

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6526894号
(P6526894)

(45) 発行日 令和1年6月5日(2019.6.5)

(24) 登録日 令和1年5月17日(2019.5.17)

(51) Int.Cl.		F I
BO1D 71/56	(2006.01)	BO1D 71/56
BO1D 69/10	(2006.01)	BO1D 69/10
BO1D 69/12	(2006.01)	BO1D 69/12
CO8F 26/00	(2006.01)	CO8F 26/00
CO8G 69/00	(2006.01)	CO8G 69/00

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2018-176625 (P2018-176625)
 (22) 出願日 平成30年9月20日 (2018.9.20)
 審査請求日 平成30年10月15日 (2018.10.15)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000003964
 日東電工株式会社
 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
 (74) 代理人 100107641
 弁理士 鎌田 耕一
 (74) 代理人 100168273
 弁理士 古田 昌稔
 (72) 発明者 官部 倫次
 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
 (72) 発明者 高本 敦人
 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

審査官 ▲高▼ 美葉子

最終頁に続く

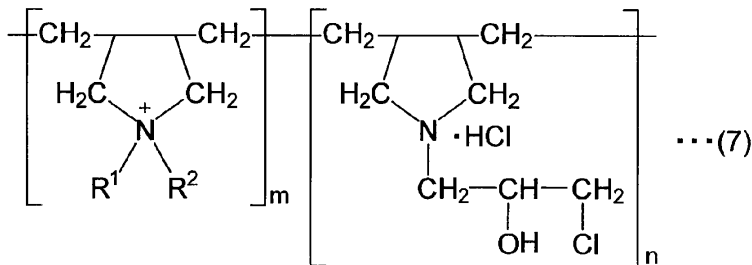
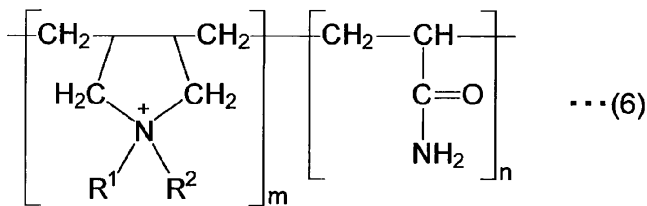
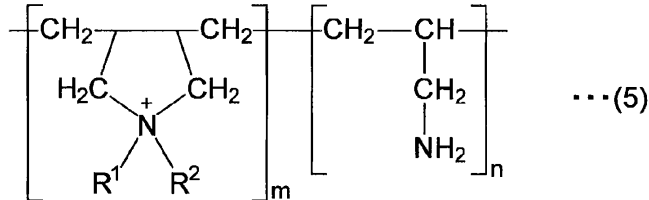
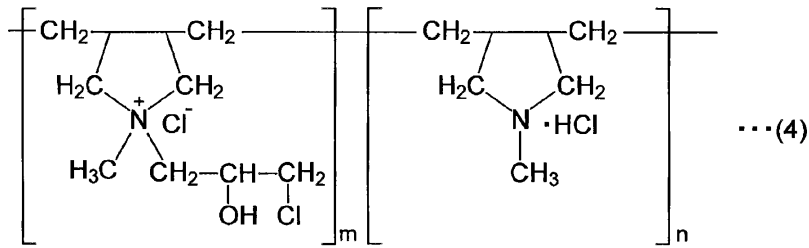
(54) 【発明の名称】 分離膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリアミドによって構成された分離機能層と、
 前記分離機能層を覆っており、下記式(4)(5)(6)又は(7)で表される繰り返し
 し単位を有する重合体を含むコーティングと、
 を備えた、分離膜。

【化1】



10

20

30

[各式において、

N^+ は4級アンモニウムカチオンを構成する窒素原子であり、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、前記窒素原子に結合した炭素原子を含む置換基であり、

m 、 n は、それぞれ独立して、1以上の整数である。]

【請求項2】

前記式(5)(6)又は(7)において、 R^1 及び R^2 は、アルキル基である、請求項1に記載の分離膜。

【請求項3】

前記式(5)(6)又は(7)において、 R^1 及び R^2 は、メチル基である、請求項1又は2に記載の分離膜。

40

【請求項4】

前記重合体が前記式(4)又は(7)で表される、請求項1から3のいずれか1項に記載の分離膜。

【請求項5】

前記分離機能層を支持する支持体をさらに備えた、請求項1から4のいずれか1項に記載の分離膜。

【請求項6】

前記コーティングが前記分離機能層に直接接している、請求項1から5のいずれか1項に記載の分離膜。

50

【請求項 7】

前記式(4)で表される前記重合体における複数の水酸基の少なくとも一部、前記式(5)で表される前記重合体における複数のアミノ基の少なくとも一部、前記式(6)で表される前記重合体における複数のアミド基の少なくとも一部、又は、前記式(7)で表される前記重合体における複数の水酸基の少なくとも一部が前記分離機能層の末端アミノ基、残存アミノ基又は残存カルボニル基と共有結合を形成している、請求項1から6のいずれか1項に記載の分離膜。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、分離膜に関する。

【背景技術】

【0002】

分離膜は、逆浸透膜(RO膜)又はナノフィルトレーション膜(NF膜)として、超純水の製造、海水の脱塩、廃水処理などに広く使用されている。分離膜の例として、多孔性支持体及びその上に設けられた分離機能層を備えた複合半透膜が挙げられる。分離機能層は、ポリアミド、ポリスルホン、酢酸セルロースなどの有機化合物で作られている。逆浸透膜の分野では、アミンと酸ハライドとの重合によって得られるポリアミド膜が分離機能層として適していることが知られている。ポリアミド膜は、典型的には、芳香族多官能アミンと芳香族多官能酸ハライドとの界面重合によって得られる芳香族ポリアミド膜である。多孔性支持体は、不織布などの基材と、基材の上に設けられた微多孔層とによって形成されうる。

20

【0003】

特許文献1には、4級アンモニウム基を有する重合体を含むコーティング層を備えた複合半透膜が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0004】

【特許文献1】米国特許出願公開第2016/0325239号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

分離膜には、処理されるべき原液に含まれた様々な物質、例えば、カチオン性物質に対する耐久性が要求される。カチオン性物質を含む原液に接触したときの透水性の低下が小さい分離膜が望まれている。

【課題を解決するための手段】

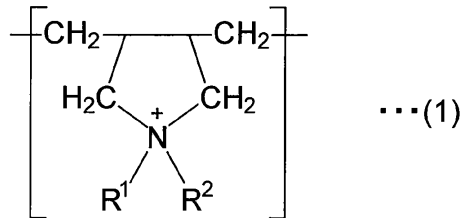
【0006】

40

本開示は、
ポリアミドによって構成された分離機能層と、
前記分離機能層を覆っており、下記式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体を含むコーティングと、
を備えた、分離膜を提供する。

【0007】

【化 1】



【0008】

式(1)において、 N^+ は4級アンモニウムカチオンを構成する窒素原子であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、前記窒素原子に結合した炭素原子を含む置換基である。

10

【発明の効果】

【0009】

本開示の技術によれば、カチオン性物質を含む原液に接触したときの透水性の低下が小さい分離膜を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、本開示の一実施形態に係る分離膜の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

20

以下、本開示の実施形態について、図面を参照しながら説明する。本開示は、以下の実施形態に限定されない。

【0012】

図1に示すように、分離膜10は、多孔性支持膜20、分離機能層30及びコーティング40を備えている。多孔性支持膜20、分離機能層30及びコーティング40がこの順番で積層されている。分離機能層30及びコーティング40は、多孔性支持膜20によって支持されている。多孔性支持膜20の上に分離機能層30が配置されている。分離機能層30の上にコーティング40が配置されている。分離膜10は、複合半透膜でありうる。

【0013】

30

分離機能層30は、ポリアミドによって構成されている。コーティング40は、原水に含まれたカチオン性物質が分離膜10の表面に吸着することを妨げる。これにより、カチオン性物質を含む原水に接触したときの透水性の低下が抑制される。

【0014】

分離膜10は、以下の方法によって製造されうる。

【0015】

まず、支持体としての多孔性支持膜20を準備する。多孔性支持膜20は、その表面に分離機能層を形成しうる膜である限り、特に限定されない。多孔性支持膜20としては、 $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の平均孔径を有する微多孔層を不織布上に形成した限外ろ過膜が用いられる。微多孔層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が挙げられる。化学的安定性、機械的安定性及び熱的安定性の観点から、ポリスルホン又はポリアリールエーテルスルホンが使用されうる。また、上記の平均孔径を有する、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂でできた自立型の多孔性支持膜も使用できる。多孔性支持膜20の厚さは特に限定されず、例えば、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲にあり、 $20 \sim 75 \mu\text{m}$ の範囲にあってもよい。

40

【0016】

本明細書において、「平均孔径」は、以下の方法で算出される値を意味する。まず、膜又は層の表面又は断面を電子顕微鏡(例えば走査電子顕微鏡)で観察し、観察された複数の細孔(例えば任意の10個の細孔)の直径を実測する。細孔の直径の実測値の平均値を

50

「平均孔径」と定義する。「細孔の直径」は、細孔の長径を意味し、詳細には、細孔を囲むことができる最小の円の直径を意味する。

【0017】

次に、分離機能層30の原料を含む第1の溶液を多孔性支持膜20に接触させる。第1の溶液は、典型的には、分離機能層30の原料としての多官能アミンを含む水溶液（以下、「アミン水溶液」と称する）である。アミン水溶液を多孔性支持膜20に接触させることによって、多孔性支持膜20の表面上にアミン含有層が形成される。アミン水溶液は、水に加え、アルコールなどの水以外の極性溶媒を含んでいてもよい。水に代えて、アルコールなどの水以外の極性溶媒を使用してもよい。

【0018】

多官能アミンとは、複数の反応性アミノ基を有するアミンである。多官能アミンとして、芳香族多官能アミン、脂肪族多官能アミン及び脂環式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などが挙げられる。

【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-エチレンジアミンなどが挙げられる。

【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、ピペラジン誘導体などが挙げられる。

【0022】

これらの多官能アミンから選ばれる1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0023】

多官能アミンは、ピペラジン及びピペラジン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1つであってもよい。つまり、分離機能層30は、ピペラジン及びピペラジン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1つをモノマー単位として含むポリアミドによって構成されていてもよい。このようなポリアミドは、優れた2価イオン選択分離性能を示す。

【0024】

ピペラジン誘導体は、ピペラジンの炭素原子又は窒素原子に結合した水素原子の少なくとも1つが置換基によって置換されることによって得られた化合物である。置換基としては、アルキル基、アミノ基、水酸基などが挙げられる。ピペラジン誘導体としては、2,5-ジメチルピペラジン、2-メチルピペラジン、2,6-ジメチルピペラジン、2,3,5-トリメチルピペラジン、2,5-ジエチルピペラジン、2,3,5-トリエチルピペラジン、2-*n*-プロピルピペラジン、2,5-ジ-*n*-ブチルピペラジン、4-アミノメチルピペラジンなどが挙げられる。

【0025】

多官能アミンとして、ピペラジン及び上記のピペラジン誘導体から選ばれる1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0026】

本明細書において、2価イオン選択分離性能は、2価イオンの阻止率に加えて、1価イオンの阻止率と2価イオンの阻止率との差によって評価される性能である。2価イオンの阻止率が高く、1価イオンの阻止率が低い場合、2価イオン選択分離性能が優れていると言える。1価イオンの阻止率と2価イオンの阻止率との差が小さい場合、2価イオンの阻止率が高かったとしても、2価イオン選択分離性能が優れているとは言えない。

10

20

30

40

50

【0027】

アミン含有層の形成を容易にするため及び分離機能層30の性能を向上させるために、アミン水溶液には、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重合体、ソルビトール、グリセリンなどの多価アルコールが添加されていてもよい。

【0028】

アミン水溶液におけるアミン成分の濃度は、0.1～15重量%の範囲にあってもよく、1～10重量%の範囲にあってもよい。アミン成分の濃度を適切に調整することによって、分離機能層30にピンホールなどの欠陥が生じることを抑制できる。また、優れた塩阻止性能を有する分離機能層30を形成できる。さらに、アミン成分の濃度を適切に調整すれば、分離機能層30の厚さも適切に調整され、これにより、十分な透過流束を達成しうる分離膜10が得られる。

10

【0029】

アミン水溶液を多孔性支持膜20に接触させる方法は特に限定されない。多孔性支持膜20をアミン水溶液に浸漬する方法、多孔性支持膜20にアミン水溶液を塗布する方法、多孔性支持膜20にアミン水溶液を噴霧する方法などを適宜採用できる。また、アミン水溶液を多孔性支持膜20に接触させる工程を実施した後、余分なアミン水溶液を多孔性支持膜20の上から除去する工程を実施してもよい。例えば、ゴムローラでアミン含有層を延ばすことによって、多孔性支持膜20の上から余分なアミン水溶液を除去することができる。余分なアミン水溶液を除去することによって、適切な厚さの分離機能層30を形成することが可能となる。

20

【0030】

次に、アミン含有層に第2の溶液を接触させる。第2の溶液は、分離機能層30の他の原料を含む溶液である。詳細には、第2の溶液は、分離機能層30の他の原料としての多官能酸ハライドを含む溶液（以下、「酸ハライド溶液」と称する）である。アミン含有層に酸ハライド溶液を接触させると、アミン含有層と酸ハライド溶液の層との界面でアミンと酸ハライドとの重合反応が進行する。これにより、分離機能層30が形成される。

【0031】

多官能酸ハライドとは、複数の反応性カルボニル基を有する酸ハライドである。多官能酸ハライドとしては、芳香族多官能酸ハライド、脂肪族多官能酸ハライド及び脂環式多官能酸ハライドが挙げられる。

30

【0032】

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、ピ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、クロロスルホニルベンゼンジカルボン酸ジクロライドなどが挙げられる。

