



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I432618 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21) 申請案號：099127484

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 17 日

(51) Int. Cl. : *D01D5/253 (2006.01)**D01D5/088 (2006.01)**D01F8/18 (2006.01)**B01D25/22 (2006.01)*

(30) 優先權：2010/04/16 日本

2010-095200

(71) 申請人：旭化成化學股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
(JP)

日本

(72) 發明人：藤村宏和 FUJIMURA, HIROKAZU (JP)；橋野昌年 HASHINO, MASATOSHI

(JP)；久保田昇 KUBOTA, NOBORU (JP)；松山秀人 MATSUYAMA, HIDETO (JP)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

WO 02/070115A1

WO 2007/043553A1

審查人員：陳進來

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：25 共 0 頁

(54) 名稱

異形多孔質中空絲膜、異形多孔質中空絲膜之製造方法、使用異形多孔質中空絲膜之模組、過濾裝置、及水處理方法

(57) 摘要

本發明提供一種適於含有無機物及/或有機物之液體之處理的低成本且具有高透水性能、耐摩擦性、耐乾燥性之多孔質中空絲膜。本發明之多孔質中空絲膜，其特徵在於：其係包含熱塑性樹脂者，並且於外周部之膜長度方向上具有連續之凹凸且上述多孔質中空絲膜之圓周方向上之外周部包含連續的凹凸部。

- 1 . . . 異形多孔質中空絲膜
- 2 . . . 開孔
- 3 . . . 凹凸
- 3A . . . 凸部
- 3B . . . 凹部

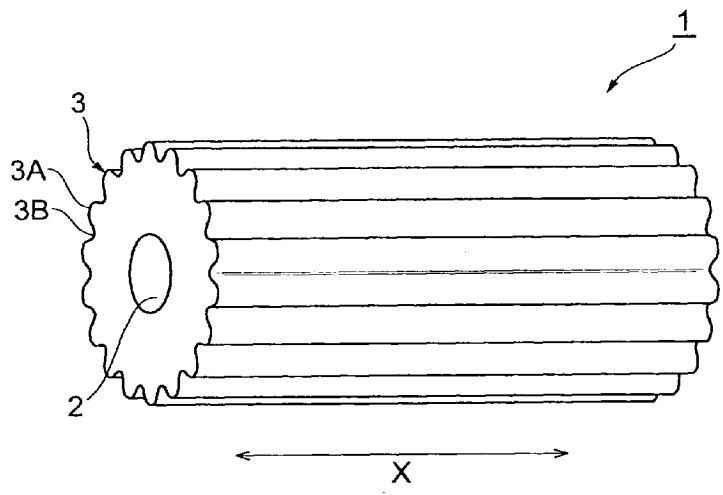


圖1

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種異形多孔質中空絲膜、異形多孔質中空絲膜之製造方法、使用異形多孔質中空絲膜之模組、過濾裝置、及水處理方法。本發明具體係關於一種於外周部具有凹凸之異形多孔質中空絲膜及其製造方法、使用該異形多孔質中空絲膜之模組、過濾裝置、進而使用該異形多孔質中空絲膜對含有無機物及/或有機物之水進行處理的方法。

【先前技術】

近年來，超濾膜、精密過濾膜等多孔膜被用於電鍍塗料之回收、自超純水除去微粒子、無熱原質水之製造、酶之濃縮、醱酵液之除菌/澄清化、自來水/污水/排水的處理等廣泛領域。尤其是多孔質中空絲膜由於每單位體積之膜填充密度較高、可精簡處理裝置等，故而廣泛使用。

於使用多孔質中空絲膜而過濾各種被處理液之情形時，存在如下的較大問題：該被處理液所含的無機物及/或有機物之一部分吸附、堵塞或堆積於膜微孔內或膜表面即所謂積垢，導致透水性能下降。

作為抑制此種積垢現象之方法，專利文獻1中揭示有向中空絲膜收納容器中導入空氣，使容器內之液體振動，而除去附著於中空絲膜表面之微粒子的物理清洗方法(即所謂氣體沖洗)。不限於該專利文獻1之套管型之模組，例如MBR(membrane bioreactor，膜分離活性污泥法)中常使用

之非套管型(浸漬類型)之模組通常亦採用自模組之下部導入空氣而抑制積垢的方法。然而該方法雖然可有效地抑制膜之積垢，但另一方面存在如下問題：容易因膜彼此接觸而堵塞膜外表面之微孔，即發生所謂「摩擦」，結果於長期運轉過程中膜之透水性能會下降。

為了進一步提高該氣體沖洗之效果，亦揭示有設法改良形狀之膜。專利文獻2中揭示有：對中空絲賦予蜿蜒形狀之捲曲而抑制因中空絲彼此接觸引起之膜面積減少或因液體滯留引起之處理性能下降的膜。

專利文獻3中揭示有：對中空絲膜外周部之一部分賦予微小之突起而提高氣體沖洗效果的膜。又，專利文獻4中亦揭示有用於透析用途之形狀與專利文獻3相同之膜。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特開昭60-19002號公報

專利文獻2：日本專利特開昭57-194007號公報

專利文獻3：國際公開第2008/62788號

專利文獻4：日本專利特開昭58-169510號公報

【發明內容】

發明所欲解決之問題

然而，專利文獻2至4中所揭示之膜於提高氣體沖洗效果或抑制摩擦方面難以獲得充分之效果。

專利文獻2中所揭示之形狀中，由於蜿蜒中空絲長度方向上之捲曲之週期長達幾mm~幾十mm，故而無法於整個

膜面控制液體之流動，結果於積垢上產生斑，無法獲得充分之效果。進而，由於亦存在膜彼此接觸之角度發生改變，或因氣體沖洗使膜彎曲而接觸的情況，故而抑制摩擦之效果較小，無法充分抑制透水性能之下降。

專利文獻3中所揭示之膜由於僅在構成中空絲膜外周部之圓周之一部分具有突起，故而提高實際液體性能之效果較小，進而無法充分抑制摩擦。

進而，除上述課題以外，於採用非套管型(浸漬類型)之模組之情形時，膜之乾燥亦成為問題。若疏水性之膜於乾燥狀態下未施加高壓，則水不會通過微孔，因此需要利用表面張力較低之液體(例如乙醇等)進行親水化處理。作為產品之膜較多於使甘油或界面活性劑等保濕液含浸於膜中之狀態下進行保管、運送，如此可於使用時不進行親水化處理而以較低之過濾壓力立即進行過濾。然而，若將膜模組自袋中取出並安裝至過濾設備(尤其是大規模設備)直至開始過濾之前需耗費時間，則有膜變乾之情形。由於變乾之膜部分無法用於過濾，故而存在實際使用時無法有效地利用膜整體之情形。關於該膜之變乾問題，由於專利文獻2中所記載之膜之捲曲形狀較大，故而未獲得保持保濕液之效果，因而並無防止變乾之效果，專利文獻3中所記載之膜亦僅於圓周之一部分具有突起，因而幾乎無效果。

因此，至今為止尚未獲得具有較高之實際液體透水性能，耐摩擦性較高，進而亦具有耐乾燥性之多孔質中空絲膜。

本發明所欲解決之課題在於提供一種合適於含有無機物及/或有機物之液體之處理的低成本且具有高透水性能、進而提高耐摩擦性、耐乾燥性之異形多孔質中空絲膜，異形多孔質中空絲膜之製造方法，使用該異形多孔質中空絲膜之模組，過濾裝置，及水處理方法。

解決問題之技術手段

本發明者等人為了解決上述課題，反覆努力研究，結果發現：形成外周部之膜長度方向上具有連續之凹凸且上述中空絲膜之外周部連續的凹凸部，於提高實際液體之透水性能、耐摩擦性、耐乾燥性方面極為重要，從而完成本發明。

即，本發明如以下所示。

- (1)一種異形多孔質中空絲膜，其特徵在於：其係包含熱塑性樹脂者，且於外周部之膜長度方向上具有連續之凹凸且上述中空絲膜之外周部包含連續的凹凸部。
- (2)如(1)之異形多孔質中空絲膜，其中自上述多孔質中空絲膜之中心至上述凸部之頂點的長度、與自上述多孔質中空絲膜之中心至上述凹部之底部的長度之和，小於上述相鄰之上述多孔質中空絲膜的中心間距離。
- (3)如(1)或(2)之異形多孔質中空絲膜，其中上述凹凸係由設置於上述外周部之複數個凹部及複數個凸部所形成，上述凹部之開孔率高於上述凸部之開孔率。
- (4)如(1)至(3)中任一項之異形多孔質中空絲膜，其中上述凹凸之底部分與頂部分之高低差為1 μm 至320 μm 。

(5)如(1)至(4)中任一項之異形多孔質中空絲膜，其中於上述異形多孔質中空絲膜之外表面，凹部之外表面開孔率除以凸部之外表面開孔率的值為1.01至2.00以下。

(6)如(1)至(5)中任一項之異形多孔質中空絲膜，其中上述凹凸係由設置於上述外周部之複數個凹部及複數個凸部所形成，上述凹部與上述凸部之表面孔徑之比為0.5至1.5。

(7)如(1)至(6)中任一項之異形多孔質中空絲膜，其中上述凹凸至少由設置於上述外周部之複數個凹部所形成，沿著與上述膜長度方向正交之方向的膜剖面上，全部外周部之上述凹部所佔之比率為5%以上、100%以下。

(8)如(1)至(7)中任一項之異形多孔質中空絲膜，其中上述異形多孔質中空絲膜之膜剖面上，上述凹凸部於外周長上所佔之比率為30%以上。

(9)如(1)至(8)中任一項之異形多孔質中空絲膜，其中上述異形多孔質中空絲膜係具有等向性三維網狀結構之多孔質膜。

(10)如(1)至(9)中任一項之異形多孔質中空絲膜，其中上述異形多孔質中空絲膜之外表面孔之縱橫比為0.3至3.0。

(11)如(1)至(10)中任一項之異形多孔質中空絲膜，其中上述凹凸之寬度為1 μm 至500 μm 。

(12)如(1)至(11)中任一項之異形多孔質中空絲膜，其中作為上述凹凸之數量的上述外周部上之條數為1條以上、300條以下。

(13)如(1)至(12)中任一項之異形多孔質中空絲膜，其中上

述熱塑性樹脂含有聚偏二氟乙烯、聚烯烴。

(14)一種異形多孔質中空絲膜之製造方法，其係藉由自中空絲成型用異形噴嘴之噴出口噴出含有熱塑性樹脂及有機液體之熔融混練物，並將自上述異形噴嘴噴出之上述熔融混練物冷卻固化，而成型為於與噴出方向垂直之剖面上具有異形剖面之中空絲狀物後，自上述中空絲狀物萃取除去上述有機液體，藉此獲得異形多孔質中空絲膜的利用熱致相分離法者，其特徵在於：於上述熔融混練物中混練有機細粉末。

(15)如(14)之異形多孔質中空絲膜之製造方法，其中上述異形噴嘴之形成上述中空絲狀物之外周部之側的形狀，係由沿著周方向交替排列之複數個凹部及凸部所形成。

(16)如(14)或(15)之異形多孔質中空絲膜之製造方法，其中於上述中空絲狀物及上述多孔質中空絲膜之外周部，具有於膜之長度方向上連續的突起部。

(17)如(14)至(16)中任一項之異形多孔質中空絲膜之製造方法，其中上述熔融混練物自紡絲嘴噴出時之壓力為100 kPa以上、900 kPa以下。

(18)如(14)至(17)中任一項之異形多孔質中空絲膜之製造方法，其中上述熔融混練物自上述異形噴嘴噴出後至冷卻固化為止係於空轉部進行空轉，於上述空轉部，自不與上述熔融混練物之空轉方向平行之方向，以一定角度對上述熔融混練物吹風。

(19)如(14)至(18)中任一項之異形多孔質中空絲膜之製造方

法，其中上述熱塑性樹脂包含聚偏二氟乙烯、聚烯烴、及該等之摻合物。

(20)如(14)至(19)中任一項之異形多孔質中空絲膜之製造方法，其中上述塑化劑為疏水性。

(21)如(14)至(20)中任一項之異形多孔質中空絲膜之製造方法，其中將上述熔融混練物自擠出機供給至上述異形噴嘴時之樹脂溫度、及自上述噴出口噴出時之樹脂溫度，分別高於利用塑磨機測定之上述熔融混練物的扭矩反曲溫度。

(22)一種中空絲膜模組，其具有如(1)至(13)中任一項之異形多孔質中空絲膜。

(23)一種膜過濾裝置，其具備如(22)之上述中空絲膜模組。

(24)一種水處理方法，其係使用如(23)之膜過濾裝置，對含有無機物及有機物之至少一者之被處理液進行過濾。

發明之效果

根據本發明，可獲得一種合適於含有無機物及/或有機物之液體之處理的低成本且具有較高之表面開孔性即較高之透水性能的異形多孔質中空絲膜之製造方法、異形多孔質中空絲膜、使用該異形多孔質中空絲膜之模組、過濾裝置、及水處理方法。

【實施方式】

以下，詳細地說明用以實施本發明之形態(以下稱為本實施形態)。再者，本發明並不限定於以下之實施形態，可於其主旨之範圍內進行各種變形而使用。

<異形多孔質中空絲膜>

首先，參照圖1、2，說明本實施形態之異形多孔質中空絲膜。圖1係說明本實施形態之異形多孔質中空絲膜之構成的概略圖。又，圖2係表示與圖1之異形多孔質中空絲膜之長度方向垂直之剖面的剖面圖。

本實施形態之異形多孔質中空絲膜1包含熱塑性樹脂，如圖1所示，係形狀為於中心部分設置有開孔2之大致圓筒狀，且其外周部包含於長度方向上連續之凹凸3的多孔質中空絲膜。再者，所謂「外周部」係指多孔質中空絲膜之外表面部。所謂「長度方向」係指與異形多孔質中空絲膜1之外周圓正交之方向(即，開孔2之延伸方向，圖1中之箭頭X所示之方向)。所謂「於長度方向上具有連續之凹凸」係指任意部位上之與異形多孔質中空絲膜1之長度方向正交的外周圓方向之剖面(以下稱為異形多孔質中空絲膜1之剖面)具有大致相同之凹凸結構。各個凹凸沿著異形多孔質中空絲膜1之長度方向延續存在。因此，無論在異形多孔質中空絲膜1之何種切斷位置，於切斷面上均形成大致相同之凹凸結構。

藉由製成此種膜形狀，可實現如下效果：(1)藉由過濾時膜表面之流動混亂可發揮較高之實際液體透水性能；(2)藉由將膜彼此容易接觸之部位限定為凸部可抑制由摩擦引起之透水性能下降；(3)由於凹部容易保持保濕劑，故而耐乾燥性提高。

又，上述凹凸所含之所謂凹部及凸部，於異形多孔質中

空絲膜1之剖面上，將於膜外周部之外側凸出(曲率中心在異形多孔質中空絲膜1之外周部之內側的區域)之部分稱為凸部3A，將於膜外周部之外側凹陷(曲率中心在異形多孔質中空絲膜1之外周部之外側的區域)之部分稱為凹部3B。再者，於不具有凹部及凸部之任一者之情形時，亦於外周部形成凹凸，例如於無凸部之情形時為凹部彼此於頂部鄰接之態樣，於凹部彼此之間形成有剖面尖狀之尖形部分，但該尖形部分並非曲率中心在內側之區域，因此並非凸部。另一方面，於無凹部之情形時，為凹部彼此於谷部鄰接之態樣，於凸部彼此之間形成有尖形溝槽，但該溝槽並非曲率中心在外側之區域，因此並非凹部。

又，於凹凸數量較少之膜之情形時，獲得於外周之一部分具有與通常圓形之膜同樣地與內徑為同心圓狀之圓周(線)的膜。於該情形時，將與內徑為同心圓狀之外周部分作為圓周部，而明確區別於由上述突起形成之凸部。藉由無圓周部且外周部包含凹部及凸部，可實現較高之實際液體性能及耐摩擦性。

(凹凸之形狀)

其次，對形成於上述異形多孔質中空絲膜1之外周部的凹凸進行說明。圖3係將圖2之剖面圖之一部分(由一點劃線圍成之區域Y)放大者，係說明凹凸之高度及寬度的圖。

凹凸之高度、寬度、及膜外周部上之凹凸部之數量無法由中空絲膜之外周長或凹凸的高度及寬度而一概規定，但

就充分發揮本發明之效果方面而言，較佳為下述範圍。

凹凸之高度較佳為 $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $320\ \mu\text{m}$ 以下。此處所謂凹凸部之高度，係指異形多孔質中空絲膜1之膜厚(自開孔2之內面直至外周部的距離)最薄之部位(通常為凹部之底部)，或於形成有無凹凸之圓周部之情形時，為自該圓周部之表面至凸部之頂點的長度，如圖3所示，可由形成凸部(圖1、2中之凸部3A)之區域的高度 H_a 與形成凹部3B之區域的高度(深度) H_b 之和來表示。若該凹凸之高度為 $1\ \mu\text{m}$ 以上，則可發揮較高之清洗恢復性、耐摩擦性，若為 $320\ \mu\text{m}$ 以下，則製成模組時可以實用之填充率集積成膜。更佳為 $5\ \mu\text{m}$ 以上、 $200\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $10\ \mu\text{m}$ 以上、 $160\ \mu\text{m}$ 以下。

凹凸之寬度較佳為 $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $500\ \mu\text{m}$ 以下。此處所謂凹凸部之寬度，係指形成凸部及凹部之區域的寬度，如圖3所示，由異形多孔質中空絲膜1之凸部之寬度 W_a 與凹部 W_b 之和來表示。實際測定時，可測量相鄰凹部之底部的直線距離。若凹凸之寬度為 $1\ \mu\text{m}$ 以上，則進行外壓式過濾時突起不會被壓壞，可充分抑制凹部之摩擦。又，若為 $500\ \mu\text{m}$ 以下，則可藉由膜面附近之流體的複雜流動而有效地抑制無機物及/或有機物附著、堆積於突起前端部。凹凸之寬度更佳為 $5\ \mu\text{m}$ 以上、 $400\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $10\ \mu\text{m}$ 以上、 $300\ \mu\text{m}$ 以下。

此處，凹部之寬度 W_b 為凸部之寬度 W_a 的最大寬度以下，凸部之高度 H_a 較佳為凹部之高度 H_b 以下。於凸部及

凹部為上述所示關係之形狀之情形時，可防止凸部3A之頂點觸及凹部3B之底部，防止由摩擦引起之凹部3B之底部的透水性能下降，結果可抑制異形多孔質中空絲膜1之透水性能下降。進而，關於保濕劑之保持性，亦因上述形狀導致於輸送等時膜彼此摩擦而使膜表面之保濕劑被除去之影響減弱，因此可發揮更高之耐乾燥性。

作為凹凸部之數量的異形多孔質中空絲膜1之外周部的條數較佳為1條以上、300條以下。若為1條以上，則會於膜面附近產生複雜流動，可防止無機物及/或有機物附著、堆積於膜面，又，若為300條以下，則可於中空絲多孔膜之外周部高精度地形成突起。更佳為8條以上、200條以下，更佳為12條以上、150條以下。

作為凹凸之形狀，並無特別限定，例如可列舉：凸型、凹型等各種形狀。

進而，如圖4所示，形成於異形多孔質中空絲膜1之外周部的凹凸，較佳為自異形多孔質中空絲膜1(1A、1B)之中心C至凸部3A之頂點的長度 r_1 與自異形多孔質中空絲膜1(1A、1B)之中心C至凹部3B之底部的長度 r_2 之和，小於相鄰之多孔質中空絲膜1A、1B的中心間距離L。藉此，於相鄰之異形多孔質中空絲膜1彼此因振動等而發生摩擦之情形時，亦可防止凸部3A之頂點觸及凹部3B之底部。因此，可提高異形多孔質中空絲膜1之耐摩擦性，防止由摩擦引起之凹部3B之底部的透水性能下降，結果可抑制異形多孔質中空絲膜1之透水性能下降。

再者，自異形多孔質中空絲膜1之凸部3A之中心C至凸部3A之頂點的長度、自異形多孔質中空絲膜1之中心C至凹部3B之底部的長度、及異形多孔質中空絲膜1之中心間距離L可藉由以下方式測定。首先，準備兩個中空絲膜剖面之顯微鏡照片。照片之倍率為可見膜之整個剖面的倍率即可。兩個膜之剖面照片可使用相同之照片，若膜為長度方向上大致相同之結構，則可為其他部位之照片。於該2片照片之背側貼上厚紙，用剪刀沿膜外周部剪下，代替實際之膜剖面。中心間距離採用內徑之長徑與短徑之交點作為各膜剖面的中心點。一邊使2片膜剖面(剪下照片者)旋轉一邊確定兩個中心點間之距離成為最短的配置，其後利用尺實測中心間距離。其後，根據照片之倍率，換算出實際距離，求出中心間距離L。進而，測定相同照片上自中心點至凸部的長度 r_1 (即距中心點最遠之點)與自中心點至凹部的長度 r_2 (距中心點最近之外周部之點)，對中心間距離L及 r_1 與 r_2 之和的長度進行比較。於膜較小之情形時，上述測定亦可而適宜地進行。再者，若不存在無中空絲膜較小而操作困難等問題，則亦可適宜地將2片實際之膜剖面剪成較薄並於顯微鏡上進行測定。

