

(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
2023年9月21日(21.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/176049 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 61/12 (2006.01) *B01D 71/56* (2006.01)
B01D 65/08 (2006.01) *C02F 1/44* (2023.01)
B01D 69/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/043353
- (22) 国際出願日: 2022年11月24日(24.11.2022)
- (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:
202210247509.0 2022年3月14日(14.03.2022) CN
- (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: 川島 敏行 (KAWASHIMA, Toshiyuki); 〒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). 能見 俊祐 (NOMI, Shunsuke); 〒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). 宮部 倫次 (MIYABE, Tomotsugu); 〒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). フー ユンシャ (HU, Yunxia); 300387 天津市西青区賓水西道399号 天津工業大学内 Tianjin (CN). リー シャオル (LI, Shaolu); 300387 天津市西青区賓水西道399号 天津工業大学内 Tianjin (CN). グワン ヤーシュ (GUAN, Yaxu); 300387 天津市西青区賓水西道399号 天津工業大学内 Tianjin (CN). チン イーウエン (QIN, Yiwen); 300387 天津市西青区賓水西道399号 天津工業大学内 Tianjin (CN). ゴン ゲンハオ (GONG, Genghao); 300387 天津市西青区賓水西道399号 天津工業大学内 Tianjin (CN).
- (74) 代理人: 弁理士法人ユニアス国際特許事務所 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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 REVERSE OSMOSIS MEMBRANE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 複合逆浸透膜及びその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a composite reverse osmosis membrane that exhibits improved permeability and antifouling properties, and a production method therefor. A composite reverse osmosis membrane according to the present invention is configured by forming a skin layer containing a polyamide resin on a surface of a porous support, wherein the polyamide resin is a modified polyamide resin modified by a polyalkylene imine derivative and an amino acid.

(57) 要約: 本発明は、透水性及び防汚性能を向上させた複合逆浸透膜及びその製造方法を提供することを目的とする。本発明の複合逆浸透膜は、ポリアミド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ものであり、前記ポリアミド樹脂は、ポリアルキレンイミン誘導体とアミノ酸とによって変性された変性ポリアミド樹脂である。



WO 2023/176049 A1

明 細 書

発明の名称：複合逆浸透膜及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、スキン層とこれを支持する多孔性支持体とを含む複合逆浸透膜及びその製造方法に関する。かかる複合逆浸透膜は、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。

背景技術

[0002] 複合逆浸透膜を用いた水処理工程では、時間の経過に伴って水透過量や塩阻止率のような水透過特性が低下する現象、即ちファウリングが発生しており、水処理施設の運営コストの中で最も多くのコストがこのようなファウリングによる損失処理及びファウリング防止に使われている。そのため、このようなファウリングに対する根本的な防止策が求められている。

[0003] ファウリングを引き起こす原因物質は、その性状によって、無機結晶質ファウリング、有機物ファウリング、粒子及びコロイドファウリング、微生物ファウリングに分けられる。ポリアミド系複合逆浸透膜の場合は、水中に存在する微生物が分離膜の表面に吸着し、薄いバイオフィルムを形成することにより発生する微生物ファウリングが主原因物質である。

[0004] ファウリングを減らすために、原水の前処理、分離膜表面の電気的性質改質、モジュール工程条件改質、周期的クリーニングなどの方法が広く用いられている。特に、複合逆浸透膜で最も激しく発生する微生物によるファウリングの場合、塩素のような殺菌剤の処理によって微生物によるファウリングが著しく減少することが知られている。しかし、塩素の場合、発癌物質など

の副産物を発生させるので、飲料水を生産する工程にそのまま適用するには多くの問題点がある。

- [0005] 最近のアンチファウリング分離膜の研究は、分離膜表面の電荷的な特性を変化させることに焦点を合わせている。例えば、逆浸透複合膜上に、非イオン系の親水性基を有する架橋した有機重合体を含む表層を形成する方法が提案されている（特許文献1）。また、ポリアミド薄膜上に、エポキシ化合物を架橋させた非水溶性高分子にて親水性コートを行う方法が提案されている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平11-226367号公報
特許文献2：特開2004-25102号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかし、特許文献1及び2の方法は、生物由来の汚染、あるいはそれに起因する副次的な汚染等による膜特性の低下を抑制する効果が低い。また、分離膜の表面にコート層を別途設けると、透水性が低下するという問題があった。

