

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5048189号
(P5048189)

(45) 発行日 平成24年10月17日(2012.10.17)

(24) 登録日 平成24年7月27日(2012.7.27)

(51) Int.Cl. F I
B O I D 63/00 (2006.01) B O I D 63/00 5 0 0
B O I D 63/02 (2006.01) B O I D 63/02

請求項の数 3 (全 6 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2001-300379 (P2001-300379) (22) 出願日 平成13年9月28日(2001.9.28) (65) 公開番号 特開2003-103146 (P2003-103146A) (43) 公開日 平成15年4月8日(2003.4.8) 審査請求日 平成20年4月1日(2008.4.1)</p>	<p>(73) 特許権者 594152620 ダイセン・メンブレン・システムズ株式会社 東京都新宿区新宿一丁目34番15号 (74) 代理人 100091683 弁理士 ▲吉▼川 俊雄 (72) 発明者 熊見 和久 大阪府堺市浜寺南町1-95-2 (72) 発明者 松本 吉正 大阪府堺市今池町6-6-2 審査官 片山 真紀</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中空糸型膜モジュール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

中空糸膜を多数本束ねた集束体からなる中空糸型膜モジュールであって、集束体の少なくとも一方の端部における中空糸膜相互間を封止剤により封止して封止部とし、封止剤として硬度測定における10秒後のショア(Shore)D硬度が60以上であるポリウレタン系樹脂を用い、

前記集束体がハウジングケースに挿入され、封止部において中空糸膜相互間を封止する前記封止剤により、集束体と共にハウジングケースとの間が封止されてなるか、あるいは前記集束体がカートリッジケースに挿入され、封止部において中空糸膜相互間を封止する前記封止剤により、集束体と共にカートリッジケースとの間が封止され、さらにカートリ

10

ッジケースがハウジングに着脱自在に収納されてなり、前記封止部の中空糸膜長手方向に直交する方向の断面積が100cm²以上であることを特徴とする中空糸型膜モジュール。

【請求項2】

前記封止部の中空糸膜長手方向に直交する方向の断面積が300cm²以上であり、前記ハウジングケースまたはカートリッジケースが主としてFRPから形成されてなることを特徴とする請求項1記載の中空糸型膜モジュール。

【請求項3】

前記封止部の中空糸膜長手方向の厚みが5cm以上15cm以下であることを特徴とする請求項2記載の中空糸型膜モジュール。

20

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、中空糸膜を多数本束ねた集束体からなる中空糸型膜モジュールに関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

中空糸型膜モジュールは、主に中空糸膜を多数本束ねた集束体からなるが、中空糸膜を、仮接着、または本接着するために封止剤が使用されている。封止剤としては、エポキシ系樹脂あるいはポリウレタン系樹脂が多く使用されている。後述のように一般的にはエポキシ系樹脂が多く使用されているが、エポキシ系樹脂は硬化に要する時間が長いため、中空糸膜の接着ずれが生じ、遠心接着法等を用いても接着ずれを解消することが困難であった。また、硬化時の発熱が大きく、ハウジングケースやカートリッジケースに収容する場合、熱膨張率の差から、接着部の破壊が生じやすく、特にハウジングケースやカートリッジケースがFRPから形成されている場合に顕著であった。それを避けるためには、仕切りなどを接着部に挿入する必要があるが、コスト高になっていた。さらに、エポキシ樹脂は、中空糸膜の接着部界面での損傷を生じさせるという問題もある。

10

【0003】

ポリウレタン系樹脂は、硬化に要する時間が短いため接着ずれが生じにくく、また硬化時の発熱が少ないため接着部の破壊も生じにくく、さらに柔らかいため、エポキシ系樹脂と異なり、中空糸膜の界面強度を保持することができるが、柔らかいため、接着部の強度が低く、接着層が厚くなり、中空糸膜の総膜面積が小さくなるという問題があった。特に100cm²以上などの大口径になると、中空糸膜の総膜面積減少が顕著であるため、小口径のモジュールへの使用に限定されていた。

20

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、中空糸膜を接着する際の接着ずれや、ハウジングケースやカートリッジケースとの封止部における破壊を防止し、かつ中空糸膜の封止部界面の強度を保持して、大口径であっても中空糸膜の総膜面積低下が少ない中空糸型膜モジュールの提供を目的とする。

【0005】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、中空糸膜を多数本束ねた集束体からなる中空糸型膜モジュールであって、集束体の少なくとも一方の端部における中空糸膜相互間を封止剤により封止して封止部とし、封止剤として硬度測定における10秒後のショア(Shore)D硬度が60以上であるポリウレタン系樹脂を用いることを特徴とする中空糸型膜モジュールである。

30

【0006】**【発明の実施の形態】**

本発明の中空糸型膜モジュールに封止剤として使用するポリウレタン系樹脂の詳細な構成は、封止剤として硬度測定における10秒後のショア(Shore)D硬度が60以上であれば特に限定されない。10秒後のショア(Shore)D硬度が60未満であると、封止部の硬度・強度が不足し、圧力がかかると変形・破損しやすくなる。また中空糸膜の封止部界面の強度を保持できない。上記ポリウレタン系樹脂は、好ましくは、10秒後のショア(Shore)D硬度が60以上80以下であるのがよい。10秒後のショア(Shore)D硬度とは、封止剤として使用するポリウレタン系樹脂であるイソシアネート成分と硬化剤成分とを混合し、1週間以上常温で硬化させたものをサンプルとし、硬度測定を開始して、開始直後の10秒後の硬度をいう。

