

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2016年4月7日(07.04.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/052427 A1

- (51) 国際特許分類:  
*B01D 71/56* (2006.01)    *B01D 69/12* (2006.01)  
*B01D 63/10* (2006.01)    *C08G 69/30* (2006.01)  
*B01D 69/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/077366
- (22) 国際出願日: 2015年9月28日(28.09.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2014-200657 2014年9月30日(30.09.2014) JP
- (71) 出願人: 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 松井 かずさ(MATSUI, Kazusa); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 越前 将(ECHIZEN, Masashi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 水池 敦子(MIZUIKE, Atsuko); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 山口 泰輔(YAMAGUCHI, Taisuke); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館2階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITE SEMIPERMEABLE MEMBRANE AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND SPIRAL SEPARATION MEMBRANE ELEMENT

(54) 発明の名称: 複合半透膜及びその製造方法、スパイラル型分離膜エレメント

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a thin composite semipermeable membrane having a practical salt blocking rate and permeation flux; a method for producing said membrane; and a spiral separation membrane element that has a practical salt blocking rate and provides excellent water treatment efficiency. The method for producing the composite semipermeable membrane includes a step in which, while feeding out a porous support body having a porous polymer layer on one surface of a nonwoven fabric layer from a supply roll, an amine solution containing a multifunctional amine component is brought into contact with the porous support body, and an organic solution containing a multifunctional acid halide component is brought into contact with the amine solution on the porous support body to cause interfacial polymerization, thus forming a skin layer containing a polyamide resin on the surface of the porous support body. The method for producing the composite semipermeable membrane is characterized in that the nonwoven fabric layer is 50 to 90 μm thick, and when the moisture content of the porous support body is 100% when being fed out from the supply roll, the amine solution is brought into contact with the porous support body when the rate of decrease of the moisture content of the porous support body is within 15%.

(57) 要約: 本発明は、実用的な塩阻止率及び透過流束を有する薄型の複合半透膜及びその製造方法、並びに実用的な塩阻止率を有しており、かつ水処理効率に優れるスパイラル型分離膜エレメントを提供することを目的とする。本発明の複合半透膜の製造方法は、不織布層の片面にポリマー多孔質層を有する多孔性支持体を供給ロールから送り出しながら、多官能アミン成分を含むアミン溶液を多孔性支持体に接触させ、さらに多孔性支持体上の前記アミン溶液と多官能酸ハライド成分を含む有機溶液とを接触させて界面重合させることにより、ポリアミド系樹脂を含むスキン層を多孔性支持体の表面に形成する工程を含み、前記不織布層は、厚さが50~90 μmであり、供給ロールから送り出す際の多孔性支持体の含水率を100%とした場合、多孔性支持体の含水率の低下率が15%以内の時に前記アミン溶液を多孔性支持体に接触させることを特徴とする。

WO 2016/052427 A1

## 明 細 書

発明の名称：

複合半透膜及びその製造方法、スパイラル型分離膜エレメント

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミド系樹脂を含むスキン層が多孔性支持体の表面に形成されている複合半透膜及びその製造方法、並びに当該複合半透膜を用いたスパイラル型分離膜エレメントに関する。かかる複合半透膜及びスパイラル型分離膜エレメントは、超純水の製造、かん水または海水の脱塩などに好適であり、また染色排水や電着塗料排水などの公害発生原因である汚れなどから、その中に含まれる汚染源あるいは有効物質を除去・回収し、排水のクロージ化に寄与することができる。また、食品用途などで有効成分の濃縮、浄水や下水用途等での有害成分の除去などの高度処理に用いることができる。また、油田やシェールガス田などにおける排水処理に用いることができる。

### 背景技術

[0002] 複合半透膜はその濾過性能や処理方法に応じてRO（逆浸透）膜、NF（ナノ濾過）膜、FO（正浸透）膜と呼ばれ、超純水製造、海水淡水化、かん水の脱塩処理、排水の再利用処理などに用いることができる。

[0003] 現在、複合半透膜としては、多官能アミンと多官能酸ハロゲン化物との界面重合によって得られるポリアミド樹脂を含むスキン層が多孔性支持体上に形成されたものが提案されている（特許文献1）。

