

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-223861

(P2013-223861A)

(43) 公開日 平成25年10月31日(2013.10.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B O 1 D 71/56</b> (2006.01)	B O 1 D 71/56	4 D 0 0 6
<b>B O 1 D 69/10</b> (2006.01)	B O 1 D 69/10	4 F 1 0 0
<b>B O 1 D 69/12</b> (2006.01)	B O 1 D 69/12	4 J 0 0 1
<b>B 3 2 B 27/34</b> (2006.01)	B 3 2 B 27/34	
<b>C O 8 G 69/28</b> (2006.01)	C O 8 G 69/28	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2013-59549 (P2013-59549)	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社
(22) 出願日	平成25年3月22日 (2013. 3. 22)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(31) 優先権主張番号	特願2012-68187 (P2012-68187)	(74) 代理人	110001368 清流国際特許業務法人
(32) 優先日	平成24年3月23日 (2012. 3. 23)	(74) 代理人	100129252 弁理士 昼間 孝良
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100066865 弁理士 小川 信一
		(74) 代理人	100066854 弁理士 野口 賢照
		(74) 代理人	100117938 弁理士 佐藤 謙二
		(74) 代理人	100138287 弁理士 平井 功

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合半透膜

(57) 【要約】

【課題】 高いホウ素阻止性能と高い耐薬品性を有する複合半透膜を提供する。

【解決手段】 基材と多孔性支持体からなる微多孔性支持膜上にポリアミド分離機能層を形成してなる複合半透膜であって、温度変調 D S C 法を用いて測定した初期昇温過程における - 2 0 ~ 1 5 0 の範囲での前記ポリアミド分離機能層の不可逆的吸熱量が 2 7 5 J / g 以上であり、前記ポリアミド分離機能層の黄色度が 1 0 以上 4 0 以下であることを特徴とする。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基材と多孔性支持体からなる微多孔性支持膜上にポリアミド分離機能層を形成してなる複合半透膜であって、温度変調 DSC 法を用いて測定した初期昇温過程における -20 ~ 150 の範囲での前記ポリアミド分離機能層の不可逆的吸熱量が 275 J/g 以上であり、前記ポリアミド分離機能層の黄色度が 10 以上 40 以下であることを特徴とする複合半透膜。

## 【請求項 2】

前記基材が長繊維不織布であることを特徴とする請求項 1 記載の複合半透膜。

## 【請求項 3】

前記基材は、不織布が 2 層 ~ 5 層積層された積層不織布であり、目付が 30 ~ 150 g/m<sup>2</sup>であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の複合半透膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、液状混合物の選択的分離に有用な複合半透膜に関し、特に高いホウ素阻止性能と高い耐薬品性を有する複合半透膜に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

混合物の分離に関して、溶媒（例えば水）に溶解した物質（例えば塩類）を除くための技術には様々なものがあるが、近年、省エネルギーおよび省資源のためのプロセスとして膜分離法の利用が拡大している。膜分離法に使用される膜には、精密ろ過膜、限外ろ過膜、ナノろ過膜、逆浸透膜などがあり、これらの膜は、例えば海水、かん水、有害物を含んだ水などから飲料水を得る場合や、工業用超純水の製造、排水処理、有価物の回収などに用いられている。

## 【0003】

現在市販されている逆浸透膜およびナノろ過膜の大部分は複合半透膜であり、微多孔性支持膜上にゲル層とポリマーを架橋した活性層を有するものと、微多孔性支持膜上でモノマーを重縮合した活性層を有するものとの 2 種類がある。なかでも、多官能アミンと多官能酸ハロゲン化物との重縮合反応によって得られる架橋ポリアミドからなる分離機能層を微多孔性支持膜上に被覆して得られる複合半透膜は、透過性や選択分離性の高い分離膜として広く用いられている。

## 【0004】

しかし、複合半透膜を使用し続けると、使用経過時間とともに膜表面に汚れが付着し、膜の膜透過流束が低下する。そのため、ある期間運転後にアルカリや酸などによる薬液洗浄が必要となる。したがって、長期間にわたって安定な運転を継続するために、アルカリや酸などの薬液洗浄前後での膜性能変化の少ない複合半透膜の開発が望まれている。

## 【0005】

複合半透膜の耐アルカリ性を向上させるために、複合半透膜に pH 9 ~ 13 の水素イオン濃度水溶液を接触させる方法（特許文献 1）が開示されている。また、複合半透膜の耐酸性を向上させるために、複合半透膜に環状硫酸エステルを接触させる方法（特許文献 2）が開示されている。

## 【0006】

ホウ素は、人体及び動植物に対して神経障害の発症や成長阻害を引き起こすなどの毒性を持つが、海水に多く含まれていることから、海水淡水化においてホウ素除去は重要である。そこで、複合半透膜のホウ素除去性能を向上させる手段が種々提案されてきている（特許文献 3, 4）。特許文献 3 では、界面重合により製膜された複合半透膜を熱処理して性能向上させる方法が開示されている。特許文献 4 では、界面重合により製膜された複合半透膜を臭素含有遊離塩素水溶液に接触させる方法が開示されている。

## 【先行技術文献】

10

20

30

40

50

## 【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2006-102624号公報

【特許文献2】特開2010-234284号公報

【特許文献3】特開平11-19493号公報

【特許文献4】特開2001-259388号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしこれらの複合半透膜でも、25、pH6.5、ホウ素濃度5ppm、TDS濃度3.5重量%の海水を5.5MPaの操作圧力で透過させたときに、膜透過流束が0.5m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日以下、ホウ素除去率はせいぜい91~92%程度であり、さらに高いホウ素阻止性能を有する複合半透膜の開発が望まれていた。

【0009】

本発明は、高いホウ素阻止性能を有し、薬液洗浄前後での膜性能変化の少ない高性能な複合半透膜を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成するための本発明の複合半透膜は、以下のいずれかの構成をとる。

(1) 基材と多孔性支持体からなる微多孔性支持膜上にポリアミド分離機能層を形成してなる複合半透膜であって、温度変調DSC法を用いて測定した初期昇温過程における-20~150の範囲での前記ポリアミド分離機能層の不可逆的吸熱量が275J/g以上であり、前記ポリアミド分離機能層の黄色度が10以上40以下であることを特徴とする複合半透膜。

(2) 前記基材が長繊維不織布であることを特徴とする(1)記載の複合半透膜。

(3) 前記基材は、不織布が2層~5層積層された積層不織布であり、目付が30~150g/m<sup>2</sup>であることを特徴とする(1)または(2)記載の複合半透膜。

## 【発明の効果】

【0011】

本発明の複合半透膜は、高いホウ素除去率を有し、薬液洗浄前後での膜性能変化の少ない高性能な複合半透膜である。この膜を用いることで、かん水や海水を淡水化するにあたり長期間にわたって安定な運転の継続が期待される。

## 【発明を実施するための形態】

【0012】

## 1. 複合半透膜

本発明の複合半透膜は、微多孔性支持膜上にポリアミド分離機能層を形成してなり、温度変調DSC法を用いて測定した初期昇温過程における-20~150の範囲でのポリアミド分離機能層の不可逆的吸熱量が275J/g以上であり、またポリアミド分離機能層の黄色度が10以上40以下であることを特徴とする。この複合半透膜は、基材と多孔性支持体とからなる微多孔性支持膜上に多官能アミンと多官能酸ハロゲン化物とを重縮合させてなるポリアミド分離機能層を形成し、このポリアミド分離機能層を60以下の水溶液で洗浄すること、およびポリアミド分離機能層に第一級アミノ基を有する化合物を保持させ、さらに第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する試薬を接触させることにより製造することができる。