40

【0007】

本発明の中空糸型膜モジュールは、中空糸膜を多数本束ねた集束体がハウジングケースまたはカートリッジケースに挿入された構成である場合、封止部において、集束体とハウジングケースまたはカートリッジケースとの間を、封止剤として硬度測定における10秒後

50

のショア (Shore) D 硬度が 60 以上であるポリウレタン系樹脂を用いて封止するのが好ましい。上記ポリウレタン系樹脂を使用することにより、集束体とハウジングケースやカートリッジケースとの封止部における破壊が防止される。上記ポリウレタン系樹脂は、集束体の封止と同様に、好ましくは、10 秒後のショア (Shore) D 硬度が 60 以上 80 以下であるのがよい。

【 0008 】

本発明の中空系型膜モジュールに封止剤として使用するポリウレタン系樹脂はイソシアネート成分とポリオールなどの硬化剤成分とからなる。イソシアネート成分としては、トリレンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタン系イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) などのポリメチレンジイソシアネートなどイソシアネートおよび後述のポリオールなどのポリオール成分からなるイソシアネート基末端プレポリマー、さらにはその変成体、前記イソシアネートの変成体などが挙げられる。

10

【 0009 】

硬化剤成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール等の低分子ポリオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール及びエチレンオキシド、プロピレンオキシドの2種以上の付加重合物であるチップドエーテル等のポリエーテル系ポリオール、ポリカルボン酸と前記低分子及び/又はポリエーテルポリオールとの反応によって得られる線状又は分岐状ポリエステル系ポリオール、(置換)カプロラク톤の開環重合により生成するポリカプロラクトン系ポリオール、末端水酸化ポリブタジエンや同水素添加物のポリオレフィン系ポリオール、ひまし油、脱水ひまし油、及び、ひまし油脂肪酸であるリシノール酸とポリエーテルポリオールとのエステル化ポリオール等の線状又は分岐状のひまし油系ポリオール、N, N, N', N' - テトラキス [2 - ヒドロキシプロピル] エチレンジアミン, N, N, N', N' - テトラキス [2 - ヒドロキシエチル] エチレンジアミン等のアミン系ポリオールなどの、モノ -, ジ -, トリ -, エタノールアミン、N - メチル - N, N' - ジエタノールアミン等の低分子アミン系ポリオール、あるいはエチレンジアミンのようなアミノ化合物にプロピレンオキサイドまたはエチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加したアミン系ポリオールなどのポリオール、あるいは前記イソシアネートの変成体が挙げられるが、好ましくは、ひまし油系ポリオールがよい。

20

30

【 0010 】

上記ポリウレタン系樹脂は、それぞれ2種以上のイソシアネート成分や硬化剤成分から構成されていてもよい。

【 0011 】

なお、封止剤として使用する上記ポリウレタン系樹脂は、本発明の作用を阻害しない範囲で、添加剤など他の成分を含有していてもよい。

【 0012 】

本発明の中空系型膜モジュールに用いられる中空系膜の種類は特に限定されず、逆浸透、限外ろ過、精密ろ過、ガス分離などに使用される中空系膜が挙げられ、その材質も、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、セルロース、酢酸セルロース、セルロースエステル、キトサン、カゼイン、コラーゲンなどの生体高分子、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、スルホン化ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアクリルアミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリウレタン、スルホン化ポリスルホン、パーフルオロスルホン酸樹脂、パーフルオロカルボン酸樹脂、ポリビニルアルコール等が使用できる。中空系膜の長さ、外径、膜厚、および集束体を構成する本数等も特に限定されない。

40

【 0013 】

本発明の中空系型膜モジュールにおいて集束体が、ハウジングケースまたはカートリッジケースに挿入され、封止部において中空系膜相互間を封止する封止剤により集束体と共に

50

ハウジングケースまたはカートリッジケースとの間が封止される場合、ハウジングケースおよびカートリッジケースを形成する素材は特に限定されず、例えばポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリスチレン、ポリアクリレート等のプラスチック、鉄、ステンレス、アルミニウム等の金属、ガラスが挙げられるが、後述のように、FRPである場合が効果的である。また、カートリッジケースを収納するハウジングを形成する素材についても特に限定されず、上記のハウジングケースおよびカートリッジケースと同様なものが挙げられる。

【0014】

本発明の中空系型膜モジュールがカートリッジケースを用い、カートリッジケースに挿入した集束体の少なくとも一方の端部において中空系膜相互間およびカートリッジケース間を封止剤により封止したカートリッジケースをシール材等を介して着脱自在にハウジングに収納して中空系型膜モジュールを構成する場合、収納されるカートリッジケースの数は複数でもよく、少なくとも1本がハウジングに収納されていればよい。

10

【0015】

本発明の中空系型膜モジュールにおける封止部の形成は、一般的に使用される方法を使用できる。例えば、ポリウレタン系樹脂の構成原料を混合したのち、回転可能な放射状に等分に仕切った分配器に対して偏心して注入し分配しながら、分配器と同様に回転中の回転板に設置した中空系膜の集束体の両端部に遠心力により均等に導入して密封する遠心接着法などが挙げられる。なお、ポリウレタン系樹脂の供給条件、温度や時間などの硬化条件等は使用するポリウレタン系樹脂等に応じて適宜設定する。

20

【0016】

本発明の中空系型膜モジュールは、封止部の中空系膜長手方向に直交する方向の断面積が 100 cm^2 以上である場合に、前記作用が効果的に発現される。特に、封止部の中空系膜長手方向に直交する方向の断面積が 300 cm^2 以上であり、ハウジングケースまたはカートリッジケースを使用して、これらが主としてFRPから形成されている場合が効果的である。また、必要に応じて中空系膜をネット等により小束に分割してもよい。封止部の中空系膜長手方向に直交する方向の断面積が 100 cm^2 以上、特に 300 cm^2 以上であっても、封止部の厚みを少なくできて中空系膜の総断面積低下が少ない。また、ハウジングケースまたはカートリッジケースがFRPから形成されている場合でも、硬化時の発熱による熱膨張で封止部における破壊が生じることがない。また、封止部の中空系膜長手方向の厚みが 5 cm 以上 15 cm 以下である場合にも、前記作用が効果的に発現される。なお、本発明において「封止部の中空系膜長手方向に直交する方向の断面積」とは、集束体を含んだ封止部分の断面積を指し、封止部分のハウジング内径またはカートリッジ封止部分の断面積を指す。

30

【0017】

【実施例】

以下に実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0018】

40

実施例1

封止剤として、10秒後のショア(Shore)D硬度が66である、ポリウレタン系樹脂接着剤(ポリイソシアネート成分として品番C4428、硬化剤成分として品番N4221いずれも日本ポリウレタン工業(株)製、配合比は質量比でC4428:N4221=52:48)を用い、酢酸セルロース中空系膜(ダイセン・メンブレン・システムズ(株)製、FUC1582)6600本を束ねた集束体の両端部における中空系膜相互間、および集束体を挿入したカートリッジケース(内径15.4cm、PVC製)と集束体との間を、60分、45の遠心接着により封止した。集束体の中空系膜相互間を封止した封止部の中空系膜長手方向に直交する方向の断面積は約 186 cm^2 であり、中空系膜長手方向の厚みは 5 cm であった。さらに、このカートリッジケースをハウジング内にシー

50

ル材を介して着脱自在に収納して中空糸型膜モジュールを形成し、最高水圧200kPaで温度40℃の水の濾過運転と逆圧濾過を50000サイクル繰り返したが、封止部や中空糸膜に破損は生じなかった。

【0019】

実施例2

封止剤として、実施例1と同様のポリウレタン系樹脂接着剤を用い、酢酸セルロース中空糸膜（ダイセン・メンブレン・システムズ（株）製、FUC1582）20000本を束ねた集束体の両端部における中空糸膜相互間、および集束体を挿入したハウジングケース（内径30cm、FRP製）と集束体との間を、180分、30℃の遠心接着により封止した。集束体の中空糸膜相互間を封止した封止部の中空糸膜長手方向に直交する方向の断面積は約706cm²であり、中空糸膜長手方向の厚みは8.5cmであった。この中空糸型膜モジュールを形成し、最高水圧200kPaで温度40℃の水の濾過運転と逆圧濾過を50000サイクル繰り返したが、封止部や中空糸膜に破損は生じなかった。

10

【0020】

比較例1

封止剤として、10秒後のショア（Shore）D硬度が56である、ポリウレタン系樹脂接着剤（ポリイソシアネート成分として品番C4403、硬化剤成分として品番N4224いずれも日本ポリウレタン工業（株）製、配合比は質量比でC4403：N4224＝60：40）を用いた以外は、実施例1と同様にして中空糸型膜モジュールを形成し、実施例1と同様に濾過運転と逆圧濾過を繰り返したところ、20000サイクルで封止部に破損が生じた。

20

【0021】

比較例2

比較例1と同様の封止剤を用いた以外は、実施例2と同様にして中空糸型膜モジュールを形成し、実施例1と同様に濾過運転と逆圧濾過を繰り返したところ、36000サイクルで封止部に破損が生じた。

【0022】

【発明の効果】

本発明の中空糸型膜モジュールは、ハウジングケースやカートリッジケースを使用する場合の封止部における破壊が防止され、かつ中空糸膜の封止部界面の強度を保持されており、封止部の厚みを少なくしても、自重と逆洗時の圧力への耐久性も維持できる。また、封止部の厚みを少なくできて中空糸膜の総断面積低下が少ないため、大口径であっても良好な分離性能を有する。

30

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第02/004101(WO, A1)
特開平01-104311(JP, A)
特開平09-117642(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01D 63/00-04
C02F 1/44