(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
2016 年 8 月 4 日(04.08.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/121599 A1

(51) 国際特許分類:
B01D 63/10 (2006.01)　*B32B 5/18* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)　*B32B 27/34* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)　*C08G 69/26* (2006.01)
B01D 71/56 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051583

(22) 国際出願日: 2016 年 1 月 20 日(20.01.2016)

(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 2015-015884 2015 年 1 月 29 日(29.01.2015) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 松井　かずさ (MATSUI, Kazusa); 〒5678680 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 Osaka (JP). 丸岡　伸明 (MARUOKA, Nobuaki); 〒5678680 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 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人　ユニアス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島５丁目１３－９　新大阪ＭＴビル１号館２階 Osaka (JP).

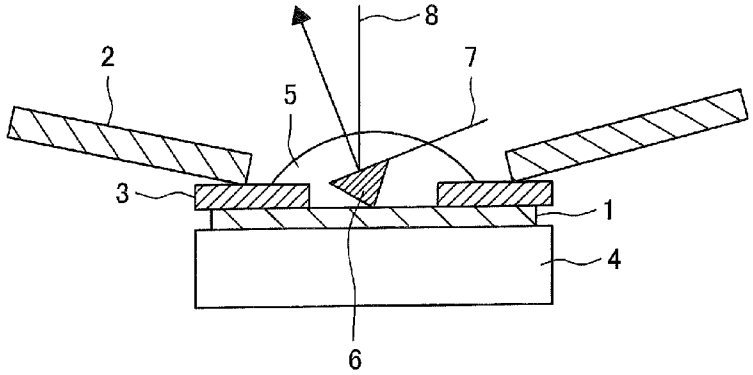
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: SHIP TRANSPORT METHOD FOR SPIRAL SEPARATION MEMBRANE ELEMENT

(54) 発明の名称 : スパイラル型分離膜エレメントの船輸送方法



(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a ship transport method for a spiral separation membrane element that does not require refrigerated storage of the spiral separation membrane element when transporting the spiral separation membrane element by ship. The present invention relates to a ship transport method for a spiral separation membrane element that incorporates a composite semipermeable membrane having a skin layer that contains a polyamide resin on a porous support body and is characterized by the skin layer undergoing hot water pass-through processing, by the skin layer having a modulus of elasticity of 100 MPa calculated by force curve measurements by AFM in water, and by the spiral separation membrane element being transported in a storage state without refrigeration.

(57) 要約:　本発明は、スパイラル型分離膜エレメントを船で輸送する際に、スパイラル型分離膜エレメントを冷蔵保管する必要がないスパイラル型分離膜エレメントの船輸送方法を提供することを目的とする。本発明は、多孔性支持体上にポリアミド系樹脂を含むスキン層を有する複合半透膜を内蔵するスパイラル型分離膜エレメントの船輸送方法に関し、前記スキン層は、温水通水処理が施されており、前記スキン層は、水中ＡＦＭでのフォースカーブ測定により算出される弾性率が１００ＭＰａ以上であり、前記スパイラル型分離膜エレメントを、冷蔵していない保管状態で輸送することを特徴とする。

WO 2016/121599 A1

明　細　書

発明の名称 ： スパイラル型分離膜エレメントの船輸送方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミド系樹脂を含むスキン層が多孔性支持体の表面に形成されている複合半透膜を内蔵するスパイラル型分離膜エレメントの船輸送方法に関する。かかるスパイラル型分離膜エレメントは、超純水の製造、かん水または海水の脱塩などに好適であり、また染色排水や電着塗料排水などの公害発生原因である汚れなどから、その中に含まれる汚染源あるいは有効物質を除去・回収し、排水のクローズ化に寄与することができる。また、食品用途などで有効成分の濃縮、浄水や下水用途等での有害成分の除去などの高度処理に用いることができる。また、油田やシェールガス田などにおける排水処理に用いることができる。

背景技術

[0002] 複合半透膜はその濾過性能や処理方法に応じてＲＯ（逆浸透）膜、ＮＦ（ナノ濾過）膜、ＦＯ（正浸透）膜と呼ばれ、超純水製造、海水淡水化、かん水の脱塩処理、排水の再利用処理などに用いることができる。

[0003] 現在、複合半透膜としては、多官能アミンと多官能酸ハロゲン化物との界面重合によって得られるポリアミド樹脂を含むスキン層が多孔性支持体上に形成されたものが提案されている（特許文献１）。

[0004] 複合半透膜は、通常、スパイラル型分離膜エレメントに加工して水処理等に用いられている。例えば、供給側流体を分離膜表面へ導く供給側流路材、供給側流体を分離する分離膜、分離膜を透過し供給側流体から分離された透過側流体を中心管へと導く透過側流路材からなるユニットを有孔の中心管の周りに巻き付けたスパイラル型分離膜エレメントが知られている（特許文献２、３）。

[0005] 製造したスパイラル型分離膜エレメントは、通常、船で輸送するため、赤道付近では高温環境下に曝されることになる。そして、スパイラル型分離膜

エレメントが高温環境下に長期間曝されると水透過性が低下するという問題があった。そのため、スパイラル型分離膜エレメントを船で輸送する場合には、冷蔵保管しながら輸送する必要があった。しかし、スパイラル型分離膜エレメントを冷蔵保管するためには冷蔵設備が必要になるため、冷蔵設備を有する船を用いなければならないというデメリットがあった。また、スパイラル型分離膜エレメントを冷蔵保管すると手間やコストが余計にかかるというデメリットがあった。そのため、船で輸送する際に冷蔵保管する必要がなく、高温環境下に長期間曝された場合でも水透過性が低下することのないスパイラル型分離膜エレメントの開発が望まれていた。

[0006] 一方、特許文献４では、水透過性、有機物阻止性能および塩阻止性能に優れた複合逆浸透膜を得るために、ポリアミド製薄膜を温度４０～１００℃の水溶液に接触させることが記載されている。

[0007] また、特許文献５では、塩通過を低くするために、膜を水中にて４０～１００℃にて３０秒～２４時間加熱することが記載されている。

[0008] また、特許文献６では、高温安定性と高いイオン分離性能を併せ有する複合半透膜を得るために、架橋ポリアミドの薄膜層に対して６０～１００℃の範囲内でかつ１５分以上の加熱処理を施すことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開２００５－１０３５１７号公報

特許文献2：特開２０００－３５４７４３号公報

特許文献3：特開２００６－６８６４４号公報

特許文献4：特開平１０－１６５７９０号公報

特許文献5：特表２００１－５２１８０８号公報

特許文献6：特開２００５－１４４２１１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、スパイラル型分離膜エレメントを船で輸送する際に、スパイラル型分離膜エレメントを冷蔵保管する必要がないスパイラル型分離膜エレメントの船輸送方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下に示す船輸送方法により上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明は、多孔性支持体上にポリアミド系樹脂を含むスキン層を有する複合半透膜を内蔵するスパイラル型分離膜エレメントの船輸送方法において、

前記スキン層は、温水通水処理が施されており、

前記スキン層は、水中ＡＦＭでのフォースカーブ測定により算出される弾性率が１００ＭