

(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
2018年8月9日(09.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/143297 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 69/02 (2006.01) B01D 71/56 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/003287
- (22) 国際出願日: 2018年1月31日(31.01.2018)
- (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:
特願 2017-015169 2017年1月31日(31.01.2017) JP
特願 2017-015170 2017年1月31日(31.01.2017) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 峰原 宏樹 (MINEHARA Hiroki); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP).

田中 宏明(TANAKA Hiroaki); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 鈴木 萌菜美(SUZUKI Monami); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 小川 貴史(OGAWA Takafumi); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP).

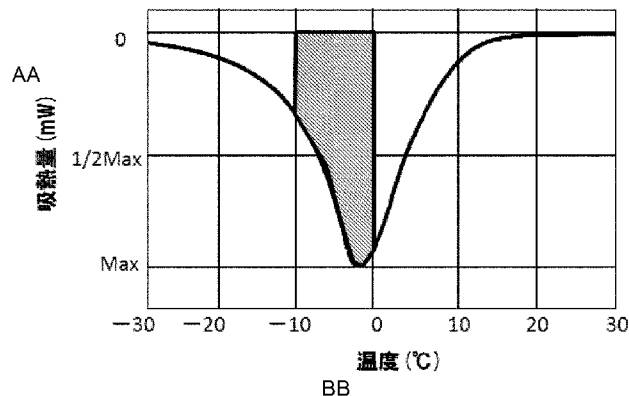
(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).

(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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: SEMIPERMEABLE COMPOSITE MEMBRANE AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMIPERMEABLE COMPOSITE MEMBRANE

(54) 発明の名称: 複合半透膜及び複合半透膜の製造方法

[図1]



AA Heat absorption amount
BB Temperature

(57) Abstract: The present invention pertains to a semipermeable composite membrane having a support film and a separation function layer, wherein, (A) in a semipermeable composite membrane equilibrated under specific conditions, the half value width H of an absorption peak between 3900 cm⁻¹ and 2900 cm⁻¹ in a difference spectrum Sd obtained by subtracting IR spectrum S2 from IR spectrum S1 is 355-373, and (B) in the IR spectrum S1, the value F obtained by dividing the area of the absorption intensity between 3900 cm⁻¹ and 2900 cm⁻¹ by the absorbance at the peak top between 1690 cm⁻¹ and 1630 cm⁻¹ is at least 850.



WO 2018/143297 A1

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, 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,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：本発明は、支持膜と分離機能層とを備え、(A) 特定条件で平衡化された複合半透膜における、IRスペクトルS1からIRスペクトルS2を減じた差スペクトルSdにおいて、 3900 cm^{-1} から 2900 cm^{-1} 間の吸収ピークの半値幅Hが355以上373以下であり、(B) 前記IRスペクトルS1において、 3900 cm^{-1} から 2900 cm^{-1} 間の吸収強度の面積を、 1690 cm^{-1} から 1630 cm^{-1} 間のピークトップの吸光度で割った値Fが850以上である、複合半透膜に関する。

明 細 書

発明の名称：複合半透膜及び複合半透膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、液状混合物の選択的分離に有用な複合半透膜に関する。本発明によって得られる複合半透膜は、例えば、海水やかん水の淡水化に好適に用いることができる。

背景技術

[0002] 混合物の分離に関して、溶媒（例えば、水）に溶解した物質（例えば、塩類）を除くための技術には様々なものがあるが、近年、省エネルギー及び省資源のためのプロセスとして膜分離法の利用が拡大している。膜分離法に使用される膜には、精密ろ過膜、限外ろ過膜、ナノろ過膜、逆浸透膜等があり、これらの膜は、例えば、海水、かん水、有害物を含んだ水等から飲料水を得るためや、工業用超純水の製造、排水処理、有価物の回収のため等に用いられている。

[0003] 特に、逆浸透膜及びナノろ過膜としては、架橋ポリアミド重合体を分離活性層として有する複合半透膜が提案されている。架橋ポリアミド重合体を分離活性層として有する複合半透膜に関する重合方法としては、有機添加剤の存在下で重合を行う方法（特許文献1、2）、単官能性酸ハロゲン化物の存在下で重合を行う方法（特許文献3）、及び部分的に加水分解した酸ハロゲン化物の存在下で重合を行う方法（特許文献4）がある。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：日本国特開平08-224452号公報
特許文献2：日本国特開平6-47260号公報
特許文献3：日本国特表2014-521499号公報
特許文献4：国際公開第2010/120326号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、本発明者らの検討によると、上記従来 of 複合半透膜では、低圧条件下では塩除去性能及び透水性能が不十分であるという問題があった。

本発明は、上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、低圧条件下においても高い塩除去性能及び透水性能を示す複合半透膜を提供することを解決すべき課題としている。

課題を解決するための手段

[0006] 上記目的を達成するための本発明は、以下の構成をとる。

[1] 基材及び微多孔性支持層を有する支持膜と、前記微多孔性支持層上に設けられた分離機能層とを備え、下記条件 (A) 及び (B) を満たす複合半透膜。

(A) 温度 25℃ 及び相対湿度 97.3% RH で平衡化された前記複合半透膜の、前記分離機能層側の面の赤外吸収 (IR) スペクトル S1 から、温度 25℃ 及び相対湿度 11.3% RH で平衡化された前記複合半透膜の、前記分離機能層側の面の赤外吸収 (IR) スペクトル S2 を減じた差スペクトル Sd において、 3900 cm^{-1} から 2900 cm^{-1} 間の吸収ピークの半値幅 H が 355 以上 373 以下である。

(B) 前記赤外吸収 (IR) スペクトル S1 において、 3900 cm^{-1} から 2900 cm^{-1} 間の吸収強度の面積を、 1690 cm^{-1} から 1630 cm^{-1} 間のピークトップの吸光度で割った値 F が 850 以上である。

[2] 温度変調 DSC 法により前記分離機能層を測定したときの、初期昇温過程で -10°C 以上 0°C 以下における不可逆的吸熱量のピーク値の $1/2$ となる吸熱量を示す温度が、 -5°C 以上 -2°C 以下の範囲にあり、かつ、前記不可逆的吸熱量の積分値が、 200 J/g 以上である、[1] に記載の複合半透膜。

[3] 前記分離機能層が、架橋芳香族ポリアミドを含有する、[1] または [2] に記載の複合半透膜。

[4] 前記架橋芳香族ポリアミドが、メタフェニレンジアミンとトリメシン酸クロリドとの重縮合物である、[3]に記載の複合半透膜。

[5] 前記分離機能層が、複数の凸部と凹部とを備えるひだ構造を有する薄膜を備え、前記複合半透膜の膜面方向における長さが $2.0\mu\text{m}$ である任意の10箇所の各断面の電子顕微鏡画像において、前記分離機能層における10点平均面粗さの5分の1以上の高さを有する凸部の高さの標準偏差が 60nm 以下であり、かつ、前記電子顕微鏡画像における前記凸部の平均高さが 100nm 以上 500nm 以下である、[1]～[4]のいずれか1つに記載の複合半透膜。

[6] [1]～[4]のいずれか1つに記載の複合半透膜の製造方法であって、前記微多孔性支持層上に前記分離機能層を形成する工程を備え、この工程は、

(1) 前記微多孔性支持層に多官能性アミン水溶液を接触させるステップ、
(2) 前記ステップ(1)の後に、前記微多孔性支持層に脂肪族カルボン酸と多官能性酸ハロゲン化物とを含有する溶液を接触させるステップ、
(3) 前記ステップ(2)の開始から5秒以上60秒以下の時間において、前記ステップ(2)の脂肪族カルボン酸以外の化合物であって $7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $15(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下のSP値を有する化合物を前記微多孔性支持層に接触させるステップ、を含む、複合半透膜の製造方法。

[7] 前記ステップ(3)の化合物が、エチレングリコールのエーテルである[6]に記載の複合半透膜の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明の複合半透膜は、上記条件(A)及び(B)を満たすので、分離機能層に含まれるポリマーと弱く相互作用をしている自由水の量と、当該ポリマーと強く相互作用し透過性の低い束縛水の量の割合が、適切なものとなっている。よって、本発明の複合半透膜は、高塩除去性能及び高透水性能を両立することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、温度変調DSC法により得られた吸熱量スペクトルの一例を示す。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明について詳述するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものであり、本発明はこれらの内容に特定されるものではない。

なお、本明細書において、「質量」は「重量」と同義である。

[0010] 1. 複合半透膜

本発明の複合半透膜は、基材及び微多孔性支持層を有する支持膜と、微多孔性支持層上に設けられた分離機能層とを備える。

[0011] (1-1) 支持膜

本発明において支持膜は、実質的にイオン等の分離性能を有さず、実質的に分離性能を有する分離機能層に強度を与えるためのものである。

支持膜の孔の大きさや分布は特に限定されないが、例えば、均一な微細孔、あるいは分離機能層が形成される側の表面からもう一方の面まで孔の大きさが徐々に大きくなる微細孔を持ち、かつ、分離機能層が形成される側の表面における孔の大きさが0.1nm以上100nm以下であるような微細孔を持つ支持膜が好ましい。

[0012] 支持膜における基材としては、例えば、ポリエステル又は芳香族ポリアミドから選ばれる少なくとも一種を主成分とする布帛が例示される。

[0013] 基材に用いられる布帛としては、長繊維不織布や短繊維不織布を好ましく用いることができる。基材上に高分子重合体の溶液を流延した際にそれが過浸透により裏抜けしたり、基材と微多孔性支持層が剥離したり、さらには基材の毛羽立ち等により膜の不均一化やピンホール等の欠点が生じたりすることがないような優れた製膜性が要求されることから、長繊維不織布をより好ましく用いることができる。