【0013】

## (1-1) 微多孔性支持膜

本発明において微多孔性支持膜は、実質的にイオン等の分離性能を有さず、実質的に分離性能を有する分離機能層に強度を与えるためのものである。

【0014】

上記の微多孔性支持膜の厚みは、複合半透膜の強度およびそれを膜エレメントにしたと

きの充填密度に影響を与える。十分な機械的強度および充填密度を得るためには、微多孔性支持膜の厚さが30～300 μmの範囲内にあることが好ましく、より好ましくは50～250 μmの範囲内である。微多孔性支持膜の孔のサイズや分布は特に限定されないが、例えば、均一で微細な孔、あるいは分離機能層が形成される側の表面からもう一方の面まで徐々に大きな微細孔をもち、かつ、分離機能層が形成される側の表面で微細孔の大きさが0.1 nm以上100 nm以下であるような微多孔性支持膜が好ましい。

#### 【0015】

##### (1-1-1) 基材

微多孔性支持膜に使用する材料やその形状は特に限定されない。微多孔性支持膜の基材としては、ポリエステルまたは芳香族ポリアミドから選ばれる少なくとも一種を主成分とする布帛が例示される。中でも、機械的、熱的に安定性の高いポリエステルの布帛が特に好ましい。布帛の形態としては、長繊維不織布や短繊維不織布、さらには織編物を好ましく用いることができる。布帛を形成するポリエステルとは、酸成分およびアルコール成分からなるポリエステル系重合体である。

10

#### 【0016】

酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸若しくはフタル酸などの芳香族カルボン酸、アジピン酸やセバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸、またはシクロヘキサンカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸などを用いることができる。

#### 【0017】

アルコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびポリエチレングリコールなどを用いることができる。

20

#### 【0018】

ポリエステル系重合体の例としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリ乳酸樹脂およびポリブチレンサクシネート樹脂等が挙げられ、またこれらの樹脂の共重合体も挙げられる。

#### 【0019】

前記基材に用いられる布帛には、繊維状基材を用いることが好ましい。繊維状基材としては、長繊維不織布、短繊維不織布などの不織布が例示される。特に、基材が熱可塑性連続フィラメントより構成される長繊維不織布からなることにより、短繊維不織布を用いたときに起こる、毛羽立ちによって生じる高分子溶液流延時の不均一化や、膜欠点を抑制することができる。ここで、長繊維不織布とは単繊維の平均繊維長30 cm以上、平均繊維径1～100 μmの不織布である。

30

#### 【0020】

連続製膜する場合では、製膜方向に対し張力がかけられることから、基材にはより寸法安定性に優れた長繊維不織布を用いることが好ましい。また、強度を保つことで膜破れ等を防ぐ高い効果の実現されるだけでなく、分離膜に凹凸を付与する際の、多孔性支持体と基材とを含む積層体としての成形性も向上し、分離膜表面の凹凸形状が安定するので好ましい。

#### 【0021】

また、基材中に、多孔性支持体となるポリスルホン等を含む高分子溶液を十分に含浸させることができることから、長繊維不織布が好ましい。高分子溶液を基材中に十分に含浸させることにより、多孔性支持体と基材との接着性が向上し、微多孔性支持膜の物理的安定性を高めることができる。また、高分子溶液が基材に含浸することで、高分子溶液が基材に含浸しないときと比べて多孔性支持体を形成する相分離時において、溶媒の非溶媒との置換速度が大きくなる。その結果、マクロポイドの発生を抑制することができる。

40

#### 【0022】

本発明の基材を構成する不織布は、単層でも良いが、2層以上の不織布を積層一体化されてなる積層不織布であることが好ましい。不織布を積層して使用することにより、微小領域の目付が均一となることや、積層界面を形成することにより、高分子溶液流延時の過

50

浸透を抑制することで裏抜けがより少なくなり、基材として好適に使用できるものとなる。積層不織布の積層数としては、2～5層であることが好ましい形態であり、2層以上であれば、単層時に比べて微小領域の目付均一性が向上し十分な均一性が得られる。また、積層数が5層以下であれば、積層時にシワが入ること、また、層間の剥離を抑制することができる。

#### 【0023】

特に、多孔性支持体と反対側の表面（下表面）に配置される繊維が、製膜方向に対して縦配向であることにより、強度を保ち、膜破れ等を防ぐことができる。

#### 【0024】

本発明の基材を構成する積層不織布の目付は、好ましくは $30 \sim 150 \text{ g/m}^2$ であることが重要であり、より好ましくは $40 \sim 120 \text{ g/m}^2$ であり、さらに好ましくは $50 \sim 90 \text{ g/m}^2$ である。積層不織布の目付が、 $30 \text{ g/m}^2$ 以上であれば、高分子重合体溶液の流延時の過浸透等が少なく良好な製膜性を得ることができ、均一な厚みを持つ微多孔性支持膜を得ることができる。一方、積層不織布の目付が $150 \text{ g/m}^2$ を超えると、高分子溶液の基材への含浸量が低下するため、マクロポイドが発生しうる。不織布は、2層以上に積層させることで、微小領域の目付が均一となり、上記範囲に制御することができる。

10

#### 【0025】

とくに長繊維不織布が2層以上に積層された基材の目付均一性が向上することで、複合半透膜が酸やアルカリなどの薬品と接触した際に、基材の部分的劣化による機械物性の低下が原因の膜性能低下を抑制できる。複合半透膜がアルカリと接触した際に、基材はカルボン酸末端基の触媒作用によって加水分解される。基材の目付けが不均一であると、複合半透膜が酸やアルカリなどの薬品と接触した際に、基材の部分的劣化により機械物性の低下が生じ、膜性能が低下する。

20

#### 【0026】

また、高い膜性能を得るためには、後述するようにポリアミド分離機能層と微多孔性支持膜の混合物内の第一級アミノ基を有する化合物濃度の制御が重要となる。基材を長繊維不織布とすることで、多孔性支持体のマクロポイドが減少するため、微多孔性支持膜中に存在する第一級アミノ基を有する化合物濃度を精密に制御でき、化合物の分布が均一になる。その結果、反応が均一に生じ、膜性能や耐薬品性を向上させることができる。

30

#### 【0027】

また、長繊維不織布が2層以上に積層されていることで、基材の目付均一性が向上し、高分子溶液流延時の過浸透を抑制することで裏抜けがより少なくなり、均一な厚みを持つ微多孔性支持膜を得ることができる。その結果、基材と多孔性支持体に存在する第一級アミノ基を有する化合物濃度を精密に制御でき、化合物濃度の分布を均一にできることから、反応が均一に生じ膜性能や耐薬品性を向上させることができる。

#### 【0028】

##### (1-1-2) 多孔性支持体

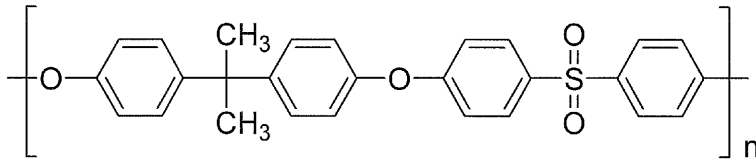
基材上に形成される多孔性支持体の素材としては、ポリスルホンや酢酸セルロースやポリ塩化ビニル、あるいはそれらを混合したものが好ましく使用され、化学的、機械的、熱的に安定性の高いポリスルホンを使用するのが特に好ましい。