- [0008] 本発明は、透水性及び防汚性能を向上させた複合逆浸透膜及びその製造方法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

- [0009] 本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下に示す複合逆浸透膜により上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0010] すなわち、本発明は、ポリアミド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逆浸透膜において、前記ポリアミド樹脂は、ポリアルキレンイミン誘導体とアミノ酸とによって変性された変性ポリアミド樹脂

であることを特徴とする複合逆浸透膜、に関する。

[0011] また、本発明は、多官能アミン成分を含む水溶液と多官能酸ハライド成分を含む有機溶液とを多孔性支持体上で接触させて、ポリアミド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、及びポリアルキレンイミン誘導体とアミノ酸とを含む溶液又はガスを前記スキン層に接触させて、前記ポリアミド樹脂を変性する工程を含む複合逆浸透膜の製造方法、に関する。

[0012] 前記ポリアルキレンイミン誘導体は、ポリエチレンイミンの窒素原子にアニオン性官能基が付加した変性ポリエチレンイミンであることが好ましい。

[0013] 前記アニオン性官能基は、カルボキシアルキル基、スルホン酸基、又はリン酸基であることが好ましい。

[0014] 前記アミノ酸は、塩基性アミノ酸であることが好ましい。また、前記塩基性アミノ酸は、アルギニンであることが好ましい。

発明の効果

[0015] 本発明の複合逆浸透膜の少なくともスキン層表面は、ポリアルキレンイミン誘導体とアミノ酸とによって変性された変性ポリアミド樹脂により形成されているため、親水性及び透水性に優れており、また優れたアンチファウリング特性及び／又は抗菌特性を有している。

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。本発明の複合逆浸透膜は、ポリアミド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ものであり、前記ポリアミド樹脂は、ポリアルキレンイミン誘導体とアミノ酸とによって変性された変性ポリアミド樹脂であることを特徴とする。

[0017] 前記ポリアミド樹脂は、多官能アミン成分と多官能酸ハロゲン成分とを重合して得られる。

[0018] 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、脂肪族及び脂環式の多官能アミンが挙げられる。

[0019] 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。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] 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、シクロヘキサタ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。

[0028] 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。

[0029] また、ポリアミド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。

[0030] スキン層を支持する多孔性支持体は、スキン層を支持しうるものであれば特に限定されず、通常平均孔径10～500 Å程度の微孔を有する限外濾過膜が好ましく用いられる。多孔性支持体の形成材料としては、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンのようなポリアリ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が、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、ポリアリールエーテルスルホンが好ましく用いられる。かかる多孔性支持体の厚さは、通常約25～125 μm、好ましくは約40～75 μmであるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。なお、多孔性支持体は、通常、織布や不織布等の基材による裏打ちにて補強されている。

[0031] ポリアミド樹脂を含むスキン層を多孔性支持体の表面に形成する方法は特に制限されず、あらゆる公知の手法を用いることができる。例えば、界面縮

合法、相分離法、薄膜塗布法などが挙げられる。界面縮合法とは、具体的に、多官能アミン成分を含有するアミン水溶液と、多官能酸ハライド成分を含有する有機溶液とを接触させて界面重合させることによりスキン層を形成し、該スキン層を多孔性支持体上に載置する方法や、多孔性支持体上での前記界面重合によりポリアミド樹脂のスキン層を多孔性支持体上に直接形成する方法である。

[0032] 本発明においては、多官能アミン成分を含むアミン水溶液からなる水溶液被覆層を多孔性支持体上に形成し、次いで多官能酸ハライド成分を含有する有機溶液と水溶液被覆層とを接触させて界面重合させることによりスキン層を形成する方法が好ましい。

[0033] 前記界面縮合法において、アミン水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0.5～4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。

[0034] 前記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。

[0035] 前記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またはナフテン系溶媒である。有機溶媒は1種単独で用いてもよく、2種以上の混合溶媒として用いてもよい。

[0036] 前記アミン水溶液又は有機溶液には、製膜を容易にしたり、得られる複合逆浸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、アシル化触媒などが挙げられる。

[0037] 本発明においては、多孔性支持体の表面にスキン層を形成した後（ただし、完全に形成されていなくてもよく、形成途中でもよい。）、ポリアルキレンイミン誘導体とアミノ酸とを含む溶液又はガスを前記スキン層に接触させて、少なくとも前記スキン層の表面のポリアミド樹脂を変性ポリアミド樹脂に変性する。詳しくは、前記スキン層を形成するポリアミド樹脂に残存するハロゲン化アシル基にポリアルキレンイミン誘導体とアミノ酸とを反応させることにより、新たに形成されたアミド結合を介して前記ポリアミド樹脂にポリアルキレンイミン誘導体由来の有機基とアミノ酸由来の有機基を導入する。