[0004] 複合半透膜は、通常、スパイラル型分離膜エレメントに加工して水処理等に用いられている。例えば、供給側流体を分離膜表面へ導く供給側流路材、供給側流体を分離する分離膜、分離膜を透過し供給側流体から分離された透過側流体を中心管へと導く透過側流路材からなるユニットを有孔の中心管の周りに巻き付けたスパイラル型分離膜エレメントが知られている（特許文献2、3）。

[0005] これまで、スパイラル型分離膜エレメントの水処理効率を高めるために種

々研究されているが、実用的な塩阻止率を維持したまま水処理効率を高めることは困難であった。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2005-103517号公報  
特許文献2：特開2000-354743号公報  
特許文献3：特開2006-68644号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、実用的な塩阻止率及び透過流束を有する薄型の複合半透膜及びその製造方法、並びに実用的な塩阻止率を有しており、かつ水処理効率に優れるスパイラル型分離膜エレメント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

- [0008] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、下記製造方法により、実用的な塩阻止率及び透過流束を有する薄型の複合半透膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0009] すなわち、本発明は、不織布層の片面にポリマー多孔質層を有する多孔性支持体を供給ロールから送り出しながら、多官能アミン成分を含むアミン溶液を多孔性支持体に接触させ、さらに多孔性支持体上の前記アミン溶液と多官能酸ハライド成分を含む有機溶液とを接触させて界面重合させることにより、ポリアミド系樹脂を含むスキン層を多孔性支持体の表面に形成する工程を含む複合半透膜の製造方法において、

前記不織布層は、厚さが50～90 $\mu$ mであり、

供給ロールから送り出す際の多孔性支持体の含水率を100%とした場合、多孔性支持体の含水率の低下率が15%以内の時に前記アミン溶液を多孔性支持体に接触させることを特徴とする複合半透膜の製造方法、に関する。

- [0010] また、別の本発明は、不織布層の片面にポリマー多孔質層を有する多孔性

支持体を供給ロールから送り出しながら、多官能アミン成分を含むアミン溶液を多孔性支持体に接触させ、さらに多孔性支持体上の前記アミン溶液と多官能酸ハライド成分を含む有機溶液とを接触させて界面重合させることにより、ポリアミド系樹脂を含むスキン層を多孔性支持体の表面に形成する工程を含む複合半透膜の製造方法において、

前記不織布層は、厚さが50～90 $\mu$ mであり、

供給ロールから送り出す際の多孔性支持体の含水率を100%とした場合、前記アミン溶液を多孔性支持体に接触させる際の多孔性支持体の含水率の低下率を15%以内に保持することを特徴とする複合半透膜の製造方法、に関する。

[0011] スパイラル型分離膜エレメントの大きさを変えずに水処理効率を向上させる方法としては、例えば、より多くの複合半透膜をエレメントに組み込んで、エレメントの単位体積当たりの有効膜面積を増加させる方法が考えられる。そして、より多くの複合半透膜をエレメントに組み込む方法としては、例えば、薄い複合半透膜を用いる方法が考えられる。薄い複合半透膜を作製するためには、相対的に厚みの大きい不織布層を薄くすることが有効であると考えられるが、不織布層を薄くすると複合半透膜の塩阻止率及び透過流束が大きく低下するという問題が生じた。本発明者は、その原因を鋭意検討した結果、多孔性支持体上にスキン層を形成する際の多孔性支持体中の含水率が塩阻止率及び透過流束に大きな影響を及ぼしていることを発見した。詳しくは、多孔性支持体は、通常、アミン溶液のはじきを防止するためにウェット状態で用いられる。供給ロールに巻かれた状態の多孔性支持体は十分な水分を含んでいるが、供給ロールから送り出して搬送している時に多孔性支持体から水分が徐々に蒸発し、多孔性支持体の含水率は次第に低下してくる。従来の厚い多孔性支持体を用いた場合には、搬送中の含水率の低下はそれほど大きくないため、多孔性支持体上にアミン溶液を塗布する際にも十分な水分を含んでいる。しかし、薄い多孔性支持体を用いた場合には、搬送中に含水率が大きく低下するため、多孔性支持体上にアミン溶液を塗布する際には多

孔性支持体の水分が不十分になる。そのため、多官能アミン成分が多孔性支持体内部に浸透しにくくなり、多孔性支持体内部において多官能アミン成分と多官能酸ハライド成分との重合反応が十分に進行しなくなる。その結果、多孔性支持体内部でスキン層が十分に形成されず、多孔性支持体表面にひだのない平坦なスキン層が形成されるため、塩阻止率及び透過流束が大きく低下すると考えられる。