40

#### 【0029】

具体的には、次の化学式に示す繰り返し単位からなるポリスルホンを用いると、多孔性支持体の孔径が制御しやすく、寸法安定性が高いため好ましい。

## 【化 1】



## 【0030】

例えば、上記ポリスルホンのN,N-ジメチルホルムアミド（以降、DMFと記載）溶液を、上述した基材の上に一定の厚さに注型し、それを水中で湿式凝固させることによ

10

## 【0031】

上記の微多孔性支持膜の厚みは、複合半透膜の強度およびそれをエレメントにしたときの充填密度に影響を与える。十分な機械的強度および充填密度を得るためには、微多孔性支持膜の厚みは、30～300μmの範囲内にあることが好ましく、より好ましくは50～250μmの範囲内である。また、多孔性支持体の厚みは、10～200μmの範囲内にあることが好ましく、より好ましくは20～100μmの範囲内である。

## 【0032】

微多孔性支持膜の形態は、走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡、原子間顕微鏡により観察できる。例えば走査型電子顕微鏡で微多孔性支持膜を構成する多孔性支持体を観察するのであれば、基材から多孔性支持体を剥がした後、この多孔性支持体を凍結切断法で切断して断面観察のサンプルとする。このサンプルに白金または白金-パラジウムまたは四塩化ルテニウム、好ましくは四塩化ルテニウムを薄くコーティングして3～6kVの加速電圧で、高分解能電界放射型走査電子顕微鏡（UHR-FE-SEM）で観察する。高分解能電界放射型走査電子顕微鏡は、日立製S-900型電子顕微鏡などが使用できる。得られた電子顕微鏡写真から微多孔性支持膜を構成する多孔性支持体の膜厚や表面孔径を決定する。なお、本発明における厚みや孔径は平均値を意味するものである。

20

## 【0033】

本発明に使用する微多孔性支持膜は、ミリポア社製”ミリポアフィルターVSWP”（商品名）や、東洋濾紙社製”ウルトラフィルターUK10”（商品名）のような各種市販材料から選択することもできるが、”オフィス・オブ・セイリーン・ウォーター・リサーチ・アンド・ディベロップメント・プログレス・レポート”No.359（1968）に記載された方法に従って製造することができる。

30

## 【0034】

## (1-2) ポリアミド分離機能層

本発明において、分離機能層を構成するポリアミドは、多官能アミンと多官能酸ハロゲン化物との界面重縮合により形成することができる。ここで、多官能アミンまたは多官能酸ハロゲン化物の少なくとも一方が3官能以上の化合物を含んでいることが好ましい。

## 【0035】

ポリアミド分離機能層の厚みは、十分な分離性能および透過水量を得るために、通常0.01～1μmの範囲内、好ましくは0.1～0.5μmの範囲内である。

40

## 【0036】

ここで、多官能アミンとは、一分子中に少なくとも2個の第一級アミノ基および/または第二級アミノ基を有し、そのアミノ基のうち少なくとも1つは第一級アミノ基であるアミンをいい、例えば、2個のアミノ基がオルト位やメタ位、パラ位のいずれかの位置関係でベンゼン環に結合したフェニレンジアミン、キシリレンジアミン、1,3,5-トリアミノベンゼン、1,2,4-トリアミノベンゼン、3,5-ジアミノ安息香酸、3-アミノベンジルアミン、4-アミノベンジルアミンなどの芳香族多官能アミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミンなどの脂肪族アミン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,

50

4 - ジアミノシクロヘキサン、4 - アミノピペリジン、4 - アミノエチルピペラジンなどの脂環式多官能アミン等を挙げることができる。中でも、膜の選択分離性や透過性、耐熱性を考慮すると、一分子中に2 ~ 4 個の第一級アミノ基および/または第二級アミノ基を有する芳香族多官能アミンであることが好ましく、このような多官能芳香族アミンとしては、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、1, 3, 5 - トリアミノベンゼンが好適に用いられる。中でも、入手の容易性や取り扱いのしやすさから、m - フェニレンジアミンを用いることがより好ましい。これらの多官能アミンは、単独で用いても、2 種以上を同時に用いてもよい。2 種以上を同時に用いる場合、上記アミン同士を組み合わせてもよく、上記アミンと一分子中に少なくとも2 個の第二級アミノ基を有するアミンを組み合わせてもよい。一分子中に少なくとも2 個の第二級アミノ基を有するアミンとして、例えば、ピペラジン、1, 3 - ビスピペリジルプロパン等を挙げることができる。

10

**【0037】**

多官能酸ハロゲン化物とは、一分子中に少なくとも2 個のハロゲン化カルボニル基を有する酸ハロゲン化物をいう。例えば、3 官能酸ハロゲン化物では、トリメシン酸クロリド、1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボン酸トリクロリド、1, 2, 4 - シクロブタントリカルボン酸トリクロリドなどを挙げることができ、2 官能酸ハロゲン化物では、ピフェニルジカルボン酸ジクロリド、アゾベンゼンジカルボン酸ジクロリド、テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、ナフタレンジカルボン酸クロリドなどの芳香族2 官能酸ハロゲン化物、アジポイルクロリド、セバコイルクロリドなどの脂肪族2 官能酸ハロゲン化物、シクロペンタンジカルボン酸ジクロリド、シクロヘキサンジカルボン酸ジクロリド、テトラヒドロフランジカルボン酸ジクロリドなどの脂環式2 官能酸ハロゲン化物を挙げることができる。多官能アミンとの反応性を考慮すると、多官能酸ハロゲン化物は多官能酸塩化物であることが好ましく、また、膜の選択分離性、耐熱性を考慮すると、一分子中に2 ~ 4 個の塩化カルボニル基を有する多官能芳香族酸塩化物であることが好ましい。中でも、入手の容易性や取り扱いのしやすさの観点から、トリメシン酸クロリドを用いるとより好ましい。これらの多官能酸ハロゲン化物は、単独で用いても、2 種以上を同時に用いてもよい。

20

**【0038】**

そして、本発明の複合半透膜を構成するポリアミド分離機能層は、温度変調DSC法を用いて測定した初期昇温過程における - 20 ~ 150 の範囲での不可逆的吸熱量が275 J/g以上であることを特徴とする。

30

**【0039】**

ポリアミドは親水性の高分子であるために多くの水和水を保持しており、この温度範囲での吸熱は水和水の脱離によるものである。ポリアミド分離機能層の水和水量はポリアミドの高次構造と関係し、より多くの水和水を保持するポリアミドほど分子間空隙が大きな構造を形成している。ポリアミド分離機能層の分子間空隙が小さいほど複合半透膜の溶質除去性能は高くなるが、その一方で、分子間空隙があまりに小さいと耐薬品性が低下する。これは、ポリアミドがアミノ基やカルボキシ基などのイオン性官能基を有するために、酸やアルカリなどの薬品との接触により生じる荷電部位間の相互作用によってその高次構造が不安定化するためである。すなわち、本発明の耐薬品性に優れる複合半透膜のポリアミド分離機能層は多くの水和水を保持する構造を形成する。

40

**【0040】**

ポリアミド分離機能層中の水和水状態は温度変調DSC法によって分析することが可能である。温度変調DSC法は、加熱と冷却を一定の周期および振幅で繰り返しながら平均的に昇温して測定する熱分析法であり、全熱流として観測されるシグナルをガラス転移などに由来する可逆成分と脱水などに由来する不可逆成分とに分離できる。複合半透膜から基材を物理的に剥離・除去した後、多孔性支持体をジクロロメタン等の溶媒によって抽出除去することにより得られるポリアミド分離機能層を分析試料として測定し、初期昇温過程における - 20 ~ 150 の範囲での不可逆成分の吸熱量を分析する。吸熱量の値は3回測定の平均値として求められる。発明者らは鋭意研究の結果、ポリアミド分離機能層の不