[0014] 長繊維不織布としては、熱可塑性連続フィラメントより構成される長繊維不織布等が挙げられる。

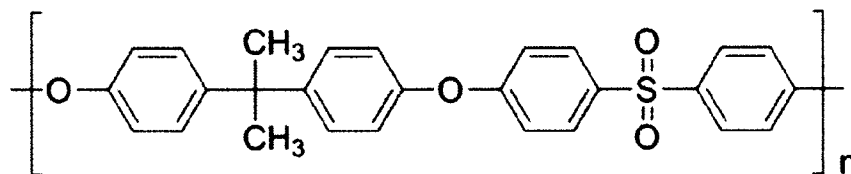
[0015] 微多孔性支持層の素材としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、

ポリアミド、ポリエステル、セルロース系ポリマー、ビニルポリマー、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンオキシド等のホモポリマーあるいはコポリマーを、単独であるいはブレンドして使用することができる。

[0016] ここでセルロース系ポリマーとしては酢酸セルロース、硝酸セルロース等、ビニルポリマーとしてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル等が使用できる。中でもポリスルホン、ポリアミド、ポリエステル、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン等のホモポリマー又はコポリマーが好ましい。中でも、ポリスルホン、酢酸セルロース及びポリ塩化ビニル、又はそれらを混合したものが好ましく使用され、化学的、機械的、熱的に安定性の高いポリスルホンを使用するのが特に好ましい。

[0017] 具体的には、次の化学式に示す繰り返し単位からなるポリスルホンをを用いると、孔径が制御しやすく、寸法安定性が高いため好ましい。

[0018] [化1]



[0019] また、微多孔性支持層の厚みは、10～200 μmの範囲内にあることが好ましく、より好ましくは20～100 μmの範囲内である。微多孔性支持層の厚みが10 μm以上であることで、良好な耐圧性が得られると共に、欠点のない均一な支持膜を得ることができる。よって、このような微多孔性支持層を備える複合半透膜は、良好な塩除去性能を示すことができる。微多孔性支持層の厚みが200 μm以内であることで、製造時の未反応物質の残存量が増加せず、透過水量が低下することによる耐薬品性の低下を防ぐことができる。

[0020] 微多孔性支持層の形態は、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡及び原子間顕微鏡等により観察できる。例えば、走査型電子顕微鏡で観察するのであれば、複合半透膜から基材を剥がし、残った微多孔性支持層（分離機能層が付着している）を凍結切断法で切断して断面観察のサンプルとする。このサンプルに白金、白金-パラジウム又は四塩化ルテニウム、好ましくは四塩化ルテニウムを薄くコーティングして3～6 kVの加速電圧で、高分解能電界放射型走査電子顕微鏡（UHR-FE-SEM）で観察する。高分解能電界放射型走査電子顕微鏡は、日立社製S-900型電子顕微鏡等が使用できる。

[0021] 支持膜の厚みは、複合半透膜の強度及びそれをエレメントにしたときの充填密度に影響を与える。本発明の複合半透膜が、十分な機械的強度及び充填密度を得るためには、支持膜の厚みは30～300 μmの範囲内にあることが好ましく、より好ましくは50～250 μmの範囲内である。

[0022] 本発明に使用する支持膜は、ミリポア社製“ミリポアフィルターVSWP”（商品名）や、東洋濾紙社製“ウルトラフィルターUK10”（商品名）のような各種市販材料から選択することもできるが、“オフィス・オブ・セイリーン・ウォーター・リサーチ・アンド・ディベロップメント・プログレス・レポート” No. 359（1968）に記載された方法に従って製造することもできる。

[0023] 基材、微多孔性支持層及び複合半透膜の厚みは、デジタルシックネスゲージによって測定することができる。また、後述する分離機能層の厚みは支持膜と比較して非常に薄いので、複合半透膜の厚みを支持膜の厚みとみなすこともできる。従って、複合半透膜の厚みをデジタルシックネスゲージで測定し、複合半透膜の厚みから基材の厚みを引くことで、微多孔性支持層の厚みを簡易的に算出することができる。デジタルシックネスゲージとしては、尾崎製作所株式会社製のPEACOCK等が使用できる。デジタルシックネスゲージを用いる場合は、20箇所について厚みを測定して平均値を算出する。

[0024] なお、基材、微多孔性支持層及び複合半透膜の厚みを上述した顕微鏡で測定してもよい。1つのサンプルについて任意の5箇所における断面観察の電子顕微鏡写真から厚みを測定し、平均値を算出することで厚みが求められる。なお、本発明における厚みや孔径は平均値を意味するものである。

[0025] (1-2) 分離機能層

本発明の複合半透膜において、実質的にイオン等の分離性能を有するのは、分離機能層である。

[0026] ここで、本発明の複合半透膜は、以下の条件(A)及び(B)を満たす。

(A) 温度25℃及び相対湿度97.3%RHで平衡化された前記複合半透膜の、前記分離機能層側の面の赤外吸収(IR)スペクトルS1から、温度25℃及び相対湿度11.3%RHで平衡化された前記複合半透膜の、前記分離機能層側の面の赤外吸収(IR)スペクトルS2を減じた差スペクトルSdにおいて、 3900 cm^{-1} から 2900 cm^{-1} 間の吸収ピークの半値幅Hが355以上373以下である。

[0027] (B) 前記赤外吸収(IR)スペクトルS1において、 3900 cm^{-1} から 2900 cm^{-1} 間の吸収強度の面積を、 1690 cm^{-1} から 1630 cm^{-1} 間のピークトップの吸光度で割った値Fが850以上である。

[0028] 本発明者らは、複合半透膜に含まれる水の存在状態が複合半透膜の透水性能と塩除去性能、及び耐久性に影響することを見出した。複合半透膜に含まれる水の存在状態を2種に分類すると、ポリマーと弱く相互作用をしている自由水と、ポリマーと強く相互作用し透過性の低い束縛水とに分けられる。自由水と束縛水の存在状態は、複合半透膜の水の透過性とポリマーの膨潤状態に影響する。

[0029] 具体的には、上記(A)の差スペクトルSdにおいて、 3900 cm^{-1} から 2900 cm^{-1} のピークは、分離機能層に含まれる水分子のO-H結合の伸縮振動を表す。

[0030] また、上記半値幅Hが小さいことは、分離機能層に含まれる水の総量における束縛水の割合が多いことを示す。よって、半値幅Hが小さいほど、膜の

透水性能は下がる。

[0031] 一方、半値幅Hが大きいことは、複合半透膜に含まれる水の総量における自由水の割合が多いことを示す。よって、半値幅Hが大きいほど、透水性能は上がるが、溶質イオンと水が相互作用しやすく、溶質中の水和イオンが水と共に透過して塩除去性能は下がる。

[0032] 発明者らは、上記半値幅Hが355以上373以下であることで、高い塩除去性能を維持しながら高い透水性能を得ることができ、さらに耐久性にも優れることを見出した。

また、上記半値幅Hは、好ましくは368以上372以下である。

[0033] また、上記(B)の値Fは、複合半透膜の分離機能層の含水量の大きさを示す。よって、この値が850以上であれば、透水性能が高い。また、値Fは、好ましくは1500以下である。1500以下であることで、良好な除去性能を発現するための孔構造を維持することができる。

[0034] ある一定温度における相対湿度調整方法としては、JIS B 7920に記載されている飽和塩法を用いることができる。また、複合半透膜のIRスペクトルの測定には、全反射赤外分光法(ATR)で測定することができる。具体的には実施例で述べる。

[0035] 分離機能層は、後述のポリアミド等の親水性の高分子を含む場合、多くの中間水(水和水とも言う。)を保持しており、0℃未満の温度での吸熱は中間水の脱離によるものである。分離機能層の中間水量は分離機能層を構成する高分子の高次構造と関係し、より多くの中間水を保持するほど高分子の分子間空隙が大きな構造を形成している。分離機能層の分子間空隙が小さいほど複合半透膜の溶質除去性能は高くなるが、その一方で、分子間空隙があまりに小さいと透水性能が低下する。

[0036] 分離機能層中の水和状態は、温度変調DSC法によって分析することが可能である。

温度変調DSC法は、加熱と冷却を一定の周期及び振幅で繰り返しながら平均的に昇温して測定する熱分析法であり、全熱流として観測されるシグナ

ルをガラス転移等に由来する可逆成分と脱水等に由来する不可逆成分とに分離できる。

- [0037] 複合半透膜から基材を物理的に剥離及び除去した後、微多孔性支持層をジクロロメタン等の溶媒によって抽出除去することにより得られる分離機能層を分析試料として測定し、初期昇温過程における $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲での不可逆成分の吸熱量を分析する。吸熱量の値は3回測定の平均値として求められる。
- [0038] 本発明者らは鋭意検討した結果、分離機能層について、温度変調DSC法により測定される、初期昇温過程で -10°C 以上 0°C 以下における不可逆的吸熱量のピーク値の $1/2$ となる吸熱量を示す温度が、 -5°C 以上 -2°C 以下の範囲にあり、かつ、上記不可逆的吸熱量の積分値が、 200 J/g 以上 300 J/g 以下となる複合半透膜は、高透水性能と高塩除去性能をより両立しやすいので好ましいことを見出した。
- [0039] 上記ピーク値の $1/2$ となる吸熱量を示す温度は、 -4°C 以上 -3°C 以下がより好ましい。また、上記積分値は、 250 J/g 以上 300 J/g 以下がより好ましい。
- [0040] 複合半透膜に含まれる水の存在状態は、ポリマーと弱く相互作用をしている自由水と、ポリマーと強く相互作用し運動性の低い束縛水とに分けられ、さらにその中間の強さの相互作用を示す中間水の存在がある。
- [0041] 中間水はポリアミドと相互作用しつつも透水性能に寄与する状態であるため、特にDSC法で中間水の吸熱ピークを示す -10°C 以上 0°C 以下の範囲において、そのピーク値及び積分量はポリアミドと水の相互作用の特徴を示す良い指標となる。
- [0042] 水の不可逆的吸熱量ピーク値の $1/2$ となる吸熱量を示す温度が、 -5°C 以上 -2°C 以下の範囲となることは、中間水の状態の均一性が高い、すなわちポリアミドとの相互作用が均一であることを意味し、ポリアミド分子間空隙が均一構造をとることに通ずる。
- [0043] 分子間空隙が中間水の吸熱ピークを示す、 -10°C 以上 0°C 以下の範囲に