【0033】

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などが挙げられる。

40

【0034】

脂環式多官能酸ハライドとしては、例えば、シクロプロパントリカルボン酸トリクロライド、シクロブタンテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロペンタントリカルボン酸トリクロライド、シクロペンタンテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロヘキサントリカルボン酸トリクロライド、テトラヒドロフランテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロペンタンジカルボン酸ジクロライド、シクロブタンジカルボン酸ジクロライド、シクロヘキサンジカルボン酸ジクロライド、テトラヒドロフランジカルボン酸ジクロライドなどが挙げられる。

【0035】

50

これらの多官能酸ハライドから選ばれる1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。優れた塩阻止性能を有する分離機能層30を得るためには、芳香族多官能酸ハライドを使用してもよい。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使用して、架橋構造を形成してもよい。

【0036】

酸ハライド溶液の溶媒として、有機溶媒、特に、非極性の有機溶媒を使用できる。有機溶媒は、水に対する溶解度が低く、多孔性支持膜20を劣化させず、多官能酸ハライド成分が溶解しうるものである限り、特に限定されない。有機溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナンなどの飽和炭化水素、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタンなどのハロゲン置換炭化水素などが挙げられる。沸点が300以下又は200以下の飽和炭化水素を使用してもよい。

10

【0037】

酸ハライド溶液における酸ハライド成分の濃度は、0.01~5重量%の範囲にあってもよく、0.05~3重量%の範囲にあってもよい。酸ハライド成分の濃度を適切に調整することによって、未反応のアミン成分及び酸ハライド成分を減少させることができる。また、分離機能層30にピンホールなどの欠陥が生じることを抑制でき、これにより、優れた塩阻止性能を持った分離膜10を提供できる。さらに、酸ハライド成分の濃度を適切に調整すれば分離機能層30の厚さも適切に調整され、これにより、十分な透過流束を達成しうる分離膜10を提供できる。

【0038】

20

アミン含有層に酸ハライド溶液を接触させる方法は特に限定されない。アミン含有層を多孔性支持膜20とともに酸ハライド溶液に浸漬してもよいし、アミン含有層の表面に酸ハライド溶液を塗布してもよい。アミン含有層と酸ハライド溶液との接触時間は、例えば、10秒~5分又は30秒~1分である。アミン含有層と酸ハライド溶液とを接触させた後、アミン含有層の上から余分な酸ハライド溶液を除去する工程を実施してもよい。

【0039】

次に、分離機能層30を多孔性支持膜20とともに加熱して乾燥させる。分離機能層30を加熱処理することによって、分離機能層30の機械的強度、耐熱性を高めることができる。加熱温度は、例えば、70~200又は80~130である。加熱時間は、例えば、30秒~10分又は40秒~7分である。室温で乾燥工程を実施した後、乾燥機を用いて室温よりも高い雰囲気温度で更なる乾燥工程を実施してもよい。

30

【0040】

界面重合法の実施条件は、例えば、特開昭58-24303号公報、特開平1-180208号公報などにも記載されている。本実施形態の方法において、それらの公知技術を適宜採用できる。

【0041】

なお、アミン水溶液及び/又は酸ハライド溶液には、分離機能層30の形成を容易にしたり、得るべき分離膜10の性能を向上させたりする目的で、各種の添加剤を加えることができる。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、ラウリル硫酸ナトリウムなどの界面活性剤、重合によって生成するハロゲン化水素の除去に効果がある水酸化ナトリウム、リン酸三ナトリウム、トリエチルアミンなどの塩基性化合物、アシル化触媒、特開平8-224452号公報に記載の溶解度パラメータが8~14(cal/cm^3)^{1/2}の化合物などが挙げられる。

40

【0042】

以上の工程を実施することによって、多孔性支持膜20及び分離機能層30を有する膜が得られる。分離機能層30の厚さは特に限定されず、例えば0.05~2 μm であり、0.1~1 μm であってもよい。

【0043】

また、本明細書では、界面重合法によって多孔性支持膜20の表面に分離機能層30を直接形成する方法を説明している。ただし、多孔性支持膜20以外の他の支持体の上で分

50

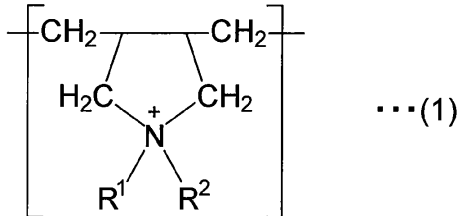
離機能層 30 を形成し、得られた分離機能層 30 を多孔性支持膜 20 の上に移して一体化させてもよい。言い換えれば、分離機能層 30 を他の支持体から多孔性支持膜 20 に転写してもよい。

【 0 0 4 4 】

次に、コーティング 40 の材料を含む溶液を分離機能層 30 に接触させる。コーティング 40 の材料は、下記式 (1) で表される繰り返し単位を有する重合体でありうる。

