



(21) 申請案號：108123230

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 02 日

(51) Int. Cl. : **B01D71/56 (2006.01)****C08J7/04 (2006.01)**

(30) 優先權：2018/09/20 日本

2018-176625

(71) 申請人：日商日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)
日本

(72) 發明人：宮部倫次 MIYABE, TOMOTSUGU (JP) ; 高本敦人 KOMOTO, ATSUHITO (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 29 頁

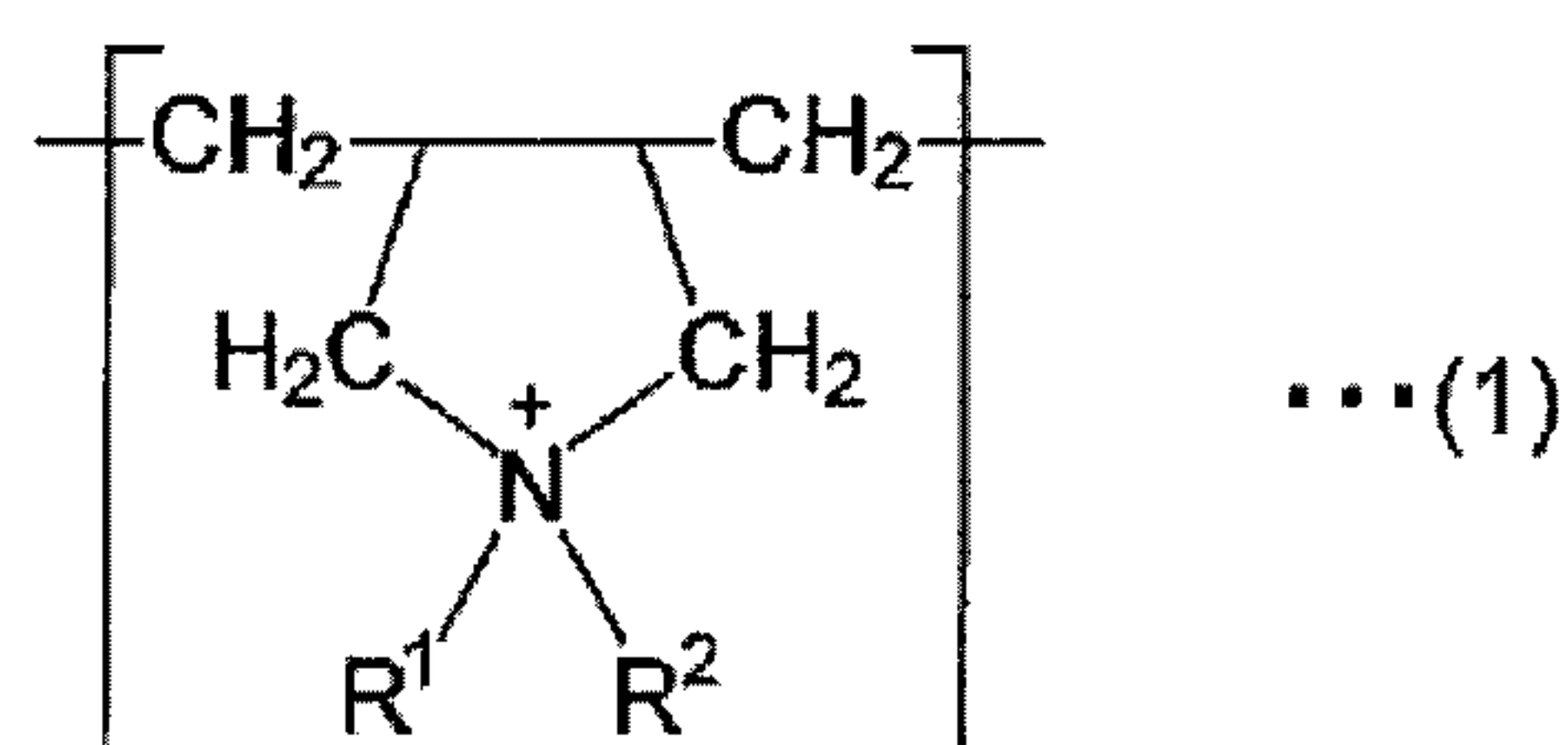
(54) 名稱

分離膜

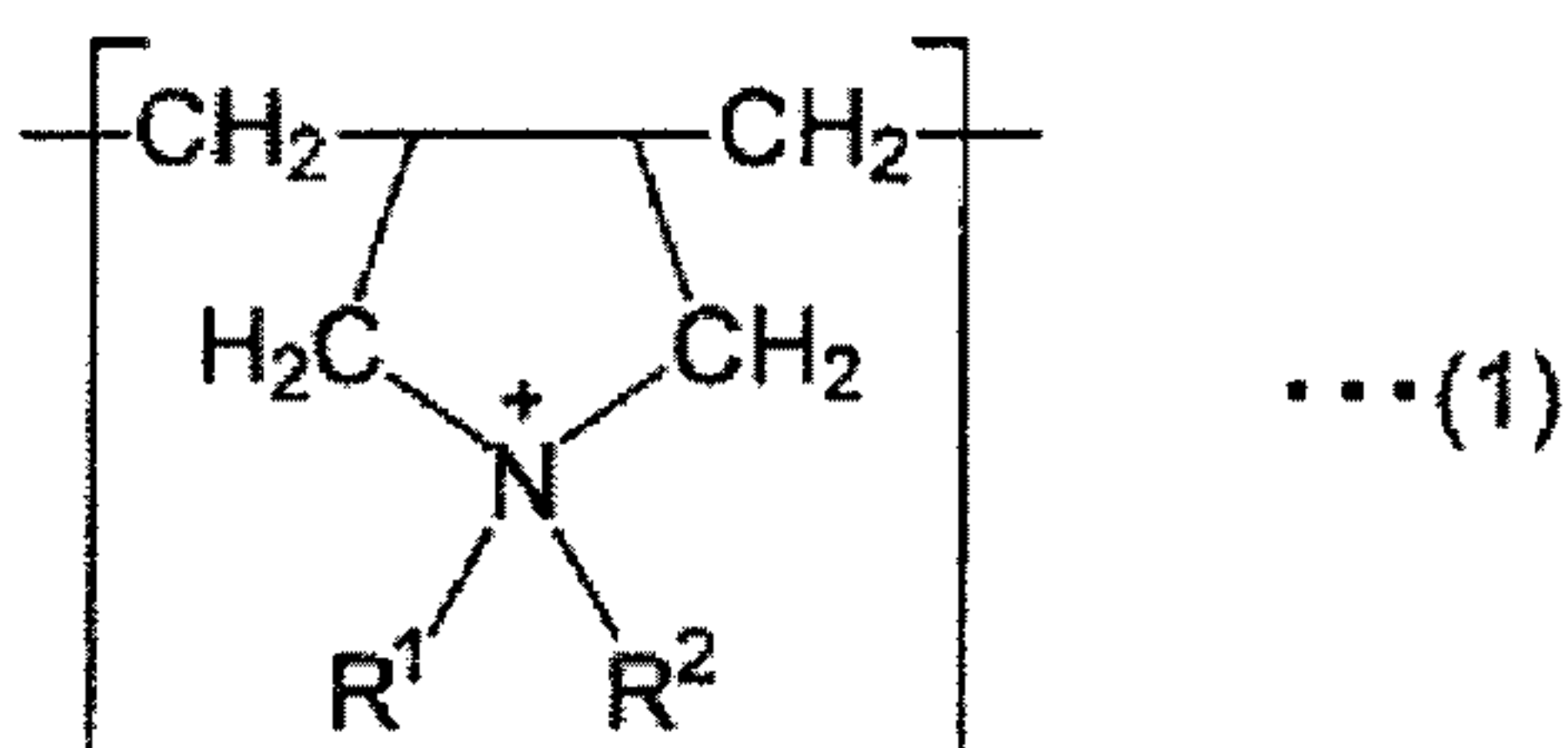
(57) 摘要

本發明之分離膜(10)具備包含聚醯胺之分離功能層(30)、及覆蓋分離功能層(30)且包含具有下述式(1)所表示之重複單元之聚合物之塗層(40)。於式(1)中， N^+ 為構成四級銨陽離子之氮原子， R^1 及 R^2 分別獨立地為包含與氮原子鍵結之碳原子之取代基。

[化1]



A separation membrane (10) of the present disclosure includes: a separation functional layer (30) composed of a polyamide; and a coating (40) covering the separation functional layer (30) and containing a polymer having a repeating unit represented by the following formula (I). In the formula (I), N^+ is a nitrogen atom constituting a quaternary ammonium cation, and R^1 and R^2 are each independently a substituent containing a carbon atom bonded to the nitrogen atom.



