

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6259921号
(P6259921)

(45) 発行日 平成30年1月10日(2018.1.10)

(24) 登録日 平成29年12月15日(2017.12.15)

(51) Int.Cl.	F I
BO1D 63/02 (2006.01)	BO1D 63/02
BO1D 61/00 (2006.01)	BO1D 61/00 500
BO1D 69/10 (2006.01)	BO1D 69/10
BO1D 69/12 (2006.01)	BO1D 69/12
BO1D 71/56 (2006.01)	BO1D 71/56

請求項の数 13 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-544254 (P2016-544254)	(73) 特許権者	000000033
(86) (22) 出願日	平成27年8月20日 (2015.8.20)		旭化成株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/073434		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(87) 国際公開番号	W02016/027869	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成28年2月25日 (2016.2.25)		弁理士 青木 篤
審査請求日	平成28年11月7日 (2016.11.7)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	特願2014-168776 (P2014-168776)		弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成26年8月21日 (2014.8.21)	(74) 代理人	100087413
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100108903
			弁理士 中村 和広
		(74) 代理人	100122404
			弁理士 勝又 秀夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合中空系膜モジュールおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数の中空系で構成される中空系系束を有する正浸透複合中空系膜モジュールであって、

前記中空系が、微細孔性中空系支持膜の内表面に高分子重合体薄膜の分離活性層を設けた中空系であり、

前記中空系系束の膜面積が 1 m^2 以上であり、そして

前記分離活性層の厚み方向の断面を撮影した走査型電子顕微鏡画像における分離活性層部分の質量を測定する方法により算出された、前記中空系系束の半径方向および長さ方向における分離活性層の平均厚みの変動係数が $0 \sim 60\%$ であり、かつ、

前記分離活性層の厚み方向の断面を撮影した走査型電子顕微鏡画像において、該分離活性層と中空系支持膜との界面の長さ L_1 、および該分離活性層表面の長さ L_2 の比 L_2 / L_1 が、 1.1 以上 5.0 以下であることを特徴とする、前記モジュール。

【請求項2】

前記比 L_2 / L_1 が 1.15 以上 4.0 以下である、請求項1に記載のモジュール。

【請求項3】

前記比 L_2 / L_1 が 1.2 以上 3.0 以下である、請求項1に記載のモジュール。

【請求項4】

前記変動係数が $0 \sim 50\%$ である、請求項1～3のいずれか一項に記載のモジュール。

【請求項5】

前記変動係数が0～40%である、請求項1～3のいずれか一項に記載のモジュール。

【請求項6】

前記変動係数が0～30%である、請求項1～3のいずれか一項に記載のモジュール。

【請求項7】

前記高分子重合体が、
多官能アミンから選択される少なくとも1種以上の第1モノマーと、
多官能酸ハライドおよび多官能イソシアネートから成る群より選択される少なくとも1種以上の第2モノマーと、
の重縮合生成物である、請求項1～6のいずれか一項に記載のモジュール。

【請求項8】

前記高分子重合体が、
ポリアミドおよびポリウレアより選択される少なくとも1種である、請求項7に記載のモジュール。

【請求項9】

請求項7に記載のモジュールの製造方法であって、
微細孔性中空系支持膜の内表面に、前記第1モノマーおよび第2モノマーのうちの一方を含有する第1溶液の液膜を形成し、

次いで、微細孔性中空系支持膜の内側と外側とが、(内側圧力) > (外側圧力)となるように圧力差を設けた後、

前記第1モノマーおよび第2モノマーのうちの他方を含有する第2溶液を、前記第1溶液の液膜と接触させる工程を経ることを特徴とする、前記モジュールの製造方法。

【請求項10】

前記圧力差を、前記該中空系支持膜の外側を減圧することにより生じさせる、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

前記圧力差を、前記中空系支持膜の内側に加圧することにより生じさせる、請求項9に記載の方法。

【請求項12】

前記圧力差を、前記中空系支持膜の外側および内側の双方を異なる圧力で加圧することにより生じさせる、請求項9に記載の方法。

【請求項13】

前記圧力差が1～100kPaである、請求項9～12のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複合中空系膜モジュールおよびその製造方法に関する。詳しくは、液状混合物から固体または溶質を除去して溶媒を分離するために用いられる、選択的な透過性を有する複合中空系膜モジュールおよびその製造方法に関する。さらに詳しくは、選択透過性を有する高分子重合体薄膜からなる分離活性層を、所謂界面重合法により微多孔性中空系支持膜の内表面に形成させることによって製造される複合中空系膜モジュール、および該製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

浄水の製造方法として、正浸透技術が知られている(特許文献1および2)。

正浸透技術は、浄化すべき原水を、水と分離可能な溶質を高濃度で含有する誘導溶液と半透膜を介して接触させ、前記原水中の水のみを前記誘導溶液中に抽出した後に、誘導溶液から溶質を除去することによって、浄水を得る技術である。正浸透技術を用いる浄水システムにおいては、原水から誘導溶液への水の抽出は浸透圧差によって駆動されるから、人為的な圧力差を創出することは不要である。

一般に正浸透膜として用いられる複合膜は、支持膜の表面に薄膜から成る活性層を形成

10

20

30

40

50

させることにより製造される。この活性層の形成は、例えばコート法、界面重合法、プラズマ重合法等によって行われる。

【0003】

界面重合法は、2種類の反応性モノマーを、水および水と混和しない有機溶媒にそれぞれ溶解し、それらの溶液を接触させることにより、両溶液の界面でモノマーを反応させてポリマーを生成する技術である。この界面重合反応を微細孔性支持膜表面上で行うことにより、正浸透膜として用いられる複合膜を得ることができる。一般によく知られた界面重合法による複合膜の製造は、相互に反応して重合体を形成し得る2種類の反応性化合物を用いて、以下のように行われる。すなわち；

一方の反応性化合物を含有する第1溶液、および他方の反応性化合物を含有し、且つ前記第1溶液とは混和しない第2溶液を準備する。そして、微細孔性支持膜を、前記第1溶液中に浸漬した後、過剰の第1溶液を除去したうえで、第2溶液中に浸漬する。このことにより、前記微細孔性支持膜の表面上で反応性化合物の界面重合を行う。しかる後に、前記第2溶液の溶媒を除去することにより、微細孔性支持膜表面上に薄膜を有する複合膜が形成される。

【0004】

中空系の形状を有する微細孔性支持膜の外表面上に、界面重合法によって重合体薄膜を形成する方法は、よく知られている。例えば、反応溶液槽内にガイドロールを設け、このロールを通して微細孔性中空系支持膜を連続的に反応溶液に浸漬させる方法が知られている（特許文献3、4など）。

中空系の外表面に重合体膜を形成させる技術は、紡糸工程に続けて連続的に行い得るといった利点がある。しかし、この技術は、ガイドロールとの接触、モジュールに充填する際の中空系同士の接触などにより、せっかく形成させた重合体膜を傷める問題がある。

これに対して、中空系の内表面に重合体薄膜を形成させる場合には、中空系をモジュール化した後に重合体膜を形成することが可能であり、その後のハンドリングで重合体膜を傷めることはない。

中空系内面に重合体薄膜を形成させる方法としては、例えば、中空系の中空部に第1溶液を充填して中空系内面に第1溶液の液膜を形成し、高压空気を通じて余分な溶液を除去した後、該中空部に第2溶液を通じる方法が知られている（特許文献5）。さらに、中空系の内表面に、プレポリマーまたはオリゴマーを塗布した後に後架橋することにより、前記中空系の内面に重合体薄膜を形成する方法が知られている（特許文献6）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表2014-512951号公報

【特許文献2】国際公開第2014/078415号

【特許文献3】特開昭63-205108号公報

【特許文献4】特開平2-6848号公報

【特許文献5】中国特許第101269301号明細書

【特許文献6】特公平3-35971号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前記特許文献5の技術によると、以下のような不都合が生じる。すなわち；
 高压空気をモジュールの端面から全面積にわたって均一な圧力で流すことは困難である。従って、モジュールの半径方向における外周部と中心部とで、通過する空気の圧力に差ができることが避けられない。その結果、形成された第1溶液の液膜の厚みに差が生じるから、形成される重合体薄膜からなる分離活性層の厚みに差が生じることになる。また、モジュールの長さ方向についても、高压空気を流す際の圧力損失により、モジュール上部（空気流通の上流側）と下部（下流側）で、液膜の厚みに差が生じるから、形成される分離

10

20

30

40

50

活性層の厚みに差が生じることになる。

さらに、前記特許文献6の技術によって形成された薄膜の表面は極めて平滑なものであり、従って、実用に供するには透水量が不十分である。

【0007】

このように、従来技術によって中空系の内表面に重合体薄膜からなる分離活性層を形成させると、モジュールの半径方向および長さ方向の双方について、厚みにむらのある複合中空系モジュールしか得られないのである。このようなモジュールは、製品ごとに透水量のばらつきが大きくなり、あるいは塩の逆拡散が大きくなるなど、所期する性能を発揮できない問題がある。

本発明は、上記の現状を改善しようとしてなされたものである。従って本発明の目的は、半径方向および長さ方向における平均厚みのばらつきが少ない分離活性層を有し、安定した高い性能を発揮する複合中空系膜モジュール、およびその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記の問題点を解消するために鋭意検討を進め、本発明を完成させた。

