

(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2014-188407

(P2014-188407A)

(43) 公開日 平成26年10月6日(2014.10.6)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>BO1D 69/12</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 69/12	4D006
<b>BO1D 69/10</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 69/10	
<b>BO1D 71/48</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 71/48	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2013-64636 (P2013-64636)	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(22) 出願日	平成25年3月26日 (2013.3.26)	(74) 代理人	100090343 弁理士 濱田 百合子
		(74) 代理人	100129160 弁理士 古館 久丹子
		(74) 代理人	100177460 弁理士 山崎 智子
		(72) 発明者	丸谷 由恵 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	志村 晴季 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合半透膜

(57) 【要約】

【課題】従来と同程度の塩除去性を保持しながら、従来よりも高い透水性を有する複合半透膜を提供すること。

【解決手段】本発明の複合分離膜は、基材と、前記基材上に設けられる多孔性支持層と、前記多孔性支持層上に設けられ、連続的に繰り返される凸部および凹部を含むひだ構造を表面に有する分離機能層と、を備える複合半透膜であって、前記多孔性支持層が、第1層と、前記第1層よりも前記分離機能層側に存在する第2層とを含む多層構造を有し、前記第1層の厚み $x$  ( $\mu\text{m}$ )と、前記第2層の厚み $y$  ( $\mu\text{m}$ )が、 $(x/y) \geq 10$ の関係式を満たし、前記第2層の厚みが $10 \mu\text{m}$ 以下であり、前記第1層の空隙率が前記第2層の空隙率より高く、かつ、前記第1層の空隙率が60%以上である。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基材と、  
 前記基材上に設けられる多孔性支持層と、  
 前記多孔性支持層上に設けられ、連続的に繰り返される凸部および凹部を含むひだ構造を表面に有する分離機能層と、を備える複合半透膜であって、  
 前記多孔性支持層が、第 1 層と、前記第 1 層よりも前記分離機能層側に存在する第 2 層とを含む多層構造を有し、  
 前記第 1 層の厚み  $x$  ( $\mu\text{m}$ ) と、前記第 2 層の厚み  $y$  ( $\mu\text{m}$ ) が、 $(x/y) \geq 10$  の関係式を満たし、  
 前記第 2 層の厚みが  $10 \mu\text{m}$  以下であり、  
 前記第 1 層の空隙率が前記第 2 層の空隙率より高く、かつ、  
 前記第 1 層の空隙率が  $60\%$  以上である、複合半透膜。

10

## 【請求項 2】

前記第 2 層の厚みが  $5 \mu\text{m}$  以下である、請求項 1 に記載の複合半透膜。

## 【請求項 3】

前記第 2 層の厚みの標準偏差が  $1.0 \mu\text{m}$  以下である、請求項 1 または 2 に記載の複合半透膜。

## 【請求項 4】

前記第 2 層が微粒子を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の複合半透膜。

20

## 【請求項 5】

複合半透膜の膜面方向における長さが  $2.0 \mu\text{m}$  である断面を任意に 10 箇所選択し、前記各断面を電子顕微鏡で観察して前記分離機能層における 10 点平均面粗さを測定し、  
 前記 10 点平均面粗さの 5 分の 1 以上の高さを有する凸部の線密度を求め、  
 前記 10 箇所ですら求めた前記線密度の平均が  $12.0$  個/ $\mu\text{m}$  以上であり、かつ、  
 前記 10 点平均面粗さの 5 分の 1 以上の高さを有する凸部の平均高さを求め、  
 前記 10 箇所ですら求めた前記平均高さの平均が  $110 \text{nm}$  以上である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の複合半透膜。

## 【請求項 6】

前記基材が、ポリエステルを含有する長繊維不織布である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の複合半透膜。

30

## 【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する。本発明に係る複合半透膜は、例えば海水やかん水の淡水化に好適に用いることができる。

## 【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。

40

## 【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、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、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多孔

50

性支持膜上に被覆して得られる複合半透膜は、透水性や塩除去性の高い分離膜として広く用いられている（特許文献 1、2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 9 - 19630 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 169332 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、近年逆浸透膜として複合半透膜を用いる造水プラントでは、ランニングコストの一層の低減を図るため、複合半透膜に対してさらなる高い透水性が求められており、改善の余地があった。

そこで本発明の目的は、従来と同程度の塩除去性を保持しながら、従来よりも高い透水性を有する複合半透膜を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するため、本発明の複合半透膜は下記の構成からなるものである。

< 1 > 基材と、前記基材上に設けられる多孔性支持層と、前記多孔性支持層上に設けられ、連続的に繰り返される凸部および凹部を含むひだ構造を表面に有する分離機能層と、を備える複合半透膜であって、

前記多孔性支持層が、第 1 層と、前記第 1 層よりも前記分離機能層側に存在する第 2 層とを含む多層構造を有し、前記第 1 層の厚み  $x$  ( $\mu\text{m}$ ) と、前記第 2 層の厚み  $y$  ( $\mu\text{m}$ ) が、 $(x/y) \geq 10$  の関係式を満たし、前記第 2 層の厚みが  $10 \mu\text{m}$  以下であり、前記第 1 層の空隙率が前記第 2 層の空隙率より高く、かつ、前記第 1 層の空隙率が  $60\%$  以上である、複合半透膜。

< 2 > 前記第 2 層の厚みが  $5 \mu\text{m}$  以下である、前記 < 1 > に記載の複合半透膜。

< 3 > 前記第 2 層の厚みの標準偏差が  $1.0 \mu\text{m}$  以下である、前記 < 1 > または < 2 > に記載の複合半透膜。

< 4 > 前記第 2 層が微粒子を含む、前記 < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 に記載の複合半透膜

。 < 5 > 複合半透膜の膜面方向における長さが  $2.0 \mu\text{m}$  である断面を任意に 10 箇所選択し、前記各断面を電子顕微鏡で観察して前記分離機能層における 10 点平均面粗さを測定し、前記 10 点平均面粗さの 5 分の 1 以上の高さを有する凸部の線密度を求め、前記 10 箇所求めた前記線密度の平均が  $12.0$  個/ $\mu\text{m}$  以上であり、かつ、前記 10 点平均面粗さの 5 分の 1 以上の高さを有する凸部の平均高さを求め、前記 10 箇所求めた前記平均高さの平均が  $110 \text{nm}$  以上である、前記 < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 に記載の複合半透膜。

< 6 > 前記基材が、ポリエステルを含有する長繊維不織布である、前記 < 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 に記載の複合半透膜。

【発明の効果】

【0007】

本発明によって、従来と同程度の塩除去性を保持しながら、複合半透膜における高い透水性が実現され、当該複合半透膜を用いた造水プラントにおけるランニングコストの低減を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図 1】図 1 は、分離機能層表面のひだ構造における凸部高さの測定方法を模式的に示す図面である。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

## 【0009】

## 1. 複合半透膜

本発明に係る複合半透膜は、基材と、前記基材上に設けられる多孔性支持層と、前記多孔性支持層上に設けられ、連続的に繰り返される凸部および凹部を含むひだ構造を表面に有する分離機能層とを備える。

## 【0010】

## (1-1) 支持膜

支持膜は、基材と前記基材上に設けられる多孔性支持層とを備えるものであり、実質的にイオン等の分離性能を有さず、分離機能層に強度を与えることができる。

支持膜の厚みは、複合半透膜の強度および複合半透膜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、支持膜の厚さは30~300 $\mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは50~250 $\mu\text{m}$ の範囲内である。

10

## 【0011】

なお、本明細書において、特に付記しない限り、層又は膜の厚みとは、それぞれ平均値を意味する。ここで平均値とは相加平均値を表す。

層又は膜の厚みは、層又は膜の断面観察で厚み方向に直交する方向（層又は膜の面方向、水平方向）に20 $\mu\text{m}$ 間隔で測定した20点の厚みの平均値を算出することで求められる。

20

## 【0012】

## (1-1-1) 多孔性支持層

本発明における多孔性支持層は第1層と、前記第1層よりも前記分離機能層側に存在する第2層とを含む多層構造であることが好ましい。

中でも、第1層は基材側の多孔性支持層表面の層であることが好ましく、すなわち基材と接していることが好ましい。また、第2層は分離機能層側の多孔性支持膜表面の層であることが好ましい。

さらに、多孔性支持層は2層構造であり、基材表面に第1層が形成され、前記第1層の表面に第2層が形成され、前記第2層の表面に分離機能層が形成されることがより好ましい。

30

## 【0013】

後に詳述するが、第1層は分離機能層を形成する材料（高分子溶液）を保持し、かつ効率的に多孔性支持層表面に移送する役割を果たすことが好ましく、第2層は分離機能層が形成されるに際し、分離機能層表面の凸部の線密度を制御する役割を果たすことが好ましい。

## 【0014】

多孔性支持層の表面、つまり分離機能層に対向する面は粒状の構造を有することが好ましい。

粒状の構造を有するとは、多孔性支持層の表面の層やその近傍の層が粒子を含むことにより、多孔性支持層の表面が凹凸のある構造であることを表す。粒子を含む多孔性支持層の表面の層又は粒子を含むその近傍の層は先述した第2層であることが好ましく、粒子を含む多孔性支持層の表面の層が第2層であることがより好ましい。

40

## 【0015】

また、前記粒状の構造を形成するための粒子は、直径10nm以上70nm以下の微粒子であることが、粒密度が高くなることから好ましい。

粒密度が高いほど、分離機能層におけるひだ構造の形成の起点が多くなり、分離機能層表面における凸部の線密度が高くなることから、分離機能層の表面積が拡大し、透水性に優れた構造となる。これは、以下の理由によると考えられる。

## 【0016】

分離機能層が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るポリアミドを主成分とする場合において、分離機能層の形成においては、基材と多孔性支持層からなる

50

支持膜に上記の多官能アミン水溶液を接触することにより多孔性支持層の内部に多官能アミン水溶液を保持し、前記多官能アミン水溶液が重縮合時に多孔性支持層の内部から表面へと移送される。

多孔性支持層の多官能アミン水溶液を保持、かつ表面へ移送できる層として、先述した第1層が好ましく用いられる。

なお、本明細書において、「XがYを主成分として含有する」とは、YがXの50重量%以上を占めることを意味し、Xが実質的にYのみを含有する構成を含む。

#### 【0017】

多孔性支持層の表面は重縮合の反応場として機能し、多孔性支持層内部から反応場へと多官能アミン水溶液が供給されることで、分離機能層の凸部が成長する。

先述したように、反応場である多孔性支持層の表面における粒密度が大きいと、凸部の成長点が多くなり、結果として分離機能層の凸部の線密度は高くなる。

一般的に、粒密度が高い多孔性支持層の表面は、緻密で空隙率が低く、孔径が小さい。その一方で、多孔性支持層の内部においては空隙率が高く、孔径が大きく、連続性が高いと、分離機能層を構成するモノマーが反応場に対して均一かつ効率的に供給されるため好ましく、厚さが均一で、凸部の高さが大きい分離機能層が形成される。

#### 【0018】

このように、多孔性支持層内部からの多官能アミン水溶液の供給量と均一性によって分離機能層の厚さの均一性やひだ構造における凸部の高さが決定し、多孔性支持層の分離機能層側の表面構造によって分離機能層の凸部の線密度が決定する。

#### 【0019】

本発明における多孔性支持層は、多官能アミン水溶液を保持し効率的に移送する第1層と、第1層よりも分離機能層寄りに位置し、形成される分離機能層の凸部の線密度を制御する第2層とを備えることが好ましい。特に、第1層は基材に接することが好ましく、第2層は分離機能層に接するように、多孔性支持層の最表層に位置することが好ましい。多孔性支持層表面の空隙率が低いことで（つまり粒密度が高いことで）、上述のひだ構造における凸部の線密度を高くすることができ、その結果、分離機能層の表面積を拡大し、高い透水性を得ることができる。さらに、多孔性支持層の内部が連続性の高い孔を多く有する、空隙率の高い構造を有することで、分離機能層の凸部の高さが大きくなる。

#### 【0020】

第1層は、分離機能層の形成に必要な多官能アミン水溶液を重合場へ移送する役割を果たす。モノマーを効率的に移送するためには連続した細孔を有していることが好ましい。特に、その孔径は0.1 $\mu\text{m}$ 以上1 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、このときの空隙率は60%以上であることが好ましい。

第1層を形成する際に用いる高分子溶液の濃度を調整することにより、第1層の細孔径の大きさを制御することができる。なお、細孔径は水銀圧入法やガス吸着法により求めることができる。

また、後に詳述するが、第1層の空隙率は高分子溶液の濃度を13重量%以上16重量%以下に調整することにより、60%以上とすることができる。

なお、第1層の空隙率は後述する実施例に記載した電子顕微鏡観察による断面観察により求めることができる。

#### 【0021】

第2層は、上述したように、重縮合の反応場となり、かつ分離機能層を形成するモノマーを保持および放出することで、形成する分離機能層へモノマーを供給する役割を果たすと共に、凸部成長の起点としての役割も果たす。

ここで、第2層における粒密度が高い多孔性支持層は、線密度の高い凸部を有する分離機能層を形成できるが、粒密度が高く緻密であるため重縮合場へのモノマーの移送速度が小さく、形成される凸部が小さく不均一になるという不都合がある。

そこで、連続した細孔を有する層である前記第1層を基材側に配置し、緻密な粒状の層を第2層として第1層の上に薄く積層させた多孔性支持層とすることにより、モノマーの

10

20

30

40

50

移送速度を補うことができるので、均一な分離機能層を形成できる。

なお、第1層よりも空隙率の低い第2層を形成するための1つの手法として、第1層を形成する高分子溶液の濃度よりも第2層を形成する高分子溶液の濃度を高くすることが挙げられる。濃度の詳細は後述のとおりである。

このように、凸部の均一性および線密度を同時に制御するためには、多孔性支持層が、第1層とその上に形成された第2層とを備えることが好ましい。

#### 【0022】

特に、第1層の厚み $x$  ( $\mu\text{m}$ )と、第2層の厚み $y$  ( $\mu\text{m}$ )が、 $(x/y) > 10$ の関係式を満たす構造であれば、高い線密度を有する凸部を表面に有する分離機能層が得られると同時に、前記凸部の大きさも十分得ることができると好ましい。厚みの比率 $(x/y)$ は、12以上または15以上であってもよい。また、厚みの比率 $(x/y)$ は、50以下であることで、ひだ構造の凸部の高さをより好ましい範囲に制御することができる。

また、第1層の厚みは、5 ~ 150  $\mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは10 ~ 100  $\mu\text{m}$ の範囲内である。

第2層の厚みは、10  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは5  $\mu\text{m}$ 以下である。第2層の厚みがこの範囲にあることで、高い透水性が得られる。また、第2層の厚みは、1  $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、2  $\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。第2層の厚みがこの範囲にあることで、ひだ構造を確実に制御することができる。

さらに、第2層の厚みの標準偏差が1.0  $\mu\text{m}$ 以下であれば、凸部成長の各起点からモノマーの重合場への移送速度を均一にすることができ、結果的に均一な高さの凸部を形成できるため、さらに好ましい。

なお、第1層や第2層の厚みは、主にマイクロスコープにより求めることができる。

#### 【0023】

本発明における多孔性支持層は、下記素材を主成分として含有することが好ましい。多孔性支持層の素材としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリエステル、セルロース系ポリマー、ビニルポリマー、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルホン、あるいはポリフェニレンオキシドなどのホモポリマー又はコポリマーを単独で若しくはブレンドして使用することができる。

ここでセルロース系ポリマーとしては酢酸セルロース、硝酸セルロースなどが使用され、ビニルポリマーとしてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリルなどが使用できる。

#### 【0024】

中でもポリスルホン、ポリアミド、ポリエステル、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルホンなどのホモポリマーまたはこれらのコポリマーが好ましい。

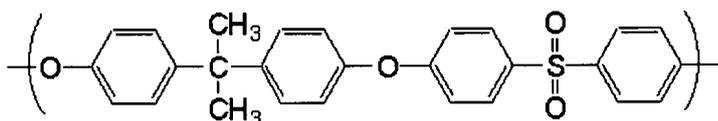
より好ましくは酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィドスルホン、またはポリフェニレンスルホンが挙げられる。

これらの素材の中では化学的、機械的、熱的に安定性が高く、さらに成型が容易であることからポリスルホンが特に好ましく使用できる。

具体的には、多孔性支持層の主成分となる素材として、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、孔径を制御しやすく、寸法安定性が高いため好ましい。

#### 【0025】

##### 【化1】



10

20

30

40

50

## 【0026】

本発明で使用されるポリスルホンは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）でN-メチルピロリドンを展開溶媒に、ポリスチレンを標準物質として測定した場合の重量平均分子量（Mw）が、好ましくは10,000～200,000、より好ましくは15,000～100,000の範囲内にあるものである。

このMwが10,000以上であることで、多孔性支持層として、好ましい機械的強度および耐熱性を得ることができる。また、Mwが200,000以下であることで、溶液の粘度が適切な範囲となり、良好な成形性を実現することができる。

## 【0027】

多孔性支持層は、例えば、上記ポリスルホンを溶解させたN,N-ジメチルホルムアミド（以下、「DMF」と称することもある。）溶液を、基材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り得られる。この方法によって得られた支持膜は、その表面の大部分が直径1～30nmの微細な孔を有することができる。

また、多孔性支持層の厚みは、10～200μmの範囲内にあることが好ましく、より好ましくは20～150μmの範囲内である。

## 【0028】

多孔性支持層がポリスルホンを含有する場合、第1層におけるポリスルホンの含有率および第2層におけるポリスルホンの含有率は、いずれも50質量%以上であることが好ましい。また、多孔性支持層全体において、ポリスルホンの含有率が50質量%以上であることが好ましい。

## 【0029】

## (1-1-2) 基材

支持膜を構成する基材としては、例えば、ポリエステル系重合体、ポリアミド系重合体、ポリオレフィン系重合体、あるいはこれらの混合物や共重合体等が挙げられる。中でも、機械的強度、耐熱性、耐水性等により優れた支持膜を得られることから、ポリエステル系重合体であることが好ましい。

## 【0030】

本発明で用いられるポリエステル系重合体とは、酸成分とアルコール成分からなるポリエステルであり、本発明における基材の主成分であることが好ましい。

酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸および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；および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。

また、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。

## 【0031】

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。中でも製造面でのコストに特に優れている点からポリエチレンテレフタレートのホモポリマーまたはこれらのコポリマーが好ましく用いられる。

## 【0032】

本発明における基材は、前記重合体等からなる布帛状のものである。前記布帛には、強度、凹凸形成能、流体透過性の点で繊維状基材を用いることが好ましい。

基材としては、長繊維不織布及び短繊維不織布のいずれも好ましく用いることができる。

## 【0033】

特に、長繊維不織布は、基材に多孔性支持層の材料である高分子重合体の溶液を流延した際の浸透性に優れ、多孔性支持層が剥離すること、基材の毛羽立ち等により膜が不均一化すること、及びピンホール等の欠点が生じること等を抑制できる。

また、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

10

20

30

40

50

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。

さらには、分離膜の連続製膜において製膜方向に対し張力がかけられる。

以上のことから、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。なお長繊維不織布とは、平均繊維長30cm以上、平均繊維径1~100 $\mu$ mの不織布である。

#### 【0034】

長繊維不織布又は短繊維不織布は、成形性、強度の点で、多孔性支持層とは反対側の表層における繊維が、多孔性支持層側の表層の繊維よりも縦配向であることが好ましい。縦配向については後述する。

そのような構造を取ることにより、強度を保つことで複合半透膜の膜破れ等を防ぐ高い効果を実現されるだけでなく、分離機能層に凹凸を付与する際の、多孔性支持層と基材とを含む積層体としての成形性も向上し、分離機能層表面の凹凸形状が安定するので好ましい。

#### 【0035】

より具体的に、前記長繊維不織布又は短繊維不織布の、多孔性支持層とは反対側の表層における繊維配向度は、0°~25°であることが好ましい。また、多孔性支持層とは反対側の表層における繊維配向度と、多孔性支持層側の表層における繊維配向度との配向度差が10°~90°であることが好ましい。

#### 【0036】

複合半透膜の製造工程やエレメントの製造工程においては加熱する工程が含まれるが、加熱により多孔性支持層または分離機能層が収縮する現象が起きる。特に連続製膜において張力が付与されていない幅方向において顕著である。

収縮することにより寸法安定性等に問題が生じるため、基材としては熱寸法変化率が小さいものが望まれる。不織布において多孔性支持層とは反対側の表層における繊維配向度と多孔性支持層側表層における繊維配向度との差が10°~90°であると、熱による幅方向の変化を抑制することもでき、好ましい。

#### 【0037】

本明細書において「繊維配向度」とは、多孔性支持層を構成する不織布基材の繊維の向きを示す指標である。連続製膜を行う際の製膜方向、すなわち不織布基材の長手方向を0°とし、前記製膜方向と直角方向、すなわち不織布基材の幅方向を90°としたときの、不織布基材を構成する繊維の平均の角度のことを言う。よって、繊維配向度が0°に近いほど縦配向であり、90°に近いほど横配向であることを示す。

#### 【0038】

繊維配向度は以下のように測定する。

不織布からランダムに小片サンプル10個を採取し、該サンプルの表面を走査型電子顕微鏡で100~1000倍で撮影する。撮影像の中で、各サンプルから繊維を10本ずつ選び、計100本の繊維について、不織布の長手方向(縦方向、製膜方向)を0°とし、不織布の幅方向(横方向)を90°としたときの角度を測定する。測定した角度の平均値を、小数点以下第一位を四捨五入して繊維配向度として求める。

#### 【0039】

また、基材の厚みは10~250 $\mu$ mの範囲内にあることが機械的強度及び充填密度の点から好ましく、より好ましくは20~200 $\mu$ mの範囲内である。

#### 【0040】

##### (1-2) 分離機能層

分離機能層は、複合半透膜において溶質の分離機能を担う層である。分離機能層の組成および厚み等の構成は、複合半透膜の使用目的に合わせて設定される。

一般に、分離機能層表面のひだ構造は凸部と凹部とが連続的に繰り返されており、前記凸部の高さ(つまりひだの高さ)を高く(ひだを拡大)すると、透水性は向上するものの塩透過性も大きくなる。

10

20

30

40

50

ひだを拡大することによって高い塩除去性と透水性を両立することができると考えられるのは、あくまで、透水性が上がることによって塩透過量に対して水透過量が相対的に増加した結果として、塩除去性が高い状態に維持されるためであって、塩の透過性を抑制しているわけではない。むしろ、過度に拡大したひだの凸部の存在は、加圧時の膜変形や膜構造破壊につながり、塩除去性を低下させることになる。

**【0041】**

特に、高圧で運転される海水淡水化用の造水プラントに用いられる複合半透膜の場合は、この傾向が性能に現れやすい。

本発明者らは、分離機能層表面のひだ構造における凸部の構造に着目して鋭意検討を行った結果、凸部の線密度及び高さを精密に制御し、凸部の大きさを均一にすることにより、高い塩除去性と高い透水性を両立できることを見出した。

10

**【0042】**

本発明において平均線密度や平均高さを求める際に用いる分離機能層の凸部とは、10点平均面粗さの5分の1以上の高さを有する凸部のことを言う。10点平均面粗さとは、次のような算出方法で得られる値である。

まず電子顕微鏡により、膜面に垂直な断面を後述する倍率で観察する。観察する断面の大きさは、膜表面の水平方向（以下、「膜面方向」と称することもある。）の長さが2.0  $\mu\text{m}$ 以上であり、分離機能層の断面を観察することができればよい。

得られた断面画像には、分離機能層の表面が凸部と凹部が連続的に繰り返される表面形状1（ひだ構造の曲線）が観察される（図1）。この曲線について、ISO 4287:1997に基づき定義される粗さ曲線を求める。そして、上記粗さ曲線の平均線の方向に2.0  $\mu\text{m}$ の幅で断面画像を抜き取る（図1）。

20

なお、平均線とは、ISO 4287:1997に基づき定義される直線であり、測定長さにおいて、平均線と粗さ曲線とで囲まれる領域の面積の合計が平均線の上下で等しくなるように描かれる直線であり、前記膜面方向と平行になる。

**【0043】**

抜き取った幅2.0  $\mu\text{m}$ の断面画像において、上記平均線を基準線2として、分離機能層における凸部（H）の高さと、凹部（D）の深さをそれぞれ測定する。

最も高い凸部（H1）から徐々に高さが低くなって5番目の高さ（H5）までの5つの凸部の高さH1～H5の絶対値について平均値と、最も深い凹部（D1）から徐々に深さが浅くなって5番目の深さ（D5）までの5つの凹部の深さD1～D5の絶対値について平均値を算出し、得られた2つの平均値の絶対値の和を算出する。こうして得られた和が、10点平均面粗さである。

30

**【0044】**

分離機能層の凸部の高さ及び凹部の深さは、透過型電子顕微鏡（TEM）、走査型電子顕微鏡（SEM）等の電子顕微鏡を用いて分析できる。例えば、複合半透膜サンプルを、エポキシ樹脂で包埋後、四酸化オスミウムまたは四酸化ルテニウム、好ましくは四酸化オスミウムによる染色処理を行い、さらにガラスナイフまたはダイヤモンドナイフにより面出し加工および100 nm以下の超薄切片の作製を行い、50～200 kVの加速電圧で透過型電子顕微鏡を用いて観察する。透過型電子顕微鏡は、日立製、H7100FAなどの電子顕微鏡を使用できる。

40

**【0045】**

観察倍率は5,000～100,000倍が好ましく、分離機能層の凸部の高さ及び凹部の深さを求めるには10,000～50,000倍が好ましい。分離機能層の凸部の高さ及び凹部の深さを求めるには、得られた電子顕微鏡写真から観察倍率を考慮してスケールなどで直接測定することができる。

**【0046】**

複合半透膜について、上記で求めた10点平均面粗さの5分の1以上である凸部の個数を計数することで、単位長さあたりの凸部の個数、すなわち、凸部の線密度を求めることができる。ここで、各断面は、上記粗さ曲線の平均線2の方向において、前記単位長さ

50

は  $2.0 \mu\text{m}$  の幅を有するので、 $10$  点平均面粗さの  $5$  分の  $1$  以上である凸部が  $t$  個あった場合に、線密度は  $(t \text{ 個} / 2.0 \mu\text{m})$  となる。

複合半透膜中任意に  $10$  箇所の断面を選択して上記方法で線密度を求め、前記  $10$  箇所で求めた線密度の相加平均を平均線密度とする。

#### 【0047】

本発明における分離機能層の凸部の平均線密度は、好ましくは  $12.0 \text{ 個} / \mu\text{m}$  以上であり、より好ましくは  $13.0 \text{ 個} / \mu\text{m}$  以上である。また、分離機能層の凸部の平均線密度は、好ましくは  $50 \text{ 個} / \mu\text{m}$  以下であり、より好ましくは  $40 \text{ 個} / \mu\text{m}$  以下である。

平均線密度が  $12.0 \text{ 個} / \mu\text{m}$  以上であることで、当該分離機能層を含む複合半透膜は十分な透水性を得られ、さらには加圧時の凸部の変形を抑えることもでき、安定した膜性能を得られる。また平均線密度が  $50 \text{ 個} / \mu\text{m}$  以下であることで、凸部の成長が十分に起こり、所望の透水性を備えた複合半透膜を容易に得ることができる。

#### 【0048】

本発明において、分離機能層の凸部の平均高さは、 $10$  点平均面粗さの  $5$  分の  $1$  以上の高さを有する凸部について測定される値である。凸部の平均高さは具体的には次のようにして測定される。

複合半透膜において、膜面方向の長さが  $2.0 \mu\text{m}$  である断面を任意に  $10$  箇所選択し、前記各断面を電子顕微鏡で観察して前記分離機能層における  $10$  点平均面粗さを、先述した平均線密度と方法と同様にして算出する。当該  $10$  点平均面粗さの  $5$  分の  $1$  以上の高さを有する凸部の高さを測定して、凸部  $1$  個当たりの高さ平均を算出する。これを平均高さという。さらに、前記  $10$  箇所で求めた前記平均高さの相加平均を算出することで、平均高さの平均が得られる。

#### 【0049】

本発明における分離機能層の凸部の平均高さの平均は、好ましくは  $110 \text{ nm}$  以上、より好ましくは  $120 \text{ nm}$  以上である。また、分離機能層の凸部の高さは、好ましくは  $1000 \text{ nm}$  以下であり、より好ましくは  $800 \text{ nm}$  以下である。

凸部の高さが  $110 \text{ nm}$  以上であることで、十分な透水性を備えた複合半透膜を容易に得ることができる。また、凸部の高さが  $1000 \text{ nm}$  以下であることにより、複合半透膜を高圧で運転して使用する際にも凸部形状が潰れることなく、安定した膜性能を得ることができる。

#### 【0050】

分離機能層の組成および厚さ等の構成は、複合半透膜の使用目的に合わせて設定されるが、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  $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲内が好ましく、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$  の範囲内がより好ましい。

#### 【0051】

分離機能層は、ポリアミドを主成分として含有してもよい。分離機能層を構成する前記ポリアミドは、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。

#### 【0052】

多官能アミンとは、一分子中に少なくとも  $1$  つの第一級アミノ基を有し、さらに少なくとも  $1$  つの第一級アミノ基および第二級アミノ基の少なくともいずれか一方を有するアミンをいう。

#### 【0053】

多官能アミンとしては、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、 $1, 4$ -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

10

20

30

40

50

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、多官能アミンは、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い。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(以下、「*m*-PDA」と称することがある。)を用いることがより好ましい。

#### 【0054】

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

#### 【0055】

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としては、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る。

2官能酸ハロゲン化物としては、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。

20

#### 【0056】

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い。また、膜の選択分離性、耐熱性を考慮すると、多官能酸塩化物は一分子中に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より好ましい。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さらに好ましい。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。

30

#### 【0057】

##### 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。製造方法は、基材と多孔性支持層を含む支持膜の形成工程および分離機能層の形成工程を含む。

#### 【0058】

##### (2-1) 支持膜の形成工程

支持膜の形成工程は、基材上に多孔性支持層の第1層となる層を形成させる工程、第2層となる薄膜を作製する工程、および、第2層を第1層の表面に積層させる工程を含んでもよい。または、第1層を形成させる工程と、第1層の表面に直接第2層を形成させる工程を含んでもよい。

40

#### 【0059】

基材上への第1層の形成工程は、基材に第1層を構成する高分子溶液を塗布する工程、基材に前記高分子溶液を含浸させる工程、および、前記高分子溶液を含浸した前記基材を、高分子の良溶媒と比較して前記高分子の溶解度が小さい溶液(以下、単に「非溶媒」と称する。)の凝固浴に浸漬させて前記高分子を凝固させ、高分子の三次元網目構造を形成させる工程を含んでもよい。また、第1層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。

#### 【0060】

50

所定の構造をもつ層を得るためには、前記高分子溶液の基材への含浸を制御する必要がある。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、或いは高分子溶液の温度または濃度を制御することにより高分子溶液の粘度を調整する方法が挙げられ、これらの製造方法を組み合わせることも可能である。

【0061】

基材上に高分子溶液を塗布した後、凝固浴に浸漬させる時間は、通常0.1～5秒間の範囲であることが好ましい。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。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。なお、第1層と基材の間に別の第3の層を形成し、その上に第1層が形成されていてもよい。

10

【0062】

多孔性支持層の第1層を形成する高分子溶液Aがポリスルホンを含有する場合、高分子溶液Aのポリスルホン濃度（すなわち固形分濃度a）は、好ましくは13質量%以上であり、より好ましくは14質量%以上である。また、固形分濃度aは、好ましくは16質量%以下であり、より好ましくは15質量%以下である。固形分濃度aが13質量%以上であることで、連通孔が比較的小さく形成されるので、所望の孔径が容易に得られる。また、固形分濃度aが16質量%以下であることで、高分子の凝固前に相分離が十分に進行できるので、空隙率の高い多孔性構造が容易に得られる。

20

【0063】

高分子溶液塗布時の高分子溶液Aの温度は、ポリスルホンを用いる場合、通常10～60の範囲内で塗布するとよい。この範囲内であれば、高分子溶液Aが析出することなく、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多孔性支持膜が基材に強固に接合し、本発明の多孔性支持膜を得ることができる。なお、高分子溶液Aの好ましい温度範囲は、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。

【0064】

基材上への高分子溶液Aの塗布は、種々のコーティング法によって実施できるが、正確な量のコーティング溶液を供給できることから、ダイコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング等の前計量コーティング法が好ましく適用される。

30

【0065】

本発明の良溶媒とは、高分子材料を溶解するものである。本発明で用いられる良溶媒としては、高分子の種類によって異なるものの、例えばN-メチル-2-ピロリドン（NMP）；テトラヒドロフラン；ジメチルスルホキシド；テトラメチル尿素、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド；アセトン、メチルエチルケトン等の低級アルキルケトン；リン酸トリメチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステルおよびラクトン；並びにこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0066】

前記樹脂の非溶媒としては、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、トリクロルエチレン、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、脂肪族アルコール、またはこれらの混合溶媒などが挙げられる。

40

【0067】

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上記非溶媒であればよい。組成によって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。

また、凝固浴の温度は、-20～100が好ましい。さらに好ましくは10～30

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

50

じる。

【0068】

また、上記高分子溶液Aは、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。

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。

10

【0069】

第2層となる薄膜は、平滑な基板上に第2層を構成する高分子溶液Bを塗布し、高分子の良溶媒と比較して前記高分子の溶解度が小さい非溶媒の凝固浴に浸漬させて前記高分子を凝固させ、薄層を形成させた後、この薄層のみを取り出すことで得られる。

第2層を第1層の表面に積層させる方法としては、例えば、熱により圧着する方法を挙げることができる。また、第1層の表面に微粒子を含む溶液をコーティングさせたり、スプレー塗布をさせることで得ることもできる。第1層とは異なる別の層に積層させる場合も同様である。

【0070】

第2層を形成する高分子溶液Bが、ポリスルホンを含有する場合、高分子溶液Bのポリスルホン濃度（すなわち固形分濃度b）は、好ましくは18質量%以上であり、より好ましくは19質量%以上であり、さらに好ましくは20質量%以上である。また、固形分濃度bは、好ましくは35質量%以下であり、より好ましくは30質量%以下である。

20

高分子溶液Bのポリスルホン濃度を高分子溶液Aのポリスルホン濃度よりも高くすることにより、第1層の空隙率を第2層の空隙率より高くすることが可能となる。特に、質量%に基づく濃度の比率（高分子溶液Aの濃度/高分子溶液Bの濃度）は、1/2以上であることが好ましく、3/4以下であることが好ましい。

固形分濃度bが18質量%以上であることで、相分離により高分子が微小な粒状構造を形成するため、結果的に緻密な層が得られやすくなる。また、固形分濃度bが35質量%以下であることで、分離機能層形成時のモノマー供給速度が小さくなりすぎない程度に、多孔性支持層の表面細孔径が調整される。

30

よって、多孔性支持層の上に形成される分離機能層に、適切な高さを有する凸部が形成することができるようになる。

なお、高分子溶液Bの好ましい温度や塗布法、良溶媒や非溶媒、凝固浴の条件、添加剤などは、先述した第1層を形成する高分子溶液Aと同様である。

【0071】

固形分濃度aと固形分濃度bとが、上述のそれぞれの好ましい数値範囲を満たすことにより、第1層の空隙率を60%以上で、かつ第1層の空隙率を第2層の空隙率より高くすることが可能である。そしてさらに第1層の厚みxと第2層の厚みyが $x/y \geq 10$ の関係式を満たしていると、分離機能層において十分な線密度と高さを併せ有するひだを形成でき、結果的に十分な透水性および塩除去性を有する複合半透膜を得られるため好ましい。さらに、第1層の空隙率は、62%以上であってもよい。また、第1層の空隙率は、90%以下であることが好ましく、80%以下、または70%以下であってもよい。

40

【0072】

なお、高分子溶液Aおよび高分子溶液Bに含まれる樹脂は、同一の樹脂でも、互いに異なる樹脂でも良い。適宜、製造する支持膜の強度特性、透過特性、表面特性などの諸特性をより広い範囲で調製することができる。

なお、高分子溶液Aおよび高分子溶液Bに含まれる溶媒は、それぞれ高分子の良溶媒であれば同一の溶媒でも、異なる溶媒でも良い。適宜、製造する支持膜の強度特性、高分子溶液の基材への含浸を勘案して、より広い範囲で調製することができる。

50

## 【0073】

次に、このような好ましい条件下で得られた基材及び多孔性支持層を含む支持膜を、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50～100が好ましく、さらに好ましくは60～95である。この範囲より高いと、支持膜の収縮度が大きくなり、透水性が低下する。逆に、低いと洗浄効果が小さい。

## 【0074】

## (2-2) 分離機能層の形成工程

次に、複合半透膜を構成する分離機能層の形成工程の一例として、ポリアミドを主成分とする層の形成を挙げて説明する。

ポリアミド分離機能層の形成工程では、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水と非混和性の有機溶媒溶液とを用い、支持膜の表面で界面重縮合を行うことにより、ポリアミド骨格を形成することができる。

## 【0075】

多官能アミン水溶液における多官能アミンの濃度は3.0質量%以上25質量%以下の範囲内であることが好ましく、より好ましくは5.0質量%以上20質量%以下の範囲内である。この範囲であると十分な透水性と塩およびホウ素の除去性能を得ることができると同時に、十分な硬度を有するポリアミドを形成できる。

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、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。

## 【0076】

界面重縮合を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支持膜に接触させる。接触は、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支持膜にコーティングする方法や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。支持膜と多官能アミン水溶液との接触時間は、5秒以上10分以下の範囲内であることが好ましく、10秒以上3分以下の範囲内であるとさらに好ましい。

## 【0077】

多官能アミン水溶液を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、複合半透膜形成後に液滴残存部分が欠点となって複合半透膜の除去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。

## 【0078】

次いで、多官能アミン水溶液接触、液切り後の支持膜に、多官能酸ハロゲン化物を含む水と非混和性の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を形成させる。

## 【0079】

水と非混和性の有機溶媒溶液中の多官能酸ハロゲン化物濃度は、0.15質量%以上10質量%以下の範囲内であると好ましく、0.16質量%以上2.0質量%以下の範囲内であるとさらに好ましい。多官能酸ハロゲン化物濃度が0.15質量%以上であることで十分な反応速度が得られ、また、10質量%以下であることで副反応の発生を抑制することができる。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。

10

20

30

40

50

## 【0080】

水と非混和性の有機溶媒は、多官能酸ハロゲン化物を溶解し、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、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどの炭化水素化合物が挙げられる。

多官能酸ハロゲン化物を含む有機溶媒溶液を支持膜へ接触させる方法は、多官能アミン水溶液を支持膜へ被覆する方法と同様に行えばよい。

## 【0081】

本発明の界面重縮合工程においては、支持膜上を架橋ポリアミド薄膜で十分に覆い、かつ、接触させた多官能酸ハロゲン化物を含む水と非混和性の有機溶媒溶液を支持膜上に残存させておくことが肝要である。このため、界面重縮合を実施する時間は、0.1秒以上3分以下が好ましく、0.1秒以上1分以下であるとより好ましい。

界面重縮合を実施する時間が0.1秒以上3分以下であることで、支持膜上を架橋ポリアミド薄膜で十分に覆うことができ、かつ多官能酸ハロゲン化物を含む有機溶媒溶液を支持膜上に保持することができる。

## 【0082】

界面重縮合によって支持膜上にポリアミド分離機能層を形成した後は、余剰の溶媒を液切りする。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分以上5分以下であることが好ましく、1分以上3分以下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ってポリアミド分離機能層に欠損部が発生し、膜性能が低下する。

## 【0083】

## 3. 複合半透膜の利用

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、このエレメントは、直列または並列に接続されて圧力容器に収納されることで、複合半透膜モジュールを構成することもできる。

また、上記の複合半透膜やそのエレメント又はモジュールは、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。

## 【0084】

流体分離装置の操作圧力は高い方が塩除去性は向上するが、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、1.0MPa以上、10MPa以下が好ましい。

供給水温度は、高くなると塩除去性が低下するが、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。

## 【0085】

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~100g/L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」で表されるか、1Lの重量を1kgと見なして「質量比」で表される。

なお、定義によれば、0.45μmのフィルターで濾過した溶液を39.5~40.5の温度で蒸発させ残留物の重さからTDSを算出できるが、より簡便には実用塩分から換算する。

10

20

30

40

50

## 【実施例】

## 【0086】

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りなんら限定されるものではない。

## 【0087】

< 複合半透膜の作製 >

以下の実施例では、ポリスルホンとしてソルベイアドバンストポリマーズ株式会社製ポリスルホンUDELP-3500を用いた。

(実施例1)

溶媒であるDMFおよび溶質であるポリスルホンの混合物を攪拌しながら90℃で2時間加熱保持することで、ポリスルホン13質量%のDMF溶液(高分子溶液A)を調製した。調製した高分子溶液Aは室温まで冷却し、押出機に供給して高精度濾過した。その後、濾過した高分子溶液Aを、ポリエチレンテレフタレート繊維からなる長繊維不織布(糸径:1デシテックス、厚み:約90μm、通気度:1.3cc/cm<sup>2</sup>/sec)上にスリットダイを介して100μmの厚みで塗布し、直ちに純水中に浸漬して、多孔性支持層の第1層を作製した。

続いて、ポリスルホン20重量%のDMF溶液(高分子溶液B)を、上記と同様の方法で調製・ろ過し、平滑なガラス基板上にスリットダイを介して10μmの厚みで塗布し直ちに純水中に浸漬させた。その後ガラス基板とポリスルホン層を分離させ、ポリスルホン層を前記第1層の表面に70℃の熱をかけた上で圧着させ、2層構造の多孔性支持層を含む支持膜を得た。得られた支持膜を、70℃の水で2分間洗浄した。

洗浄した支持膜を、m-PDAの4.0質量%水溶液中に2分間浸漬した後、膜面が鉛直になるようにゆっくりと引き上げた。エア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0.12質量%を含む25%のn-デカン溶液を膜表面が完全に濡れるように塗布した。1分間静置した後、膜から余分な溶液を除去するために膜面を1分間鉛直に保持して液切りした。その後、45℃の水で2分間洗浄することで、基材、多孔性支持層、およびポリアミド分離機能層を備える複合半透膜を得た。

## 【0088】

(実施例2)

実施例1において、高分子溶液Aとしてポリスルホン15質量%のDMF溶液を用いて110μmの厚みで塗布した以外は、実施例1と同様にして、実施例2における複合半透膜を得た。

(実施例3)

実施例1において、高分子溶液Aを120μmの厚みで塗布し、高分子溶液Bとしてポリスルホン25質量%のDMF溶液を用いて5μmの厚みで塗布した以外は、実施例1と同様にして、実施例3における複合半透膜を得た。

(実施例4)

実施例1において、高分子溶液Aとしてポリスルホン13質量%のNMP溶液を、高分子溶液Bとしてポリスルホン20質量%のNMP溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして、実施例4における複合半透膜を得た。

## 【0089】

(比較例1)

実施例1において、高分子溶液Aを90μmの厚みで塗布した以外は、実施例1と同様にして、比較例1における複合半透膜を得た。

(比較例2)

実施例1において、高分子溶液Aを150μmの厚みで、さらに高分子溶液Bを15μmの厚みで塗布した以外は、実施例1と同様にして、比較例2における複合半透膜を得た。

(比較例3)

ポリスルホン 20 重量%の DMF 溶液のみを、スリットダイを用いて 120 μm の厚みで不織布上に塗布した以外は、実施例 1 と同様の手順によって一層の多孔性支持膜を得た。得られた多孔性支持膜上に、実施例 1 と同様の手順によって分離機能層を形成し、比較例 1 における複合半透膜を得た。