において均一構造をとることで、溶質透過性のばらつきが抑制され、高い塩除去性能を持つ膜が得られる。さらに、上記積分値が、 200 J/g 以上 300 J/g 以下となることは、透過性に寄与するポリアミド中の水の量が多いことを意味し、すなわち双方のパラメータを満たす膜では高透水性能と高塩除去性能が両立されやすい。

[0044] また、本発明による複合半透膜の分離機能層は、陽電子消滅寿命測定法により測定される平均孔半径が 0.15 nm 以上 0.42 nm 以下であることが、高透水性能と高塩除去性能の両立には好ましい。

[0045] 平均孔半径が 0.15 nm 以上だと、高い透水性能を発現するのに十分な分子間空隙となる。さらに、平均孔半径が 0.42 nm 以下である分子間空隙となることで、高い塩除去性を発現する。

[0046] なお、陽電子消滅寿命測定法とは、陽電子が試料に入射してから消滅するまでの時間（数百ピコ秒から数十ナノ秒のオーダー）を測定し、その消滅寿命に基づいて、 $0.1\sim 10\text{ nm}$ の空孔の大きさ、その数密度、及びその大きさの分布等の情報を非破壊的に評価する手法である。この測定方法については、「第4版実験化学講座」第14巻、485頁、日本化学会編、丸善株式会社（1992）にも記載されている。

[0047] この方法は陽電子線源の種類によって二種類に分類される。一つは、放射性同位体（ ^{22}Na ）を用いる ^{22}Na 法であり、この方法は、樹脂、粉末、繊維、液体等の空孔評価に適する。もう一つは、陽電子線源として電子線型加速器から発せられる陽電子ビームを用いる陽電子ビーム法であり、この方法は、種々の基材上に形成された厚み数百 nm 程度の薄膜に対する空孔評価に有用である。特に後者の陽電子ビーム法は、複合半透膜の分離機能層の測定法としてより好ましい。というのも、複合半透膜を測定試料とした場合でも試料を乾燥状態に維持するだけでその分離機能層を測定することができ、複合半透膜から分離機能層を単離する等の特別な加工を必要としないからである。

[0048] 陽電子ビーム法では、試料に入射させる陽電子ビームのエネルギー量によ

って、試料表面からの深さ方向の測定域を調節する。エネルギーを高くするほど試料表面からより深い部分が測定域に含まれることになるが、その深度は試料の密度によって左右される。複合半透膜の分離機能層を測定する際に、1 keV程度のエネルギーの陽電子ビームを照射すれば、通常、試料表面から50～150 nmの深さの領域が測定される。また、150～300 nm程度の厚みを有する分離機能層に対し、分離機能層の中心部を選択的に測定することができる。

[0049] 陽電子と電子は、クーロン力で互いに結合して、中性の水素様原子であるポジトロニウム (Ps) を形成する。ポジトロニウム (Ps) には、陽電子と電子のスピンの向きが反平行か平行かによってパラポジトロニウム (p-Ps) とオルトポジトロニウム (o-Ps) がある。この2つの種は、1 : 3の比 (スピン統計によって求められる。) で形成される。それぞれの種の平均寿命は p-Ps で125ピコ秒、o-Ps で140ナノ秒である。凝集状態の物質において、o-Ps は自己の結合されているものとは別の電子と重なる (ピックオフ消滅と呼ばれる現象) 確率が高くなり、その結果o-Ps の平均寿命は数ナノ秒に減少する。絶縁材料におけるo-Ps の消滅は、該材料の空孔壁に存在する電子とo-Ps とが重なり合うことによるので、空孔サイズが小さいほど消滅速度が速くなる。すなわちo-Ps の消滅寿命 τ は、絶縁材料中に存在する空孔の大きさ (径) と関係づけることができる。

[0050] o-Ps の上記ピックオフ消滅による消滅寿命 τ は、陽電子消滅寿命測定法により測定される陽電子消滅寿命曲線を、非線形最小二乗プログラム POSITRONFIT (例えば、P. Kierkegaard他、Computer Physics Communications, Vol. 3, p. 240, North Holland Publishing Co. (1972) にその詳細が記載されている。) により4成分に分割して得られる第4成分の解析結果から求めることができる。

[0051] 本発明による複合半透膜の分離機能層における平均孔半径Rは、上記の陽電子消滅寿命 τ に基づいて、以下の式 (1) から求められる。式 (1) は、

厚さ ΔR の電子層にある平均孔半径 R の空孔に $o-Ps$ が存在すると仮定した場合の関係を示しており、 ΔR は経験的に 0.166 nm と求められている (Nakanishi 他, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, Vol. 27, p. 1419, John Wiley & Sons, Inc. (1989) にその詳細が記載されている)。

[0052] [数1]

$$\tau^{-1} = 2 \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right] \quad (1)$$

[0053] 分離機能層は、ポリアミドを主成分として含有することが好ましい。分離機能層を構成するポリアミドは、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により形成することができる。ここで、多官能性アミン又は多官能性酸ハロゲン化物の少なくとも一方が3官能以上の化合物を含んでいることが好ましい。

[0054] 分離機能層は、ポリアミドとして、架橋芳香族ポリアミドを含有することが好ましい。また、架橋芳香族ポリアミドは、メタフェニレンジアミンとトリメシン酸クロリド (以下、TMCと称することがある。) との重縮合物であることが好ましい。

[0055] 分離機能層の厚みは、十分な分離性能及び透過水量を得るために、通常 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲内、好ましくは $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲内である。

[0056] ここで、多官能性アミンとは、一分子中に少なくとも2個の第一級アミノ基及び/又は第二級アミノ基を有し、そのアミノ基のうち少なくとも1つは第一級アミノ基であるアミンをいい、例えば、2個のアミノ基がオルト位やメタ位、パラ位のいずれかの位置関係でベンゼン環に結合したフェニレンジアミン、キシリレンジアミン、1,3,5-トリアミノベンゼン、1,2,4-トリアミノベンゼン、3,5-ジアミノ安息香酸、3-アミノベンジルアミン、4-アミノベンジルアミン等の芳香族多官能アミン、エチレンジア

ミン、プロピレンジアミン等の脂肪族アミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4-アミノピペリジン、4-アミノエチルピペラジン等の脂環式多官能アミン等を挙げることができる。

[0057] 中でも、膜の選択分離性や透過性、耐熱性を考慮すると、一分子中に2～4個の第一級アミノ基及び／又は第二級アミノ基を有する芳香族多官能アミンが好ましい。このような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、1, 3, 5-トリアミノベンゼン等が好適に用いられる。中でも、入手の容易性や取り扱いのしやすさから、*m*-フェニレンジアミン（以下、*m*-PDAと記す。）を用いることがより好ましい。これらの多官能性アミンは、単独で用いても、2種以上を同時に用いてもよい。2種以上を同時に用いる場合、上記アミン同士を組み合わせてもよく、上記アミンと一分子中に少なくとも2個の第二級アミノ基を有するアミンを組み合わせてもよい。一分子中に少なくとも2個の第二級アミノ基を有するアミンとして、例えば、ピペラジン、1, 3-ビスピペリジルプロパン等を挙げることができる。

[0058] 多官能性酸ハロゲン化物とは、一分子中に少なくとも2個のハロゲン化カルボニル基を有する酸ハロゲン化物をいい、例えば、3官能酸ハロゲン化物及び2官能酸ハロゲン化物等を挙げることができる。

[0059] 3官能酸ハロゲン化物としては、例えば、トリメシン酸クロリド、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸トリクロリド、1, 2, 4-シクロブタントリカルボン酸トリクロリド等を挙げることができ、2官能酸ハロゲン化物としては、例えば、ピフェニルジカルボン酸ジクロリド、アゾベンゼンジカルボン酸ジクロリド、テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、ナフタレンジカルボン酸クロリド等の芳香族2官能酸ハロゲン化物、アジポイルクロリド、セバコイルクロリド等の脂肪族2官能酸ハロゲン化物、シクロペンタンジカルボン酸ジクロリド、シクロヘキサンジカルボン酸ジクロリド、テトラヒドロフランジカルボン酸ジクロリド等の脂環式2官能酸ハロゲン化物を挙げることができる。

[0060] 多官能性アミンとの反応性を考慮すると、多官能性酸ハロゲン化物は多官能性酸塩化物であることが好ましく、また、膜の選択分離性、耐熱性を考慮すると、一分子中に2～4個の塩化カルボニル基を有する多官能性芳香族酸塩化物であることが好ましい。中でも、入手の容易性や取り扱いのしやすさの観点から、トリメシン酸クロリドを用いるとより好ましい。これらの多官能性酸ハロゲン化物は、単独で用いても、2種以上を同時に用いてもよい。

[0061] また、添加物として単官能性酸ハロゲン化物あるいは1つの酸クロリド基が加水分解したトリメシン酸クロリド（以下、モノ加水分解TMCと称することがある。）、あるいは2つの酸クロリド基が加水分解したトリメシン酸クロリド（以下、ジ加水分解TMCと称することがある。）を用いてもよい。このような単官能性酸ハロゲン化物としては、例えば、ベンゾイルフルオリド、ベンゾイルクロリド、ベンゾイルブロミド、メタノイルフルオリド、メタノイルクロリド、メタノイルブロミド、エタノイルフルオリド、エタノイルクロリド、エタノイルブロミド、プロパノイルフルオリド、プロパノイルクロリド、プロパノイルブロミド、プロペノイルフルオリド、プロペノイルクロリド、プロペノイルブロミド、ブタノイルフルオリド、ブタノイルクロリド、ブタノイルブロミド、ブテノイルフルオリド、ブテノイルクロリド及びブテノイルブロミド等を挙げることができる。これらの添加物は、単独で用いても、2種以上を同時に用いてもよい。