【 0 0 4 5 】

【 化 2 】



【 0 0 4 6 】

式 (1) において、 N^+ は 4 級アンモニウムカチオンを構成する窒素原子である。 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、窒素原子に結合した炭素原子を含む置換基である。

【 0 0 4 7 】

式 (1) で表される繰り返し単位を有する重合体がコーティング 40 に含まれているとき、4 級アンモニウムカチオンは、原水の pH に依らず、常に正に帯電している。そのため、分離膜 10 の表面へのカチオン性物質の付着が防止される。式 (1) で表される繰り返し単位を有する重合体によれば、この効果が特に顕著である。

20

【 0 0 4 8 】

式 (1) において、 N^+ の対イオンは特に限定されない。 N^+ の対イオンは、1 価のアニオンである。1 価のアニオンは、例えば、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- などのハロゲンイオンである。

【 0 0 4 9 】

式 (1) において、 R^1 及び R^2 は、アルキル基でありうる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられる。詳細には、 R^1 及び R^2 は、メチル基でありうる。 R^1 及び R^2 がメチル基のようなアルキル基であるとき、コーティング 40 は、分離膜 10 の透水性の低下を十分に抑制しうる。 R^1 及び R^2 がメチル基のようなアルキル基であるとき、コーティング 40 は、分離膜 10 の透過流束に影響を及ぼしにくい。

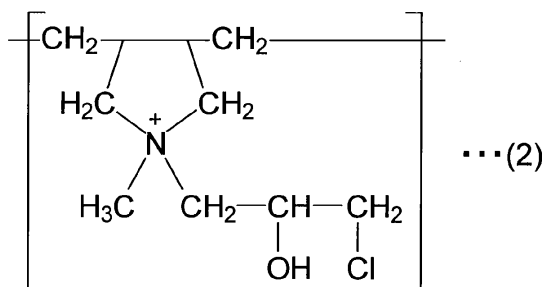
30

【 0 0 5 0 】

式 (1) において、 R^1 はメチル基であってもよく、 R^2 は 3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピル基であってもよい。この場合、重合体の繰り返し単位は、下記式 (2) で表される。

【 0 0 5 1 】

【 化 3 】



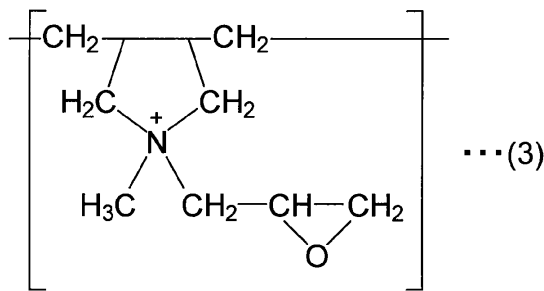
【 0 0 5 2 】

式 (1) において、 R^1 はメチル基であってもよく、 R^2 は 2, 3 - エポキシプロピル基であってもよい。この場合、重合体の繰り返し単位は、下記式 (3) で表される。

50

【 0 0 5 3 】

【化 4】



10

【 0 0 5 4 】

式(2)で表される繰り返し単位にアルカリを作用させると、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル基の環化反応が進行する。これにより、式(2)で表される繰り返し単位が式(3)で表される繰り返し単位へと変化する。

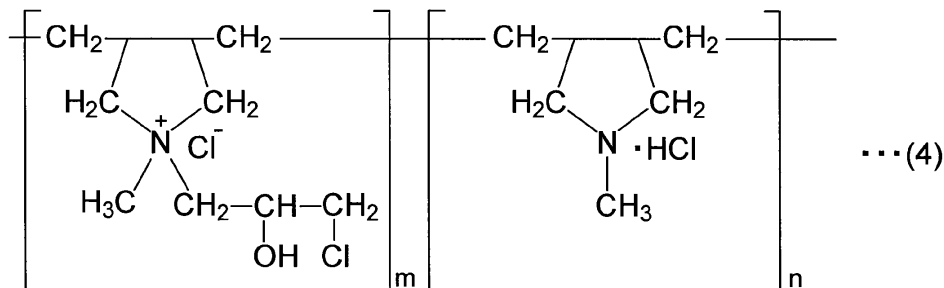
【 0 0 5 5 】

コーティング40に含まれた重合体は、第1モノマーと第2モノマーとの共重合体でありうる。第1モノマーは、4級アンモニウムカチオンを含むモノマーであって、式(1)で表される繰り返し単位をなすモノマーでありうる。第1モノマーは、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメチルジアリルアンモニウムクロリドでありうる。第2モノマーがアリルメチルアミン塩酸塩であるとき、共重合体は、下記式(4)によって表される。