指定代表圖：

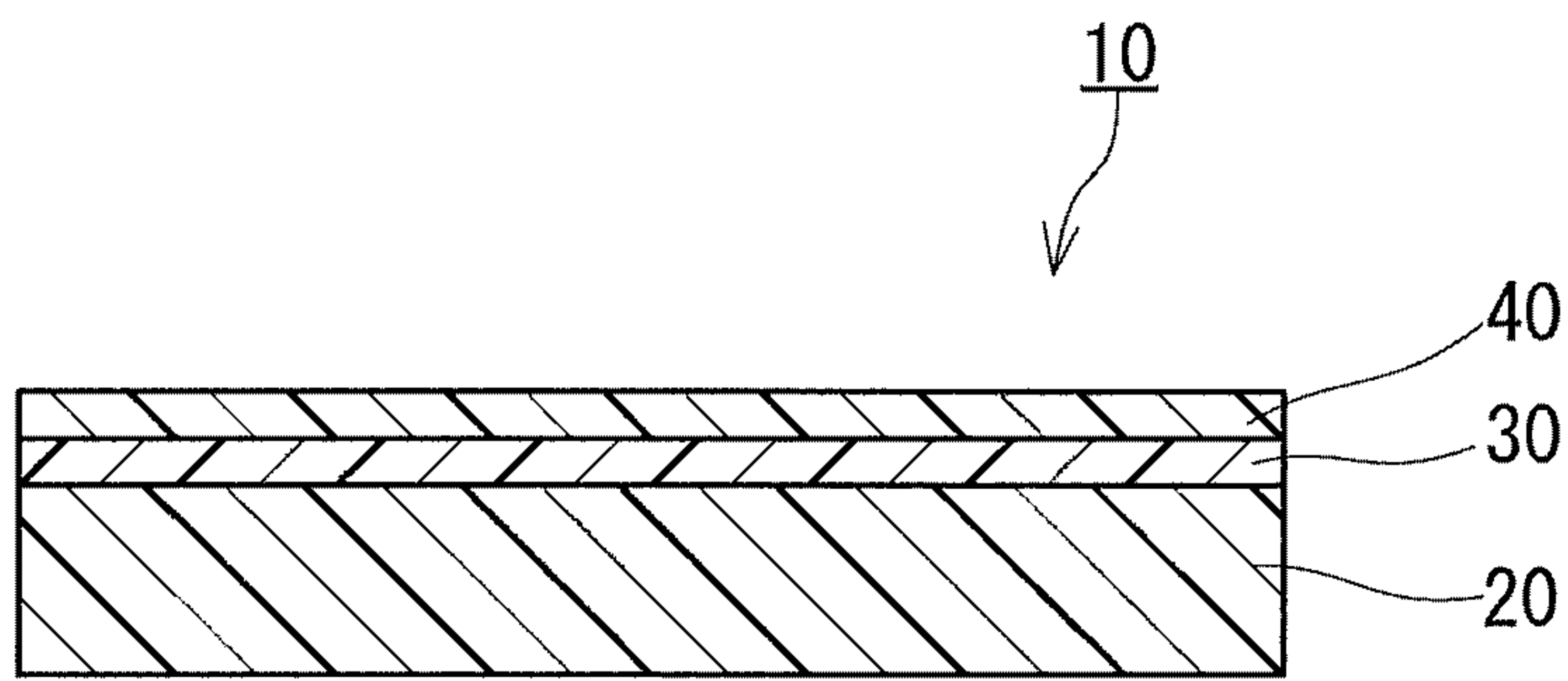
符號簡單說明：

10:分離膜

20:多孔性支持膜

30:分離功能層

40:塗層



【圖1】



202021661

【發明摘要】

【中文發明名稱】

分離膜

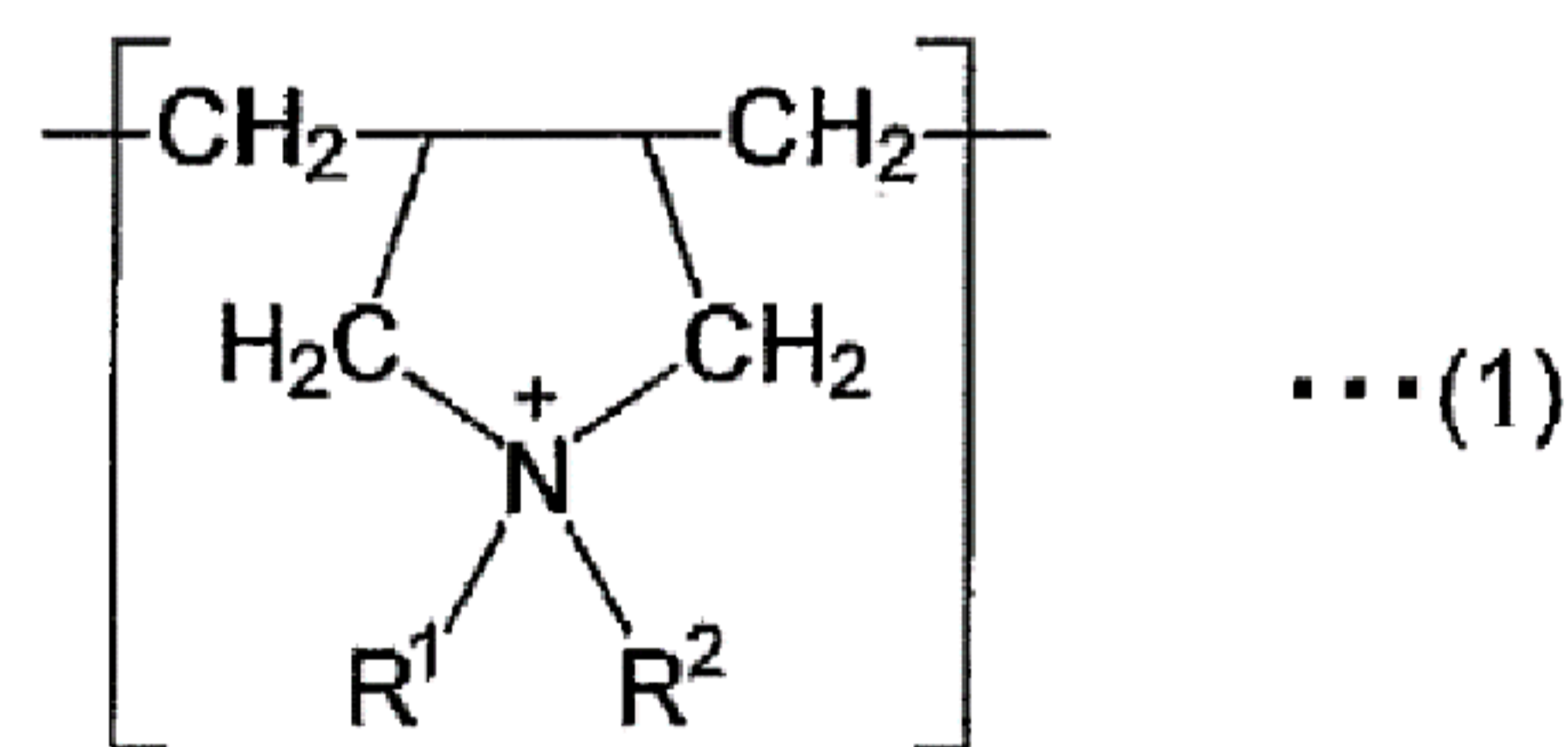
【英文發明名稱】

SEPARATION MEMBRANE

【中文】

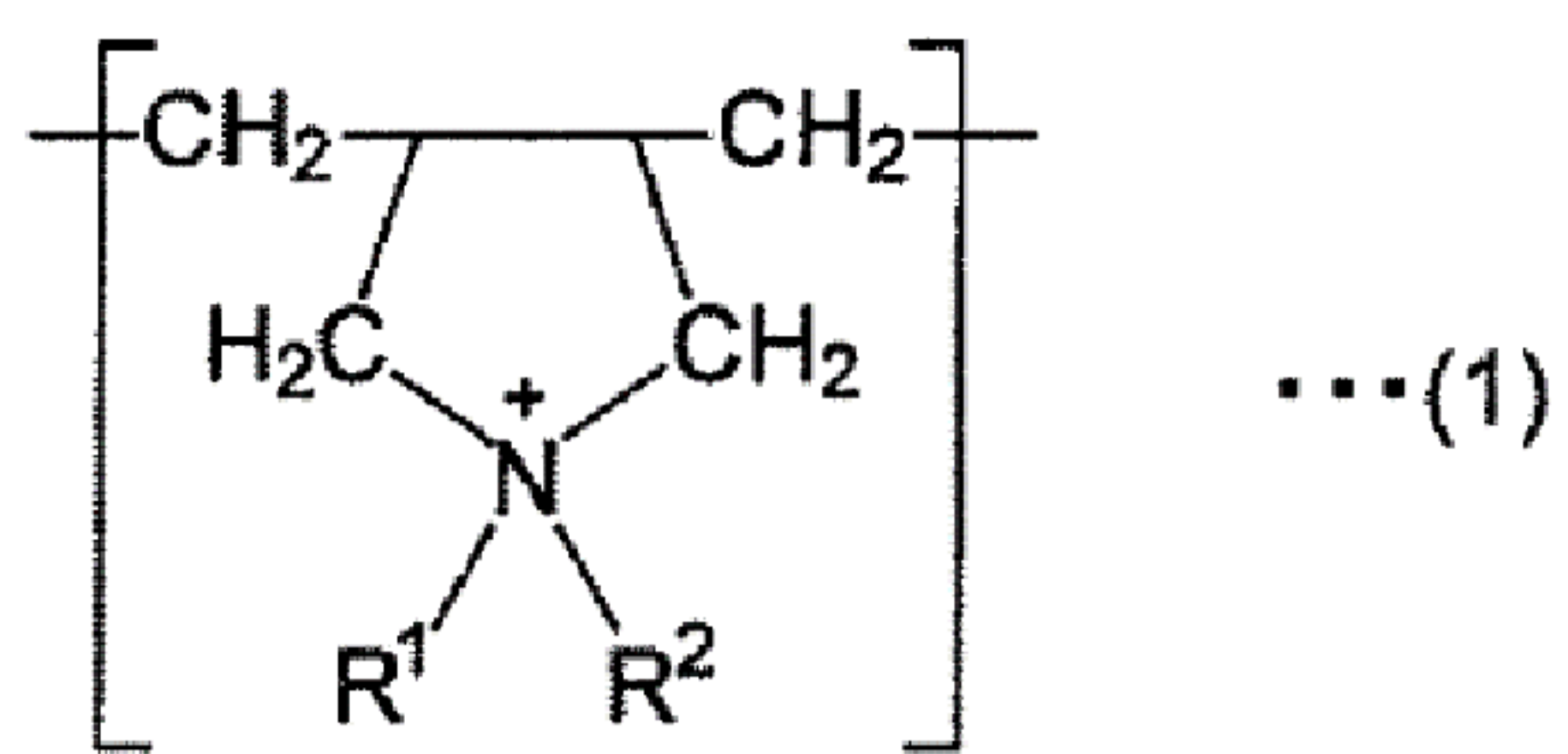
本發明之分離膜(10)具備包含聚醯胺之分離功能層(30)、及覆蓋分離功能層(30)且包含具有下述式(1)所表示之重複單元之聚合物之塗層(40)。於式(1)中， N^+ 為構成四級銨陽離子之氮原子， R^1 及 R^2 分別獨立地為包含與氮原子鍵結之碳原子之取代基。

[化1]



【英文】

A separation membrane (10) of the present disclosure includes: a separation functional layer (30) composed of a polyamide; and a coating (40) covering the separation functional layer (30) and containing a polymer having a repeating unit represented by the following formula (1). In the formula (1), N^+ is a nitrogen atom constituting a quaternary ammonium cation, and R^1 and R^2 are each independently a substituent containing a carbon atom bonded to the nitrogen atom.



【指定代表圖】

圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

- | | |
|----|--------|
| 10 | 分離膜 |
| 20 | 多孔性支持膜 |
| 30 | 分離功能層 |
| 40 | 塗層 |

【發明說明書】

【中文發明名稱】

分離膜

【英文發明名稱】

SEPARATION MEMBRANE

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種分離膜。

【先前技術】

【0002】

分離膜於超純水之製造、海水之脫鹽、廢水處理等中廣泛地用作逆滲透膜(RO膜)或奈米過濾膜(NF膜)。作為分離膜之例，可列舉具備多孔性支持體及設置於其上之分離功能層之複合半透膜。分離功能層係由聚醯胺、聚砜、乙酸纖維素等有機化合物製作。逆滲透膜之領域中，已知藉由胺與醯鹵之聚合而獲得之聚醯胺膜適合作為分離功能層。聚醯胺膜典型地為藉由芳香族多官能胺與芳香族多官能醯鹵之界面聚合而獲得之芳香族聚醯胺膜。多孔性支持體可藉由不織布等基材與設置於基材上之微多孔層而形成。

【0003】

專利文獻1中記載有具備包含具有四級銨基之聚合物之塗層之複合半透膜。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]美國專利申請公開第2016/0325239號說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】

對於分離膜要求對應被處理之原液中包含之各種物質、例如陽離子性物質之耐久性。期望與包含陽離子性物質之原液接觸時透水性之降低較小之分離膜。

[解決問題之技術手段]