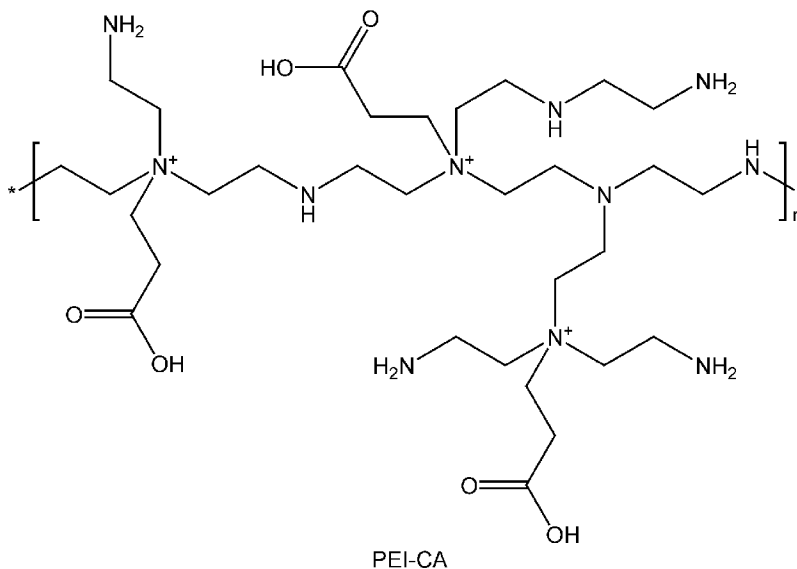
[0038] 前記ポリアルキレンイミン誘導体としては、例えば、エチレンイミン、プロピレンイミン、ブチレンイミン、ジメチルエチレンイミン、ペンチレンイミン、ヘキシレンイミン、ヘプチレンイミン、及びオクチレンイミン等の炭素数2～8のアルキレンイミン、好ましくは炭素数2～4のアルキレンイミンの1種又は2種以上を常法により重合して得られるポリアルキレンイミンを種々の化合物と反応させて化学的に変性させた変性ポリアルキレンイミン

が挙げられる。前記ポリアルキレンイミンは、線状であってもよく、分岐状であってもよい。

[0039] 前記ポリアルキレンイミン誘導体は、透水性及び防汚性能を向上させる観点から、ポリエチレンイミンの窒素原子にアニオン性官能基が付加した変性ポリエチレンイミンであることが好ましい。前記アニオン性官能基は、アニオン性基を有する官能基であれば特に制限されないが、カルボキシアルキル基（アルキル基の炭素数は好ましくは1～10、より好ましくは1～5である。）、スルホン酸基、又はリン酸基であることが好ましい。

[0040] 前記ポリアルキレンイミン誘導体は、より好ましくは下記の変性ポリエチレンイミンである。

[化1]



[0041] 前記ポリアルキレンイミン誘導体の重量平均分子量は、透水性及び防汚性能を向上させるの観点から、好ましくは800～250000であり、より好ましくは1800～70000であり、さらに好ましくは3000～50000であり、さらに好ましくは5000～30000であり、特に好ましくは5000～20000である。

[0042] 前記アミノ酸は特に制限されないが、透水性及び防汚性能を向上させるの観点から、塩基性アミノ酸であることが好ましい。前記塩基性アミノ酸とし

ては、例えば、リシン、アルギニン、ヒスチジン、オルニチン、及びトリプトファンなどが挙げられ、これらのうち、好ましくはアルギニンである。

[0043] ポリアルキレンイミン誘導体とアミノ酸とを含む溶液（水溶液又は有機溶液）を前記スキン層に接触させる方法は特に制限されず、例えば、前記溶液を前記スキン層に塗布する方法、前記溶液中に前記スキン層を浸漬する方法などが挙げられる。

[0044] ポリアルキレンイミン誘導体とアミノ酸とを含むガス（例えば、希ガスなど）を前記スキン層に接触させる方法は特に制限されず、例えば、前記ガスを前記スキン層に吹き付ける方法、前記ガス雰囲気下に前記スキン層を曝す方法などが挙げられる。