20

【 0 0 5 6 】

【化 5】



30

【 0 0 5 7 】

式(4)において、 m 、 n は、それぞれ独立して、1以上の整数である。式(4)の重合体に含まれる複数の3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル基の一部又は全部は、式(3)に示すように、2,3-エポキシプロピル基であってもよい。

【 0 0 5 8 】

式(4)で表される共重合体において、第1モノマーに含まれた3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル基及び/又は2,3-エポキシプロピル基は、分離機能層30に化学結合可能な反応性置換基でありうる。

【 0 0 5 9 】

反応性置換基は、分離機能層30とコーティング40との間の結合力を強化する。具体的には、複数の反応性置換基の少なくとも一部が、分離機能層30の末端アミノ基、残存アミノ基又は残存カルボニル基と共有結合を形成する。これにより、コーティング40が分離機能層30に固定されるので、長期にわたって使用しても透水性が低下しにくい分離膜10を提供できる。分離機能層30の末端アミノ基及び残存アミノ基は、多官能アミンに由来する。分離機能層30の残存カルボニル基は、多官能酸ハライドに由来する。反応性置換基は、重合体の分子内架橋及び/又は分子間架橋に用いられてもよい。これにより、コーティング40の機械的強度、耐熱性などを高めることができる。

40

【 0 0 6 0 】

反応性置換基は、第2モノマーに含まれていてもよい。第1モノマーが4級アンモニウムカチオンの構造を有している場合、第2モノマーに課される制限は少ない。つまり、第

50

2モノマーの選択の自由度が高い。

【0061】

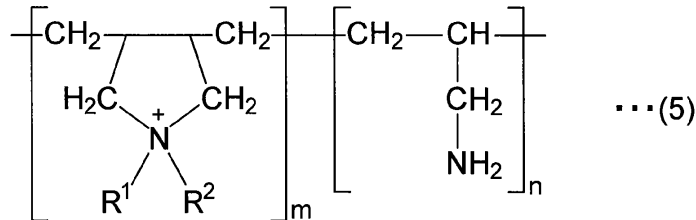
反応性置換基は3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル基に限定されない。反応性置換基としては、エポキシ基、水酸基、アミノ基、アミド基などが挙げられる。これらの反応性置換基から選ばれる1種のみが重合体に含まれていてもよく、2種以上が重合体に含まれていてもよい。

【0062】

反応性置換基が第2モノマーに含まれている場合において、第2モノマーは、例えば、アリルアミンである。重合体は、下記式(5)で表される。

【0063】

【化6】



【0064】

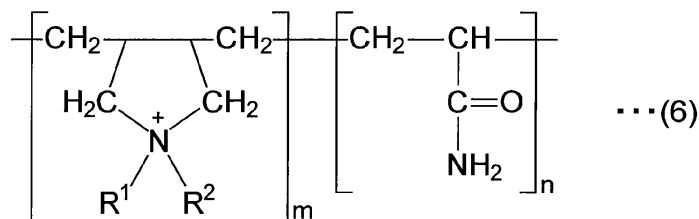
式(5)において、 m 、 n は、それぞれ独立して、1以上の整数である。

【0065】

反応性置換基が第2モノマーに含まれている場合において、第2モノマーは、例えば、アクリルアミドである。重合体は、下記式(6)で表される。

【0066】

【化7】



【0067】

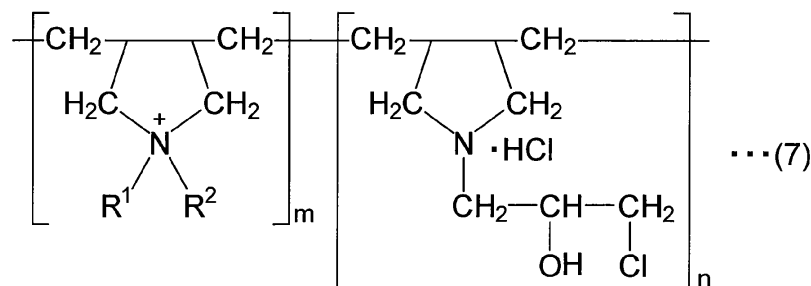
式(6)において、 m 、 n は、それぞれ独立して、1以上の整数である。

【0068】

反応性置換基が第2モノマーに含まれている場合において、第2モノマーは、例えば、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルジアリルアミン塩酸塩である。重合体は、下記式(7)で表される。

【0069】

【化8】



【0070】

式(7)において、 m 、 n は、それぞれ独立して、1以上の整数である。

10

20

30

40

50

【0071】

第2モノマーとして、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルジアリルアミン塩酸塩、アリルアミン及びアクリルアミドから選ばれる1種のみが使用されてもよく、2種以上が使用されてもよい。