本発明は以下のとおりである。

【0009】

[1] 複数の中空系で構成される中空系系束を有する正浸透複合中空系膜モジュールであって、

前記中空系が、微細孔性中空系支持膜の内表面に高分子重合体薄膜の分離活性層を設けた中空系であり、

前記中空系系束の膜面積が 1 m^2 以上であり、そして

前記分離活性層の厚み方向の断面を撮影した走査型電子顕微鏡画像における分離活性層部分の質量を測定する方法により算出された、前記中空系系束の半径方向および長さ方向における分離活性層の平均厚みの変動係数が $0\sim 60\%$ であることを特徴とする、前記モジュール。

[2] 前記分離活性層の厚み方向の断面を撮影した走査型電子顕微鏡画像において、該分離活性層と中空系支持膜との界面の長さ L_1 、および該分離活性層表面の長さ L_2 の比 L_2/L_1 が、 1.1 以上 5.0 以下である、[1]に記載のモジュール。

【0010】

[3] 前記比 L_2/L_1 が 1.15 以上 4.0 以下である、[1]または[2]に記載のモジュール。

[4] 前記比 L_2/L_1 が 1.2 以上 3.0 以下である、[1]または[2]に記載のモジュール。

【0011】

[5] 前記変動係数が $0\sim 50\%$ である、[1]~[4]のいずれか一項に記載のモジュール。

[6] 前記変動係数が $0\sim 40\%$ である、[1]~[4]のいずれか一項に記載のモジュール。

[7] 前記変動係数が $0\sim 30\%$ である、[1]~[4]のいずれか一項に記載のモジュール。

【0012】

[8] 前記高分子重合体が、多官能アミンから選択される少なくとも1種以上の第1モノマーと、多官能酸ハライドおよび多官能イソシアネートから成る群より選択される少なくとも1種以上の第2モノマーと、の重縮合生成物である、[1]~[7]のいずれか一項に記載のモジュール。

[9] 前記高分子重合体が、ポリアミドおよびポリウレアより選択される少なくとも1種である、[8]に記載のモジュール。

10

20

30

40

50

ール。

【0013】

[10] [8]に記載のモジュールの製造方法であって、微細孔性中空系支持膜の内表面に、前記第1モノマーおよび第2モノマーのうち的一方を含有する第1溶液の液膜を形成し、

次いで、微細孔性中空系支持膜の内側と外側とが、(内側圧力) > (外側圧力)となるように圧力差を設けた後、

前記第1モノマーおよび第2モノマーのうち他方を含有する第2溶液を、前記第1溶液の液膜と接触させる工程を経ることを特徴とする、前記モジュールの製造方法。

【0014】

[11] 前記圧力差を、前記該中空系支持膜の外側を減圧することにより生じさせる、[10]に記載の方法。

[12] 前記圧力差を、前記中空系支持膜の内側に加圧することにより生じさせる、[10]に記載の方法。

[13] 前記圧力差を、前記中空系支持膜の外側および内側の双方を異なる圧力で加圧することにより生じさせる、[10]に記載の方法。

[14] 前記圧力差が1~100kPaである、[10]~[13]のいずれか一項に記載の方法。

【発明の効果】

【0015】

本発明の複合中空系膜モジュールは、分離活性層の平均厚みがモジュール内の中空系全体にわたって均一であり、且つ、薄膜化を達成できるとともに、分離活性層表面が微細な凹凸を有し、その表面積が大きい。そのため、透水量が高く、塩の逆拡散が小さく、安定した性能を有す。従って、該複合中空系膜モジュールは、正浸透膜として好適に適用することができ、例えば、海水の淡水化、かん水の脱塩、排水処理、有価物の濃縮などの他、オイル・ガスの掘削における随伴水の高度処理などにも好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の複合中空系膜モジュールの構造の一例を示す断面図である。

【図2】本発明の方法によって微細孔中空系支持膜モジュールに分離活性層を形成させる装置の構成の一例を示す概略図である。

【図3】実施例1のモジュールの中空系の断面の走査型電子顕微鏡画像である。(a)は外周上部、(b)は外周下部、(c)は中心上部、(d)は中心下部からサンプリングした中空系の断面像である。

【図4】比較例1のモジュールの中空系の断面の走査型電子顕微鏡画像である。(e)は外周上部、(f)は外周下部、(g)は中心上部、(h)は中心下部からサンプリングした中空系の断面像である。

【図5】界面重合する前の微細孔性中空系支持膜の断面の走査型電子顕微鏡画像である。

【図6】図3において、分離活性層に相当する部分を強調して描画した図である。

【図7】図4において、分離活性層に相当する部分を強調して描画した図である。

【図8】比較例3のモジュールの中空系の断面の走査型電子顕微鏡画像である。

【図9】図8において、分離活性層に相当する部分を強調して描画した図である。

【図10】実施例において、走査型電子顕微鏡画像撮影用サンプルの採取位置を示す参考図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の実施形態の一例について詳細に説明する。

本実施形態の正浸透複合中空系膜モジュールは、複数の中空系で構成される中空系系束を有する。ここで、前記中空系は、微細孔性中空系支持膜の内表面に高分子重合体薄膜の分離活性層を設けた中空系であり、前記中空系系束の膜面積は、 1 m^2 以上であり、実用

10

20

30

40

50

的な見地からは 1 m^2 以上 $1,000 \text{ m}^2$ 以下であることが好ましい。

本実施形態の正浸透複合中空系膜モジュールは、中空系支持膜の内表面に形成した分離活性層が、ガイドロールとの接触、モジュール形成時のハンドリングなどの際に損傷されることを避けるため、先ず微細孔中空系支持膜をモジュール化した後に、該中空系支持膜の内側に分離活性層を形成することによって作製することが好ましい。このような工程を経由することにより、形成された分離活性層が損傷を受けることを避けることができる。

【0018】

本実施形態の正浸透複合中空系膜モジュールの透水量は、大きければ大きいほど好ましい。しかしながら、現在市販されている膜と同等の空間占有体積のモジュールにより、これと同程度またはそれ以上の透水量を確保するためには、 $4 \text{ kg} / (\text{m}^2 \times \text{hr})$ 以上の透水量が目安となる。また、処理すべき原水を、できるだけ圧損のない条件下で流す時に、原水が枯渇して沈殿が発生するおそれを回避するため、透水量は $200 \text{ kg} / (\text{m}^2 \times \text{hr})$ 以下であることが好ましい。

10

本明細書における複合中空系モジュールの透水量とは、正浸透膜を挟んで処理する原水とこれより高濃度の誘導溶液を配置した時に、浸透圧によって原水から誘導溶液に移動する水の量を意味しており、下記数式(1)により定義される。

$$F = L / (M \times H) \cdots (1)$$

ここで、Fは透水量 ($\text{kg} / (\text{m}^2 \times \text{hr})$)、Lは透過した水の量 (kg)、Mは膜の内表面積 (m^2)、Hは時間 (hr) である。

【0019】

20

本実施形態の正浸透複合中空系膜モジュールの塩の逆拡散はできるかぎり小さいことが好ましい。塩の逆拡散が大きいと、原水の汚染を来し、あるいは誘導溶質のロスにつながる。このような観点から、本実施形態の正浸透複合中空系膜モジュールの塩の逆拡散は、前記の透水量 ($\text{kg} / \text{m}^2 / \text{hr}$) の値に対して、0.1%以下が好ましく、0.05%以下がより好ましく、さらに好ましくは0.02%以下である。

本明細書における複合中空系モジュールの塩の逆拡散とは、正浸透膜を挟んで処理する原水とこれより高濃度の誘導溶液とを配置した時に、誘導溶液から原水に移動する塩の量を意味しており、下記数式(2)により定義される。

$$RSF = G / (M \times H) \cdots (2)$$

ここで、RSFは塩の逆拡散 ($\text{g} / (\text{m}^2 \times \text{hr})$)、Gは透過した塩の量 (g)、Mは膜の面積 (m^2)、Hは時間 (hr) である。

30

【0020】

前記誘導溶液とは、分離対象物質が含まれている原水と比較して高い浸透圧を示し、半透膜を介して原水から水を移動させる機能を有する溶液を指す。この誘導溶液は、誘導溶質を高濃度で含有することにより、高い浸透圧を発現する。

前記誘導溶質としては、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、炭酸アンモニウムなどの、水に易溶な塩類；

メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールなどのアルコール類；

エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類；

40

ポリエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどの重合体；

前記重合体の共重合体などが挙げられる。

【0021】

本実施形態における微細孔性中空系支持膜とは、上記高分子重合体薄膜から成る分離活性層を支持するための膜であり、これ自体は分離対象物に対して実質的に分離性能を示さないことが好ましい。この微細孔性中空系支持膜としては、公知の微細孔性中空系支持膜を含むどのようなものでも使用できる。

本実施形態における微細孔性中空系支持膜は、その内表面に、孔径が好ましくは $0.001 \mu\text{m}$ 以上 $0.1 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.005 \mu\text{m}$ 以上 $0.05 \mu\text{m}$ 以下の微細孔を有することが好ましい。一方、微細孔性中空系支持膜の内表面以外の外表面までの

50

構造については、透過する流体の透過抵抗を小さくするために、強度を保っていればできるだけ疎な構造であることが好ましい。この部分の疎な構造は、例えば網状、指状ポイドまたはそれらの混合構造のいずれかであることが好ましい。

【0022】

本実施形態における微細孔性中空系支持膜に対して一定圧力をかけた時に一定時間に一定膜面積（内表面積）を透過する純水の量で表される透過性能は、好ましくは $100\text{ kg/m}^2/\text{hr}/100\text{ kPa}$ 以上、より好ましくは $200\text{ kg/m}^2/\text{hr}/100\text{ kPa}$ 以上である。支持膜の透過性能が小さすぎると、得られる複合中空系膜モジュールの透過性能も小さいものとなり易い。