[0012] 本発明者は、供給ロールから送り出す際の多孔性支持体の含水率を100%とした場合、多孔性支持体の含水率の低下率が15%以内の時にアミン溶液を多孔性支持体に接触させることにより、あるいはアミン溶液を多孔性支持体に接触させる際の多孔性支持体の含水率の低下率を15%以内に保持することにより、薄い多孔性支持体を用いた場合であっても実用的な塩阻止率及び透過流束を有する複合半透膜が得られることを見出した。

[0013] 前記ポリマー多孔質層は、厚さが10～35 $\mu$ mであることが好ましい。

[0014] また、本発明は、前記製造方法により得られる複合半透膜、及び当該複合半透膜を用いたスパイラル型分離膜エレメント、に関する。

### 発明の効果

[0015] 本発明の複合半透膜は、薄型であるにもかかわらず、実用的な塩阻止率及び透過流束を有する。本発明のスパイラル型分離膜エレメントは、当該薄型の複合半透膜を用いているため、従来のもよりも多くの複合半透膜を内蔵している。つまり、本発明のスパイラル型分離膜エレメントは、従来のもよりも単位体積当たりの有効膜面積が大きいいため、水処理効率に優れる。

### 発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明の複合半透膜の製造方法は、不織布層の片面にポリマー多孔質層を有する多孔性支持体を供給ロールから送り出しながら、多官能アミン成分を含むアミン溶液を多孔性支持体に接触させ、さらに多孔性支持体上の前記アミン溶液と多官能酸ハライド成分を含む有機溶液とを接触させて界面重合させることにより、ポリアミド系樹脂を含むスキン層を多孔性支持体の表面に形成する工程を含む。以下、

詳しく説明する。

- [0017] まず、不織布層の片面にポリマー多孔質層を有する多孔性支持体を供給ロールから送り出しながら、多官能アミン成分を含むアミン溶液を多孔性支持体に接触させる。
- [0018] 前記不織布層としては、複合半透膜の分離性能および透過性能を保持しつつ、適度な機械強度を付与するものであれば特に限定されるものではなく、市販の不織布を用いることができる。この材料としては例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、セルロースなどからなるものが用いられ、複数の素材を混合したものも使用することができる。特に成形性の点ではポリエステルを用いることが好ましい。また適宜、長繊維不織布や短繊維不織布を用いることができるが、ピンホール欠陥の原因となる微細な毛羽立ちや膜面の均一性の点から、長繊維不織布を好ましく用いることができる。また、このときの前記不織布層単体の通気度としては、これに限定されるものではないが、 $0.5 \sim 10 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 程度のもので用いることができ、 $1 \sim 5 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 程度のもので好ましく用いられる。
- [0019] 前記不織布層としては、薄型の複合半透膜を作製する観点から厚さが $90 \mu\text{m}$ 以下のものを用いる。厚さは、 $80 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $70 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $65 \mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $60 \mu\text{m}$ 以下である。一方、薄すぎると支持体としての機械強度が低下し、安定した複合半透膜が得られにくくなるため、厚さが $50 \mu\text{m}$ 以上のものを用いる。
- [0020] 前記ポリマー多孔質層は、前記スキン層を形成しうるものであれば特に限定されないが、通常、 $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 程度の孔径を有する微多孔層である。前記微多孔層の形成材料は、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンに例示されるポリアリーールエーテルスルホン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデンなど種々のものをあげることができる。特に化学的、機械的、熱的に安定である点からポリスルホン、ポリアリーールエーテルスルホンを用いたポリマー多孔質層であることが好ましい。

- [0021] 前記ポリマー多孔質層の厚さは特に制限されないが、厚すぎると加圧後の Flux 保持率が低下しやすくなるため、 $35\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $32\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $29\ \mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $25\ \mu\text{m}$ 以下である。一方、薄すぎると欠陥が生じやすくなるため、 $10\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $15\ \mu\text{m}$ 以上である。
- [0022] 前記ポリマー多孔質層の形成材料がポリスルホンである場合の製造方法について例示する。ポリマー多孔質層は一般に湿式法または乾湿式法と呼ばれる方法により製造できる。例えば、ポリスルホン、溶媒、及び各種添加剤を混合し溶解させて溶液を得る溶液準備工程、前記溶液を不織布層上に被覆する被覆工程、被覆した溶液中の溶媒を蒸発させてマイクロ相分離を生じさせる乾燥工程、及び水浴等の凝固浴に浸漬することで多孔構造を固定化する固定化工程により、不織布層上にポリマー多孔質層を形成することができる。前記ポリマー多孔質層の厚さは、不織布層に含浸される割合も計算の上、前記溶液濃度及び被覆量を調整することで設定することができる。
- [0023] アミン溶液は、少なくとも多官能アミン成分を含むものである。
- [0024] 多官能アミン成分とは、2以上の反応性アミノ基を有する多官能アミンであり、芳香族、脂肪族、及び脂環式が多官能アミンが挙げられる。
- [0025] 芳香族多官能アミンとしては、例えば、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*o*-フェニレンジアミン、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、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、*N, N'*-ジメチル-*m*-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノアニソール、アミドール、キシリレンジアミン等が挙げられる。
- [0026] 脂肪族多官能アミンとしては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、*n*-フェニル-エチレンジアミン等が挙げられる。
- [0027] 脂環式多官能アミンとしては、例えば、1, 3-ジアミノシクロヘキサン

、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、4-アミノメチルピペラジン等が挙げられる。

[0028] これらの多官能アミンは1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。高塩阻止性能のスキン層を得るためには、芳香族多官能アミンを用いることが好ましい。

[0029] アミン溶液の溶媒としては、例えば、水、アルコール（例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、及びエチレングリコールなど）、及び水とアルコールとの混合溶媒などが挙げられる。

[0030] アミン溶液中の多官能アミン成分の濃度は特に制限されないが、0.1～5重量%であることが好ましく、より好ましくは0.5～2重量%である。多官能アミン成分の濃度が0.1重量%未満の場合にはスキン層にピンホール等の欠陥が生じやすくなり、また塩阻止性能が低下する傾向にある。一方、多官能アミン成分の濃度が5重量%を超える場合には、多官能アミン成分が多孔性支持体中に浸透しやすくなったり、膜厚が厚くなりすぎて透過抵抗が大きくなって透過流束が低下する傾向にある。

[0031] 本発明の製造方法においては、供給ロールから送り出す際の多孔性支持体の含水率を100%とした場合、多孔性支持体の含水率の低下率が15%以内の時にアミン溶液を多孔性支持体に接触させる。好ましくは多孔性支持体の含水率の低下率が12%以内の時である。

[0032] 多孔性支持体の含水率の低下率が15%以内の時にアミン溶液を多孔性支持体に接触させる方法としては、例えば、従来のライン速度（つまり、厚い多孔性支持体を用いた場合のライン速度）で本発明の薄型多孔性支持体を搬送すると、アミン溶液を薄型多孔性支持体に接触させる際には、薄型多孔性支持体の含水率の低下率は15%を超える傾向にあるため、ライン速度を従来よりも大きくする方法が挙げられる。具体的には、従来のライン速度の1.5倍以上の速度で多孔性支持体を搬送することが好ましい。また、例えば、アミン溶液を多孔性支持体に接触させる位置を従来の位置よりも前側（供



給ロールにより近い位置)に変更してもよい。

[0033] また、本発明の製造方法においては、供給ロールから送り出す際の多孔性支持体の含水率を100%とした場合、アミン溶液を多孔性支持体に接触させる際の多孔性支持体の含水率の低下率を15%以内に保持する方法を採用してもよい。好ましくは、多孔性支持体の含水率の低下率を12%以内に保持する。多孔性支持体の含水率の低下率を15%以内に保持する方法としては、例えば、多孔性支持体に界面活性剤又は保湿剤を添加する方法、製造ラインの湿度を高くする方法、及び搬送中の多孔性支持体に水を吹き付ける方法などが挙げられる。

[0034] その後、多孔性支持体上の前記アミン溶液と多官能酸ハライド成分を含む有機溶液とを接触させて界面重合させることにより、ポリアミド系樹脂を含むスキン層を多孔性支持体の表面に形成する。