【0006】

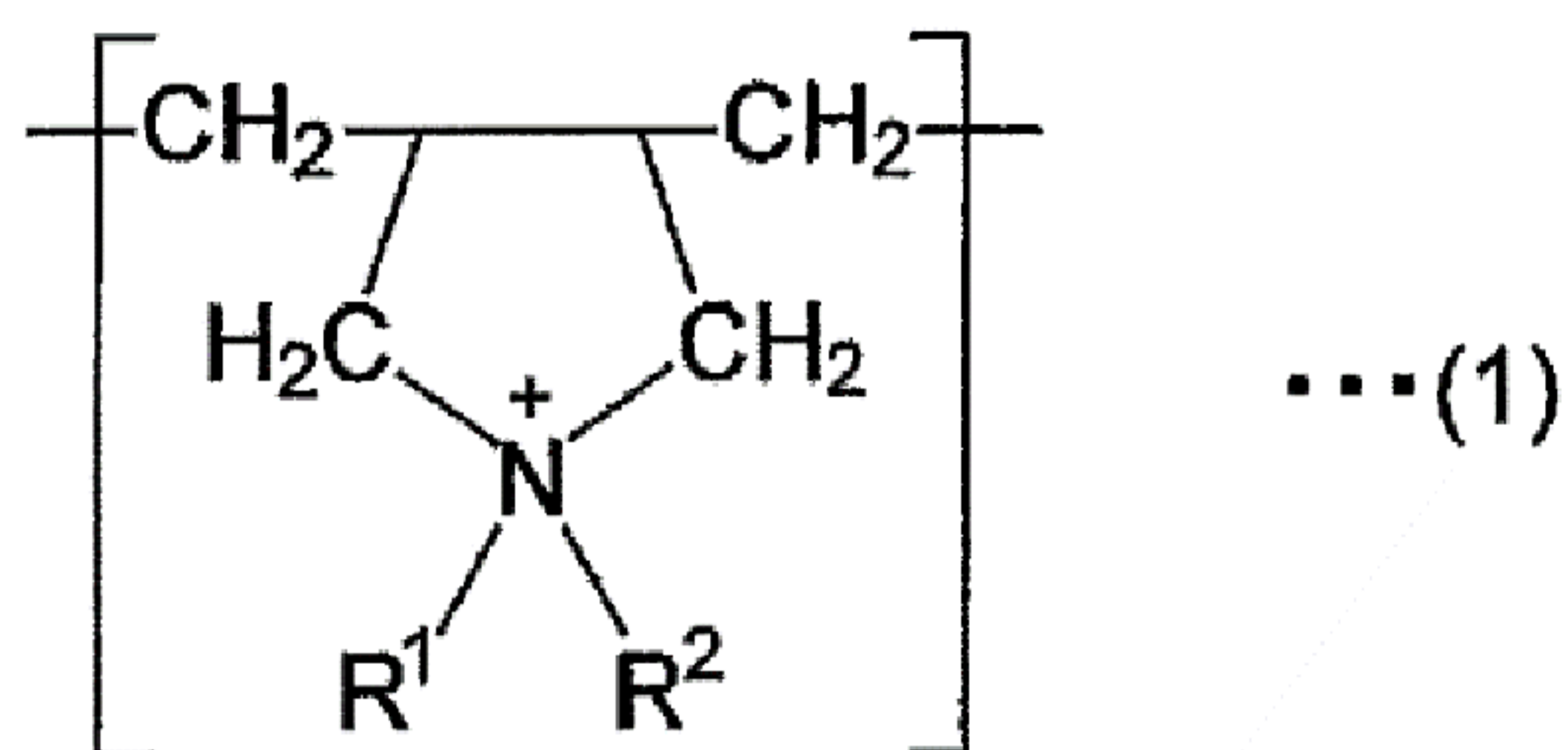
本發明提供一種分離膜，其具備：

包含聚醯胺之分離功能層、及

覆蓋上述分離功能層且包含具有下述式(1)所表示之重複單元之聚合物之塗層。

【0007】

[化1]



【0008】

於式(1)中， N^+ 為構成四級銨陽離子之氮原子， R^1 及 R^2 分別獨立地為包含與上述氮原子鍵結之碳原子之取代基。

[發明之效果]

【0009】

根據本發明之技術，可提供一種與包含陽離子性物質之原液接觸時透水性之降低較小之分離膜。

【圖式簡單說明】**【0010】**

圖1係本發明之一實施形態之分離膜之剖視圖。

【實施方式】**【0011】**

以下，參照圖式對本發明之實施形態進行說明。本發明不限定於以下之實施形態。

【0012】

如圖1所示，分離膜10具備多孔性支持膜20、分離功能層30及塗層40。多孔性支持膜20、分離功能層30及塗層40依序積層。分離功能層30及塗層40由多孔性支持膜20支持。於多孔性支持膜20上配置有分離功能層30。於分離功能層30上配置有塗層40。塗層40與分離功能層30直接相接。分離膜10可為複合半透膜。

【0013】

分離功能層30包含聚醯胺。塗層40妨礙原水中包含之陽離子性物質吸附於分離膜10之表面。藉此，抑制與包含陽離子性物質之原水接觸時透水性之降低。

【0014】

分離膜10可藉由以下之方法而製造。

【0015】

首先，準備作為支持體之多孔性支持膜20。多孔性支持膜20只要為可於其表面形成分離功能層之膜，則無特別限制。作為多孔性支持膜20，使用於不織布上形成有具有 $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 之平均孔徑之微多孔層之超濾膜。作為微多孔層之形成材料，例如可列舉：聚砜、如聚醚砜之聚芳醚砜、聚醯亞胺、聚偏二氟乙烯等。就化學穩定性、機械穩定性及熱穩定性之觀點而言，可使用聚砜或聚芳醚砜。又，亦可使用具有上述平均孔徑且可由環氧樹脂等熱硬化性樹脂形成之自支撐型之多孔性支持膜。多孔性支持膜20之厚度無特別限制，例如為 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 之範圍，亦可為 $20 \sim 75 \mu\text{m}$ 之範圍。

【0016】

於本說明書中，「平均孔徑」意指利用以下之方法而算出之值。首先，利用電子顯微鏡(例如掃描電子顯微鏡)觀察膜或層之表面或剖面，實測觀察到之複數個細孔(例如任意10個細孔)之直徑。將細孔之直徑之實測值之平均值定義為「平均孔徑」。「細孔之直徑」意指細孔之長徑，詳細而言，意指可包圍細孔之最小之圓之直徑。

【0017】

其次，使包含分離功能層30之原料之第1溶液與多孔性支持膜20接觸。第1溶液典型地為包含作為分離功能層30之原料之多官能胺之水溶液(以下，稱為「胺水溶液」)。藉由使胺水溶液與多孔性支持膜20接觸，而於多孔性支持膜20之表面上形成含胺層。胺水溶液除水以外可包含醇等除水以外之極性溶劑。亦可使用醇等除水以外之極性溶劑代替水。

【0018】

多官能胺係具有複數個反應性胺基之胺。作為多官能胺，可列舉芳

香族多官能胺、脂肪族多官能胺及脂環式多官能胺。

【0019】

作為芳香族多官能胺，例如可列舉：間苯二胺、對苯二胺、鄰苯二胺、1,3,5-三胺基苯、1,2,4-三胺基苯、3,5-二胺基苯甲酸、2,4-二胺基甲苯、2,6-二胺基甲苯、N,N'-二甲基間苯二胺、2,4-二胺基苯甲醚、阿米酚、苯二甲胺等。

【0020】

作為脂肪族多官能胺，例如可列舉：乙二胺、丙二胺、三(2-胺基乙基)胺、正苯基乙二胺等。

【0021】

作為脂環式多官能胺，例如可列舉：1,3-二胺基環己烷、1,2-二胺基環己烷、1,4-二胺基環己烷、哌啶、哌啶衍生物等。

【0022】

可僅使用選自該等多官能胺中之1種，亦可併用2種以上。

【0023】

多官能胺可為選自由哌啶及哌啶衍生物所組成之群中之至少1種。即，分離功能層30可包含含有選自由哌啶及哌啶衍生物所組成之群中之至少1種作為單體單元之聚醯胺。此種聚醯胺顯示出優異之2價離子選擇分離性能。

【0024】

哌啶衍生物係藉由哌啶之碳原子或氮原子上所鍵結之氫原子之至少1個被取代基取代而獲得之化合物。作為取代基，可列舉：烷基、胺基、羥基等。作為哌啶衍生物，可列舉：2,5-二甲基哌啶、2-甲基哌啶、2,6-二

甲基哌啶、2,3,5-三甲基哌啶、2,5-二乙基哌啶、2,3,5-三乙基哌啶、2-正丙基哌啶、2,5-二正丁基哌啶、4-胺基甲基哌啶等。

【0025】

作為多官能胺，可僅使用選自哌啶及上述哌啶衍生物中之1種，亦可併用2種以上。

【0026】

於本說明書中，2價離子選擇分離性能為除了藉由2價離子之阻擋率以外，藉由1價離子之阻擋率與2價離子之阻擋率之差而評價之性能。於2價離子之阻擋率較高，且1價離子之阻擋率較低之情形時，可謂2價離子選擇分離性能優異。於1價離子之阻擋率與2價離子之阻擋率之差較小之情形時，即便2價離子之阻擋率較高，亦難言2價離子選擇分離性能優異。

【0027】

為了容易形成含胺層以及為了提昇分離功能層30之性能，可向胺水溶液中添加聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啉酮、聚丙烯酸等聚合物、山梨醇、甘油等多元醇。

【0028】

胺水溶液中之胺成分之濃度可為0.1~15重量%之範圍，亦可為1~10重量%之範圍。藉由適當地調整胺成分之濃度，可抑制分離功能層30中產生針孔等缺陷。又，可形成具有優異之阻鹽性能之分離功能層30。進而，只要適當地調整胺成分之濃度，則亦可適當地調整分離功能層30之厚度，藉此可獲得可達成充分之透過通量之分離膜10。

【0029】

使胺水溶液與多孔性支持膜20接觸之方法無特別限制。可適當採用

將多孔性支持膜20浸漬於胺水溶液之方法、於多孔性支持膜20塗佈胺水溶液之方法、向多孔性支持膜20噴霧胺水溶液之方法等。又，亦可於實施使胺水溶液與多孔性支持膜20接觸之步驟之後，實施自多孔性支持膜20上去除多餘之胺水溶液之步驟。例如，藉由利用橡膠輥使含胺層延展，而可自多孔性支持膜20上去除多餘之胺水溶液。藉由去除多餘之胺水溶液，而可形成適當之厚度之分離功能層30。

【0030】

其次，使含胺層與第2溶液接觸。第2溶液係包含除分離功能層30以外之其他原料之溶液。詳細而言，第2溶液係包含作為除分離功能層30以外之其他原料之多官能醯鹵之溶液(以下，稱為「醯鹵溶液」)。若使含胺層與醯鹵溶液接觸，則於含胺層與醯鹵溶液之層之界面處胺與醯鹵進行聚合反應。藉此，形成分離功能層30。

【0031】

多官能醯鹵係具有複數個反應性羰基之醯鹵。作為多官能醯鹵，可列舉：芳香族多官能醯鹵、脂肪族多官能醯鹵及脂環式多官能醯鹵。

【0032】

作為芳香族多官能醯鹵，例如可列舉：均苯三醯氯、對苯二甲醯氯、間苯二甲醯氯、聯苯二羧醯氯、萘二羧醯氯、苯三磺醯氯、苯二磺醯氯、氯磺醯基苯二羧醯氯等。

【0033】

作為脂肪族多官能醯鹵，例如可列舉：丙烷二羧醯氯、丁烷二羧醯氯、戊烷二羧醯氯、丙烷三羧醯氯、丁烷三羧醯氯、戊烷三羧醯氯、戊二醯鹵、己二醯鹵等。

【0034】

作為脂環式多官能醯鹵，例如可列舉：環丙烷三羧醯鹵、環丁烷四羧醯鹵、環戊烷三羧醯鹵、環戊烷四羧醯鹵、環己烷三羧醯鹵、四氫呋喃四羧醯鹵、環戊烷二羧醯鹵、環丁烷二羧醯鹵、環己烷二羧醯鹵、四氫呋喃二羧醯鹵等。

【0035】

可僅使用選自該等多官能醯鹵之1種，亦可併用2種以上。為了獲得具有優異之阻鹽性能之分離功能層30，亦可使用芳香族多官能醯鹵。又，亦可使用3元以上之多官能醯鹵作為多官能醯鹵成分之至少一部分，形成交聯結構。

【0036】

作為醯鹵溶液之溶劑，可使用有機溶劑，尤其可使用非極性之有機溶劑。有機溶劑只要為對水之溶解度較低，不使多孔性支持膜20劣化，可使多官能醯鹵成分溶解者即可，無特別限制。作為有機溶劑，例如可列舉：環己烷、庚烷、辛烷、壬烷等飽和烴、1,1,2-三氯三氟乙烷等鹵素取代烴等。亦可使用沸點為300°C以下或200°C以下之飽和烴。

【0037】

醯鹵溶液中之醯鹵成分之濃度可為0.01~5重量%之範圍，亦可為0.05~3重量%之範圍。藉由適當地調整醯鹵成分之濃度，可減少未反應之胺成分及醯鹵成分。又，可抑制於分離功能層30產生針孔等缺陷，藉此可提供具有優異之阻鹽性能之分離膜10。進而，只要適當地調整醯鹵成分之濃度，則亦可適當地調整分離功能層30之厚度，藉此可提供可達成充分之透過通量之分離膜10。

【0038】

使含胺層與醃鹵溶液接觸之方法無特別限制。可將含胺層與多孔性支持膜20一起浸漬於醃鹵溶液，亦可於含胺層之表面塗佈醃鹵溶液。含胺層與醃鹵溶液之接觸時間例如為10秒～5分鐘或30秒～1分鐘。亦可於使含胺層與醃鹵溶液接觸之後，實施自含胺層上去除多餘之醃鹵溶液之步驟。