支持膜の透過性能は、支持膜の機械的強度を損ねない範囲で大きいほど好ましい。一般的には透過性能が大きくなると、機械的強度は小さくなる。そのため、本実施形態における微細孔性中空系支持膜の透過性能は、好ましくは $50,000\text{ kg/m}^2/\text{hr}/100\text{ kPa}$ 以下、より好ましくは $10,000\text{ kg/m}^2/\text{hr}/100\text{ kPa}$ 以下が目安となる。

【0023】

このような微細孔性中空系支持膜の素材としては、微細孔性中空系支持膜に形成できるものであればどのようなものでも使用できる。ただし、本実施形態における好ましい製造方法によって複合膜を製造するにあたり、使用されるモノマー溶液などによって化学的に損傷を受けないことが必要である。従って、耐薬品性、製膜性、耐久性などの観点から、微細孔性中空系支持膜の素材としては、例えばポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリフッ化ビニリデン、および酢酸セルロースから選ばれる少なくとも1種を主成分とすることが好ましく、より好ましくはポリスルホンおよびポリエーテルスルホンから選ばれる少なくとも1種を主成分とすることであり、さらに好ましくはポリエーテルスルホンである。

【0024】

本実施形態に用いられる微細孔性中空系支持膜の糸径サイズは特に限定されないが、製膜安定性、ハンドリングのし易さ、モジュールにした時の膜面積などを考慮すると、外径が $100\text{ }\mu\text{m}\sim 3,000\text{ }\mu\text{m}$ であって内径が $30\text{ }\mu\text{m}\sim 2,500\text{ }\mu\text{m}$ の範囲のものが好ましく、外径が $200\text{ }\mu\text{m}\sim 1,500\text{ }\mu\text{m}$ であって内径が $50\text{ }\mu\text{m}\sim 1,000\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましい。このような微細孔性中空系支持膜は、上記素材から選択される材料を用いて、公知の乾湿式製膜法、熔融製膜法、湿式製膜法などにより製造することができる。

【0025】

本実施形態に用いられる微細孔性中空系支持膜モジュールは、前記微細孔性中空系支持膜をモジュール化することにより得られる。モジュールハウジングとしては2インチ～20インチ径の円筒状ハウジングなどを用いることができ、例えばウレタン系、エポキシ系などの接着剤を用いてモジュールとすることができる。微細孔性中空系支持膜は、中空系系束をモジュール内に収納し、系束端部を前記の接着剤で固定した構造を有する。ここで接着剤は、各中空系の孔を閉塞しないように固化される。このことにより、中空系の流通性を確保することができる。さらに前記モジュールは、中空系束の内側（中空部）に連通し、外側には連通しない導管と、

中空系束の外側に連通し、内側には連通しない導管と

を備えることが好ましい。このような構成とすることにより、中空系束の内側と外側とを、相異なる圧力下に置くことが可能となり、本実施形態における分離活性層の形成（後述）に好適に使用することができる。

本実施形態において、高分子重合体薄膜からなる分離活性層は、界面重合反応によって形成することができる、実質的に分離性能を有するものである。

【0026】

高分子重合体薄膜の厚みは、ピンホールがなければ薄いほど好ましい。しかし、機械的強度および耐薬品性を維持するためには、適当な厚みを持たせなければならない。従って、製膜安定性、透過性能などを考慮すると、高分子重合体薄膜の厚みは、 $0.1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$

10

20

30

40

50

が好ましく、より好ましくは $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ である。

本実施形態において、膜面積とは、モジュール内の接着部を除く中空系の長さ、内径、および本数から、下記数式(3)によって定義される値である。ここで a は膜面積 (m^2)、 b は接着部を除いた中空系の長さ (m)、 c は中空系の内径 (m)、 n は中空系の本数である。

$$a = c \times b \times n \quad \dots (3)$$

モジュールの膜面積は、実用に供する観点から、 1m^2 以上であることが好ましく、 1.5m^2 以上であることがより好ましい。

【0027】

前記高分子重合体薄膜における重合体としては、例えば、
多官能アミンから選択される少なくとも1種以上の第1モノマーと、
多官能酸ハライドおよび多官能イソシアネートから成る群より選択される少なくとも1種以上の第2モノマーと、
の重縮合生成物であることが好ましい。より具体的には、例えば
多官能性アミンと多官能性酸ハロゲン化物との界面重縮合反応により得られるポリアミド、
多官能性アミンと多官能性イソシアネートとの界面重合反応により得られるポリウレア
などが挙げられる。分離活性層としてこれらの重合体薄膜を用いる場合の分離性能とは、
純水とそれに溶解しているイオンなどの溶質とを分離する性能を指す。

【0028】

前記第1モノマーおよび第2モノマーの種類、組合せ、および使用溶媒(後述)の種類は、両モノマーが界面で直ちに重合反応を起こして高分子重合体薄膜を形成するものであればよく、それ以外は特に限定されない。しかしながら、前記第1モノマーおよび第2モノマーのうちの少なくとも一方には、3つ以上の反応性基を持つ反応性化合物を含むことが好ましい。このことにより、3次元高分子重合体からなる薄膜が形成されるから、膜強度の点でより好ましい。

【0029】

前記他官能アミンとしては、多官能性芳香族アミン、多官能性脂肪族アミン、複数の反応性アミノ基を有するモノマーなど、およびこれらのプレポリマーを挙げることができる。

【0030】

前記多官能性芳香族アミンとは、一分子中に2個以上のアミノ基を有する芳香族アミノ化合物であり、さらに具体的には、例えば m -フェニレンジアミン、 p -フェニレンジアミン、 $3,3'$ -ジアミノジフェニルメタン、 $4,4'$ -ジアミノジフェニルアミン、 $4,4'$ -ジアミノジフェニルエーテル、 $3,4'$ -ジアミノジフェニルエーテル、 $3,3'$ -ジアミノジフェニルアミン、 $3,5$ -ジアミノ安息香酸、 $4,4'$ -ジアミノジフェニルスルホン、 $3,3'$ -ジアミノジフェニルスルホン、 $3,4'$ -ジアミノジフェニルスルホン、 $1,3,5$ -トリアミノベンゼン、 $1,5$ -ジアミノナフタレンなどを挙げることができ、これらの単独または混合物を用いることができる。本発明においては、特に、 m -フェニレンジアミンおよび p -フェニレンジアミンから選ばれる1種以上が好適に用いられる。

【0031】

前記多官能性脂肪族アミンとは、一分子中に2個以上のアミノ基を有する脂肪族アミノ化合物であり、さらに具体的には、例えば $1,3$ -ジアミノシクロヘキサン、 $1,4$ -ジアミノシクロヘキサン、 $4,4'$ -ビス(パラアミノシクロヘキシル)メタン、 $1,3$ -ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、 $2,4$ -ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、 $1,3,5$ -トリアミノシクロヘキサンなどの、シクロヘキサン環を持つ第1級アミン；
ピペラジン、 2 -メチルピペラジン、エチルピペラジン、 $2,5$ -ジメチルピペラジンなどの、ピペラジン環を持つ第2級アミン；

10

20

30

40

50

1, 3 - ビス(4 - ピペリジル)メタン、1, 3 - ビス(4 - ピペリジル)プロパン、4, 4' - ビピペリジンなどの、ピペリジン環を持つ第2級アミン；

4 - (アミノメチル)ピペリジンなどの、第1級および第2級の両方のアミノ基を持つアミンなどの他；

エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 2 - プロパンジアミン、1, 2 - ジアミノ - 2 - メチルプロパン、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジアミン、トリス(2 - アミノエチル)アミン、N, N' - ジメチルエチレンジアミン、N, N' - ジメチルプロパンジアミンなど

を挙げることができ、これらの単独または混合物を用いることが可能である。これら多官能脂肪族アミンと、上記した多官能性芳香族アミンとの混合物も用いることができる。

10

【0032】

前記複数の反応性アミノ基を有するモノマーとしては、例えばポリエチレンジアミン、アミン変性ポリエピクロロヒドリン、アミノ化ポリスチレンなどを挙げることができる。前記プレポリマーとしては、例えばピペラジン、4 - (アミノメチル)ピペリジン、エチレンジアミン、および1, 2 - ジアミノ - 2 - メチルプロパンから選ばれる1種以上からなるプレポリマーが好適に用いられる。

【0033】

前記多官能ハライドとしては、例えば、多官能性芳香族酸ハライド、多官能性脂肪族酸ハライドなどを挙げることができる。これらは、前記多官能性アミンと反応して重合体を形成し得るように、2官能以上であればよい。

20

【0034】

前記多官能性芳香族酸ハライドとは、一分子中に2個以上の酸ハライド基を有する芳香族酸ハライド化合物である。具体的には、例えばトリメシン酸ハライド、トリメリット酸ハライド、イソフタル酸ハライド、テレフタル酸ハライド、ピロメリット酸ハライド、ベンゾフェノントラカルボン酸ハライド、ピフェニルジカルボン酸ハライド、ナフタレンジカルボン酸ハライド、ピリジンジカルボン酸ハライド、ベンゼンジスルホン酸ハライドなどを挙げることができ、これらの単独または混合物を用いることができる。本実施形態においては、特にトリメシン酸クロリド単独、またはトリメシン酸クロリドとイソフタル酸クロリドとの混合物、もしくはトリメシン酸クロリドとテレフタル酸クロリドとの混合物が好ましく用いられる。