50

可逆的吸熱量が275 J/g以上である複合半透膜が耐薬品性に優れることを見出し、本発明に至った。ポリアミド分離機能層の不可逆成分の吸熱量の上限は、特に制限されるものではないが、2000 J/g、好ましくは500 J/gにすることができる。

【0041】

本発明において、温度変調DSC法の測定は、平均昇温速度2 /分、温度変調周期60秒、温度変調振幅±1 で、-20~150 の範囲での初期昇温過程における不可逆成分の吸熱量を測定する。

【0042】

また、本願発明者らは鋭意検討を行った結果、ポリアミド分離機能層の黄色度と、複合半透膜の透水量、ホウ素除去率に密接な関係があることを見出した。

10

【0043】

黄色度とは、日本工業規格JIS K7373に規定されているポリマーの無色または白色から色相が黄方向に離れる度合いのことで、プラスの量として表される。

【0044】

なお、分離機能層の黄色度は、カラーメーターにより測定できる。複合半透膜を分離機能層面が下になるようにガラス板に乗せてから、微多孔性支持膜のみを溶解する溶媒にて微多孔性支持膜を溶解・除去し、ガラス板上に残る分離機能層試料の透過測定によって測定することができる。なお、複合半透膜をガラス板に乗せる際、後述の微多孔性支持膜を強化するための布帛は、あらかじめ剥離しておくことが好ましい。カラーメーターは、スガ試験器株式会社製SMカラーコンピュータSM-7などが使用できる。

20

【0045】

黄色度10以上のポリアミド分離機能層とは、ポリアミド分離機能層に、芳香環に電子供与基と電子吸引基を有する構造、および/または共役を延長する構造を持つポリアミド分離機能層である。電子供与基とは、例えば、ヒドロキシル基、アミノ基、アルコキシ基が挙げられる。電子吸引基とは、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、アルデヒド基、アシル基、アミノカルボニル基、アミノスルホニル基、シアノ基、ニトロ基、ニトロソ基が挙げられる。共役を延長する構造とは、例えば、多環芳香環、多環複素環、エテニレン基、エチニレン基、アゾ基、イミノ基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基およびこれらの構造の組み合わせが挙げられる。これらの構造を持つことにより、ポリアミド分離機能層は黄色度10以上を呈する。ただし、これらの構造の量を多くした場合、黄色度は40より大きくなる。また、これら構造を多重に組み合わせた場合、その構造部位が大きくなり、赤色を呈し、黄色度が40より大きくなる。黄色度が40より大きくなる程、その構造の量を多く、構造部位を大きくすると、ポリアミド分離機能層表面・内部の孔を塞ぎ、ホウ素除去率が高くなるものの、透水量が大きく低下する。黄色度が10以上40以下であれば、透水量を低下しすぎることなく、ホウ素除去率を高めることができる。

30

【0046】

ポリアミド分離機能層に上記構造を付与するためには、上記構造を持つ化合物をポリアミド分離機能層に担持させる方法、および/またはポリアミド分離機能層を化学的に処理し、上記構造を付与させる方法が挙げられる。長期に上記構造を保持させるためには、ポリアミド分離機能層を化学的に処理し、上記構造を付与させる方法が好ましい。

40

【0047】

ポリアミド分離機能層を化学的に処理する方法としては、ポリアミド分離機能層が第一級アミノ基を有する複合半透膜を、第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する試薬に接触させる方法が挙げられる。生成したジアゾニウム塩またはその誘導体は、芳香族化合物と反応してアゾ基を形成する。このアゾ基により共役が延長され、ポリアミド分離機能層は黄色~橙色を呈色し、黄色度10以上となる。さらに、黄色度が10以上40以下であるためには、後述するようにポリアミド分離機能層に第一級アミノ基を有する化合物を接触させ、この接触処理されたポリアミド分離機能層と微多孔性支持膜の混合物内の第一級アミノ基を有する化合物濃度が0.01~0.4 g/m<sup>2</sup>の範囲内であるとよい。また第一級アミノ基を有する化合物の官能基を除く炭素骨格の分子量

50



は500以下であることが好ましい。

【0048】

ポリアミド分離機能層が有する第一級アミノ基は、分離機能層を形成するポリアミドの部分構造または末端官能基として存在する第一級アミノ基、或いは分離機能層を形成するポリアミドの部分構造または末端官能基として第一級アミノ基を有する分離機能層に第一級アミノ基を持つ化合物をさらに保持させ、これにより得られた第一級アミノ基でもよい。より高いホウ素除去率を得るために、分離機能層に第一級アミノ基を持つ化合物を保持させることが好ましい。

【0049】

第一級アミノ基を持つ化合物としては、脂肪族アミン、環状脂肪族アミン、芳香族アミン、ヘテロ芳香族アミンなどが挙げられる。生成するジアゾニウム塩またはその誘導体の安定性の観点から、芳香族アミン、ヘテロ芳香族アミンが好ましい。

10

【0050】

第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する試薬としては、亜硝酸およびその塩、ニトロシル化合物などの水溶液が挙げられる。亜硝酸やニトロシル化合物の水溶液は気体を発生して分解しやすいので、例えば、亜硝酸塩と酸性溶液との反応によって亜硝酸を逐次生成するのが好ましい。

【0051】

## 2. 複合半透膜の製造方法

次に、本発明に係る複合半透膜の製造方法について説明する。該製造方法は、(2-1) 微多孔性支持膜の形成工程および(2-2) 分離機能層の形成工程を含む。

20

【0052】

### (2-1) 微多孔性支持膜の形成工程

微多孔性支持膜の形成工程は、基材に多孔性支持体の成分である高分子溶液を塗布する工程、基材に多孔性支持体の成分である高分子溶液を含浸させる工程、および高分子溶液を含浸した基材を、多孔性支持体の成分である高分子の良溶媒と比較して高分子の溶解度が小さい溶媒(非溶媒)による凝固浴に浸漬させて高分子を凝固させ、三次元網目構造を形成させる工程を含むことができる。

【0053】

また、微多孔性支持膜の形成工程は、多孔性支持体の成分である高分子を、その高分子の良溶媒に溶解して高分子溶液を調製する工程を、さらに含んでもよい。

30

【0054】

なお、高分子が溶解している溶媒は、高分子の良溶媒であれば良い。本発明の良溶媒とは、高分子材料を溶解するものである。

【0055】

良溶媒としては、高分子によって異なるものの一般的には、例えばN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、テトラメチル尿素、リン酸トリメチル等の低級アルキルケトン、エステル、アミド等およびその混合溶媒が挙げられる。

【0056】

非溶媒としては、高分子によって異なるものの一般的には、例えば水、ヘキサン、ペンタン、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、四塩化炭素、o-ジクロロベンゼン、トリクロロエチレン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、低分子量のポリエチレングリコール等の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪族多価アルコール、芳香族多価アルコール、塩素化炭化水素、またはその他の塩素化有機溶媒およびその混合溶媒などが挙げられる。

40

【0057】

また、上記高分子溶液には、微多孔性支持膜の孔径、空孔率、親水性、弾性率などを調節するための添加剤を含有してもよい。

50

## 【0058】

孔径および空孔率を調節するための添加剤としては、水、アルコール類、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸等の水溶性高分子またはその塩、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸リチウム等の無機塩、ホルムアルデヒド、ホルムアミド等が例示されるが、これらに限定されるものではない。親水性や弾性率を調節するための添加剤としては、種々の界面活性剤が挙げられる。

