



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202235605 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：110142555

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 16 日

(51)Int. Cl.：

*C11D7/26 (2006.01)**C11D7/50 (2006.01)**B01D65/06 (2006.01)**B01D71/26 (2006.01)**B01D71/64 (2006.01)*

(30)優先權：2020/11/17 日本

2020-190859

(71)申請人：日商東京應化工業股份有限公司 (日本) TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：平野燮 HIRANO, ISAO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

膜洗淨液及膜之洗淨方法

(57)摘要

一種膜洗淨液，其係含有溶劑與金屬去除劑之膜洗淨液，其中包含 2 種以上之溶劑，且膜洗淨液之漢森溶解度參數與二甲基乙醯胺之漢森溶解度參數之距離為 1.0 以下。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

膜洗淨液及膜之洗淨方法

【中文】

一種膜洗淨液，其係含有溶劑與金屬去除劑之膜洗淨液，其中包含2種以上之溶劑，且膜洗淨液之漢森溶解度參數與二甲基乙醯胺之漢森溶解度參數之距離為1.0以下。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

膜洗淨液及膜之洗淨方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於膜洗淨液及膜之洗淨方法。

本案係基於2020年11月17日在日本提出專利申請之日
本特願2020-190859號來主張優先權，並將該內容援用至
此。

【先前技術】

【0002】自以往各種膜係使用於過濾器等之用途。

該膜之洗淨係因應污垢之種類而選擇各種洗淨液。

作為該膜之污垢，例如，關於去除金屬雜質，一般係
藉由鹽酸等之酸來進行洗淨。又，關於有機物污垢，則係
選擇能包含去除該有機物之溶劑之洗淨液。

【0003】例如，專利文獻1揭示一種洗淨液，其係聚
醯亞胺系樹脂膜之洗淨液，其中包含選自由羥基脂肪族羧
酸酯、脂肪族羧酸酯、鏈狀或環狀酮、伸烷二醇單烷基醚
及伸烷二醇單烷基醚乙酸酯，以及該等溶劑以外之非質子
性極性溶劑所成群之至少一種溶劑作為洗淨源自該膜之材
料之污垢(有機物殘渣)之洗淨液。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【 0004 】

[專利文獻1] 日本特開2017-202479號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】如專利文獻1所示之聚醯亞胺系樹脂膜洗淨液般，在洗淨源自膜之材料之有機物殘渣時，一般會根據膜之材質來區分使用膜洗淨液。

例如，關於聚醯亞胺等之具有極性之樹脂製之膜，一般係使用含有二甲基乙醯胺(DMAc)等之極性溶劑之洗淨液來洗淨。另一方面，關於聚乙烯等之不具有極性之樹脂製之膜，一般係使用含有烴系溶劑等之非極性溶劑之洗淨液來洗淨。

【0006】另一方面，隨著對於被洗淨物之膜所要求之需求提升，對於膜洗淨液所要求之洗淨性能也提高。

具體而言，要求不會根據膜之材質仍能洗淨源自膜之材料之有機物殘渣，或源自合成樹脂時所使用之金屬觸媒等之金屬雜質的膜洗淨液。又，關於金屬雜質，要求對於造成膜之閉塞(堵塞)原因之鈣為高去除性之膜洗淨液。

【0007】本發明係有鑑於上述情況所完成者，其課題在於提供一種不會依據膜之材質，皆能去除有機物殘渣及金屬雜質之膜洗淨液，以及膜之洗淨方法。

[用以解決課題之手段]

【0008】本發明者等為了解決上述課題，著眼於膜洗淨液之漢森溶解度參數及金屬去除劑並重複精心研究。其結果發現藉由使膜洗淨液之漢森溶解度參數接近洗淨聚醯亞胺系之膜所一般使用之DMAc之漢森溶解度參數來含有金屬去除劑，從而不僅對於聚醯亞胺系之膜，與聚醯亞胺系之膜性質大幅相異之聚乙烯系之膜也會具有良好洗淨性，進而完成本發明。更具體而言，本發明採用以下者。

【0009】本發明之第1態樣為一種膜洗淨液，其係含有溶劑與金屬去除劑之膜洗淨液，其中包含2種以上之溶劑，且前述膜洗淨液之漢森溶解度參數與二甲基乙醯胺之漢森溶解度參數(Hansen solubility parameter)之距離(以下亦單稱為「HSP距離」)為1.0以下。

【0010】本發明之第2態樣為一種膜之洗淨方法，其係藉由使前述第1態樣之膜洗淨液與膜接觸而洗淨前述膜。

[發明效果]

【0011】根據本發明，可提供一種不會根據膜之材質，而皆能去除有機物殘渣及金屬雜質之膜洗淨液，以及膜之洗淨方法。

【實施方式】

(膜洗淨液)

【0012】本實施形態之膜洗淨液含有2種以上之溶劑

與金屬去除劑。

【0013】

< 溶劑 >

本實施形態之膜洗淨液含有2種以上之溶劑。

作為該溶劑，以本實施形態之膜洗淨液之HSP距離會成為1.0以下之方式，而能從公知之有機溶劑當中適宜選擇。作為該溶劑，具體地可舉出如酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、腈系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑、亞砒系溶劑、砒系溶劑等之極性溶劑；烴系溶劑等之非極性溶劑。

有機溶劑之中，如後述般也存在有在構造中包含複數種賦予上述各溶劑特徵之官能基之有機溶劑，於此情況視為皆該當於包含該有機溶劑所具有之官能基之任一之溶劑種類者。例如，二乙二醇單甲基醚係視為皆該當於上述分類中之醇系溶劑、醚系溶劑之任一者。

【0014】

<< 酮系溶劑 >>

酮系溶劑為在構造中包含C-C(=O)-C之有機溶劑。

作為酮系溶劑，具體地可舉出如1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁基酮、苯基丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯基丙酮、丙酮基丙酮、紫羅酮、二丙酮基醇、乙醯基原醇、苯乙酮、甲基萘基酮、甲基戊基酮(2-庚酮)等。