[0062] 分離機能層は、複数の凸部と凹部とを備えるひだ構造を有する薄膜を備えることが好ましい。

[0063] また、上記複合半透膜の膜面方向における長さが2.0 μm である任意の10箇所各断面の電子顕微鏡画像において、上記分離機能層における10点平均面粗さの5分の1以上の高さを有する凸部の高さの標準偏差が60 nm以下であることが好ましい。

上記標準偏差は、より好ましくは1 nm以上55 nm以下であり、さらに好ましくは1 nm以上50 nm以下である。

[0064] 凸部の高さの標準偏差が60 nm以下であるということは、ひだの形成過

程において、複数のひだで成長がほぼ同時に終了していることを意味している。すなわち、凸部の高さの標準偏差が60nm以下であると、同時期に得られる孔構造内部の水の束縛水と自由水の比率にばらつきが少なくなると考えられる。

[0065] また、上記電子顕微鏡画像における上記凸部の平均高さは100nm以上500nm以下であることが好ましく、200nm以上500nm以下であることがより好ましく、300nm以上500nm以下であることがさらに好ましい。

[0066] 2. 複合半透膜の製造方法

以上に説明した本発明の複合半透膜の製造方法の一例を以下に示す。

[0067] (2-1) 分離機能層の形成

本発明の複合半透膜の製造方法は、微多孔性支持層上に分離機能層を形成する工程を備える。

この工程は、微多孔性支持層上で、多官能性アミン水溶液並びに脂肪族カルボン酸及び多官能性酸ハロゲン化物を含有する溶液を接触させることで、界面重縮合反応によりポリアミドの層を形成するステップと、界面重縮合の反応場にSP値 $7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $15(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下の化合物を添加するステップと、を有する。

[0068] より具体的には、微多孔性支持層上に分離機能層を形成する工程は、

(1) 微多孔性支持層に多官能性アミン水溶液を接触させるステップ、

(2) 上記ステップ(1)の後に、上記微多孔性支持層に脂肪族カルボン酸と多官能性酸ハロゲン化物とを含有する溶液を接触させるステップ、

(3) 上記ステップ(2)の開始から5秒以上60秒以下の時間において、上記ステップ(2)の脂肪族カルボン酸以外の化合物であって $7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $15(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下のSP値を有する化合物を上記微多孔性支持層に接触させるステップ、を有する。

[0069] 以下、各ステップを詳細に説明する。

上記ステップ(1)及び(2)によると、微多孔性支持層に、上述の多官

能性アミンを含有する水溶液（以下、多官能性アミン水溶液ともいう。）と、脂肪族カルボン酸と多官能性酸ハロゲン化物とを含有する溶液（以下、多官能性酸ハロゲン化物溶液ともいう。）とを接触させ、微多孔性支持層の表面上で界面重縮合を行うことにより、ポリアミドを生成することができる。

[0070] ここで、多官能性アミン水溶液における多官能性アミンの濃度は0.1～20重量%の範囲内であることが好ましく、より好ましくは0.5～15重量%の範囲内である。この範囲であると十分な塩除去性能及び透水性能を得ることができる。

[0071] 多官能性アミン水溶液には、多官能性アミンと多官能性酸ハロゲン化物との反応を妨害しないものであれば、界面活性剤や有機溶媒、アルカリ性化合物、酸化防止剤等が含まれていてもよい。

[0072] 界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレン構造、脂肪酸エステル構造又は水酸基を有する化合物が挙げられ、ポリオキシアルキレン構造としては、例えば、 $-(CH_2CH_2O)_n-$ 、 $-(CH_2CH_2(CH_3)O)_n-$ 、 $-(CH_2CH_2CH_2O)_n-$ 、 $-(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_n-$ 等を挙げることができる。脂肪酸エステル構造としては、長鎖脂肪族基を有する脂肪酸が挙げられる。長鎖脂肪族基としては、直鎖状、分岐状いずれでもよいが、脂肪酸としては、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、及びその塩等が挙げられる。また、油脂由来の脂肪酸エステル、例えば、牛脂、パーム油、ヤシ油等も挙げられる。スルホ基を有する界面活性剤としては、1-ヘキサンスルホン酸、1-オクタンスルホン酸、1-デカンスルホン酸、1-ドデカンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、トルエンズルホン酸、クメンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸等が挙げられる。水酸基を有する界面活性剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、ソルビトール、ブドウ糖、ショ糖等が挙げられる。界面活性剤は、微多孔性支持層表面の濡れ性を向上させ、アミン水溶液と非極性溶媒との間の界面張力を減少させる効果がある。

- [0073] 有機溶媒としては、例えば、鎖状アミド化合物や環状アミド化合物等が挙げられる。鎖状アミド化合物として、例えば、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジエチルアセトアミド等が挙げられる。環状アミド化合物として、例えば、N-メチルピロリジノン、 γ -ブチロラクタム、 ϵ -カプロラクタム等が挙げられる。有機溶媒は、界面重縮合反応の触媒として働くことがあり、添加することにより界面重縮合反応を効率良く行える場合がある。
- [0074] アルカリ性化合物としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸塩及び炭酸水素塩無機化合物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドやテトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の有機化合物等が挙げられる。
- [0075] 酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤等が挙げられる。フェノール系酸化防止剤（ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む）としては、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)及びテトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン等が挙げられる。アミン系酸化防止剤としては、フェニル- β -ナフチルアミン、 α -ナフチルアミン、N,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等が挙げられる。硫黄系酸化防止剤としては、ジラウリル3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチル3,3'-チオジプロピオネート等が挙げられる。リン系酸化防止剤としては、トリフェニルフォスファイト、オクタデシルフォスファイト及びトリノニルフェニルフォスファイト等が挙げられる。その他の酸化防止剤としては、例

例えば、アスコルビン酸又はそのアルカリ金属塩、ジブチルヒドロキシトルエンやブチルヒドロキシアニソール等の立体障害フェノール化合物、クエン酸イソプロピル、*d l*- α -トコフェロール、ノルジヒドログアイアレチン酸、没食子酸プロピル等が挙げられる。

[0076] 本発明者らによる鋭意検討の結果、上記界面重縮合を、直鎖又は分枝鎖アルキル基からなり、かつ、炭素数が5以上の脂肪族カルボン酸の存在下で行うことで、分離機能層中のひだ構造において、上記複合半透膜の膜面方向における長さが2.0 μm である任意の10箇所各断面の電子顕微鏡画像において、上記分離機能層における10点平均面粗さの5分の1以上の高さを有する凸部の高さの標準偏差が60 nm以下であり、かつ上記電子顕微鏡画像における上記凸部の平均高さが100 nm以上500 nm以下とすることができる。

[0077] この脂肪族カルボン酸は、上記多官能性アミン水溶液に加えたり、多孔性支持膜にあらかじめ含浸させたりすることもできる。

[0078] さらに、上記主鎖が直鎖又は分枝鎖アルキル基からなる脂肪族カルボン酸としては、直鎖飽和アルキルカルボン酸として、カプロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸等を、分岐鎖飽和アルキルカルボン酸として、カプリル酸、イソ酪酸、イソペンタン酸、ブチル酢酸、2-エチルヘプタン酸、3-メチルノナン酸等を、不飽和アルキルカルボン酸として、メタクリル酸、*trans*-3-ヘキセン酸、*cis*-2-オクテン酸、*trans*-4-ノネン酸等を用いることができる。

[0079] これら脂肪族カルボン酸の総炭素数は、5~20の範囲内にあることが好ましく、さらに好ましくは8~15の範囲内である。総炭素数が5未満であると、分離機能膜の透水性能を向上させる効果が小さくなる傾向があり、総炭素数が20を超えると、沸点が高くなり、膜から除去しにくくなるため、高透水性能を発現させることが困難となりやすい。

[0080] さらに、脂肪族カルボン酸のHLB値は、4以上12以下であることが好

ましい。脂肪族カルボン酸のHLB値がこの範囲にあることで、膜の透水性向上と耐汚れ性向上を同時に発現し、さらに、多官能性酸ハロゲン化物溶液を微多孔性支持膜上から除去しやすくなる。

[0081] ここでHLB値は、水と非混和性の有機溶媒への化合物の親和性の程度を表す値である。HLB値は計算によって決定する方法がいくつか提案されている。グリフィン法によると、HLB値は下記式で定義される。

$$\begin{aligned} \text{[0082]} \quad \text{HLB値} &= 20 \times \text{親水部のHLB値} \\ &= 20 \times (\text{親水部の式量の総和}) / (\text{分子量}) \end{aligned}$$

[0083] 上記多官能性酸ハロゲン化物溶液における脂肪族カルボン酸の濃度は、添加する脂肪族カルボン酸によって適宜濃度を決定することができるが、具体的には、0.03～30重量%の範囲内にあると好ましく、0.06～10重量%の範囲内であるとさらに好ましい。

[0084] 上記界面重縮合を微多孔性支持層上で行うために、まず、上述の多官能性アミン水溶液を微多孔性支持層に接触させる。接触は、微多孔性支持層の表面上に均一にかつ連続的に行うことが好ましい。具体的には、例えば、多官能性アミン水溶液を微多孔性支持層に塗布する方法、コーティングする方法、又は支持膜を多官能性アミン水溶液に浸漬する方法を挙げることができる。微多孔性支持層と多官能性アミン水溶液との接触時間は、1～10分間の範囲内であることが好ましく、1～3分間の範囲内であるとさらに好ましい。