【0072】

共重合体は、ランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体であってもよい。

【0073】

第1モノマーと第2モノマーとの比は特に限定されない。例えば、第1モノマー：第2モノマー＝5：95～95：5であり、30：70～70：30であってもよい。上記範囲であれば、透水性の低下が小さい分離膜10を提供できる。重合体又は共重合体の重量平均分子量は特に限定されず、例えば、10,000～100,000である。

10

【0074】

コーティング40は、重合体を含む水溶液を分離機能層30に接触させて重合体含有層を形成したのち、重合体含有層を乾燥させることによって形成される。水溶液を分離機能層30に接触させる方法は特に限定されない。分離機能層30を多孔性支持膜20とともに水溶液に浸漬してもよいし、分離機能層30の表面に水溶液を塗布してもよい。分離機能層30と水溶液との接触時間は、例えば、10秒～5分である。分離機能層30と水溶液とを接触させた後、分離機能層30から余分な水溶液を除去する工程を実施してもよい。水溶液は、水に加え、アルコールなどの水以外の極性溶媒を含んでいてもよい。水に代えて、アルコールなどの水以外の極性溶媒を使用してもよい。

20

【0075】

次に、重合体含有層を加熱して乾燥させる。重合体含有層を加熱処理することによって、コーティング40の機械的強度、耐熱性を高めることができる。加熱温度は、例えば、80～150である。加熱時間は、例えば、30～300秒である。室温で乾燥工程を実施した後、乾燥機を用いて室温よりも高い雰囲気温度で更なる乾燥工程を実施してもよい。

【0076】

以上の工程を実施することによって、多孔性支持膜20、分離機能層30及びコーティング40を有する分離膜10が得られる。コーティング40の厚さは特に限定されず、例えば10～900nmである。コーティング40の存在は、透過電子顕微鏡によって確認される。コーティング40に含まれた重合体の組成分析は、例えば、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）、X線光電子分光法（XPS）又は飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）によって実施される。

30

【実施例】

【0077】

（実施例1）

ピペラジン7重量%、ドデシル硫酸ナトリウム0.15重量%、水酸化ナトリウム1.48重量%及びカンファースルホン酸6重量%を含むアミン水溶液を多孔性ポリスルホン支持体に塗布した。その後、余分なアミン水溶液を支持体から除去することによって、支持体上にアミン含有層を形成した。次に、トリメチン酸トリクロライド0.42重量%をイソパラフィン系溶媒（出光興産社製、IPソルベント1016）に溶解させることによって得られた酸ハライド溶液にアミン含有層の表面を10秒間浸した。その後、余分な酸ハライド溶液をアミン含有層から除去し、アミン含有層を60秒間風乾させ、さらに120の熱風乾燥機中で3分間保持して、多孔性ポリスルホン支持体に分離機能層を形成した。次に、重合体（センカ社製、ユニセンスKCA101L）0.1重量%を含む水溶液に分離機能層の表面を10秒間浸した。その後、分離機能層を30秒間風乾させ、さらに120の熱風乾燥機中で2分間保持して、分離機能層の上にコーティングを形成した。このようにして、実施例1の分離膜を得た。

40

【0078】

（実施例2）

50

水溶液における重合体の濃度を 0.03 重量%に変更したことを除き、実施例 1 と同じ方法で分離膜を得た。

【0079】

(実施例 3)

水溶液における重合体の濃度を 0.01 重量%に変更したことを除き、実施例 1 と同じ方法で分離膜を得た。

【0080】

(実施例 4)

重合体をニッソーポーマディカル社製の PAS-880 に変更したこと及び水溶液における重合体の濃度を 0.05 重量%に変更したことを除き、実施例 1 と同じ方法で分離膜を得た。PAS-880 は、式(7)で表される共重合体である。R¹及びR²はメチル基である。

10

【0081】

(実施例 5)

重合体をニッソーポーマディカル社製の PAS-880 に変更したことを除き、実施例 1 と同じ方法で分離膜を得た。

【0082】

(実施例 6)

重合体をニッソーポーマディカル社製 PAS-J-81 に変更したことを除き、実施例 1 と同じ方法で分離膜を得た。PAS-J-81 は、式(6)で表される共重合体である。R¹及びR²はメチル基である。

20

【0083】

(実施例 7)

重合体をニッソーポーマディカル社製 PAA-1123 に変更したことを除き、実施例 1 と同じ方法で分離膜を得た。PAA-1123 は、式(5)で表される共重合体である。R¹及びR²はメチル基である。

【0084】

実施例 4～7 は、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド重合体に属する。

【0085】

(比較例 1)

重合体をポリビニルアルコールに変更したことを除き、実施例 1 と同じ方法で分離膜を得た。

30

【0086】

(比較例 2)