又，作為酮系溶劑，也可為環狀之酮系溶劑。作為該環狀之酮系溶劑，具體地可舉出如環己酮(CH)、甲基環己

酮、異佛爾酮、碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯、二氫左旋葡萄糖苷(Cyrene)(Dihydrolevoglucosenone)等。

【0015】

◀酯系溶劑▶

酯系溶劑為在構造中包含C-C(=O)-O-C之有機溶劑。

作為酯系溶劑，具體地可舉出如乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯、乙酸異戊酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙二醇單丙基醚乙酸酯、乙二醇單丁基醚乙酸酯、乙二醇單苯基醚乙酸酯、二乙二醇單甲基醚乙酸酯、二乙二醇單丙基醚乙酸酯、二乙二醇單苯基醚乙酸酯、二乙二醇單丁基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、2-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、4-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-乙基-3-甲氧基丁基乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單丙基醚乙酸酯、2-乙氧基丁基乙酸酯、4-乙氧基丁基乙酸酯、4-丙氧基丁基乙酸酯、2-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲氧基戊基乙酸酯、4-甲氧基戊基乙酸酯、2-甲基-3-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲基-4-甲氧基戊基乙酸酯、4-甲基-4-甲氧基戊基乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、碳酸乙酯、碳酸丙酯、碳酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、丙酮酸丁酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、

丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、2-羥基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、丙基-3-甲氧基丙酸酯等。

又，作為酯系溶劑，也可為環狀之酯系溶劑(內酯系溶劑)。作為內酯系溶劑，具體地可舉出如 γ -丁內酯(GBL)、 ϵ -己內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯等。

【0016】

《醇系溶劑》

醇系溶劑為構造中包含醇性羥基之有機溶劑。

「醇性羥基」係意指鍵結於脂肪族羥基之碳原子上之羥基。

作為醇系溶劑，具體地可舉出如2-丙醇(異丙基醇)、1-丁醇(n-丁醇)、1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇、4-辛醇、苄基醇、乙二醇、二乙二醇、丙二醇(PG)、二丙二醇等。

【0017】

《腈系溶劑》

腈系溶劑為在構造中包含腈基之有機溶劑。

作為腈系溶劑，具體地可舉出如乙腈、丙腈、戊腈、丁腈等。

【0018】

《醯胺系溶劑》

醯胺系溶劑為在構造中包含醯胺基之有機溶劑。

作為醯胺系溶劑，具體地可舉出二甲基乙醯胺(DMAc)、二甲基甲醯胺、四甲基脲等之鏈狀之醯胺系溶劑；二甲基咪唑啉酮、N-甲基吡咯啉酮、1-乙基-2-吡咯啉酮、1-丁基-2-吡咯啉酮等之環狀醯胺(內醯胺)系溶劑等。

【0019】

◀醚系溶劑▶

醚系溶劑為在構造中包含C-O-C之有機溶劑。

作為醚系溶劑，具體地可舉出如乙二醇單甲基醚(EGME)、乙二醇異丙基醚、乙二醇單丁基醚、乙二醇單己基醚、丙二醇單甲基醚(PGME)、丙二醇單乙基醚(PGEE)、丙二醇單丙基醚、丙二醇單丁基醚、二異丙二醇單甲基醚等。

【0020】

◀亞磺系溶劑▶

亞磺系溶劑為在構造中包含亞磺醯基-S(=O)-之有機溶劑。

作為亞磺系溶劑，具體地可舉出如二甲亞磺(DMSO)等。

【0021】

◀磺系溶劑▶

磺系溶劑在構造中包含磺醯基-S(=O)₂-之有機溶劑。

作為磺系溶劑，具體地可舉出如環丁磺等。

【0022】

◀烴系溶劑▶

烴系溶劑係由可經鹵化之烴所構成，且不具有鹵素原子以外之取代基之烴溶劑。作為鹵素原子，可舉出如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，以氟原子為佳。

作為烴系溶劑，具體地可舉出如 n-壬烷、n-癸烷、n-十一烷、n-十二烷、n-十三烷、n-十四烷、n-十五烷、n-十六烷等。

【0023】作為本實施形態之膜洗淨液中之2種以上之溶劑，上述之中亦以選自由酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑及醚系溶劑所成群之2種以上之溶劑之混合溶劑為佳。

尚且，本說明書中，2種以上之溶劑係指包含2種之化合物即可，也可為分類可為相同之2種以上之溶劑。即，2種以上之溶劑也可為分類皆為酮系溶劑之1-辛酮與環己酮之混合溶劑。

【0024】

< 金屬去除劑 >

作為本實施形態之膜洗淨液中之金屬去除劑，具體地可舉出如金屬螯合物劑、有機酸等。

【0025】

<< 金屬螯合物劑 >>

作為本實施形態之膜洗淨液中之金屬螯合物劑，具體地可舉出如乙二胺四乙酸、氨基三乙酸、二伸乙三胺五乙酸等之胺基羧酸系螯合物劑；1-羥基乙烷-1,1-二膦酸、氨基參(亞甲基膦酸)等之膦酸系螯合物劑；下述一般式(a-1)所示之化合物(A1)(以下，亦單稱為「化合物(A1)」)等。

作為本實施形態之金屬螯合物劑，上述之中亦以下述一般式(a-1)所示之化合物(A1)為佳。

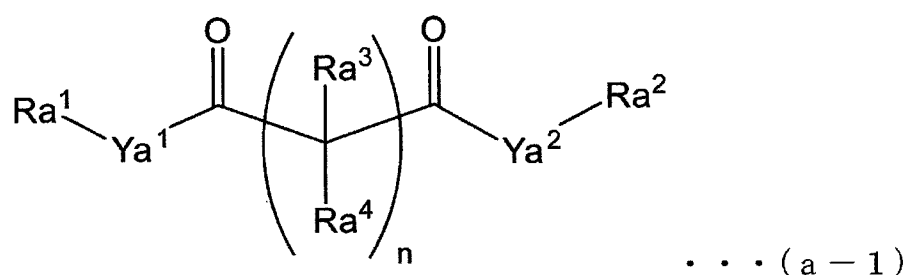
【0026】

・化合物(A1)