[0045] 前記溶液中又はガス中のポリアルキレンイミン誘導体の濃度、アミノ酸の濃度、ポリアルキレンイミン誘導体とアミノ酸との濃度比、並びに前記溶液又はガスを前記スキン層に接触させる時間（反応時間）や温度等は特に制限されず、適宜調整する。

[0046] 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0.05～2 μm程度であり、好ましくは、0.1～1 μmである。

[0047] 本発明の複合逆浸透膜は、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、複合逆浸透膜の塩阻止性、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。

実施例

[0048] 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。

[0049] 比較例 1

トリエチルアミン 1.1 質量%、カンファースルホン酸 2.4 質量%、及び m-フェニレンジアミン 2.0 質量% を含有するアミン水溶液を多孔性ポリスルホン支持膜上に塗布し、2 分後、余分なアミン水溶液を除去することにより水溶液被覆層を形成した。次に、前記水溶液被覆層の表面にトリメシ

ン酸クロライド0.1質量%を含有するヘキサン溶液を塗布し、1分後、余分なヘキサン溶液を除去し、その後、空气中で2分間ヘキサンを蒸発させ、その後、60℃の熱風乾燥機中で10分間保持して、多孔性ポリスルホン支持膜上にポリアミド樹脂を含むスキン層を形成して複合逆浸透膜を作製した。

[0050] 比較例2

トリエチルアミン1.1質量%、カンファースルホン酸2.4質量%、及びm-フェニレンジアミン3.4質量%を含有するアミン水溶液を多孔性ポリスルホン支持膜上に塗布し、2分後、余分なアミン水溶液を除去することにより水溶液被覆層を形成した。次に、前記水溶液被覆層の表面にトリメシン酸クロライド0.15質量%を含有するヘキサン溶液を塗布し、1分後、余分なヘキサン溶液を除去し、その後、空气中で2分間ヘキサンを蒸発させ、その後、60℃の熱風乾燥機中で10分間保持して、多孔性ポリスルホン支持膜上にポリアミド樹脂を含むスキン層を形成して複合逆浸透膜を作製した。

[0051] 実施例1

トリエチルアミン1.1質量%、カンファースルホン酸2.4質量%、及びm-フェニレンジアミン2.0質量%を含有するアミン水溶液を多孔性ポリスルホン支持膜上に塗布し、2分後、余分なアミン水溶液を除去することにより水溶液被覆層を形成した。次に、前記水溶液被覆層の表面にトリメシン酸クロライド0.1質量%を含有するヘキサン溶液を塗布し、1分後、余分なヘキサン溶液を除去し、その後、空气中で2分間ヘキサンを蒸発させて、ポリアミド樹脂を含むスキン層を形成した。その後、ポリアルキレンイミン誘導体として前記PEI-CAを0.4質量%及びアルギニンを0.1質量%含む水溶液をスキン層の表面に塗布して 25 ± 0.2 ℃及び湿度 40 ± 2 %RHの雰囲気下で2分間保持し、その後、60℃の熱風乾燥機中で10分間保持して、スキン層を形成するポリアミド樹脂を変性した。それにより、多孔性ポリスルホン支持膜上に変性ポリアミド樹脂を含むスキン層を有す

る複合逆浸透膜を作製した。

[0052] 実施例 2

トリエチルアミン 1.1 質量%、カンファースルホン酸 2.4 質量%、及び m-フェニレンジアミン 3.4 質量% を含有するアミン水溶液を多孔性ポリスルホン支持膜上に塗布し、2 分後、余分なアミン水溶液を除去することにより水溶液被覆層を形成した。次に、前記水溶液被覆層の表面にトリメチン酸クロライド 0.15 質量% を含有するヘキサン溶液を塗布し、1 分後、余分なヘキサン溶液を除去し、その後、空气中で 2 分間ヘキサンを蒸発させて、ポリアミド樹脂を含むスキン層を形成した。その後、ポリアルキレンイミン誘導体として前記 PEI-CA を 0.4 質量% 及びアルギニン を 0.1 質量% 含む水溶液をスキン層の表面に塗布して 25 ± 0.2 °C 及び湿度 40 ± 2 % RH の雰囲気下で 2 分間保持し、その後、60 °C の熱風乾燥機中で 10 分間保持して、スキン層を形成するポリアミド樹脂を変性した。それにより、多孔性ポリスルホン支持膜上に変性ポリアミド樹脂を含むスキン層を有する複合逆浸透膜を作製した。