( 比較例 4 )

高分子溶液としてポリスルホン 13 重量%の DMF 溶液を用いた以外は、比較例 3 と同様に、比較例 4 における複合半透膜を得た。

【 0090 】

< 多孔性支持層の厚みの測定 >

得られた複合支持膜サンプルについて、キーエンス製デジタルマイクروسコープ VHX - 1000 を用いて断面写真を撮影した。このときの観察倍率は 100 倍であった。得られた断面写真の任意の 30 箇所について、それぞれの支持層の厚みをスケールで測定し、平均厚みを求めた。

同様の作業を計 10 個の複合半透膜サンプルについて行い、10 個の厚みの値から相加平均による平均厚みを求めた。

【 0091 】

< 凸部の線密度および平均高さの測定 >

得られた複合半透膜サンプルをエポキシ樹脂で包埋し、断面観察を容易にするため四酸化オスミウムで染色した。これをウルトラミクロトームで切断し超薄切片を作製した。

得られた超薄切片について、透過型電子顕微鏡を用いて断面写真を撮影した。観察時の加速電圧は 100 kV であり、観察倍率は 10,000 倍であった。得られた断面写真について、膜面方向の長さ 2.0 μm の距離における分離機能層の凸部の数をスケールを用いて測定し、上述した方法に従って 10 点平均面粗さを算出した。この 10 点平均面粗さに基づいて、10 点平均面粗さの 5 分の 1 以上の高さを有する部分を凸部として、その数を数え、分離機能層の凸部の線密度を求めた。また、断面写真中の全ての凸部の高さをスケールで測定し、凸部の平均高さを求めた。

同様の作業を計 10 個の超薄切片について行い、10 個の線密度の値から相加平均による平均線密度を求めた。また、10 個の平均高さの相加平均の値を求めた。

【 0092 】

< 多孔性支持層の第 1 層の空隙率の測定 >

複合半透膜サンプルをエポキシ樹脂で包埋し、断面観察を容易にするため四酸化オスミウムで染色した。続いて、FIB-SEM を用いて、イオンビームによるサンプルのエッチングおよび断面観察を 200 回繰り返し行った。得られた断面写真より、奥行き方向に約 2 μm の厚みを有する三次元像を再構築した。この三次元像の画像解析を行い、多孔性支持層の第 1 層部分の空隙率を算出した。

なお、第 2 層を形成する高分子溶液のポリスルホン濃度 ( 表 1 中、「高分子濃度」として表している。 ) は第 1 層を形成する高分子溶液のポリスルホン濃度よりも高いことから、第 2 層の空隙率は第 1 層の空隙率よりも低いと推測できる。

【 0093 】

< 塩除去性 ( TDS 除去率 ) >

温度 25、pH 6.5 の海水 ( 供給水に該当 ) を、操作圧力 5.5 MPa で得られた複合半透膜に供給し、24 時間に渡って過処理を行った。得られた透過水を、塩除去性の測定に用いた。

東亜電波工業株式会社製電気伝導度計で供給水および透過水の電気伝導度を測定することにより、実用塩分を得た。この実用塩分を換算して得られる TDS 濃度から、次の式により塩除去性すなわち TDS 除去率を求めた。

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

【 0094 】

< 膜透過流束 >

24時間の上記ろ過処理により得られた透過水量を、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( $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{日}$ )として表した。

【0095】

以上、実施例1~4及び比較例1~4の結果を表1に示す。なお、分離機能層の凸部の線密度および平均高さは、表1においてそれぞれ「ひだ線密度」、「ひだ高さ」として示す。実施例1~4より、本発明により、高いTDS除去率を維持しながらも、高い透水性を有する複合半透膜が得られることがわかった。

【0096】

【表1】

	高分子溶液				多孔性支持層				分離機能層		複合半透膜性能 (@5.5MPa)	
	第1層		第2層		第1層 厚み	第2層 厚み	第2層 標準偏差	第1層 空隙率	ひだ 線密度	ひだ高さ	TDS 除去率	膜透過 流束
	溶媒	高分子濃度 (重量%)	溶媒	高分子濃度 (重量%)	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\mu\text{m}$ )	(%)	(個/ $\mu\text{m}$ )	(nm)	(%)	( $\text{m}^3/\text{m}^2$ /日)
実施例1	DMF	13	DMF	20	100	10	0.97	64	12.1	111	99.75	1.20
実施例2	DMF	15	DMF	20	110	10	0.96	60	12.5	115	99.79	1.15
実施例3	DMF	13	DMF	25	120	5	0.57	64	13.5	130	99.84	1.35
実施例4	NMP	13	NMP	20	100	10	0.96	65	12.2	110	99.76	1.17
比較例1	DMF	13	DMF	20	90	10	0.95	62	12.0	95	99.76	1.02
比較例2	DMF	13	DMF	20	150	15	0.96	54	12.4	103	99.74	0.98
比較例3	DMF	20	-	-	120	-	-	45	13.0	70	99.85	0.60
比較例4	DMF	13	-	-	120	-	-	75	7.8	132	99.37	1.34

10

20

【産業上の利用可能性】

【0097】

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。

【符号の説明】

【0098】

1 分離機能層

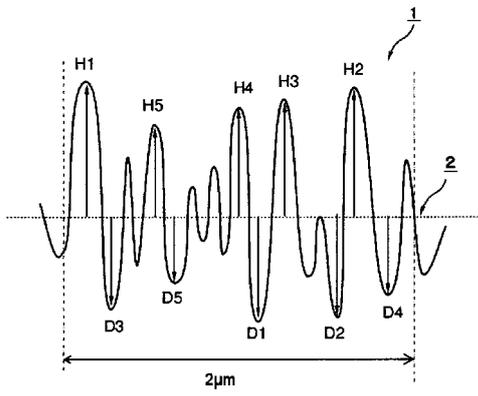
2 基準線

H1、H2、H3、H4、H5 分離機能層のひだ構造における凸部の高さ

D1、D2、D3、D4、D5 分離機能層のひだ構造における凹部の深さ

30

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 小岩 雅和

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 木村 将弘

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 KE06Q KE15Q KE16Q LA06 MA03 MA09 MA10  
MA31 MA40 MB01 MB06 MB15 MC11 MC18 MC22 MC23 MC27  
MC39 MC48 MC54X MC61 MC62X MC63 NA10 NA46 NA47 NA52  
PA01 PB03 PB04 PB05 PB08