重合体をポリクオタニウム-10 (東邦化学工業社製、カチナール HC-100) に変更したことを除き、実施例 1 と同じ方法で分離膜を得た。

【0087】

(比較例 3)

分離機能層の表面にコーティングを形成しなかったことを除き、実施例 1 と同じ方法で分離膜を得た。

40

【0088】

[性能評価：透過流束]

得られた分離膜の透過流束を以下のようにして測定した。まず、分離膜に RO 水 (温度 25) を操作圧力 1.5 MPa で 30 分間透過させた。この操作によって得られた透過水の透過速度を測定し、透過流束を算出した。次に、1000 mg / リットルの濃度のカチオン性界面活性剤 (第一工業製薬社製、カチオーゲン BC-50) 水溶液 (温度 25) を操作圧力 1.5 MPa で 30 分接触させた。その後、RO 水 (温度 25) を操作圧力 1.5 MPa で 30 分接触させた。この操作によって得られた透過水の透過速度を測定し、透過流束を算出した。透過流束維持率を下記式から算出した。結果を表 1 に示す。

・透過流束維持率 (%) = 100 × (カチオン性界面活性剤を接触させた後の RO 水の透

50

過流束) / (カチオン性界面活性剤を接触させる前のRO水の透過流束)

・透過流束 ($\text{m}^3 / \text{m}^2 / \text{day}$) = (透過液量 / 膜面積 / サンプルング時間)

【0089】

【表1】

	重合体の種類	重合体の濃度(%)	界面活性剤接触前の透過流束 ($\text{m}^3 / \text{m}^2 / \text{day}$)	界面活性剤接触後の透過流束 ($\text{m}^3 / \text{m}^2 / \text{day}$)	透過流束維持率 (%)
実施例1	ユニセンスKCA101L	0.10	1.50	1.05	70
実施例2	ユニセンスKCA101L	0.03	1.70	1.15	68
実施例3	ユニセンスKCA101L	0.01	1.85	1.24	67
実施例4	PAS-880	0.05	2.35	1.68	71
実施例5	PAS-880	0.10	2.30	1.70	74
実施例6	PAS-J-81	0.10	2.30	1.57	68
実施例7	PAA-1123	0.10	2.30	1.57	68
比較例1	ポリビニルアルコール	0.10	1.90	1.08	57
比較例2	ポリクオタニウム-10	0.10	1.40	0.81	58
比較例3	なし	-	2.50	1.38	55

【0090】

表1に示すように、実施例1～7の分離膜の透過流束維持率は、比較例1～3の分離膜の透過流束維持率よりも高かった。実施例1～7の分離膜の透過流束維持率は、67%以上であった。比較例1～3の分離膜の透過流束維持率は、最大でも58%であった。つまり、実施例1～7の分離膜は、カチオン性物質に曝された後も高い透過流束を示した。

【0091】

比較例1及び2の分離膜は、表面コーティングを有しているにもかかわらず、表面コーティングを有さない比較例3の分離膜と同等の透過流束維持率を示した。つまり、比較例1及び2の分離膜の表面コーティングは、透過流束維持率の向上に殆ど寄与しなかった。

【産業上の利用可能性】

【0092】

本開示の分離膜は、RO（逆浸透）膜、NF（限外ろ過）膜、MF（精密ろ過）膜又はFO（正浸透）膜として使用できる。

【符号の説明】

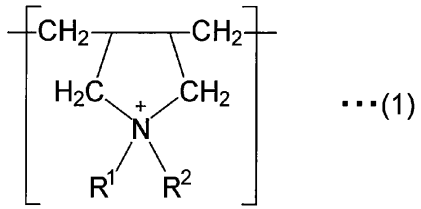
【0093】

- 10 分離膜
- 20 多孔性支持膜
- 30 分離機能層
- 40 コーティング

【要約】

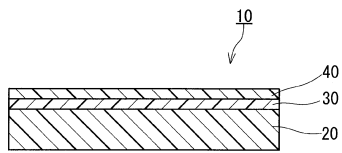
【課題】カチオン性物質を含む原液に接触したときの透水性の低下が小さい分離膜を提供する。

【解決手段】本開示の分離膜(10)は、ポリアミドによって構成された分離機能層(30)と、分離機能層(30)を覆っており、下記式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体を含むコーティング(40)と、を備えている。式(1)において、 N^+ は4級アンモニウムカチオンを構成する窒素原子であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、窒素原子に結合した炭素原子を含む置換基である。



【選択図】図1

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2011-110469(JP,A)
国際公開第2017/022694(WO,A1)
特開2015-089532(JP,A)
特表平05-507654(JP,A)
Langmuir(2005),Vol.21,p.10587-10592

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 53/22
B01D 61/00-71/82
C02F 1/44
CAplus/REGISTRY(STN)