30

【0035】

前記多官能性脂肪族酸ハライドとは、一分子中に2個以上の酸ハライド基を有する脂肪族酸ハライド化合物である。具体的には、例えばシクロブタンジカルボン酸ハライド、シクロペンタンジカルボン酸ハライド、シクロペンタントリカルボン酸ハライド、シクロペンタントetraカルボン酸ハライド、シクロヘキサンジカルボン酸ハライド、シクロヘキサントリカルボン酸ハライドなどの脂環式多官能性酸ハライド化合物などの他；

プロパントリカルボン酸ハライド、ブタントリカルボン酸ハライド、ペンタントリカルボン酸ハライド、こはく酸ハライド、グルタル酸ハライドなどを挙げることができる。これらは、単独または混合物も用いることが可能であり、これら多官能脂肪族ハライドと、上記した多官能性芳香族酸ハライドとの混合物を用いることができる。

40

【0036】

前記多官能性イソシアナートとしては、例えばエチレンジイソシアナート、プロピレンジイソシアナート、ベンゼンジイソシアナート、トルエンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナート、メチレンビス(4 - フェニルイソシアナート)などを挙げることができる。

上記のような第1モノマーおよび第2モノマーは、それぞれ、これらを適当な溶媒に溶解した溶液として界面重合に供される。

【0037】

本明細書において、第1溶液とは微細孔性中空系支持膜が先に接触するモノマーを含有する溶液を言い、

50

第2溶液とは、前記第1溶液が接触した後の支持膜と接触し、前記第1溶液中のモノマーと反応して高分子重合体を形成するモノマーを含有する溶液を言う。前記第1モノマーおよび第2モノマーのうちの片方が第1溶液に含有され、他方が第2溶液に含有されることになる。どちらのモノマーがどちらの溶液に含有されていてもよいが、片方の溶液に両モノマーが含有されている態様は好ましくない。

【0038】

これら第1溶液の溶媒および第2溶液の溶媒としては、それぞれが含有するモノマーを溶解し、両溶液が接した場合に液-液界面を形成し微細孔性中空系支持膜を損傷しないものであれば特に限定されない。かかる溶媒として例えば、第1溶液の溶媒としては水、アルコールの単独または混合物が、

第2溶液の溶媒としてはn-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカンなどの炭化水素系溶剤の単独または混合物を挙げることができる。上記のような溶媒を選択することにより、第1溶液と第2溶液とが非混和となり、界面重合が所期するとおりに進行することとなる。

第1溶液に含有されるモノマーとしては第1モノマーを選択することが、第2溶液に含有されるモノマーとしては第2モノマーを選択することが、それぞれ好ましい。

第1溶液および第2溶液中に含まれるこれら反応性化合物の濃度は、モノマーの種類、溶媒に対する分配係数などにより異なり、特に限定されるものではない。当業者により適宜に設定されるべきである。

【0039】

例えば、m-フェニレンジアミン水溶液を前記第1溶液とし、トリメチン酸クロリドのn-ヘキサン溶液を前記第2溶液として用いる場合を例に示すと、以下のとおりである；m-フェニレンジアミンの濃度は0.1~10質量%が好ましく、0.5~5質量%がより好ましい。トリメチン酸クロリドの濃度は、0.01~10質量%が好ましく、0.1~5質量%がより好ましい。これらの溶液の濃度が低すぎると、界面重合による薄膜の形成が不完全で欠点が生じ易くなり、分離性能の低下を招く。逆に高すぎると、形成される薄膜が厚くなりすぎて、透過性能の低下を来すことその他、膜中の残留未反応物量が増加して膜性能へ悪影響を及ぼす可能性がある。

界面重合反応の進行中に酸が発生する場合には、上記第1溶液中または上記第2溶液中に、酸捕捉剤としてのアルカリを添加することもできる。また、微細孔性中空系支持膜との濡れ性を向上させるなどのための界面活性剤、反応を促進するための触媒などを、必要に応じて添加してもよい。

【0040】

前記酸捕捉剤の例としては、例えば水酸化ナトリウムなどのカ性アルカリ；

リン酸三ナトリウムなどのリン酸ソーダ；

炭酸ナトリウムなどの炭酸ソーダ；

トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエチレンジアミンなどの3級アミンなどが挙げられる。前記界面活性剤の例としては、例えばラウリルスルホン酸ナトリウム、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。前記触媒の例としては、例えばジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらは予め上記第1溶液中または第2溶液に含ませることが可能である。

【0041】

本実施形態における中空系膜モジュールの構造例を図1に示す。

中空系膜モジュール1は、筒状体に中空系4の複数から成る系束を充填し、前記中空系系束の両端を接着剤固定部5および6で筒に固定した構造を有している。前記筒状体は、その側面にシェル側導管2および3を有し、ヘッダー7および8により、密閉されている。ここで接着剤固定部5および6は、それぞれ、中空系の孔を閉塞しないように固化されている。前記ヘッダー7および8は、それぞれ、中空系4の内側(中空部)に連通し、外側には連通しないコア側導管9および10を有する。これらの導管により、中空系4の内

10

20

30

40

50

側に、液を導入し、または液を取り出すことができる。前記シェル側導管 9 および 10 は、それぞれ、中空系 4 の外側に連通し、内側には連通していない。

【0042】

本明細書において、中空系の内側をコア側と称し、中空系の外側と筒との空間をシェル側と称する。本実施形態における中空系膜モジュールは、コア側を流れる液体とシェル側を流れる液体とは、中空系の膜を介してのみ接する構造になっている。また、シェル側導管 2 および 3 と、コア側導管 9 および 10 とに、それぞれ異なる圧力を印加することにより、中空系の内側と外側に圧力差を設けることができる。

本実施形態においては、微細孔性中空系支持膜モジュールのコア側に、前記第 1 モノマーおよび第 2 モノマーのうち的一方を含有する第 1 溶液を充填し、続いてコア側とシェル側とに圧力差を設け、その後、前記第 1 モノマーおよび第 2 モノマーのうち他方を含有し、しかも前記第 1 溶液と非混和性の第 2 溶液を通すことにより、前記微細孔性中空系支持膜内表面上で第 1 モノマーと第 2 モノマーとの反応を行って、高分子重合体薄膜を形成させ、目的とする複合中空系モジュールを製造するのである。

【0043】

コア側とシェル側とに圧力差を設ける方法は、任意である。例えばコア側およびシェル側の両方を減圧する方法；

シェル側を減圧し、コア側は大気圧とする方法；

シェル側を大気圧としてコア側を加圧する方法；

コア側およびシェル側の両方を加圧する方法

などを挙げることができ、どの方法も選択することが可能である。

しかしながら本実施の形態においては、コア側に対してシェル側の圧力を低く設定することが好ましい。

【0044】

コア側への第 1 溶液充填後に、前記のような圧力差を設ける（コア側圧力 > シェル側圧力）ことにより、余剰の第 1 溶液が支持膜の微細孔内に入り込み、支持膜内表面上にモジュール内全体にわたって比較的均一な厚みの第 1 溶液の薄膜が形成されると考えられる。

本実施形態において、複合中空系モジュールの微細孔性中空系支持膜の内表面上に形成される高分子重合体薄膜からなる分離活性層の厚みは、第 1 溶液の液膜の厚みに密接に関連している。この液膜の厚みは、モジュールにかかるコア側とシェル側との圧力差、圧力差を維持する時間、第 1 溶液に添加する界面活性剤の添加量などにより、調整することができる。

分離活性層の厚みは、前記したとおり、0.1 ~ 3 μm が好ましいが、より好ましくは 0.2 ~ 2 μm である。この厚みの分離活性層を形成させるためには、コア側とシェル側との圧力差を、1 ~ 500 kPa とすることが好ましく、より好ましくは 5 ~ 300 kPa であり、さらに好ましくは 10 ~ 100 kPa である。圧力差を維持する時間は、1 ~ 100 分が好ましく、より好ましくは 10 ~ 50 分である。第 1 溶液に添加する界面活性剤の添加量は、第 1 溶液の全量に対して、0.01 ~ 1 質量% が好ましく、0.05 ~ 0.5 質量% がより好ましい。

【0045】

圧力差が大きいほど、また圧力差を維持する時間が長いほど、第 1 溶液の液膜の厚みは薄くなり、その逆では厚くなる。液膜の厚みが小さすぎると、わずかな膜厚むらで液膜が形成されない箇所が発生し、分離活性層の欠陥の原因になる。また液膜の厚みが大きすぎると、十分な透過性能が得られない場合がある。

本実施形態における正浸透複合中空系膜モジュールの製造方法では、コア側とシェル側とに設ける圧力差は、モジュール内の中空系の最外周部から中心部にわたって均一であり、且つモジュール内の中空系の片末端からもう一方の片末端にわたって均一である。このことによって、各々の箇所形成される第 1 溶液の液膜の厚みは均一になり、これを基にして形成される高分子重合体活性層の厚みも均一になる。従って、各々の箇所における液の透水量のばらつきは小さくなり、複合中空系膜モジュールとして安定した高い性能を発

10

20

30

40

50

揮できるようになる。

【0046】

高圧空気を通して中空系内側に第1溶液の液膜を形成する従来技術の方法によると、モジュールの長さが長ければ長いほど、またモジュールの径が大きければ大きいほど、前記の各々の箇所における分離活性層の平均厚みのばらつきは大きくなる。しかし、本実施形態の複合中空系膜モジュールの製造方法では、各々の箇所において実質的に均一となる。モジュールのサイズが大きいくほど、本発明の効果は顕著に表れる。しかしながら、実用的には、モジュールの長さが50cm以上300cm以下、モジュールの径が2インチ以上20インチ以下のサイズとすることが便利である。もちろん、これ未満またはこれを超える長さおよび径のモジュールとしても、本発明の効果は発揮される。