本實施形態之膜洗淨液中之化合物(A1)為下述一般式(a-1)所示之化合物。

【0027】

【化1】



[式中， Ra^1 及 Ra^2 係各自獨立為碳數1~3之烷基。 Ra^3 及 Ra^4 係各自獨立為氫原子或碳數1~3之烷基。 Ya^1 及 Ya^2 係各自獨立為單鍵、-O-、-S-或-N(Ra^5)-。 Ra^5 為氫原子或碳數1~3之烷基。 n 為0~3之整數。]

【0028】前述式(a-1)中，作為 $\text{Ra}^1 \sim \text{Ra}^5$ 之碳數1~3之烷基，可舉出如甲基、乙基、丙基、異丙基。

前述式(a-1)中， Ra^1 及 Ra^2 係各自獨立以甲基或乙基為佳，甲基為較佳。

Ra^3 及 Ra^4 係各自以氫原子為佳。

Ya^1 係以單鍵或-O-為佳，以單鍵為較佳。

Ya^2 係以單鍵或-O-為佳，以單鍵為較佳。

n 係以1或2為佳，以1為較佳。

【0029】作為化合物(A1)，上述之中亦以乙醯基丙酮(AcAc)為佳。

【0030】金屬螯合物劑係可單獨使用1種，亦可組合使用2種以上。

【0031】

《有機酸》

作為本實施形態之膜洗淨液中之有機酸，可舉出如乳酸(LA)、檸檬酸、蘋果酸、甲酸、乙酸、草酸、2-硝基苯基乙酸、2-乙基己酸、十二烷酸等之羧酸；抗壞血酸、葡萄糖醛酸等之糖酸；甲烷磺酸、苯磺酸、p-甲苯磺酸等之磺酸；雙(2-乙基己基)磷酸般之磷酸酯及磷酸等。

【0032】作為本實施形態之膜洗淨液中之有機酸，上述之中亦以羧酸為佳，以乳酸、檸檬酸、及蘋果酸等之羧酸為較佳，以乳酸為更佳。

【0033】有機酸係可單獨使用1種，亦可組合使用2種以上。

【0034】本實施形態之膜洗淨液係以含有2種以上之金屬去除劑為佳。

更具體而言，本實施形態之膜洗淨液係以含有選自由上述之金屬螯合物劑及有機酸所成群之2種以上之金屬去除劑為佳，以含有選自由上述之化合物(A1)及有機酸所成群之2種以上之金屬去除劑為較佳，以含有選自由上述之化合物(A1)及羧酸所成群之2種以上之金屬去除劑為更佳。

【0035】本實施形態之膜洗淨液在上述之中亦以含有上述之金屬螯合物劑及有機酸為佳，以含有上述之化合物(A1)及有機酸為較佳，以含有上述之化合物(A1)及羧酸為更佳。

【0036】本實施形態之膜洗淨液在不損及本發明效果之範圍亦可含有上述之溶劑及金屬去除劑以外之任意成分。

作為該任意成分，可舉出例如，pH調整劑、界面活性劑等。

【0037】

[膜洗淨液之漢森溶解度參數]

本實施形態之膜洗淨液含有上述之2種以上之溶劑與金屬去除劑，且膜洗淨液之漢森溶解度參數與二甲基乙醯胺之漢森溶解度參數之距離為1.0以下。

【0038】本實施形態之膜洗淨液係本實施形態之膜洗淨液之漢森溶解度參數與二甲基乙醯胺之漢森溶解度參數之距離(HSP距離)為1.0以下，以0.8以下為佳，以0.5以下為較佳。

【0039】本實施形態之膜洗淨液只要本實施形態之膜洗淨液之HSP距離在上述之為佳值以下，則不會根據膜之材質而皆能更加良好地去除有機物殘渣及金屬雜質。

【0040】在此，「漢森溶解度參數」係指理論性地計算作為數值定數，且係預測溶劑材料在使特定溶質溶解之能力而有用之工具。

漢森溶解度參數係藉由組合由實驗性及理論性所推導出之下述3項之漢森溶解度參數(δ_d (分散力項)、 δ_p (極性力項)及 δ_h (氫鍵項))，而能作成材料之全體性強度及選擇性之尺度。漢森溶解度參數之單位係以 $\text{MPa}^{0.5}$ 或 $(\text{J/cc})^{0.5}$ 來賦予。

- δ_d ：源自分子間之分散力之能量
- δ_p ：源自分子間之極性力之能量
- δ_h ：源自分子間之氫鍵力之能量

【0041】「漢森溶解度參數」係可藉由例如，來自「Molecular Modeling Pro」軟體，版本5.1.9(ChemSW, Fairfield CA, www.chemsw.com)或Dynacomp Software之漢森溶解度(Hansen Solubility)來進行計算。

【0042】尚且，本實施形態之膜洗淨液由於為混合物，故本實施形態之膜洗淨液之漢森溶解度參數係可藉由以下之操作來求出。

例如，由溶劑 S^1 (δ_{ds1} 、 δ_{ps1} 、 δ_{hs1})、溶劑 S^2 (δ_{ds2} 、 δ_{ps2} 、 δ_{hs2})、金屬去除劑 B^1 (δ_{dB1} 、 δ_{pB1} 、 δ_{hB1})，及金屬去除劑 B^2 (δ_{dB2} 、 δ_{pB2} 、 δ_{hB2})所構成之膜洗淨液CS，且溶劑 S^1 之摻合量為a、溶劑 S^2 之摻合量為b、金屬去除劑 B^1 之摻合量為c，及金屬去除劑 B^2 之摻合量為d時，膜洗淨液CS之 δ_{dcs} (分散力項)、 δ_{pcs} (極性力項)及 δ_{hcs} (氫鍵項)係藉由以下之式來計算。尚且， $a+b+c+d=100$ 。

$$\delta_{dcs}=(\delta_{ds1}\times a+\delta_{ds2}\times b+\delta_{dB1}\times c+\delta_{dB2}\times d)/100$$

$$\delta_{pcs}=(\delta_{ps1}\times a+\delta_{ps2}\times b+\delta_{pB1}\times c+\delta_{pB2}\times d)/100$$

$$\delta_{hcs}=(\delta_{hs1}\times a+\delta_{hs2}\times b+\delta_{hB1}\times c+\delta_{hB2}\times d)/100$$