[0035] 多官能酸ハライド成分とは、反応性カルボニル基を2個以上有する多官能酸ハライドである。

[0036] 多官能酸ハライドとしては、芳香族、脂肪族、及び脂環式が多官能酸ハライドが挙げられる。

[0037] 芳香族多官能酸ハライドとしては、例えば、トリメシン酸トリクロライド、テレフタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド、ビフェニルジカルボン酸ジクロライド、ナフタレンジカルボン酸ジクロライド、ベンゼントリスルホン酸トリクロライド、ベンゼンジスルホン酸ジクロライド、クロロスルホンルベンゼンジカルボン酸ジクロライド等が挙げられる。

[0038] 脂肪族多官能酸ハライドとしては、例えば、プロパンジカルボン酸ジクロライド、ブタンジカルボン酸ジクロライド、ペンタンジカルボン酸ジクロライド、プロパントリカルボン酸トリクロライド、ブタントリカルボン酸トリクロライド、ペンタントリカルボン酸トリクロライド、グルタリルハライド、アジポイルハライド等が挙げられる。

[0039] 脂環式多官能酸ハライドとしては、例えば、シクロプロパントリカルボン酸トリクロライド、シクロブタンテトラカルボン酸テトラクロライド、シク

ロペンタントリカルボン酸トリクロライド、シクロペンタンテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロヘキサントリカルボン酸トリクロライド、テトラヒドロフランテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロペンタンジカルボン酸ジクロライド、シクロブタンジカルボン酸ジクロライド、シクロヘキサンジカルボン酸ジクロライド、テトラヒドロフランジカルボン酸ジクロライド等が挙げられる。

[0040] これら多官能酸ハライドは1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。高塩阻止性能のスキン層を得るためには、芳香族多官能酸ハライドを用いることが好ましい。また、多官能酸ハライド成分の少なくとも一部に3価以上の多官能酸ハライドを用いて、架橋構造を形成するのが好ましい。

[0041] また、ポリアミド系樹脂を含むスキン層の性能を向上させるために、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸などのポリマー、ソルビトール、グリセリンなどの多価アルコールなどを共重合させてもよい。

[0042] 有機溶液中の多官能酸ハライド成分の濃度は特に制限されないが、0.01～5重量%であることが好ましく、より好ましくは0.05～3重量%である。多官能酸ハライド成分の濃度が0.01重量%未満の場合には、未反応多官能アミン成分が残留しやすくなったり、スキン層にピンホール等の欠陥が生じやすくなって塩阻止性能が低下する傾向にある。一方、多官能酸ハライド成分の濃度が5重量%を超える場合には、未反応多官能酸ハライド成分が残留しやすくなったり、膜厚が厚くなりすぎて透過抵抗が大きくなり、透過流束が低下する傾向にある。

[0043] 有機溶液に用いられる有機溶媒としては、水に対する溶解度が低く、多孔性支持体を劣化させず、多官能酸ハライド成分を溶解するものであれば特に限定されず、例えば、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、及びノナン等の飽和炭化水素、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン等のハロゲン置換炭化水素などを挙げることができる。好ましくは沸点が300℃以下、さらに好ましくは沸点が200℃以下の飽和炭化水素である。

- [0044] アミン溶液や有機溶液には、製膜を容易にしたり、得られる複合半透膜の性能を向上させるための目的で各種の添加剤を加えることができる。前記添加剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、及びラウリル硫酸ナトリウム等の界面活性剤、重合により生成するハロゲン化水素を除去する水酸化ナトリウム、リン酸三ナトリウム、及びトリエチルアミン等の塩基性化合物、アシル化触媒、特開平8-224452号公報記載の溶解度パラメータが $8 \sim 14 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の化合物などが挙げられる。
- [0045] 多孔性支持体上にアミン溶液を塗布してから有機溶液を塗布するまでの時間は、アミン溶液の組成、粘度及び多孔性支持体の表面層の孔径にもよるが、15秒以下であることが好ましく、さらに好ましくは5秒以下である。前記溶液の塗布間隔が15秒を超える場合には、アミン溶液が多孔性支持体の内部深くまで浸透・拡散し、未反応多官能アミン成分が多孔性支持体中に大量に残存する恐れがある。また、多孔性支持体の内部深くまで浸透した未反応多官能アミン成分は、その後の膜洗浄処理でも除去し難い傾向にある。なお、前記多孔性支持体上に前記アミン溶液を被覆した後、余分な溶液を除去してもよい。
- [0046] 本発明においては、アミン溶液と有機溶液との接触後、多孔性支持体上の過剰な有機溶液を除去し、多孔性支持体上の形成膜を70℃以上で加熱乾燥してスキン層を形成することが好ましい。形成膜を加熱処理することによりその機械的強度や耐熱性等を高めることができる。加熱温度は70～200℃であることがより好ましく、特に好ましくは100～150℃である。加熱時間は30秒～10分程度が好ましく、さらに好ましくは40秒～7分程度である。
- [0047] 多孔性支持体上に形成したスキン層の厚みは特に制限されないが、通常0.01～100μm程度であり、好ましくは、0.1～10μmである。
- [0048] 本発明の複合半透膜はその形状になんら制限を受けるものではない。すなわち平膜状、あるいはスパイラルエレメント状など、考えられるあらゆる膜

形状が可能である。また、複合半透膜の塩阻止性、透水性、及び耐酸化剤性等を向上させるために、従来公知の各種処理を施してもよい。

[0049] 本発明のスパイラル型分離膜エレメントは、例えば、複合半透膜を二つ折りにした間に供給側流路材を配置したものと、透過側流路材とを積み重ね、供給側流体と透過側流体の混合を防ぐ封止部を形成するための接着剤を複合半透膜の周辺部（3辺）に塗布して分離膜ユニットを作製し、この分離膜ユニットの単数または複数を中心管の周囲にスパイラル状に巻きつけて、更に分離膜ユニットの周辺部を封止することによって製造される。

### 実施例

[0050] 以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例によりなんら限定されるものではない。

[0051] 〔評価及び測定方法〕

（多孔性支持体の含水率の測定）

供給ロールから送り出した直後の多孔性支持体を切り取ってサンプルを作製し、そのサンプルの重量 $X_1$ を測定した。その後、当該サンプルを乾燥させて重量 $Y_1$ を測定した。供給ロールから送り出した直後の多孔性支持体の含水率A（％）は、下記式により算出した。

$$\text{含水率 A (\%)} = [(\text{重量 } X_1 - \text{重量 } Y_1) / (\text{重量 } X_1)] \times 100$$

また、アミン溶液を接触させる直前の多孔性支持体を切り取ってサンプルを作製し、そのサンプルの重量 $X_2$ を測定した。その後、当該サンプルを乾燥させて重量 $Y_2$ を測定した。アミン溶液を接触させる直前の多孔性支持体の含水率B（％）は、下記式により算出した。

$$\text{含水率 B (\%)} = [(\text{重量 } X_2 - \text{重量 } Y_2) / (\text{重量 } X_2)] \times 100$$

また、含水率の低下率は、下記式により算出した。

$$\text{含水率の低下率 (\%)} = [(\text{含水率 A} - \text{含水率 B}) / (\text{含水率 A})] \times 100$$

0

[0052] 〔透過流束及び塩阻止率の測定〕

作製した平膜状の複合半透膜を所定の形状、サイズに切断し、平膜評価用

のセルにセットする。0.2%のMgSO<sub>4</sub>を含みかつNaOHを用いてpH7に調整した水溶液を25℃で膜の供給側と透過側に1.5MPaの差圧を与えて膜に接触させる。この操作によって得られた透過水の透過速度および電導度を測定し、透過流束 (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・d) および塩阻止率 (%) を算出した。塩阻止率は、MgSO<sub>4</sub>濃度と水溶液電導度の相関(検量線)を事前に作成し、それらを用いて下式により算出した。

$$\text{塩阻止率 (\%)} = \{ 1 - (\text{透過液中のMgSO}_4\text{濃度 [mg/L]}) / (\text{供給液中のMgSO}_4\text{濃度 [mg/L]}) \} \times 100$$

[0053] 実施例1

厚さ65μmの不織布層の表面に、ポリスルホンとジメチルホルムアミドを含む混合溶液を塗布し、凝固処理することにより厚さ25μmのポリマー多孔質層を形成して多孔性支持体を作製し、それを供給ロールに巻きとった。また、ピペラジン6水和物3.6重量%、及びラウリル硫酸ナトリウム0.15重量%を水に溶解させてアミン溶液を調製した。また、トリメシン酸クロライド0.4重量%をヘキサンに溶解させて有機溶液を調製した。多孔性支持体を供給ロールから通常の1.5倍のライン速度で送り出しながら、調製したアミン溶液を多孔性支持体上に塗布し、さらに、調製した有機溶液を多孔性支持体上に塗布した。その後、余分な溶液を除去し、さらに100℃の熱風乾燥機中で5分間保持し、多孔性支持体上にポリアミド系樹脂を含むスキン層を形成して複合半透膜を作製した。