中心間距離L除以 r_1 與 r_2 之和的值較佳為1.01以上、1.50以下，更佳為1.03以上、1.25以下，最佳為1.05以上、1.15以下。若中心間距離L除以 r_1 與 r_2 之和的值為1.50以下，則填充於膜模組內之絲束變得過粗，結果無法經濟地確保充分之膜填充率。

又，若於異形多孔質中空絲膜1之長度方向之任一位置上，於與長度方向垂直之剖面上均滿足上述關係，則異形多孔質中空絲膜1之耐摩擦性及提高透水性能顯著提高。

又，為了提高異形多孔質中空絲膜1之強度，可製成於異形多孔質中空絲膜1之開孔2的內面側具有多孔質體之支持層及/或編織物等支持體的結構。又，於異形多孔質中空絲膜1為多層膜之情形時，具有凹凸之最外層的厚度可為固定，形成有凸部之區域的厚度可大於亦可小於形成有凹部之區域的厚度。

(熱塑性樹脂)

構成異形多孔質中空絲膜1之熱塑性樹脂(熱塑性高分子)係具有可進行可逆變化且在此期間不產生分子結構變化等化學變化之性質的樹脂，該可逆變化係指於常溫下不易變形，具有彈性，不表現出塑性，藉由適當加熱會表現出塑性，變得可進行成型，若進行冷卻使溫度下降，則再次恢復至原先之彈性體(化學大辭典編集委員會編集，化學大辭典6精簡版，共立出版，第860及867頁，1963年)。

作為熱塑性樹脂之例，可列舉：14705之化學商品(化學工業日報社，2005年)之熱塑性塑膠之項(1069~1125頁)所記載的樹脂、或化學便覽應用篇修訂第3版(日本化學會編，丸善，1980年)第809~810頁所記載之樹脂等。若列舉具體例名，則為聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯、乙烯-乙醇共聚物、聚醯胺、聚醚醯亞胺、聚苯乙烯、聚砵、聚乙烯醇、聚苯醚、聚苯硫醚、乙酸纖維素、聚丙烯腈

等。其中，就強度表現方面而言，可適宜地使用具有結晶性之聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯、乙烯-乙醇共聚物、聚乙烯醇等。進而，該等結晶性熱塑性樹脂中，亦可更適宜地使用因疏水性而使耐水性較高，於通常之水系液體過濾時可期待耐久性之聚乙烯或聚丙烯等聚烯烴、聚偏二氟乙烯等疏水性結晶性熱塑性樹脂。進而，該等疏水性結晶性熱塑性樹脂中，亦可尤其適宜地使用耐化學品性等化學耐久性優異之聚偏二氟乙烯。作為聚偏二氟乙烯，可列舉：偏二氟乙烯均聚物、或偏二氟乙烯比率為50莫耳%以上之偏二氟乙烯共聚物。作為偏二氟乙烯共聚物，可列舉：偏二氟乙烯與選自四氟乙烯、六氟丙烯、三氟氯乙烯或乙烯中之1種以上的共聚物。作為聚偏二氟乙烯，最佳為偏二氟乙烯均聚物。

(多孔結構)

(等向性三維網狀結構)

又，本實施形態之異形多孔質中空絲膜1係由具有等向性三維網狀結構之多孔質膜所形成。所謂等向性，係指膜厚方向及膜長度方向之孔徑的變化較小，不含微孔隙之均質結構。該結構明確有別於延伸開孔法中典型之於膜長度方向上配向的結構，或非溶劑誘導型相分離法中常見之含有微孔隙且膜剖面方向之孔徑變化較大的結構。藉由如此製成均質結構，可於過濾時效率良好地利用凹部與凸部雙方之表面。又，由於不易產生微孔隙等強度較弱之部分，因此可一邊維持多孔質中空絲膜之透水性，一邊提高耐壓

性等機械強度。

所謂等向性係指滿足以下兩個條件：(1)膜圓周方向之剖面上並無直徑為10 μm 以上之空隙，及(2)膜長度方向之剖面的(膜長度方向之孔徑)/(膜厚方向之孔徑)(以下稱為配向度)較小。若不含空隙且配向度為0.25至4.0之範圍，則可稱為等向性。於具有此種配向度之情形時，如上所述，異形多孔質中空絲膜1可發揮較高之透水性及耐久性。

配向度更佳為0.3至3.0，更佳為0.5至2.0。作為上述配向度之測定方法，並無特別限定，可使用適當之方法，例如國際公開第2001/53213號所記載般，可於異形多孔質中空絲膜之膜長度方向之剖面的電子顯微鏡圖像之影印件上重疊透明薄片，使用黑色筆等，將孔部分完全塗黑，其後將透明薄片複製於白紙上，藉此將孔部分明確區別為黑色，將非孔部分區別為白色，其後利用市售之圖像解析軟體求出配向度。只要無特別問題，則測定所使用之電子顯微鏡圖像可使用以膜厚部之中央為中心的圖像。

又，此處所謂三維網狀結構，係指樹脂形成無數之柱狀，其兩端互相接合，藉此形成三維結構而成的結構。三維網狀結構中，樹脂幾乎全部形成柱狀物，未見具有所謂球狀結構且可見無數之樹脂塊狀物。三維網狀結構之空隙部係由熱塑性樹脂之柱狀物包圍，空隙部之各部分互相連通。如此，由於所使用之樹脂之大部分形成有助於中空絲膜之強度的柱狀物，因此可形成較高強度之膜。又，耐化學品性亦提高。耐化學品性提高之原因尚不明確，一般認

為其原因在於，由於有助於強度之柱狀物之數量較多，因此即便柱狀物之一部分浸入藥品中，亦不會對膜整體之強度造成較大影響。另一方面，於球狀結構中，樹脂集中為塊狀物，因此柱狀物之數量相對較少，強度較低。因此推測，若柱狀物之一部分浸入藥品中，則容易對膜整體之強度造成影響。藉由形成此種等向性三維網狀結構，於凸部亦可維持較高強度，結果於使用時不會引起凸部之變形，於長期使用時，可維持凹凸形狀。將等向性三維網狀結構之模式圖示於圖5。圖5中可知，藉由柱狀物a之接合而形成有空隙部b。作為參考，將球狀結構之模式圖示於圖6。圖6中可知，球晶c部分性地密集，該球晶c之密集部分間之間隙為空隙部d。

(表面開孔率)

進而，根據本發明者等人之研究結果可知，異形多孔質中空絲膜1中，就表現較高之過濾性能之意圖或抑制長期使用時由摩擦引起之透水性能下降之意圖而言，較佳為外周部之凹部3B之表面開孔率高於凸部3A之表面開孔率。此處所謂凹部3B係指曲率中心在異形多孔質中空絲膜1之外側的區域，於圖3中為由箭頭所示之區域。又，所謂凸部3A係指曲率中心在異形多孔質中空絲膜1之內側的區域，於圖3中係夾在凹部3B之間的區域。外周部之凹部3B之表面開孔率高於凸部3A的表面開孔率會抑制透水性能下降之原因尚不明確，認為重要的是：因凹部3B之開孔率高於凸部3A而使膜表面整體之開孔率提高，並且不將膜表面

同時用於過濾，而是隨時間經過將用於過濾之表面自開孔性較高之凹部移向開孔性相對較低之凸部的部分。

又，如上所述，凹部3B係氣體沖洗或剪切之清洗恢復性較高，進而不易摩擦到之表面。因此認為，該凹部藉由具有更高之開孔性即較高之透水性能，可長期維持膜表面整體之更高之透水性能，故而較佳。異形多孔質中空絲膜1之表面開孔率可藉由以與上述配向度之測定相同之方式，使用圖像解析軟體測定孔部之面積率而求出。又，凹部與凸部之測定所使用之電子顯微鏡照片係使用凹部之最底部與凸部之頂點的電子顯微鏡照片。凹部之表面開孔率相對於凸部之表面開孔率的比值較佳為1.01以上、2.00以下。若為1.01以上，則可發揮較高之透水性能，若為2.00以下，則由於凹部及凸部均用於過濾，故而由凸凹產生之外表面積提高效果亦發揮作用，因此可發揮較高之透水性能。更佳為1.08以上、1.80以下，更佳為1.10以上、1.50以下。

又，凹凸部各自之開孔率可根據目的而適當決定，並無特別限定，就含有懸浮物質等之被處理液之過濾穩定性的觀點而言，較佳為20%以上，更佳為23%以上，更佳為25%以上。再者，就提高表面部分之機械強度的觀點而言，開孔率較佳為80%以下。更佳為70%以下，更佳為60%以下。

(凹部之比率)

本實施形態之異形多孔質中空絲膜1，較佳為在無損耐

摩擦性之範圍內，凹部於總外周長上所佔之比率儘可能高。此處所謂凹部，係如上所述圖3中由箭頭所示之區域，由於開孔率變得更高之該凹部較多，故而可表現出更高之透水性能與耐摩擦性。又，開孔率更高(即孔數較多)更易乾燥之凹部容易保持保濕劑，此情況於耐乾燥性方面較佳。該凹部所佔之比率根據凹凸之數量或凹凸高度及寬度而有所變化。凹部於總外周長上所佔之比率較佳為5%以上、90%以下，更佳為10%以上、80%以下，更佳為15%以上、70%以下。

此處，於專利文獻4等中所揭示之透析用異形多孔質中空絲膜之情形時，由於為了防止絲之密著而賦予突起，故而藉由非溶劑相分離法所形成之緻密且滲透性能較差之突起部的數量較佳為在無損效果之範圍內儘量少。其結果為，一般採用對通常之圓環狀外周部之一部分賦予突起而成的膜。相對於此，於本實施形態之異形多孔質中空絲膜1之情形時，由於膜整體為等向性網狀結構，故而由突起引起之透水性能下降相對較小，而凹陷之部分不易引起膜彼此之摩擦，因此凹部於外周長上所佔之比率較多可長期維持較高之透水性能，故而較佳。又，氣體沖洗或掃流過濾時膜表面之剪切之清洗恢復性亦較高，可發揮更高之透水性能，但其原因尚不明確。

(表面孔徑)

關於異形多孔質中空絲膜1之外表面的孔徑，凹部之表面孔徑除以凸部之表面孔徑的值較佳為0.5以上、2.0以

下。更佳為0.7以上、1.5以下，更佳為0.8以上、1.3以下。若凹部之表面孔徑相對於凸部之表面孔徑的比率為0.5以上、2.0以下，則膜整體之孔徑分佈充分小，可發揮較高之阻擋性能。又，由於凸部之過濾阻力與凹部之過濾阻力接近，故而可將凸部與凹部雙方有效地用於過濾，故而較佳。

關於異形多孔質中空絲膜1之外表面之孔形狀，外表面孔之縱橫比較佳為0.3以上、3.0以下。若外表面孔之縱橫比為0.3以上，則藉由氣體沖洗等於中空絲長度方向上施加應力時，作為阻擋層之外表面不會產生龜裂，可長期維持優異之阻擋性能，若為3.0以下，則可抑制藉由氣體沖洗等於膜圓周方向上搖動時由摩擦引起之透水性能下降，故而較佳。外表面孔之縱橫比更佳為0.4以上、2.5以下，更佳為0.5以上、2.0以下。此處所謂外表面孔之縱橫比，係指異形多孔質中空絲膜1之外表面的(中空絲長度方向之表面孔徑)/(中空絲圓周方向之表面孔徑)。異形多孔質中空絲膜1之外表面係含有凸部與凹部、及圓周部而構成，較佳為該等均在上述縱橫比之範圍內。關於摩擦，氣體沖洗時異形多孔質中空絲膜1於中空絲膜之圓周方向上搖動，因此於該方向上進行摩擦之影響較大。因此，若外表面之孔之圓周方向的孔徑較小，則由孔堵塞引起之影響更大，容易引起透水性能下降。該外表面孔之縱橫比可藉由以與上述配向度之測定相同之方式，使用圖像解析軟體，將各孔之縱橫比算術平均而求出。若孔徑為0.1 μm 至1 μm

左右，則適宜為使用5000倍左右之倍率的電子顯微鏡圖像。

關於異形多孔質中空絲膜1之開孔2之內表面的孔形狀，就表現機械強度方面而言，較佳為縱橫比為0.25以上、4.0以下。若內表面孔之縱橫比為0.25以上，則可充分提高中空絲膜於長度方向上之強度、即拉伸強度，若為4.0以下，則可提高中空絲膜於膜厚方向上之強度、即外壓過濾時成為重要之機械強度的壓縮強度、破裂強度。內表面孔之縱橫比更佳為0.3以上、3.0以下，更佳為0.5以上、2.0以下。於異形多孔質中空絲膜1由1層構成之情形時，開孔2之內表面孔之縱橫比可以與外表面孔之縱橫比相同之方式，由內表面之掃描型電子顯微鏡之照片而求出。於異形多孔質中空絲膜1包含複數層之情形時，即設置有支持體等之情形時，可由最外層膜之內面側表面於膜長度方向之剖面及膜圓周方向之剖面的掃描型電子顯微鏡之照片而求出。

(平均孔徑及最大孔徑)

異形多孔質中空絲膜1之平均孔徑及最大孔徑較佳為0.01~10 μm 。若平均孔徑及最大孔徑為0.01 μm 以上，則膜之過濾阻力較低，獲得充分之透水性能，又，若為10 μm 以下，則獲得分離性能亦優異之膜。更佳為0.02 μm ~5 μm ，更佳為0.05~1 μm 。若平均孔徑及最大孔徑為0.05 μm 以上，則較佳為利用ASTM F: 316-86中所記載之方法測定平均孔徑及最大孔徑，於平均孔徑小於0.05 μm 且測定

時需要較高壓力之情形時，由於高壓引起之膜變形成為問題，故而可藉由將已知粒徑之指標物質過濾，將阻擋率成為50%之指標物質的粒徑設為平均孔徑，將成為1%之指標物質的粒徑設為最大孔徑而測定。

又，亦較佳為最大孔徑除以平均孔徑之值為2.0以下。最大孔徑除以平均孔徑之值為表示膜所具有之孔徑之均勻性的指標，若該值越接近於1則為具有更均勻之孔的膜。若上述凹部與凸部之表面孔徑的比變大，則下述最大孔徑除以平均孔徑之值亦變大。其原因在於，凹部與凸部各自之孔徑分佈發生改變，導致膜整體之孔徑分佈擴大。若最大孔徑除以平均孔徑之值為2.0以下，則可發揮較高之阻擋性能。更佳為1.9以下，更佳為1.8以下。

(孔隙率)

異形多孔質中空絲膜1之孔隙率較佳為20%~90%。若異形多孔質中空絲膜1之孔隙率為20%以上，則具有優異之透水性能，又，若為90%以下，則可獲得具有實用之強度特性的膜。

於本實施形態中，異形多孔質中空絲膜1之孔隙率可藉由用除去中空部之微孔內含浸有水之多孔質中空絲膜的濕潤狀態之質量與絕對乾燥狀態之質量的差值，除以除去中空部之膜體積而測定。

(其他)

異形多孔質中空絲膜1之內徑(開孔2之直徑)較佳為0.1 mm~5 mm。若內徑為0.1 mm以上，則可將過濾水於中空

部流動時所產生之壓力損失抑制為較低，又，若為5 mm以下，則可提高每單位體積之膜填充密度，從而可實現精簡化。更佳為0.3 mm~4 mm，更佳為0.5 mm~3 mm。

異形多孔質中空絲膜1之膜厚較佳為0.05 mm~2 mm。若膜厚為0.05 mm以上，則可獲得要求外壓過濾式多孔質中空絲膜具備的充分之壓縮強度，又，若為2 mm以下，則可提高每單位體積之膜填充密度，從而可實現精簡化。更佳為0.1 mm以上、1 mm以下。

異形多孔質中空絲膜1之斷裂伸長率較佳為50%以上。若斷裂伸長率為50%以上，則對於氣體沖洗等物理清洗具有充分之耐久性。更佳為80%以上，更佳為100%以上。

<異形多孔質中空絲膜之製造方法>

其次，記載製作本實施形態之異形多孔質中空絲膜1之較佳製法之例。

(有機液體)

有機液體係使用對本申請案中所使用之熱塑性樹脂為潛在性溶劑者。本申請案中，所謂潛在性溶劑，係指於室溫(25°C)下幾乎不溶解該熱塑性樹脂，但於高於室溫之溫度下可溶解該熱塑性樹脂的溶劑。在與熱塑性樹脂之熔融混練溫度下為液狀即可，並非必須在常溫下為液體。

於熱塑性樹脂為聚乙烯之情形時，作為有機液體之例，可列舉：鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二庚酯、鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、鄰苯二甲酸二異癸酯、鄰苯二甲酸二(十三烷基)酯等鄰苯二甲酸酯

類；癸二酸二丁酯等癸二酸酯類；己二酸二辛酯等己二酸酯類；偏苯三甲酸三辛酯等偏苯三甲酸酯類；磷酸三丁酯、磷酸三辛酯等磷酸酯類；丙二醇二癸酸酯、丙二醇二油酸酯等甘油酯類；液態石蠟等石蠟類；及該等之混合物等。

於熱塑性樹脂為聚偏二氟乙烯之情形時，作為有機液體之例，可列舉：鄰苯二甲酸二甲酯、鄰苯二甲酸二乙酯、鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二環己酯、鄰苯二甲酸二庚酯、鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯等鄰苯二甲酸酯類；苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯等苯甲酸酯類；磷酸三苯酯、磷酸三丁酯、磷酸三甲苯酯等磷酸酯類； γ -丁內酯、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、環己酮、苯乙酮、異佛酮等酮類；及該等之混合物等。

(無機細粉末)

作為無機細粉末，可列舉：二氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、氧化鋯、碳酸鈣等，尤佳為平均一次粒徑為3 nm以上、500 nm以下之細粉末二氧化矽。更佳為5 nm以上、100 nm以下。更佳為不易凝聚且分散性良好之疏水性二氧化矽細粉末，更佳為MW(methanol wettability, 甲醇可濕性)值為30容量%以上之疏水性二氧化矽。此處所謂MW值，係指粉體完全濕透之甲醇之容量%的值。具體而言，MW值係於純水中加入二氧化矽，於攪拌狀態下於液面下添加甲醇時，求出二氧化矽之50質量%沈澱時水溶液中之甲醇容量%而確定。

關於無機細粉末之添加量，無機細粉末於熔融混練物中所佔之質量比率較佳為5質量%以上、40質量%以下。若無機細粉末之比率為5質量%以上，則可充分表現出無機細粉末混練之效果，若為40質量%以下，則可穩定地紡絲。

關於熔融混練之混合比率，就所獲得之中空絲之透水性能與強度之平衡性、及作為熔融擠出操作之紡絲操作的穩定性方面而言，較佳為熱塑性樹脂之質量除以比重之容量比率較佳為15容量%至50容量%之範圍，有機液體與無機細粉末之兩者的合計為50容量%至85容量%之範圍。就所獲得之多孔質多層中空絲膜之強度與紡絲穩定性方面而言，熱塑性樹脂較佳為15容量%以上。又，就所獲得之多孔質多層中空絲膜之透水性能與紡絲穩定性方面而言，較佳為85容量%以下。

藉由添加無機細粉末而具有以下三個優點。

- (1)令人驚奇的是，藉由將添加有無機細粉末之熔融混練物自異形紡絲嘴噴出而獲得異形多孔質中空絲膜，而與通常之真圓狀中空絲膜之外表面相比，外表面凹部之表面開孔性大為提高。其原因尚不明確，但推測為：凹部、即曲率中心在異形多孔質中空絲膜之外周部成之外側的區域外表面存在無機細粉末時，對開孔性之提高有影響。
- (2)因無機細粉末之增黏效果，而容易獲得具有等向性三維網狀結構之膜，結果可發揮較高之機械強度。
- (3)製作本實施之異形多孔質中空絲膜時，若增大凹凸之高度或數量，則成型穩定性下降較多，因此難以獲得於外周

部具有充分之凹凸部的多孔質中空絲膜，但藉由添加無機細粉末，熔融混練物之黏度會增大，特別可提高成型穩定性。其結果為，可容易地獲得凹部於膜外周部所佔之比率較大之異形多孔質中空絲膜。

(熔融混練物之黏度)