【0039】

其次，將分離功能層30與多孔性支持膜20一起加熱並乾燥。藉由對分離功能層30進行加熱處理，可提高分離功能層30之機械強度、耐熱性等。加熱溫度例如為70～200℃或80～130℃。加熱時間例如為30秒～10分鐘或40秒～7分鐘。亦可於室溫下實施乾燥步驟之後，使用乾燥機於較室溫高之氛圍溫度下實施進一步之乾燥步驟。

【0040】

界面聚合法之實施條件例如亦記載於日本專利特開昭58-24303號公報、日本專利特開平1-180208號公報等。於本實施形態之方法中，可適當採用該等公知技術。

【0041】

再者，於胺水溶液及/或醃鹵溶液中，基於容易形成分離功能層30、或提昇應獲得之分離膜10之性能之目的，可添加各種添加劑。作為添加劑，例如可列舉：十二烷基苯磺酸鈉、十二烷基硫酸鈉、月桂基硫酸鈉等界面活性劑、對藉由聚合而生成之鹵化氫之去除有效之氫氧化鈉、磷酸三鈉、三乙胺等鹼性化合物、醃化觸媒、日本專利特開平8-224452號公報中記載之溶解度參數為 $8 \sim 14(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 之化合物等。

【0042】

藉由實施以上之步驟，而獲得具有多孔性支持膜20及分離功能層30之膜。分離功能層30之厚度無特別限制，例如為0.05~2 μm，亦可為0.1~1 μm。

【0043】

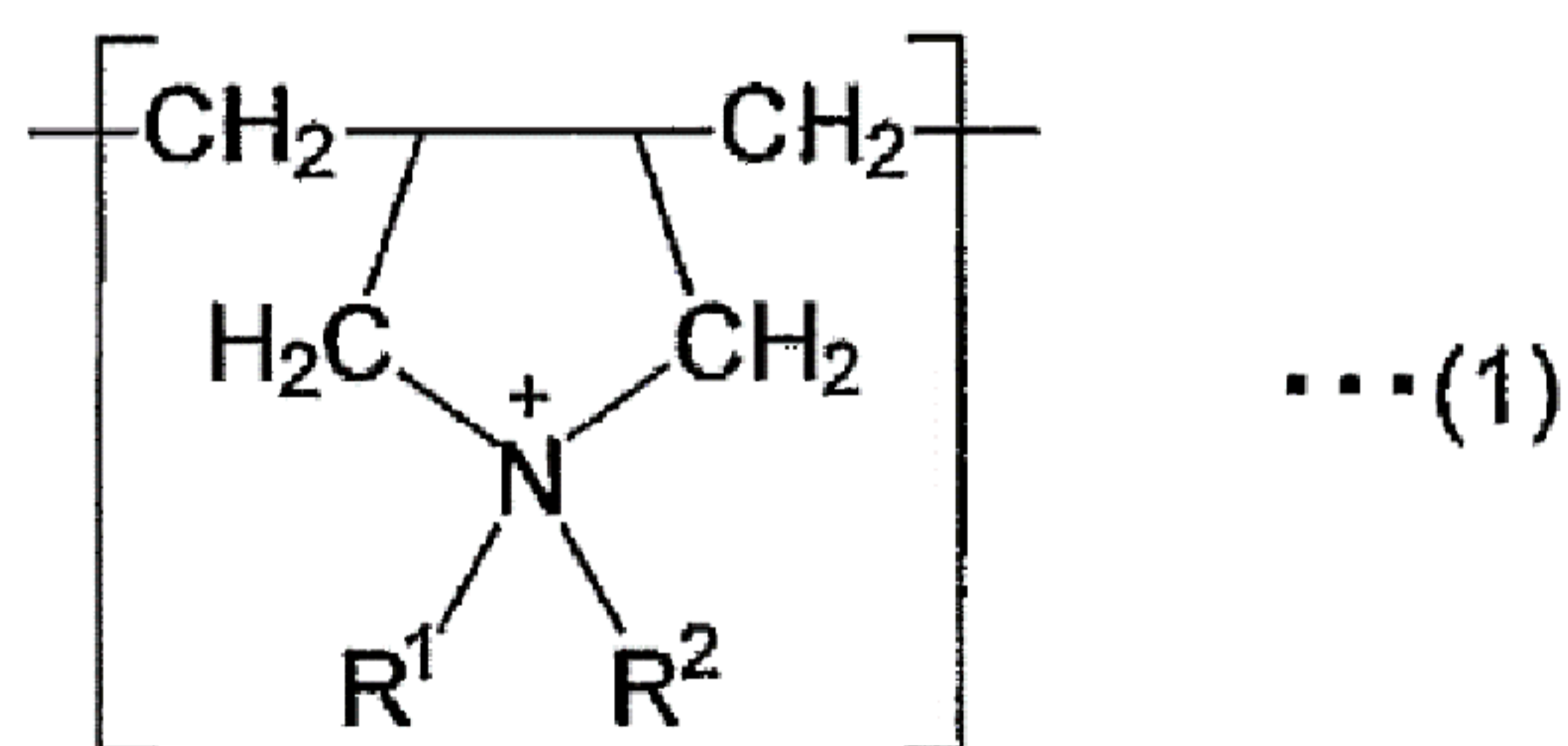
又，本說明書中，說明藉由界面聚合法而於多孔性支持膜20之表面直接形成分離功能層30之方法。其中，亦可於除多孔性支持膜20以外之其他支持體上形成分離功能層30，並將獲得之分離功能層30移至多孔性支持膜20上使其一體化。換言之，亦可將分離功能層30自其他支持體轉印至多孔性支持膜20。

【0044】

其次，使包含塗層40之材料之溶液與分離功能層30接觸。塗層40之材料可為具有下述式(1)所表示之重複單元之聚合物。

【0045】

[化2]

**【0046】**

於式(1)中，N⁺為構成四級銨陽離子之氮原子。R¹及R²分別獨立地為包含與氮原子鍵結之碳原子之取代基。

【0047】

於塗層40中包含具有式(1)所表示之重複單元之聚合物時，四級銨陽

離子不依賴於原水之pH，始終帶正電。因此，可防止陽離子性物質對分離膜10之表面之附著。根據具有式(1)所表示之重複單元之聚合物，該效果尤其顯著。

【0048】

於式(1)中， N^+ 之抗衡離子無特別限制。 N^+ 之抗衡離子為1價之陰離子。1價之陰離子例如為 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等鹵離子。

【0049】

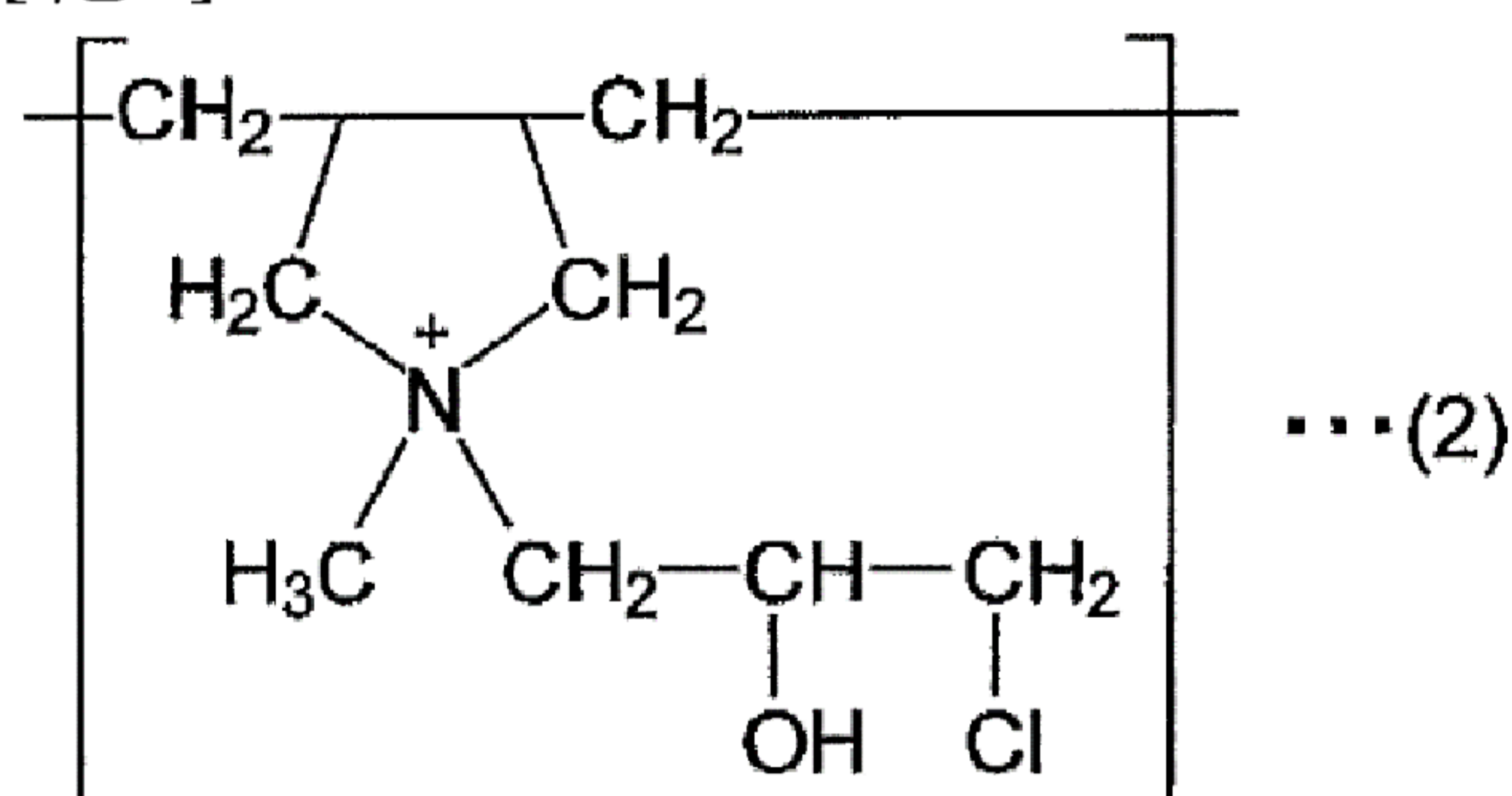
於式(1)中， R^1 及 R^2 可為烷基。作為烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基等。詳細而言， R^1 及 R^2 可為甲基。於 R^1 及 R^2 為如甲基之烷基時，塗層40可充分地抑制分離膜10之透水性之降低。於 R^1 及 R^2 為如甲基之烷基時，塗層40不易對分離膜10之透過通量造成影響。

【0050】

於式(1)中， R^1 可為甲基， R^2 可為3-氯-2-羥基丙基。於該情形時，聚合物之重複單元由下述式(2)所表示。

【0051】

[化3]