【0043】膜洗淨液CS(本實施形態之膜洗淨液)之漢森溶解度參數與二甲基乙醯胺之漢森溶解度參數之距離(HSP距離)係藉由以下之式(1)來計算。

$$\text{HSP距離}=\{4(\delta_{dcs}-\delta_{dDMAc})^2+(\delta_{pcs}-\delta_{pDMAc})^2+(\delta_{hcs}-\delta_{hDMAc})^2\}^{0.5}$$

• • • (1)

尚且，二甲基乙醯胺之分散力項(δ_{dDMAc})係使用16.8，極性力項(δ_{pDMAc})係使用11.5，氫鍵項(δ_{hDMAc})係使用9.4之值。

【0044】本實施形態之膜洗淨液之HSP距離係例如可藉由採用與二甲基乙醯胺之分散力項(δ_{dDMAc})、極性力項(δ_{pDMAc})、及氫鍵項(δ_{hDMAc})之值接近之溶劑或金屬去除劑，或各成分之組合來控制。

【0045】
<第1之膜洗淨液>

第1實施形態之膜洗淨液含有選自由酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑及醚系溶劑所成群之2種以上之溶劑之混合溶劑與金屬去除劑。

【0046】作為該混合溶劑，以選自由酮系溶劑及酯系溶劑所成群之1種以上之溶劑(以下，亦稱為「溶劑S1」)與選自由醇系溶劑及醚系溶劑所成群之1種以上之溶劑(以下，亦稱為「溶劑S2」)之混合溶劑為較佳，以酯系溶劑與醚系溶劑之混合溶劑為更佳，以內酯系溶劑與醚系溶劑之混合溶劑為特佳。

【0047】例如，本實施形態之膜洗淨液中之2種以上之溶劑為溶劑S1與溶劑S2之混合溶劑時，溶劑S1與溶劑S2之混合比率(溶劑S1：溶劑S2)以質量比計係以20：80~80：20為佳，以30：70~70：30為較佳，以40：60~60：40為更佳。

【0048】作為本實施形態之膜洗淨液中之2種以上之溶劑之適宜組合，可舉出如，選自由 γ -丁內酯、 ϵ -己內酯、及 γ -戊內酯所成群之1種以上之溶劑，與選自由EGME、PGME、及PGEE所成群之1種以上之溶劑之混合溶劑；二氫左旋葡萄糖苷(Cyrene)(Dihydrolevoglucosenone)與PG之混合溶劑等。

其中，作為該溶劑，亦以選自由 γ -丁內酯、 ϵ -己內酯、及 γ -戊內酯所成群之1種以上之溶劑，與選自由EGME、PGME、及PGEE所成群之1種以上之溶劑之混合溶劑為佳，以 γ -丁內酯與PGME之混合溶劑為較佳。

【0049】作為本實施形態之膜洗淨液中之金屬去除劑，具體地可舉出如金屬螯合物劑、有機酸等，皆可單獨使用1種，亦可組合使用2種以上。

【0050】本實施形態之膜洗淨液中之混合溶劑及金屬去除劑之含量係以上述HSP距離成為1.0以下之方式來適宜選擇。

本實施形態之膜洗淨液中之混合溶劑之含量在相對於膜洗淨液總量100質量%而言，以90~99.5質量%為佳，以95~99質量%為較佳。

又，本實施形態之膜洗淨液中之金屬去除劑之含量在相對於膜洗淨液總量100質量%而言，以0.1~10質量%為佳，以0.5~10質量%為較佳，以0.5~5質量%為更佳，以1~5質量%為特佳。

【0051】

<第2之膜洗淨液>

第2實施形態之膜洗淨液含有選自由酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑及醚系溶劑所成群之2種以上之溶劑之混合溶劑，與上述之金屬螯合物劑，與上述之有機酸。

【0052】作為本實施形態之膜洗淨液中之2種以上之溶劑之適宜組合，係與上述之第1實施形態之膜洗淨液中之2種以上之溶劑之適宜組合相同。

【0053】作為本實施形態之膜洗淨液中之金屬螯合物劑，以化合物(A1)為佳，以乙醯基丙酮(AcAc)為較佳。

【0054】作為本實施形態之膜洗淨液中之有機酸，以羧酸為佳，以乳酸、檸檬酸、及蘋果酸等之羧酸為較佳，以乳酸為更佳。

【0055】混合溶劑、金屬螯合物劑及有機酸之含量係以上述HSP距離成為1.0以下之方式來適宜選擇。

本實施形態之膜洗淨液中之混合溶劑之含量在相對於膜洗淨液總量100質量%而言，以90~99.5質量%為佳，以95~99質量%為較佳。

【0056】本實施形態之膜洗淨液中之金屬螯合物劑之含量在相對於膜洗淨液總量而言，以0.1~9質量%為佳，以

0.5~9質量%為較佳，以0.5~5質量%為更佳。

【0057】金屬螯合物劑中之化合物(A1)之比例在相對於金屬螯合物劑之總質量而言，以50質量%以上為佳，以75質量%以上為較佳，也可為100質量%。

【0058】本實施形態之膜洗淨液中之有機酸之含量在相對於膜洗淨液總量100質量%而言，以0.1~9質量%為佳，以0.5~9質量%為較佳，以0.5~5質量%為更佳。

【0059】有機酸中之羧酸之比例在相對於有機酸之總質量而言，以50質量%以上為佳，以75質量%以上為較佳，也可為100質量%。

【0060】第1實施形態之膜洗淨液及第2實施形態之膜洗淨液在因應必要亦可更含有上述之任意成分。

【0061】本實施形態之膜洗淨液係洗淨膜所有用之洗淨液。

該膜之形態、形狀並非係受到特別限定者，可舉出例如，平膜、中空系膜、管狀膜、螺旋膜、薄膜(film)等。

又，該膜之材質也並非係受到特別限定者，可舉出例如，聚烯烴(聚乙烯、聚丙烯等)、聚砜、聚丙烯腈、聚醯胺、聚醯亞胺、聚乙烯醇、乙酸纖維素系、氟聚合物、陶瓷等。

本實施形態之膜洗淨液尤其在洗淨含有聚烯烴(尤其聚乙烯)及聚醯亞胺之膜為有用之洗淨液。即，本實施形態之膜洗淨液係以聚烯烴樹脂膜洗淨液(尤其，聚乙烯樹脂膜洗淨液)，或，聚醯亞胺系樹脂膜洗淨液為佳。在