噴出時之熔融混練物之黏度較佳為 $1 \text{ Pa}\cdot\text{sec}$ 至 $1000 \text{ Pa}\cdot\text{sec}$ 之範圍。若為 $1 \text{ Pa}\cdot\text{sec}$ 以上，則可高精度地獲得目標凹凸形狀，若為 $100 \text{ Pa}\cdot\text{sec}$ 以下，則可使熔融混練物穩定地噴出。作為提高黏度之方法，較佳為於熔融混練物中添加無機細粉末。通常，為了提高黏度，多採用提高聚合物濃度或使用高分子量之聚合物的方法，但前者容易引起有助於過濾之孔隙率下降的問題，後者易於引起成型不良等問題。藉由添加無機細粉末，可在不限制聚合物之分子量或濃度之情況下提高熔融混練物之黏度，自紡絲嘴噴出至冷卻之空轉部可抑制凹凸形狀之變形，結果可穩定地獲得異形多孔質中空絲膜。噴出時之黏度可藉由使用 Capillograph，利用實際自紡絲嘴噴出時之剪切率(剪切速度)進行測定而獲得。噴出時之熔融混練物之黏度更佳為 $2 \text{ Pa}\cdot\text{sec}$ 以上、 $800 \text{ Pa}\cdot\text{sec}$ 以下，更佳為 $5 \text{ Pa}\cdot\text{sec}$ 以上、 $600 \text{ Pa}\cdot\text{sec}$ 以下。

(熔融混練、擠出方法)

關於熔融混練中之混合比率，就所獲得之中空絲及透水性能與強度之平衡性、及作為熔融擠出操作之紡絲操作的穩定性方面而言，較佳為熱塑性樹脂之質量除以比重之容

量的比率為15容量%至50容量%之範圍，有機液體與無機細粉末之兩者的合計為50容量%至85容量%之範圍。就所獲得之多孔質中空絲膜之強度與紡絲穩定性方面而言，熱塑性樹脂較佳為15容量%以上。又，就所獲得之異形多孔質中空絲膜之透水性能與紡絲穩定性方面而言，較佳為50容量%以下。

熱塑性樹脂與有機液體及無機細粉末之熔融混練，可使用通常之熔融混練機構例如雙軸擠出機而進行。

此處，將包含中空絲成形用噴嘴而構成之中空絲膜製造裝置之模式圖示於圖7及圖8。圖7係中空絲膜製造裝置之概略構成圖，圖8係表示中空絲成形用噴嘴之噴出口之例的圖。圖7所示之中空絲膜製造裝置10係包括擠出機11、中空絲成形用噴嘴12(中空絲成形用異形噴嘴)、抽吸機13、冷卻槽14及捲取輥15而構成。該中空絲膜製造裝置10中，自擠出機11供給之熔融混練物A自中空絲成形用噴嘴12被噴出，一邊經受抽吸機13之冷卻風，一邊空轉後，經過冷卻槽14中之冷卻浴使熔融混練物固化，將該固化後之中空絲狀物利用捲取輥15捲取。

中空絲成形用噴嘴12中，自擠出機11供給之熔融混練物，於設置於擠出機1之內部及中空絲成形用噴嘴12之內部的空間流動，並自設置於中空絲成形用噴嘴12之下端的具有與圓環狀不同之形狀的環狀噴出口17噴出。同時，空氣或高沸點液體等中空部形成用流體通過設置於中空絲成形用噴嘴12之中央部的圓柱狀貫通口，自與噴出口17不同

之中空部形成流體之噴出口(圖8(a)之噴出口17A)向下方噴出。

作為中空絲成型用噴嘴12之噴出口17之形狀，若為異形則無特別限定。此處所謂「異形」係指中空絲膜之內周部與外周部並非為同心圓狀，外周部之表面形狀與內周部之表面形狀不同。即，只要噴出口17之外周設置有凹凸，則無特別限定。因此，例如可為如圖8(a)所示在外周部形成有半圓狀凸部之形狀，亦可為如圖8(b)所示在外周部形成有半圓狀凹部之形狀，亦可為如圖8(c)所示設置於外周側之凸部為矩形狀。本實施形態之中空絲膜中，由於中空絲之外周部之凹部的開孔性尤其提高，因此更佳為以使用該中空絲成型用噴嘴12製作之異形多孔質中空絲膜的凹部增多之方式將凹部或凸部無間隙地配置於外周部的噴嘴。又，實際用於過濾時，若考慮到多孔質中空絲膜之凹凸部不被削去或不折彎之耐久性，則如圖8(a)所示，最佳為外周部形成有向外側突出之半圓狀凸部的噴出口17。

此處，自中空絲成型用噴嘴12噴出熔融混練物時，較佳為自擠出機11噴出時即圖7之P1地點的樹脂溫度 T_e ，高於自噴出口17(紡絲嘴)噴出時即圖7之P2地點的樹脂溫度 T_s 的溫度。藉由於此種樹脂溫度之分佈下進行噴出，而使所噴出之熔融混練物之外表面溫度變低，其結果可獲得具有較高之凹凸成形性，且具有較高之凹部的表面開孔性之中空絲膜。進而，就形成穩定之凹凸形狀、提高凹部之表面開孔性、縮小凹部與凸部之表面孔徑之差值方面而言，上述

Te及Ts較佳為高於利用塑磨機測定熔融混練物之扭矩反曲溫度Tp。扭矩反曲溫度係含有二氧化矽之熔融混練物的相分離溫度。該扭矩反曲溫度例如可藉由以下方法測定。即，利用塑磨機將熔融混練物(一次固化者)於熔點以上之溫度(若為聚偏二氟乙烯樹脂，則標準為190°C左右)下進行混練直至均勻熔解，其後進行升溫，藉此將有機液體與熱塑性樹脂混合，使扭矩上升。若超過某溫度，則有機液體與熱塑性樹脂變得均勻，其後熱塑性樹脂之黏度下降居支配地位，扭矩反而下降。此處，將扭矩極大之溫度設為扭矩反曲溫度。

可藉由將自擠出機11噴出時之樹脂溫度Te及自噴出口17(紡絲嘴)噴出時之樹脂溫度Ts的雙方設為扭矩反曲溫度以上，而成形性良好地獲得具有如下性質之異形多孔質中空絲膜：不存在由二氧化矽凝聚而成之異物產生之缺陷等的高品質、剖面孔徑均勻且具有較高之耐壓縮強度、較高之凹部之表面開孔性、較窄之孔徑分佈(即較高之阻擋性能)。就適宜地表現出上述效果之觀點而言，樹脂溫度Tm及樹脂溫度Ts更佳為較扭矩反曲溫度Tp高5°C以上，更佳為高10°C以上。

噴出熔融混練物時之中空絲成型用噴嘴前端的壓力較佳為100 kPa以上、900 kPa以下。於通常紡絲時，中空絲膜之形狀取決於紡絲嘴之前端部具有凹凸之中空絲成型用噴嘴的形狀，但於前端之壓力不充分之情形時，樹脂不會充分地分配至噴嘴之凹凸部(尤其成為中空絲凸部之部分)。

於該情形時，結果與紡絲嘴噴出噴嘴之凹凸形狀相比，僅較小之凹凸賦予至中空絲膜。即，容易形成凹部較淺、凸部較低、於膜之外周部上凸部之頂點與凹部之底部接觸的膜。噴出前端部之壓力損失之實際計算較為複雜，於本發明之範圍內，如實施例所記載般，可適宜地使用由圓環狀流路之等效直徑與噴出時之流速、及樹脂的熔融黏度而簡易算出者。若噴嘴前端部之壓力為100 kPa以上，則膜彼此於最接近之狀態下接觸時，在成型為不使凹部之底部與凸部之頂點接觸之適宜凹凸形狀方面較佳。又，若為900 kPa以下，則不會引起紡絲表面之粗化(熔體破裂)或伸長率下降，可穩定地進行紡絲。前端之壓力更佳為150 kPa以上、800 kPa以下，更佳為200 kPa以上、600 kPa以下。

再者，多孔質中空絲狀物(使熔融混練物固化，未萃取出有機液體等者)的捲取速度(即捲取輥15之捲取速度) V_L 除以噴出口17之熔融混練物的噴出線速度 V_S 之牽引比較佳為1.1以上、5.0以下。若為1.1以上，則可穩定地製作異形多孔質中空絲膜，若為5.0以下，則可獲得具有凹部較高之表面開孔性，且凸部與凹部之表面孔徑之差值較小，孔徑分佈較窄的膜。更佳為1.5以上、4以下，更佳為1.8以上、3以下。

又，為了調整膜之孔徑等，自中空絲成型用噴嘴12噴出熔融混練物後至冷卻槽14中之固化為止的空轉時間可任意地設定，設為0.1秒至2秒左右時，可使藉由充分相分離所獲得之膜充分地開孔，故而較佳。通常，未添加二氧化矽

之熱致相分離法或非溶劑相分離法中，噴出物之黏度較低，因此若使空轉時間較長，則凹凸部會消失，但可藉由添加二氧化矽而穩定地製作凹凸形狀之中空絲膜。

又，對於自噴出口17噴出後至浸漬於冷卻槽14中為止之空轉部L，向與噴出方向垂直之方向吹送冷卻風時，可提高凹部之表面開孔性，故而較佳。其原因尚不明確，推測係因如下效果而發揮較高之開孔性：向與噴出方向垂直之方向吹送冷卻風時，在凹部會發生空氣滯留而抑制溶劑蒸發；或由於冷卻風未直接吹至凹部，故而不易引起表面之孔之堵塞。

自噴出口17(紡絲嘴)擠出之中空絲狀熔融混練物，通過空氣中或水等冷卻介質進行冷卻固化，視需要捲取至繞線軸等(圖7中相當於捲取輥15)上。於該冷卻過程中引起中空絲狀物之熱致相分離。冷卻固化後之中空絲狀物中微細地分成聚合物濃厚部分相與有機液體濃厚部分相而存在。再者，於含有無機細粉末且無機細粉末為細粉末二氧化矽之情形時，細粉末二氧化矽偏向分佈於有機液體濃厚部分相中。藉由自該冷卻固化中空絲狀物萃取除去有機液體，有機液體濃厚相部分會成為孔隙。藉此，可獲得異形多孔質中空絲膜。又，就更提高所獲得之膜之透水性能的觀點而言，較佳為亦將無機細粉末萃取除去。

有機液體之萃取除去及無機細粉末之萃取除去，若可利用同一溶劑進行萃取除去，則可同時進行。通常是分別進行萃取除去。

有機液體之萃取除去係使用可在不溶解熱塑性樹脂或不使其改質的情況下與有機液體混合的適合萃取的液體。具體而言，可藉由利用浸漬等方法進行接觸而進行。該液體較佳為具有揮發性，以便於萃取後容易自中空絲膜中除去。作為該液體之例，有醇類或二氯甲烷等。若有機液體為水溶性，則亦可使用水作為萃取用液體。

無機細粉末之萃取除去通常係使用水系液體而進行。例如於無機細粉末為二氧化矽之情形時，首先可與鹼性溶液接觸而將二氧化矽轉化為矽酸鹽，繼而與水接觸而將矽酸鹽萃取除去，藉此而進行。

關於有機液體之萃取除去與無機細粉末之萃取除去，使任一者先進行亦無妨。於有機液體與水為非混合性之情形時，較佳為先進行有機液體之萃取除去，其後進行無機細粉末之萃取除去。通常有機液體及無機細粉末混合共存於有機液體濃厚部分相中，因此可順利地萃取除去無機細粉末，較為有利。

如此，可藉由自經冷卻固化之中空絲狀擠出物中萃取除去有機液體及無機細粉末，而獲得多孔質中空絲膜。

再者，對於冷卻固化後之中空絲狀物，可於如下任一階段，適宜地進行中空絲狀物於長度方向上之延伸：(i)於有機液體及無機細粉末之萃取除去之前，(ii)於有機液體之萃取除去後且於無機細粉末之萃取除去之前，(iii)於無機細粉末之萃取除去後且於有機液體之萃取除去之前，(iv)於有機液體及無機細粉末之萃取除去後。通常，將多孔質

中空絲膜於長度方向上延伸時，若中空絲膜之斷裂伸長率較低，則會無法延伸至目標倍率而提前斷裂，因此斷裂伸長率於進行延伸而提高透水性時亦較為重要。藉由本申請案之製造方法所獲得之多孔質中空絲膜的斷裂伸長率較高，可適宜地進行延伸。藉由延伸，會提高多孔質多層中空絲膜之透水性能，並且使與中空絲長度方向垂直之方向的強度、即壓縮強度或破裂強度下降。因此，延伸倍率更佳為1.1倍以上、3倍以內。此處所謂延伸倍率，係指延伸後之中空絲長除以延伸前之中空絲長而獲得的值。例如，於將中空絲長為10 cm之中空絲延伸並將中空絲長拉伸至20 cm之情形時，根據下述式，延伸倍率為2倍。

$$20 \text{ cm} \div 10 \text{ cm} = 2$$

可視需要對延伸後之膜進行熱處理，而提高耐壓縮強度。熱處理溫度通常適宜為熱塑性樹脂之熔點以下。

又，為了提高強度，於本發明之多孔質中空絲膜之內表面側貼合多孔質體之支持層、及/或編織物等支持體的製法亦為較佳實施形態。貼合方法可為於熔融狀態下進行貼合之共擠出、或一次固化後進行塗佈之方法中之任一種。

<模組、過濾裝置及過濾方法>

藉由以上方式獲得之異形多孔質中空絲膜1可用於中空絲膜模組、安裝有該中空絲膜模組之過濾裝置、及利用過濾裝置進行之水處理(水處理方法)等。

以下，對中空絲膜模組、使用該中空絲膜模組之過濾方法及過濾裝置進行說明。再者，作為中空絲膜模組，設想

有各種態樣，於以下說明中，以套管型之加壓過濾方式之膜模組為一例進行說明。

圖9係表示中空絲膜模組之構成的圖。如圖9(a)所示，中空絲膜模組20具備上述多孔質中空絲膜1之束(以下為中空絲膜束)21。中空絲膜束21係利用固定部22a、22b將其上端部與下端部固定。進而，中空絲膜束21及固定部22a、22b收納於管狀之外殼23中。具有此種構成之中空絲膜模組20中，自下部(圖示之下方方向)將被過濾液L供給至外殼23與中空絲膜束21之間，藉由施加壓力，利用異形多孔質中空絲膜1對被過濾液L進行過濾，經由配置於中空絲膜模組20之上方的集管等輸送過濾液。如圖9(b)所示，過濾時，中空絲膜模組20內之被過濾液L自多孔質中空絲膜1之外表面側向內表面側滲透經過異形多孔質中空絲膜1而被過濾。又，固定部22a、22b設置有將被過濾液L及空氣供給至外殼23與中空絲膜束21之間的貫通孔24，中空絲膜模組20係藉由自貫通孔24供給空氣而進行中空絲膜束21之氣體沖洗。

作為將上述異形多孔質中空絲膜1集積而成之模組，亦設想有其他態樣，例如並不限定於上述套管型，亦可為非套管型。又，模組之剖面形狀不僅可為上述圓型(所謂圓筒型模組)，亦可為方型(所謂繞線軸型模組)等。進而，可將作為被過濾液之原水直接利用多孔質中空絲膜1進行過濾，或添加凝聚劑或臭氧等氧化劑作為前處理後，利用異形多孔質中空絲膜1進行過濾。作為過濾方式(過濾方法)，

可為總量過濾方式或掃流過濾方式，亦可為加壓過濾方式或抽吸過濾方式。進而，作為運轉方法，可分別進行用以除去堆積於膜表面之被過濾物的氣體沖洗或逆壓清洗，亦可同時進行該等。又，作為逆壓清洗所使用之液體，亦可適宜地使用次氯酸鈉或二氧化氯、臭氧等氧化劑等。

繼而，對加壓過濾方式之過濾裝置進行說明。圖10係表示加壓過濾方式之過濾裝置之一例的構成圖。如圖10所示，作為過濾裝置30，可適宜地使用具備如下機構之裝置：對中空絲膜模組20供給壓力之泵31、儲存被過濾液之槽32、儲存過濾液之槽33、及視需要之用於逆壓清洗之藥液槽34及送液泵35、輸送氣體沖洗所需之空氣的泵36、排出將氣體沖洗或逆洗時之排液之配管37等。

本實施形態之過濾方法(水處理方法)藉由利用上述具備大量異形多孔質中空絲膜1之中空絲膜模組20、過濾裝置30、過濾方法，可實現低成本，進而可長期穩定地運轉。

實施例1

以下，利用實施例及比較例進一步具體說明本實施形態，但本實施形態並不僅限於該等實施例。再者，本實施形態所使用之測定方法如下所述。只要未特別記載，則以下之測定均於25°C下進行。以下，對評價方法進行說明後，對實施例及比較例之製造方法及評價結果進行說明。

<評價方法>

(1) 熔融混練物之扭矩反曲溫度(°C)

將固化之熔融混練物110 g放入密閉型混練機(東洋精機

製造，型號30C150)中，升溫至190°C。升溫後，以50 rpm混練約10分鐘，其後，以14°C/min之升溫速度升溫直至270°C，將扭矩成為極大之樹脂溫度設為扭矩反曲溫度。

(2)擠出機噴出樹脂溫度 T_e (°C)、紡絲嘴噴出樹脂溫度 T_s (°C)

擠出機噴出樹脂溫度及紡絲嘴噴出樹脂溫度係插入K型熱電偶溫度計而測定。

(3)紡絲嘴噴出口之等效半徑[mm]

基於化學工學-解說與演習-(化學工學會編，新版第20次印刷，2005年，第35頁)，根據下式算出圓等效半徑。

[數1]

$$\text{噴嘴噴出口之等效半徑[mm]} = 2 \times \frac{\text{噴嘴噴出口之剖面積[mm}^2\text{]}}{\text{流路之周長[mm]}} \quad (1)$$

再者，噴嘴噴出口之剖面積係藉由圖像解析將自噴嘴之噴出方向拍攝的顯微鏡照片數位化而求出。

(4)噴出時之熔融黏度(Pa·sec)

針對實施例中所使用之各種原料組成，將用剪刀將紡絲時噴出之未萃取膜修剪成長度約2 mm之樣品用於測定。測定機器係使用東洋精機製造之Capillograph，於實際自紡絲嘴噴出之樹脂溫度下測定剪切率為100 sec⁻¹至8000 sec⁻¹之間的6點的熔融黏度，利用最小平方法算出關於黏度之指數方程式(Rabinowitch方程式：下述式(2))中之代表黏度 m 及指數 n 。其後，算出紡絲時之剪切率(記載於下述(5)中)時的熔融黏度。

[數 2]

$$\text{熔融黏度}[\text{Pa}\cdot\text{sec}] = \text{代表黏度}m[\text{Pa}\cdot\text{sec}] \times (\text{剪切率})^{n-1} \quad (2)$$

(5) 剪切率 (1/sec)

藉由流變與模具之設計-理論與計算-(日本塑膠加工技術協會, 60頁)中記載之Rabinowitch之修正式(下述式(3))算出剪切率。

[數 3]

$$\text{剪切率}[\text{sec}^{-1}] = \frac{3n+1}{n} \times \frac{\text{熔融混練物之噴出量}[\text{mm}^3/\text{sec}]}{\pi \times (\text{噴嘴噴出口之等效半徑}[\text{mm}])^3} \quad (3)$$

再者, n係使用上述(4)中所求出之指數n。又, 熔融混練物之噴出量 $[\text{mm}^3/\text{sec}]$ 係藉由實測而求出。

(6) 紡絲嘴前端之壓力 [kPa]

使用(3)中算出之噴嘴噴出口之等效半徑、(4)中算出之熔融黏度, 根據下述式(Hagen-Poiseuille式)(化學工學會編, 新版第20次印刷, 2005年, 第39頁)算出紡絲嘴前端之壓力。

[數 4]

$$\text{紡絲嘴前端之壓力}[\text{kPa}] = \frac{8 \times \text{熔融黏度}[\text{Pa}\cdot\text{sec}] \times \text{前端部之長度}l[\text{mm}] \times \text{紡絲嘴噴出線速度}V_s[\text{mm}/\text{sec}]}{(\text{噴嘴噴出口之等效半徑}[\text{mm}])^2} \times 10^{-3}$$

(4)

(7) 牽引比

熔融混練物之噴出線速度 V_s 係根據下述式(5), 由實測之熔融混練物之噴出量 $[\text{mm}^3/\text{sec}]$ 及藉由圖像解析所求出之紡絲嘴的噴出剖面積 $[\text{mm}^2]$ 而算出。

[數 5]

$$\text{紡絲嘴噴出線速度 } V_s [\text{mm/sec}] = \frac{\text{熔融混練物之噴出量} [\text{mm}^3/\text{sec}]}{\text{紡絲嘴之噴出剖面積} [\text{mm}^2]} \quad (5)$$