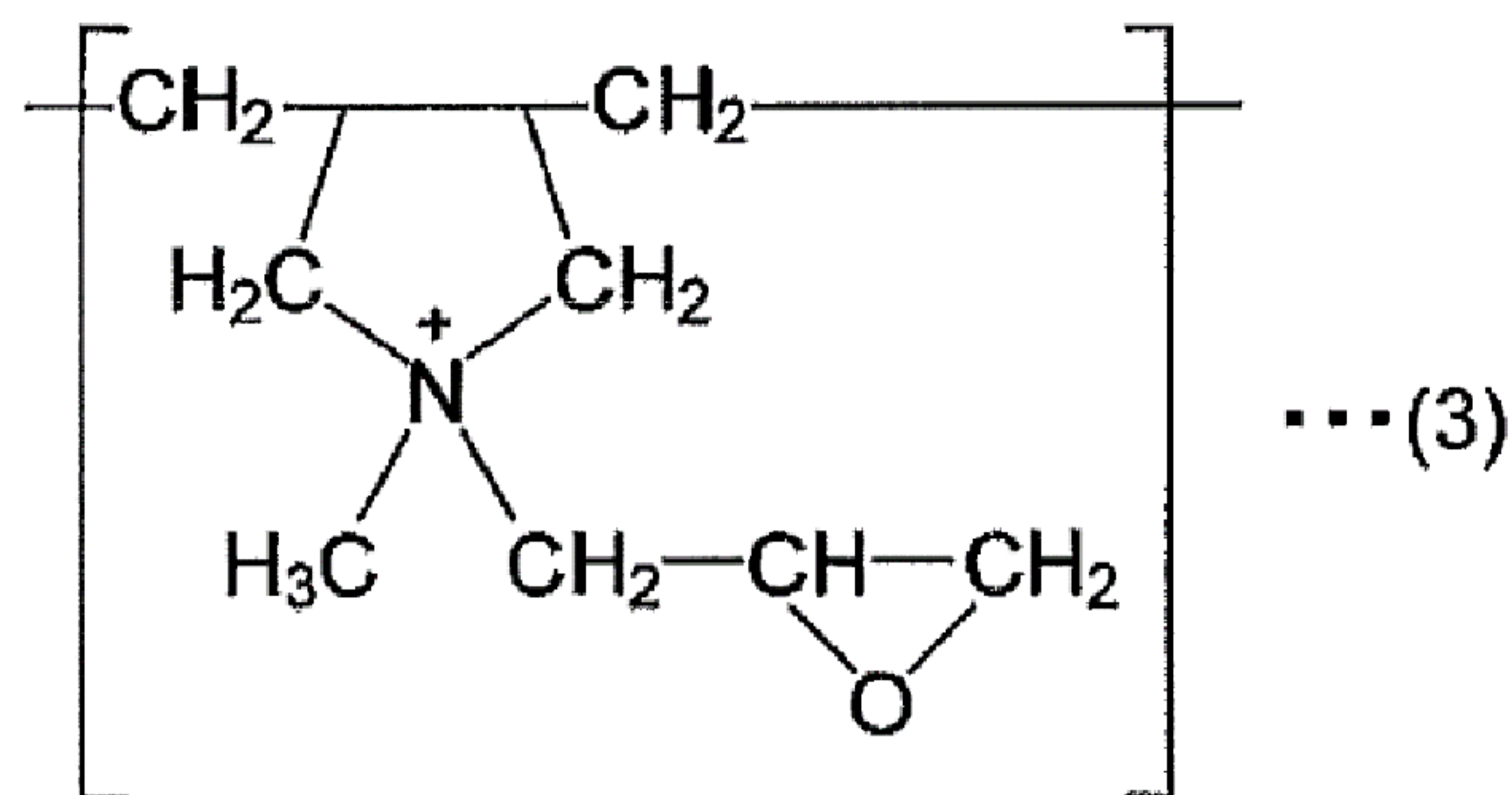


【0052】

於式(1)中， R^1 可為甲基， R^2 可為2,3-環氧丙基。於該情形時，聚合物之重複單元由下述式(3)所表示。

【0053】

[化4]



【0054】

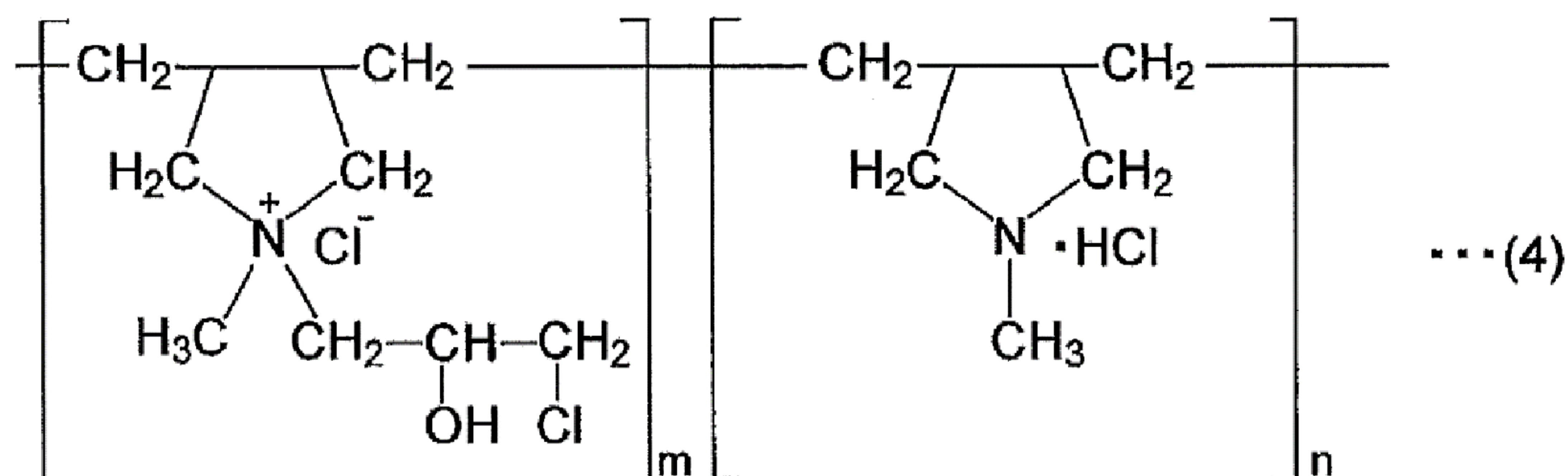
若使鹼作用於式(2)所表示之重複單元，則3-氯-2-羥基丙基進行環化反應。藉此，式(2)所表示之重複單元變化為式(3)所表示之重複單元。

【0055】

塗層40中包含之聚合物可為第1單體與第2單體之共聚物。第1單體可為包含四級銨陽離子，且形成式(1)所表示之重複單元之單體。第1單體可為3-氯-2-羥基丙基甲基二烯丙基氯化銨。於第2單體為二烯丙基甲基胺鹽酸鹽時，共聚物由下述式(4)所表示。

【0056】

[化5]



【0057】

於式(4)中， m 、 n 分別獨立地為1以上之整數。式(4)之聚合物中包含之複數個3-氯-2-羥基丙基之一部分或全部如式(3)所示，可為2,3-環氧丙

基。

【0058】

於式(4)所表示之共聚物中，第1單體中包含之3-氯-2-羥基丙基及/或2,3-環氧丙基可為可與分離功能層30化學鍵結之反應性取代基。

【0059】

再者，式(4)之聚合物亦可藉由使均聚物改性而獲得。具體而言，藉由利用表氯醇使甲基二烯丙基胺鹽酸鹽之均聚物改性，亦可獲得式(4)之聚合物。

【0060】

反應性取代基強化分離功能層30與塗層40之間之鍵結力。具體而言，複數個反應性取代基之至少一部分與分離功能層30之末端胺基、殘存胺基或殘存羰基形成共價鍵。藉此，由於塗層40固定於分離功能層30，故而可提供即便長期使用透水性亦不易降低之分離膜10。分離功能層30之末端胺基及殘存胺基來自多官能胺。分離功能層30之殘存羰基來自多官能醯鹵。反應性取代基亦可用於聚合物之分子內交聯及/或分子間交聯。藉此，可提高塗層40之機械強度、耐熱性等。

【0061】

式(4)所表示之聚合物中之反應性取代基可為羥基。下述之式(5)所表示之聚合物中之反應性取代基可為胺基。下述之式(6)所表示之聚合物中之反應性取代基可為醯胺基。下述之式(7)所表示之聚合物中之反應性取代基可為羥基。

【0062】

反應性取代基亦可包含於第2單體。於第1單體具有四級銨陽離子之

結構之情形時，對第2單體之限制較少。即，第2單體之選擇之自由度較高。

【0063】

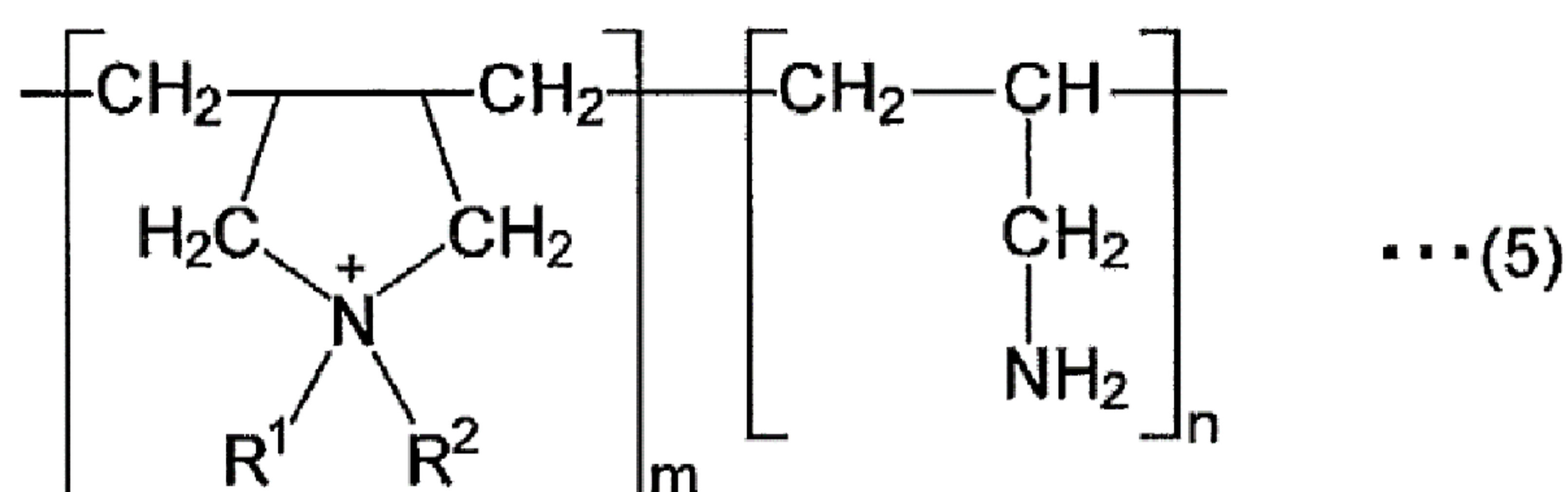
反應性取代基不限定於3-氯-2-羥基丙基。作為反應性取代基，可列舉：環氧基、羥基、胺基、醯胺基等。聚合物中可僅包含選自該等反應性取代基中之1種，聚合物中亦可包含2種以上。

【0064】

於第2單體包含反應性取代基之情形時，第2單體例如為烯丙基胺。聚合物由下述式(5)所表示。

【0065】

[化6]



【0066】

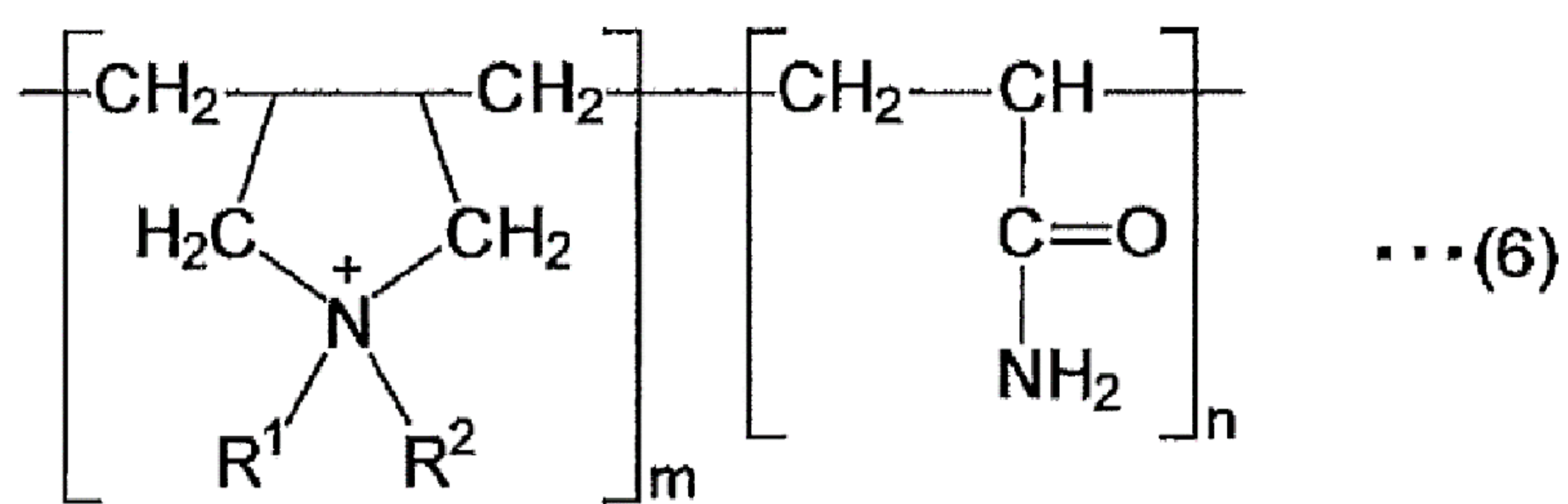
於式(5)中，m、n分別獨立地為1以上之整數。

【0067】

於第2單體包含反應性取代基之情形時，第2單體例如為丙烯醯胺。聚合物由下述式(6)所表示。

【0068】

[化7]