此，聚醯亞胺系樹脂膜係意指含有選自由聚醯胺酸及聚醯亞胺所成群之1種以上之樹脂的膜。

【0062】以上所說明之本實施形態之膜洗淨液含有2種以上之溶劑與金屬去除劑，膜洗淨液之漢森溶解度參數與二甲基乙醯胺之漢森溶解度參數之距離為1.0以下。

本實施形態之膜洗淨液由於係將膜洗淨液全體之漢森溶解度參數調整成與洗淨聚醯亞胺系之膜之所一般使用之DMAc相近，故聚醯亞胺系之膜之洗淨性為良好。

又，其理由並非明確，本實施形態之膜洗淨液係藉由將膜洗淨液全體之漢森溶解度參數調整成與DMAc相近，並含有金屬去除劑，故即使對於與具有極性之聚醯亞胺系之膜在性質上大幅相異之非極性聚乙烯系之膜，仍具有良好之洗淨性。此外，由於含有金屬去除劑，故金屬雜質之去除性優異。

因此，依據本實施形態之膜洗淨液，不會根據聚醯亞胺系或與此性質大幅相異之聚乙烯系之膜等膜之材質不同，皆能去除有機物殘渣及金屬雜質。

【0063】

(膜之洗淨方法)

本實施形態之膜之洗淨方法為一種膜之洗淨方法，其係藉由使上述之膜洗淨液與膜接觸而洗淨前述膜。

關於膜，可舉出如與在上述之膜洗淨液中所說明之膜2為相同者。

【0064】作為藉由使上述之膜洗淨液與膜接觸而洗淨

膜之洗淨步驟，更具體地可舉出如將膜浸漬於上述膜洗淨液的方法，或對膜噴射上述膜洗淨液的方法。

洗淨步驟係可僅進行1次，亦可進行複數次。

又，洗淨步驟中，可加溫上述之膜洗淨液，亦可在室溫(例如，23℃)下進行洗淨。

【0065】本實施形態之膜之洗淨方法亦可包含乾燥被上述洗淨步驟所洗淨之膜的乾燥步驟。作為乾燥步驟，具體而言，可無限制地適用在室溫下風乾的方法；將已洗淨之膜放入恆溫槽進行加溫的方法；真空乾燥的方法等公知之方法。

【0066】根據以上所說明之本實施形態之膜之洗淨方法，由於係使用上述之膜洗淨液，故不會依據膜之材質而皆能容易地去除有機物殘渣及金屬雜質。

【0067】又，本實施形態之膜之洗淨方法中，亦可具有：在藉由使上述之膜洗淨液與膜接觸而洗淨前述膜的步驟(以下亦稱為「洗淨步驟A」)之前或後，藉由讓前述膜接觸不同於前述膜洗淨液之膜洗淨液來洗淨前述膜的步驟(以下亦稱為「洗淨步驟B」)。

即，本實施形態之膜之洗淨方法可為：(i)具有藉由使與上述之膜洗淨液相異之膜洗淨液與膜接觸而洗淨前述膜的步驟，及，藉由使前述已洗淨之膜與上述之膜洗淨液接觸而洗淨前述膜的步驟者；(ii)具有藉由使上述之膜洗淨液與膜接觸而洗淨前述膜的步驟，及，對於前述已洗淨之膜，藉由使不同於前述膜洗淨液之膜洗淨液與前述膜接觸

而洗淨前述膜的步驟者；(iii)具有藉由使不同於上述之膜洗淨液之膜洗淨液與膜接觸而洗淨前述膜的步驟、藉由使前述已洗淨之膜與上述之膜洗淨液接觸而洗淨前述膜的步驟，以及，對於前述已洗淨之膜，藉由使不同於上述膜洗淨液之膜洗淨液與膜接觸而洗淨前述膜的步驟者。

(iii)中，在藉由使與膜上述之膜洗淨液接觸而洗淨前述膜之步驟之前及後之洗淨步驟中，不同於上述之膜洗淨液之膜洗淨液可為相同，亦可為相異。

【0068】

• 洗淨步驟 B

作為洗淨步驟 B 中之藉由使不同於上述膜洗淨液之膜洗淨液與膜接觸而洗淨前述膜的方法，可舉出如與上述之洗淨步驟 A 中之方法為相同之方法。

洗淨步驟 B 係可在洗淨步驟 A 之前或後僅進行 1 次，亦可進行複數次。

【0069】

• 不同於上述膜洗淨液之膜洗淨液

作為本實施形態之膜之洗淨方法之洗淨步驟 B 中之不同於上述膜洗淨液之膜洗淨液(以下亦稱為「膜洗淨液 B」)，具體地可舉出如，含有溶劑且不含有金屬去除劑之膜洗淨液。又，作為膜洗淨液 B，典型可舉出如僅由溶劑所組成之膜洗淨液。

【0070】

• 膜洗淨液 B

作為膜洗淨液B中之溶劑，具體地可舉出如，酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、腈系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑、亞砒系溶劑、砒系溶劑等之極性溶劑；烴系溶劑等之非極性溶劑，且具體地可舉出如與上述之膜洗淨液中之溶劑為相同者。

【0071】上述之中，膜洗淨液B亦以含有醇系溶劑為佳，以含有碳原子數1~5之醇系溶劑為較佳，以含有2-丙醇(異丙基醇)為更佳。

即，一實施形態為一種膜之洗淨方法，其係具有：藉由使上述之膜洗淨液與膜接觸而洗淨前述膜的步驟；及，在藉由使上述之膜洗淨液與膜接觸而洗淨前述膜的步驟之前或後，藉由使醇系溶劑(較佳為2-丙醇)與前述膜而洗淨前述膜的步驟。