其次，根據下述式(6)，由捲取機之捲取速度 V_L 及噴出線速 V_S 算出牽引比。

[數 6]

$$\text{牽引比} = \frac{\text{捲取速度 } V_s [\text{m/min}]}{\text{紡絲嘴噴出線速度 } V_L [\text{m/min}]} \quad (6)$$

(8)有無絲徑變化、缺陷、捲繞

於紡絲時藉由目視觀察空轉部及附水部而確認有無產生絲徑變化及捲繞。關於缺陷，係藉由將紡絲所獲得之中空絲狀成型物以約 5000 m/min、延伸倍率 2.5 倍之條件進行延伸時有無產生斷頭而確認。

(9)異形多孔質中空絲膜之內徑(mm)、凸部外徑(mm)、凹部外徑(mm)之測定

利用剃刀等，沿著與膜長度方向垂直之方向將多孔質中空絲膜切成較薄，使用顯微鏡測定剖面之內徑、凸部外徑、凹部外徑，藉由算術平均，根據下述式(7)~(9)分別算出。此處所謂凸部外徑係指與通過凸部之頂點的內徑為同心圓之直徑。所謂凹部外徑係指通過凹部之頂點(膜厚變得最薄之部分)之同心圓的直徑。

[數 7]

$$\text{內徑} [\text{mm}] = \frac{\text{內長徑} [\text{mm}] + \text{內短徑} [\text{mm}]}{2} \quad (7)$$

[數 8]

$$\text{凹部外徑[mm]} = \frac{\text{凹部之外長徑[mm]} + \text{凹部之外短徑[mm]}}{2} \quad (8)$$

[數 9]

$$\text{凸部外徑[mm]} = \frac{\text{凸部之外長徑[mm]} + \text{凸部之外短徑[mm]}}{2} \quad (9)$$

(10) 異形多孔質中空絲膜之扁平率

根據下述式(10)，由上述(1)之內長徑與內短徑算出扁平率。

[數 10]

$$\text{扁平率[-]} = \frac{\text{內長徑[mm]}}{\text{內短徑[mm]}} \quad (10)$$

(11) 異形多孔質中空絲膜之凹凸之高度 $H(\mu\text{m})$ 、寬度 $W(\mu\text{m})$ 及凹凸部之數量的測定

使用利用掃描型電子顯微鏡，以可明確確認多孔質中空絲膜剖面之外周部的凹凸之形狀之任意倍率所拍攝照片。於該照片上，測定與通過膜厚最薄部分(通常為凹部之頂點)的內徑為同心圓狀之圓的直徑、和與通過凸部頂點(膜厚最厚部位)之內徑為同心圓狀之圓的直徑之差，根據下述式設為凹凸之高度 H 。又，凹凸寬度係將自膜厚最薄部位起達到凹凸高度 H 之一半的位置之凸部寬度設為凹凸寬度。凹凸部之數量係拍攝膜剖面整體之圖像，藉由目視計數凹凸部之數量。

(12) 異形多孔質中空絲膜之純水透水率 ($\text{L}/\text{m}^2/\text{hr}$) 之測定

將約 10 cm 長之濕潤中空絲膜的一端密封，將注射針放入另一端之中空部內，自注射針，以 0.1 MPa 之壓力將純

水注入至中空部內，測定純水滲透至外表面之滲透水量，根據以下式確定純水透水率。再者，所謂膜有效長度係指除去插入注射針之部分的多孔質中空絲膜之剩餘膜長， π 係指圓周率。

[數 11]

$$\text{純水透水率[L/m}^2\text{/hr]} = \frac{60[\text{分鐘/hr}] \times \text{透水量[L]}}{\pi \times \text{膜內徑[m]} \times \text{膜有效長度[m]} \times \text{測定時間[分鐘]}} \quad (11)$$

(13) 中心間距離 L [mm] 及至凸部之長度 r_1 [mm]、至凹部之長度 r_2 [mm]

首先，以可見膜之剖面整體的倍率對兩個中空絲膜剖面拍攝兩張顯微鏡(基恩斯公司製造，VHX100)照片。兩個膜之剖面照片係於該兩張照片之背側貼上厚紙，利用剪刀沿著膜外周部剪下，而代替實際之膜剖面。採用內徑之長徑與短徑之交點作為各膜剖面之中心點，一邊使兩張膜剖面(剪下照片者)旋轉一邊決定兩個中心點間之距離成為最短的配置，利用尺實測中心點間之距離。其後，根據照片之倍率將測定長度換算成實際距離，求出中心間距離 L 。進而於同一照片上測定自中心點至凸部之長度 r_1 (即距中心點最遠之外周部的點)與自中心點至凹部之長度 r_2 (距中心點最近之外周部的點)。

(14) 異形多孔質中空絲膜之凹部與凸部之外表面開孔率(%)

藉由國際公開第 2001/53213 號中所記載之方法進行測定。首先，使用掃描型電子顯微鏡，以可明確確認儘可能多之孔形狀之程度的倍率，自與外表面垂直之方向拍攝凸

部之頂點及凹部之底部所在的外表面，於將所得之電子顯微鏡圖像的影印件上重疊透明薄片，使用黑色筆等，將孔部分完全塗黑，其後將透明薄片複製於白紙上，藉此將孔部分明確區別為黑色，將非孔部分區別為白色。其後，利用市售圖像解析軟體，求出表面開孔率。

(15) 斷裂強度(MPa)、斷裂伸長率(%)

利用英斯特朗(Instron)型拉伸試驗機(島津製作所製造AGS-5D)，將濕潤中空絲膜以夾盤間距離5 cm、拉伸速度20 cm/min之條件進行拉伸，根據以下式(12)、(13)，由斷裂時之負載與位移確定斷裂強度及斷裂伸長率。再者，膜剖面積係藉由圖像解析由膜剖面之顯微鏡照片求出。

[數 12]

$$\text{斷裂強度[MPa]} = \frac{\text{斷裂時負載[N]}}{\text{膜剖面積[m}^2\text{]}} \times 10^{-6} \quad (12)$$

[數 13]

$$\text{斷裂伸長率[\%]} = \frac{\text{斷裂時位移[cm]}}{5[\text{cm}]} \times 100 \quad (13)$$

(16) 乳膠阻擋率(%)

將粒徑 0.208 μm 之均衡乳膠(JSR(股)製造，商品名：STADEx，固形物成分1質量%)以0.5質量%SDS(十二烷基磺酸鈉)水溶液稀釋成100倍，製備乳膠濃度0.01質量%之懸浮液。將充分量之該乳膠懸浮液放入燒杯中，利用蠕動泵，對有效長度約12 cm之濕潤中空絲，以線速度0.1 m/s自外表面以0.03 MPa壓力供給，自中空絲之兩端(大氣開

放)滲出滲透液，藉此進行乳膠懸浮液之過濾。將過濾液返回至燒杯中，於封閉系統中進行液體過濾。過濾10分鐘後，分別對來自中空絲之兩端的滲透液及來自燒杯的供給液進行取樣，使用吸光度計，測定600 nm之吸光度，根據以下式(14)確定乳膠阻擋率。

[數 14]

$$\text{乳膠阻擋率[\%]} = \left(1 - \frac{\text{滲透液之吸光度}}{\text{供給液之吸光度}} \right) \times 100 \quad (14)$$

(17)耐壓縮強度(MPa)

將長度約5 cm之濕潤中空絲之一端密封，將另一端設為大氣開放，利用全過濾法自外表面對40°C之純水進行加壓，自大氣開放端滲出滲透水。將加壓壓力自0.1 Mpa以每次0.01 MPa進行升壓，於各壓力下保持15秒鐘，於該15秒鐘內對自大氣端滲出之滲透水進行取樣。中空絲之中空部未被壓壞時，隨著加壓壓力增加而使滲透水量(重量)之絕對值亦增加，但若加壓壓力超過中空絲之耐壓縮強度，則中空部被壓壞而開始堵塞，因此雖然加壓壓力增加反而使滲透水量之絕對值下降。將滲透水量之絕對值成為極大值之加壓壓力設為耐壓縮強度。

(18)最大孔徑(μm)

依據ASTM：F316-86中記載之最大孔徑之測定方法(別稱：起泡點法)進行測定。測定係針對長度5 cm之中空絲膜，使用乙醇作為液體，使用壓縮空氣作為加壓用氣體，於25°C、升壓速度0.05 atm/sec下進行。對於所獲得之起泡

點壓力，藉由下述式(15)算出最大孔徑。

[數 15]

$$\text{最大孔徑}[\mu\text{m}] = \frac{2860 \times (\text{使用液體之表面張力}[\text{dynes/cm}])}{\text{起泡點之壓力}[\text{Pa}]} \quad (15)$$

再者，於使用液體為乙醇之情形時，25°C 下之表面張力為 21.97 dynes/cm。(日本化學會編，化學便覽基礎篇修訂第 3 版，II-82 頁，丸善，1984 年)

(19) 平均孔徑 (μm)

依據 ASTM: F316-86 中記載之平均孔徑之測定方法(別稱：半乾法)進行測定。測定係針對長度 5 cm 之中空絲膜，使用乙醇作為液體，使用氮氣作為加壓用氣體，於 25°C、升壓速度為 0.01 atm/sec 下進行。對於所獲得之半乾平均壓力，藉由下述式(16)算出平均孔徑。

[數 16]

$$\text{平均孔徑}[\mu\text{m}] = \frac{2860 \times (\text{使用液體之表面張力}[\text{dynes/cm}])}{\text{半乾壓力}[\text{Pa}]} \quad (16)$$

(20) 加壓型中空絲膜模組之製作

藉由以下方式製作膜面積為 50 m² 之加壓型中空絲膜模組。將複數個多孔質中空絲膜捆紮後，對中空絲束之單側端部面中空部進行填塞處理，收納於內徑 150 mm、長度 2000 mm 之聚砜製圓筒狀模組外殼中，於進行填塞處理之端部僅配置有接著夾具，於另一端部，與多孔質中空絲膜平行地配置有合計 24 根外徑 11 mm 的聚丙烯製棒狀物後，液密地安裝接著夾具。

利用二液性環氧樹脂對兩側安裝有上述接著夾具之模組外殼進行離心澆鑄。

離心澆鑄後，拆去接著夾具、聚丙烯製棒狀物，使環氧接著部充分硬化後，切斷經密封處理之側的接著端部，使中空絲中空部開口。藉由以上方式獲得包含中空絲膜束之加壓型中空絲膜模組。

(21)負壓型中空絲膜模組之製作

藉由與國際公開第2004/112944號中記載之方法相同之方式製作膜面積為 25 m^2 之負壓型中空絲膜模組。

即，利用胺基甲酸酯樹脂將複數個多孔質中空絲膜之兩端接著固定，於其中一端部之外周液密性地接著固定筒頭，且於另一端部之外周液密性地接著固定下部環，而製作圓筒型中空絲膜模組。筒頭側、及下部環側接著固定層之過濾部界面間的有效長度為2000 mm。中空絲兩端之接著固定層之直徑約為150 mm。藉由以上方式製作負壓型中空絲膜模組。

(22)中空絲膜模組之透水量測定實驗1(加壓)

使用(20)中所獲得之中空絲膜模組，使用濁度為5~10度、水溫為 $18\sim 25^\circ\text{C}$ 之河川表面流動水作為原水。透水量係藉由利用泵之加壓，以外壓之總量過濾方式階段性提高透水量，測定膜間差壓未急劇上升之(以 25°C 換算未超過10 kPa/周)極限的透水量。

上述之過濾運轉係採用過濾/(逆洗與空氣起泡)之週期運轉。各自之週期為過濾/(逆洗與空氣起泡)時間週期：29分

鐘/1分鐘，逆洗時之逆洗流量為2.3 L/分鐘/模組，空氣起
泡時之空氣流量為4.6 NL/分鐘/模組。

(23)中空絲膜模組之透水量測定實驗2(負壓)

使用(21)中所獲得之中空絲膜模組，浸漬於容積8 m³之
活性污泥槽中。又，使用BOD為750 mg/L之工廠排水作為
原水。活性污泥中之MLSS濃度固定約為10 g/L。透水量係
利用抽吸泵，使膜之中空部成為負壓，以總量過濾方式階
段性提高透水量，測定膜間差壓未急劇上升之(以25℃換
算不超過10 kPa/周)極限的透水量。

上述過濾運轉係一邊不斷將膜曝氣量為6 Nm³/hr之空氣
曝氣，一邊進行過濾/逆洗之週期運轉。過濾/逆洗之時間
週期為過濾/逆洗：9分鐘/1分鐘，逆洗時之逆洗流量與過
濾時之流量相同。

(24)凹凸部於外周部之周長上所佔之比率(%)

使用利用掃描型電子顯微鏡，以可明確確認多孔質中空
絲膜剖面之外周部之凹凸形狀的任意倍率拍攝照片。於照
片上將圓周部區別成凹部、凸部，根據下述式，算出凹凸
部於外周部之周長上所佔的比率。

[數17]

$$\text{凹凸於外周部之周長上所佔之比率[\%]} = \frac{(\text{凸部之周長[mm]} + \text{凹部之周長[mm]})}{(\text{凸部之周長[mm]} + \text{凹部之周長[mm]} + \text{圓周部之周長[mm]})}$$

(17)

(25)耐摩擦性(%)

為了促進摩擦，除了以成為1000 ppm之方式將矽藻土

(中央二氧化矽製造：#600-H)添加至活性污泥槽中以外，藉由與(23)相同之方式，以0.5 m/day之過濾速度運轉約1個月，藉由與上述(12)相同之方法測定運轉前後之有效長度為10 cm的中空絲膜之純水透水率，根據下述式求出耐摩擦性。

[數 18]

$$\text{耐摩擦性}[\%]=\frac{\text{摩擦評價後之純水透過率}[\text{L}/\text{m}^2/\text{hr}]}{\text{摩擦評價前之純水透過率}[\text{L}/\text{m}^2/\text{hr}]} \times 100 \quad (18)$$

(26)摩擦後之凸部高度保持率(%)

對(25)中所使用之膜進行取樣，藉由與(11)相同之方式測定摩擦後之凸部高度。其後，根據下述式算出摩擦後之凸部高度保持率。

[數 19]

$$\text{摩擦後之凸部高度保持率}[\%]=\frac{\text{摩擦評價後之凸部高度}[\mu\text{m}]}{\text{摩擦評價前之凸部高度}[\mu\text{m}]} \times 100 \quad (19)$$

(27)耐乾燥性

利用乾燥機將10條長度為15 cm之中空絲膜於45°C下乾燥24小時，其後藉由與(12)相同之方式測定乾燥後之膜的純水透水率。其後，根據下述式算出耐乾燥性。

[數 20]

$$\text{耐乾燥性}[\%]=\frac{\text{耐乾評價後之純水透過率}[\text{L}/\text{m}^2/\text{hr}]}{\text{耐乾評價前之純水透過率}[\text{L}/\text{m}^2/\text{hr}]} \times 100 \quad (20)$$

<實施例1~31及比較例1~5之製作及評價結果>

[原材料]

構成實施例1~31及比較例1~5之中空絲膜及由該中空絲

膜製作之中空絲膜模組的材料可分別自以下材料中選擇。
製作各實施例及比較例之中空絲膜的材料及其組成比示於圖 18~21。於圖 18~21 中，利用以下所示之記號表示各材料。又，其組成比全部使用質量份表示。

熱塑性樹脂：

(R-1) 偏二氟乙烯均聚物 (Kureha 股份有限公司製造，商品名：KF#1000)

(R-2) 高密度聚乙烯樹脂 (旭化成化學股份有限公司製造，商品名：SH800)

有機液體：

(R-3) 聚丙烯樹脂 (Tokuyama 公司製造，商品名：PN110G)

(R-4) 乙酸丁酸纖維素聚合物 (Mw=65,000)

(L-1) 鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (Cgester 股份有限公司製造)

(L-2) 鄰苯二甲酸二丁酯 (Cgester 股份有限公司製造)

無機細粉末：

(L-3) 三乙二醇 (和光純藥製造)

(P-1) 細粉末二氧化矽 (日本 Aerosil 股份有限公司製造，商品名：AEROSIL-R972，一次粒徑約為 16 nm 者)

親水性添加劑：

(P-2) 親水性添加劑 (聚乙二醇，重量平均分子量為 35000，Merck 公司製造)

[實施例 1]

使用偏二氟乙烯均聚物 (吳羽化學製造，商品名：

KF#1000)作為熱塑性樹脂，使用鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯與鄰苯二甲酸二丁酯之混合物作為有機液體，使用細粉末二氧化矽(日本 Aerosil 公司製造，商品名：AEROSIL-R972)作為無機細粉末，進行熔融擠出。使用組成為偏二氟乙烯均聚物：鄰苯二甲酸雙(2-乙基己基)酯：鄰苯二甲酸二丁酯：細粉末二氧化矽=34.0：33.8：6.8：25.4(質量比)的熔融混練物作為噴出之熔融混練物，使用空氣作為中空部形成用流體，藉由自噴出部之外周具有16個高度為200 μm、寬度為400 μm之凸部的中空絲成形用噴嘴，以牽引比為2.3進行擠出，而獲得異形中空絲狀成型物。

再者，熔融混練物自擠出機噴出時之樹脂溫度為250°C，自紡絲嘴噴出時之樹脂溫度為245°C。又，將利用塑磨機對噴出之熔融混練物進行測定而獲得之扭矩曲線示於圖11。扭矩反曲溫度為235°C。

針對所獲得之中空絲狀成型物，一邊以與噴出方向垂直之朝向吹送冷卻風，一邊經過30 cm之空中移動後，導入至30°C水浴中，藉此進行冷卻固化，以30 m/min之速度捲取至繞線軸上。使所獲得之中空絲狀擠出物浸漬於二氯甲烷中，將鄰苯二甲酸雙(2-乙基己基)酯及鄰苯二甲酸二丁酯萃取除去後，進行乾燥。繼而，於40質量%之乙醇水溶液中浸漬30分鐘後，於水中浸漬30分鐘，使中空絲膜濕潤化。繼而，於20質量%NaOH水溶液中於70°C下浸漬1小時，進而反覆水洗，將細粉末二氧化矽萃取除去。將中空

絲膜之製作條件示於圖 18，將所獲得之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能的評價結果示於圖 22。

又，將所獲得之多孔質中空絲膜之剖面的倍率為 60 倍之掃描型電子顯微鏡照片示於圖 12，將外表面凸部頂點之倍率為 5000 倍之掃描型電子顯微鏡照片示於圖 13，將凹部底部之倍率為 5000 倍之掃描型電子顯微鏡照片示於圖 14。與凸部相比，凹部之表面開孔性明顯提高。

[實施例 2~9]

除了藉由改變自中空絲成型用噴嘴噴出之噴出速度與捲取速度，而改變噴嘴前端部之壓力以外，藉由與實施例 1 相同之方式製作多孔質中空絲膜。將實施例 2 至 9 之製作條件示於圖 18，將多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能之評價結果示於圖 22。於噴嘴前端之壓力較低之情形時，凹凸形狀之形成與實施例 1 相比稍有困難，但仍獲得賦予凹凸之異形多孔質中空絲膜。又，與實施例 1 相同，凹部具有較高之表面開孔率。

[實施例 10~14]

除了使空轉部上之冷卻風的朝向分別相對於與噴出方向平行之方向(自噴出口上部抽吸)為 0° 、 15° 、 30° 、 45° 、 60° 以外，藉由與實施例 1 相同之方式製作多孔質中空絲膜。將中空絲膜之製作條件示於圖 19，將所獲得之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能的評價結果示於圖 23。

[實施例 15]

除了以自擠出機噴出之樹脂溫度成為220°C之方式變更擠出機滾筒之溫度設定以外，藉由與實施例1相同之方式製作多孔質中空絲膜。將中空絲膜之製作條件示於圖19，將所獲得之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能之評價結果示於圖23。

[實施例16]

除了以自紡絲嘴噴出之樹脂溫度成為210°C之方式變更紡絲嘴之溫度設定以外，藉由與實施例1相同之方式製作多孔質中空絲膜。將中空絲膜之製作條件示於圖19，將所獲得之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能之評價結果示於圖23。以2次/5000 m之頻率產生由缺陷引起之斷頭。

[實施例17]

除了以自擠出機噴出之樹脂溫度成為220°C、自紡絲嘴噴出之樹脂溫度成為210°C之方式變更擠出機滾筒與紡絲嘴之溫度設定以外，藉由與實施例1相同之方式製作多孔質中空絲膜。將中空絲膜之製作條件示於圖19，將所獲得之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能的評價結果示於圖23。以10次/5000 m之頻率產生由缺陷引起之斷頭。

[實施例18]

除了將噴出之熔融混練物之組成設為偏二氟乙烯均聚物：鄰苯二甲酸雙(2-乙基己基)酯：鄰苯二甲酸二丁酯：細粉末二氧化矽=40.0：30.8：6.2：23.0(質量比)以外，藉

由與實施例1相同之方式製作多孔質中空絲膜。將中空絲膜之製作條件示於圖19，將所獲得之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能之評價結果示於圖23。