[0053] [評価及び測定方法]

(透過流束及び塩阻止率の測定)

比較例 1 及び 2、実施例 1 及び 2 で作製した複合逆浸透膜、並びに比較例 3 としてデュポン社製の RO 膜 (商品名: CR100) について、逆浸透クロスフローテストシステム (有効膜表面積: 28.26 cm^2) を使用して、透過流束 (Flux) と塩阻止率 (Rej) を測定した。最初に 20 バールの圧力で 2 時間操作して複合逆浸透膜の透過性を安定化させた。次に、濃度 2000 mg/L の NaCl を含む供給水溶液を用いて、15 バールの圧力で 1 時間操作した後、複合逆浸透膜の透過流束を測定した (30 分間の浸透液を収集)。透過流束は下記式 (1) により求めた。また、導電率計 (Thermo、Eutech CON2700、USA) を使用して、供給液と浸透液の濃度を測定した。塩阻止率は下記式 (2) により求めた。テストを 3 回繰り返し、平均データを最終結果とした。結果を表 1 に示す。

[数1]

$$J = \frac{V}{A \times \Delta P} \times \Delta t \quad (1)$$

J : 透過流束 ($L m^{-2} h^{-1} b a r^{-1}$ 、LMH/b a r)

V : 浸透液の体積 (L)

A : 複合逆浸透膜の有効膜表面積 ($28.26 c m^2$)

Δt : 浸透時間 (h)

ΔP : 浸透圧力 (bar)

[数2]

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (2)$$

R : 塩阻止率 (%)

C f : 供給液濃度 (m g / L)

C p : 浸透液濃度 (m g / L)

[0054] (アンチファウリングの評価)

モデル汚染物質として、D T A B (Dodecyl Trimethyl Ammonium Bromide ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド)、及びS D S (ドデシル硫酸ナトリウム)を使用した。D T A Bは、プラス電荷を持つ界面活性剤である小分子汚染物質の一例として採用した。S D Sは、マイナス荷電を持つ界面活性剤の一例として採用した。これらは、水体系の中で一般的な有機汚染物質の典型的な代表例である。

アンチファウリング実験は、下記の4段階で行った。

第1段階では、R Oシステムを15 b a r、クロスフロー速度14 c m / sで30分間操作し、2000 m g / LのN a C lを含む供給水溶液を使用して、ベースラインの透過流束と塩阻止率を決定した。

第2段階では、前記モデル汚染物質を前記供給水溶液に200 p p m添加

し、第1段階と同じ条件でROシステムを6時間操作して、透過流束を再度測定した。

第3段階では、3 L/minの循環流量で30分間脱イオン水を使用して複合逆浸透膜を洗浄した。

第4段階では、2000 mg/LのNaClを含む供給水溶液を使用して、透過流束を再度測定した。

そして、Flux低下率 (decline rate) 及びFlux非回復率 (irreversible recovery rate) を下記式により算出した。結果を表1に示す。

Flux低下率 (%) = {1 - (第2段階における透過流束 / 第1段階における透過流束)} × 100

Flux非回復率 (%) = {1 - (第4段階における透過流束 / 第1段階における透過流束)} × 100

[0055] [表1]

	透過流束 ($L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$)	塩阻止率 (%)	Flux低下率 (DTAB) (%)	Flux非回復率 (DTAB) (%)	Flux低下率 (SDS) (%)	Flux非回復率 (SDS) (%)
比較例1	2.42	99.65	70.86	41.99	25.67	27.31
比較例2	1.51	99.54	67.17	38.32	12.28	12.21
実施例1	3.99	98.40	30.43	27.32	23.29	22.00
実施例2	3.38	99.04	35.60	14.28	21.72	7.75
比較例3	3.24	98.72	48.29	28.55	25.49	17.17

[0056] 表1に示すように、前記PEI-CAとアルギニンによって変性された変性ポリアミド樹脂から形成されたスキン層を有する実施例1及び2の複合逆浸透膜は、未変性のポリアミド樹脂から形成されたスキン層を有する比較例1及び2の複合逆浸透膜に比べて透過流速が向上しており、また、未変性のポリアミド樹脂から形成されたスキン層を有する比較例3のRO膜に比べてFlux低下率が低く、アンチファウリング特性に優れていることがわかる。