【0069】

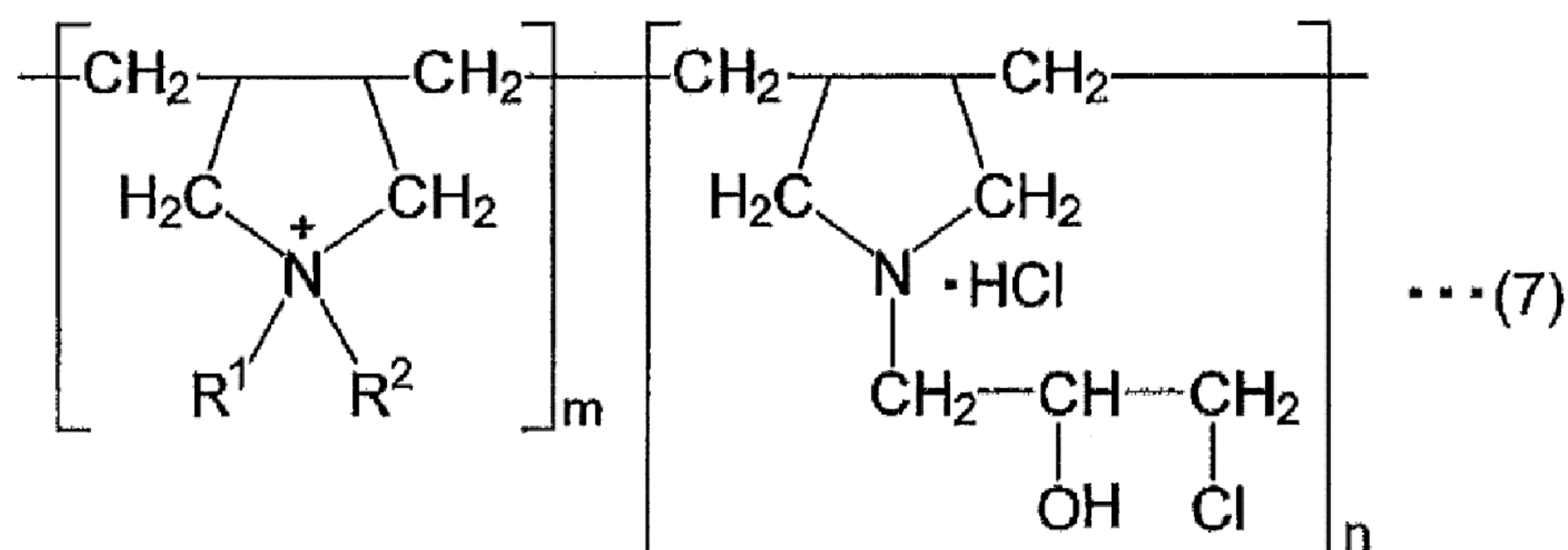
於式(6)中，m、n分別獨立地為1以上之整數。

【0070】

於第2單體包含反應性取代基之情形時，第2單體例如為3-氯-2-羥基丙基二烯丙基胺鹽酸鹽。聚合物由下述式(7)所表示。

【0071】

[化8]



【0072】

於式(7)中，m、n分別獨立地為1以上之整數。

【0073】

作為第2單體，可僅使用選自3-氯-2-羥基丙基二烯丙基胺鹽酸鹽、烯丙基胺及丙烯醯胺中之1種，亦可使用2種以上。

【0074】

共聚物可為無規共聚物，亦可為嵌段共聚物。

【0075】

第1單體與第2單體之比無特別限制。例如第1單體：第2單體=5：95

~95：5，亦可為30：70~70：30。只要為上述範圍，則可提供透水性之降低較小之分離膜10。聚合物或共聚物之重量平均分子量無特別限制，例如為10000~100000。

【0076】

塗層40可藉由使包含聚合物之水溶液與分離功能層30接觸而形成含聚合物之層之後，使含聚合物之層乾燥而形成。使水溶液與分離功能層30接觸之方法無特別限制。可將分離功能層30與多孔性支持膜20一起浸漬於水溶液，亦可於分離功能層30之表面塗佈水溶液。分離功能層30與水溶液之接觸時間例如為10秒~5分鐘。亦可使分離功能層30與水溶液接觸之後，實施自分離功能層30去除多餘之水溶液之步驟。水溶液除水以外，亦可包含醇等除水以外之極性溶劑。亦可使用醇等除水以外之極性溶劑代替水。

【0077】

其次，將含聚合物之層加熱並乾燥。藉由對含聚合物之層進行加熱處理，可提高塗層40之機械強度、耐熱性等。加熱溫度例如為80~150℃。加熱時間例如為30~300秒。亦可於室溫下實施乾燥步驟之後，使用乾燥機於較室溫高之氛圍溫度下實施進一步之乾燥步驟。

【0078】

藉由實施以上之步驟，而獲得具有多孔性支持膜20、分離功能層30及塗層40之分離膜10。塗層40之厚度無特別限制，例如為10~900 nm。塗層40之存在可藉由穿透式電子顯微鏡而確認。塗層40中包含之聚合物之組成分析例如可藉由傅立葉轉換紅外光譜法(FT-IR)、X射線光電子光譜法(XPS)或飛行時間型二次離子質譜法(TOF-SIMS)而實施。

[實施例]

【0079】

[實驗1]

(樣品1)

將包含哌啶7重量%、十二烷基硫酸鈉0.15重量%、氫氧化鈉1.48重量%及樟腦磺酸6重量%之胺水溶液塗佈於多孔性聚砜支持體。其後，藉由自支持體去除多餘之胺水溶液而於支持體上形成含胺層。其次，於藉由使均苯三醯氯0.42重量%溶解於異烷烴系溶劑(出光興產公司製造之IP Solvent 1016)而獲得之醯鹵溶液中浸漬含胺層之表面10秒鐘。其後，自含胺層去除多餘之醯鹵溶液，將含胺層風乾60秒鐘，進而於120°C之熱風乾燥機中保持3分鐘，於多孔性聚砜支持體形成分離功能層。其次，於包含聚合物(Senka公司製造之Unisense KCA101L)0.1重量%之水溶液中浸漬分離功能層之表面10秒鐘。其後，使分離功能層風乾30秒鐘，進而於120°C之熱風乾燥機中保持2分鐘，於分離功能層上形成塗層。以此方式，獲得樣品1之分離膜。Unisense KCA101L係式(4)所表示之聚合物。

【0080】

(樣品2)

將水溶液中之聚合物之濃度變更為0.03重量%，除此以外，以與樣品1相同之方法獲得分離膜。

【0081】

(樣品3)

將水溶液中之聚合物之濃度變更為0.01重量%，除此以外，以與樣品1相同之方法獲得分離膜。

【0082】

(樣品4)

將聚合物變更為Nittobo Medical公司製造之PAS-880、及將水溶液中之聚合物之濃度變更為0.05重量%，除此以外，以與樣品1相同之方法獲得分離膜。PAS-880係式(7)所表示之共聚物。 R^1 及 R^2 為甲基。

【0083】

(樣品5)

將聚合物變更為Nittobo Medical公司製造之PAS-880，除此以外，以與樣品1相同之方法獲得分離膜。

【0084】

(樣品6)

將聚合物變更為Nittobo Medical公司製造之PAS-J-81，除此以外，以與樣品1相同之方法獲得分離膜。PAS-J-81為式(6)所表示之共聚物。 R^1 及 R^2 為甲基。

【0085】

(樣品7)

將聚合物變更為Nittobo Medical公司製造之PAA-1123，除此以外，以與樣品1相同之方法獲得分離膜。PAA-1123為式(5)所表示之共聚物。 R^1 及 R^2 為甲基。

【0086】

樣品4~7之聚合物屬於氯化二烯丙基二甲基銨聚合物。

【0087】

(樣品8)

將聚合物變更為聚乙烯醇，除此以外，以與樣品1相同之方法獲得分離膜。

【0088】

(樣品9)

將聚合物變更為聚四級銨鹽-10(東邦化學工業公司製造之Catinal HC-100)，除此以外，以與樣品1相同之方法獲得分離膜。Catinal HC-100為包含四級銨陽離子之纖維素。

【0089】

(樣品10)

不於分離功能層之表面形成塗層，除此以外，以與樣品1相同之方法獲得分離膜。

【0090】

[性能評價：透過通量]

按照以下之方式測定所獲得之分離膜之透過通量。首先，以操作壓力1.5 MPa使RO水(溫度25°C)透過分離膜30分鐘。測定藉由該操作而獲得之透過水之透過速度，算出透過通量。其次，以操作壓力1.5 MPa使1000 mg/升之濃度之陽離子性界面活性劑(第一工業製藥公司製造之Catiogen BC-50)水溶液(溫度25°C)接觸30分鐘。其後，以操作壓力1.5 MPa使RO水(溫度25°C)接觸30分鐘。測定藉由該操作而獲得之透過水之透過速度，算出透過通量。根據下述式算出透過通量維持率。將結果示於表1。

• 透過通量維持率(%) = $100 \times (\text{使陽離子性界面活性劑接觸之後之RO水之透過通量}) / (\text{使陽離子性界面活性劑接觸之前之RO水之透過通量})$

• 透過通量($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$) = (透過液量/膜面積/取樣時間)

【0091】

[表1]

	聚合物之種類	聚合物之濃度 (%)	界面活性劑接觸前之透過通量 (m ³ /m ² /day)	界面活性劑接觸後之透過通量 (m ³ /m ² /day)	透過通量維持率 (%)
樣品1	Unisense KCA101L	0.10	1.50	1.05	70
樣品2	Unisense KCA101L	0.03	1.70	1.15	68
樣品3	Unisense KCA101L	0.01	1.85	1.24	67
樣品4	PAS-880	0.05	2.35	1.68	71
樣品5	PAS-880	0.10	2.30	1.70	74
樣品6	PAS-J-81	0.10	2.30	1.57	68
樣品7	PAA-1123	0.10	2.30	1.57	68
樣品8	聚乙烯醇	0.10	1.90	1.08	57
樣品9	聚四級銨鹽-10	0.10	1.40	0.81	58
樣品10	無	-	2.50	1.38	55

【0092】

如表1所示，樣品1~7之分離膜之透過通量維持率較樣品8~10之分離膜之透過通量維持率高。樣品1~7之分離膜之透過通量維持率為67%以上。樣品8~10之分離膜之透過通量維持率最大為58%。即，樣品1~7之分離膜即便於暴露於陽離子性物質之後亦顯示出較高之透過通量。

【0093】

樣品8及9之分離膜無論是否具有表面塗層，均顯示出與不具有表面塗層之樣品10之分離膜同等之透過通量維持率。即，樣品8及9之分離膜之表面塗層幾乎無助於透過通量維持率之提昇。

【0094】

[實驗2]

(樣品11)