## 【0059】

凝固浴としては、通常水が使われるが、重合体を溶解しない非溶媒であればよい。

## 【0060】

凝固浴の組成によって微多孔性支持膜の膜形態が変化し、それによって複合膜の膜形成性も変化する。

## 【0061】

また、凝固浴の温度は、 $-20 \sim 100$  が好ましい。さらに好ましくは $10 \sim 30$  である。この範囲より高いと、熱運動により凝固浴面の振動が激しくなり、膜形成後の膜表面の平滑性が低下しやすい。逆に低すぎると凝固速度が遅くなり、製膜性に問題が生じる。

## 【0062】

また、高分子溶液の基材への含浸を制御することが重要である。高分子溶液の基材への含浸を制御するためには、例えば、基材上に高分子溶液を塗布した後、非溶媒に浸漬させるまでの時間を制御する方法がある。

## 【0063】

基材上に高分子溶液を塗布した後、凝固浴に浸漬させるまでの時間は、通常 $0.1 \sim 5$  秒間の範囲であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 4$  秒の範囲内である。

## 【0064】

凝固浴に浸漬するまでの時間がこの範囲であれば、高分子を含む有機溶媒溶液が基材の繊維間にまで充分含浸したのち固化される。その結果、アンカー効果により微多孔性支持膜が基材に強固に接合し、本発明の微多孔性支持膜を得ることができる。

## 【0065】

また、基材として長繊維不織布を用いることにより、高分子溶液の基材への含浸性が向上するため、凝固浴に浸漬させるまでの時間を短くすることができる。浸漬までの時間が長いと、分離機能層側表面（上表面）が緻密化し、ろ過抵抗が増大するため複合半透膜の膜透過流束が低下する。なお、凝固浴に浸漬するまでの時間の好ましい範囲は、用いる高分子溶液の粘度などによって適宜調整すればよい。

## 【0066】

次に、このような好ましい条件下で得られた微多孔性支持膜を、膜中に残存する製膜溶媒を除去するために熱水洗浄する。このときの熱水の温度は $50 \sim 100$  が好ましく、さらに好ましくは $60 \sim 95$  である。熱水の温度が $100$  以下であることで、微多孔性支持膜の収縮度が小さくなり、透水性の低下が抑制される。また、熱水の温度が $50$  以上であることで、大きな洗浄効果が得られる。

## 【0067】

## (2-2) 分離機能層の形成工程

本発明の複合半透膜を構成する分離機能層は、前述の多官能アミンを含有する水溶液と、多官能酸ハロゲン化物を含有する有機溶媒溶液とを用い、微多孔性支持膜の表面で界面重縮合を行うことによりその骨格を形成できる。なお多官能酸ハロゲン化物を含有する有機溶媒溶液は、水と非混和性である。

## 【0068】

そして本発明の複合半透膜は、微多孔性支持膜上で多官能アミン水溶液と多官能酸ハロゲン化物溶液とを接触させてポリアミド分離機能層を形成する工程、形成されたポリアミド分離機能層を $60$  以下の水溶液で洗浄する工程、得られたポリアミド分離機能層に第

10

20

30

40

50

一級アミノ基を有する化合物を接触させる工程、第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する試薬に接触させる工程、ジアゾニウム塩またはその誘導体と反応する試薬と接触させる工程からなる複合半透膜の製造方法により得ることができる。このときポリアミド分離機能層に第一級アミノ基を有する化合物を接触させた後のポリアミド分離機能層と微多孔性支持膜の混合物内の第一級アミノ基を有する化合物濃度を  $0.01 \sim 0.4 \text{ g/m}^2$  の範囲内にするとよい。以下、本発明の複合半透膜を製造するための各製造工程を詳細に説明する。

【0069】

複合半透膜における分離機能層は、例えば、前述の多官能アミンを含有する水溶液と、多官能酸ハロゲン化物を含有する、水と非混和性の有機溶媒溶液とを用い、微多孔性支持膜の表面で界面重縮合を行うことによりその骨格を形成できる。

10

【0070】

ここで、多官能アミン水溶液における多官能アミンの濃度は  $0.1 \sim 20$  重量% の範囲内であることが好ましく、より好ましくは  $0.5 \sim 15$  重量% の範囲内である。多官能アミンの濃度がこの範囲であると十分な塩除去性能および透水性を得ることができる。多官能アミン水溶液には、多官能アミンと多官能酸ハロゲン化物との反応を妨害しないものであれば、界面活性剤や有機溶媒、アルカリ性化合物、酸化防止剤などが含まれていてもよい。界面活性剤は、微多孔性支持膜表面の濡れ性を向上させ、アミン水溶液と非極性溶媒との間の界面張力を減少させる効果がある。有機溶媒は界面重縮合反応の触媒として働くことがあり、添加することにより界面重縮合反応を効率よく行える場合がある。

20

【0071】

界面重縮合を微多孔性支持膜上で行うために、まず、上述の多官能アミン水溶液を微多孔性支持膜に接触させる。接触は、微多孔性支持膜面上に均一にかつ連続的に行うことが好ましい。具体的には、例えば、多官能アミン水溶液を微多孔性支持膜にコーティングする方法や微多孔性支持膜を多官能アミン水溶液に浸漬する方法を挙げることができる。微多孔性支持膜と多官能アミン水溶液との接触時間は、1秒～10分間の範囲内であることが好ましく、10秒～3分間の範囲内であるとさらに好ましい。

【0072】

多官能アミン水溶液を微多孔性支持膜に接触させた後は、膜上に液滴が残らないように十分に液切りする。十分に液切りすることで、膜形成後に液滴残存部分が膜欠点となって膜性能が低下することを防ぐことができる。液切りの方法としては、例えば、特開平2-78428号公報に記載されているように、多官能アミン水溶液接触後の微多孔性支持膜を垂直方向に把持して過剰の水溶液を自然流下させる方法や、エアノズルから窒素などの気流を吹き付け、強制的に液切りする方法などを用いることができる。また、液切り後、膜面を乾燥させて水溶液の水分を一部除去することもできる。

30

【0073】

次いで、多官能アミン水溶液接触後の微多孔性支持膜に、多官能酸ハロゲン化物を含む有機溶媒溶液を接触させ、界面重縮合により架橋ポリアミド分離機能層の骨格を形成させる。

【0074】

有機溶媒溶液中の多官能酸ハロゲン化物の濃度は、 $0.01 \sim 10$  重量% の範囲内であると好ましく、 $0.02 \sim 2.0$  重量% の範囲内であるとさらに好ましい。 $0.01$  重量% 以上とすることで十分な反応速度が得られ、また、 $10$  重量% 以下とすることで副反応の発生を抑制することができるためである。さらに、この有機溶媒溶液にDMFのようなアシル化触媒を含有させると、界面重縮合が促進され、さらに好ましい。

40

【0075】

有機溶媒は、水と非混和性であり、かつ多官能酸ハロゲン化物を溶解し、微多孔性支持膜を破壊しないものが望ましく、多官能アミン化合物および多官能酸ハロゲン化物に対して不活性であるものであればよい。好ましい例として、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、*n*-デカンなどの炭化水素化合物が挙げられる。

50

## 【0076】

多官能酸ハロゲン化物の有機溶媒溶液を多官能アミン化合物水溶液相へ接触させる方法は、多官能アミン水溶液の微多孔性支持膜への接触方法と同様に行えばよい。多官能酸ハロゲン化物の有機溶媒溶液を、多官能アミン化合物水溶液相に接触させて界面重縮合を行い、微多孔性支持膜上に架橋ポリアミドを含む分離機能層を形成したあとは、余剰の溶媒を液切りするとよい。液切りの方法は、例えば、膜を垂直方向に把持して過剰の有機溶媒を自然流下して除去する方法を用いることができる。この場合、垂直方向に把持する時間としては、1～5分の間にあることが好ましく、1～3分間であるとより好ましい。短すぎると分離機能層が完全に形成せず、長すぎると有機溶媒が過乾燥となり欠点が発生しやすく、性能低下を起こしやすい。

10

## 【0077】

本発明においては、上述の方法によって得られた複合半透膜を60以下の水溶液と接触させて洗浄すること、または、酸またはアルコールを含有する水溶液と接触させて洗浄することによって高い耐薬品性を有する複合半透膜が得られる。

## 【0078】

ポリアミド分離機能層は60以上に加熱すると水和水の放出を伴って高次構造が変化し、処理温度の上昇とともに分子間空隙が小さくなり、酸やアルカリなどの薬品に対して不安定となる。そのため、本発明においては複合半透膜と接触させる水溶液の温度は60以下であることが好ましく、さらには50以下であることがより好ましい。

20

## 【0079】

ポリアミド複合膜を水溶液と接触させる時間は、1分以上10分以下、より好ましくは2分以上8分以下である。1分以上であることで、十分な洗浄効果を得ることができ、10分以下であることで、高い生産効率を得られる。

## 【0080】

上記により得られたポリアミド分離機能層に第一級アミノ基を有する化合物を接触させる。第一級アミノ基は、ジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する試薬と反応し、さらに芳香族化合物と反応してアゾ基を形成し、それによりホウ素除去率の向上が望める。

## 【0081】

接触させる濃度と時間は、目的の効果を得るために適宜調節することができる。

30

## 【0082】

第一級アミノ基を持つ化合物としては、脂肪族アミン、環状脂肪族アミン、芳香族アミン、ヘテロ芳香族アミンなどが挙げられる。生成するジアゾニウム塩またはその誘導体の安定性の観点から、芳香族アミン、ヘテロ芳香族アミンが好ましい。ただし、黄色度が10以上40以下であるためには、第一級アミノ基を有する化合物の官能基を除く炭素骨格の分子量は500以下である必要がある。分離機能層に第一級アミノ基を持つ化合物を接触させる方法は特に限定されず、第一級アミノ基を持つ化合物の溶液を塗布しても、第一級アミノ基を持つ化合物の溶液に上記複合半透膜を浸漬させてもよく、均一にかつ連続的に行うことが好ましい。

## 【0083】

第一級アミンを持つ化合物を溶かす溶媒は、該化合物が溶解し、該複合半透膜が侵食されなければ、いかなる溶媒を用いてもかまわない。また、溶液には、第一級アミノ基とジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する試薬との反応を妨害しないものであれば、界面活性剤や酸性化合物、アルカリ性化合物、酸化防止剤などが含まれていてもよい。

40

## 【0084】

ポリアミド分離機能層と微多孔性支持膜の混合物内の第一級アミノ基を有する化合物濃度は、以下に述べる方法により測定される値をいう。ポリアミド分離機能層に第一級アミノ基を有する化合物を接触させた後、液滴を除き、複合半透膜を切り出して、基材を剥離し、ポリアミド分離機能層と微多孔性支持膜の混合物を得る。これを、第一級アミノ基を有する化合物は溶解し、ポリアミド分離機能層と微多孔性支持膜を溶解しない溶媒に浸漬し、第一級アミノ基を有する化合物を溶媒中に抽出する。抽出された成分をあらかじめ検

50

量線を得た紫外可視分光光度計、高速液体クロマトグラフィーまたはガスクロマトグラフィー等で測定し、ポリアミド分離機能層と微多孔性支持膜の混合物内の化合物重量を算出する。

【0085】

次いで、次の式から、ポリアミド分離機能層と微多孔性支持膜の混合物内の第一級アミノ基を有する化合物濃度を求める。

$$\text{化合物濃度 (g / m}^2\text{)} = \text{化合物重量} / \text{膜面積}$$

【0086】

ただし、ポリアミド分離機能層の黄色度が10以上40以下であるためには、該ポリアミド分離機能層に第一級アミノ基を有する化合物を接触させた後の該ポリアミド分離機能層と微多孔性支持膜の混合物内の第一級アミノ基を有する化合物濃度が0.01~0.4 g / m<sup>2</sup>の範囲内である必要がある。

10

【0087】

次に第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する試薬に接触させる。接触させる第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する試薬としては、亜硝酸およびその塩、ニトロシル化合物などの水溶液が挙げられる。亜硝酸やニトロシル化合物の水溶液は気体を発生して分解しやすいので、例えば、亜硝酸塩と酸性溶液との反応によって亜硝酸を逐次生成するのが好ましい。一般に、亜硝酸塩は水素イオンと反応して亜硝酸(HNO<sub>2</sub>)を生成するが、水溶液のpHが7以下、好ましくは5以下、さらに好ましくは4以下で効率よく生成する。中でも、取り扱いの簡便性から水溶液中で塩酸または硫酸と反応させた亜硝酸ナトリウムの水溶液が特に好ましい。

20

【0088】

前記第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する試薬中の亜硝酸や亜硝酸塩の濃度は、好ましくは0.01~1重量%の範囲である。亜硝酸濃度および亜硝酸塩濃度が0.01重量%以上であることで、ホウ素除去率を向上させるのに十分な量のジアゾニウム塩またはその誘導体を得ることができ、亜硝酸濃度および亜硝酸塩濃度が1重量%以下であることで、溶液の取扱いが容易となる。

【0089】

亜硝酸水溶液の温度は15~45が好ましい。これより低い温度だと反応に時間がかかり、45を超えると亜硝酸の分解が早く取り扱いが困難である。

30

【0090】

亜硝酸水溶液との接触時間は、ジアゾニウム塩および/またはその誘導体が生成する時間であればよく、高濃度では短時間で処理が可能であるが、低濃度であると長時間必要である。そのため、上記濃度の溶液では10分間以内であることが好ましく、3分間以内であることがさらに好ましい。また、接触させる方法は特に限定されず、該試薬の溶液を塗布しても、該試薬の溶液に該複合半透膜を浸漬させてもよい。該試薬を溶かす溶媒は該試薬が溶解し、該複合半透膜が侵食されなければ、いかなる溶媒を用いてもかまわない。また、溶液には、第一級アミノ基と試薬との反応を妨害しないものであれば、界面活性剤や酸性化合物、アルカリ性化合物などが含まれていてもよい。

【0091】

接触により生成したジアゾニウム塩またはその誘導体の一部は、水と反応することにより、フェノール性水酸基へと変換される。また、微多孔性支持膜や分離機能層を形成する構造の芳香環、または分離機能層に保持した第一級アミノ基を有する化合物の芳香環とも反応し、アゾ基を形成する。それによりホウ素除去率の向上が望める。

40

【0092】

次にジアゾニウム塩またはその誘導体と反応する試薬と接触させる。ここで用いる試薬とは、塩化物イオン、臭化物イオン、シアン化物イオン、ヨウ化物イオン、フッ化ホウ素酸、次亜リン酸、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸イオン、芳香族アミン、フェノール類、硫化水素、チオシアン酸等が挙げられる。亜硫酸水素ナトリウム、および亜硫酸イオンと反応させると瞬時に置換反応が起こり、アミノ基がスルホ基に置換される。また、芳香族