[實施例19]

除了使用高密度聚乙烯樹脂(旭化成化學公司製造，商品名：SH800)作為熱塑性樹脂，使用鄰苯二甲酸二丁酯作為有機液體，使聚乙烯樹脂：鄰苯二甲酸二丁酯：細粉末二氧化矽=20.0：56.0：24.0(重量比)，使 $T_e=245^{\circ}\text{C}$ ， $T_s=240^{\circ}\text{C}$ ，進而以20 m/min之速度捲取至繞線軸上以外，藉由與實施例1相同之方式獲得多孔質中空絲膜。該熔融混練物之 T_p 為 228°C 。將中空絲膜之製作條件示於圖20，將所獲得之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能之評價結果示於圖24。

[實施例20]

用手握住長度10 cm之實施例1所獲得之中空絲狀成型物(未除去有機液體與二氧化矽細粉末之固化狀態)的兩端，將其延伸直至絲長為20 cm後，自兩端放手。其後，藉由與實施例1相同之方式將塑化劑與細粉末二氧化矽萃取除去，進而不固定膜之兩端，於 140°C 下進行30 min熱處理，而獲得多孔質中空絲膜。最終絲長成為12.5 cm(最終延伸倍率為1.25倍)。將中空絲膜之製作條件(與實施例1相同之條件)示於圖20，將所獲得之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能的評價結果示於圖24。

[實施例21]

除了使用2台擠出機，將作為外層之實施例1之組成的混合物，作為內層之偏二氟乙烯均聚物：鄰苯二甲酸雙(2-乙基己基)酯：鄰苯二甲酸二丁酯：細粉末二氧化矽=36.0：34.8：5.0：24.2(質量比)的熔融混練物同時自噴嘴擠出，藉由共擠出而成為2層結構以外，藉由與實施例1相同之方式獲得2層多孔質中空絲膜。將中空絲膜之製作條件示於圖20，將所獲得之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能的評價結果示於圖24。

[實施例22~24]

除了使用噴出部之外周分別具有12個、32個、64個高度為200 μm 且寬度為400 μm 之凸部的中空絲成形用噴嘴作為中空絲成型噴嘴以外，藉由與實施例1相同之方式獲得多孔質中空絲膜。將中空絲膜之製作條件示於圖20，將所獲得之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能的評價結果示於圖24。

[實施例25~28]

除了使用於噴出部之外周分別具有16個高度為50 μm 、100 μm 、300 μm 、400 μm 之凸部(寬度全部為400 μm)的中空絲成形用噴嘴作為中空絲成型噴嘴以外，藉由與實施例1相同之方式獲得多孔質中空絲膜。將中空絲膜之製作條件示於圖20(實施例25~27)及圖21(實施例28)，將所獲得之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能之評價結果示於圖24(實施例25~27)及圖25(實施例28)。

[實施例29]

除了使用乙酸丁酸纖維素聚合物($M_w=65,000$)作為熱塑性樹脂，使用三乙二醇(和光純藥製造)作為有機液體以外，藉由與實施例1相同之方式獲得多孔質中空絲膜。將中空絲膜之製作條件示於圖21，將所獲得之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能的評價結果示於圖25。

[實施例30]

除了使用聚丙烯樹脂(Tokuyama公司製造，商品名：PN110G)作為熱塑性樹脂，使用鄰苯二甲酸二丁酯(Cgester股份有限公司製造)作為有機液體以外，藉由與實施例1相同之方式獲得多孔質中空絲膜。將中空絲膜之製作條件示於圖21，將所獲得之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能的評價結果示於圖25。

[實施例31]

除了使用凹部外徑為2.3 mm、內徑為1.3 mm、噴出部之外周具有20個高度為200 μm 且寬度為400 μm 之凸部的中空絲成形用噴嘴作為中空絲成型噴嘴，進而以45 m/min之速度捲取至繞線軸上以外，藉由與實施例1相同之方式獲得多孔質中空絲膜。將中空絲膜之製作條件示於圖21，將所獲得之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能的評價結果示於圖25。

[比較例1]

除了將擠出熔融混練物之組成設為偏二氟乙烯均聚物：鄰苯二甲酸雙(2-乙基己基)酯：鄰苯二甲酸二丁酯=34.0：46.0：20.0(質量比)，使空中時間為0.01秒(空轉距

離為5 mm)，進而使 $T_e=240^\circ\text{C}$ 、 $T_s=230^\circ\text{C}$ 以外，藉由與實施例1相同之方式獲得多孔質中空絲膜。該熔融混練物之 T_p 為 210°C 。不含二氧化矽之該熔融混練物於剛從紡絲嘴噴出後凹凸容易消失，因此難以紡絲，係扁平率較大之多孔質中空絲膜。又，(22)及(23)之實際液體透水量亦為較低值。將中空絲膜之製作條件示於圖21，將所獲得之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能的評價結果示於圖25。

[比較例2]

除了將空轉時間設0.60秒以外，藉由與比較例1相同之方式製作多孔質中空絲膜。所獲得之多孔質中空絲膜係凹凸消失，外周部為圓形之多孔質中空絲膜。將中空絲膜之製作條件示於圖21，將所獲得之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能的評價結果示於圖25。

[比較例3]

除了使用外周部無凹凸且呈圓形之圓環狀噴嘴作為中空絲成型用噴嘴以外，藉由與實施例1相同之方式獲得多孔質中空絲膜。將中空絲膜之製作條件示於圖21，將所獲得之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能的評價結果示於圖25。又，將所獲得之多孔質中空絲膜之剖面的倍率為60倍之電子顯微鏡照片示於圖15，將外表面之倍率為5000倍之電子顯微鏡照片示於圖16。

[比較例4]

使用重量平均分子量為35000之聚乙二醇(Merck公司製

造)作為親水性添加劑，使用二甲基乙醯胺(Kishida化學公司製造)作為有機液體，使偏二氟乙烯均聚物：二甲基乙醯胺：聚乙二醇=27：57.5：15.5(質量比)於70°C下溶解。以該溶解物作為中空部形成用流體，將其與二甲基乙醯胺之90質量%的水溶液於70°C之樹脂溫度下一併噴出，經過3 mm之空轉距離後，浸漬於80°C之水浴中進行固化，以30 m/min之速度捲取，藉此利用非溶劑誘導型相分離法獲得多孔質中空絲膜。再者，若空轉距離大於3 mm，則凸部消失，形成通常之圓環狀。所獲得之多孔質中空絲膜成為於外表面部具有緻密之表層，剖面上具有空隙之非對稱結構。具體而言，剛從紡絲嘴噴出後，凹凸容易消失，因此難以紡絲，所獲得之膜亦係外周部上未均勻地形成有凹凸的多孔質中空絲膜。將中空絲膜之製作條件示於圖21，將所獲得之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能的評價結果示於圖25。表中之凸部外徑係記載為凸部最高點距中心之距離的2倍，凹部外徑係記載為膜厚最薄點距中心之距離的2倍，凹凸高度係記載為凸部最高之突起的高度。

[比較例5]

除了參考日本專利特願2009-033866號說明書(SCEJ 74th Annual Meeting (Yokohama, 2009)E122中揭示之TIPS2-A)的實施例1，將擠出熔融混練物之組成設為乙酸丁酸纖維素聚合物：三乙二醇=20.0：80.0(質量比)，使空中時間為0.01秒(空轉距離為5 mm)，進而使 $T_e=170^\circ\text{C}$ 、 $T_s=170^\circ\text{C}$ 以

外，藉由與實施例1相同之方式獲得多孔質中空絲膜。剛從紡絲嘴噴出後，凹凸容易消失，因此難以紡絲，所獲得之膜亦係外周部上未均勻地形成有凹凸之多孔質中空絲膜。將所獲得之多孔質中空絲膜之剖面之倍率為60倍的掃描型電子顯微鏡照片示於圖17。又，(22)及(23)之實際液體透水量亦為較低值。將中空絲膜之製作條件示於圖21，將所獲得之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能的評價結果示於圖25。表中之凸部外徑係記載為凸部之最高點距中心的距離的2倍，凹部外徑係記載為膜厚之最薄點距中心的距離的2倍，凹凸高度係記載為凸部最高之突起的高度。

產業上之可利用性

根據本發明，可獲得適合於含有無機物及/或有機物之液體之處理的具有較高透水性能、耐摩擦性、耐乾燥性的異形多孔質中空絲膜，該異形多孔質中空絲膜之製造方法，使用該異形多孔質中空絲膜之模組，過濾裝置，及水處理方法。本發明於水處理領域具有產業上之可利用性。

【圖式簡單說明】

圖1係說明本發明之實施形態之異形多孔質中空絲膜之實施形態之一例的概略圖。

圖2係表示與圖1之異形多孔質中空絲膜之長度方向垂直之剖面的剖面圖。

圖3係將圖2之剖面圖之一部分放大並對凹凸之高度及寬度進行說明的圖。

圖4係本實施形態之異形多孔質中空絲膜之三維網狀結構的模式圖。

圖5係本實施形態之異形多孔質中空絲膜之三維網狀結構的模式圖。

圖6係本實施形態之異形多孔質中空絲膜之球狀結構的模式圖。

圖7係對本實施形態之異形多孔質中空絲膜之製造方法之中空絲膜成型裝置進行說明的概略構成圖。

圖8(a)~(c)係表示用以製造本實施形態之異形多孔質中空絲膜之中空絲成型用異形噴嘴之例的模式圖。

圖9(a)、(b)係表示中空絲膜模組之構成的圖。

圖10係表示加壓過濾方式之過濾裝置之一例的構成圖。

圖11係利用塑磨機測定實施例1中噴出之熔融混練物的扭矩曲線。

圖12係實施例1中所獲得之異形多孔質中空絲膜之剖面之倍率為60倍的電子顯微鏡照片。

圖13係實施例1中所獲得之異形多孔質中空絲膜之外表面凸部頂點附近之倍率為5000倍的電子顯微鏡照片。

圖14係實施例1中所獲得之異形多孔質中空絲膜之外表面凹部底部附近之倍率為5000倍的電子顯微鏡照片。

圖15係比較例3中所獲得之多孔質中空絲膜之剖面之倍率為60倍的電子顯微鏡照片。

圖16係比較例3中所獲得之異形多孔質中空絲膜之外表面之倍率為5000倍的電子顯微鏡照片。

圖 17 係比較例 5 中所獲得之異形多孔質中空絲膜之剖面之倍率為 60 倍的電子顯微鏡照片。

圖 18 係表示實施例之中空絲膜之製作條件的表。

圖 19 係表示實施例之中空絲膜之製作條件的表。

圖 20 係表示實施例之中空絲膜之製作條件的表。

圖 21 係表示實施例及比較例之中空絲膜之製作條件的表。

圖 22 係表示實施例之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能之評價結果的表。

圖 23 係表示實施例之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能之評價結果的表。

圖 24 係表示實施例之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能之評價結果的表。

圖 25 係表示實施例及比較例之多孔質中空絲膜之各種物性及實際液體性能之評價結果的表。

【主要元件符號說明】

1、1A、1B	異形多孔質中空絲膜
2	開孔部
3	凹凸
3A	凸部
3B	凹部
10	中空絲膜製造裝置
11	擠出機
12	中空絲成形用噴嘴(中空絲成形用異形

	噴嘴)
13	抽吸機
14	冷卻槽
15	捲取輥
17	噴出口
20	中空絲膜模組
21	中空絲膜束
22a、22b	固定部
23	外殼
24	貫通孔
30	過濾裝置
31	供給壓力之泵
32	儲存被過濾液之槽
33	儲存過濾液之槽
34	藥液槽
35	送液泵
36	輸送空氣之泵
37	配管
A	熔融混練物
A	柱狀物
b、d	空隙部
C	中心
C	球晶
Ha	形成凸部3A之區域的高度

Hb	形成凹部3B之區域的高度
L	相鄰之多孔質中空絲膜1A、1B之中心間距離
L	被過濾液
P1、P2	地點
r1	自異形多孔質中空絲膜1(1A、1B)之中心C至凸部3A之頂點的長度
r2	自異形多孔質中空絲膜1(1A、1B)之中心C至凹部3B之底部的長度
Wa	凸部之寬度
Wb	凹部之寬度
X	箭頭
Y	區域

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：**99127484** D01D 5/253 (2006.01)
 ※申請日：**99.8.17** 5/668 (2006.01)
 ※IPC 分類：**B01D 25/22** D01F 8/18 (2006.01)
2006.01

一、發明名稱：(中文/英文)

異形多孔質中空絲膜、異形多孔質中空絲膜之製造方法、使用異形多孔質中空絲膜之模組、過濾裝置、及水處理方法

二、中文發明摘要：

本發明提供一種適於含有無機物及/或有機物之液體之處理的低成本且具有高透水性能、耐摩擦性、耐乾燥性之多孔質中空絲膜。本發明之多孔質中空絲膜，其特徵在於：其係包含熱塑性樹脂者，並且於外周部之膜長度方向上具有連續之凹凸且上述多孔質中空絲膜之圓周方向上之外周部包含連續的凹凸部。