【0072】本實施形態之膜之洗淨方法亦可包含乾燥被上述洗淨步驟A或洗淨步驟B所洗淨之膜的乾燥步驟。作為乾燥步驟，具體而言，可無限制地適用在室溫下風乾的方法；將已洗淨之膜放入恆溫槽進行加溫的方法；真空乾燥的方法等公知之方法。

【0073】以上所說明之本實施形態之膜之洗淨方法由於係具有上述洗淨步驟A之外，更具有洗淨步驟B之膜之洗淨方法，故在與僅具有上述洗淨步驟A之膜之洗淨方法相比，更能去除附著於膜之有機物殘渣及金屬雜質。

[實施例]

【0074】以下，藉由實施例更加詳細說明本發明，但本發明並非係受到該等例所限定者。

【0075】

(膜洗淨液之調製)

以表1所示之組成比來混合各成分而取得各例之膜洗淨液。

尚且，表中之略稱係表示以下之化合物者。

n-BA：n-丁醇

PGME：丙二醇單甲基醚

PGMEA：丙二醇單甲基醚乙酸酯

DMAc：二甲基乙醯胺

DMSO：二甲亞砜

CH：環己酮

GBL： γ -丁內酯

LA：乳酸

AcAc：乙醯基丙酮

【0076】又，表1之()內之數值為摻合量(質量%)。

【0077】

【表 1】

	溶劑			金屬去除劑	
比較例1	n-BA (100)			—	
比較例2	PGME (70)	PGMEA (30)		—	
比較例3	DMAc (90)	PGME (10)		—	
比較例4	DMSO (45)	PGMEA (55)		—	
比較例5	DMSO (44. 55)	PGMEA (54. 45)		LA (1. 0)	
比較例6	DMSO (41. 96)	PGMEA (47. 95)	CH (9. 99)	LA (0. 10)	
比較例7	DMSO (41. 58)	PGMEA (47. 52)	CH (9. 90)	LA (1. 00)	
實施例1	GBL (47. 04)	PGME (50. 96)		LA (1)	AcAc (1)

【 0078】

[HSP距離之算出]

(實施例1)

實施例1之膜洗淨液之各成分之漢森溶解度參數係使用「Molecular Modeling Pro」軟體，version 5.1.9 (ChemSW, Fairfield CA, www.chemsw.com)來算出者。以下展示各成分之漢森溶解度參數。

【0079】GBL之分散力項(δ_{dGBL})係使用18，極性力項(δ_{pGBL})係使用16.6，氫鍵項(δ_{hGBL})係使用7.4之值。

PGME之分散力項(δ_{dPGME})係使用15.6，極性力項(δ_{pPGME})係使用6.3，氫鍵項(δ_{hPGME})係使用11.6之值。

LA之分散力項(δ_{dLA})係使用17，極性力項(δ_{pLA})係使用8.3，氫鍵項(δ_{hLA})係使用28.4之值。

AcAc之分散力項(δ_{dAcAc})係使用16.1，極性力項

(δ_{pAcAc})係使用 10，氫鍵項(δ_{hAcAc})係使用 6.2 之值。

【0080】實施例 1 之膜洗淨液之分散力項(δ_{dt})、極性力項(δ_{pt})、及氫鍵項(δ_{ht})係如以下所示般來求出。

$$\delta_{dt}=(\delta_{dGBL}\times 47.04+\delta_{dPGME}\times 50.96+\delta_{dLA}\times 1+\delta_{dAcAc}\times 1)/100$$

$$\delta_{pt}=(\delta_{pGBL}\times 47.04+\delta_{pPGME}\times 50.96+\delta_{pLA}\times 1+\delta_{pAcAc}\times 1)/100$$

$$\delta_{ht}=(\delta_{hGBL}\times 47.04+\delta_{hPGME}\times 50.96+\delta_{hLA}\times 1+\delta_{hAcAc}\times 1)/100$$

【0081】又，實施例 1 之膜洗淨液之漢森溶解度參數與二甲基乙醯胺之漢森溶解度參數之距離(HSP距離)係藉由以下之式(1t)進行計算。

$$\text{HSP 距離} = \{4(\delta_{dt}-\delta_{dDMAc})^2+(\delta_{pt}-\delta_{pDMAc})^2+(\delta_{ht}-\delta_{hDMAc})^2\}^{0.5}$$

• • • (1t)

尚且，二甲基乙醯胺之分散力項(δ_{dDMAc})係使用 16.8，極性力項(δ_{pDMAc})係使用 11.5，氫鍵項(δ_{hDMAc})係使用 9.4 之值。

【0082】
(比較例 1~7)

使用與上述實施例 1 相同之方法來求出比較例 1~7 之各膜洗淨液之漢森溶解度參數，及，比較例 1~7 之膜洗淨液之漢森溶解度參數與二甲基乙醯胺之漢森溶解度參數之距離。

【0083】將各例之膜洗淨液之漢森溶解度參數，及，各例之膜洗淨液之漢森溶解度參數與二甲基乙醯胺之漢森溶解度參數之距離(HSP距離)展示於表 2。

【0084】

[膜洗淨性之評價]

藉由對於以各例之膜洗淨液進行洗淨後之聚醯亞胺系之多孔質膜(PI薄膜)及聚乙烯系之多孔質膜(PE薄膜)測量不揮發性殘留物(NVR)，來評價各例之膜洗淨液之膜洗淨性。

不揮發性殘留物(NVR)之質量越小，則意指膜洗淨液對有機物殘渣之洗淨性越高。

具體之操作順序係如以下所示。

【0085】

・PI薄膜之洗淨

使用日本特開2017-202479號公報之「＜參考例＞多孔質聚醯亞胺薄膜之形成」記載之方法而製作出PI薄膜。重複3次將該PI薄膜 600cm^2 浸漬於各例之膜洗淨液800g、進行攪拌並取出之操作。接著，將該PI薄膜浸漬於異丙基醇 800cm^3 一天。接著，加熱異丙基醇直到蒸發 100cm^3 為止。接著，將已蒸發 100cm^3 之異丙基醇轉移至預先以電子天秤進行秤量之鉑皿，加熱該異丙基醇直到完全蒸發為止。蒸發處理後測量鉑皿，從與經預先秤量之鉑皿之重量差來測量不揮發性殘留物(NVR)之質量。將其結果作為「PI NVR(mg/ 600cm^2)」展示於表2。