50

アミン、フェノール類と接触させることでジアゾカップリング反応が起こり膜面に芳香族を導入することが可能となる。これらの試薬は単一で用いてもよく、複数混合させて用いてもよく、異なる試薬に複数回接触させてもよい。接触させる試薬として、好ましくは亜硫酸水素ナトリウム、および亜硫酸イオンである。

【0093】

接触させる濃度と時間は、ホウ素除去率を向上させるのに十分な量のジアゾニウム塩またはその誘導体を得ることができるように適宜調節することができる。

【0094】

接触させる温度は10～90℃が望ましい。温度が10℃以上であることで、反応が速やかに進むので、ホウ素除去率を向上させるのに十分な量のジアゾニウム塩またはその誘導体を得ることができる。また温度が90℃以下であることでポリマーの収縮がおこりにくくなるので、透過水量の低下が抑制される。

10

【0095】

本発明の複合半透膜は、プラスチックネットなどの原水流路材と、トリコットなどの透過水流路材と、必要に応じて耐圧性を高めるためのフィルムと共に、多数の孔を穿設した筒状の集水管の周りに巻回され、スパイラル型の複合半透膜エレメントとして好適に用いられる。さらに、このエレメントを直列または並列に接続して圧力容器に収納した複合半透膜モジュールとすることもできる。

【0096】

また、上記の複合半透膜やそのエレメント、モジュールは、それらに原水を供給するポンプや、その原水を前処理する装置などと組み合わせて、流体分離装置を構成することができる。この分離装置を用いることにより、原水を飲料水などの透過水と膜を透過しなかった濃縮水とに分離して、目的にあった水を得ることができる。

20

【0097】

流体分離装置の操作圧力は高い方が塩除去率は向上するが、運転に必要なエネルギーも増加すること、また、複合半透膜の耐久性を考慮すると、複合半透膜に被処理水を透過する際の操作圧力は、0.5MPa以上、10MPa以下が好ましい。供給水温度は、高くなると塩除去率が低下するが、低くなるにしたがい膜透過流束も減少するので、5℃以上、45℃以下が好ましい。また、供給水pHは、高くなると海水などの高塩濃度の供給水の場合、マグネシウムなどのスケールが発生する恐れがあり、また、高pH運転による膜の劣化が懸念されるため、中性領域での運転が好ましい。

30

【0098】

本発明に係る複合半透膜によって処理される原水としては、海水、かん水、排水等の500mg/L以上100g/L以下のTDS(Total Dissolved Solids: 総溶解固形分)を含有する液状混合物が挙げられる。一般に、TDSは総溶解固形分量を指し、「質量÷体積」あるいは「重量比」で表される。定義によれば、0.45ミクロンのフィルターで濾過した溶液を39.5℃以上40.5℃以下の温度で蒸発させ残留物の重さから算出できるが、より簡便には実用塩分(S)から換算する。

【0099】

なお、本発明の複合半透膜は、高い耐薬品性を有することを特徴とするが、耐薬品性の指標については、pH1とpH13のそれぞれの水溶液への耐性を指標とするのが適当である。pH1は膜ろ過運転における酸洗浄時のpHとして最も強い条件であり、また、pH13はアルカリ洗浄時のpHとして最も強い条件であるため、pH1とpH13のそれぞれの水溶液に耐性を示せば、酸やアルカリによる洗浄を行っても膜が劣化しにくいことが担保されるためである。

40

【実施例】

【0100】

以下に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

【0101】

50

比較例、実施例に記載の複合半透膜における基材の目付は以下のように測定した。

【0102】

基材を構成する、30cm×50cmの不織布を3個採取して、各試料の重量をそれぞれ測定し、得られた値の平均値を単位面積あたりに換算し、小数点以下第一位を四捨五入した。

【0103】

比較例、実施例に記載の複合半透膜におけるポリアミド分離機能層と微多孔性支持膜の混合物内の第一級アミノ基を有する化合物濃度、および分離機能層の黄色度は以下のように測定した。

【0104】

(ポリアミド分離機能層と微多孔性支持膜の混合物内の第一級アミノ基を有する化合物濃度)

ポリアミド分離機能層に第一級アミノ基を有する化合物を接触させた後、液滴を除き、複合半透膜を10×10cm切り出して、基材を剥離し、ポリアミド分離機能層と微多孔性支持膜の混合物を得た。これを、エタノール50gに8時間浸漬し、エタノールに抽出された成分をあらかじめ検量線を得た紫外可視分光光度計(島津製作所社製 UV-2450)で測定し、ポリアミド分離機能層と微多孔性支持膜の混合物内の第一級アミノ基を有する化合物重量を算出した。次いで、以下の式から、ポリアミド分離機能層と微多孔性支持膜の混合物内の第一級アミノ基を有する化合物濃度を求めた。ここで膜面積は、上記で切り出した複合半透膜の面積としている。

$$\text{化合物濃度 (g/m}^2\text{)} = \text{化合物重量} / \text{膜面積}$$

【0105】

(黄色度)

複合半透膜を室温で8時間乾燥したのち基材を剥離し、分離機能層面が下になるようにガラス板に乗せてから、ジクロロメタンにて微多孔性支持膜を溶解・除去し、ガラス板上に残る分離機能層を、スガ試験器株式会社製SMカラーコンピュータSM-7により測定した。

【0106】

比較例、実施例における複合半透膜の各種特性は、複合半透膜に、温度25℃、pH6.5に調整した海水(TDS濃度約3.5%、ホウ素濃度約5ppm)を操作圧力5.5MPaで供給して膜ろ過処理を24時間行ない、その後の透過水、供給水の水質を測定することにより求めた。

【0107】

(脱塩率(TDS除去率))

$$\text{TDS除去率 (\%)} = 100 \times \{ 1 - (\text{透過水中のTDS濃度} / \text{供給水中のTDS濃度}) \}$$

【0108】

(膜透過流束)

供給水(海水)の膜透過水量を、膜面1平方メートルあたり、1日あたりの透水量(立方メートル)でもって膜透過流束(m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/日)を表した。

【0109】

(ホウ素除去率)

供給水と透過水中のホウ素濃度をICP発光分析装置(日立製作所社製 P-4010)で分析し、次の式から求めた。

$$\text{ホウ素除去率 (\%)} = 100 \times [ 1 - (\text{透過水中のホウ素濃度} / \text{供給水中のホウ素濃度}) ]$$

【0110】

(耐薬品性)

複合半透膜をpH1.3の水酸化ナトリウム水溶液とpH1の硫酸水溶液とにそれぞれ1時間ずつ室温で浸漬する操作を15サイクル繰り返し、その前後での膜透過流束比とホウ素SP比から求めた。

10

20

30

40

50

膜透過流束比 = 浸漬後の膜透過流束 / 浸漬前の膜透過流束

ホウ素SP比 = (100 - 浸漬後のホウ素除去率) / (100 - 浸漬前のホウ素除去率)

なお、SPとはSubstance Peameation:物質透過の略である。

【0111】

(不可逆的吸熱量)

複合半透膜から基材を物理的に剥離・除去した後、多孔性支持体をジクロロメタンによって抽出除去してポリアミド分離機能層の分析試料を作製した。作製した試料は48時間真空乾燥し、窒素雰囲気下で保存した。得られた分析試料約5mgを、示差走査熱量計(Q-100:TA Instruments社製)およびTA Instruments社製Universal Analysisを使用し、温度変調DSC法により、平均昇温速度2 /分、温度変調周期60秒、温度変調振幅±1 の条件で分析し、初期昇温過程における-20~150 の範囲での不可逆成分の吸熱量(J/g)を3回の測定の平均値として求めた。なお、測定時の降温および昇温は、液体窒素を利用した自動冷却システムおよび電気炉を用いた。

