚度、支持層之厚度及空隙率、及支持層之細孔孔徑等而調整至目標值，就提昇膜過濾時之運行壓力以增加透液量之觀點而言，宜為2.1MPa以上，更宜為2.5MPa以上，進一步宜為2.8MPa以上，進一步更宜為3.0MPa以上。脂肪族聚醯胺中空纖維膜之破裂壓之上限值通常為4.0MPa以下，宜為3.8MPa以下。具體而言，脂肪族聚醯胺中空纖維膜之破裂壓宜為2.1~4.0MPa，更宜為2.5~3.8MPa，進一步宜為2.8~3.8MPa，進一步更宜為3.0~3.8MPa。本發明中，脂肪族聚醯胺中空纖維膜之破裂壓係對使用脂肪族聚醯胺中空纖維膜所製作之模組逐漸施加水壓，脂肪族聚醯胺中空纖維膜斷裂時之壓力(MPa)。

【0043】 脂肪族聚醯胺中空纖維膜之破裂壓具體而言，利用以下之方法進行測定。首先，製作圖2a所示之模組8。具體而言，首先，準備將10根中空纖維膜8a切割成30cm長度，並將其等對齊收束而成者。繼而，準備外徑8mm、內徑6mm、長度50mm之尼龍硬質管8b，自該管之一端部開口插入長度20mm左右之橡皮塞，而堵住該一端部開口。繼而，自該管之塞有橡皮塞之端部之相反側之開口部注入2液混合型環氧樹脂，將管內側空間用該環氧樹脂填充。其後，將前述

準備好之收束中空纖維膜而成者彎曲成大致U字狀，將中空纖維膜之兩端部以環氧樹脂不會滲入中空部之方式熱密封而進行封堵，並插入至前述填充有環氧樹脂之管內直至該端部前端與橡皮塞接觸，於此狀態下使環氧樹脂硬化。繼而，將硬化之環氧樹脂部分之橡皮塞側之區域連同管一起切割，藉此製作中空纖維膜之兩端部之中空部開口之模組8。

繼而，於圖 2b 所示之裝置中設置模組 8，藉由手壓泵 9 對模組 8 施加水壓，將斷裂時之壓力(MPa)設為破裂壓。

【0044】 脂肪族聚醯胺中空纖維膜之結晶化度並無特別限制，通常為25%以上，就提高耐溶劑性及耐壓性之觀點而言，宜為30%以上，更宜為35%以上，進一步宜為40%以上。進一步更宜為45%以上，尤以50%以上為佳。再者，脂肪族聚醯胺中空纖維膜之結晶化度例如可藉由進行退火(熱處理)而調整至目標值。退火例如可使用乾熱法、高壓釜法等方法。

【0045】 於本發明中，脂肪族聚醯胺中空纖維膜之結晶化度係藉由X射線繞射法(XRD)所測定之值。具體而言，於測定台上無間隙地排列複數根中空纖維樣品，藉由散射角度之掃描測定，獲得散射向量與散射強度之散射圖案之圖譜。針對所獲得之圖譜，圖譜分離為來自結晶之成分、與來自非晶質之成分並進行定量化，藉此求出結晶化度。

【0046】 [緻密層]

緻密層係於前述脂肪族聚醯胺中空纖維膜中緻密之微細孔集合之區域，且係於倍率 10000 倍以上之掃描式電子顯微鏡(SEM)照片中實質上未觀察到細孔存在之區域。

【0047】 緻密層可形成於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之內腔側表面，亦可形成於外側表面，或形成於兩側表面，就以更高等級兼顧有機溶劑之透液性能與有機溶劑系被處理液中之溶質之阻擋性能之觀點而言，宜為形成於內腔側表面。再

者，於利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察緻密層時，於緻密層存在於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之外側表面之情形時，將脂肪族聚醯胺中空纖維膜剪裁成適當大小並載置於試樣台後，實施Pt、Au、Pd等之蒸鍍處理而進行觀察即可，又，於緻密層存在於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之內腔側表面之情形時，利用手術刀等銳利之刀具將脂肪族聚醯胺中空纖維膜沿長度方向剪裁，使內腔側表面露出後剪裁成適當大小，載置於試樣台後，實施Pt、Au、Pd等之蒸鍍處理而進行觀察即可。

【0048】 緻密層之厚度並無特別限制，可藉由適當調整製膜原液之溶劑、濃度、及溫度、凝固液之種類、及溫度等而調整至目標值，就提昇有機溶劑系被處理液中之溶質之阻擋性能之觀點、及分離功能層之穩定化之觀點而言，宜為0.1 μm 以上，更宜為0.2 μm 以上，進一步宜為0.3 μm 以上，又，就提昇有機溶劑之透液性能之觀點而言，宜為2.0 μm 以下，更宜為1.8 μm 以下，進一步宜為1.5 μm 以下，進一步更宜為1.2 μm 以下，更進一步宜為1.0 μm 以下。具體而言，緻密層之厚度宜為0.1~2.0 μm ，更宜為0.2~1.8 μm ，進一步宜為0.3~1.5 μm ，進一步更宜為0.3~1.2 μm ，更進一步宜為0.3~1.0 μm 。本發明中，緻密層之厚度係藉由如下方式所求出之值：於倍率10000倍之脂肪族聚醯胺中空纖維膜截面之掃描式電子顯微鏡(SEM)照片中，以一定間隔測定10處實質上未觀察到細孔存在之區域之距離(厚度)，並算出其平均值。

【0049】 [支持層]

支持層係於前述脂肪族聚醯胺中空纖維膜中前述緻密層以外之區域，且係於倍率 2000 倍之掃描式電子顯微鏡(SEM)照片中實質上觀察到細孔存在之具有連續多孔結構之多孔質區域。

【0050】 支持層之細孔孔徑並無特別限制，只要其強度足以保持緻密層，且不會顯著地阻礙流體透過即可。

【0051】 支持層之空隙率並無特別限制，於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之製造中，可藉由適當調整製膜原液之溶劑、濃度、及溫度、凝固液之種類、及溫度等而調整至目標值，就製膜容易性之觀點、及提高膜強度以可提昇膜過濾時之運行壓力來增加透液量之觀點而言，宜為60~80%，更宜為63~78%，進一步宜為65~77%，更進一步宜為66~76%。

【0052】 於本發明中，支持層之空隙率係藉由以下之方法算出。於將脂肪族聚醯胺中空纖維膜或複合中空纖維膜在與長度方向垂直之方向上割斷之截面中，於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之支持層之厚度方向上以等間隔對5個部位拍攝掃描式電子顯微鏡(SEM)照片。具體而言，以如下方式進行拍攝。圖11係將脂肪族聚醯胺中空纖維膜在與長度方向垂直之方向上割斷之截面模式圖，圖12及圖13係圖11中由虛線包圍之區域之局部放大圖，係表示具有緻密層10及支持層11之脂肪族聚醯胺中空纖維膜8a之例之圖。再者，於圖11~13中，分離功能層之記載省略。如圖12所示，自脂肪族聚醯胺中空纖維膜8a之內腔中心朝向外側表面劃直線，將該直線自支持層11之內腔側表面朝向外側表面進行5等分。並且，如圖12所示，確定5等分之線段之中點。並且，如圖13所示，以該中點成為拍攝圖像之中心之方式，並以拍攝圖像中僅包含支持層11部分且細孔數成為30~300之倍率，於5個部位以統一倍率進行拍攝。於拍攝到之5個部位之SEM照片中，使用圖像解析軟體(ImageJ)進行前述區域之圖像解析，藉由二值化處理區分細孔部分與聚合物部分後，分別算出總細孔面積相對於解析區域面積之面積比率(%)，算出其平均值。

【0053】 [分離功能層]

分離功能層係為了提昇有機溶劑系被處理液中之溶質之阻擋性能，而設置於前述脂肪族聚醯胺中空纖維膜之緻密層之表面之層。於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之緻密層之表面具有分離功能層之本發明之複合中空纖維膜與不具有分離

功能層之脂肪族聚醯胺中空纖維膜相比，有機溶劑系被處理液中之溶質(尤其是分子量 200~1000 左右之低分子溶質)之阻擋性能顯著提昇，而可以高等級兼顧有機溶劑之透液性能與有機溶劑系被處理液中之溶質之阻擋性能。

【0054】 分離功能層亦可設置於前述脂肪族聚醯胺中空纖維膜之內腔側表面所具有之緻密層的表面、或前述脂肪族聚醯胺中空纖維膜之外側表面所具有之緻密層的表面，但較佳為設置於前述脂肪族聚醯胺中空纖維膜之內腔側表面所具有之緻密層之表面。其理由如下：若於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之外側表面所具有之緻密層之表面設置分離功能層，則容易因過濾時之中空纖維膜彼此之接觸而產生分離功能層之剝離、或於模組製作時在模組兩端與密封劑之界面產生剝離。又，於脂肪族聚醯胺中空纖維膜於其兩面具有緻密層之情形時，分離功能層可僅設置於其中一緻密層之表面，亦可設置於兩個緻密層之表面，根據前述理由，宜為僅設置於內腔側表面所具有之緻密層之表面。

【0055】 分離功能層係包含藉由界面縮聚所獲得之交聯樹脂作為主成分之層，更具體而言，係由藉由包含3官能以上之單體之2種以上之多官能單體之界面縮聚反應所獲得之交聯樹脂形成的具有網狀結構之層。分離功能層由於由交聯樹脂形成，故而對於各種類型之有機溶劑具備優異之耐性，即便與工業上使用之各種類型之有機溶劑接觸，亦可穩定地維持膜性能。交聯樹脂只要為藉由界面縮聚所獲得之具有交聯結構之樹脂，則並無特別限制，例如可例舉：交聯聚醯胺樹脂、及交聯聚酯樹脂等。交聯樹脂可包含1種，亦可包含2種以上。於交聯聚醯胺樹脂之情形時，通常使用2官能以上之多官能胺與2官能以上之多官能醯鹵作為多官能單體。於交聯聚酯樹脂之情形時，通常可使用2官能以上之多元醇與2官能以上之多官能醯鹵作為多官能單體。藉由使用反應性高之醯鹵，可容易瞬時地進行界面縮聚反應。本發明中，就提昇分離功能層之耐溶劑性之觀點、及獲得可以更高等級兼顧有機溶劑之透液性能與有機溶劑系被處理液中之溶質之阻擋性能

之複合中空纖維膜的觀點而言，構成分離功能層之交聯樹脂宜為交聯聚醯胺樹脂，更宜為交聯芳香族聚醯胺樹脂。以下，作為代表例，對構成分離功能層之交聯樹脂為交聯聚醯胺樹脂之情形進行說明。

【0056】 作為交聯聚醯胺樹脂之原料單體之多官能胺係於一分子中具有至少2個胺基之胺，例如可例舉：2個胺基於鄰位、間位、或對位中之任一位置處鍵結於苯環而成之苯二胺、苯二甲胺、3,5-二胺苯甲酸、3-胺基苄基胺、4-胺基苄基胺、聯苯及二苯甲烷等直接或經由官能基鍵結有苯環之芳香族烴之2個氫原子被取代為2個胺基而成之化合物等芳香族二胺、1,3,5-三胺基苯、1,2,4-三胺基苯、聯苯及二苯甲烷等直接或經由官能基鍵結有苯環之芳香族烴之3個氫原子被取代為3個胺基而成之化合物等芳香族三胺、聯苯及二苯甲烷等直接或經由官能基鍵結有苯環之芳香族烴之4個氫原子被取代為4個胺基而成之化合物(例如3,3',4,4'-四胺基聯苯等)等芳香族四胺等芳香族多官能胺；乙二胺、丙二胺等脂肪族多官能胺；1,2-二胺環己烷、1,4-二胺環己烷、4-胺基哌啶、哌啶、4-胺基乙基哌啶等脂環式多官能胺等。前述多官能胺可進一步經鹵素原子、磺基、烷基、及氟烷基等取代基取代。該等多官能胺可使用1種，亦可併用2種以上。又，該等多官能胺中，就提昇有機溶劑系被處理液中之溶質之阻擋性能之觀點、反應性、操作性、及獲取容易性等觀點而言，宜為芳香族多官能胺，更宜為芳香族2~4官能胺，進一步宜為選自於由間苯二胺、對苯二胺、苯二甲胺、3,5-二胺苯甲酸、3-胺基苄基胺、及4-胺基苄基胺所構成群組中之至少1種芳香族二胺，尤以間苯二胺為佳。

【0057】 作為交聯聚醯胺樹脂之原料單體之多官能醯鹵係於一分子中具有至少2個鹵化羰基之醯鹵，例如可例舉：均苯三甲酸氯化物、1,3,5-環己烷三羧酸三氯化物、1,2,4-環丁烷三羧酸三氯化物等3官能醯鹵；聯苯二羧酸二氯化物、偶氮苯二羧酸二氯化物、對苯二甲酸氯化物、間苯二甲酸氯化物、萘二羧酸氯化物

等芳香族2官能醯鹵、己二醯鹵、癸二醯鹵等脂肪族2官能醯鹵、環戊烷二羧酸二氯化物、環己烷二羧酸二氯化物、四氫呋喃二羧酸二氯化物等脂環式2官能醯鹵等2官能醯鹵等。該等多官能醯鹵可使用1種，亦可併用2種以上。為了獲得交聯聚醯胺樹脂，需要使用3官能以上之多官能胺及/或多官能醯鹵，就提昇分離功能層之耐溶劑性之觀點、提昇有機溶劑系被處理液中之溶質之阻擋性能之觀點、反應性、操作性、及獲取容易性等觀點而言，宜為使用3官能醯鹵，更宜為均苯三甲醯鹵。

【0058】 分離功能層亦可包含非交聯聚醯胺樹脂(藉由二胺與2官能醯鹵之界面縮聚反應所獲得之直鏈狀聚醯胺樹脂)，就提昇分離功能層之耐溶劑性之觀點而言，宜為不包含非交聯聚醯胺樹脂。於分離功能層包含非交聯聚醯胺樹脂之情形時，非交聯聚醯胺樹脂之含量宜為20重量%以下，更宜為10重量%以下，進一步宜為5重量%以下。

【0059】 分離功能層亦可根據需要，包含增黏劑、抗氧化劑、表面改質劑、滑劑、界面活性劑等添加劑。

【0060】 分離功能層之厚度並無特別限制，由於極薄(未達 $0.1\mu\text{m}$)，故而為了準確地測定其厚度，即便以掃描式電子顯微鏡(SEM)之10~20萬倍之倍率進行觀察，亦非常地困難。本發明之分離功能層以與脂肪族聚醯胺中空纖維膜之緻密層完全一體化之形態被觀察到，因此難以特定分離功能層之厚度。然而，於分離功能層為具有大凹凸之形態之情形時，作為與緻密層不同之凸凹圖像被觀察到，根據SEM圖像可判斷分離功能層之存在。即便於該情形時，亦難以特定分離功能層之厚度。另一方面，由於實施了界面縮聚反應之表面於SEM圖像中之形態係與未進行界面縮聚反應之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之緻密層之表面於SEM圖像中之形態不同的形態(可見緻密層之表面所不存在之大量圓形突起等)，因此藉由對SEM圖像進行比較，可確認分離功能層之存在。

【0061】又，分離功能層之存在之確認亦可藉由複合中空纖維膜之漏氣試驗來進行。漏氣試驗法係如下方法：對乾燥狀態之複合中空纖維膜之中空部進行0.2MPa左右之空氣加壓而製成封閉了加壓空氣之狀態，對封閉壓力之經時降低進行評價。於脂肪族聚醯胺中空纖維膜具有超過濾膜之區域之孔徑之情形時，脂肪族聚醯胺中空纖維膜完全無法保持封閉壓力。另一方面，藉由分離功能層而完全複合化之複合中空纖維膜可大致完全地保持封閉壓力。因此，可藉由對能否保持封閉壓力進行試驗而確認分離功能層之存在。又，可藉由對封閉壓力之保持狀態進行定量化來判定分離功能層之形成狀態是否良好，因此漏氣試驗法對於確認分離功能層之缺陷等有效。作為本發明之複合中空纖維膜之一實施態樣，於由下述式1定義之膜面積(S)與供加壓之總空間體積(V)下，進行漏氣試驗時之漏氣量(壓力降低量)每5分鐘，宜為0.05MPa以下，更宜0.02MPa以下，進一步宜為0.005MPa以下。

$$(式 1) V/S = 0.0002 \times 0.45/R$$

R 為複合中空纖維膜之內徑(mm)。又，V/S 之誤差為±10%以內。

於利用壓力降低來檢測透過中空纖維膜漏氣之狀態之情形時，為了定量而需要膜面積 S(洩漏之部分)與總加壓空間體積 V 為一定程度固定值。於中空纖維膜之情形時，中空纖維本身之中空體積部因內徑變化而產生變動，體積與膜面積之比與內徑成比例。又，模組尺寸或洩漏測試機尺寸亦因中空纖維膜之粗細等而產生變動，因此需要將其等如前述式 1 所示進行修正。本發明中，以中空纖維膜之內徑 0.45mm 且每 1m²，0.0002m³ 之空間中的漏氣試驗作為基準，找到了最佳值，對於本發明中適宜之內徑 0.1~3mm 之中空纖維膜，基於該基準並藉由前述式 1 所記載之關係，對於內徑不同之中空纖維膜，將條件標準化。

【0062】複合中空纖維膜之漏氣量(壓力降低量)具體而言，利用以下之方法進行測定。首先，準備將20根複合中空纖維膜切割成30cm長度，並將其等對

齊收束而成者。繼而，準備外徑12.7mm、內徑9.5mm、長度53mm之聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)管，於該管之一端部開口進一步地插入內徑12mm、長度約50mm之矽酮管15mm左右而連結，向矽酮管之與插入至PBT管之側之相反側插入長度20mm左右之橡皮塞，而堵住該一端部開口。繼而，自該連結管之與塞有橡皮塞之側之相反側之開口部注入2液混合型環氧樹脂，而將管內側空間用該環氧樹脂填充。其後，將前述準備好之收束複合中空纖維膜而成者之一端以環氧樹脂不會滲入至中空部之方式熱密封而進行封堵，並插入至前述填充有環氧樹脂之管內直至該端部前端與橡皮塞接觸，於此狀態下使環氧樹脂硬化。繼而，將硬化之環氧樹脂部分之橡皮塞側之區域連同管一起切割而將中空部開口。對於另一端，亦進行同樣之操作，製作複合中空纖維膜之兩端部之中空部開口之橫流模組。模組之膜面積設為中空纖維之內面積基準，根據中空纖維之內徑、根數、及有效長度而算出。

將與所製作之模組之中空部連結之出口之一端密封，於另一端安裝閥、及在閥與模組之間具有壓力計之加壓管線。對中空部進行 0.2MPa 之空氣加壓力，關閉閥以封閉壓力。隨後立即開始經時性地確認壓力，測定 5 分鐘後之壓力之變化量。再者，估算包括中空纖維、模組、加壓管線等在內之封閉體積(總加壓空間體積 V)，以膜面積 S 與總加壓空間體積 V 之比成為前述式 1 之關係之±10%以內的方式控制管線之長度等。

【0063】 [複合中空纖維膜之破裂壓]

本發明之複合中空纖維膜於下述條件下所測定之破裂壓為 2.25MPa 以上，由於在有機溶劑中之機械強度高(耐壓性優異)，故而可提高膜過濾時之運行壓力以增大有機溶劑之透液量。

<破裂壓>

一邊將 N-甲基-2-吡咯啉酮通液到使用複合中空纖維膜所製作之模組，一邊

以 10 分鐘為間隔每次升壓 0.25MPa，測定複合中空纖維膜斷裂時之壓力(MPa)。

【0064】關於複合中空纖維膜之前述破裂壓，就提高膜過濾時之運行壓力以更為增大有機溶劑之透液量之觀點而言，宜為2.5MPa以上，更宜為2.75MPa以上。複合中空纖維膜之前述破裂壓之上限值通常為4.0MPa以下。具體而言，複合中空纖維膜之前述破裂壓宜為2.5~4.0MPa，更宜為2.75~4.0MPa。複合中空纖維膜之前述破裂壓可藉由適當調整脂肪族聚醯胺中空纖維膜及分離功能層之形成材料、緻密層之厚度、支持層之厚度及空隙率、及支持層之細孔孔徑等而調整至目標值。

【0065】複合中空纖維膜之前述破裂壓具體而言，利用以下方法進行測定。首先，準備將20根複合中空纖維膜切割成30cm長度，並將其等對齊並收束而成者。繼而，準備外徑12.7mm、內徑9.5mm、長度53mm之聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)管，向該管之一端部開口進一步插入內徑12mm、長度約50mm之矽酮管15mm左右而連結，向矽酮管之與插入至PBT管之側之相反側插入長度20mm左右之橡皮塞，而堵住該一端部開口。繼而，自該連結管之與塞有橡皮塞之側之相反側之開口部注入2液混合型環氧樹脂，而將管內側空間用該環氧樹脂填充。其後，將前述準備好之收束複合中空纖維膜而成者之一端以環氧樹脂不會滲入至中空部之方式熱密封而進行封堵，並插入至前述填充有環氧樹脂之管內直至該端部前端與橡皮塞接觸，於此狀態下使環氧樹脂硬化。繼而，將硬化之環氧樹脂部分之橡皮塞側之區域連同管一起切割而將中空部開口。針對另一端，亦進行同樣之操作，製作複合中空纖維膜之兩端部之中空部開口之橫流模組。

將所製作之橫流模組 6 連接於圖 1 所示之內壓式分離處理管線，藉由送液循環泵 2 進行連接而使 NMP 透過至橫流模組 6。模組中，藉由調節器 5 來調節一次側壓力計 3 之壓力及二次側壓力計 4 之壓力，將一次側壓力計 3 之壓力與二次側壓力計 4 之壓力之算術平均值設為施加壓力，以 10 分鐘為間隔每次升壓

0.25MPa。然後，將複合中空纖維膜斷裂時，即發生急劇之壓力降低時之壓力(MPa)設為破裂壓。

【0066】 [有機溶劑之透液性能及溶質之阻擋性能]

本發明之複合中空纖維膜係於前述脂肪族聚醯胺中空纖維膜之緻密層之表面設置有前述分離功能層，藉此可以高等級兼顧有機溶劑之透液性能與有機溶劑系被處理液中之溶質之阻擋性能，例如具有以下之透液性能及阻擋性能。

【0067】 作為本發明之複合中空纖維膜之一實施態樣，25°C下相對於複合中空纖維膜之前述破裂壓為75%之壓力下之NMP之透過量宜為6L/(m²·h)以上，更宜為8L/(m²·h)以上，進一步宜為10L/(m²·h)以上，更進一步宜為11L/(m²·h)以上，進一步更宜為12L/(m²·h)以上，更進一步更宜為14L/(m²·h)以上。再者，前述NMP透過量之上限值通常為20L/(m²·h)以下。具體而言，25°C下相對於複合中空纖維膜之前述破裂壓為75%之壓力下之NMP之透過量宜為6~20L/(m²·h)，更宜為8~20L/(m²·h)，進一步宜為10~20L/(m²·h)，更進一步宜為11~20L/(m²·h)，進一步更宜為12~20L/(m²·h)，更進一步更宜為14~20L/(m²·h)。前述NMP透過量可藉由適當調整脂肪族聚醯胺中空纖維膜之區分分子量、緻密層之厚度、分離功能層之形成材料之種類等而調整至目標值。

【0068】 前述NMP透過量係藉由內壓式過濾所測定之值，係藉由以下程序所測定之值。首先，準備將20根複合中空纖維膜切割成30cm長度，並將其等對齊收束而成者。繼而，準備外徑12.7mm、內徑9.5mm、長度53mm之聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)管，向該管之一端部開口進一步插入內徑12mm、長度約50mm之矽酮管15mm左右而連結，向矽酮管之與插入至PBT管之側之相反側插入長度20mm左右之橡皮塞，而堵住該一端部開口。繼而，自該連結管之與塞有橡皮塞之側之相反側之開口部注入2液混合型環氧樹脂，而將管內側空間用該環氧樹脂填充。其後，將前述準備好之收束複合中空纖維膜而成者之一端以環氧樹脂不會

滲入至中空部之方式熱密封而進行封堵，並插入至前述填充有環氧樹脂之管內直至該端部前端與橡皮塞接觸，於此狀態下使環氧樹脂硬化。繼而，將硬化之環氧樹脂部分之橡皮塞側之區域連同管一起切割而將中空部開口。對另一端亦進行同樣之操作，而製作複合中空纖維膜之兩端部之中空部開口之橫流模組。

將所製作之橫流模組 6 連接至圖 1 所示之內壓式分離處理管線，藉由送液循環泵 2 進行連接而使流動液透過至橫流模組 6。流動液使用 NMP。模組中，藉由調節器 5 來調節一次側壓力計 3 之壓力及二次側壓力計 4 之壓力，使一次側壓力計 3 之壓力與二次側壓力計 4 之壓力之算術平均值相對於複合中空纖維膜之前述破裂壓成為 75%。於模組內透過之流動液中透過複合中空纖維膜之細孔者係以自流動液分離出之透過液之形式回收，剩餘部分係再次於分離處理管線中循環。將循環開始 2 小時後至 4 小時後自橫流模組 6 流出之透過液藉由接盤 7 進行回收，依據下述算出式而算出 NMP 透過量(L/(m² · h))。

NMP 透過量 = 透過複合中空纖維膜之外側之 NMP 之容量(L)/[複合中空纖維膜之內徑(m)×3.14×複合中空纖維膜之有效過濾長度(m)×20(根)×時間(h)]

複合中空纖維膜之有效過濾長度：橫流模組中複合中空纖維膜之外表面中未被環氧樹脂被覆之部分之長度。

【0069】 本發明之複合中空纖維膜宜為超過濾膜或奈米過濾膜，更宜為奈米過濾膜，即區分分子量為200~1000。然而，區分分子量之測定方法繁雜，因此作為鑑定過濾膜之分類之簡單方法，藉由特定物質之阻擋性能來進行評價。本發明中，使用相當於作為OSN之區分分子量之最小分子量之二苯基砒(分子量：218.27)之阻擋率。又，區分分子量未達1000係使用單分散聚苯乙烯(分子量：1000)之阻擋率來確認。本發明之複合中空纖維膜對分子量1000之聚苯乙烯之阻擋率為90%以上，又，作為低分子之二苯基砒之阻擋率為30%以上，滿足作為奈米過濾膜之性能。

【0070】 作為本發明之複合中空纖維膜之一實施態樣，過濾溶劑為NMP且溶質為二苯基砒之溶液時之二苯基砒之阻擋率宜為30%以上，更宜為35%以上，進一步宜為50%以上，更進一步宜為60%以上，尤以70%以上為佳。前述二苯基砒之阻擋率可藉由適當選擇分離功能層之形成材料之種類等而調整至目標值。

【0071】 二苯基砒或聚苯乙烯之阻擋率係藉由內壓式過濾所測定之值，除使用包含二苯基砒或聚苯乙烯0.2重量%之NMP溶液以外，係藉由與前述NMP透過量之測定相同之測定程序進行測定之值。二苯基砒或聚苯乙烯之濃度可藉由液相層析法進行測定。二苯基砒或聚苯乙烯之阻擋率根據以下之式算出。

$$\text{阻擋率} = 100 - (\text{透過液之濃度} / \text{流動液之濃度}) \times 100$$

【0072】 [耐有機溶劑性]

本發明之複合中空纖維膜係主要由脂肪族聚醯胺樹脂及交聯樹脂(宜為交聯芳香族聚醯胺樹脂)所形成，因此即便與各種類之有機溶劑接觸，亦具備抑制強度或伸長率之變化而穩定地保持膜結構之特性(耐有機溶劑性)。更具體而言，本發明之複合中空纖維膜對於醇類、非質子性極性溶劑、烴類、高級脂肪酸、酮類、酯類、醚類等之有機溶劑具有耐性。作為此種有機溶劑之種類，具體而言例示以下者。

醇類：甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、苄醇等一級醇；異丙醇、異丁醇等二級醇；第三丁醇等三級醇；乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、甘油等多元醇。

酮類：丙酮、甲基乙基酮、環己酮、二異丙酮等。

醚類：3-甲氧基丁醇、乙酸 3-甲氧基丁酯、四氫呋喃、二乙醚、二異丙醚、1,4-二噁烷、乙二醇單甲醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯等。

非質子性極性溶劑：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砒、N-甲基-2-吡咯啉酮、環丁砒等。

酯類：乙酸乙酯、乙酸異丁酯、乳酸乙酯、鄰苯二甲酸二甲酯、鄰苯二甲酸二乙酯、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯等。

烴類：石油醚、戊烷、己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯、液態石蠟、汽油、及礦物油。

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

【0073】 [用途]

本發明之複合中空纖維膜例如可於半導體工業、化學工業、食品工業、醫藥品工業、醫療品工業等領域中適宜地用作超過濾膜或奈米過濾膜。尤其是本發明之複合中空纖維膜對於非質子性極性溶劑之耐性高，於使用該溶劑之產業領域中，可適宜地用於將包含該溶劑及溶質之被處理液作為處理對象之過濾。

【0074】 又，本發明之複合中空纖維膜具有對於各種有機溶劑之耐性，因此可適宜地用於將包含有機溶劑及溶質之被處理液作為處理對象之膜分離製程。

【0075】 3.複合中空纖維膜之製造方法

針對本發明之複合中空纖維膜之製造方法，只要可獲得前述結構之複合中空纖維膜，則無特別限制，作為適宜一例，可例舉包括下述第 1 步驟~第 4 步驟之製造方法。

第 1 步驟：於 100°C 以上之溫度下，使脂肪族聚醯胺樹脂以 20 重量%以上之濃度溶解於具有 150°C 以上之沸點且於未達 100°C 之溫度下不與脂肪族聚醯胺樹脂相容之有機溶劑中而製備製膜原液。

第 2 步驟：藉由將前述製膜原液於 100°C 以下之凝固浴中以預定形狀擠出，

而使脂肪族聚醯胺樹脂凝固成膜狀，於該步驟中，使與前述製膜原液中所使用之有機溶劑具有相容性且與脂肪族聚醯胺樹脂之親和性低之凝固液接觸於以預定形狀擠出之前述製膜原液之至少一表面，而形成在至少一表面具有緻密層之脂肪族聚醯胺中空纖維膜。

第 3 步驟：自前述第 2 步驟中所形成之脂肪族聚醯胺中空纖維膜將製膜原液溶劑及凝固液去除。

第 4 步驟：於進行前述第 3 步驟所獲得之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之至少一緻密層之表面形成包含藉由界面縮聚所獲得之交聯樹脂之分離功能層。

【0076】 [脂肪族聚醯胺中空纖維膜之形成]

以下，針對用以形成脂肪族聚醯胺中空纖維膜之前述第 1 步驟～第 3 步驟，逐個步驟進行詳述。

【0077】 [第1步驟]

第 1 步驟中，於 100°C 以上之溫度下，使脂肪族聚醯胺樹脂以 20 重量%以上之濃度溶解於具有 150°C 以上之沸點且於未達 100°C 之溫度下不會與脂肪族聚醯胺樹脂相容之有機溶劑中而製備製膜原液。

【0078】 作為具有150°C 以上之沸點且於未達100°C 之溫度下不會與脂肪族聚醯胺樹脂相容之有機溶劑，例如可例舉：非質子性極性溶劑、甘油醚類、多元醇類、有機酸及有機酸酯類、高級醇類等。作為非質子性極性溶劑，具體而言，可例舉：環丁砜、二甲基砜、二甲基亞砜、 γ -丁內酯、 δ -戊內酯、 ϵ -己內酯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯等。作為甘油醚類，具體而言，可例舉：二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、三乙二醇二甲醚、二乙二醇二丁醚、四乙二醇二甲醚等。作為多元醇類，具體而言，可例舉甘油、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、己二醇、1,3-丁二醇、聚乙二醇(分子量100~10000)等。作為有機酸及有機酸酯類，具體而言，可例舉：

鄰苯二甲酸二甲酯、鄰苯二甲酸二乙酯、鄰苯二甲酸二異丙酯、鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸丁酯苄酯、水楊酸甲酯、油酸、棕櫚酸、硬脂酸、月桂酸等。該等有機溶劑之中，就獲得具備更高強度之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之觀點而言，可例舉：宜為非質子性極性溶劑、多元醇類；更宜為環丁砜、二甲基砜、 γ -丁內酯、 δ -戊內酯、 ϵ -己內酯、丙二醇、己二醇、1,3-丁二醇、聚乙二醇(分子量100~600)；進一步宜為環丁砜、二甲基砜、 γ -丁內酯、 δ -戊內酯、 ϵ -己內酯；更進一步宜為二甲基砜。該等有機溶劑可單獨使用1種，又，亦可組合2種以上使用。即便單獨使用該等有機溶劑中之1種，亦能夠獲得充分之效果，但藉由將2種以上混合使用，亦有時因相分離之順序或結構之不同，而能夠製作進一步有效果之脂肪族聚醯胺中空纖維膜。

【0079】 製膜原液中之脂肪族聚醯胺樹脂之濃度只要為20重量%以上即可，可例舉：宜為23~50重量%、更宜為25~38重量%、進一步宜為28~35重量%。藉由使製膜原液中之脂肪族聚醯胺樹脂之濃度滿足前述範圍，可獲得空隙率為60~80%之支持層，可使脂肪族聚醯胺中空纖維膜具備優異之耐壓性，其結果，可使本發明之複合中空纖維膜具備優異之耐壓性及有機溶劑之透液性能。

【0080】 又，於第1步驟中，當使脂肪族聚醯胺樹脂溶解於前述有機溶劑中時，需要預先使溶劑之溫度成為100°C以上。具體而言，理想為於較所製備之製膜原液之相分離溫度高10~50°C之溫度、宜高20~40°C之溫度下溶解。製膜原液之相分離溫度係指對將脂肪族聚醯胺樹脂與前述有機溶劑於足夠高之溫度下混合而成者緩慢地進行冷卻，發生液-液相分離或由結晶析出引起之固-液相分離之溫度。相分離溫度可藉由使用具備加熱台之顯微鏡等來進行測定。

【0081】 第1步驟中，使脂肪族聚醯胺樹脂溶解於前述有機溶劑中時之溫度條件只要根據使用之脂肪族聚醯胺樹脂之種類或有機溶劑之種類，按前述指標，於100°C以上之溫度範圍內適當設定即可，可例如例舉：宜為120~250°C、更宜

為140~220°C、進一步宜為160~200°C。

【0082】又，製膜原液中，亦可根據需要添加填料、增黏劑、抗氧化劑、表面改質劑、滑劑、界面活性劑等，以控制脂肪族聚醯胺中空纖維膜之孔徑或提昇性能等。

【0083】第1步驟中所製備之製膜原液係於此溫度(即，100°C以上之狀態)下直接供於第2步驟。

【0084】 [第2步驟]

第2步驟係將前述第1步驟中所製備之製膜原液於100°C以下之凝固浴中以預定形狀擠出，藉此使脂肪族聚醯胺樹脂凝固成膜狀之步驟，於該步驟中，使與前述製膜原液中所使用之有機溶劑具有相容性且與脂肪族聚醯胺樹脂親和性低之凝固液(以下，亦有時表述為「緻密層形成用凝固液」)接觸於以預定形狀擠出之前述製膜原液之至少一表面，而形成在至少一表面具有緻密層之脂肪族聚醯胺中空纖維膜。

【0085】於該第2步驟中，於凝固浴中以預定形狀擠出之前述製膜原液在與緻密層形成用凝固液接觸之表面形成緻密層。於前述製膜原液與緻密層形成用凝固液接觸之表面附近相較於利用冷卻進行之熱誘導相分離，利用溶劑交換進行之非溶劑相分離優先進行，相較於先前之TIPS法，於表面形成更緻密之結構，其結果，獲得具有前述區分分子量之脂肪族聚醯胺中空纖維膜。

【0086】於僅於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之一表面形成緻密層之情形時，只要於第2步驟中，使緻密層形成用凝固液接觸於以預定形狀擠出之製膜原液之一邊，使與前述製膜原液所使用之有機溶劑具有相容性且與脂肪族聚醯胺樹脂之親和性高之凝固液(以下，亦有時表述為「支持層形成用凝固液」)接觸於另一邊即可。又，於在脂肪族聚醯胺中空纖維膜之兩表面形成緻密層之情形時，只要於第2步驟中，使緻密層形成用凝固液接觸於以預定形狀擠出之製膜原液之兩面

即可。

【0087】 緻密層形成用凝固液具體而言，係於25°C以下之溫度下與前述製膜原液中所使用之有機溶劑相容，但於沸點以下或200°C以下之溫度下不會使脂肪族聚醯胺樹脂之溶劑。作為緻密層形成用凝固液，具體而言，可例舉：水、水含量為80重量%以上之水溶液等水性溶劑；1-丙醇、2-丙醇、異丁醇等一元醇類；平均分子量300以上之聚乙二醇、平均分子量400以上之聚丙二醇、二乙二醇二乙醚、三乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚等二醇醚類；甘油三乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯等二醇乙酸酯類等。其等之中，宜例舉平均分子量300~600之聚乙二醇、甘油三乙酸酯、三乙二醇單甲醚；更宜者可例舉聚乙二醇300、聚乙二醇400、聚乙二醇600；進一步宜例舉聚乙二醇300、聚乙二醇400。該等溶劑可單獨使用1種，又，亦可組合使用2種以上。本發明中，聚乙二醇及聚丙二醇之平均分子量係基於按照JIS K 1557-6：2009「塑膠-聚胺基甲酸酯原料多元醇 試驗方法-第6部：利用近紅外(NIR)分光法求出羥值之方法」所測得之羥值，而算出之數量平均分子量。

【0088】 又，於緻密層形成用凝固液中，只要能夠形成緻密層，則亦可包含甘油等支持層形成用凝固液中所使用之溶劑(於25°C以下之溫度下與前述製膜原液中所使用之有機溶劑相容且於沸點以下之溫度下使脂肪族聚醯胺樹脂溶解之溶劑)。於緻密層形成用凝固液中含有支持層形成用凝固液中所使用之溶劑(宜為選自於由甘油、二甘油、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇、四乙二醇、及聚乙二醇200所構成群組中之至少1種)之情形時，作為該溶劑之含量，就形成適宜厚度之緻密層，獲得具有前述區分分子量之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之觀點而言，宜為5~38重量%，更宜為10~35重量%，進一步宜為15~32重量%，更進一步宜為15~30重量%。

【0089】 支持層形成用凝固液只要為於25°C以下之溫度下與前述製膜原液

中所使用之有機溶劑相容，且於沸點以下之溫度下使脂肪族聚醯胺樹脂溶解之溶劑即可。作為支持層形成用凝固液，具體而言，可例舉：甘油、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇200、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、環丁砜、N-甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯、 δ -戊內酯、及包含其等之20重量%以上之水溶液。其等之中，就獲得具有前述空隙率之支持層之觀點而言，宜為選自於由1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、甘油、丙二醇、二乙二醇、四乙二醇、及聚乙二醇200所構成群組中之至少1種、以及以25~75重量%之比例包含其等之至少1種之水溶液；更宜為選自於由1,4-丁二醇、甘油、丙二醇、二乙二醇、及四乙二醇所構成群組中之至少1種、以及以40~80重量%(宜為40~60重量%)之比例包含其等之至少1種之水溶液。

【0090】 為了形成脂肪族聚醯胺中空纖維膜，第2步驟只要使用雙重管結構之中空纖維製造用雙重管狀噴嘴，自外側之環狀噴嘴噴出前述製膜原液，同時自內側之噴嘴噴出內部用凝固液，而浸漬於凝固浴中即可。此時，內部用凝固液與凝固浴中之至少一者使用緻密層形成用凝固液即可。於內部用凝固液與凝固浴均使用緻密層形成用凝固液之情形時，可獲得於內腔側表面及外側表面均形成緻密層，且內部為支持層之脂肪族聚醯胺中空纖維膜。又，於使用緻密層形成用凝固液作為內部用凝固液，且使用支持層形成用凝固液作為凝固浴之情形時，可獲得於內腔側表面形成緻密層，內部及外側表面為支持層之脂肪族聚醯胺中空纖維膜。又，於使用支持層形成用凝固液作為內部用凝固液，且使用緻密層形成用凝固液作為凝固浴之情形時，可獲得於外側表面形成緻密層，內腔側表面及內部為支持層之脂肪族聚醯胺中空纖維膜。再者，形成脂肪族聚醯胺中空纖維膜時所使用之內部用凝固液由於會經由雙重環狀噴嘴，故而宜為不含有沸點為雙重環狀噴嘴之溫度以下之水。

【0091】 作為中空纖維製造用雙重管狀噴嘴，可使用如於熔融紡絲中製作

芯鞘型複合纖維時所使用之具有雙重管狀結構之模嘴。關於中空纖維製造用雙重管狀噴嘴之外側之環狀噴嘴之直徑、內側之噴嘴之直徑，只要根據脂肪族聚醯胺中空纖維膜之內徑及外徑來適當設定即可。

【0092】 又，關於自中空纖維製造用雙重管狀噴嘴之外側之環狀噴嘴噴出前述製膜原液時之流量，由於亦取決於其狹縫寬度，故而並無特別限制，例如可例舉如下：2~30g/分、宜為3~20g/分、進一步宜為5~15g/分。又，關於內部用凝固液之流量，係考慮中空纖維製造用雙重管狀噴嘴之內側噴嘴之直徑、所使用之內部液之種類、製膜原液之流量等而適當設定，可例舉如下：相對於製膜原液之流量，為0.1~2倍、宜為0.2~1倍、進一步宜為0.4~0.7倍。

【0093】 於第2步驟中，凝固浴之溫度只要為100°C以下即可，可例舉如下：宜為-20~100°C、更宜為0~60°C、進一步宜為2~20°C、尤以2~10°C為佳。凝固浴之適宜溫度可根據製膜原液中所使用之有機溶劑、凝固液組成等而產生變動，但一般可見如下傾向，即藉由設為更低溫度，而熱誘導相分離優先進行，藉由設為更高溫度，而非溶劑相分離優先進行。即，若為製造於內腔側表面形成有緻密層之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之情形，則為了增大內腔側表面之緻密層之孔徑，宜將凝固浴設定為低溫度，為了使內腔側表面之緻密層更緻密，使內部結構變得粗大，宜將凝固浴設定為高溫度。

【0094】 又，內部用凝固液之溫度只要為雙重管狀噴嘴之設定溫度左右即可，例如可例舉：120~250°C、宜為160~230°C、更宜為180~220°C。

【0095】 藉由如此實施第2步驟，而形成製膜原液於凝固浴中凝固，同時於至少一表面形成有緻密層之脂肪族聚醯胺中空纖維膜。

【0096】 [第3步驟]

第3步驟中，自前述第2步驟中所形成之脂肪族聚醯胺中空纖維膜去除製膜原液溶劑及凝固液。

【0097】關於自脂肪族聚醯胺中空纖維膜去除製膜原液溶劑及凝固液之方法，並無特別限制，宜為將前述第2步驟中所形成之脂肪族聚醯胺中空纖維膜浸漬於萃取溶劑中而進行萃取去除之方法。

【0098】作為萃取去除中所使用之萃取溶劑，宜為廉價且沸點低，萃取後可藉由沸點之差等而容易地分離者，例如可例舉：水、甘油、甲醇、乙醇、異丙醇、丙酮、二乙醚、己烷、石油醚、甲苯等。其等之中，宜例舉水、甲醇、乙醇、異丙醇、丙酮；更宜者可例舉水、甲醇、異丙醇。尤其是於對溶解於水中之製膜原液溶劑及凝固液進行萃取之情形時，若一邊利用水進行淋浴，一邊進行卷取，則亦可同時地進行溶劑萃取，而有效率。又，於對鄰苯二甲酸酯、脂肪酸等不溶於水中之有機溶劑進行萃取時，可適宜地使用異丙醇、石油醚等。

【0099】藉由將脂肪族聚醯胺中空纖維膜浸漬於萃取溶劑中，而於進行製膜原液溶劑及凝固液之萃取去除之情形時，關於將脂肪族聚醯胺中空纖維膜浸漬於萃取溶劑中之時間，並無特別限制，例如可例舉：0.2小時～2個月、宜為0.5小時～1個月、進一步宜為2小時～10天。為了將殘留於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之凝固液等有效地萃取去除，亦可更換萃取溶劑或進行攪拌。

【0100】藉由如此實施第3步驟，可獲得去除了製膜原液溶劑及凝固液之至少一表面具有緻密層之脂肪族聚醯胺中空纖維膜。

【0101】第3步驟後，宜為將脂肪族聚醯胺中空纖維膜中之萃取溶劑乾燥去除。萃取溶劑之乾燥去除可藉由自然乾燥、熱風乾燥、減壓乾燥、真空乾燥等公知之乾燥處理來進行。

【0102】又，為了提高脂肪族聚醯胺中空纖維膜之強度，具備優異之耐壓性，亦可於將脂肪族聚醯胺中空纖維膜進行乾燥之同時或於乾燥後在單軸方向(長度方向)上進行延伸。

【0103】為了在乾燥之同時在單軸方向上進行延伸，只要於對脂肪族聚醯

胺中空纖維膜施加了用以延伸之張力之狀態下進行乾燥即可。作為在乾燥之同時在單軸方向上進行延伸時之溫度條件，只要乾燥與延伸均能實現，則並無特別限制，例如可例舉如下：40°C 以上、宜為40~160°C、更宜為50°C~140°C、進一步宜為120~140°C。

【0104】又，於在乾燥後在單軸方向上進行延伸之情形時，關於乾燥時之溫度條件，只要能夠揮散所附著之萃取溶劑，則無特別限制，例如可例舉如下：40°C 以上、宜為40~160°C、更宜為50°C~140°C、進一步宜為120~140°C。又，於在乾燥後在單軸方向上進行延伸之情形時，關於延伸時之溫度條件，並無特別限制，只要為-10~140°C、宜為0~120°C 即可，就更進一步提昇透液性能之觀點而言，理想為所使用之脂肪族聚醯胺樹脂之玻璃轉移點以上(更宜為50~120)°C、進一步宜為60~100°C)。

【0105】向單軸方向之延伸只要利用公知之方法即可，例如只要藉由自低速輥卷取至高速輥而連續地進行即可。又，可使用拉伸試驗機等將切割成一定長度之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之兩端抓住來進行延伸，又，亦可使用手動延伸。

【0106】作為延伸倍率，例如可例舉：1.2~5倍、宜為1.2~3倍。就提高脂肪族聚醯胺中空纖維膜之強度，具備優異之耐壓性之觀點而言，延伸倍率宜為1.2~2.4倍、更宜為1.2~2.0倍。

【0107】 [分離功能層之形成]

以下，對前述第4步驟進行詳述，前述第4步驟係用於在進行前述第3步驟所獲得之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之至少一緻密層之表面形成包含藉由界面縮聚所獲得之交聯樹脂之分離功能層。

【0108】構成分離功能層之交聯樹脂係如前述「2.複合中空纖維膜」之[分離功能層]一欄中所記載。以下，作為代表例，對交聯樹脂為交聯聚醯胺樹脂之情形進行說明。

【0109】交聯聚醯胺樹脂係藉由多官能胺與多官能醯鹵之界面縮聚所獲得。此處，為了獲得交聯聚醯胺樹脂，需要多官能胺或多官能醯鹵之至少一者包含3官能以上之化合物。

【0110】分離功能層之形成步驟中，例如可藉由使用含有多官能胺之溶液(以下，亦稱為多官能胺溶液)、及與多官能胺溶液之溶劑呈非溶混性且含有多官能醯鹵之有機溶液(以下，亦稱為多官能醯鹵溶液)，於緻密層之表面進行界面縮聚，而於緻密層之表面形成分離功能層。作為多官能胺溶液之溶劑，通常可使用水。其中，於多官能胺為非水溶性之情形時，可使用二甲基甲醯胺等有機溶劑代替水，又，亦可使用水與二甲基甲醯胺等有機溶劑之混合溶劑。於使用間苯二胺代替多官能胺之情形時，宜為使用水作為溶劑。於使用二甲基甲醯胺等有機溶劑代替水之情形時，該有機溶劑需要不會溶解中空纖維膜，且與多官能醯鹵溶液之有機溶劑呈非溶混性。本發明之脂肪族聚醯胺中空纖維膜對於多種多樣之有機溶劑具有優異之耐性。因此，於本發明中，即便為先前之會使中空纖維膜溶解之二甲基甲醯胺等有機溶劑，亦能夠用作多官能胺溶液之溶劑。

【0111】多官能胺水溶液中之多官能胺之濃度並無特別限制，通常為0.01~10重量%左右，宜為0.1~5重量%，更宜為0.5~4重量%，進一步宜為1~3重量%。

【0112】於多官能胺水溶液中，於不會阻礙界面縮聚反應之範圍內，亦可包含界面活性劑、及相間轉移觸媒等。界面活性劑具有提昇緻密層表面之潤濕性，減少多官能胺溶液與多官能醯鹵溶液之界面張力之功能。作為界面活性劑，例如可例舉：十二烷基硫酸鈉、十二烷基苯磺酸鈉等。相間轉移觸媒具有促進多官能胺溶液與多官能醯鹵溶液之非溶混性溶液間之反應之功能。作為相間轉移觸媒，例如可例舉：三乙胺等三級胺、三辛基甲基氯化銨等四級銨鹽等。於添加前述添加劑之情形時，前述添加劑之含量合計宜為0.5~20重量%，更宜為1~10

重量%。若為該範圍內，則可有效地獲得各添加劑之效果。

【0113】 為了於緻密層上進行界面縮聚，宜為首先使多官能胺溶液接觸於緻密層表面。接觸宜為於緻密層上均一且無間隙地進行。作為接觸方法，例如可例舉：將脂肪族聚醯胺中空纖維膜浸漬於多官能胺溶液中之方法、及使多官能胺溶液通液到脂肪族聚醯胺中空纖維膜內部之方法等。緻密層與多官能胺溶液之接觸時間並無特別限制，宜為0.5~10分、更宜為1~5分。藉由設為該時間之範圍內，可使多官能胺溶液充分地含浸於緻密層中，又，可抑制過量地含浸於支持層中。又，脂肪族聚醯胺中空纖維膜亦可於多官能胺溶液之接觸前預先用水等溶劑潤濕。藉此，可促進多官能胺溶液之含浸。

【0114】 使多官能胺溶液接觸於緻密層後，宜為將過量殘留之多官能胺溶液去除。藉此，界面之均一性會提昇，分離功能層變得難以產生缺陷。作為去除方法，例如可例舉：利用空氣等之氣流將過量殘留在緻密層表面之多官能胺吹飛之方法、使空氣等透過脂肪族聚醯胺中空纖維膜之中空部之方法等。吹送空氣等或透過空氣之時間並無特別限制，宜為5秒~3分、更宜為10秒~2分。若時間過短，則無法充分地將液體去除，若時間過長，則會將多官能胺溶液過量地去除，或接觸表面乾燥，而變得容易阻礙最佳之界面縮聚反應。又，亦可使多官能胺溶液之溶劑與非溶混性之液體流過緻密層表面。於該情形時，亦可獲得與氣流同樣之效果。於該情形時，宜使用後述之多官能醯鹵溶液之溶劑。於將非溶混性之液體通液到脂肪族聚醯胺中空纖維膜之中空部之情形時，通液可於利用氣流之去液之前進行亦可於去液之後進行，通液量係中空纖維內部之體積之5~50倍左右。

【0115】 繼而，使多官能醯鹵溶液接觸於多官能胺溶液接觸後之緻密層，藉由界面縮聚，而於緻密層之表面形成包含交聯聚醯胺樹脂之分離功能層。

【0116】 多官能醯鹵溶液之有機溶劑只要與多官能胺溶液之溶劑呈非溶混

性，會使多官能醯鹵溶解，不使脂肪族聚醯胺中空纖維膜溶解，對於多官能胺及多官能醯鹵為不活性即可。作為該有機溶劑，例如可例舉烴溶劑、氟系溶劑、及氟系溶劑等。其等可使用1種，亦可併用2種以上。其等中，就操作性、及對於環境之影響等觀點而言，宜為烴溶劑。作為烴溶劑，例如可例舉：脂肪族烴、及芳香族烴等。作為脂肪族烴，例如可例舉：己烷、辛烷等直鏈狀脂肪族烴、異辛烷等支鏈狀脂肪族烴等。作為芳香族烴，例如可例舉甲苯、二甲苯等。

【0117】 多官能醯鹵溶液中之多官能醯鹵之濃度並無特別限制，通常為0.01~5重量%左右，宜為0.01~1重量%，更宜為0.05~0.5重量%。若為前述範圍，則可於緻密層之表面形成均一且足夠膜厚之分離功能層。

【0118】 多官能醯鹵溶液、與被覆多官能性胺溶液之緻密層表面之接觸只要可藉由與上述多官能性胺溶液與緻密層表面之接觸方法相同之方法進行即可。接觸時間並無特別限制，只要為足以使多官能性胺與多官能性醯鹵之界面縮聚反應充分地進行，而於緻密層之表面形成分離功能層之時間即可，通常為5秒~10分左右，宜為10秒~5分，更宜為30秒~3分。

【0119】 繼而，宜為藉由與上述多餘之多官能胺溶液之去除方法相同之方法，將多餘之多官能醯鹵溶液去除。又，為了去除多餘之多官能醯鹵溶液，亦有效的是使用多官能醯鹵溶液之溶劑僅將接觸面洗淨並進行置換，其後進行去液。於將多官能醯鹵溶液之溶劑通液到脂肪族聚醯胺中空纖維膜之中空部之情形時，通液可於利用氣流之去液之前進行亦可於去液之後進行，通液量係中空纖維內部之體積之5~50倍左右。

【0120】 將多餘之多官能醯鹵溶液去除後，宜為對接觸面進行乾燥。藉此，可於緻密層上牢固地固定分離功能層。作為乾燥方法，例如可例舉：將複合中空纖維膜放入至乾燥機之方法、僅對分離功能層之形成面吹送溫風或使之透氣之方法等。乾燥或透氣時之溫度並無特別限制，宜為50~120℃，更宜為80~

100°C。關於乾燥時間，只要適當設定可將多官能醯鹵溶液之溶劑充分去除之時間即可，通常為0.5~60分左右，宜為0.5~30分，更宜為1~20分，進一步宜為1~10分。

【0121】進行了乾燥處理之複合中空纖維膜可直接使用，亦可進一步進行洗淨處理。未反應之多官能胺及多官能醯鹵有殘留在膜中之情形，若其等殘留於膜中，則有可能於使用複合中空纖維膜時溶出，因此宜為藉由洗淨處理去除。洗淨處理宜使用水。又，作為洗淨處理之方法，例如可例舉：浸漬於水中之方法、使水透過至複合中空纖維膜之中空部之方法等。洗淨處理時之溫度並無特別限制，通常為室溫~70°C左右。洗淨時間只要根據水溫來適當調整即可，於在室溫下進行浸漬處理之情形時，宜為放置12小時以上。

【0122】進行了洗淨處理之複合中空纖維膜可直接使用，亦可再次進行乾燥。複合中空纖維膜之乾燥狀態有利於其後之模組化等步驟。乾燥條件只要於實質上無水分之條件下實施即可，乾燥溫度宜為25~100°C，更宜為40~70°C。

【0123】以下，作為前述第4步驟之適宜一例，對於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之內腔側之緻密層之表面形成分離功能層之方法進行詳述。

【0124】作為於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之內腔側之緻密層之表面形成分離功能層的方法，例如可例舉如下方法：向脂肪族聚醯胺中空纖維膜之中空部注入多官能胺溶液，其後，將多官能醯鹵溶液注入至前述中空部，於緻密層上使多官能胺與多官能醯鹵進行界面縮聚，而於緻密層之表面形成分離功能層。

【0125】關於多官能胺溶液及多官能醯鹵溶液向脂肪族聚醯胺中空纖維膜之中空部之注入方法，只要可於緻密層之表面均一地被覆多官能胺溶液及多官能醯鹵溶液，則無特別限制，宜為如下方法：使用脂肪族聚醯胺中空纖維膜形成模組，向該模組之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之中空部注入多官能胺溶液，其後注入多官能醯鹵溶液。該注入方法具體而言，利用以下程序進行。首先，準備將所

需根數之所需長度之脂肪族聚醯胺中空纖維膜對齊收束而成者。繼而，準備硬質管，向該管之一端部開口插入適當長度之橡皮塞等，而堵住該一端部開口。繼而，自該管之堵住一端之相反側之端部開口注入2液混合型熱硬化性樹脂，將管內側空間用該樹脂填充。其後，將前述準備好之收束之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之一端部熱密封而進行封堵，並插入至前述填充有熱硬化性樹脂之管內直至該端部前端與橡皮塞接觸，於此狀態下使前述熱硬化性樹脂硬化。繼而，將硬化之樹脂部分之橡皮塞側區域連同管一起切割，而將脂肪族聚醯胺中空纖維膜之中空部開口。其後，於開口側之管安裝適當之治具，注入多官能胺溶液，其後，注入多官能醯鹵溶液。再者，亦可於多官能胺溶液之注入前，注入濕潤溶液。

【0126】 注入方法並無特別限定，例如可例舉：使用注射器之注入方法；使用加壓氣體之壓送方法；使用蠕動泵、柱塞泵、隔膜泵、及齒輪泵等泵之注入方法等。

【0127】 注入多官能胺溶液及多官能醯鹵溶液時之速度並無特別限定，以線速度計，例如為0.01~2m/秒左右，就抑制潤濕不均，均一地被覆之觀點、及製造效率之觀點而言，宜為0.05~1m/秒。多官能胺溶液及多官能醯鹵溶液之注入宜連續地進行，以可確保預定之接觸時間。接觸時間如上所述。

【0128】 如上所述，為了去除多餘之多官能胺溶液及多官能醯鹵溶液，宜在多官能胺溶液之注入後、及多官能醯鹵溶液之注入後，使氣體透過至脂肪族聚醯胺中空纖維膜之中空部內。透氣所使用之氣體並無特別限制，就防止副反應之觀點、及安全性之觀點而言，宜為乾燥空氣或氮氣。

【0129】 氣體之透氣速度並無特別限定，以線速度計，例如為1~100m/秒左右，就藉由去除過量之反應液而抑制界面縮聚變得不良從而分離功能層產生缺陷之觀點、所形成之分離功能層不會剝離之觀點、及製造效率之觀點而言，宜為2.5~70m/秒、更宜為10~50m/秒。透氣宜連續地進行預定時間，透氣時間並

無特別限制，宜為5秒~5分，更宜為20秒~2分。

【0130】 注入多官能醯鹵溶液後，為了促進界面縮聚反應、將分離功能層固定於緻密層表面、去除溶劑等，宜對膜表面進行加熱處理來進行乾燥。加熱溫度及加熱時間如上所述。

【0131】 界面縮聚反應結束後，為了去除未反應物或副反應物，優選對複合中空纖維膜進行洗淨處理。洗淨方法及洗淨條件如上所述。

【0132】 注入多官能胺溶液及多官能醯鹵溶液時所使用之管部分係於適當時間、例如對複合中空纖維膜進行加熱處理之前或之後切除掉。

【0133】 又，作為於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之外側之緻密層之表面形成分離功能層之方法，例如可例舉如下方法：於多官能胺溶液及多官能醯鹵溶液之各浴中依序浸漬脂肪族聚醯胺中空纖維膜，或者將多官能胺溶液及多官能醯鹵溶液依序塗佈於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之外側之緻密層之表面，根據需要進行去液，藉由氣體之噴射將過量液去除，將此步驟反覆進行。該等處理可以中空纖維束之分批處理之形式來進行，亦可以輓對輓之方式連續地進行。於藉由該方法而於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之外側之緻密層之表面形成分離功能層之情形時，亦宜實施熱處理及洗淨處理之後處理。

【0134】 又，作為於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之內腔側及外側之緻密層之表面分別形成分離功能層之方法，例如可例舉：將於前述之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之內腔側之緻密層之表面形成分離功能層的方法；與於前述之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之外側之緻密層之表面形成分離功能層的方法以不同順序進行或組合進行之方法。

【0135】 又，由於變得容易適應對複合中空纖維膜之模組進行固定化之灌注步驟，故而複合中空纖維膜宜為乾燥者。進一步地，乾燥之複合中空纖維膜亦可應對前述漏氣試驗，故而較佳。本發明之複合中空纖維膜即便於乾燥膜之情形

時，亦可表現出所需之性能。通常極限過濾膜或逆浸透膜若進行乾燥，則細孔因伴隨著水蒸發之表面張力而收縮或閉塞，從而失去透過性之情況經常發生，但本發明之複合中空纖維膜即便於處理液體之通液前為乾燥膜，亦可表現出所需之特性。乾燥條件並無特別限制，宜為25~100℃之溫度下之通風乾燥，更宜為40~70℃之溫度下之通風乾燥。

【0136】藉由如此實施前述第4步驟，可獲得於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之至少一緻密層之表面具有分離功能層之本發明之複合中空纖維膜。

【0137】 4.中空纖維膜模組

本發明之複合中空纖維膜係收容於具備被處理液流入口或透過液流出口等之模組外殼中，以中空纖維膜模組之形式使用。

【0138】具體而言，中空纖維膜模組只要為將本發明之複合中空纖維膜收束並收容於模組外殼中，藉由灌注劑將複合中空纖維膜之一端部或兩端部密封並固著之結構即可。中空纖維膜模組中，作為被處理液之流入口或濾液之流出口，只要設置將與通過複合中空纖維膜之外壁面側之流路連結之開口部、及與複合中空纖維膜之中空部分連結之開口部即可。

【0139】中空纖維膜模組之形狀並無特別限制，可為端點型模組，亦可為橫流型模組。具體而言，可例舉：將中空纖維膜束彎曲成U字型來填充，將中空纖維膜束之端部密封後進行切割而開口之端點型模組；將藉由熱密封等將中空纖維膜束之一端之中空開口部封閉者直向填充，將開口之中空纖維膜束之端部密封後進行切割而開口之端點型模組；將中空纖維膜束直向填充，將中空纖維膜束之兩端部密封，僅將一端部切割而使開口部露出之端點模組；將中空纖維膜束直向填充，將中空纖維膜束之兩端部密封，將中空纖維膜束之兩端之密封部切割，於過濾器外殼之側面製作2處流路之橫流型模組等。

【0140】插入至模組外殼之複合中空纖維膜之填充率並無特別限制，例如

可例舉如下：包括中空部分之體積在內之複合中空纖維膜之體積相對於模組外殼內部之體積宜為15~75體積%、更宜為25~65體積%、進一步宜為35~55體積%。藉由滿足此種填充率，可確保充分之過濾面積，並且使複合中空纖維膜向模組外殼之填充作業變得容易，而容易使灌注劑於複合中空纖維膜之間流動。

【0141】 關於用於製造中空纖維膜模組之灌注劑，並無特別限制，於將中空纖維膜模組用於處理有機溶劑之情形時，理想為具備耐有機溶劑性，作為此種灌注劑之例，可例舉：聚醯胺、矽酮樹脂、環氧樹脂、三聚氰胺樹脂、聚乙烯、聚丙烯、苯酚樹脂、聚醯亞胺、聚脲樹脂等。該等灌注劑之中，宜為硬化時之收縮或膨潤小，硬度不會過硬者，作為適宜例，可例舉聚醯胺、矽酮樹脂、環氧樹脂、聚乙烯。該等灌注劑可單獨使用1種，又，亦可組合使用2種以上。

【0142】 關於用於中空纖維膜模組之模組外殼之材質，並無特別限制，只要對要使用之溶劑具有耐久性即可，除金屬材料之外，於高分子材料之情形時，例如可例舉：聚醯胺、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚氯乙炔、聚砜、聚醚砜、聚碳酸酯、聚芳酯、聚苯硫醚等。其等之中，宜例舉聚醯胺、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚碳酸酯、聚砜、聚醚砜，進一步宜例舉聚醯胺、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙炔。

【0143】 利用本發明之複合中空纖維膜之中空纖維膜模組於半導體工業、化學工業、食品工業、醫藥品工業、醫療品工業等領域中，在用以溶劑中之異物之去除、溶劑中之有用成分之濃縮、溶劑回收等之超過濾或奈米過濾用途中使用。

[實施例]

【0144】 以下，藉由實施例，對本發明更具體地進行說明，但本發明並不限定於該等實施例。

【0145】 1.測定方法

[脂肪族聚醯胺中空纖維膜之外徑及內徑]

針對 5 根脂肪族聚醯胺中空纖維膜，利用光學顯微鏡以倍率 200 倍進行觀察，測定各中空纖維膜之外徑及內徑(均為成為最大徑之部位)，求出各平均值。

【0146】 [支持層之空隙率]

於將複合中空纖維膜在與長度方向垂直之方向上割斷之截面，在脂肪族聚醯胺中空纖維膜之支持層之厚度方向上以等間隔對 5 個部位拍攝掃描式電子顯微鏡(SEM)照片。具體而言，以如下方式進行拍攝。圖 11 係將脂肪族聚醯胺中空纖維膜在與長度方向垂直之方向上割斷之截面模式圖，圖 12 及圖 13 係圖 11 中由虛線包圍之區域之局部放大圖，且係表示具有緻密層 10 及支持層 11 之脂肪族聚醯胺中空纖維膜 8a 之例之圖。再者，於圖 11~13 中，省略分離功能層之記載。如圖 11 所示，自脂肪族聚醯胺中空纖維膜 8a 之內腔中心朝向外側表面劃直線，將該直線自支持層 11 之內腔側表面朝向外側表面進行 5 等分。然後，如圖 12 所示，確定 5 等分之線段之中點。並且，如圖 13 所示，以該中點成為拍攝圖像之中心之方式，以拍攝圖像中僅包含支持層 11 部分且細孔數成為 30~300 之倍率，於 5 個部位以統一倍率進行拍攝。於拍攝到之 5 個部位之 SEM 照片中，使用圖像解析軟體(ImageJ)進行前述區域之圖像解析，藉由二值化處理區分細孔部分與聚合物部分後，分別算出總細孔面積相對於解析區域面積之面積比率(%)，算出其平均值。

利用 ImageJ 之具體操作如下所述。將解析對象之圖像導入至 ImageJ 中並指定解析範圍，以藉由「分析(Analyze) > 柱狀圖(Histogram)」之操作所獲得之柱狀圖之波峰變得最高之亮度值作為閾值(即，將低閾值(lower threshold level)作為該柱狀圖之波峰變得最高之亮度值，將高閾值(upper threshold level)設為 255)，藉由「圖像(Image) > 調整(Adjust) > 閾值(Threshold)」將圖像二值化。繼而，在「分析(Analyze) > 設定測量選項(Set measurements)」中勾選「區域(Area)」，藉由「分

析(Analyze) > 測量(Measure)」之操作求出解析範圍之總面積後，於「分析(Analyze) > 設定測量選項(Set measurements)」中勾選「區域(Area)」及「限定為閾值(Limit to threshold)」後，再次進行「分析(Analyze) > 測量(Measure)」之操作，藉此算出聚合物部分與細孔部分之面積，算出總細孔面積相對於解析區域面積之面積比率(%)。

【0147】 [緻密層之厚度]

利用掃描式電子顯微鏡(SEM)，以倍率 10000 倍對將脂肪族聚醯胺中空纖維膜在與長度方向垂直之方向上割斷之截面進行觀察。於所獲得之 SEM 照片中，以一定間隔測定 10 個部位之實質上未觀察到細孔存在之區域之距離(厚度)，並算出其平均值。

【0148】 [脂肪族聚醯胺中空纖維膜之結晶化度]

脂肪族聚醯胺中空纖維膜之結晶化度係藉由 X 射線繞射法(XRD)所測得。於測定台無間隙地排列複數根中空纖維樣品，藉由散射角度之掃面測定，獲得散射向量與散射強度之散射圖案之圖譜。針對所獲得之圖譜，圖譜分離為來自結晶之成分、及來自非晶質之成分並進行定量化，藉此求出結晶化度。

【0149】 [脂肪族聚醯胺中空纖維膜之區分分子量(大於3000之情形)]

準備將 10 根脂肪族聚醯胺中空纖維膜切割成 30cm 長度，並將其等對齊收束而成者。繼而，準備外徑 8mm、內徑 6mm、長度 50mm 之尼龍硬質管，自該管之一端部開口插入長度 20mm 左右之橡皮塞，而堵住該一端部開口。繼而，自該連接管之塞有橡皮塞之端部之相反側之開口部注入 2 液混合型環氧樹脂，而將管內側空間用該環氧樹脂填充。其後，將前述準備好之收束脂肪族聚醯胺中空纖維膜而成者之一端部以環氧樹脂不會滲入中空部之方式熱密封而進行封堵，並插入至前述填充有環氧樹脂之管內直至該端部前端與橡皮塞接觸，於此狀態下使環氧樹脂硬化。繼而，將硬化之環氧樹脂部分之橡皮塞側之區域連同管一起

切割而將中空部開口。針對另一端亦進行同樣之操作，而製作脂肪族聚醯胺中空纖維膜之兩端部之中空部開口之橫流模組 6。

將所製作之橫流模組 6 連接於圖 1 所示之內壓式分離處理管線，藉由送液循環泵 2 進行連接而使流動液(原液)透過至橫流模組 6。關於流動液，使用分別以 0.5 重量%、0.5 重量%、0.2 重量%、0.2 重量%、或 0.4 重量%包含分子量為 5000、10000、40000、70000、或 500000 之 5 種葡聚糖之水溶液。藉由調節器 5 來調節一次側壓力計 3 之壓力及二次側壓力計 4 之壓力，使一次側壓力計 3 之壓力與二次側壓力計 4 之壓力之算術平均值成為 1bar。透過模組內之流動液中透過聚醯胺中空纖維膜之細孔者係以自流動液分離出之透過液之形式回收，剩餘部分係再次循環於分離處理管線。於循環開始經過 2 小時後，將自橫流模組 6 流出之透過液藉由接盤 7 進行回收，藉由高效液相層析法分別測定透過液中之葡聚糖濃度，按照下述式算出各分子量時之阻擋率。基於對各分子量之葡聚糖之阻擋率之結果，製作橫軸表示所使用之葡聚糖之分子量且縱軸表示阻擋率之曲線圖，將所獲得之近似曲線與阻擋率 90%之交點之分子量設為區分分子量。

溶質阻擋率(%) = $\{ (\text{原液中之葡聚糖濃度} - \text{透過液中之葡聚糖濃度}) / \text{原液中之葡聚糖濃度} \} \times 100$

【0150】 [脂肪族聚醯胺中空纖維膜之區分分子量(3000以下之情形)]

作為流動液，使用分別以 0.05 重量%包含分子量為 370、1000、2000、或 3000 之 4 種聚苯乙烯之 NMP 溶液，使一次側壓力計 3 之壓力與二次側壓力計 4 之壓力之算術平均值成為 15bar，按照下述式算出阻擋率，除此以外，藉由與前述相同之方法求出區分分子量。

溶質阻擋率(%) = $\{ (\text{原液中之聚苯乙烯濃度} - \text{透過液中之聚苯乙烯濃度}) / \text{原液中之聚苯乙烯濃度} \} \times 100$

【0151】 [脂肪族聚醯胺中空纖維膜之破裂壓]

製作圖 2a 所示之模組 8。首先，準備將 10 根脂肪族聚醯胺中空纖維膜 8a 切割成 30cm 長度，並將其等對齊收束而成者。繼而，準備外徑 8mm、內徑 6mm、長度 50mm 之尼龍硬質管 8b，自該管之一端部開口插入長度 20mm 左右之橡皮塞，而堵住該一端部開口。繼而，自該管之塞有橡皮塞之端部之相反側之開口部注入 2 液混合型環氧樹脂，而將管內側空間用該環氧樹脂填充。其後，將前述準備好之收束脂肪族聚醯胺中空纖維膜而成者彎曲成大致 U 字狀，以環氧樹脂不會滲入中空部之方式將脂肪族聚醯胺中空纖維膜之兩端部熱密封而進行封堵，並插入至前述填充有環氧樹脂之管內直至該端部前端與橡皮塞接觸，於此狀態下使環氧樹脂硬化。繼而，將硬化之環氧樹脂部分之橡皮塞側之區域連同管一起切割，藉此製作脂肪族聚醯胺中空纖維膜之兩端部之中空部開口之模組 8。

繼而，將模組 8 設置於圖 2b 所示之裝置中，藉由手壓泵 9 對模組 8 施加水壓，測定模組 8 斷裂時之壓力(破裂壓，單位：MPa)。

【0152】 [分離功能層之觀察]

對於將複合中空纖維膜在與長度方向垂直之方向上割斷之截面，利用掃描式電子顯微鏡(SEM)，以倍率 10000 倍或 20000 倍對複合化之表面附近進行觀察。又，對於複合化之面，自上部利用 SEM 以倍率 10000 倍或 20000 倍對內表面或外表面進行觀察。

【0153】 [複合中空纖維膜之漏氣量(壓力降低量)]

準備將 20 根複合中空纖維膜切割成 30cm 長度，並將其等對齊收束而成者。繼而，準備外徑 12.7mm、內徑 9.5mm、長度 53mm 之聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)管，向該管之一端部開口進一步插入內徑 12mm、長度約 50mm 之矽酮管 15mm 左右而連結，向矽酮管之與插入至 PBT 管之側之相反側插入長度 20mm 左右之橡皮塞，而堵住該一端部開口。繼而，自該連結管之與塞有橡皮塞之側之相反側之開口部注入 2 液混合型環氧樹脂，而將管內側空間用該環氧樹脂填充。其後，

將前述準備好之收束複合中空纖維膜而成者之一端以環氧樹脂不會滲入中空部之方式熱密封而進行封堵，並插入至前述填充有環氧樹脂之管內直至該端部前端與橡皮塞接觸，於此狀態下使環氧樹脂硬化。繼而，將硬化之環氧樹脂部分之橡皮塞側之區域連同管一起切割而將中空部開口。針對另一端，亦進行同樣之操作，而製作複合中空纖維膜之兩端部之中空部開口之橫流模組。模組之膜面積係以中空纖維之內面積為基準，由中空纖維之內徑、根數、有效長度算出。

將與製作之模組之中空部連結之出口之一端密封，於一端安裝閥、及在閥與模組之間具有壓力計之加壓管線。對中空部進行 0.2MPa 之空氣加壓，關閉閥以封閉壓力。隨後立即開始經時性地確認壓力，測定 5 分鐘後之壓力之變化量。又，估算包括中空纖維、模組、加壓管線等在內之封閉體積(總加壓空間體積 V)，以膜面積 S 與總加壓空間體積 V 之比成為下述式之關係之±10%以內的方式調整管線之長度。

$$V/S = 0.0002 \times 0.45/R$$

R 係複合中空纖維膜之內徑(mm)。

【0154】 [複合中空纖維膜之破裂壓]

將前述中所製作之橫流模組 6 連接於圖 1 所示之內壓式分離處理管線，藉由送液循環泵 2 進行連接而使 NMP 透過至橫流模組 6 中。於模組中，藉由調節器 5 來調節一次側壓力計 3 之壓力及二次側壓力計 4 之壓力，將一次側壓力計 3 之壓力與二次側壓力計 4 之壓力之算術平均值設為施加壓力，以 10 分鐘為間隔每次升壓 0.25MPa。然後，將複合中空纖維膜斷裂時，即發生急劇之壓力降低時之壓力(MPa)設為破裂壓。

【0155】 [NMP透過量]

將前述中所製作之橫流模組 6 連接於圖 1 所示之內壓式分離處理管線，藉由送液循環泵 2 進行連接而使流動液透過至橫流模組 6 中。流動液使用 NMP。

於模組中，藉由調節器 5 來調節一次側壓力計 3 之壓力及二次側壓力計 4 之壓力，使一次側壓力計 3 之壓力與二次側壓力計 4 之壓力之算術平均值相對於複合中空纖維膜之破裂壓成為 75%。透過模組內之流動液中透過複合中空纖維膜之細孔者係以自流動液分離出之透過液之形式回收，剩餘部分係再次循環於分離處理管線。將自循環開始 2 小時後直至 4 小時後自橫流模組 6 流出之透過液藉由接盤 7 進行回收，按照下述算出式算出 NMP 透過量(L/(m² · h))。

NMP 透過量 = 透過至複合中空纖維膜之外側之 NMP 之容量(L)/[複合中空纖維膜之內徑(m)×3.14×複合中空纖維膜之有效過濾長度(m)×20(根)×時間(h)]

複合中空纖維膜之有效過濾長度：橫流模組中複合中空纖維膜之外表面中未被環氧樹脂被覆之部分之長度。

【0156】 [聚苯乙烯及二苯基砒之阻擋率]

關於聚苯乙烯及二苯基砒之阻擋率，除使用包含聚苯乙烯或二苯基砒 0.2 重量%之 NMP 溶液之以外，藉由與前述[NMP 透過量]之測定相同之測定程度進行測定，使用藉由液相層析法(SEC 模組、流動相：DMF)分離出之各成分之 RI 檢測值，測定所獲得之透過液及流動液之濃度，根據以下式算出聚苯乙烯及二苯基砒之阻擋率(%)。

$$\text{阻擋率}\% = 100 - (\text{透過液之濃度} / \text{流動液之濃度}) \times 100$$

【0157】 2.試驗例

[實施例 1]

將聚醯胺 6 之碎片(Unitika 股份有限公司製造，A1030BRT，相對黏度 3.53)350g、二甲基砒(東京化成股份有限公司製造)650g 於 180°C 下攪拌 1.5 小時以溶解，降低攪拌速度，進行 1 小時去泡而製備製膜原液。將製膜原液經由定量泵送液至保溫至 200°C 之紡絲頭，流過作為內部用凝固液之聚乙二醇 300(PEG300)70 重量%與甘油 30 重量%之混合液。將擠出之製膜原液投入至 5°C

之由 60 重量%1,4-丁二醇(1,4BG)水溶液所構成之凝固浴中進行冷卻固化，而形成脂肪族聚醯胺多孔膜。將卷取之脂肪族聚醯胺多孔膜浸漬於水中 24 小時而進行溶劑萃取(洗淨)後，在不延伸之情況下通過熱風乾燥機(庫內溫度 130°C)內，藉此進行乾燥，而獲得脂肪族聚醯胺中空纖維膜。將所獲得之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之外徑、內徑、支持層之空隙率、緻密層之厚度、區分分子量、破裂壓、及結晶化度之測定結果示於表 1。又，圖 3 係用以算出所獲得之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之支持層之空隙率之二值化處理後的圖像解析圖。圖 4 係所獲得之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之內腔側表面之掃描式電子顯微鏡圖像(倍率 10000 倍)。圖 5 係所獲得之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之內腔側表面之掃描式電子顯微鏡圖像(倍率 20000 倍)。圖 6 係所獲得之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之內腔側截面之掃描式電子顯微鏡圖像(倍率 10000 倍)。

準備將 20 根所獲得之長度 40cm 之脂肪族聚醯胺中空纖維膜收束而成之膜束。準備內徑 8mm、長度 50mm 之尼龍硬質管，自該管之一端部開口插入長度 20mm 左右之橡皮塞，而堵住該一端部開口。繼而，自該管之塞有橡皮塞之端部之相反側之開口部注入 2 液混合型環氧樹脂，而將管內側空間用該環氧樹脂填充。其後，將前述準備好之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之一端部熱密封而進行封堵，並插入至前述填充有環氧樹脂之管內直至該端部前端與橡皮塞接觸，於此狀態下使環氧樹脂硬化。繼而，將硬化之環氧樹脂部分之橡皮塞側之區域連同管一起切割而將脂肪族聚醯胺中空纖維膜之中空部開口，獲得界面聚合用溶液注入用模組。

自前述模組之固定有樹脂之開口端填充水，直接浸漬於水中 1 小時而將膜整體潤濕。繼而，將自水中取出之模組輕輕地振盪而將附著水去除後，自前述開口端吹入氮氣，將殘留在中空部之水全部排出，進行濕潤化處理。其後，於前述模組之前述開口端結合具有三向旋塞之 PP 製連接器，進一步地將用以注入界面

聚合用溶液及透氣用氮氣之迴路裝置連接於中空纖維膜之內部。

然後，將包含間苯二胺(MPD)2 重量%之水溶液自前述模組之開口端以 0.12m/秒之線速度進行 1 分鐘通液，繼而，將流路切換為氣流，使氮氣以 20m/秒之線速度流過 1 分鐘。繼而，將包含均苯三甲醯氯(TMC)0.1 重量%之己烷溶液以 0.12m/秒之線速度進行 1 分鐘通液，繼而，將流路切換為氣流，使氮氣以 20m/秒之線速度流過 1 分鐘。其後，將模組自迴路裝置中卸除，放入至 100°C 之烘箱中 5 分鐘來進行乾燥。將乾燥後之模組浸漬於純水中，一邊實施數次之水交換一邊洗淨 24 小時。其後，將洗淨之模組放入至 50°C 之對流式乾燥機中來進行乾燥。其後，於乾燥之模組之環氧樹脂部分之側將中空纖維膜切割，獲得 20 根複合中空纖維膜束。使用所獲得之複合中空纖維膜來製作模組，進行漏氣試驗、過濾試驗。表 1 中表示前述各測定中之測定結果。又，圖 7 係所獲得之複合中空纖維膜之內腔側截面之掃描式電子顯微鏡圖像(倍率 10000 倍)。圖 8 係所獲得之複合中空纖維膜之內腔側截面之掃描式電子顯微鏡圖像(倍率 20000 倍)。圖 9 係所獲得之複合中空纖維膜之內腔側表面之掃描式電子顯微鏡圖像(倍率 10000 倍)。圖 10 係所獲得之複合中空纖維膜之內腔側表面之掃描式電子顯微鏡圖像(倍率 20000 倍)。

【0158】 [實施例2]

使用實施例 1 中所製作之脂肪族聚醯胺中空纖維膜，實施以下之界面聚合。首先，與實施例 1 同樣地製作供注入界面聚合用溶液之模組，同樣地進行濕潤化處理，並連接於通液用之迴路裝置。

然後，將包含 3,3',4,4'-四胺基聯苯(TAB)2 重量%之二甲基甲醯胺溶液自前述模組之開口端以 0.12m/秒之線速度進行 1 分鐘通液，繼而，將流路切換為氣流，使氮氣以流速 20m/秒之線速度流過 1 分鐘。繼而，將包含均苯三甲醯氯(TMC)0.1 重量%之己烷溶液以 0.12m/秒之線速度進行 1 分鐘通液，繼而，將流路切換為氣

流，使氮氣以 20m/秒之線速度流過 1 分鐘。其後，將模組自迴路裝置中卸除，放入至 100°C 之烘箱中 1 分鐘來進行乾燥。將乾燥後之模組浸漬於純水中，一邊實施數次之水交換一邊洗淨 24 小時。其後，將洗淨之模組放入至 50°C 之對流式乾燥機中來進行乾燥。其後，於乾燥之模組之環氧樹脂部分之側將中空纖維膜切割，獲得 20 根複合中空纖維膜束。使用所獲得之複合中空纖維膜來製作模組，進行漏氣試驗、過濾試驗。表 1 中表示前述各測定中之測定結果。

【0159】 [比較例1]

於製膜原液之製備中，將聚醯胺 6 之碎片(Unitika 股份有限公司製造，A1030BRT，相對黏度 3.53)280g、二甲基砒(東京化成股份有限公司製造)720g 於 190°C 下攪拌 1.5 小時以溶解，降低攪拌速度，進行 1 小時去泡，而製備製膜原液，除此以外，藉由與實施例 1 相同之方法製造複合中空纖維膜。表 1 中表示前述各測定中之測定結果。

【0160】 [比較例2]

於製膜原液之製備中，將聚醯胺 6 之碎片(Unitika 股份有限公司製造，A1030BRT，相對黏度 3.53)250g、二甲基砒(東京化成股份有限公司製造)750g 於 180°C 下攪拌 1.5 小時以溶解，降低攪拌速度，進行 1 小時去泡，而製備製膜原液，除此以外，藉由與實施例 1 相同之方法製造複合中空纖維膜。表 1 中表示前述各測定中之測定結果。

【0161】 [比較例3]

於製膜原液之製備中，將聚醯胺 6 之碎片(Unitika 股份有限公司製造，A1030BRT，相對黏度 3.53)230g、二甲基砒(東京化成股份有限公司製造)770g 於 180°C 下攪拌 1.5 小時以溶解，降低攪拌速度，進行 1 小時去泡，而製備製膜原液，除此以外，藉由與實施例 1 相同之方法製造複合中空纖維膜。表 1 中表示前述各測定中之測定結果。

【0162】 [比較例4]

於製膜原液之製備中，將聚醯胺 6 之碎片(Unitika 股份有限公司製造，A1030BRT，相對黏度 3.53)280g、二甲基砒(東京化成股份有限公司製造)720g 於 180°C 下攪拌 1.5 小時以溶解，降低攪拌速度，進行 1 小時去泡，而製備製膜原液，且使用聚乙二醇 300(PEG300)60 重量%與甘油 40 重量%之混合液作為內部用凝固液，除此以外，藉由與實施例 1 相同之方法製造複合中空纖維膜。再者，界面聚合前之脂肪族聚醯胺中空纖維膜中未觀察到緻密層。又，利用泡點法所得之推定孔徑相當於 5nm。表 1 中表示前述各測定中之測定結果。

【0163】 [比較例5]

於製膜原液之製備中，將聚醯胺 6 之碎片(Unitika 股份有限公司製造，A1030BRT，相對黏度 3.53)280g、二甲基砒(東京化成股份有限公司製造)720g 於 180°C 下攪拌 1.5 小時以溶解，降低攪拌速度，進行 1 小時去泡，而製備製膜原液，且使用聚乙二醇 400(PEG400)作為內部用凝固液，並藉由使所獲得之脂肪族聚醯胺中空纖維膜通過速度不同之輾間而延伸至 1.3 倍，除此以外，藉由與實施例 1 相同之方法製造脂肪族聚醯胺中空纖維膜。所製造之中空纖維膜係不進行界面聚合而實施各測定。表 1 中表示前述各測定中之測定結果。

【0164】 [表1]

	脂肪族聚醯胺中空纖維膜之製造條件				脂肪族聚醯胺中空纖維膜								分離功能層		複合中空纖維膜或脂肪族聚醯胺中空纖維膜					
	聚醯胺濃度(重量%)	內部用凝固液(重量比)	凝固浴	延伸	外徑(μm)	內徑(μm)	支持層之空隙率(%)	緻密層之厚度(μm)	區分分子星	破裂壓(MPa)	結晶化度(%)	多官能胺	多官能醯鹵	漏氣量(MPa)	NMP破裂壓(MPa)	NMP透過試驗				
															測定壓力(MPa)	透過量(L/(m ² ·h))	聚苯乙烯之阻擋率(%)	二苯基砒之阻擋率(%)		
實施例1	35	PEG300:甘油=7:3	60%-1,4BG	無	780	440	68	0.78	60000	3.1	57	MPD	TMC	0.003	2.75	2.06	14.5	99	72	
實施例2	35	PEG300:甘油=7:3	60%-1,4BG	無	780	440	68	0.78	60000	3.1	56	TAB	TMC	0.048	2.5	1.88	11	95	35	
比較例1	28	PEG300:甘油=7:3	60%-1,4BG	無	780	450	73	0.54	60000	2.0	56	MPD	TMC	0.005	2	1.50	4.9	99	60	
比較例2	25	PEG300:甘油=7:3	60%-1,4BG	無	770	440	75	0.42	50000	1.6	57	MPD	TMC	0.01	1.5	1.13	3.2	98	47	
比較例3	23	PEG300:甘油=7:3	60%-1,4BG	無	760	430	76	0.3	50000	1.2	59	MPD	TMC	0.008	1	0.75	0.6	97	45	
比較例4	28	PEG300:甘油=6:4	60%-1,4BG	無	760	440	73	-	-	2.0	57	MPD	TMC	不可加壓	1.75	1.31	8.4	85	12	
比較例5	28	PEG400	60%-1,4BG	1.3倍	820	370	72	1.0	1000	2.0	58	-	-	不可加壓	1.75	1.31	1.6	90	5	

【0165】 實施例1及2之複合中空纖維膜係於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之緻密層之表面具有包含交聯芳香族聚醯胺樹脂之分離功能層，且NMP破裂壓為2.25MPa以上，因此NMP之透過量非常高，為6L/(m²·h)以上，又，NMP溶液中之二苯基砒之阻擋率為30%以上、分子量1000之聚苯乙烯之阻擋率為90%以上，於奈米過濾等級下具有極高之阻擋性能，可以高等級兼顧NMP之透液性能與二苯基砒之阻擋性能。另一方面，比較例1~4之複合中空纖維膜、及比較例5之脂肪族聚醯胺中空纖維膜由於NMP破裂壓低，故而NMP之透過量低，NMP之透液性能差。

【符號說明】

【0166】

- 1:流動液槽
- 2:送液泵
- 3:一次側壓力計
- 4:二次側壓力計
- 5:調節器

6:橫流模組

7:接盤

8:破裂壓評價用模組

8a:脂肪族聚醯胺中空纖維膜

8b:尼龍硬質管

9:手壓泵

10:緻密層

11:支持層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種複合中空纖維膜，其具有：脂肪族聚醯胺中空纖維膜，具有緻密層及支持層；及分離功能層，包含藉由界面縮聚所獲得之交聯樹脂；前述分離功能層係設置於前述緻密層之表面，且前述複合中空纖維膜於下述條件下所測定之破裂壓為 2.25MPa 以上；

<破裂壓>

一邊將 N-甲基-2-吡咯啉酮通液到使用複合中空纖維膜所製作之模組，一邊以 10 分鐘為間隔每次升壓 0.25MPa，測定複合中空纖維膜斷裂時之壓力(MPa)。

【請求項2】 如請求項 1 之複合中空纖維膜，其中交聯樹脂為交聯芳香族聚醯胺樹脂。

【請求項3】 如請求項 1 之複合中空纖維膜，其中支持層之空隙率為 60～80%。

【請求項4】 如請求項 1 之複合中空纖維膜，其中緻密層之厚度為 0.1～5 μm 。

【請求項5】 如請求項 1 之複合中空纖維膜，其於脂肪族聚醯胺中空纖維膜之內腔面側具有緻密層。

【請求項6】 如請求項 1 之複合中空纖維膜，其中脂肪族聚醯胺中空纖維膜之區分分子量為 1 萬～30 萬。

【請求項7】 如請求項 1 之複合中空纖維膜，其中脂肪族聚醯胺中空纖維膜於下述條件下所測定之破裂壓為 2.1MPa 以上；

<破裂壓>

對使用脂肪族聚醯胺中空纖維膜所製作之模組逐漸施加水壓，測定脂肪族聚醯胺中空纖維膜斷裂時之壓力(MPa)。

【請求項8】 如請求項 1 之複合中空纖維膜，其中過濾溶劑為 N-甲基-2-吡

咯啞酮且溶質為二苯基砒之溶液時之二苯基砒之阻擋率為 30%以上。

【請求項9】 如請求項 1 之複合中空纖維膜，其於 25°C 下之 N-甲基-2-吡咯啞酮之透過量為 6L/(m² · h)以上。

【請求項10】 一種過濾方法，其係使用如請求項 1 至 9 中任一項之複合中空纖維膜，對包含有機溶劑及溶質之被處理液進行過濾處理。

【請求項11】 一種中空纖維膜模組，其係於模組外殼中收容如請求項 1 至 9 中任一項之複合中空纖維膜而成。

【請求項12】 一種複合中空纖維膜之製造方法，其包括下述第 1 步驟～第 4 步驟：

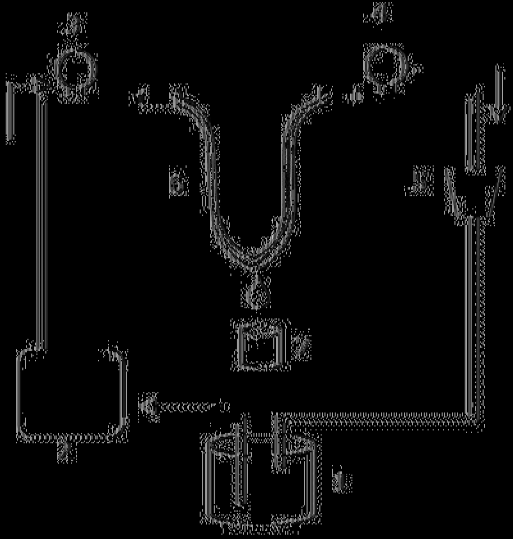
第 1 步驟，於 100°C 以上之溫度下，使脂肪族聚醯胺樹脂以 20 重量%以上之濃度溶解於具有 150°C 以上之沸點且於未達 100°C 之溫度下不會與脂肪族聚醯胺樹脂相容之有機溶劑中而製備製膜原液；

第 2 步驟，將前述製膜原液於 100°C 以下之凝固浴中以預定形狀擠出，藉此使脂肪族聚醯胺樹脂凝固成膜狀，於該步驟中，使與前述製膜原液中所使用之有機溶劑具有相容性且與脂肪族聚醯胺樹脂親和性低之凝固液接觸於以預定形狀擠出之前述製膜原液之至少一表面，而形成在至少一表面具有緻密層之脂肪族聚醯胺中空纖維膜；

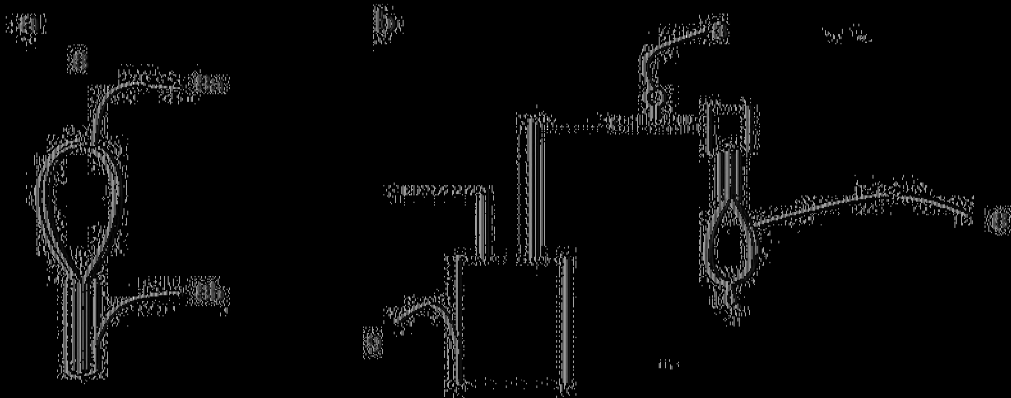
第 3 步驟，自前述第 2 步驟中所形成之脂肪族聚醯胺中空纖維膜去除製膜原液溶劑及凝固液；及

第 4 步驟，於進行前述第 3 步驟所獲得之脂肪族聚醯胺中空纖維膜之至少一緻密層之表面形成包含藉由界面縮聚所獲得之交聯樹脂之分離功能層。

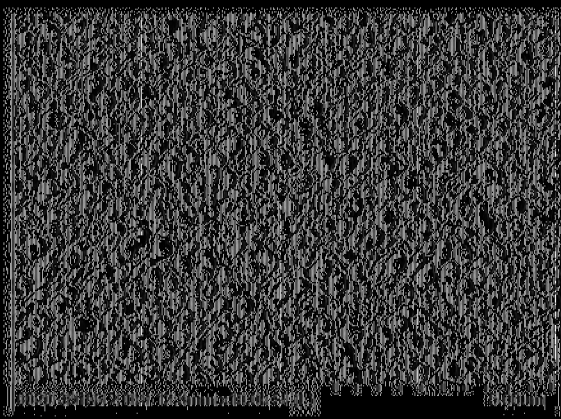
(發明圖式)



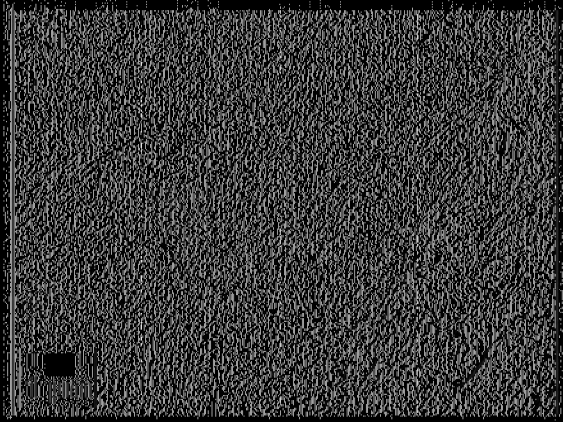
(圖1)



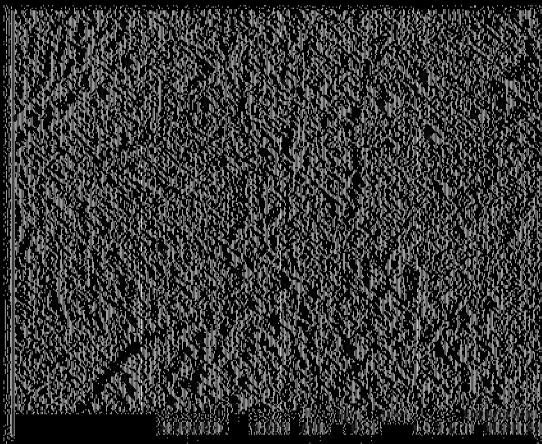
(圖2)



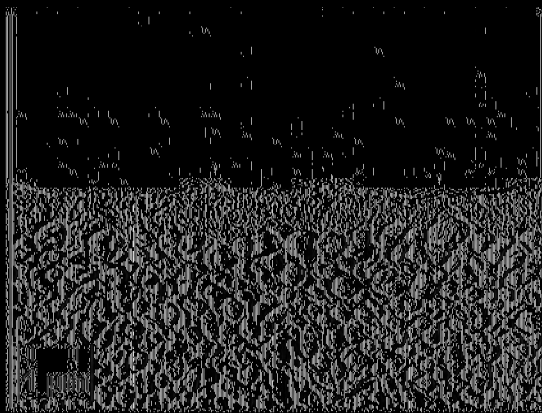
(圖3)



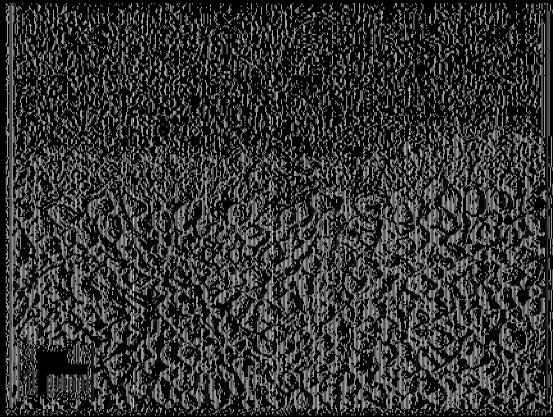
(Fig 4)



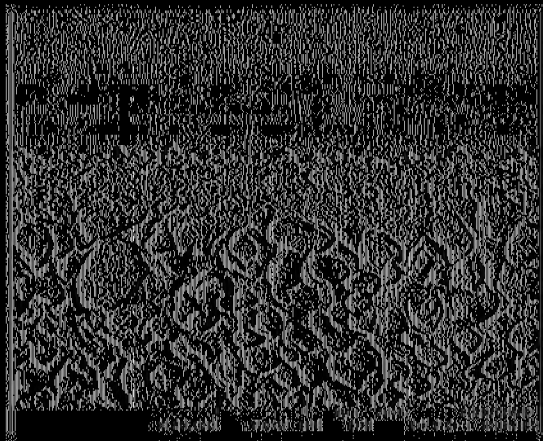
(Fig 5)



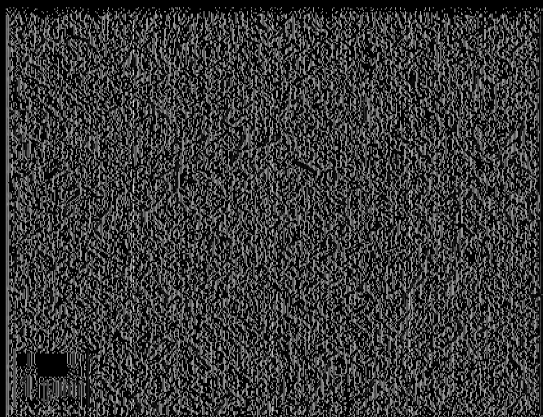
(Fig 6)



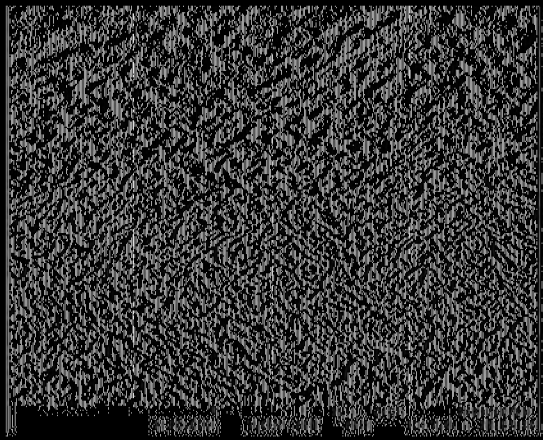
(圖7)



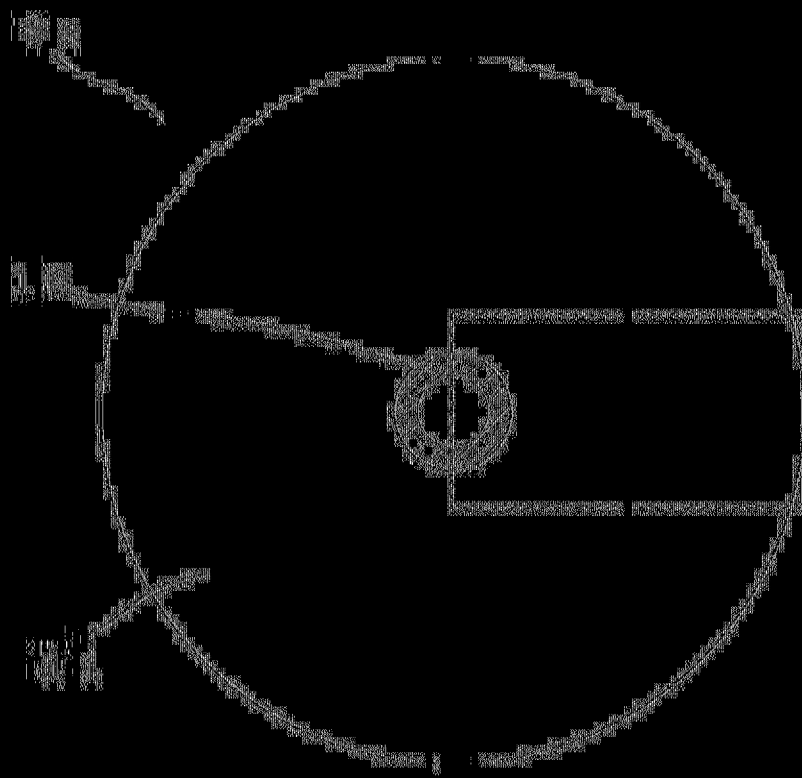
(圖8)



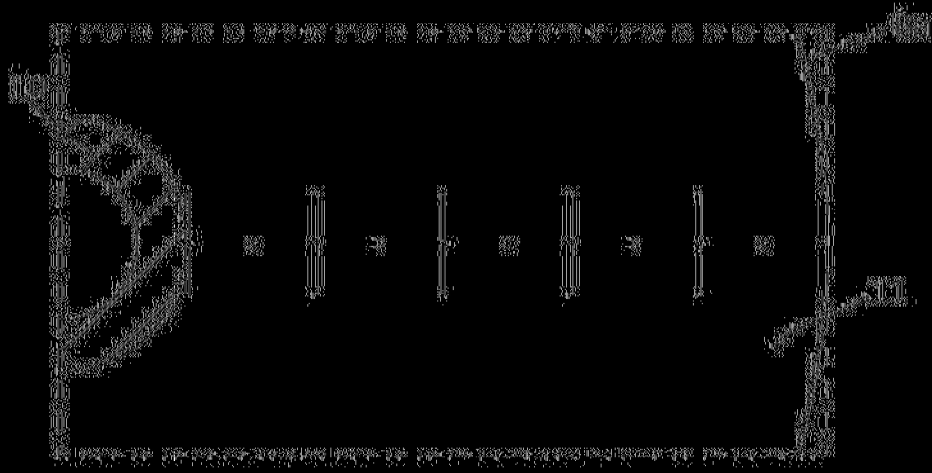
(圖9)



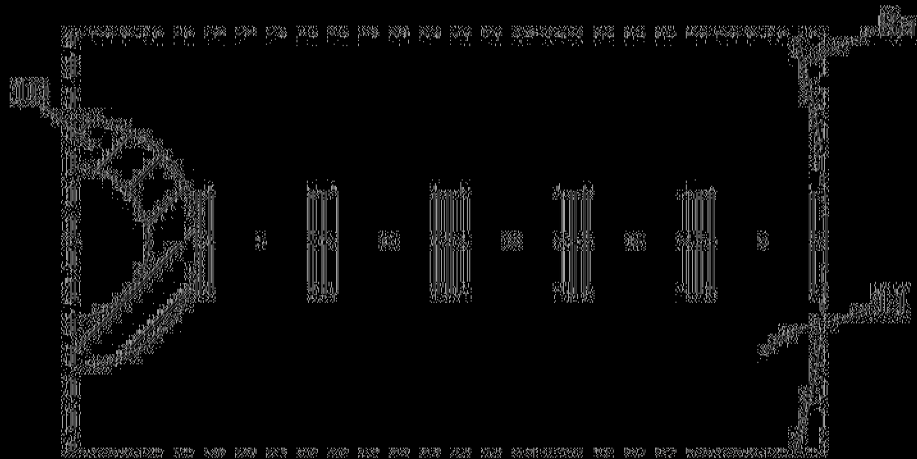
(Fig 10)



(Fig 11)



(Figure 12)



(Figure 13)