【0086】

・PE薄膜之洗淨

除了使用PE薄膜(帝人公司製、商品名：Miraim、 600cm^2)以外，其他係藉由與上述之PI薄膜之洗淨相同之

方法來測量不揮發性殘留物(NVR)之質量。將其結果作為「PE NVR(mg/600cm²)」展示於表2。

【0087】

• 關於參考例1

作為參考例1，除了分別並未使用膜洗淨液來洗淨PI薄膜及PE薄膜以外，其他係進行與上述PI薄膜之洗淨及PE薄膜之洗淨相同之操作順序來測量「PI NVR(mg/600cm²)」及「PE NVR(mg/600cm²)」。將其結果展示於表2。

【0088】

【表2】

	HSP				PI NVR (mg/600cm ²)	PE NVR (mg/600cm ²)
	δ_d	δ_p	δ_h	HSP距離		
參考例1	—	—	—	—	3.35	18.83
比較例1	15.80	3.70	6.30	8.63	2.98	2.02
比較例2	15.60	6.09	11.06	6.15	1.67	<0.18
比較例3	16.68	10.98	9.62	0.61	<0.18	7.04
比較例4	16.86	10.85	9.98	0.88	1.53	3.57
比較例5	16.99	10.41	9.52	1.31	3.94	11.07
比較例6	16.83	11.05	9.89	1.20	2.82	8.72
比較例7	16.84	10.43	10.16	1.16	2.57	9.67
實施例1	16.75	11.20	9.74	0.46	0.22	0.88

【0089】如表2所示，可確認到在與比較例之膜洗淨液相比，實施例之膜洗淨液之「PI NVR(mg/600cm²)」及「PE NVR(mg/600cm²)」之值皆低。因此，可確認到實施例之膜洗淨液不會根據膜之材質而皆能去除有機物殘渣。

【0090】

[鈣去除性之評價]

使用日本特開2017-202479號公報之「<參考例>多孔質聚醯亞胺薄膜之形成」記載之方法來製作出PI薄膜。

將該 PI 薄膜分別浸漬於各例(實施例 1、比較例 1~3、5~7)之膜洗淨液中，使用電感耦合電漿質量分析裝置(安捷倫科技公司製、商品名：ICP-MS 8900)來測量浸漬前後之鈣之量。

鈣之量越多，則意指膜洗淨液之鈣去除性越高。

具體之操作順序係如以下所示。

【0091】分別準備各例之膜洗淨液 30g，使用上述電感耦合電漿質量分析裝置來分別測量各例之膜洗淨液之鈣之量(PI 薄膜浸漬前)。

【0092】接著，將 PI 薄膜分別浸漬於上述各例之膜洗淨液 800g 一天。

接著，分別取出 PI 薄膜，藉由上述相同之方法來分別測量各例之膜洗淨液之鈣之量。

【0093】將從 PI 薄膜浸漬前之膜洗淨液之鈣之量減去 PI 薄膜浸漬後之膜洗淨液之鈣之量的值作為「鈣量(ppb)」而展示於表 3。

【0094】

• 關於參考例 2

作為參考例 2，除了使用鹽酸(10% HCl)以外，其係藉由上述相同之方法來測量「鈣量(ppb)」，將其結果展示於表 3。

【0095】

• 關於參考例 3

作為參考例 3，除了使用異丙基醇(IPA)以外，其他係

藉由上述相同之方法來測量「鈣量(ppb)」，將其結果展示於表3。

【0096】

【表3】

	鈣量 (ppb)
參考例2 (10%HCl)	3.68
參考例3 (IPA)	0.01
比較例1	0.03
比較例2	0.21
比較例3	0.36
比較例5	3.09
比較例6	0.00
比較例7	1.39
實施例1	6.07

【0097】如表3所示，可確認到在與比較例之膜洗淨液相比，實施例之膜洗淨液之鈣量為多，且能使附著於PI薄膜之鈣更被包含於膜洗淨液中，即，能從PI薄膜予以去除。

又，可確認到比起作為膜之金屬去除劑一般所使用之鹽酸，實施例之膜洗淨液之鈣去除性較為優異。

【0098】

＜金屬去除性之評價＞

使用日本特開2017-202479號公報之「＜參考例＞多孔質聚醯亞胺薄膜之形成」記載之方法而製作出PI薄膜。評價使用上述之實施例1之膜洗淨液來洗淨該PI薄膜時之金屬去除性。

具體之操作順序係如以下所示。

【0099】

[金屬萃取量之測量(1)]

在室溫下(23℃)將該PI薄膜0.1m²浸漬於實施例1之膜洗淨液100cm³中1天。接著，將膜洗淨液全部取出，以OK73稀釋劑(東京應化工業製)進行2次溶劑取代後，在室溫下浸漬於OK73稀釋劑(thinner)100cm³中1天。接著，取出PI薄膜，使用電感耦合電漿質量分析裝置(安捷倫科技公司製，商品名：ICP-MS 8900)測量OK73稀釋劑之金屬量。尚且，經計測之金屬為Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、As、Sr、Zr、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Ba、W、Au、Pb。又，使該PI薄膜與OK73稀釋劑接觸之步驟係為了測量金屬萃取量所必須之步驟，而並非係以洗淨PI薄膜為目的之步驟。

又，作為空白試樣(blank)，不用膜洗淨液來洗淨，而係將該PI薄膜0.1m²以OK73稀釋劑(東京應化工業製)洗淨2次後，也測量在室溫下將該PI薄膜浸漬於OK73稀釋劑100cm³中1天後之金屬量。

於此情況，與空白試樣之金屬量相比，所測量之金屬量越少，則意指殘留於薄膜之金屬量越少，且意指金屬之去除性為高。

該等之結果當中，將鈣量及金屬之合計量展示於表4。

【0100】

【表 4】

	鈣量 (ppb)	金屬合計量 (ppb)
空白對照	0.164	15.992
實施例1	0.033	8.267

【0101】如表4所示般，可確認到實施例之膜洗淨液之鈣量及金屬之合計量為少，更能去除附著於PI薄膜之金屬。

【0102】

[金屬萃取量之測量(2)]