三、英文發明摘要：

八、圖式：

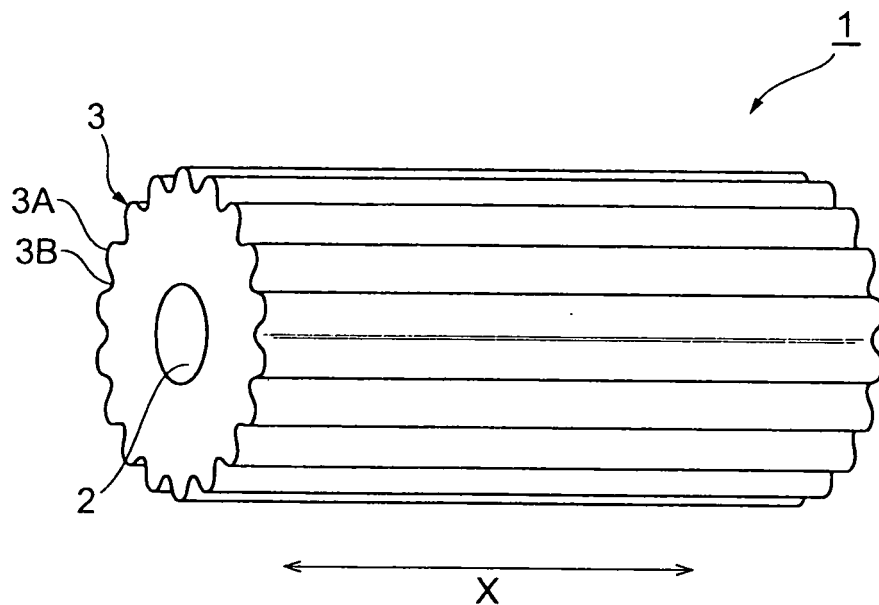


圖1

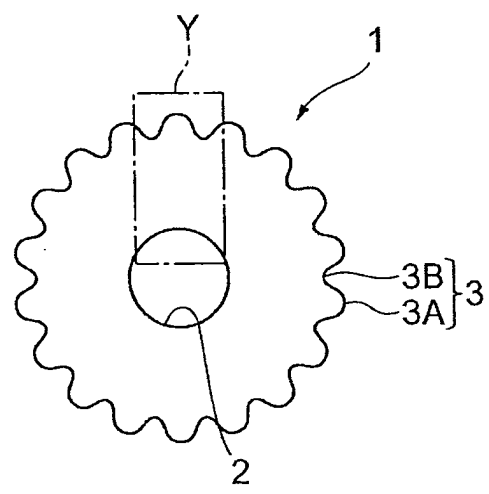


圖 2

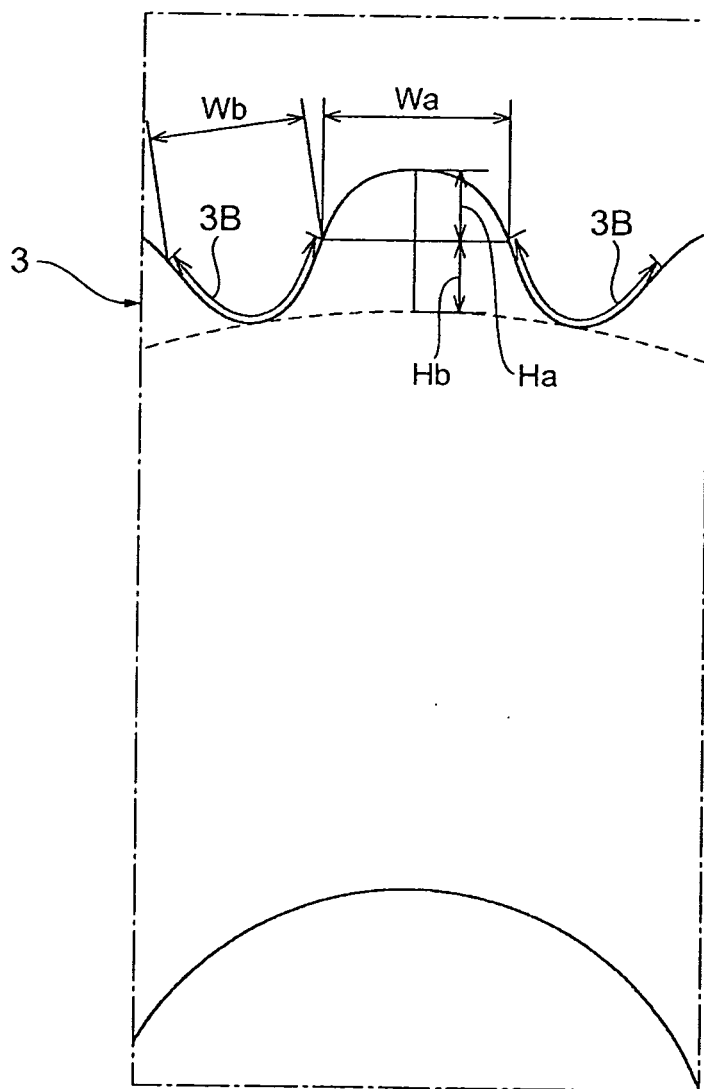


圖3

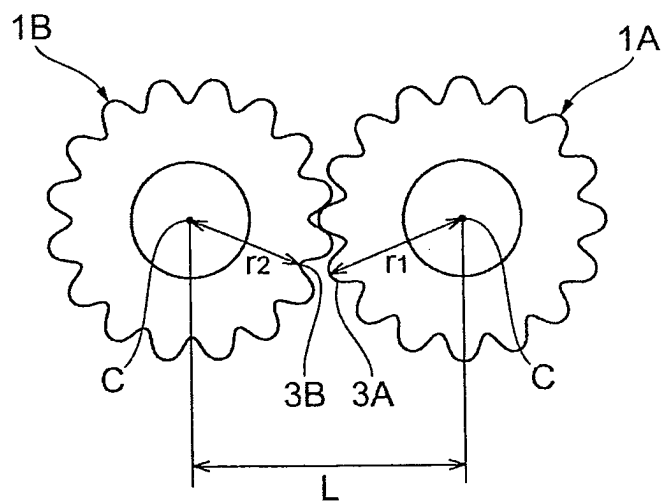


圖4

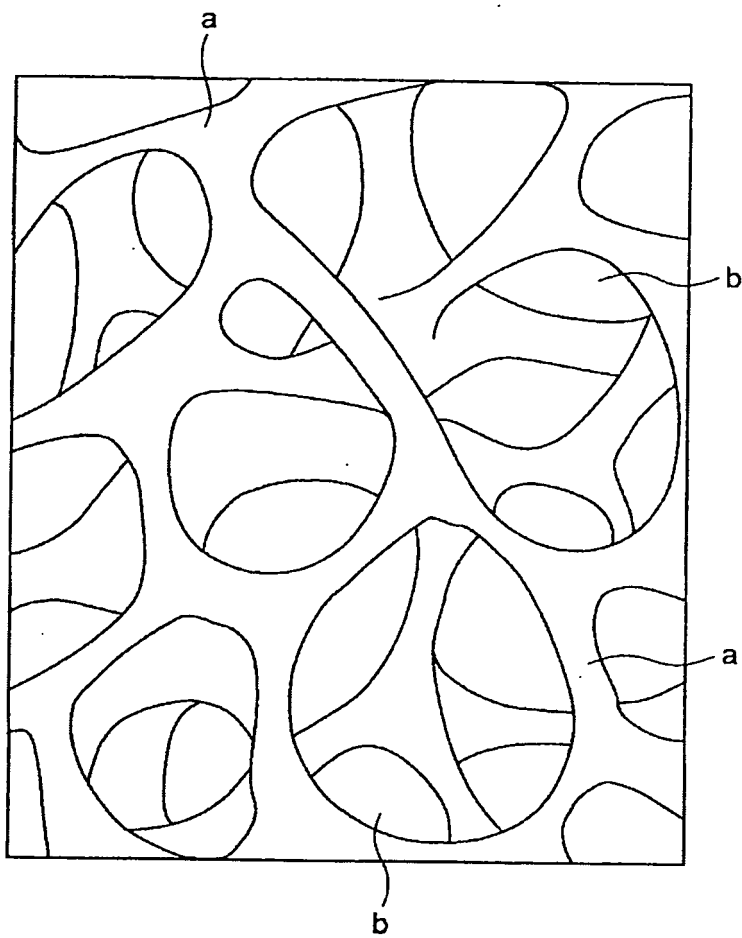


圖 5

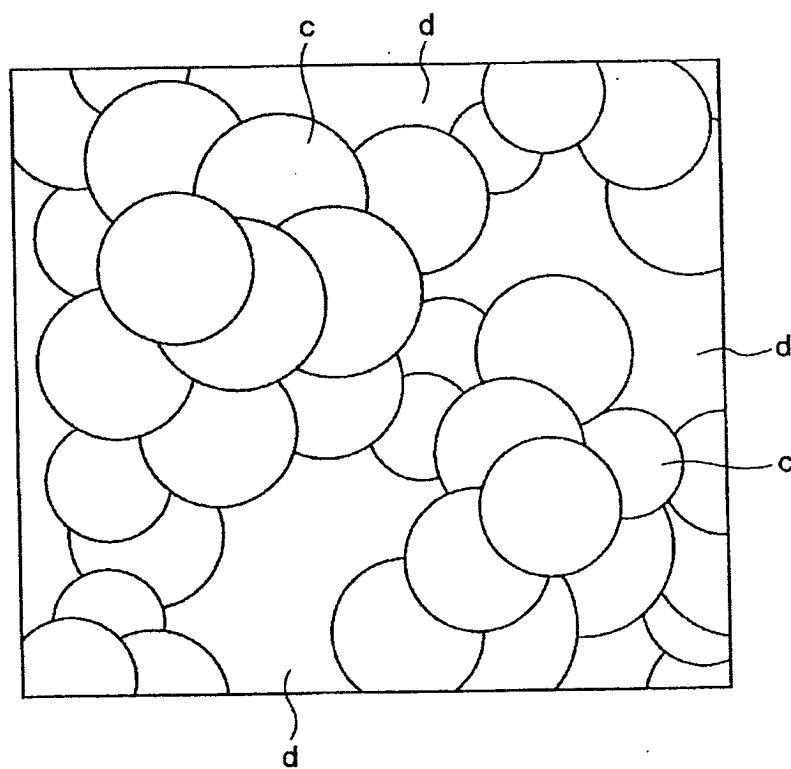


圖6

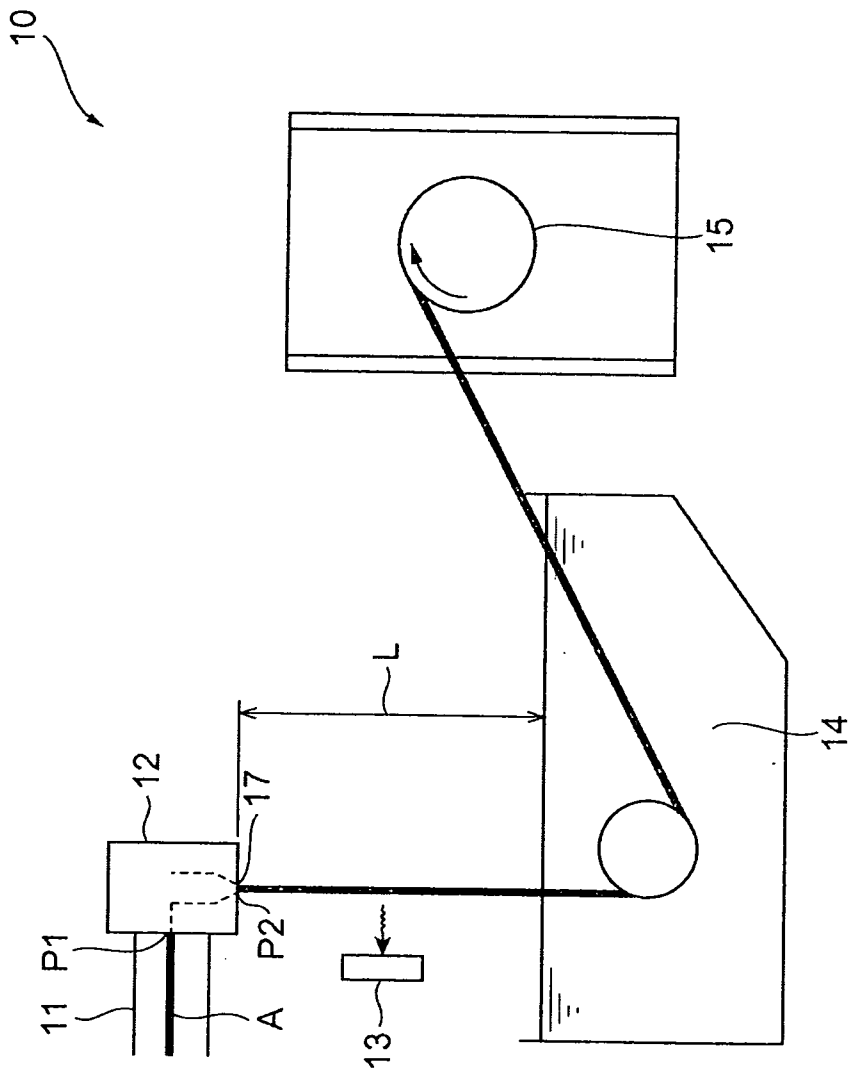


圖7

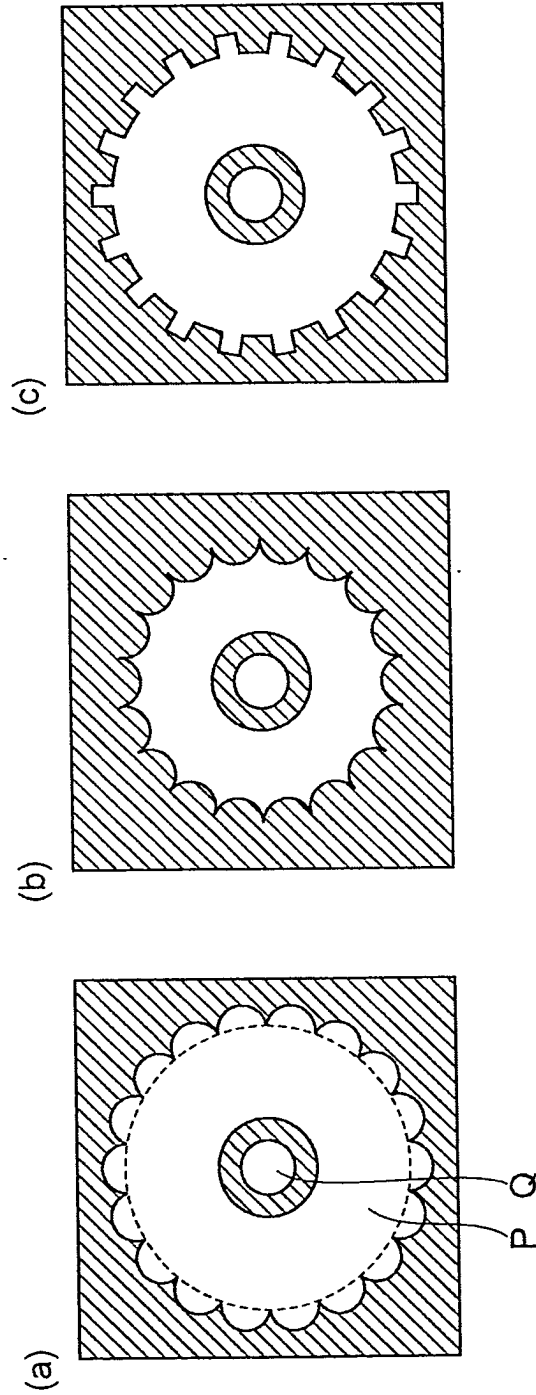


圖 8

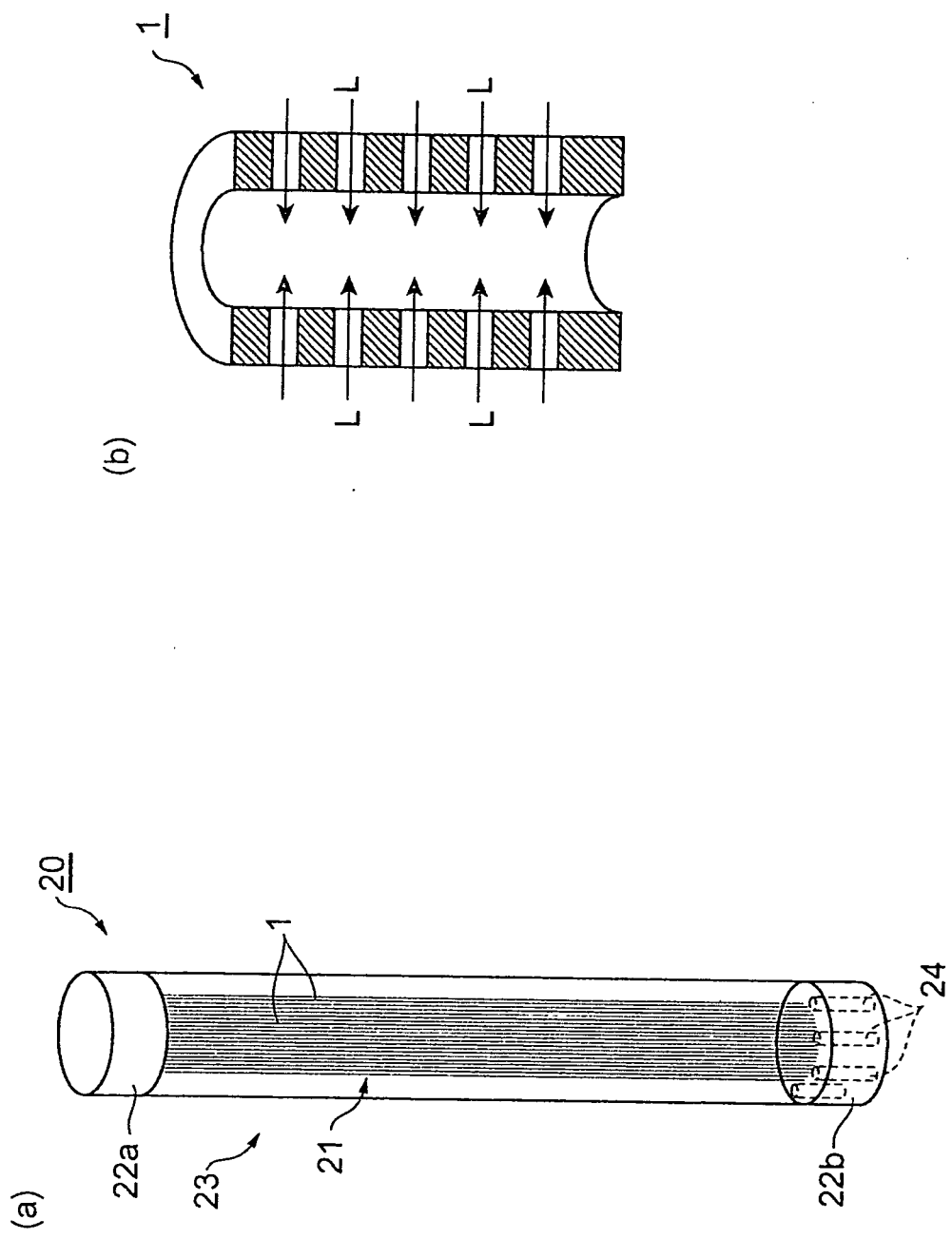


圖9

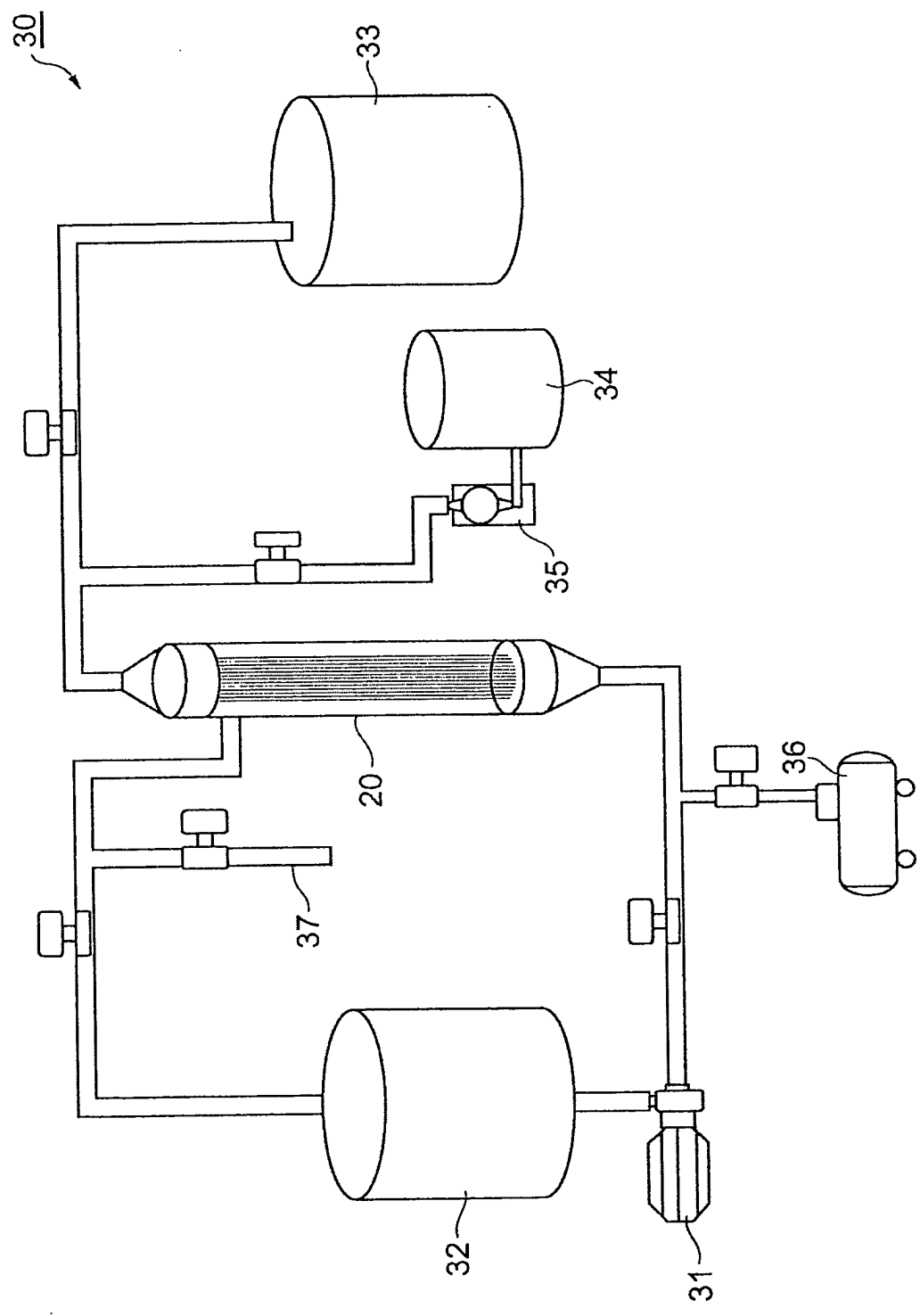


圖10

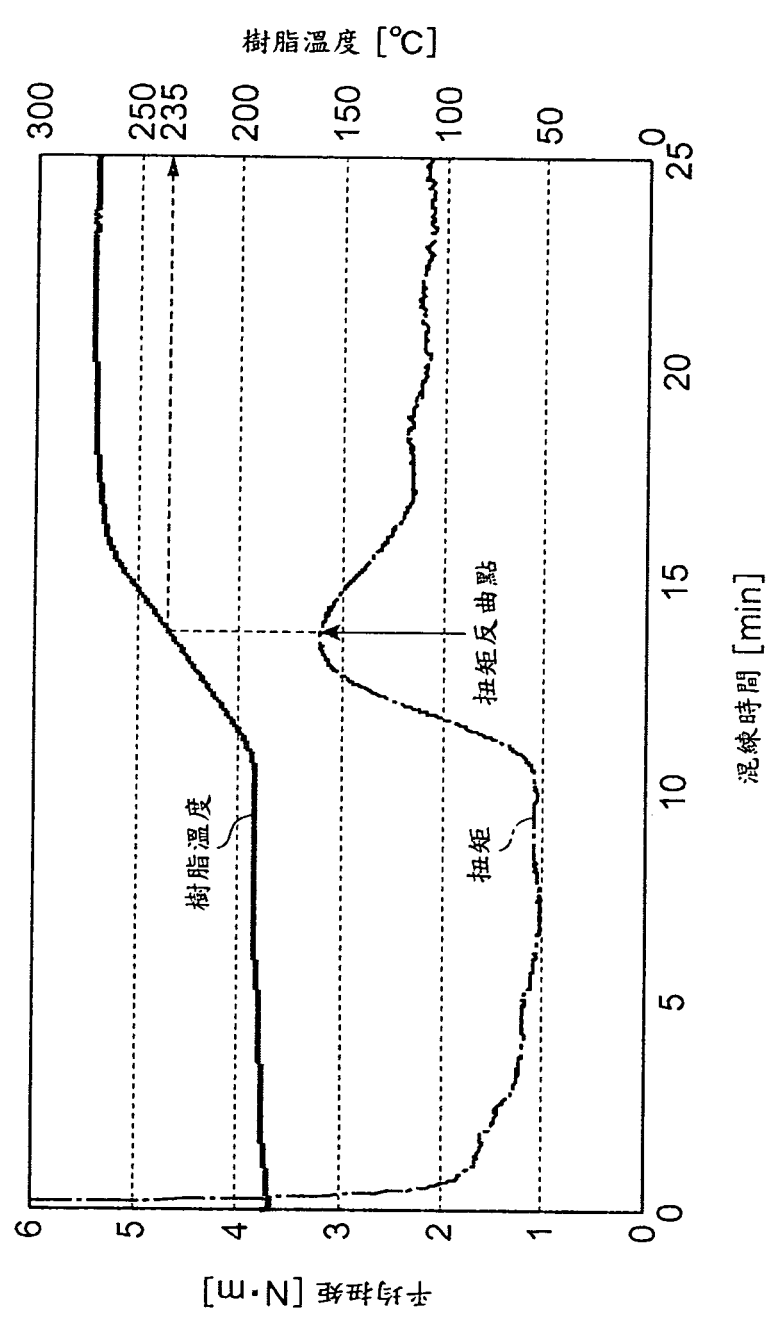


圖11

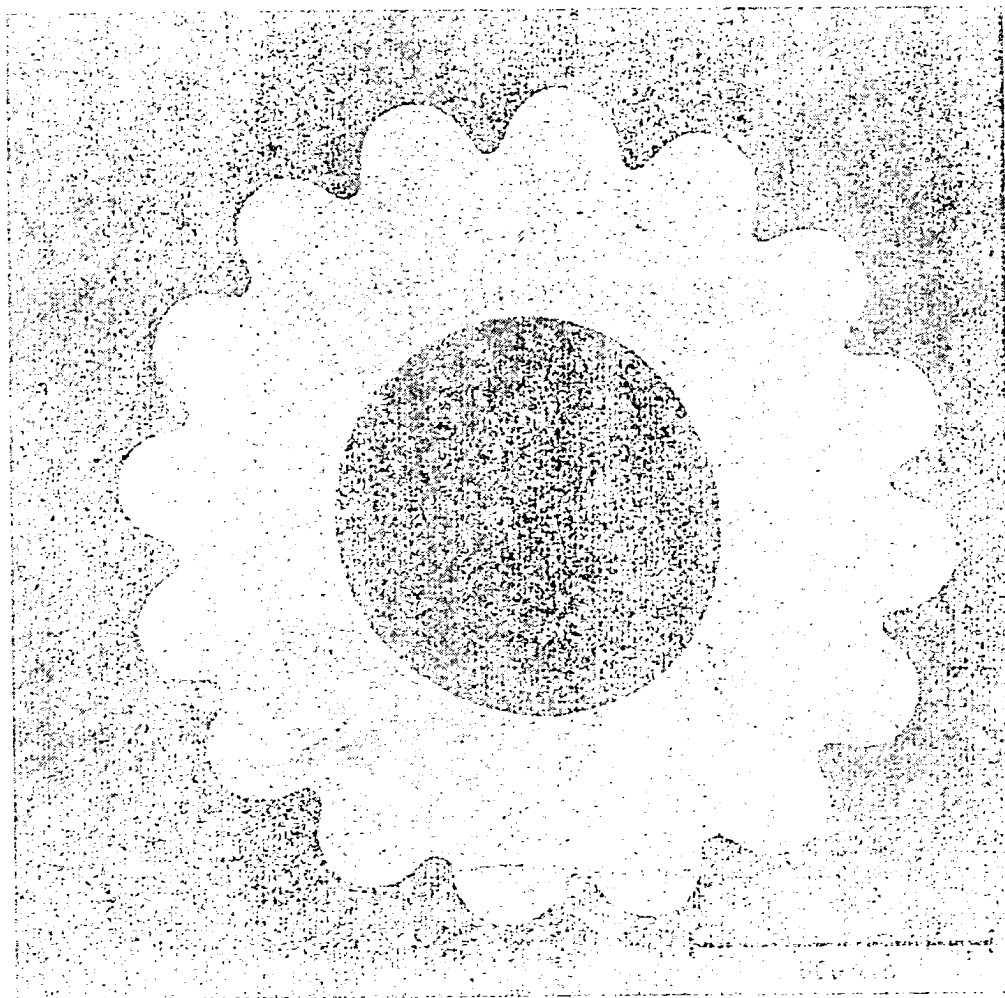
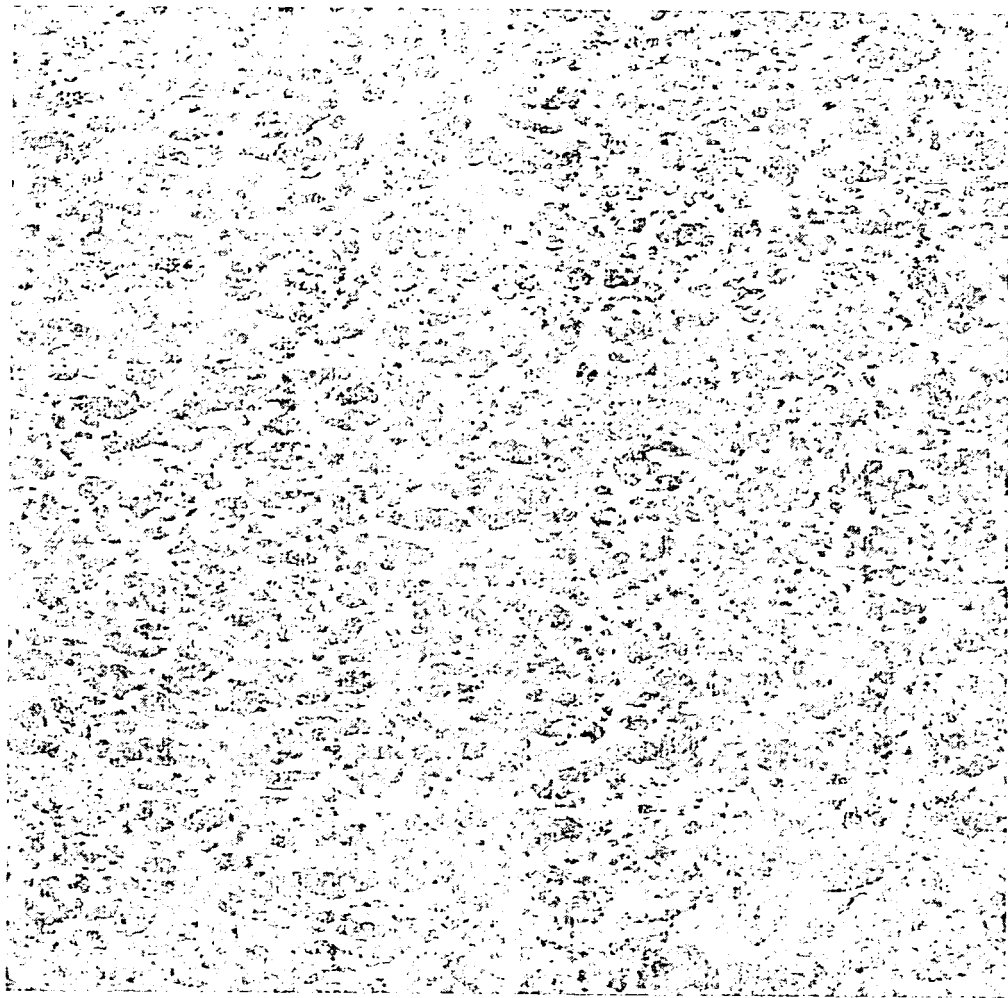


圖 12



6 μ m

圖 13

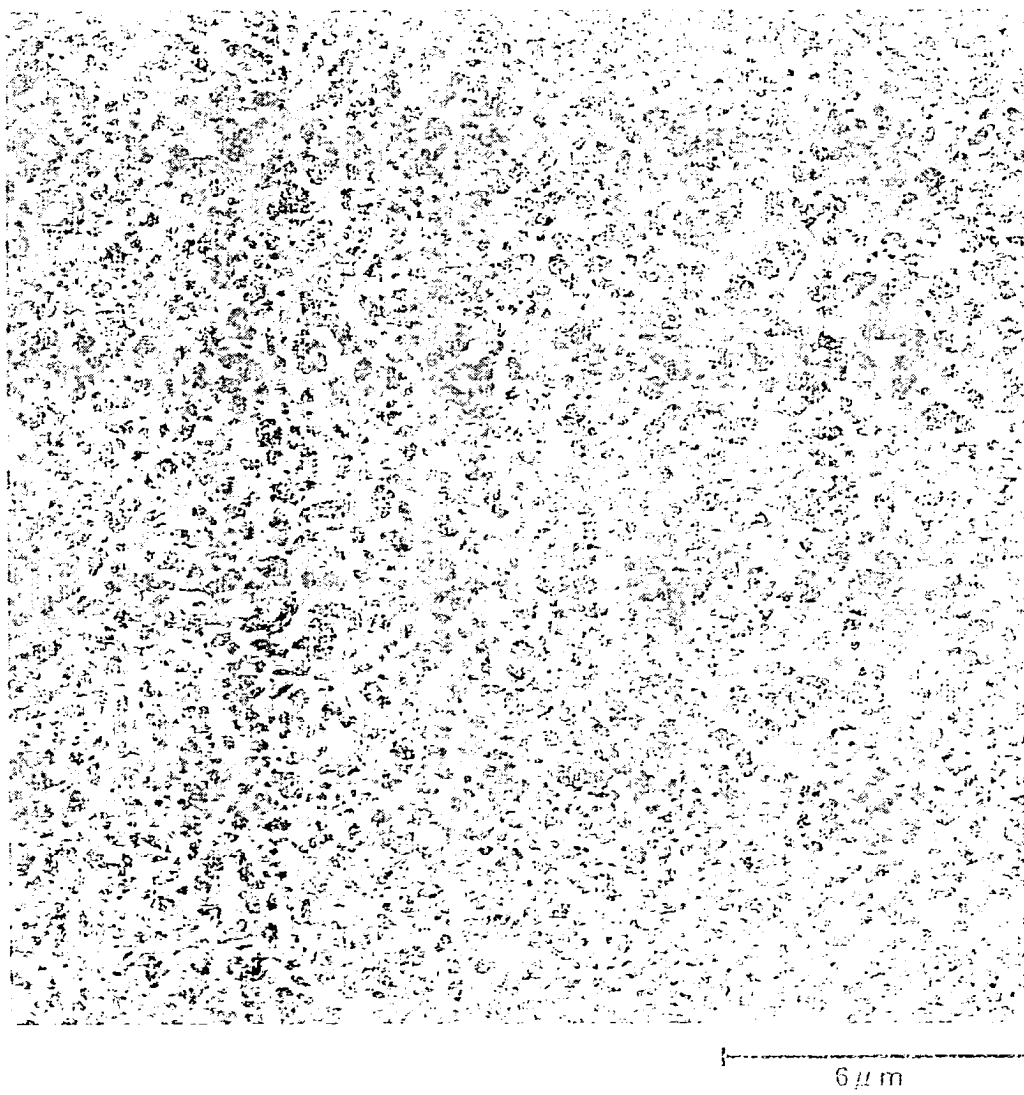


圖 14

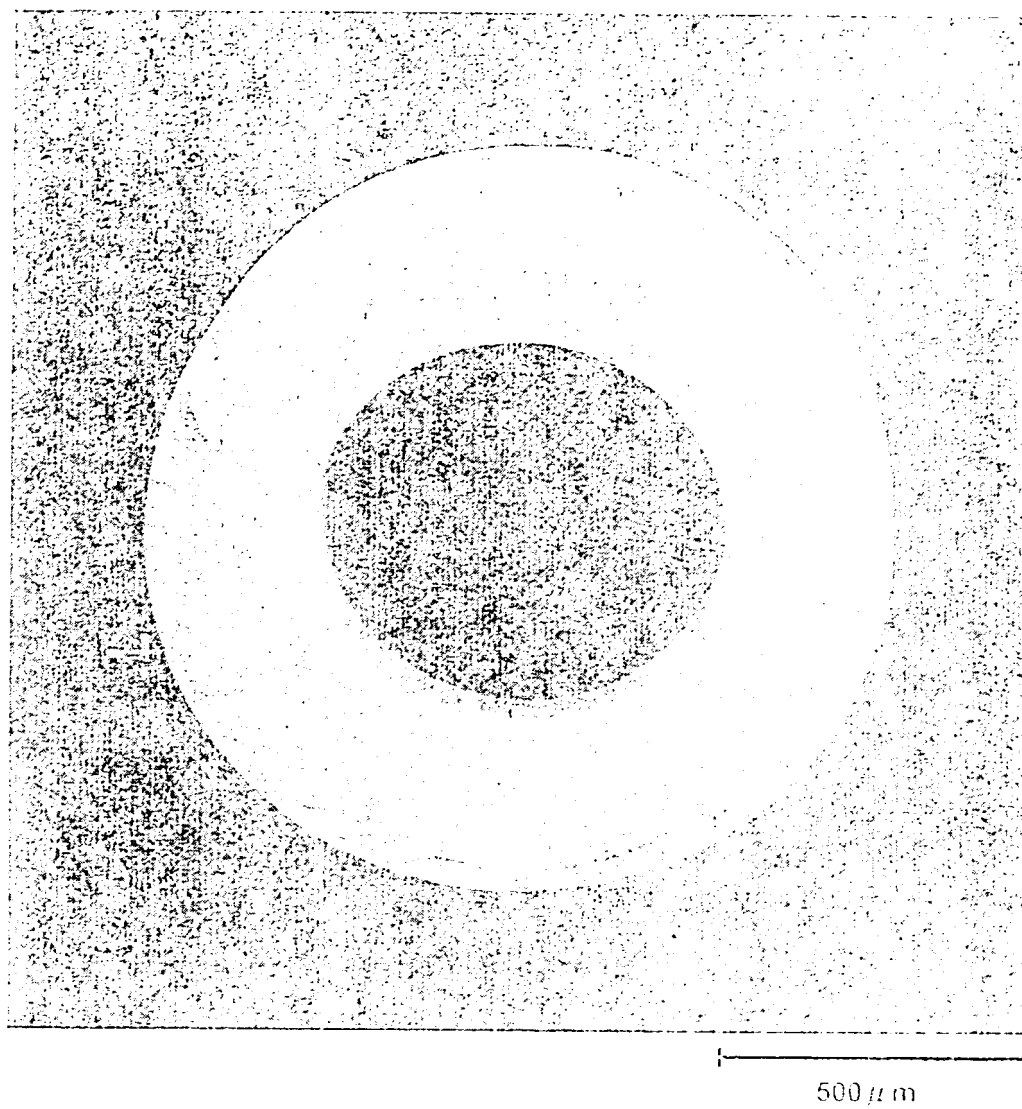
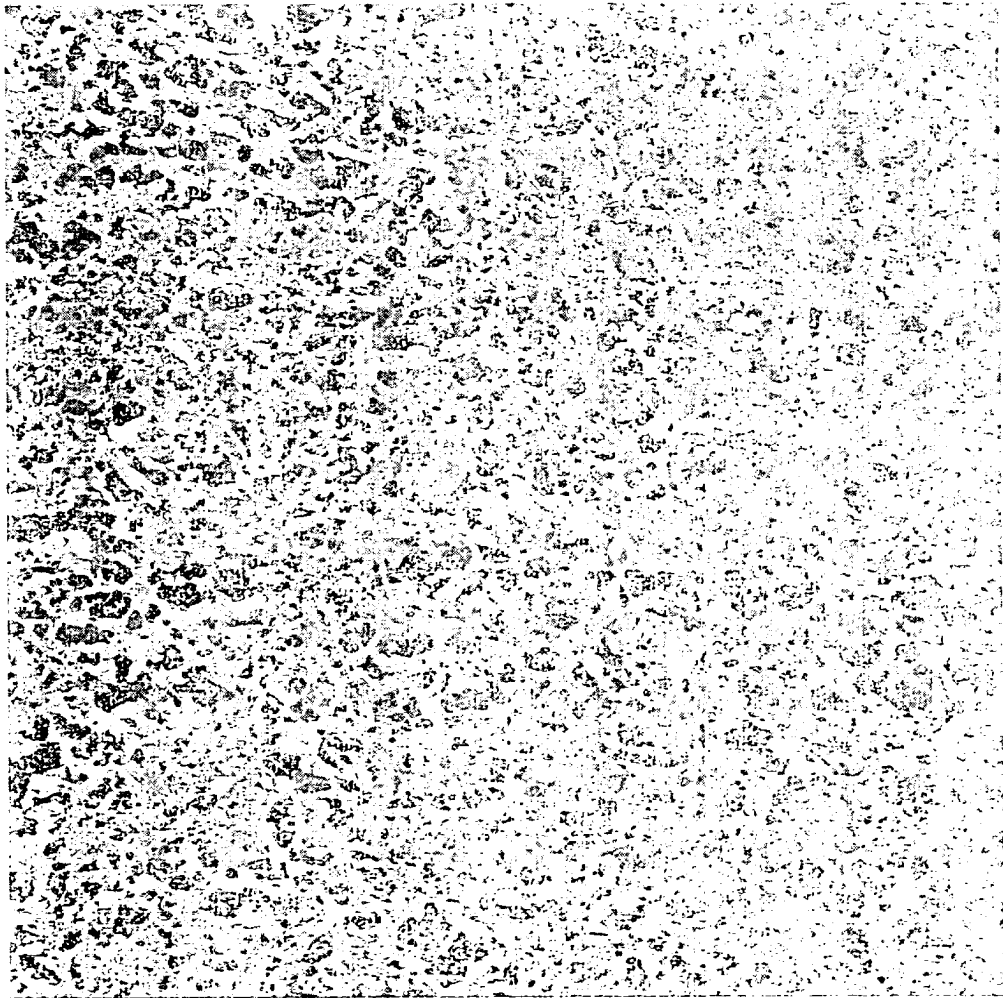


圖 15



6 μ m

圖 16

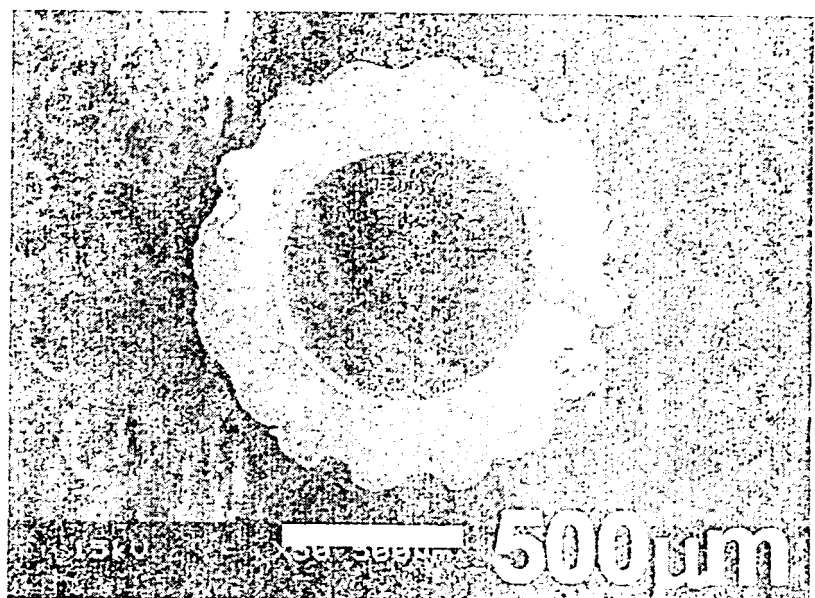


圖 17

			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
組成比	熱塑性樹脂	R-1	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0
		R-2	-	-	-	-	-	-	-	-
		R-3	-	-	-	-	-	-	-	-
		R-4	-	-	-	-	-	-	-	-
	有機液體	L-1	33.8	33.8	33.8	33.8	33.8	33.8	33.8	33.8
		L-2	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
		L-3	-	-	-	-	-	-	-	-
		L-4	-	-	-	-	-	-	-	-
無機細粉末	P-1	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	
親水性添加劑	P-2	-	-	-	-	-	-	-	-	
紡絲嘴尺寸	凹凸高度[μm]		200	200	200	200	200	200	200	200
	凹凸寬度[μm]		400	400	400	400	400	400	400	400
	凹凸數量[個]		16	16	16	16	16	16	16	16
	凹部外徑[mm]		1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72
	內徑[mm]		0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92
	紡絲嘴剖面積[mm^2]		2.66	2.66	2.66	2.66	2.66	2.66	2.66	2.66
	紡絲嘴周長[mm]		12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9
	等效半徑[mm]		0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41
製膜條件	空轉時間[sec]		0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
	熔融混練物之噴出量[mm^3/sec]		521	42	71	147	240	325	789	1042
	噴出線速度 V_s [mm/sec]		196	16	26	55	90	122	296	391
	捲取速度 V_L [m/min]		30	3	5	10	15	20	45	60
	紡絲嘴SR[1/sec]		376	30	51	106	173	235	570	752
	剪切率[1/sec]		4119	266	453	987	1749	2408	6296	8239