[0085] 多官能性アミン水溶液を微多孔性支持層に接触させた後は、微多孔性支持層上に液滴が残らないように十分に液切りする。十分に液切りすることで、膜形成後に液滴残存部分が膜欠点となって膜性能が低下することを防ぐことができる。液切りの方法としては、例えば、日本国特開平2-78428号公報に記載されているように、多官能性アミン水溶液接触後の支持膜を垂直方向に把持して過剰の水溶液を自然流下させる方法や、エアノズルから窒素等の気流を吹き付け、強制的に液切りする方法等を用いることができる。また、液切り後、膜面を乾燥させて水溶液の水分を一部除去することもでき

る。

- [0086] 次いで、多官能性アミン水溶液接触後の微多孔性支持層に、多官能性酸ハロゲン化物溶液を接触させ、界面重縮合により分離機能層の骨格を形成させる。
- [0087] 多官能性酸ハロゲン化物溶液中の多官能性酸ハロゲン化物の濃度は、0.01～10重量%の範囲内であると好ましく、0.02～2.0重量%の範囲内であるとさらに好ましい。0.01重量%以上とすることで十分な反応速度が得られ、また、10重量%以下とすることで副反応の発生を抑制することができるためである。さらに、多官能性酸ハロゲン化物溶液にN,N-ジメチルホルムアミド（以下、DMFと称することがある。）のようなアシル化触媒を含有させると、界面重縮合が促進され、さらに好ましい。
- [0088] 多官能性酸ハロゲン化物溶液に用いる有機溶媒は、水と非混和性であり、かつ多官能性酸ハロゲン化物を溶解し、支持膜を破壊しないものが好ましく、多官能性アミン化合物及び多官能性酸ハロゲン化物に対して不活性であるものであればよい。好ましい例として、n-ヘキサン、n-オクタン、n-デカン等の炭化水素化合物が挙げられる。
- [0089] 多官能性酸ハロゲン化物溶液の多官能性アミン化合物水溶液相への接触の方法は、上記の多官能性アミン水溶液の微多孔性支持層への被覆方法と同様に行えばよい。特に、微多孔性支持層上に溶液を塗布する方法、微多孔性支持層を溶液でコーティングする方法が好適である。
- [0090] 多官能性アミン水溶液と多官能性酸ハロゲン化物溶液とを接触させた直後の膜面の温度は25～60℃の範囲内であることが好ましく、30～50℃の範囲内であるとさらに好ましい。温度が25℃未満では、ひだが大きくなり、透過流束の低下につながり、温度が60℃より高温では、塩除去率が低下する傾向があるためである。多官能性アミン水溶液と多官能性酸ハロゲン化物溶液とを接触させた直後の膜面の温度を25～60℃の範囲内にすることにより、支持膜1μm長さあたりの分離機能層の実長を2μm以上5μm以下にすることができ、高い透過流束と塩除去性能を得ることができる。

- [0091] 温度付与方法は、支持膜を加熱してもよく、加熱した多官能性酸ハロゲン化合物溶液を接触させてもよい。多官能性アミン水溶液と多官能性酸ハロゲン化合物溶液とを接触させた直後の膜面の温度は、放射温度計のような非接触型温度計により測定することができる。
- [0092] 上述したように、多官能性酸ハロゲン化合物溶液を接触させて界面重縮合を行い、微多孔性支持層上に架橋ポリアミドを含む分離機能層を形成したあとは、余剰の溶媒を液切りするとよい。液切りの方法は、例えば、膜を垂直方向に把持して過剰の有機溶媒を自然流下して除去する方法を用いることができる。この場合、垂直方向に把持する時間としては、1～5分の間にあることが好ましく、1～3分間であるとより好ましい。短すぎると分離機能層が完全に形成せず、長すぎると有機溶媒が過乾燥となり欠点が発生しやすく、性能低下を起こしやすい。
- [0093] 上記ステップ（3）において、上記ステップ（2）の開始から5秒以上60秒以下の時間において、上記ステップ（2）の脂肪族カルボン酸以外の化合物であって $7 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $15 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下、好ましくは $7 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $10 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下のSP値を有する化合物を前記微多孔性支持層に接触させることで、以下のような効果が得られる。
- [0094] ポリアミド形成時には、様々な分子量のアミドが反応場に存在する。分子量の小さいアミドのオリゴマーが互いに凝集すると、孔径が不均一になりやすい。
- [0095] ここで、SP値とは、溶解度パラメータのことであり、溶液のモル蒸発熱 ΔH とモル体積 V から $(\Delta H/V)^{1/2} (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ で定義される値である。 $7 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上であり、かつ $15 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であるSP値を示す化合物は、アミドオリゴマーと高い親和性を持つ。よって、このような化合物がアミドの重縮合の反応場にあると、分子量の小さいオリゴマーとこの化合物とが相互作用することで、オリゴマー同士の凝集を抑制することができ、本発明による分離機能層が得られる。

[0096] 脂肪族カルボン酸以外の $7 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $15 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下の S P 値を有する化合物とは例えば、炭化水素、エステル、ケトン、アミド、アルコール、エーテルなどが挙げられるが、アミドオリゴマーとの親和性を考慮するとエーテルが好ましく、とりわけ界面重合反応場への接触の際に用いる溶媒との親和性をも考慮すると、ポリエチレングリコールが好ましい。

[0097] ポリエチレングリコールの例としては、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールブチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル等のエチレングリコールのエーテルや、ジエチレングリコールブチルジアセタート、ジエチレングリコールジベンゾアート、ジエチレングリコールビス(p-トルエンスルホン酸)等が挙げられる。

また、1, 2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン、ジプロピレングリコールジメチルエーテルも使用できる。

[0098] ステップ(3)は、S P 値 $7 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $15 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下の化合物を含有する溶液を微多孔性支持層に接触させることで行われる。溶液におけるこの化合物の濃度は、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下である。溶液が複数の化合物を含有する場合は、その濃度の和がこの範囲にあればよい。

[0099] 上記溶液に用いる有機溶媒の種類としては前述した多官能性酸ハロゲン化合物に用いる溶媒と同様、支持膜を破壊しないものであり、多官能性アミン化合物及び多官能性酸ハロゲン化合物に対して不活性であるものであればよく、

好ましい例として、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、*n*-デカン等の炭化水素化合物が挙げられる。

[0100] 上記SP値 $7 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $15 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下の化合物を界面重合反応場に接触させるには、この化合物を含有する溶液を、微多孔性支持層に接触させればよい。溶液の接触方法については、多官能性酸ハロゲン化物溶液の多官能性アミン化合物水溶液相への接触の方法と同様に行えばよい。

[0101] また、この化合物の添加（つまり溶液の接触）は、上記ステップ（2）の開始後、つまりアミドの重縮合開始後、5秒以上60秒以下の時間をおいて行われることによって、オリゴマーの凝集を十分に抑制することができ、形成される分離機能層のひだ構造の高さ均一性が高く、その内部に存在する水と分離機能層を構成するポリマーとの相互作用の均一性が向上することが分かった。

[0102] ひだ構造の凸部は、例えば、複合半透膜ろ過プロセスに用いられた際に、塩基性溶液による洗浄における安定性が高まる。この塩基性溶液との接触に対する耐久性は、ステップ（3）以前に界面重合系中に存在する添加剤をオリゴマーから分離させることにより、末端官能基の制御をより精密に行うことができることによる。本発明では、上記ステップ（2）において脂肪族カルボン酸が添加されているので、上記の効果が顕著となる。

[0103] また、この化合物は、ステップ（2）の開始後に添加することで、反応界面の乱れを抑制することができ、その結果、高い透水性能を有する膜を得ることができる。具体的には、化合物の添加は、重縮合開始から、5秒以上60秒以下の時間をおいてから行い、10秒以上30秒以下の時間をおいてから行うことが好ましい。

[0104] SP値 $7 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $15 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下の化合物接触後は、多官能性酸ハロゲン化物溶液について説明したのと同様の方法で液切りを行うとよい。

[0105] （2-2）微多孔性支持層の形成

本発明の複合半透膜の製造方法は、微多孔性支持層の形成工程を含んでもよい。基材についてはすでに例示したとおりである。

[0106] 微多孔性支持層は、例えば、上記ポリスルホンのDMF溶液を、基材の上に一定の厚さに注型し、それを水中で湿式凝固させることによって、形成することができる。この方法によれば、表面の大部分が直径数10nm以下の微細な孔を有する微多孔性支持層を得ることができる。

[0107] (2-3) その他の処理

上記方法により得られた複合半透膜は、50~150℃、好ましくは70~130℃で、1秒~10分間、好ましくは1分~8分間熱水処理する工程等を付加することにより、複合半透膜の塩除去性能及び透水性能を向上させることができる。

[0108] また、本発明で得られる複合半透膜は、熱水処理後に分離機能層上の第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩又はその誘導体を生成する化合物(1)と接触させ、その後上記化合物(1)との反応性をもつ水溶性化合物(11)を接触させる工程を含むことにより、塩除去性能をさらに向上させることができる。

[0109] 化合物(1)の溶液としては、亜硝酸及びその塩、ニトロシル化合物等の水溶液が挙げられる。亜硝酸やニトロシル化合物の水溶液は気体を発生して分解しやすいので、例えば、亜硝酸塩と酸性溶液との反応によって亜硝酸を逐次生成するのが好ましい。一般に、亜硝酸塩は水素イオンと反応して亜硝酸(HNO_2)を生成するが、水溶液のpHが7以下、好ましくは5以下、さらに好ましくは4以下で効率よく生成する。中でも、取り扱いの簡便性から水溶液中で塩酸又は硫酸と反応させた亜硝酸ナトリウムの水溶液が特に好ましい。