使用間苯二胺作為多官能胺代替哌啶，藉由以下之方法於支持體上形成分離功能層。具體而言，將含有間苯二胺3.0重量%、十二烷基硫酸

鈉0.15重量%、三乙胺2.15重量%、氫氧化鈉0.31重量%、樟腦磺酸6重量%及異丙醇1重量%之胺水溶液塗佈於多孔性聚矽支持體上。其後，藉由去除多餘之胺水溶液，而於支持體上形成含胺層。其次，於藉由使均苯三醯氯0.25重量%溶解於環烷系溶劑(Exxon Mobil公司製造之Exxsol D40)而獲得之醯氯溶液中浸漬含胺層之表面7秒鐘。其後，自含胺層去除多餘之醯氯溶液，將含胺層風乾20秒鐘，進而於140°C之熱風乾燥機中保持3分鐘，於多孔性聚矽支持體上形成分離功能層。

【0095】

其次，於包含聚合物(Senka公司製造之Unisense KCA101L)0.1重量%之水溶液中浸漬分離功能層之表面10秒鐘。其後，將分離功能層風乾30秒鐘，進而於120°C之熱風乾燥機中保持2分鐘，於分離功能層上形成塗層。以此方式，獲得樣品11之分離膜。

【0096】

(樣品12~22)

使用表2之「聚合物之種類」之欄中記載之聚合物，藉由與樣品11相同之方法而於分離功能層實施塗佈，製作樣品12~22之分離膜。塗層形成用之水溶液中之聚合物之濃度如表2所記載。

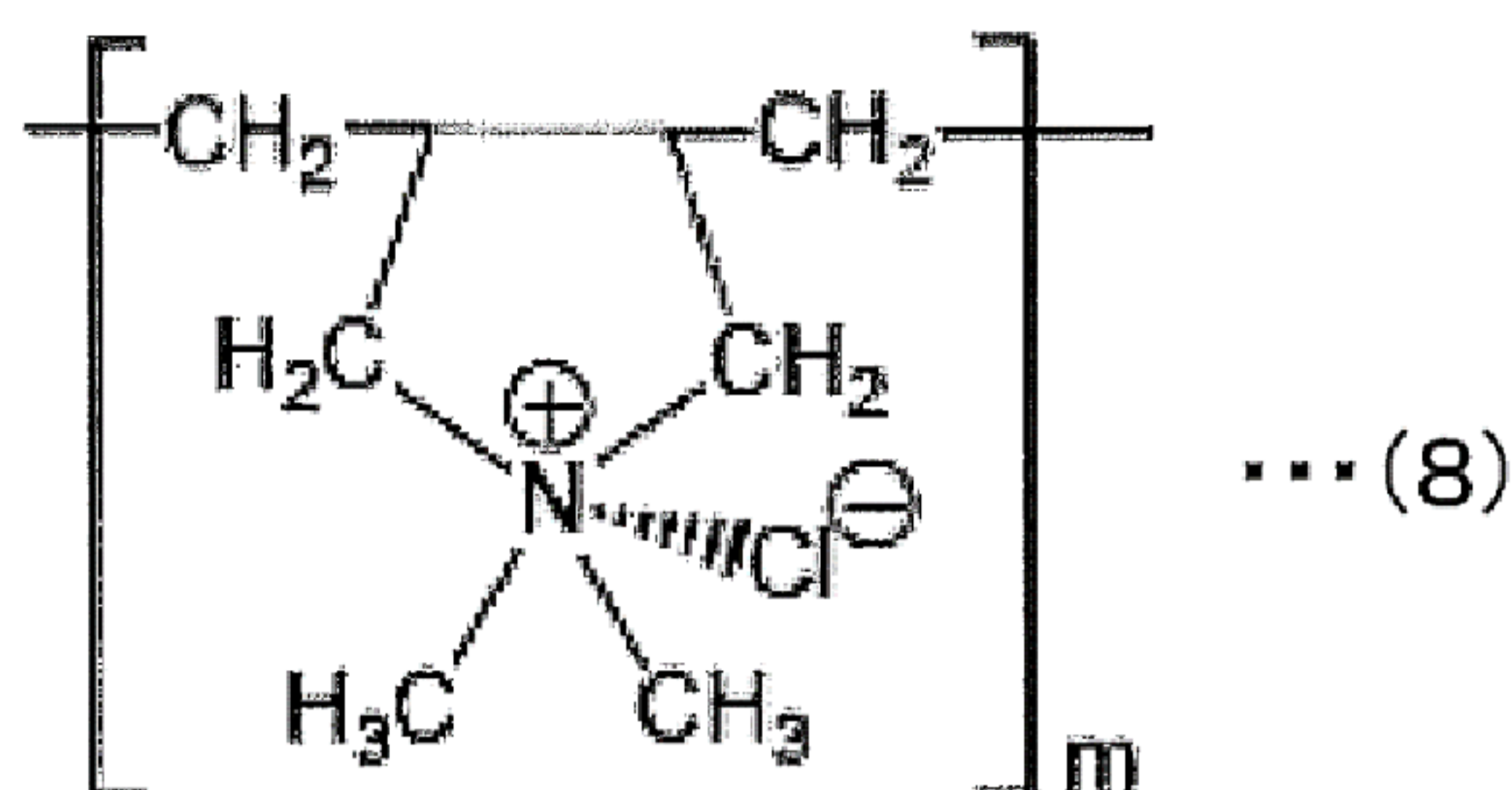
【0097】

樣品11~13中使用之「Senka公司製造之Unisense KCA101L」係說明書中之式(4)所表示之聚合物。樣品14及15中使用之「Nittobo Medical公司製造之PAS-880」係 R^1 及 R^2 為甲基時說明書中之式(7)所表示之聚合物。樣品16中使用之「Nittobo Medical公司製造之PAS-J-81」係 R^1 及 R^2 為甲基時說明書中之式(6)所表示之聚合物。樣品17中使用之「Nittobo

Medical公司製造之PAA-1123」係 R^1 及 R^2 為甲基時式(5)所表示之聚合物。樣品19中使用之聚合物之「PAS-H-5L」係具有下述式(8)所表示之結構之聚合物，即氯化二烯丙基二甲基銨之均聚物。

【0098】

[化9]



【0099】

藉由上述說明之方法而測定樣品11~22之分離膜之透過通量維持率。將結果示於表2。

【0100】

[表2]

	聚合物之種類	聚合物之濃度 (%)	界面活性劑接觸前之透過通量 ($m^3/m^2/day$)	界面活性劑接觸後之透過通量 ($m^3/m^2/day$)	透過通量維持率 (%)
樣品11	Unisense KCA101L	0.10	1.05	0.77	73
樣品12	Unisense KCA101L	0.03	1.12	0.79	71
樣品13	Unisense KCA101L	0.01	1.23	0.88	72
樣品14	PAS-880	0.05	1.47	1.13	77
樣品15	PAS-880	0.10	1.44	1.08	75
樣品16	PAS-J-81	0.10	1.45	1.09	75
樣品17	PAA-1123	0.10	1.44	1.07	74
樣品18	Unisense KCA101L PAS-880	0.03 0.02	1.40	1.08	77
樣品19	PAS-H-5L	0.05	1.47	1.02	69
樣品20	聚乙烯醇	0.10	1.18	0.74	63
樣品21	聚四級銨鹽-10	0.1	1.02	0.61	60
樣品22	無	-	1.54	0.89	58

【0101】

如表2所示，樣品11~19之分離膜之透過通量維持率較樣品20~22之

分離膜之透過通量維持率高。樣品11~18之分離膜之透過通量維持率為71%以上。樣品19之分離膜之透過通量維持率為69%，略低。樣品20~22之分離膜之透過通量維持率最大為63%。即，樣品11~19之分離膜於暴露於陽離子性物質之後亦顯示出較高之透過通量。

【0102】

如由表2所示之結果可理解，即便於使用作為原料之間苯二胺形成分離功能層之情形時，亦充分地獲得本發明之效果，即抑制與包含陽離子性物質之液體接觸時透水性之降低。

【0103】

根據構成分離功能層之物質之結構，而分離膜對陽離子性物質之耐久性及包含陽離子性物質之液體之透水性發生變化。該情況亦可藉由對比表1所示之結果與表2所示之結果而理解。關於透過通量維持率，若比較表1所示之值與表2所示之值，則表2所示之值整體更高。然而，基於塗層中使用之聚合物之差異之傾向於兩者之間非常相似。即，由於抑制與包含陽離子性物質之液體接觸時之透水性之降低之效果藉由構成塗層之各聚合物而發揮，故而可預測即便構成基底之分離功能層之聚醯胺之組成發生變化，所獲得之效果之傾向亦不發生較大變化。

[產業上之可利用性]