	熔融黏度[$\text{Pa}\cdot\text{sec}$]		54	122	104	82	69	63	47	43
	噴嘴前端壓力[kPa]		494	90	130	214	294	362	659	803
	牽引比		2.6	3.2	3.1	3.0	2.8	2.7	2.5	2.6
	冷卻風相對於噴出方向之朝向		90°	90°	90°	90°	90°	90°	90°	90°
	T_e [°C]		250	250	250	250	250	250	250	250
	T_s [°C]		245	245	245	245	245	245	245	245
	T_p [°C]		235	235	235	235	235	235	235	235
	絲徑變化	-	無	無	無	無	無	無	無	無
缺陷	-	無	無	無	無	無	無	無	無	
捲繞	-	無	有	無	無	有	無	無	無	

圖18

			實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17
組成比	熱塑性樹脂	R-1	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0
		R-2	-	-	-	-	-	-	-	-
		R-3	-	-	-	-	-	-	-	-
		R-4	-	-	-	-	-	-	-	-
	有機液體	L-1	33.8	33.8	33.8	33.8	33.8	33.8	33.8	33.8
		L-2	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
		L-3	-	-	-	-	-	-	-	-
		L-4	-	-	-	-	-	-	-	-
	無機細粉末	P-1	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
親水性添加劑	P-2	-	-	-	-	-	-	-	-	
紡絲嘴尺寸	凹凸高度[μm]		200	200	200	200	200	200	200	200
	凹凸寬度[μm]		400	400	400	400	400	400	400	400
	凹凸數量[個]		16	16	16	16	16	16	16	16
	凹部外徑[mm]		1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72
	內徑[mm]		0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92
	紡絲嘴剖面積 [mm ²]		2.66	2.66	2.66	2.66	2.66	2.66	2.66	2.66
	紡絲嘴周長 [mm]		12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9
	等效半徑[mm]		0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41
製膜條件	空轉時間[sec]		0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
	熔融混練物之 噴出量 [mm ³ /sec]		516	521	521	521	521	524	514	521
	噴出線速度 V_s [mm/sec]		194	196	196	196	196	197	193	196
	捲取速度 V_L [m/min]		30	30	30	30	30	30	30	30
	紡絲嘴SR [1/sec]		373	376	376	376	376	378	371	376
	剪切率 [1/sec]		4044	4119	4119	4119	4119	4158	4007	4119
	熔融黏度 [Pa·sec]		54	54	54	54	54	53	42	41
	噴嘴前端壓力 [kPa]		492	494	494	494	494	495	378	380
	牽引比		2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.5	2.6	2.6
	冷卻風相對於 噴出方向之朝向		0°	15°	30°	45°	60°	90°	90°	90°
	T_e [°C]		250	250	250	250	250	220	250	220
	T_s [°C]		245	245	245	245	245	245	210	210
	T_p [°C]		235	235	235	235	235	235	235	235
絲徑變化	-	無	無	無	無	無	無	無	無	
缺陷	-	無	無	無	無	無	無	有	有	
捲繞	-	無	無	無	無	無	無	無	無	