[0110] 上記溶液中の上記化合物(1)、例えば、亜硝酸ナトリウムの濃度は、好ましくは0.01~1重量%の範囲である。この範囲であると十分なジアゾニウム塩又はその誘導体を生成する効果が得られ、溶液の取扱いも容易である。

[0111] 上記溶液の温度は15℃～45℃が好ましい。この範囲だと反応に時間がかかり過ぎることもなく、亜硝酸の分解が早過ぎず取り扱いが容易である。

[0112] 上記化合物(1)との接触時間は、ジアゾニウム塩及び／又はその誘導体が生成する時間であればよく、高濃度では短時間で処理が可能であるが、低濃度であると長時間必要である。そのため、上記濃度の溶液では10分間以内であることが好ましく、3分間以内であることがより好ましい。また、接触させる方法は特に限定されず、上記化合物(1)の溶液を塗布(コーティング)しても、上記化合物(1)の溶液に本発明の複合半透膜を浸漬させてもよい。上記化合物(1)を溶かす溶媒は上記化合物(1)が溶解し、本発明の複合半透膜が侵食されなければ、いかなる溶媒を用いてもかまわない。また、溶液には、第一級アミノ基と試薬との反応を妨害しないものであれば、界面活性剤や酸性化合物、アルカリ性化合物等が含まれていてもよい。

[0113] 上述のようにして、複合半透膜でジアゾニウム塩又はその誘導体を生成できる。

次に、当該複合半透膜を、ジアゾニウム塩又はその誘導体と反応する水溶性化合物(11)と接触させる。ここでジアゾニウム塩又はその誘導体と反応する水溶性化合物(11)とは、塩化物イオン、臭化物イオン、シアン化物イオン、ヨウ化物イオン、フッ化ホウ素酸、次亜リン酸、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸イオン、芳香族アミン、フェノール類、硫化水素、チオシアン酸等が挙げられる。

[0114] 亜硫酸水素ナトリウム、及び亜硫酸イオンと反応させると瞬時に置換反応が起こり、アミノ基がスルホ基に置換される。また、芳香族アミン、フェノール類と接触させることでジアゾカップリング反応が起こり膜面に芳香族を導入することが可能となる。これらの化合物は単一で用いてもよく、複数混合させて用いてもよく、異なる化合物に複数回接触させてもよい。接触させる化合物として、好ましくは亜硫酸水素ナトリウム、及び亜硫酸イオンである。

[0115] ジアゾニウム塩又はその誘導体と反応する水溶性化合物(11)と接触さ

せる濃度と時間は、目的の効果を得るために適宜調節することができる。

ジアゾニウム塩又はその誘導体と反応する水溶性化合物(11)と接触させる温度は10~90℃が好ましい。この温度範囲であると反応が進みやすく、一方ポリマーの収縮による透過水量の低下も起こらない。

[0116] なお、本欄(2-3)の処理を施される前後の膜をいずれも「複合半透膜」と称し、本欄(2-3)の処理を施される前後の膜における支持層上の層をいずれも「分離機能層」と称する。

[0117] (3) 複合半透膜の利用

このように製造される本発明の複合半透膜は、プラスチックネット等の原水流路材と、トリコット等の透過水流路材と、必要に応じて耐圧性を高めるためのフィルムと共に、多数の孔を穿設した筒状の集水管の周りに巻回され、スパイラル型の複合半透膜エレメントとして好適に用いられる。さらに、このエレメントを直列又は並列に接続して圧力容器に収納した複合半透膜モジュールとすることもできる。

[0118] また、上記の複合半透膜やそのエレメント、モジュールは、それらに原水を供給するポンプや、その原水を前処理する装置等と組み合わせて、流体分離装置を構成することができる。この流体分離装置を用いることにより、原水を飲料水等の透過水と膜を透過しなかった濃縮水とに分離して、目的にあった水を得ることができる。

[0119] 流体分離装置の操作圧力は高い方が塩除去性能は向上するが、操作圧力を高くすると運転に必要なエネルギーも増加すること、また、複合半透膜の耐久性を考慮すると、複合半透膜に被処理水を透過する際の操作圧力は、0.5MPa以上、10MPa以下が好ましい。

[0120] 供給水温度は、高くなると塩除去性能が低下するが、低くなるにしたがい膜透過流束も減少するので、5℃以上、45℃以下が好ましい。また、供給水pHは、高くなると海水等の高塩濃度の供給水の場合、マグネシウム等のスケールが発生する恐れがあり、また、高pH運転による膜の劣化が懸念されるため、中性領域での運転が好ましい。

[0121] 本発明の複合半透膜によって処理される原水としては、例えば、海水、かん水、排水等の50mg/L~100g/Lの塩(Total Dissolved Solids:総溶解固形分)を含有する液状混合物が挙げられる。一般に、塩分量は総溶解固形分量を指し、「質量÷体積」あるいは「重量比」で表される。定義によれば、0.45ミクロンのフィルターで濾過した溶液を39.5~40.5℃の温度で蒸発させ残留物の重さから算出できるが、より簡便には実用塩分(S)から換算する。

実施例

[0122] 以下に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0123] 実施例及び比較例で得られた複合半透膜又は当該複合半透膜から単離された分離機能層について、下記の測定又は平衡化を行った。

[0124] (a) 塩除去率

pH6.5に調整した塩化ナトリウム溶液500mg/Lを操作圧力0.5MPaで複合半透膜に供給し、透過水中の塩濃度を測定した。膜による塩除去率は次の式から求めた。また、水酸化ナトリウム水溶液(pH12)に25℃で72時間浸漬した後、再度評価した際の塩除去率を測定した。

塩除去率(%) = 100 × {1 - (透過水中の塩濃度 / 供給水中の塩濃度)}

[0125] (b) 膜透過流束

供給水(塩化ナトリウム溶液)の膜透過水量を、膜面1平方メートルあたり、1日あたりの透水量(立方メートル)でもって膜透過流束(m³/m²/d)を表した。また、水酸化ナトリウム水溶液(pH12)に25℃で72時間浸漬した後、再度評価した際の膜透過流束を測定した。

[0126] (c) 複合半透膜の平衡化

JIS B 7920に記載されている飽和塩法を用いて、一定温度条件下での相対湿度の調整を行った。具体的な手順は以下のとおりである。

容量2.7Lの容器(飽和槽)に飽和溶液を200mL入れた。水に浸漬

しておいた複合半透膜（面積：約 2 cm^2 ）を濡れた状態で、飽和塩溶液に接触しないように入れて密閉し、 25°C のインキュベータ内で7日静置した。相対湿度を 11.3% とする場合には、塩化リチウムの飽和水溶液を用い、相対湿度を 97.3% とする場合には硫化カリウムの飽和水溶液を用いた。

[0127] (d) 赤外吸収スペクトル（IRスペクトル）

複合半透膜のIRスペクトルは、全反射赤外分光法（ATR）で得た。具体的には、Nicolet（株）製Avatar 360 FT-IR測定機によって測定を行った。また、全反射測定用のアクセサリとして同社製の一回反射型水平状ATR測定装置（OMNI-Sampler）及びゲルマニウム製のATRクリスタルを用いた。

[0128] 上記装置を用いて、複合半透膜を飽和槽から取り出した直後に、複合半透膜の分離機能層側の表面のIRスペクトルを得た。測定では、分解能を 4 cm^{-1} 、スキャン回数を256回とした。

[0129] 以上の操作によって得られたIRスペクトルを 1690 cm^{-1} から 1630 cm^{-1} 間の吸収ピークで規格化し、差スペクトルを得た。

[0130] (e) 温度変調DSC法による吸熱量の測定

複合半透膜から基材を剥離し、残った微多孔性支持層をジクロロメタンによって抽出除去することで分離機能層を単離した。単離された分離機能層を温度変調DSC法により分析し、初期昇温過程における $-20 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲での不可逆成分の吸熱量（mW）を3回の測定し、その平均値を算出した。この平均値から、図1のようなスペクトルを得た。

[0131] 当該スペクトルから -10°C 以上 0°C 以下においてピーク値（MAX）の $1/2$ となる吸熱量を示す温度（吸熱量が $1/2 \text{ MAX}$ となる温度）、及び該温度範囲における吸熱量の積分値（J/g）（図1における斜線部分の積分値）を算出した。

[0132] (f) 陽電子ビーム法による陽電子消滅寿命測定法

本実施例及び比較例における分離機能層の陽電子消滅寿命測定は、以下のよう陽電子ビーム法を用いて行った。

すなわち、減圧下室温で複合半透膜を乾燥させ、 $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 角に切断して検査試料とした。陽電子ビーム発生装置を装備した薄膜対応陽電子消滅寿命測定装置（この装置は、例えば、Radiation Physics and Chemistry, 58, 603, Pergamon (2000) で詳細に説明されている。）にて、ビーム強度 1 keV 、室温、真空下で、光電子増倍管を使用してニフツ化バリウム製シンチレーションカウンターにより総カウント数500万で検査試料を測定し、POSITRON CONFITにより解析を行った。解析により得られた第4成分の平均寿命 τ から、平均孔半径を算出した。

[0133] 上記平均孔半径によって、 3900 cm^{-1} から 2900 cm^{-1} 間の吸収ピークの半値幅、及び 3900 cm^{-1} から 2900 cm^{-1} の吸収強度の面積を 1690 cm^{-1} から 1630 cm^{-1} 間の吸収ピークトップの吸光度で割った値を求めた。

[0134] (g) 凸部の高さの標準偏差及び凸部の平均高さ

分離機能層中のひだ構造において、複合半透膜の膜面方向における長さが $2.0\text{ }\mu\text{m}$ である任意の10箇所の各断面の電子顕微鏡画像を用いて、分離機能層における10点平均面粗さの5分の1以上の高さを有する凸部の高さの標準偏差及び、上記電子顕微鏡画像における上記凸部の平均高さを測定した。