10

【0047】

本発明では複合中空系膜モジュール内の中空系のモジュール内各箇所における分離活性層の平均厚みのばらつきを変動係数で表す。変動係数とは各測定箇所の値の標準偏差を平均値で除した値であり、百分率(%)で示される。各測定箇所はモジュールの半径方向の外周部、中間部および中心部の3か所についてそれぞれモジュールの各両端と中央部を取った計9か所それぞれにつき、 n 数1以上(各箇所の n 数は同一にする)である。

各測定箇所における厚みは、長さ5~100 μ m程度の測定範囲における平均厚みとして表される。この測定範囲の長さは、好ましくは5~50 μ mであり、より好ましくは5~20 μ mであり、最も好ましくは13 μ mである。本実施形態の複合中空系膜モジュールにおける分離活性層は、後述するように、好ましくはその表面に微細な凹凸形状を有する。従って、該分離活性層の厚みを評価する際には、各測定箇所において上記測定範囲の平均厚みによって評価することが適切である。本実施形態の複合中空系膜モジュールにおける分離活性層は、複数の測定箇所において測定された平均厚みを比較した時に、そのばらつきが小さいものである。平均厚みの評価における上記測定範囲の長さの方向は、中空系の長さ方向であってもよいし、中空系の円周方向であってもよいし、中空系の長さ方向に対して斜めの方向であってもよい。平均値の算出に用いる複数の走査型電子顕微鏡画像における測定範囲の長さの方向は、それぞれ同一方向であってもよいし、互いに異なる方向であってもよい。

20

【0048】

本発明における複合中空系膜モジュール内の中空系の最外周部から中心部にわたる分離活性層の平均厚みの変動率と、モジュール内の中空系の片末端からもう一方の片末端にわたる分離活性層の平均厚みの変動係数は0~60%が好ましいが、より好ましくは0~50%であり、さらに好ましくは0~40%である。最も好ましくは0~30%である。

30

本発明において、分離活性層の厚みは、分離活性層の厚み方向の断面を撮影した走査型電子顕微鏡画像における分離活性層部分の質量を測定する方法によって算出される。具体的には、中空系断面の走査型電子顕微鏡の画像を印刷し、分離活性層に相当する部分を切り出してその質量を測定し、予め作成しておいた検量線を用いて面積を算出する手法により、平均厚みを算出する。

本実施形態における複合中空系膜モジュールは、モジュール内の各箇所における分離活性層の平均厚みのばらつきが小さい。そのため、モジュール毎の性能のばらつきも小さくなり良好である。ここで言う性能とは透水量および塩の逆拡散である。

40

【0049】

本実施形態の複合中空系膜モジュールにおける分離活性層は、その表面に多数の微細な凹凸を有する。この分離活性層表面の凹凸の程度は、該分離活性層の厚み方向の断面を撮影した走査型電子顕微鏡画像において、分離活性層と中空系支持膜との界面の長さ L_1 、および該分離活性層表面の長さ L_2 の比 L_2/L_1 によって見積もることができる。本実施形態の複合中空系膜モジュールは、分離活性層の断面画像における比 L_2/L_1 が、好ましくは1.1以上5.0以下であり、より好ましくは1.15以下4.0以下であり、さらに好ましくは1.2以上3.0以下である。比 L_2/L_1 は、中空系膜サンプルの断面の走査型電子顕微鏡画像を用いて評価することができる。

50

【 0 0 5 0 】

以下、図 6 (a) を参照しつつ、比 $L 2 / L 1$ の評価方法について説明する。図 6 は、後述の実施例 1 で得られた複合中空系膜モジュールにおける中空系の断面を、走査型電子顕微鏡によって撮影した画像である。図 6 (a) は、該モジュールの外周上部からサンプリングした中空系の断面像において、分離活性層に相当する部分を強調して描画した図である。

図 6 (a) においては、分離活性層と中空系支持膜との界面、および分離活性層表面を、それぞれ破線で示すことにより、分離活性層に相当する部分が強調されている。この画像において、分離活性層と中空系支持膜との界面の画像左端から右端までの長さを $L 1$ とし、分離活性層表面の画像左端から右端までの長さを $L 2$ として、それぞれ測定し、両者の比 $L 2 / L 1$ を算出してこれを分離活性層表面凹凸の指標とする。

10

【 0 0 5 1 】

比 $L 2 / L 1$ の算出には、5,000 倍以上 30,000 倍以下の範囲で、分離活性層の厚さ方向の全部が一枚の画像に収まる倍率とし、そして、界面の長さ $L 1$ の値と、分離活性層の平均厚みとの比が 1.5 以上 100 以下となるように設定された走査型電子顕微鏡画像を使用する。そして評価は、モジュールの半径方向の外周部、中間部、および中心部の 3 か所について、それぞれモジュールの各両端部および中央部から採取した計 9 個のサンプルについて撮影した走査型電子顕微鏡画像を用いてそれぞれ算出した値の平均値として、比 $L 2 / L 1$ を求める。 $L 2$ の長さは、 $L 1$ に対応する範囲の支持膜上に形成された分離活性層について測定される。

20

比 $L 2 / L 1$ の評価に使用する走査型電子顕微鏡画像における左端から右端へ至る線の方向は、中空系の長さ方向であってもよいし、中空系の円周方向であってもよいし、中空系の長さ方向に対して斜めの方向であってもよい。平均値の算出に用いる複数の走査型電子顕微鏡画像における左端から右端へ至る線の方向は、それぞれ同一方向であってもよいし、互いに異なる方向であってもよい。

【 0 0 5 2 】

本実施形態の複合中空系膜モジュールにおける分離活性層の表面が、このような微細凹凸形状となる機構につき、本発明者らは以下のように推察している。ただし本発明は、以下の理論に拘束されるものではない。

本実施形態の複合中空系膜モジュールにおける分離活性層は、好ましくは界面重合によって形成される。界面重合においては、中空系表面に形成された第 1 モノマー溶液の液膜が、第 2 モノマー溶液と接触した際、両者が相溶せずに界面において重合が進行して重合層を形成すると考えられる。その結果、形成された分離活性層は、表面に微細凹凸の多い形状となるものと考えられる。分離活性層の形成を界面重合以外の手法によると、表面微細凹凸の多い形状の分離活性層を形成することはできない。

30

【 0 0 5 3 】

以下に図 2 を参照しつつ、本実施形態の複合中空系膜モジュールの製造方法について説明する。

図 2 の装置において、微細孔性中空系支持膜の内側 (コア側) に第 1 溶液を充填させた微細孔性中空系支持膜モジュール 1 1 には、コア側の入り口に第 2 溶液貯蔵タンク 1 4 からの配管が繋ぎ込まれ、途中に第 2 溶液を圧送するポンプ 1 6 が繋がれている。コア側の出口には反応排液の貯槽タンク 1 7 からの配管 1 8 が繋ぎ込まれ、該タンクからは微細孔性中空系支持膜モジュール 1 1 の中空系内側の圧力を制御するコア側圧力調整装置 1 2 が繋ぎ込まれている。微細孔性中空系支持膜モジュール 1 1 のシェル側の下部導管にはエンドキャップ 1 9 がはめ込まれ、上部導管にはシェル圧を制御するシェル側圧力調整装置 1 3 が繋ぎ込まれている。

40

【 0 0 5 4 】

本実施形態における複合中空系膜モジュールの製造は、例えば以下の手順で行われる；まず、コア側 (微細孔性中空系支持膜の内側) に第 1 溶液を充填させた微細孔性中空系支持膜モジュール 1 1 に各配管を繋ぎ込む。次に、コア側圧力調整装置 1 2 およびシェル側

50

圧力調整装置 13 により、コア側とシェル側とに圧力差を設ける（コア側圧力 > シェル側圧力）。このとき、コア側の中空系内の余分な第 1 溶液は、前記圧力差により微細孔に入り（シェル側にまで浸みだす場合もある）、中空系内側に均一な厚みの液膜が形成される。次に、貯蔵タンク 14 内の第 2 溶液を、ポンプにより中空系内側に送液し、第 1 溶液の液膜と接触させる。この接触により、両モノマーの界面重合が起こり、微細孔性中空系支持膜の内側に高分子重合体薄膜から成る分離活性層が形成される。ここで、第 2 溶液を送液する際、コア側の圧力が変動するおそれがあるが、コア側圧力制御装置 12 の機能により、この圧力変動は抑えられる。

このように、界面重合を行う際には、事前に設定したコア側とシェル側との圧力差を維持することが好ましい。

【0055】

このようにして、第 1 モノマーと第 2 モノマーとの界面重合によって微細孔性中空系支持膜の内側に高分子重合体薄膜が形成され、本実施形態の複合中空系モジュールが製造される。

本発明の複合中空系モジュールは、界面重合により高分子重合体を形成させるための第 1 モノマー溶液の液膜の厚みが、モジュールの外周部と中央部、およびモジュールの上部と下部とで均一になるため、モジュール全体にわたって均一な高分子重合体層を有することになる。上記の界面重合は、第 1 モノマー溶液と第 2 モノマー溶液との界面において進行するから、形成される高分子重合体層の表面は微細凹凸の多い形状となる。