對於具有使用上述實施例1之膜洗淨液來洗淨該PI薄膜之步驟，以及使用異丙基醇來進行洗淨之步驟的膜之洗淨方法，進行評價金屬去除性。

具體之操作順序係如以下所示般。

【0103】

・膜之洗淨方法X之金屬去除性之評價

膜之洗淨方法X具有：以實施例1之膜洗淨液來洗淨PI薄膜的步驟，及，再以異丙基醇洗淨被實施例1之膜洗淨液所洗淨之PI薄膜的步驟。

具體而言，在室溫下(23℃)將該PI薄膜0.1m²浸漬於實施例1之膜洗淨液100cm³中1天。接著，將實施例1之膜洗淨液全部取出，並重複4次浸漬於異丙基醇100cm³、進行攪拌並取出之操作。接著，將異丙基醇全部取出，在室溫下浸漬於OK73稀釋劑100cm³中1天。取出該PI薄膜，使用與上述[金屬萃取量之測量(1)]相同之方法來測量OK73稀

釋劑之金屬量。

該結果之中，將鈣量及金屬之合計量作為「膜之洗淨方法X」而展示於表5。

【0104】

・膜之洗淨方法Y之金屬去除性之評價

膜之洗淨方法Y具有：以異丙基醇來洗淨PI薄膜的步驟、再以實施例1之膜洗淨液來洗淨經異丙基醇所洗淨之PI薄膜的步驟，及，再以異丙基醇來洗淨經實施例1之膜洗淨液所洗淨之PI薄膜的步驟。

具體而言，重複4次將該PI薄膜 0.1m^2 浸漬於異丙基醇 100cm^3 、進行攪拌並取出之操作。接著，在室溫下(23°C)將該PI薄膜浸漬於實施例1之膜洗淨液 100cm^3 中1天。接著，將實施例1之膜洗淨液全部取出，重複4次再浸漬於異丙基醇 100cm^3 中，進行攪拌並取出之操作。接著，將異丙基醇全部取出，在室溫下浸漬於OK73稀釋劑 100cm^3 中1天。取出該PI薄膜，使用與上述[金屬萃取量之測量(1)]相同之方法來測量OK73稀釋劑之金屬量。

該結果之中，將鈣量及金屬之合計量作為「膜之洗淨方法Y」而展示於表5。

【0105】

【表 5】

	鈣量 (ppb)	金屬合計量 (ppb)
膜之洗淨方法X	0.021	0.742
膜之洗淨方法Y	0.011	0.376

【0106】如表4及表5所示般，可確認到在使用實施例1之膜洗淨液之膜之洗淨方法中，在使用實施例1之膜洗淨液之膜之洗淨步驟之前，或前後，藉由具有再以異丙基醇來洗淨PI薄膜之步驟，能更加去除附著於PI薄膜之金屬。

【0107】以上，說明了本發明之較佳實施例，但本發明並非係受到該等實施例所限定者。在不超出本發明之要旨範圍，皆能賦予構成之附加、省略、取代、及其他變更。本發明並非係受到前述說明所限定者，而係僅受限於隨附之申請專利範圍之範圍者。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種膜洗淨液，其係含有溶劑與金屬去除劑之膜洗淨液，

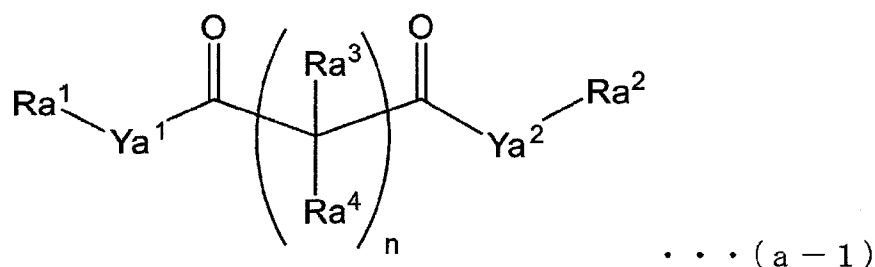
其中包含2種以上之溶劑，且

前述膜洗淨液之漢森溶解度參數與二甲基乙醯胺之漢森溶解度參數之距離為1.0以下。

【請求項2】如請求項1之膜洗淨液，其中前述膜洗淨液之漢森溶解度參數與二甲基乙醯胺之漢森溶解度參數之距離為0.5以下。

【請求項3】如請求項1之膜洗淨液，其中包含2種以上之前述金屬去除劑。

【請求項4】如請求項1~3中任一項之膜洗淨液，其中前述金屬去除劑包含下述一般式(a-1)所示之化合物(A1)；



式中， Ra^1 及 Ra^2 係各自獨立為碳數1~3之烷基， Ra^3 及 Ra^4 係各自獨立為氫原子或碳數1~3之烷基。 Ya^1 及 Ya^2 係各自獨立為單鍵、-O-、-S-或-N(Ra^5)-， Ra^5 為氫原子或碳數1~3之烷基， n 為0~3之整數。

【請求項5】如請求項1~3中任一項之膜洗淨液，其中前述金屬去除劑包含有機酸。

【請求項6】如請求項5之膜洗淨液，其中前述有機酸

為羧酸。

【請求項7】一種膜之洗淨方法，其係藉由使如請求項1之膜洗淨液與膜接觸而洗淨前述膜。

【請求項8】如請求項7之膜之洗淨方法，其中前述膜含有聚醯亞胺或聚乙烯。

【請求項9】如請求項7之膜之洗淨方法，其中具有：在藉由使如請求項1之膜洗淨液與膜接觸而洗淨前述膜之步驟之前或後，藉由使不同於前述膜洗淨液之膜洗淨液與前述膜接觸而洗淨前述膜之步驟。

【請求項10】如請求項9之膜之洗淨方法，其中不同於前述膜洗淨液之前述膜洗淨液含有醇系溶劑。