[0135] ひだ凸部の高さ測定のためのサンプルは、複合半透膜をポリビニルアルコールで包埋した後、四酸化オスミウムで染色することで調製した。得られたサンプルを、TEM (Transmission Electron Microscope) トモグラフィーを用いて撮影し、得られた3D画像を解析ソフトにより解析した。TEMトモグラフィー分析には、日本電子製電界放出型分析電子顕微鏡JEM2100Fを用い、30万倍の倍率での取得画像を用いた。

[0136] (製造例1)

ポリエステル不織布（通気度 $0.5 \sim 1\text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ ）上にポリスルホンの15.7重量%DMF溶液を $200\text{ }\mu\text{m}$ の厚みで、室温（ $25\text{ }^\circ\text{C}$ ）

でキャストし、ただちに純水中に浸漬して5分間放置することによって支持膜（厚さ210～215 μm）を作製した。

[0137] （実施例1）

製造例1で得られた支持膜を、m-PDAの1.8重量%水溶液中に2分間浸漬し、該支持膜を垂直方向にゆっくりと引き上げ、エアノズルから窒素を吹き付け支持膜表面から余分な水溶液を取り除いた後、TMC0.065重量%、及びウンデカン酸0.1重量%を含む25℃のn-デカン溶液を表面が完全に濡れるように塗布してさらに10秒後に、ジエチレングリコールジメチルエーテル（SP値7.27）1重量% n-デカン溶液を表面が完全に濡れるように塗布して1分間静置した。次に、膜から余分な溶液を除去するために膜を1分間垂直に保持して液切りした。その後、80℃の熱水で2分間洗浄して複合半透膜を得た。

[0138] （実施例2）

ジエチレングリコールジメチルエーテル1重量% n-デカン溶液の塗布をTMC0.065重量%塗布後から30秒後に行ったこと以外は、実施例1の方法と同様にして複合半透膜を得た。

[0139] （実施例3）

ジエチレングリコールジメチルエーテル1重量% n-デカン溶液をジエチレングリコールジメチルエーテル0.1重量% n-デカン溶液に変えたこと以外は、実施例1の方法と同様にして複合半透膜を得た。

[0140] （実施例4）

ウンデカン酸をトリデカン酸に変えたこと以外は、実施例1の方法と同様にして複合半透膜を得た。

[0141] （実施例5）

ウンデカン酸をヘキサデカン酸に変えたこと以外は、実施例1の方法と同様にして複合半透膜を得た。

[0142] （実施例6）

ウンデカン酸をウンデカン酸メチルに変えたこと以外は、実施例1の方法

と同様にして複合半透膜を得た。

[0143] (実施例7)

ジエチレングリコールジメチルエーテルをジエチレングリコールジブチルエーテル (SP値7.82) に変えたこと以外は、実施例1の方法と同様にして複合半透膜を得た。

[0144] (実施例8)

ウンデカン酸0.1重量%を含む25℃のn-デカン溶液をモノ加水分解TMC0.06重量%及びTMC0.065重量%を含む25℃のn-デカン溶液に変えたこと以外は、実施例1の方法と同様にして複合半透膜を得た。

[0145] (比較例1)

製造例1で得られた支持膜を、m-PDAの1.8重量%水溶液中に2分間浸漬し、該支持膜を垂直方向にゆっくりと引き上げ、エアーノズルから窒素を吹き付け支持膜表面から余分な水溶液を取り除いた後、TMC0.065重量%を含む25℃のn-デカン溶液を表面が完全に濡れるように塗布して1分間静置した。次に、膜から余分な溶液を除去するために膜を1分間垂直に保持して液切りした。その後、80℃の熱水で2分間洗浄して複合半透膜を得た。

[0146] (比較例2)

比較例1で得た複合半透膜をグリセリンの15重量%水溶液中に30秒浸漬させ、膜から余分な水溶液を除去した後、50℃で70秒間熱風乾燥することで乾燥複合半透膜を得た。

[0147] (比較例3)

TMC0.065重量%を含む25℃のn-デカン溶液をベンゾイルクロリド0.01重量%及びTMC0.065重量%を含む25℃のn-デカン溶液に変えたこと以外は、比較例1の方法と同様にして複合半透膜を得た。

[0148] (比較例4)

TMC0.065重量%を含む25℃のn-デカン溶液をモノ加水分解T

MCO, 06重量%及びTMC0, 065重量%を含む25℃のn-デカン溶液に変えたこと以外は、比較例1の方法と同様にして複合半透膜を得た。

[0149] (比較例5)

TMC0, 065重量%を含む25℃のn-デカン溶液をジエチレングリコールジメチルエーテル1重量%及びTMC0, 065重量%を含む25℃のn-デカン溶液に変えたこと以外は、比較例1の方法と同様にして複合半透膜を得た。

[0150] (比較例6)

TMC0, 065重量%を含む25℃のn-デカン溶液をジエチレングリコールジメチルエーテル0, 1重量%及びTMC0, 065重量%を含む25℃のn-デカン溶液に変えたこと以外は、比較例1の方法と同様にして複合半透膜を得た。

[0151] (比較例7)

m-PDAの1, 8重量%水溶液の代わりに、m-PDA 1, 8重量%とウンデカン酸ナトリウム0, 1重量%を含む水溶液を用いたこと以外は、比較例1の方法と同様にして複合半透膜を得た。

[0152] (比較例8)

ジエチレングリコールジメチルエーテル1重量%n-デカン溶液の代わりに、ウンデカン酸0, 1重量%n-デカン溶液を用いたこと以外は、実施例1の方法と同様にして複合半透膜を得た。

[0153] (比較例9)

TMC0, 065重量%、及びウンデカン酸0, 1重量%を含む25℃のn-デカン溶液の代わりに、TMC0, 065重量%、及びジエチレングリコールジメチルエーテル1重量%を含む25℃のn-デカン溶液を用いたこと以外は、実施例1の方法と同様にして複合半透膜を得た。

[0154] (比較例10)

TMC0, 065重量%、及びウンデカン酸0, 1重量%を含む25℃のn-デカン溶液の代わりに、TMC0, 065重量%、及びジエチレングリ

コールジメチルエーテル 1 重量%を含む 25℃の n-デカン溶液を用い、ジエチレングリコールジメチルエーテル 1 重量%を含む 25℃の n-デカン溶液の代わりに、ウンデカン酸 0.1 重量%を含む n-デカン溶液を用いたこと以外は、実施例 1 の方法と同様にして複合半透膜を得た。

[0155] (比較例 1 1)

TMC 0.065 重量%、及びウンデカン酸 0.1 重量%を含む 25℃の n-デカン溶液を表面が完全に濡れるように塗布してさらに 10 秒後に、ジエチレングリコールジメチルエーテル 1 重量% n-デカン溶液を表面が完全に濡れるように塗布する代わりに、TMC 0.065 重量%、及びウンデカン酸 0.1 重量%を含む 25℃の n-デカン溶液を表面が完全に濡れるように塗布してさらに 3 秒後に、ジエチレングリコールジメチルエーテル 1 重量% n-デカン溶液を表面が完全に濡れるように塗布したこと以外は、実施例 1 の方法と同様にして複合半透膜を得た。

[0156] (比較例 1 2)

TMC 0.065 重量%、及びウンデカン酸 0.1 重量%を含む 25℃の n-デカン溶液を表面が完全に濡れるように塗布してさらに 10 秒後に、ジエチレングリコールジメチルエーテル 1 重量% n-デカン溶液を表面が完全に濡れるように塗布する代わりに、TMC 0.065 重量%、及びウンデカン酸 0.1 重量%を含む 25℃の n-デカン溶液を表面が完全に濡れるように塗布してさらに 80 秒後に、ジエチレングリコールジメチルエーテル 1 重量% n-デカン溶液を表面が完全に濡れるように塗布したこと以外は、実施例 1 の方法と同様にして複合半透膜を得た。

[0157] 実施例 1～8 及び比較例 1～12 で得られた複合半透膜の各測定結果を、表 1 及び表 2 に示す。

[0158]

[表1]

表1

	3900cm ⁻¹ ~ 2900cm ⁻¹ 間の 吸収ピークの 半値幅 (H)	(3900cm ⁻¹ ~ 2900cm ⁻¹ 間の吸収 強度の面積) / (1690cm ⁻¹ ~ 1630cm ⁻¹ 間のピー クトップの値) (F)	温度変調DSC法 (-10°C以上0°C以下)		凸部の 高さの 標準偏差	凸部の 平均高さ
			ピーク値の1/2 となる吸熱量 を示す温度	吸熱量の 積分値		
単位	(-)	(-)	(°C)	(J/g)	(nm)	(nm)
実施例 1	365	863	-4.1	245	50	341
実施例 2	359	857	-4.0	240	42	320
実施例 3	359	859	-4.1	241	44	350
実施例 4	368	869	-3.4	252	52	311
実施例 5	372	874	-3.1	260	48	368
実施例 6	356	851	-4.5	237	51	324
実施例 7	357	853	-3.7	230	45	368
実施例 8	360	861	-3.9	235	44	351
比較例 1	442	360	-6.5	185	90	310
比較例 2	451	556	-5.9	220	69	250
比較例 3	342	468	-5.5	207	84	245
比較例 4	336	493	-6.1	210	70	283
比較例 5	428	519	-5.8	218	65	220
比較例 6	431	483	-5.7	209	70	210
比較例 7	342	348	-5.4	220	72	230
比較例 8	336	341	-5.6	221	60	291
比較例 9	440	521	-5.8	219	80	90
比較例 1 0	451	528	-5.8	200	81	80
比較例 1 1	471	569	-6.2	225	78	92
比較例 1 2	345	360	-5.5	205	80	240