圖19

			實施例 19	實施例 20	實施例 21		實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26	實施例 27
					外層	內層						
組成比	熱塑性樹脂	R-1	-	-	34.0	36.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0
		R-2	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		R-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		R-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	有機液體	L-1	56	-	33.8	34.8	33.8	33.8	33.8	33.8	33.8	33.8
		L-2	-	-	6.8	5.0	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
		L-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		L-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	無機細粉末	P-1	24	-	25.4	24.2	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
	親水性添加劑	P-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
紡絲嘴尺寸	凹凸高度[μm]		200	-	200		270	100	50	50	100	300
	凹凸寬度[μm]		400	-	400		540	200	100	400	400	400
	凹凸數量[個]		16	-	16		12	32	64	16	16	16
	凹部外徑[mm]		1.72	-	1.72		1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72
	內徑[mm]		0.92	-	0.92		0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92
	紡絲嘴剖面積 [mm ²]		2.66	-	2.66		3.03	2.16	1.91	1.91	2.18	3.17
	紡絲嘴周長 [mm]		12.9	-	12.9		14.4	12.9	12.9	9.4	9.8	15.6
	等效半徑[mm]		0.41	-	0.41		0.42	0.33	0.30	0.40	0.44	0.41
製膜條件	空轉時間[sec]		0.60	-	0.90		0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
	熔融混練物之 噴出量 [mm ³ /sec]		356	-	528		564	474	449	442	468	579
	噴出線速度 V_s [mm/sec]		134	-	204		186	219	235	232	216	183
	捲取速度 V_L [m/min]		20	-	30		30	30	30	30	30	30
	紡絲嘴SR [1/sec]		262	-	392		315	522	636	626	515	295
	剪切率 [1/sec]		2888	-	4350		3973	7864	11590	4356	3278	4452
	熔融黏度 [Pa·sec]		92	-	53	28	54	44	39	53	57	52
	噴嘴前端壓力 [kPa]		582	-	319		455	693	848	595	505	463
	牽引比		2.5	-	2.5		2.7	2.3	2.1	2.2	2.3	2.7
	冷卻風相對於 噴出方向之朝向		90°	-	90°		90°	90°	90°	90°	90°	90°
	T_e [°C]		245	-	250	265	250	250	250	250	250	250
	T_s [°C]		240	-	260	260	245	245	245	245	245	245
	T_p [°C]		228	-	235	260	235	235	235	235	235	235
	絲徑變化	-	無	-	無		無	無	無	無	無	無
缺陷	-	無	-	無		無	無	無	無	無	無	
捲繞	-	無	-	無		無	無	無	無	無	無	

圖 20

			實施例 28	實施例 29	實施例 30	實施例 31	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
組成比	熱塑性樹脂	R-1	34.0	-		34.0	34.0	34.0	34.0	27	-
		R-2	-	-		-	-	-	-	-	-
		R-3	-	34.0		-	-	-	-	-	-
		R-4	-	-	34.0	-	-	-	-	-	20.0
	有機液體	L-1	33.8	-	-	33.8	46.0	46.0	33.8	-	-
		L-2	6.8	-	40.6	6.8	20.0	20.0	6.8	-	-
		L-3	-	-		-	-	-	-	-	57.5
		L-4	-	40.6		-	-	-	-	-	80
	無機細粉末	P-1	25.4	25.4	25.4	25.4	-	-	25.4	-	-
	親水性添加劑	P-2	-	-	-	-	-	-	-	15.5	-
紡絲嘴尺寸	凹凸高度[μm]		400	200	200	200	200	200	-	200	200
	凹凸寬度[μm]		400	400	400	400	400	400	-	400	400
	凹凸數量[個]		16	16	16	20	16	16	-	16	16
	凹部外徑[mm]		1.72	1.72	1.72	2.3	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72
	內徑[mm]		0.92	0.92	0.92	1.3	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92
	紡絲嘴剖面面積[mm^2]		3.67	2.66	2.66	4.08	2.66	2.66	1.66	2.66	2.66
	紡絲嘴周長[mm]		18.4	12.9	12.9	16.7	12.9	12.9	8.3	12.9	12.9
	等效半徑[mm]		0.40	0.41	0.41	0.49	0.41	0.41	0.40	0.41	0.41
製膜條件	空轉時間[sec]		0.60	0.60	0.60	0.60	0.01	0.60	0.60	0.01	0.01
	熔融混練物之噴出量[mm^3/sec]		633	521	521	931	455	417	417	445	866
	噴出線速度 V_s [mm/sec]		172	196	196	228	171	156	251	167	325
	捲取速度 V_L [m/min]		30	30	30	45	30	30	30	30	30
	紡絲嘴SR[1/sec]		240	376	376	670	328	301	785	322	369
	剪切率[1/sec]		4843	4119	4119	3377	3140	2636	4615	3009	11381
	熔融黏度[Pa·sec]		51	33	54	57	5	5	52	6	8
	噴嘴前端壓力[kPa]		442	304	501	430	40	37	650	47	123
	牽引比		2.9	2.6	2.6	3.3	2.9	3.2	2.0	3.0	1.5
	冷卻風相對於噴出方向之朝向		90°	90°	90°	90°	90°	90°	90°	-	90°
	T_e [°C]		250	170	230	250	240	240	250	70	170
	T_s [°C]		245	170	230	245	230	230	245	70	170
	T_p [°C]		235	170	180	235	210	210	235	<50	-
	絲徑變化	-	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	缺陷	-	無	無	無	無	無	無	無	無	無
捲繞	-	無	無	無	無	無	無	無	無	無	

圖21

		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
凸部外徑	(mm)	1.39	1.25	1.26	1.30	1.36	1.35	1.40	1.38	1.39
凹部外徑	(mm)	1.22	1.23	1.22	1.22	1.23	1.21	1.22	1.21	1.22
內徑	(mm)	0.67	0.67	0.68	0.66	0.67	0.68	0.68	0.66	0.67
凹凸高度	(μm)	86	12	21	42	67	71	88	86	87
凹凸寬度	(μm)	129	18	32	63	101	107	132	129	131
凹凸數量	(個)	16	16	16	16	16	16	16	16	16
外周部 凸凹比率	(%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
凹部比率	(%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
最接近距離	(mm)	1.38	1.24	1.25	1.30	1.35	1.35	1.38	1.39	1.38
最接近距離/ (r_1+r_2)	(-)	1.05	1.00	1.01	1.03	1.04	1.05	1.06	1.07	1.06
扁平率	(-)	1.03	1.05	1.01	1.03	1.02	1.08	1.06	1.09	1.15
純水透水性	($\text{L}/\text{m}^2/\text{hr}$)	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000
凸部外表面 開孔率	(%)	30.1	30.2	29.8	30.3	30.2	30.0	30.2	30.1	30.2
凹部外表面 開孔率	(%)	35.9	33.2	33.5	34.5	35.0	35.5	36.0	36.1	35.9
外表面開孔率 凹部/凸部 之比	(-)	1.19	1.10	1.12	1.14	1.16	1.18	1.19	1.20	1.19
斷裂強度	(MPa)	7.2	7.2	7.4	7.2	7.3	7.2	7.4	7.3	7.3
斷裂伸長率	(%)	180	180	180	180	180	180	150	120	95
乳膠阻止率	(%)	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
耐壓縮強度	(MPa)	0.85	0.90	0.85	0.90	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
最大孔徑	(μm)	0.42	0.41	0.44	0.41	0.41	0.42	0.41	0.40	0.40
平均孔徑	(μm)	0.28	0.27	0.28	0.28	0.26	0.28	0.28	0.27	0.27
最大孔徑/ 平均孔徑	(-)	1.50	1.52	1.57	1.46	1.58	1.50	1.46	1.48	1.48
(22)之實際 液體透水量	(m/day)	2.9	2.1	2.3	2.7	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9

圖22

		實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18
凸部外徑	(mm)	1.40	1.39	1.39	1.39	1.39	1.39	1.39	1.39	1.40
凹部外徑	(mm)	1.23	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22	1.24
內徑	(mm)	0.66	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.68	0.69	0.66
凹凸高度	(μm)	84	86	86	86	86	87	83	86	91
凹凸寬度	(μm)	126	129	129	129	129	131	125	129	137
凹凸數量	(個)	16	16	16	16	16	16	16	16	16
外周部凸凹比率	(%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
凹部比率	(%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
最接近距離	(mm)	1.38	1.39	1.39	1.40	1.39	1.40	1.38	1.38	1.40
最接近距離/ (r_1+r_2)	(—)	1.05	1.06	1.06	1.07	1.06	1.07	1.06	1.06	1.06
扁平率	(—)	1.06	1.03	1.03	1.03	1.03	1.07	1.18	1.18	1.02
純水透水率	($\text{L}/\text{m}^2/\text{hr}$)	4900	5000	5000	5000	5000	5000	8900	9200	2500
凸部外表面 開孔率	(%)	30.2	30.0	29.9	30.1	30.3	30.4	30.5	30.3	25.0
凹部外表面 開孔率	(%)	33.1	34.5	35.7	35.8	36.1	32.7	32.5	31.9	29.5
外表面開孔率 凹部/凸部 之比	(—)	1.10	1.15	1.19	1.19	1.19	1.08	1.07	1.05	1.18
斷裂強度	(MPa)	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	8.2	8.1	8.5
斷裂伸長率	(%)	180	180	180	180	180	130	110	100	200
乳膠阻止率	(%)	>99	>99	>99	>99	>99	>99	77	79	>99
耐壓縮強度	(MPa)	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.75	0.75	0.80
最大孔徑	(μm)	0.57	0.50	0.47	0.44	0.43	0.44	0.63	0.65	0.30
平均孔徑	(μm)	0.28	0.28	0.28	0.26	0.28	0.27	0.35	0.36	0.18
最大孔徑/ 平均孔徑	(—)	2.04	1.79	1.68	1.57	1.54	1.63	1.80	1.81	1.67
(22)之實際 液體透水量	(m/day)	2.4	2.6	2.9	2.9	2.9	2.8	2.6	2.4	2.4
(23)之實際 液體透水量	(m/day)	-	-	-	-	-	0.70	0.68	0.62	0.59
耐摩擦性	(%)	85	90	95	95	95	95	95	95	95

圖23

		實施例	實施例	實施例		實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	
		19	20	21	外層	內層	22	23	24	25	26
凸部外徑	(mm)	1.34	1.33	1.40		1.48	1.32	1.27	1.27	1.31	1.52
凹部外徑	(mm)	1.18	1.15	1.22		1.22	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22
內徑	(mm)	0.68	0.66	0.67		0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
凹凸高度	(μm)	95	92	89		118	45	24	21	42	134
凹凸寬度	(μm)	143	138	126		177	68	36	128	125	128
凹凸數量	(個)	16	16	16		12	32	64	16	16	16
外周部凸凹比率	(%)	100	100	100		100	100	100	100	100	100
凹部比率	(%)	50	50	50		50	50	50	50	50	50
最接近距離	(mm)	1.32	1.32	1.39		1.45	1.31	1.26	1.26	1.30	1.47
最接近距離/ ($r1+r2$)	(—)	1.05	1.06	1.06		1.07	1.03	1.01	1.02	1.03	1.07
扁平率	(—)	1.01	1.01	1.02		1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
純水透水率	(L/m ² /hr)	5800	7800	8000		5000	5000	5000	5000	5000	5000
凸部外表面 開孔率	(%)	30.4	40.4	30.6		30.2	30.2	30.2	30.2	30.2	30.2
凹部外表面 開孔率	(%)	36.1	46.5	36.3		35.5	36.2	33.2	32.9	34.1	36.2
外表面開孔率 凹部/凸部 之比	(—)	1.19	1.15	1.19		1.18	1.20	1.10	1.09	1.13	1.20
斷裂強度	(MPa)	4.5	7.6	7.6		7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
斷裂伸長率	(%)	500	100	180		180	180	180	180	180	180
乳膠阻止率	(%)	>99	>99	>99		>99	>99	>99	>99	>99	>99
耐壓縮強度	(MPa)	0.60	0.65	0.90		0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
最大孔徑	(μm)	0.44	0.56	0.44		0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
平均孔徑	(μm)	0.30	0.35	0.27		0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
最大孔徑/ 平均孔徑	(—)	1.47	1.60	1.60		1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
(22)之實際 液體透水量	(m/day)	2.7	3.8	3.5		2.6	2.9	2.9	2.7	2.9	2.7
(23)之實際 液體透水量	(m/day)	0.74	0.96	0.80		0.65	0.73	0.73	0.66	0.73	0.66
耐摩擦性	(%)	90	95	95		95	95	95	75	90	95

圖24

		實施例 28	實施例 29	實施例 30	實施例 31	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
凸部外徑	(mm)	1.62	1.41	1.41	1.60	1.31	-	-	1.30	1.64
凹部外徑	(mm)	1.22	1.22	1.22	1.40	1.23	1.16	1.22	1.25	1.58
內徑	(mm)	0.67	0.67	0.67	0.90	0.67	0.69	0.68	0.70	0.70
凹凸高度	(μm)	178	86	86	91	28-52	-	-	0-45	0-50
凹凸寬度	(μm)	128	129	129	137	50-78	-	-	0-88	0-100
凹凸數量	(個)	16	16	16	20	12	-	-	10	14
外周部凸凹比率	(%)	100	100	100	100	40	-	-	55	80
凹部比率	(%)	50	50	50	50	10	-	-	10	10
最接近距離	(mm)	1.57	1.37	1.36	1.57	1.25	1.16	1.22	1.20	1.48
最接近距離/ (r_1+r_2)	(-)	1.11	1.04	1.03	1.05	0.98	1.00	1.00	0.93	0.92
扁平率	(-)	1.01	1.03	1.03	1.06	1.27	1.31	1.06	1.18	1.18
純水透水量	($\text{L}/\text{m}^2/\text{hr}$)	5000	3000	3500	5800	6200	1060	4500	3000	3000
凸部外表面 開孔率	(%)	30.2	19.2	24.2	30.2	15.3	7.4	30.1	30.3	30.3
凹部外表面 開孔率	(%)	36.2	35.8	35.9	36.1	15.2	7.4	30.2	30.1	30.1
外表面開孔率 凹部/凸部 之比	(-)	1.20	1.86	1.48	1.20	0.99	1.00	1.00	0.99	0.99
斷裂強度	(MPa)	7.2	3.3	5.4	6.3	5.2	5.5	5.2	6.0	7.2
斷裂伸長率	(%)	180	110	450	190	80	90	180	100	170
乳膠阻止率	(%)	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
耐壓縮強度	(MPa)	0.90	0.40	0.55	0.52	0.60	0.60	0.85	0.75	0.75
最大孔徑	(μm)	0.42	0.35	0.35	0.38	0.65	0.68	0.41	<0.1	<0.1
平均孔徑	(μm)	0.28	0.20	0.22	0.25	0.24	0.32	0.27	<0.1	<0.1
最大孔徑/ 平均孔徑	(-)	1.50	1.75	1.59	1.52	2.71	2.13	1.52	-	-
(22)之實際 液體透水量	(m/day)	2.9	2.2	2.4	3.1	1.6	-	1.8	2.0	1.6
(23)之實際 液體透水量	(m/day)	0.73	0.55	0.60	0.75	0.50	-	0.40	-	-
耐摩擦性	(%)	95	70	70	95	40	-	40	30	40
凸部之高度 保持率	(%)	>99	80	80	>99	95	-	-	90	80
耐乾燥性	(%)	>85	>85	>85	>85	45	40	40	45	-

圖25

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	異形多孔質中空絲膜
2	開孔
3	凹凸
3A	凸部
3B	凹部

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

七、申請專利範圍：

102 年 10 月 2 日修(更)正本
CL: P1~4

1. 一種異形多孔質中空絲膜，其特徵在於：其係包含熱塑性樹脂者，且外周部之膜長度方向上具有連續之凹凸且上述多孔質中空絲膜之圓周方向上之外周部包含連續的凹凸部，

上述凹凸係由設置於上述外周部之複數個凹部及/或複數個凸部所形成，

將自上述異形多孔質中空絲膜之膜厚最薄之部位之表面至上述凸部之頂點的長度、或於形成有無上述凹凸之圓周部之情形中，自上述圓周部之表面至上述凸部之頂點的長度設為 H，

將上述凸部之高度設為 H_a ，將上述凹部之高度設為 H_b ，

上述 H 為上述 H_a 與上述 H_b 之和，

上述 H_a 為上述 H_b 以下，

上述凹部之寬度為上述凸部之最大寬度以下，

上述凹部之開孔率高於上述凸部之開孔率。

2. 如請求項 1 之異形多孔質中空絲膜，其中自上述多孔質中空絲膜之中心至上述凸部之頂點的長度、與自上述多孔質中空絲膜之中心至上述凹部之底部的長度之和，小於上述相鄰之上述多孔質中空絲膜的中心間距離。
3. 如請求項 1 或 2 之異形多孔質中空絲膜，其中上述凹凸之底部分與頂部分之高低差為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $320\ \mu\text{m}$ 。
4. 如請求項 1 或 2 之異形多孔質中空絲膜，其中於上述異形

多孔質中空絲膜之外表面，凹部之外表面開孔率除以凸部之外表面開孔率的值為1.01至2.00以下。

5. 如請求項1或2之異形多孔質中空絲膜，其中上述凹凸係由設置於上述外周部之複數個凹部及複數個凸部所形成，上述凹部與上述凸部之表面孔徑之比為0.5至1.5。
6. 如請求項1或2之異形多孔質中空絲膜，其中上述凹凸至少由設置於上述外周部上之複數個凹部所形成，沿著與上述膜長度方向正交之方向的膜剖面上，上述凹部於全部外周部上所佔之比率為5%以上、100%以下。
7. 如請求項1或2之異形多孔質中空絲膜，其中於上述異形多孔質中空絲膜之膜剖面上，上述凹凸部於外周長上所佔之比率為30%以上。
8. 如請求項1或2之異形多孔質中空絲膜，其中上述異形多孔質中空絲膜係具有等向性三維網狀結構之多孔質膜。
9. 如請求項1或2之異形多孔質中空絲膜，其中上述異形多孔質中空絲膜之外表面孔之縱橫比為0.3至3.0。
10. 如請求項1或2之異形多孔質中空絲膜，其中上述凹凸之寬度為1 μm 至500 μm 。
11. 如請求項1或2之異形多孔質中空絲膜，其中作為上述凹凸之數量之上述外周部的條數為1條以上、300條以下。
12. 如請求項1或2之異形多孔質中空絲膜，其中上述熱塑性樹脂含有聚偏二氟乙烯、聚烯烴。
13. 一種異形多孔質中空絲膜之製造方法，其係藉由自中空絲成型用異形噴嘴之噴出口噴出含有熱塑性樹脂及有機

液體之熔融混練物，並將自上述異形噴嘴噴出之上述熔融混練物冷卻固化，而成型為於與噴出方向垂直之剖面上具有異形剖面之中空絲狀物後，自上述中空絲狀物萃取除去上述有機液體，藉此獲得異形多孔質中空絲膜的利用熱致相分離法者，其特徵在於：

於上述熔融混練物中混練有無機細粉末，

上述熔融混練物自上述異形噴嘴噴出後至冷卻固化為止係於空轉部進行空轉，

於上述空轉部，自不與上述熔融混練物之空轉方向平行之方向，以一定角度對上述熔融混練物吹風。

14. 如請求項13之異形多孔質中空絲膜之製造方法，其中上述異形噴嘴之形成上述中空絲狀物之外周部之側的形狀，係由沿著周方向交替排列之複數個凹部及凸部所形成。
15. 如請求項13或14之異形多孔質中空絲膜之製造方法，其中於上述中空絲狀物及上述多孔質中空絲膜之外周部，具有於膜之長度方向上連續的突起部。
16. 如請求項13或14之異形多孔質中空絲膜之製造方法，其中上述熔融混練物自紡絲嘴噴出時之壓力為100 kPa以上、900 kPa以下。
17. 如請求項13或14之異形多孔質中空絲膜之製造方法，其中上述熱塑性樹脂含有聚偏二氟乙烯、聚烯烴、及該等之摻合物。
18. 如請求項13或14之異形多孔質中空絲膜之製造方法，其

中上述熱塑性樹脂為疏水性。

19. 如請求項13或14之異形多孔質中空絲膜之製造方法，其中將上述熔融混練物自擠出機供給至上述異形噴嘴時之樹脂溫度、及自上述噴出口噴出時之樹脂溫度，分別高於利用塑磨機測定之上述熔融混練物的扭矩反曲溫度。
20. 一種中空絲膜模組，其具有如請求項1至12中任一項之異形多孔質中空絲膜。
21. 一種膜過濾裝置，其具備如請求項20之上述中空絲膜模組。
22. 一種水處理方法，其係使用如請求項21之膜過濾裝置，對含有無機物及有機物之至少一者之被處理液進行過濾。