【0104】

本發明之分離膜可用作RO(逆滲透)膜、NF(奈米過濾)膜、UF(超濾)膜、MF(微濾)膜或FO(正滲透)膜。

【符號說明】

【0105】

- 10 分離膜
- 20 多孔性支持膜
- 30 分離功能層
- 40 塗層

【發明申請專利範圍】

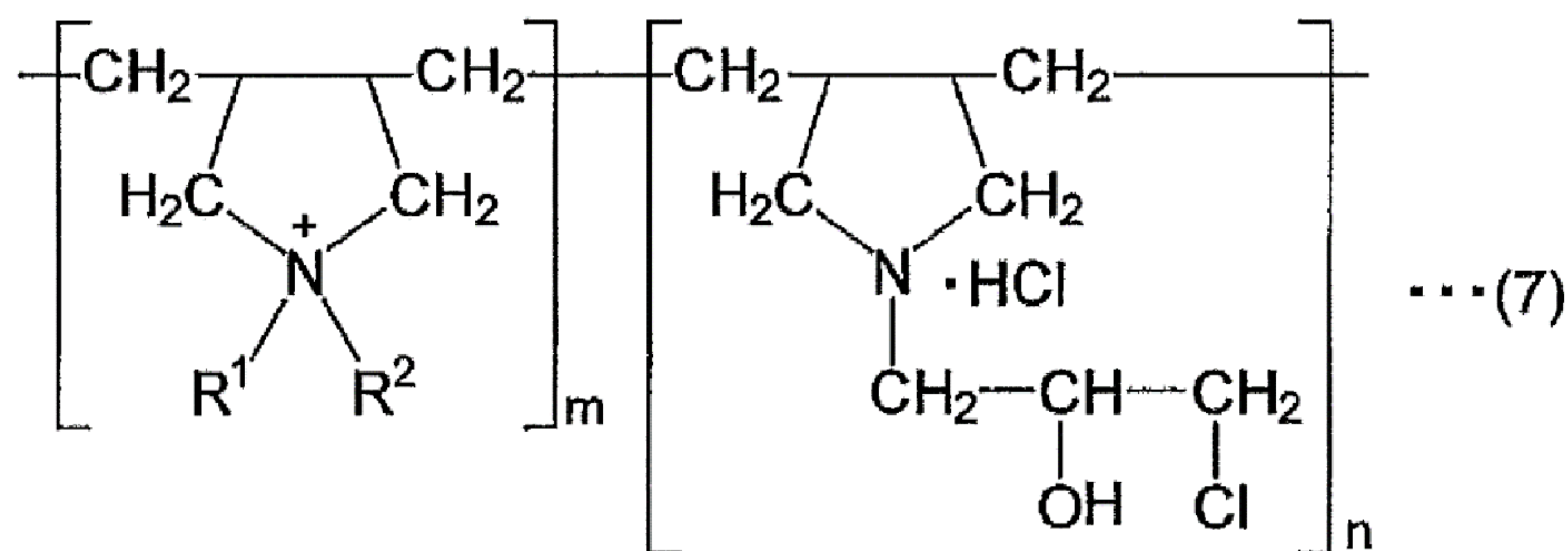
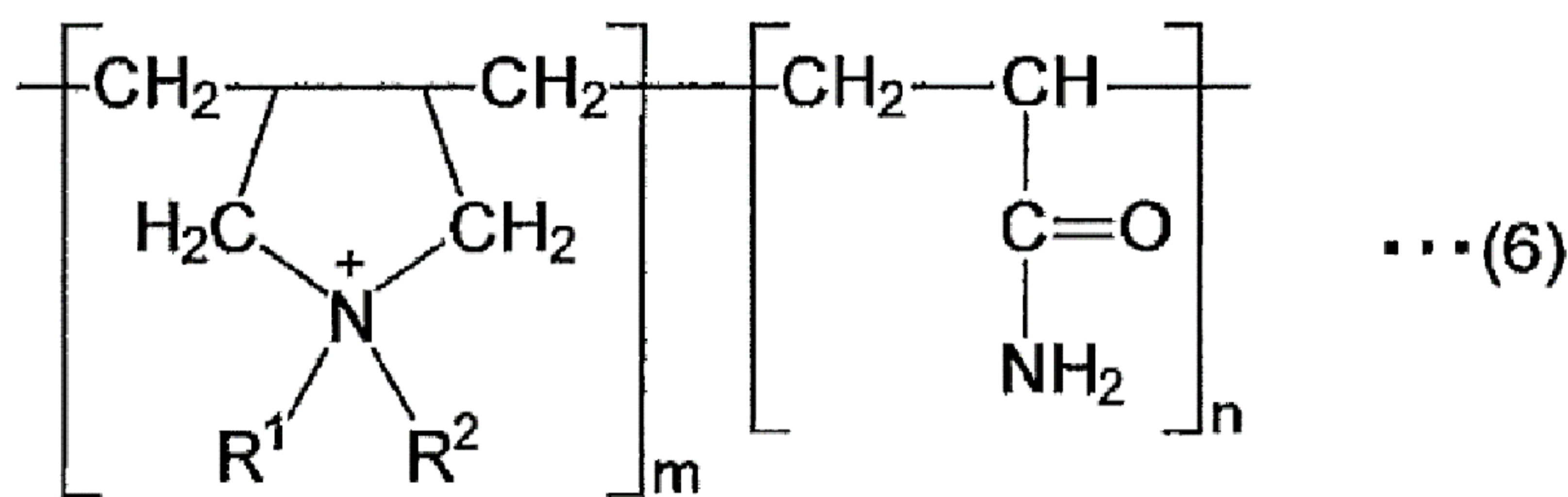
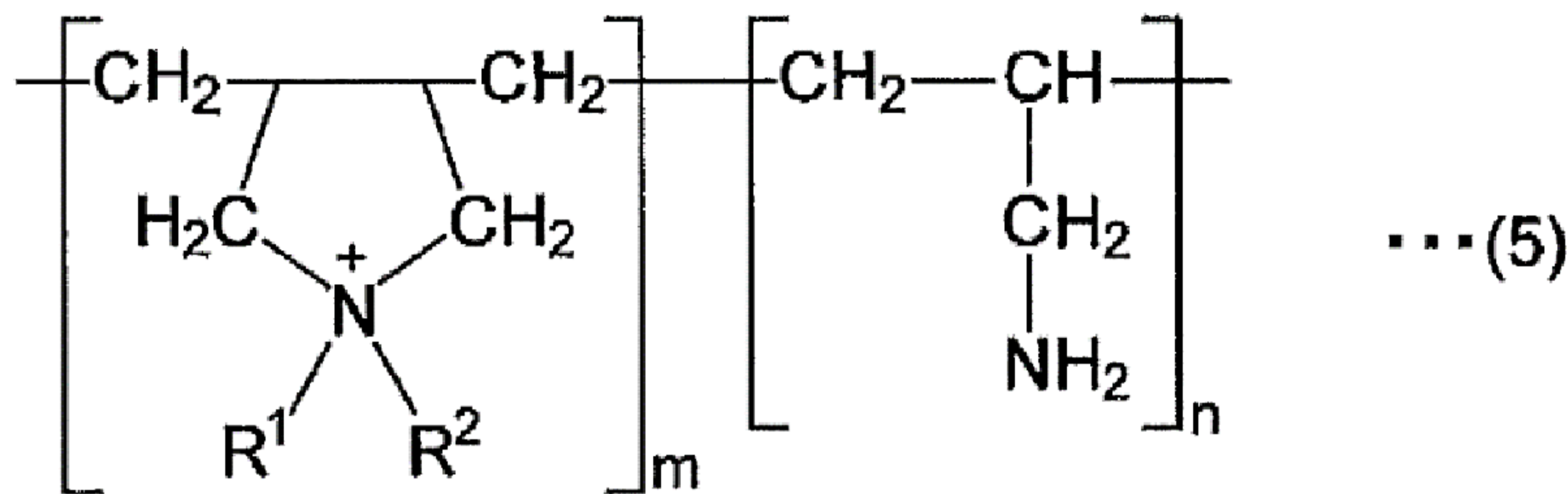
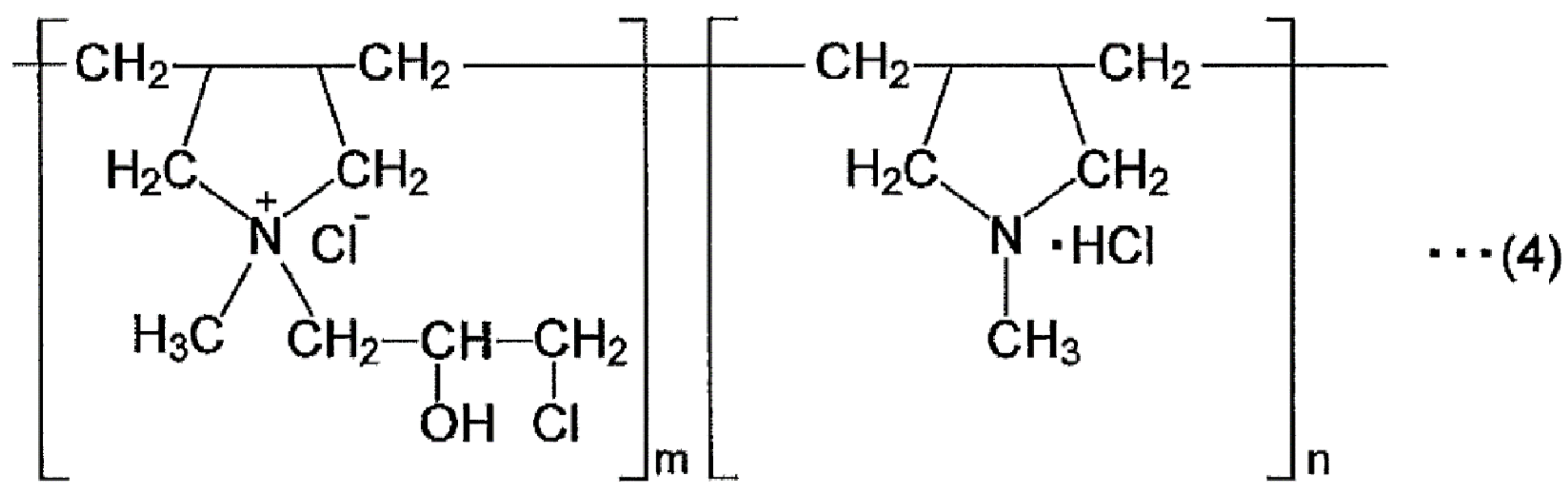
【第1項】

一種分離膜，其具備：

包含聚醯胺之分離功能層、及

覆蓋上述分離功能層且包含具有下述式(4)(5)(6)或(7)所表示之重複單元之聚合物之塗層，

[化1]



[於各式中，

N^+ 為構成四級銨陽離子之氮原子，

R^1 及 R^2 分別獨立地為包含與上述氮原子鍵結之碳原子之取代基，

m 、 n 分別獨立地為1以上之整數]。

【第2項】

如請求項1之分離膜，其中於上述式(5)(6)或(7)中， R^1 及 R^2 為烷基。

【第3項】

如請求項1之分離膜，其中於上述式(5)(6)或(7)中， R^1 及 R^2 為甲基。

【第4項】

如請求項1之分離膜，其中上述聚合物由上述式(4)或(7)所表示。

【第5項】

如請求項1之分離膜，其進而具備支持上述分離功能層之支持體。

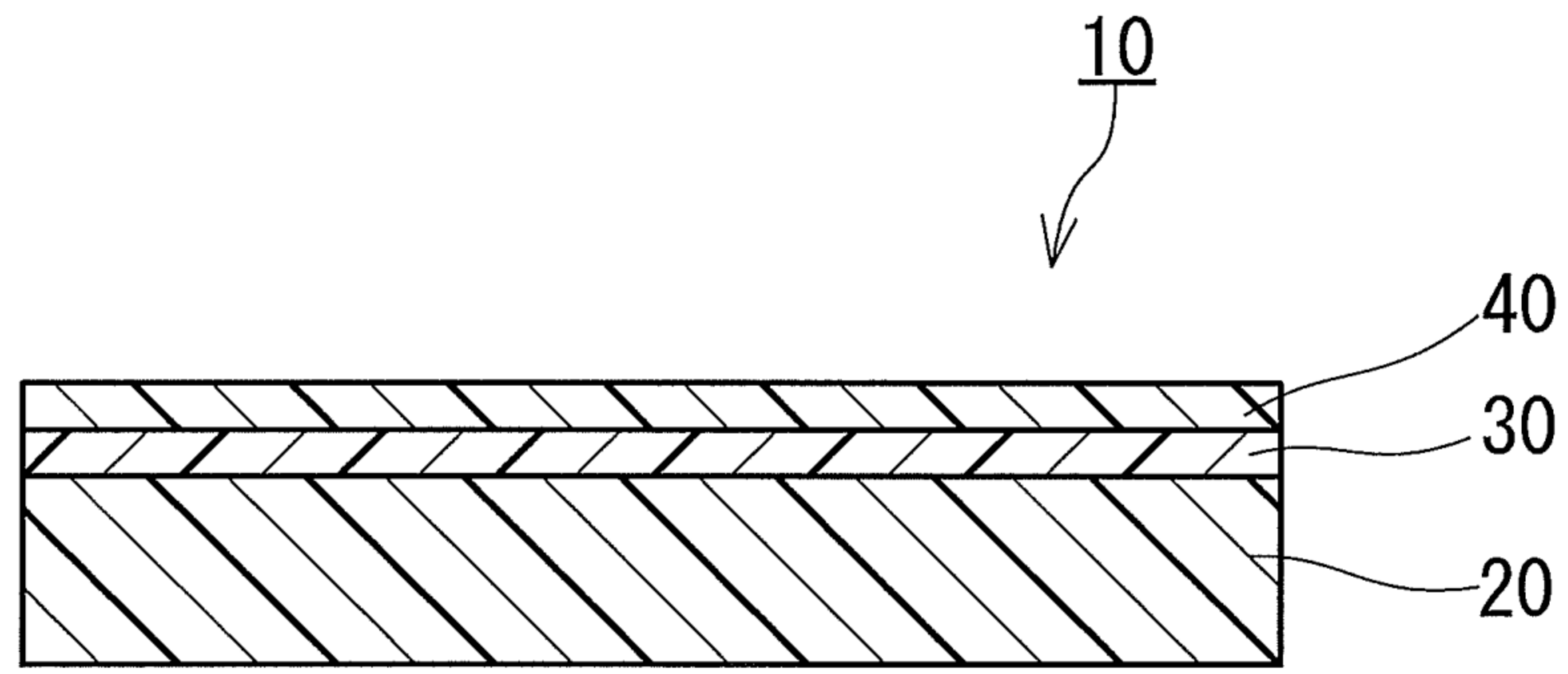
【第6項】

如請求項1之分離膜，其中上述塗層與上述分離功能層直接相接。

【第7項】

如請求項1至6中任一項之分離膜，其中上述式(4)所表示之上述聚合物中之複數個羥基之至少一部分、上述式(5)所表示之上述聚合物中之複數個胺基之至少一部分、上述式(6)所表示之上述聚合物中之複數個醯胺基之至少一部分、或上述式(7)所表示之上述聚合物中之複數個羥基之至少一部分與上述分離功能層之末端胺基、殘存胺基或殘存羰基形成共價鍵。

【發明圖式】



【圖1】