[0159]

[表2]

表 2

	塩除去率	膜透過流束	NaOH水溶液 72時間浸漬後	
			塩除去率	膜透過流束
単位	(%)	($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$)	(%)	($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$)
実施例 1	98.8	1.12	98.6	1.15
実施例 2	99.0	1.04	98.8	1.10
実施例 3	98.9	1.05	98.7	1.04
実施例 4	98.8	1.19	98.8	1.18
実施例 5	98.9	1.21	98.8	1.24
実施例 6	98.8	0.99	98.5	1.10
実施例 7	99.0	1.01	98.8	1.05
実施例 8	98.8	1.07	98.4	1.10
比較例 1	98.8	0.61	97.8	0.81
比較例 2	97.6	0.89	96.5	1.10
比較例 3	98.0	0.79	97.0	0.95
比較例 4	97.9	0.82	97.0	0.99
比較例 5	98.3	0.85	96.5	1.21
比較例 6	98.5	0.81	96.5	0.99
比較例 7	97.0	0.78	95.8	1.10
比較例 8	98.8	0.66	97.2	0.82
比較例 9	97.2	0.34	95.7	0.51
比較例 10	97.2	0.41	95.0	0.55
比較例 11	96.0	1.39	92.9	1.72
比較例 12	98.8	0.62	96.5	0.82

[0160] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2017年1月31日出願の日本特許出願（特願2017-015169）及び2017年1月31日出願の日本特許出願（特願2017-015170）に基づくものであり、その内容は

ここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0161] 本発明の複合半透膜は、特に、海水やかん水の塩除去に好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 基材及び微多孔性支持層を有する支持膜と、前記微多孔性支持層上に設けられた分離機能層とを備え、下記条件（A）及び（B）を満たす複合半透膜。
- （A）温度25℃及び相対湿度97.3%RHで平衡化された前記複合半透膜の、前記分離機能層側の面の赤外吸収（IR）スペクトルS1から、
- 温度25℃及び相対湿度11.3%RHで平衡化された前記複合半透膜の、前記分離機能層側の面の赤外吸収（IR）スペクトルS2を減じた差スペクトルSdにおいて、
- 3900 cm^{-1} から2900 cm^{-1} 間の吸収ピークの半値幅Hが355以上373以下である。
- （B）前記赤外吸収（IR）スペクトルS1において、3900 cm^{-1} から2900 cm^{-1} 間の吸収強度の面積を、1690 cm^{-1} から1630 cm^{-1} 間のピークトップの吸光度で割った値Fが850以上である。
- [請求項2] 温度変調DSC法により前記分離機能層を測定したときの、初期昇温過程で-10℃以上0℃以下における不可逆的吸熱量のピーク値の1/2となる吸熱量を示す温度が、-5℃以上-2℃以下の範囲にあり、かつ、
- 前記不可逆的吸熱量の積分値が、200J/g以上である、
- 請求項1に記載の複合半透膜。
- [請求項3] 前記分離機能層が、架橋芳香族ポリアミドを含有する、請求項1または2に記載の複合半透膜。
- [請求項4] 前記架橋芳香族ポリアミドが、メタフェニレンジアミンとトリメシン酸クロリドとの重縮合物である、請求項3に記載の複合半透膜。
- [請求項5] 前記分離機能層が、複数の凸部と凹部とを備えるひだ構造を有する薄膜を備え、

前記複合半透膜の膜面方向における長さが $2.0\ \mu\text{m}$ である任意の10箇所の各断面の電子顕微鏡画像において、前記分離機能層における10点平均面粗さの5分の1以上の高さを有する凸部の高さの標準偏差が $60\ \text{nm}$ 以下であり、かつ、

前記電子顕微鏡画像における前記凸部の平均高さが $100\ \text{nm}$ 以上 $500\ \text{nm}$ 以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の複合半透膜。

[請求項6] 請求項1～4のいずれか1項に記載の複合半透膜の製造方法であって、

前記微多孔性支持層上に前記分離機能層を形成する工程を備え、この工程は、

(1) 前記微多孔性支持層に多官能性アミン水溶液を接触させるステップ、

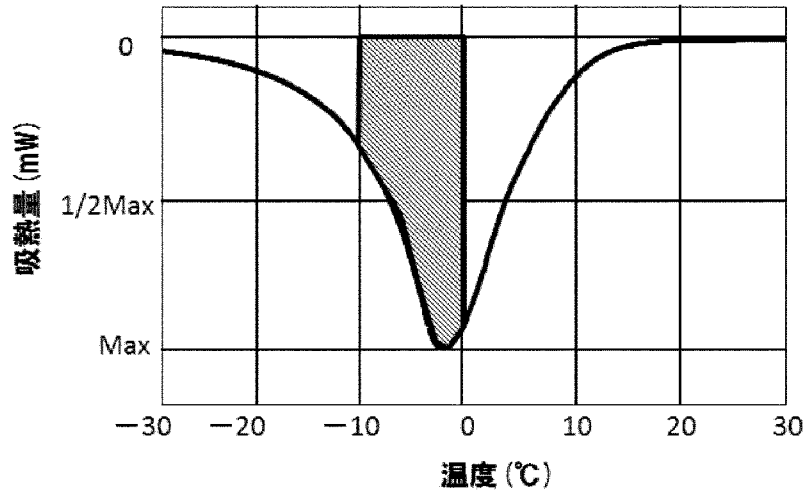
(2) 前記ステップ(1)の後に、前記微多孔性支持層に脂肪族カルボン酸と多官能性酸ハロゲン化物とを含有する溶液を接触させるステップ、

(3) 前記ステップ(2)の開始から5秒以上60秒以下の時間において、前記ステップ(2)の脂肪族カルボン酸以外の化合物であって $7\ (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $15\ (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下のSP値を有する化合物を前記微多孔性支持層に接触させるステップ、

を含む、複合半透膜の製造方法。

[請求項7] 前記ステップ(3)の化合物が、エチレングリコールのエーテルである請求項6に記載の複合半透膜の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/003287

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. B01D69/02 (2006.01) i, B01D69/12 (2006.01) i, B01D71/56 (2006.01) i
 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)
 Int.Cl. B01D69/02, B01D69/12, B01D71/56
 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 1971-2018
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018
 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-224452 A (NITTO DENKO CORP.) 03 September 1996, claims, paragraphs [0015]-[0026], examples & US 5733602 A, claims, column 3 to column 4, examples & EP 718029 A2 & DE 69530468 T	1-7
A	JP 9-85068 A (NITTO DENKO CORP.) 31 March 1997, claims, paragraphs [0034]-[0038], examples & US 5614099 A, claims, column 5 to column 6, examples & US 5843351 A & EP 718030 A2 & DE 69534096 T	1-7
A	JP 2006-281207 A (SAEHAN INDUSTRIES INC.) 19 October 2006, claims, examples & US 2006/0219628 A1, claims, examples & JP 2010-17714 A & EP 1707255 A2 & KR 10-2006-0106665 A & CN 1840230 A	1-7
A	JP 4-504076 A (ALLIED-SIGNAL INC.) 23 July 1992, claims, examples & US 4830885 A, claims, examples & WO 1990/010494 A1 & EP 462967 A1 & CN 1046472 A	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. 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 09 April 2018 (09.04.2018)	Date of mailing of the international search report 17 April 2018 (17.04.2018)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/003287

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/01208 A1 (NITTO DENKO CORP.) 14 January 1999, claims, page 4, lines 15-21, examples & US 6723422 B1, claims, column 3, examples & JP 4472028 B2 & WO 1999/001208 A1 & EP 1020218 A1 & DE 69814891 T & KR 10-0618550 B1 & CN 1261818 A	1-7
A	JP 2000-15067 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 18 January 2000, claims, paragraphs [0033]-[0035], examples (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B01D69/02(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/56(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B01D69/02, B01D69/12, B01D71/56		
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018年		
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)		
C. 関連すると認められる文献		
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
A	JP 8-224452 A（日東電工株式会社）1996.09.03, 特許請求の範囲、[0015] - [0026]、実施例 & US 5733602 A, Claims, Columns 3-4, Examples & EP 718029 A2 & DE 69530468 T	1-7
A	JP 9-85068 A（日東電工株式会社）1997.03.31, 特許請求の範囲、[0034] - [0038]、実施例 & US 5614099 A, Claims, Columns 5-6, Examples & US 5843351 A & EP 718030 A2 & DE 69534096 T	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「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 「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） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「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 「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「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 「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 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09.04.2018	国際調査報告の発送日 17.04.2018	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 向井 佑 電話番号 03-3581-1101 内線 3421	4D 5078

C (続き) . 関連すると認められる文献		
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
A	JP 2006-281207 A (セハン インダストリーズ インコーポレーシ ョン) 2006. 10. 19, 特許請求の範囲、実施例 & US 2006/0219628 A1, Claims, Examples & JP 2010-17714 A & EP 1707255 A2 & KR 10-2006-0106665 A & CN 1840230 A	1-7
A	JP 4-504076 A (アライド・シグナル・インコーポレーテッド) 1992. 07. 23, 特許請求の範囲、実施例 & US 4830885 A, Claims, Examples & WO 1990/010494 A1 & EP 462967 A1 & CN 1046472 A	1-7
A	WO 99/01208 A1 (日東電工株式会社) 1999. 01. 14, 請求の範囲、第4頁15-21行、実施例 & US 6723422 B1, Claims, Column 3, Examples & JP 4472028 B2 & WO 1999/001208 A1 & EP 1020218 A1 & DE 69814891 T & KR 10-0618550 B1 & CN 1261818 A	1-7
A	JP 2000-15067 A (東レ株式会社) 2000. 01. 18, 特許請求の範囲、[0033] - [0035]、実施例 (ファミリーなし)	1-7