産業上の利用可能性

[0057] 本発明の複合逆浸透膜は、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] ポリアミド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逆浸透膜において、前記ポリアミド樹脂は、ポリアルキレンイミン誘導体とアミノ酸とによって変性された変性ポリアミド樹脂であることを特徴とする複合逆浸透膜。
- [請求項2] 前記ポリアルキレンイミン誘導体は、ポリエチレンイミンの窒素原子にアニオン性官能基が付加した変性ポリエチレンイミンである請求項1に記載の複合逆浸透膜。
- [請求項3] 前記アニオン性官能基は、カルボキシアルキル基、スルホン酸基、又はリン酸基である請求項2に記載の複合逆浸透膜。
- [請求項4] 前記アミノ酸は、塩基性アミノ酸である請求項1～3のいずれかに記載の複合逆浸透膜。
- [請求項5] 前記塩基性アミノ酸は、アルギニンである請求項4に記載の複合逆浸透膜。
- [請求項6] 多官能アミン成分を含む水溶液と多官能酸ハライド成分を含む有機溶液とを多孔性支持体上で接触させて、ポリアミド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、及びポリアルキレンイミン誘導体とアミノ酸とを含む溶液又はガスを前記スキン層に接触させて、前記ポリアミド樹脂を変性する工程を含む複合逆浸透膜の製造方法。
- [請求項7] 前記ポリアルキレンイミン誘導体は、ポリエチレンイミンの窒素原子にアニオン性官能基が付加した変性ポリエチレンイミンである請求項6に記載の複合逆浸透膜の製造方法。
- [請求項8] 前記アニオン性官能基は、カルボキシアルキル基、スルホン酸基、又はリン酸基である請求項7に記載の複合逆浸透膜の製造方法。
- [請求項9] 前記アミノ酸は、塩基性アミノ酸である請求項6～8のいずれかに記載の複合逆浸透膜の製造方法。
- [請求項10] 前記塩基性アミノ酸は、アルギニンである請求項9に記載の複合逆

浸透膜の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/043353

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B01D 61/12</i> (2006.01)i; <i>B01D 65/08</i> (2006.01)i; <i>B01D 69/12</i> (2006.01)i; <i>B01D 71/56</i> (2006.01)i; <i>C02F 1/44</i> (2023.01)i FI: B01D69/12; B01D61/12; B01D65/08; B01D71/56; C02F1/44 C		
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) B01D61/12; B01D65/08; B01D69/12; B01D71/56; C02F1/44		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Japio-GPG/FX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/040354 A1 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD) 07 April 2011 (2011-04-07) paragraphs [0001]-[0172], fig. 1-3	1-10
Y	WO 2019/054119 A1 (NITTO DENKO CORP) 21 March 2019 (2019-03-21) claims 1-7	1-10
Y	WO 2016/052427 A1 (NITTO DENKO CORP) 07 April 2016 (2016-04-07) claims 1-5	1-10
A	WO 2015/178458 A1 (KURARAY CO) 26 November 2015 (2015-11-26) claims 1-16	1-10
A	JP 2017-196613 A (B. BRAUN AVITUM AG) 02 November 2017 (2017-11-02) claims 1-15	1-10
A	JP 2020-531260 A (OHIO STATE INNOVATION FOUNDATION) 05 November 2020 (2020-11-05) claims 1-94	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 December 2022		Date of mailing of the international search report 10 January 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/043353