【実施例】

【0056】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例によって限定されるものではない。

【0057】

〔実験方法〕

（1）微細孔性中空系支持膜および中空系膜モジュールの作製

ポリエーテルスルホン（BASF 社製、商品名 Ultrason）を N - メチル - 2 - ピロリドン（和光純薬（株）製）に溶解して 20 質量 % の中空系紡糸原液を調製した。二重紡口を装備した湿式中空系紡糸機に上記の原液を充填し、水を満たした凝固槽に押し出し、相分離により中空系を形成した。得られた中空系は巻き取り機に巻き取った。得られた中空系の外径は 1.0 mm、内径は 0.7 mm、内表面の微細孔の径は 0.05 μm、透水性能は 1,020 kg/m²/hr/100 kPa であった。

この中空系を微細孔性中空系支持膜として用いた。

上記微細孔性中空系支持膜 1,500 本を、5 cm 径、50 cm 長の円筒状プラスチックハウジングに充填し、両端部を接着剤で固定することにより、図 1 に示した構造を有する、有効膜内表面積 1.5 m² の微細孔性支持膜モジュールを作製した。

図 1 のモジュールにおいて、各中空系の中空部が接着剤固定部 5 および 6 を貫通しており、該中空部がコア側導管 9 および 10 と連通している。一方、シェル側導管 2 および 3 は、中空系の外側が存在する空間と連通しているが、中空系の中空部とは連通していない。従って、コア側導管 9 および 10 と、シェル側導管 2 および 3 とに、異なる圧力または減圧を印加することにより、中空系の内側と外側とに圧力差を設けることができる。

【0058】

（2）複合中空系膜モジュールの透水量、および塩の逆拡散の測定

各実施例および比較例で得られた複合中空系膜モジュールのコア側導管（図 1 の 9 および 10）に、純水 30 L を入れた 50 L のタンクを配管で繋ぎ、ポンプで該純水を循環させた。前記タンクには電導度計が装備されており、純水への塩の移動が測定できる。一方、シェル側導管（図 1 の 2 および 3）には、濃度 3.5 質量 % の食塩水 20 L を入れた 50 L のタンクを配管で繋ぎ、ポンプで該食塩水を循環させた。コア側のタンクおよびシェル側のタンクは、それぞれ天秤の上に設置され、水の移動が測定できる。コア側の流量を 2.2 L/分、シェル側の流量を 8.8 L/分として同時に運転し、塩の移動量および水

10

20

30

40

50

の移動量を、それぞれ測定した。この水の移動量から透水量を、塩の移動量から塩の逆拡散を、それぞれ算出した。

【0059】

(3) 分離活性層の走査型電子顕微鏡観察、および平均厚みの測定

各実施例および比較例で得られた複合中空系膜モジュールを分解し、モジュールの半径方向の中心、半径の50%の位置、および最外周部の3箇所から、中空系をそれぞれ1本ずつサンプリングした。各中空系を長さ方向に3等分し、9つのサンプルを得た。これらの中空系サンプルのそれぞれを凍結切断して、中空系断面サンプルを作成した。

ここで、凍結切断によるサンプル作製は以下のようにして行った。

中空系を、エタノール(和光純薬(株)製)に浸漬し、エタノールと一緒にゼラチンカプセルNo.00(和光純薬(株)製)に封入した後、液化窒素に5分間浸漬して凍結する。凍結したカプセルごと、中空系を鑿および金槌を用いて切断する。そして、得られた切断物を凍結乾燥することにより、走査型電子顕微鏡観察用の中空系断面サンプルを得た。

上記断面サンプルのそれぞれについて、走査型電子顕微鏡観察を行った。該走査型電子顕微鏡観察は、日立製作所製、形式S-4800を使用し、加速電圧1.0kV、WD5mm基準±0.7mm、およびエミッション電流設定 $10 \pm 1 \mu\text{A}$ の条件で行った。顕微鏡像をプリンターで用紙に印刷して分離活性層部分を切り取り、その質量を精密天秤で測定した。この質量を、予め作成したおいた検量線により、分離活性層の厚み(μm)に換算した。そして、9つのサンプルの平均値を分離活性層の平均厚みとし、標準偏差および変動係数を算出した。

ここで、質量測定に供したサンプル(画像)の長さは、各サンプルとも円周方向の $13 \mu\text{m}$ に相当する長さである(図10参照)。

【0060】

(4) 比 L_2/L_1 の測定

上記(3)で得られた中空系断面の走査型電子顕微鏡画像において、分離活性層と中空系支持膜との界面の長さを計測して L_1 とした。一方、分離活性層の表面(中空系支持膜に接していない側の膜表面)の長さを計測して L_2 とした。これらの値を用いて、比 L_2/L_1 を計算により求めた。

L_1 および L_2 の長さの計測は、以下のようにして行った。

走査型電子顕微鏡画像の計測対象部分に透明な両面テープを貼付した。次いで、長さの測定対象である界面および表面それぞれの線(例えば図6における破線)に沿って、上記画像の端から端までワイヤーを貼り付け、ワイヤーの余った部分は切断した。しかる後に、ワイヤーを剥がして長さを計測した。ここで使用したワイヤーは、使用時の伸縮性が無視でき、かつ屈曲性に優れる、 0.1 mm の樹脂または金属製のワイヤーである。

【0061】

実施例1

5L容器に、m-フェニレンジアミン100gおよびラウリル硫酸ナトリウム8gを入れ、さらに純水4,892gを加えて溶解し、界面重合に用いる第1溶液を5kg調製した。

別の5L容器にトリメシン酸クロリド8gを入れ、n-ヘキサン3,992gを加えて溶解し、界面重合に用いる第2溶液4kgを調製した。

微細孔性中空系支持膜モジュールのコア側(中空系の内側)に第1溶液を充填し、30分静置した後に液を抜いて、中空系の内側が第1溶液で濡れた状態で、図2に示す装置に装着した。

コア側圧力調整装置12によりコア側圧力を常圧に設定し、シェル側圧力調整装置13によりシェル側圧力を絶対圧として 10 kPa の減圧に設定した。この状態で30分静置した後、この圧力を維持したまま、第2溶液送液ポンプ16により第2溶液をコア側に 1.5 L/分 の流量で3分送液し、界面重合を行った。重合温度は 25 とした。

次いで、中空系膜モジュール11を装置から外して、コア側に 50 の窒素を30分流してn-ヘキサンを飛ばした。さらに、シェル側およびコア側の双方を純水により洗浄す

ることにより、正浸透複合中空系膜モジュールを作製した。

この正浸透複合中空系膜モジュールの透水量は $10.12 \text{ kg} / (\text{m}^2 \times \text{hr})$ であり、塩の逆拡散は $1.20 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{hr})$ であった。

【0062】

次に、上記モジュールを分解し、前述の9か所から中空系のサンプリングを行い、分離活性層の平均厚みの測定を行った。結果を表1に示した。

この時に撮影された走査型電子顕微鏡画像を図3に示した。(a)は外周上部、(b)は外周下部、(c)は中心上部、(d)は中心下部からサンプリングした中空系の断面像である。また、図5に、界面重合を行う前の微細孔性中空系支持膜の断面の画像を示した。さらに、図6に、分離活性層に相当する部分を強調して描画した図を示した。図6における(a)~(d)の各図は、それぞれ、図3の同符号の画像において、分離活性層に相当する部分を破線で挟んで強調した図である。従って、図6(a)~(d)における破線は、それぞれ、上記(3)において分離活性層部分の質量を測定する時の切り取り線となる。上記(3)に記載した方法によって算出した各分離活性層の平均厚みは、それぞれ、以下のとおりであった：

(a) $1.43 \mu\text{m}$ 、(b) $0.79 \mu\text{m}$ 、(c) $0.68 \mu\text{m}$ 、および(d) $0.63 \mu\text{m}$

さらに、図6の画像を用いて上記(4)に記載した方法によって得られた比 $L2 / L1$ の値は、それぞれ、以下のとおりであった：

(a) 1.46、(b) 1.33、(c) 1.25、および(d) 1.24

【0063】

実施例2

界面重合を行う際のシェル側圧力を 50 kPa とした以外は実施例1と同様にして、正浸透複合中空系膜モジュールを作製した。この正浸透複合中空系膜モジュールの透水量は $9.81 \text{ kg} / (\text{m}^2 \times \text{hr})$ であり、塩の逆拡散は $0.99 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{hr})$ であった。

このモジュールを分解して測定した分離活性層の平均厚みの結果を、表1に示した。

【0064】

実施例3

界面重合を行う際のシェル側圧力を 10 kPa とし、圧力設定後の静置時間を10分とした以外は実施例1と同様にして、正浸透複合中空系膜モジュールを作製した。この正浸透複合中空系膜モジュールの透水量は $9.73 \text{ kg} / (\text{m}^2 \times \text{hr})$ であり、塩の逆拡散は $1.13 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{hr})$ であった。

このモジュールを分解して測定した分離活性層の平均厚みの結果を、表1に示した。

【0065】

実施例4

界面重合を行う際のコア側圧力を 90 kPa とし、シェル側圧力を常圧に設定した以外は実施例1と同様にして、正浸透複合中空系膜モジュールを作製した。この正浸透複合中空系膜モジュールの透水量は $10.89 \text{ kg} / (\text{m}^2 \times \text{hr})$ であり、塩の逆拡散は $1.47 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{hr})$ であった。

このモジュールを分解して測定した分離活性層の平均厚みの結果を、表1に示した。

【0066】

実施例5

界面重合を行う際のコア側圧力を 190 kPa とし、シェル側圧力を 100 kPa とした以外は実施例1と同様にして、正浸透複合中空系膜モジュールを作製した。この正浸透複合中空系膜モジュールの透水量は $11.07 \text{ kg} / (\text{m}^2 \times \text{hr})$ であり、塩の逆拡散は $1.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{hr})$ であった。