[0054] 比較例1

多孔性支持体を供給ロールから通常のライン速度で送り出した以外は実施例1と同様の方法で複合半透膜を作製した。

[0055] 比較例2

多孔性支持体を供給ロールから通常の1.2倍のライン速度で送り出した以外は実施例1と同様の方法で複合半透膜を作製した。

[0056] 比較例3

厚さ100μmの不織布層の表面に、ポリスルホンとジメチルホルムアミ

ドを含む混合溶液を塗布し、凝固処理することにより厚さ45  $\mu\text{m}$ のポリマ—多孔質層を形成して多孔性支持体を作製し、それを供給ロールに巻きとった。当該多孔性支持体を用い、多孔性支持体を供給ロールから通常のライン速度で送り出した以外は実施例1と同様の方法で複合半透膜を作製した。

[0057] [表1]

|      | 不織布層の厚さ<br>( $\mu\text{m}$ ) | 多孔性支持体の厚さ<br>( $\mu\text{m}$ ) | ライン速度比<br>(通常1.0) | 含水率の低下率<br>(%) | 塩阻止率<br>(%) | 透過流束<br>( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ ) |
|------|------------------------------|--------------------------------|-------------------|----------------|-------------|----------------------------------------------------|
| 実施例1 | 65                           | 90                             | 1.5               | 11.2           | 99.76       | 1.23                                               |
| 比較例1 | 65                           | 90                             | 1.0               | 19.5           | 97.94       | 0.88                                               |
| 比較例2 | 65                           | 90                             | 1.2               | 16.9           | 99.17       | 0.83                                               |
| 比較例3 | 100                          | 145                            | 1.0               | 8.7            | 99.88       | 1.29                                               |

### 産業上の利用可能性

[0058] 本発明の複合半透膜及びスパイラル型分離膜エレメントは、超純水の製造、かん水または海水の脱塩などに好適であり、また染色排水や電着塗料排水などの公害発生原因である汚れなどから、その中に含まれる汚染源あるいは有効物質を除去・回収し、排水のクローズ化に寄与することができる。また、食品用途などで有効成分の濃縮、浄水や下水用途等での有害成分の除去などの高度処理に用いることができる。また、油田やシェールガス田などにおける排水処理に用いることができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 不織布層の片面にポリマー多孔質層を有する多孔性支持体を供給ロールから送り出しながら、多官能アミン成分を含むアミン溶液を多孔性支持体に接触させ、さらに多孔性支持体上の前記アミン溶液と多官能酸ハライド成分を含む有機溶液とを接触させて界面重合させることにより、ポリアミド系樹脂を含むスキン層を多孔性支持体の表面に形成する工程を含む複合半透膜の製造方法において、  
前記不織布層は、厚さが50～90 $\mu$ mであり、  
供給ロールから送り出す際の多孔性支持体の含水率を100%とした場合、多孔性支持体の含水率の低下率が15%以内の時に前記アミン溶液を多孔性支持体に接触させることを特徴とする複合半透膜の製造方法。
- [請求項2] 不織布層の片面にポリマー多孔質層を有する多孔性支持体を供給ロールから送り出しながら、多官能アミン成分を含むアミン溶液を多孔性支持体に接触させ、さらに多孔性支持体上の前記アミン溶液と多官能酸ハライド成分を含む有機溶液とを接触させて界面重合させることにより、ポリアミド系樹脂を含むスキン層を多孔性支持体の表面に形成する工程を含む複合半透膜の製造方法において、  
前記不織布層は、厚さが50～90 $\mu$ mであり、  
供給ロールから送り出す際の多孔性支持体の含水率を100%とした場合、前記アミン溶液を多孔性支持体に接触させる際の多孔性支持体の含水率の低下率を15%以内に保持することを特徴とする複合半透膜の製造方法。
- [請求項3] ポリマー多孔質層は、厚さが10～35 $\mu$ mである請求項1又は2記載の複合半透膜の製造方法。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の製造方法により得られる複合半透膜。
- [請求項5] 請求項4記載の複合半透膜を用いたスパイラル型分離膜エレメント。