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2011/040354	A1	07 April 2011	US 2012/0168370 A1 paragraphs [0001]-[0229], fig. 1-3	
				CN 102695555 A	
				TW 201129419 A1	
WO	2019/054119	A1	21 March 2019	US 2020/0261860 A1 claims 1-7	
				EP 3682964 A1	
				CN 111050891 A	
				KR 10-2020-0053549 A	
WO	2016/052427	A1	07 April 2016	US 2017/0282129 A1 claims 1-5	
				CN 106714950 A	
				KR 10-2017-0061662 A	
WO	2015/178458	A1	26 November 2015	JP 2017-124341 A claims 1-16	
JP	2017-196613	A	02 November 2017	US 2017/0232405 A1 claims 16-32	
				EP 3222341 A1	
				CN 107088370 A	
				RU 2017104929 A	
JP	2020-531260	A	05 November 2020	US 2020/0398229 A1 claims 1-94	
				WO 2019/040445 A1	
				EP 3672708 A1	
				KR 10-2020-0055721 A	
				CN 111225729 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01D 61/12(2006.01)i; B01D 65/08(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i; B01D 71/56(2006.01)i; C02F 1/44(2023.01)i FI: B01D69/12; B01D61/12; B01D65/08; B01D71/56; C02F1/44 C</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B01D61/12; B01D65/08; B01D69/12; B01D71/56; C02F1/44</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Japio-GPG/FX</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年													
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2011/040354 A1 (栗田工業株式会社) 07.04.2011 (2011 - 04 - 07) [0001]-[0172], 図1-3</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2019/054119 A1 (日東電工株式会社) 21.03.2019 (2019 - 03 - 21) 請求項1-7</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2016/052427 A1 (日東電工株式会社) 07.04.2016 (2016 - 04 - 07) 請求項1-5</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2015/178458 A1 (株式会社クラレ) 26.11.2015 (2015 - 11 - 26) 請求項1-16</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-196613 A (ピー・ブラウン アピタム アーゲー) 02.11.2017 (2017 - 11 - 02) 請求項1-15</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-531260 A (オハイオ・ステート・イノベーション・ファウンデーション) 05.11.2020 (2020 - 11 - 05) 請求項1-94</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の 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 請求項の番号	Y	WO 2011/040354 A1 (栗田工業株式会社) 07.04.2011 (2011 - 04 - 07) [0001]-[0172], 図1-3	1-10	Y	WO 2019/054119 A1 (日東電工株式会社) 21.03.2019 (2019 - 03 - 21) 請求項1-7	1-10	Y	WO 2016/052427 A1 (日東電工株式会社) 07.04.2016 (2016 - 04 - 07) 請求項1-5	1-10	A	WO 2015/178458 A1 (株式会社クラレ) 26.11.2015 (2015 - 11 - 26) 請求項1-16	1-10	A	JP 2017-196613 A (ピー・ブラウン アピタム アーゲー) 02.11.2017 (2017 - 11 - 02) 請求項1-15	1-10	A	JP 2020-531260 A (オハイオ・ステート・イノベーション・ファウンデーション) 05.11.2020 (2020 - 11 - 05) 請求項1-94	1-10
引用文献の 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 請求項の番号																					
Y	WO 2011/040354 A1 (栗田工業株式会社) 07.04.2011 (2011 - 04 - 07) [0001]-[0172], 図1-3	1-10																					
Y	WO 2019/054119 A1 (日東電工株式会社) 21.03.2019 (2019 - 03 - 21) 請求項1-7	1-10																					
Y	WO 2016/052427 A1 (日東電工株式会社) 07.04.2016 (2016 - 04 - 07) 請求項1-5	1-10																					
A	WO 2015/178458 A1 (株式会社クラレ) 26.11.2015 (2015 - 11 - 26) 請求項1-16	1-10																					
A	JP 2017-196613 A (ピー・ブラウン アピタム アーゲー) 02.11.2017 (2017 - 11 - 02) 請求項1-15	1-10																					
A	JP 2020-531260 A (オハイオ・ステート・イノベーション・ファウンデーション) 05.11.2020 (2020 - 11 - 05) 請求項1-94	1-10																					
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																							
<p>国際調査を完了した日</p> <p>21.12.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>10.01.2023</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>富永 正史 4D 8616</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3421</p>																						

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/043353

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2011/040354	A1	07.04.2011	US	2012/0168370	A1	
					[0001]-[0229], 図1-3		
				CN	102695555	A	
				TW	201129419	A1	
WO	2019/054119	A1	21.03.2019	US	2020/0261860	A1	
					請求項1-7		
				EP	3682964	A1	
				CN	111050891	A	
				KR	10-2020-0053549	A	
WO	2016/052427	A1	07.04.2016	US	2017/0282129	A1	
					請求項1-5		
				CN	106714950	A	
				KR	10-2017-0061662	A	
WO	2015/178458	A1	26.11.2015	JP	2017-124341	A	
					請求項1-16		
JP	2017-196613	A	02.11.2017	US	2017/0232405	A1	
					請求項16-32		
				EP	3222341	A1	
				CN	107088370	A	
				RU	2017104929	A	
JP	2020-531260	A	05.11.2020	US	2020/0398229	A1	
					請求項1-94		
				WO	2019/040445	A1	
				EP	3672708	A1	
				KR	10-2020-0055721	A	
				CN	111225729	A	