このモジュールを分解して測定した分離活性層の平均厚みの結果を、表1に示した。

【0067】

比較例1

5 L 容器に m - フェニレンジアミン 1 0 0 g およびラウリル硫酸ナトリウム 7 . 9 g を入れ、さらに純水 4 , 8 9 2 . 1 g を加えて溶解し、界面重合に用いる第 1 溶液を 5 k g 調製した。

界面重合に用いる第 2 溶液は、実施例 1 と同様に調製した。

微細孔性中空系支持膜モジュールのコア側（中空系の内側）に第 1 溶液を充填し、3 0 分静置した後に液を抜いて、中空系の内側が第 1 溶液で濡れた状態にした。続いて、コア側に、5 0 0 k P a の圧力で高圧空気を 0 . 5 秒間通す操作を 2 0 回繰り返して行い、過剰な第 1 溶液を除去した。

その後、上記モジュールのコア側に第 2 溶液を 1 . 5 L / 分の流量で 3 分送液し、界面重合を行った。この時のコア側圧力およびシェル側圧力は双方とも常圧とし、重合温度は 2 5 とした。

10

次いで、上記モジュールのコア側に 5 0 の窒素を 3 0 分流して n - ヘキサンを飛ばし、さらに、シェル側およびコア側の双方を純水により洗浄することにより、正浸透複合中空系膜モジュールを作製した。

【 0 0 6 8 】

複合中空系支持膜モジュール 1 1 を装置から外して、コア側に 5 0 の窒素を 3 0 分流して n - ヘキサンを飛ばし、さらに、シェル側およびコア側の双方を純水により洗浄することにより、正浸透複合中空系膜モジュールを作製した。

この正浸透複合中空系膜モジュールの透水量は 5 . 5 3 k g / (m ² × h r) であり、塩の逆拡散は 3 0 . 2 g / (m ² × h r) であった。

20

このモジュールを分解して測定した分離活性層の平均厚みの結果を、表 1 に示した。

また、この時に撮影された走査型電子顕微鏡画像を図 4 に示した。(e) は外周上部、(f) は外周下部、(g) は中心上部、(h) は中心下部からサンプリングした中空系の断面像である。さらに、図 7 に、分離活性層に相当する部分を強調して描画した図を示した。図 7 における (e) ~ (h) の各図は、それぞれ、図 4 の同符号の画像において、分離活性層に相当する部分を破線で挟んで強調した図である。従って、図 7 (e) ~ (h) における破線は、それぞれ、上記 (3) において分離活性層部分の質量を測定する時の切り取り線となる。各分離活性層の平均厚みは、それぞれ、以下のとおりであった：

(e) 2 . 3 7 μ m、(f) 1 . 7 6 μ m、(g) 4 . 6 5 μ m、および (h) 0 . 3 8 μ m

30

【 0 0 6 9 】

【表 1】

表 1.

	分離活性層の平均厚み			モジュール	
	平均値 (μ m)	標準偏差 σ (LMH)	変動係数 (%)	透水量 (kg / (m ² · h))	塩の逆拡散 (g / (m ² · h))
実施例 1	0.88	0.37	42.3	10.12	1.20
実施例 2	0.91	0.41	45.1	9.81	0.99
実施例 3	0.95	0.32	34.2	9.73	1.13
実施例 4	0.85	0.35	40.7	10.89	1.47
実施例 5	0.81	0.32	39.5	11.07	1.01
比較例 1	2.29	1.79	77.7	5.53	30.2

40

【 0 0 7 0 】

表 1 から明らかかなように、本実施形態の複合中空系膜モジュールは、高圧空気を用いて作製した従来技術のモジュールに比較して、分離活性層の平均厚みのばらつきが小さく良好である。

50

【 0 0 7 1 】

実施例 6

本実施例では、実施例 1 と同様にして作製した正浸透複合中空系膜モジュールの性能のばらつきを調べた。

実施例 1 の操作を繰り返して、実施例 1 のモジュールを含めて同じ作製方法の正浸透複合中空系膜モジュールを 5 個作製した。

これらモジュールそれぞれの透水量、ならびにその平均値、標準偏差、および変動係数、ならびに各モジュールの塩の逆拡散測定の結果を、表 2 に示した。

比較例 2

モジュールの作製方法を比較例 1 の方法とした以外は、実施例 6 と同様に性能のばらつきを調べた。

比較例 1 の操作を繰り返して、比較例 1 のモジュールを含めて同じ作製方法の正浸透複合中空系膜モジュールを 5 個作製し、それぞれの性能を調べた。その結果を表 2 に示した。

【 0 0 7 2 】

【表 2】

表 2.

		透 水 量				塩の逆拡散 (g/(m ² ·h))	
		測定値 (kg/(m ² ·h))	平均値 (kg/(m ² ·h))	標準偏差σ (LMH)	変動係数 (%)		
実施例 1		10.12	10.20	0.82	8	1.2	
実施例 6	繰返し実験	1				9.95	1.47
		2				10.05	1.05
		3				9.33	0.87
		4				11.56	0.96
比較例 1		5.53	6.41	1.20	18.7	30.2	
比較例 2	繰返し実験	1				7.21	25.1
		2				6.17	29.3
		3				8.01	22.1
		4				5.11	23.9

【 0 0 7 3 】

表 2 から明らかなように、本実施形態の複合中空系膜モジュールは、透水量が大きく、そのばらつきは小さい。また塩の逆拡散が小さく、良好な性能を安定して発揮することができる。

【 0 0 7 4 】

比較例 3

芳香族ポリスルホン（商品名：ユーデルポリスルホン P-1700、ユニオン・カーバイド社製）100質量部、およびポリビニルピロリドンK90（和光純薬（株）製）100質量部を、ジメチルホルムアミド（和光純薬（株）製）の500質量部中に混合溶解し、充分脱泡してポリマー溶液を得た。次いで、得られたポリマー溶液3mlを、大きさが10cm×10cm、厚み3mmのガラス板上に滴下し、幅50mm、ギャップ100μmのドクターブレードで流延した後、80の温風を2時間当てて脱溶媒することにより、芳香族ポリスルホン100質量部およびポリビニルピロリドンK90 100質量部が極めて均一に混合されて成る、膜厚30μmの非多孔性平膜状基材を得た。

一方、常温硬化型のシリコーンゴム（商品名：シルボット184W/C、ダウコーニング社製）と、その1/10質量の硬化触媒とを、n-ペンタンに溶解して1質量%のシリ

コーン溶解液を調製した。

上記の非多孔性平膜状基材の表面に、上記で得たシリコーン溶液を約30ml/minの供給速度で約3分間供給した後、空気を30m/secの線速で約1分間通過させた。その後、100 x 1Hrの加熱による架橋処理を行った後、60のエタノールに16時間浸漬してポリビニルピロリドンの抽出除去を行うことにより、芳香族ポリスルホンより成る多孔性平膜状基材の表面に、シリコーンゴム薄膜が形成されて成る複合分離膜を得た。このシリコーンゴム薄膜は、厚みむらが極めて少なく、かつ基材表面の細孔内に実質的に浸透していない。

得られた複合分離膜について、上記(4)に記載の方法によって求めた比L2/L1は、1.01であった。比L2/L1の算出に用いた該複合分離膜の走査型電子顕微鏡画像を図8および図9に示す。

10

上記の結果を、上記実施例1における比L2/L1の結果とともに、表3に示す。

【0075】

【表3】

表3.

		L2/L1
実施例 1	(a) 糸束外周上部	1.46
	(b) 糸束外周下部	1.33
	(c) 糸束中心上部	1.25
	(d) 糸束中心下部	1.24
比較例 3		1.01

20

【0076】

表3から明らかのように、分離活性層の形成を界面重合によった実施例1では、表面の微小凹凸の多い分離活性層が得られたのに対し、分離活性層の形成をポリマー溶液の塗布法によった比較例3では、得られた分離活性層は表面の微小凹凸の少ないものであった。

【産業上の利用可能性】

30

【0077】

本発明の複合中空糸モジュールは正浸透膜として、例えば、海水の淡水化、かん水の脱塩、排水処理、各種有価物の濃縮、オイル・ガスの掘削における随伴水の高度処理などに好適に用いられる。

【符号の説明】

【0078】

- 1 中空糸膜モジュール
- 2、3 シェル側導管
- 4 中空糸
- 5、6 接着剤固定部
- 7、8 ヘッダー
- 9、10 コア側導管
- 11 中空糸膜モジュール
- 12 コア側圧力調整装置
- 13 シェル側圧力調整装置
- 14 第2溶液貯蔵タンク
- 15 第2溶液送液配管
- 16 第2溶液送液ポンプ
- 17 第2溶液排液タンク
- 18 第2溶液排液配管