10

【0112】

(実施例1)

短繊維からなるポリエステル不織布(通気度1cc/cm<sup>2</sup>/sec、目付83g/m<sup>2</sup>の単層不織布)上にポリスルホンの15.7重量%DMF溶液を200μmの厚みで室温(25 )でキャストし、ただちに純水中に浸漬して5分間放置することによって微多孔性支持膜(厚さ210~215μm)を作製した。

20

【0113】

得られた微多孔性支持膜を、m-フェニレンジアミン(以下、m-PDAと記す)の4.5重量%水溶液中に2分間浸漬し、該支持膜を垂直方向にゆっくりと引き上げ、エアーノズルから窒素を吹き付け支持膜表面から余分な水溶液を取り除いた後、トリメシン酸クロリド0.175重量%を含む25 のn-デカン溶液を表面が完全に濡れるように塗布して1分間静置した。次に、膜から余分な溶液を除去するために膜を1分間垂直に保持して液切りした後、50 の熱水で2分間洗浄した。

【0114】

その後、m-PDA500ppmの水溶液に60分間浸漬し、硫酸によりpH3に調整した0.3重量%の亜硝酸ナトリウム水溶液により室温(35 )で1分間処理した。複合半透膜を亜硝酸水溶液から取り除いた後、水洗し0.1重量%の亜硫酸ナトリウム水溶液に2分間浸漬した。このようにして得られた複合半透膜を評価したところ、TDS除去率、膜透過流束、ホウ素除去率はそれぞれ表2に示す値であった。また、この複合半透膜の分離機能層の黄色度と吸熱量は表2に示す値であった。さらに、m-PDA溶液浸漬後のポリアミド分離機能層と微多孔性支持膜の混合物内のm-PDA濃度は表1に示す値であった。

30

【0115】

また、複合半透膜の耐薬品性を評価したところ、薬品接触前後での膜透過流束比、ホウ素SP比は表2に示す通りであった。

【0116】

(実施例2~14、比較例1~5)

使用する基材(種類、積層数、目付)、界面重縮合後の洗浄水の温度、浸漬するm-PDA濃度、亜硝酸ナトリウム濃度を表1に記載した条件に変更した以外は実施例1と同様にして複合半透膜を製造・処理した。実施例6~14の複合半透膜は、基材として長繊維不織布を使用した。また実施例7,9~14の複合半透膜は、基材として長繊維不織布を2~7層積層した積層不織布を使用した。

40

【0117】

得られた複合半透膜を評価したところ、TDS除去率、膜透過流束、ホウ素除去率、耐薬品性はそれぞれ表2に示す通りであった。また、この複合半透膜の分離機能層の黄色度と不可逆的吸熱量は表2に示す値であった。さらに、m-PDA溶液浸漬後のポリアミド

50



分離機能層と微多孔性支持膜の混合物内の m - P D A 濃度は表 1 に示す値であった。

【 0 1 1 8 】

また、複合半透膜の耐薬品性を評価したところ、薬品接触前後での膜透過流束比、ホウ素 S P 比は表 2 に示す通りであった。

【 0 1 1 9 】

【表 1】

	基材			洗浄温度 °C	m-PDA溶液浸漬処理		亜硝酸処理 亜硝酸Na 濃度 wt%
	種類	層数	目付 g/m <sup>2</sup>		m-PDA 濃度 ppm	浸漬後の膜内 m-PDA濃度 g/m <sup>2</sup>	
比較例1	短繊維	1	83	90	0	0.05	0
比較例2	短繊維	1	83	60	0	0.22	0
比較例3	短繊維	1	83	90	500	0.28	0.3
比較例4	短繊維	1	83	90	1500	0.41	0.3
比較例5	短繊維	1	83	60	1500	0.45	0.4
実施例1	短繊維	1	83	50	500	0.33	0.3
実施例2	短繊維	1	83	40	0	0.34	0.3
実施例3	短繊維	1	83	50	0	0.21	0.2
実施例4	短繊維	1	83	50	1000	0.39	0.4
実施例5	短繊維	1	83	60	700	0.31	0.3
実施例6	長繊維	1	77	50	500	0.33	0.3
実施例7	長繊維	7	181	50	500	0.33	0.3
実施例8	長繊維	1	28	50	500	0.20	0.3
実施例9	長繊維	2	70	50	500	0.31	0.3
実施例10	長繊維	2	41	50	500	0.32	0.3
実施例11	長繊維	4	142	50	500	0.32	0.3
実施例12	長繊維	2	70	50	0	0.20	0.2
実施例13	長繊維	2	70	40	1000	0.39	0.3
実施例14	長繊維	2	70	60	700	0.29	0.3

【 0 1 2 0 】

【表 2】

	初期性能			耐薬品性			分離膜機能層	
	TDS 除去率	膜透過流束	ホウ素 除去率	膜透過流束 比	ホウ素SP比	黄色度	不可逆的 吸熱量	
	%	$\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$	%	—	—	—	J/g	
比較例1	99.62	0.75	92.4	1.66	1.90	4.5	238	
比較例2	99.57	1.11	87.1	1.31	1.38	5.1	281	
比較例3	99.79	0.92	93.5	1.84	2.00	25	235	
比較例4	99.81	0.75	93.6	1.90	2.10	45	240	
比較例5	99.72	0.61	91.6	1.45	1.55	46	279	
実施例1	99.80	1.01	91.5	1.31	1.41	32	280	
実施例2	99.84	0.99	92.1	1.23	1.33	24	290	
実施例3	99.75	1.18	90.4	1.30	1.35	19	281	
実施例4	99.88	0.78	94.3	1.39	1.44	38	283	
実施例5	99.84	0.95	93.5	1.24	1.48	31	279	
実施例6	99.89	1.15	92.1	1.18	1.28	30	284	
実施例7	99.72	1.18	90.1	1.32	1.41	38	282	
実施例8	99.73	1.20	90.0	1.33	1.45	18	282	
実施例9	99.91	1.15	93.1	1.15	1.20	32	291	
実施例10	99.90	1.13	92.8	1.16	1.22	31	289	
実施例11	99.90	1.11	92.9	1.17	1.22	32	291	
実施例12	99.88	1.19	92.5	1.19	1.21	18	282	
実施例13	99.91	0.78	95.1	1.16	1.20	39	290	
実施例14	99.90	0.98	94.1	1.21	1.28	31	278	

【産業上の利用可能性】

【0121】

本発明の複合半透膜は、特に、かん水や海水の脱塩に好適に用いることができる。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(74)代理人 100155033

弁理士 境澤 正夫

(72)発明者 田林 俊介

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 佐々木 崇夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 小川 貴史

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 高谷 清彦

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 光畑 智子

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 4D006 GA02 HA61 HA65 JA05C JA06C JA19Z JA53Z MA03 MA07 MA09  
MA31 MB06 MB09 MB12 MB20 MC18 MC26 MC56X MC62 NA41  
NA46 NA54 PA01 PB03 PB08  
4F100 AK41 AK46C AK55 AT00A BA03 BA07 BA10A BA10C DG04A DG15A  
DJ00B GB56 JB01 JJ05 JN28  
4J001 DA01 DB02 EB67 EC46 FA01 FB03 FC03 GA16 JA20 JB32  
JC03