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/077366

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*B01D71/56(2006.01)i, B01D63/10(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, C08G69/30(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 B01D71/56, B01D63/10, B01D69/10, B01D69/12, C08G69/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2015 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2015 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2015 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2012-135757 A (Toray Industries, Inc.),<br>19 July 2012 (19.07.2012),<br>claims; paragraphs [0049], [0067], [0091],<br>[0121]; fig. 1<br>(Family: none)                                                                     | 1-5                   |
| A         | JP 2011-516264 A (NanoH2O, Inc.),<br>26 May 2011 (26.05.2011),<br>paragraphs [0035], [0117]<br>& US 2010/0062156 A1<br>paragraphs [0142], [0231]<br>& WO 2009/129354 A2 & EP 2276558 A2<br>& AU 2009236162 A1 & CN 104906957 A | 1-5                   |

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                                              |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                                                                     |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date                                                                               | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

|                                                                                          |                                                                                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Date of the actual completion of the international search<br>16 December 2015 (16.12.15) | Date of mailing of the international search report<br>28 December 2015 (28.12.15) |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|

|                                                                                                                          |                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/077366

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | US 2013/0146530 A1 (GENERAL ELECTRIC CO.),<br>13 June 2013 (13.06.2013),<br>paragraph [0061]<br>& JP 2015-500737 A & WO 2013/085657 A1<br>& EP 2788108 A1 & CN 104010717 A                                                                                                                                                        | 1-5                   |
| A         | JP 2013-240781 A (Nitto Denko Corp.),<br>05 December 2013 (05.12.2013),<br>examples<br>& WO 2013/161852 A1                                                                                                                                                                                                                        | 1-5                   |
| A         | JP 1-130707 A (The Dow Chemical Co.),<br>23 May 1989 (23.05.1989),<br>claims; page 3, lower left column, lines 6 to<br>11; page 5, lower left column, lines 2 to 8<br>& US 4769148 A<br>claims; column 1, lines 53 to 59; column 4,<br>lines 12 to 23<br>& EP 316525 A2 & DE 3876387 T2<br>& KR 10-1996-0016519 B1 & CN 1033187 A | 1-5                   |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                        |                |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))<br>Int.Cl. B01D71/56(2006.01)i, B01D63/10(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, C08G69/30(2006.01)i                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                        |                |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))<br>Int.Cl. B01D71/56, B01D63/10, B01D69/10, B01D69/12, C08G69/30                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                        |                |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2015年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2015年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2015年                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                        |                |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                        |                |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                        |                |
| 引用文献の<br>カテゴリー*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                      | 関連する<br>請求項の番号 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | JP 2012-135757 A (東レ株式会社) 2012.07.19,<br>特許請求の範囲、[0049][0067][0091][0121]、<br>図1 (ファミリーなし)                                                                                             | 1-5            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | JP 2011-516264 A (ナノエイチツーオー・インコーポレーテッド)<br>2011.05.26,<br>[0035][0117]<br>& US 2010/0062156 A1、[0142][0231] & WO 2009/129354 A2<br>& EP 2276558 A2 & AU 2009236162 A1 & CN 104906957 A | 1-5            |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                        |                |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの<br>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |                                                                                                                                                                                        |                |
| 国際調査を完了した日<br>16.12.2015                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 国際調査報告の発送日<br>28.12.2015                                                                                                                                                               |                |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br>池田 周士郎<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3421                                                                                                                                | 4D 3909        |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                          |                |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                        | 関連する<br>請求項の番号 |
| A                     | US 2013/0146530 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 2013.06.13,<br>[0061]<br>& JP 2015-500737 A & WO 2013/085657 A1 & EP 2788108 A1 & CN<br>104010717 A                                                        | 1-5            |
| A                     | JP 2013-240781 A (日東電工株式会社) 2013.12.05,<br>実施例 & WO 2013/161852 A1                                                                                                                                       | 1-5            |
| A                     | JP 1-130707 A (ザ ダウ ケミカル カンパニー) 1989.05.23,<br>特許請求の範囲、第3頁左下欄6～11行、第5頁左下欄2～8行<br>& US 4769148 A、特許請求の範囲、第1欄53～59行、第4欄1<br>2～23行 & EP 316525 A2 & DE 3876387 T2 & KR 10-1996-0016519<br>B1 & CN 1033187 A | 1-5            |