40

50

19 エンドキャップ

【図1】

【図2】

図1

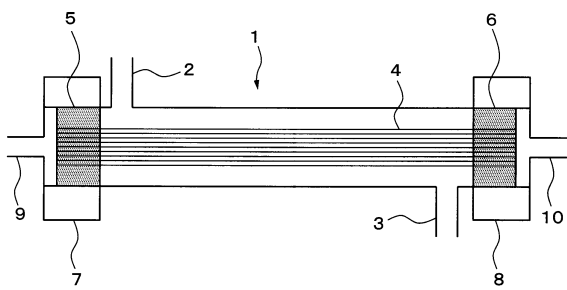
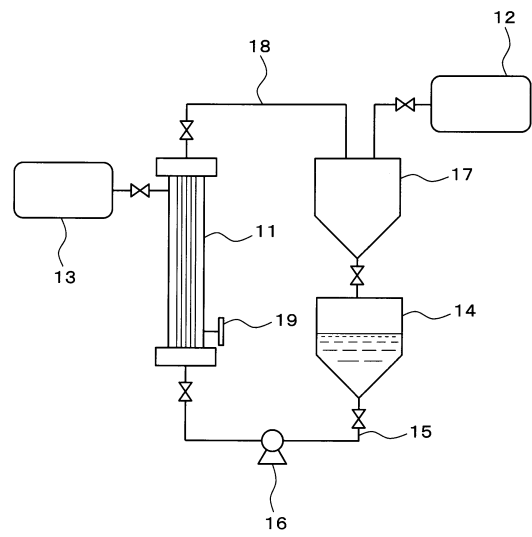


図2



【 図 3 】

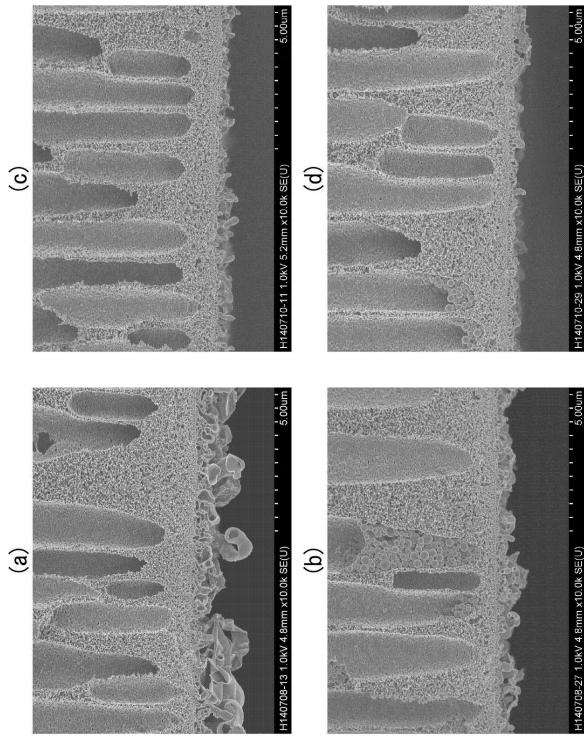


図3

【 図 4 】

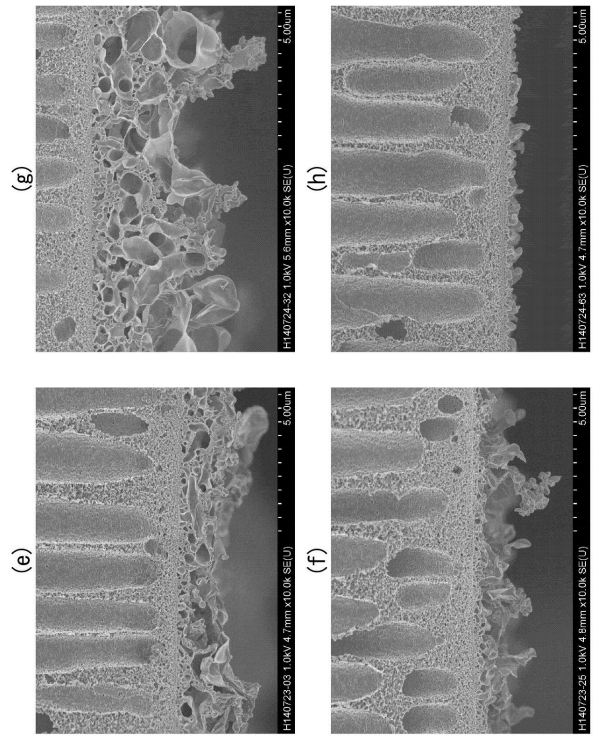


図4

【 図 5 】

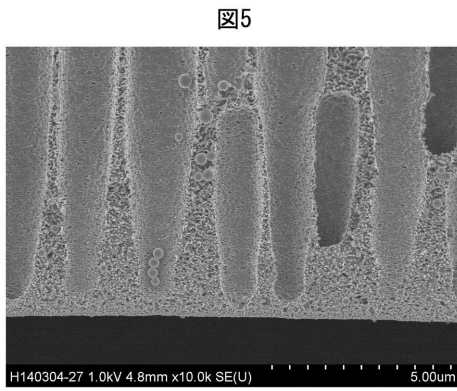


図5

【 図 6 】

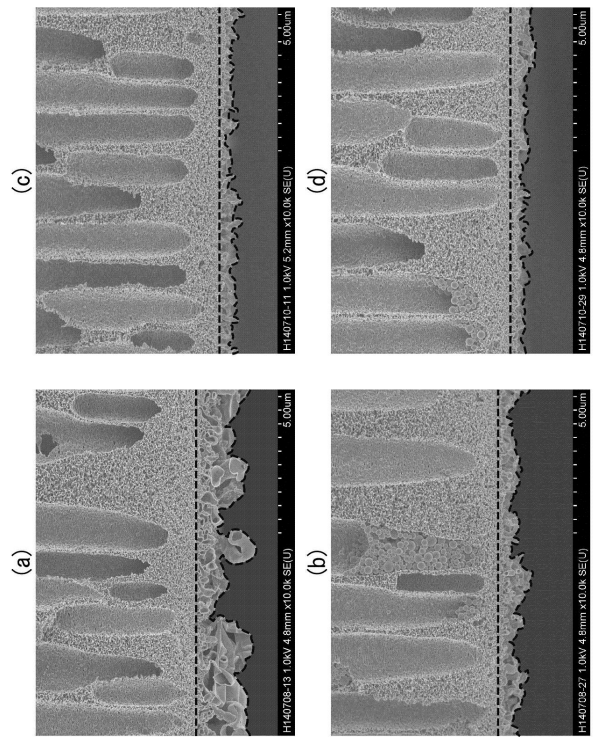


図6

【 図 7 】

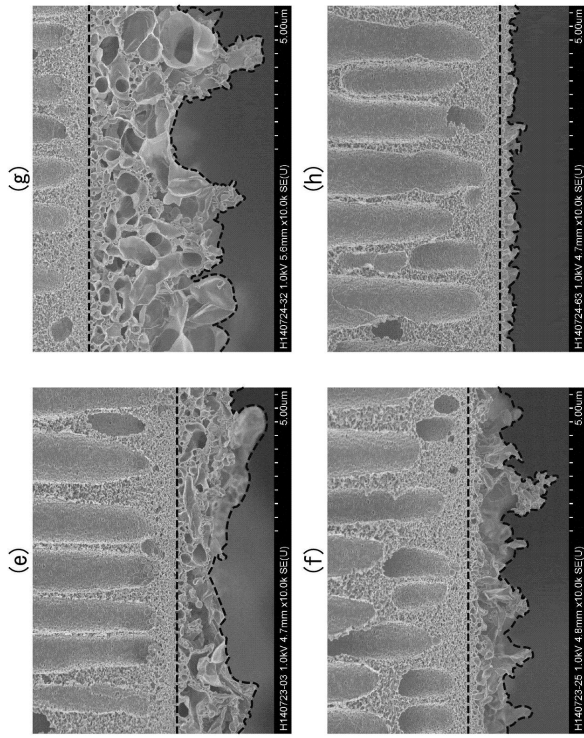


図7

【 図 8 】



図8

【 図 9 】

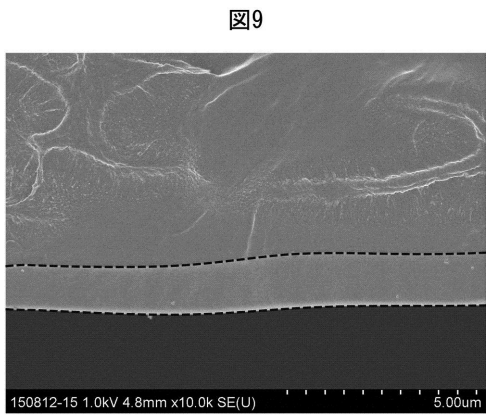


図9

【 図 10 】

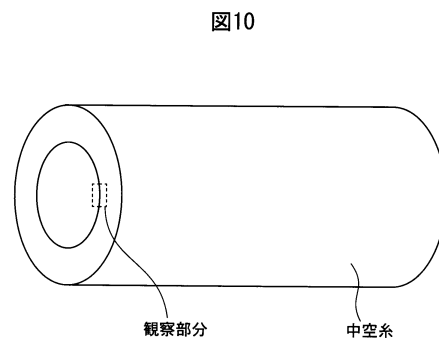


図10

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 0 1 D	71/54	(2006.01)	B 0 1 D	71/54
B 0 1 D	69/08	(2006.01)	B 0 1 D	69/08
C 0 8 F	2/00	(2006.01)	C 0 8 F	2/00
				C

(74)代理人 100135895
弁理士 三間 俊介

(74)代理人 100142387
弁理士 齋藤 都子

(72)発明者 木口 昌
東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

(72)発明者 阿南 智也
東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

(72)発明者 中村 三樹彦
東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

(72)発明者 大橋 寿彦
東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

審査官 富永 正史

(56)参考文献 中国特許出願公開第102773024(CN, A)
特表2013-545593(JP, A)
国際公開第2013/118859(WO, A1)
特表2013-502323(JP, A)
国際公開第2012/002263(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 0 1 D 6 1 / 0 - 7 1 / 8 2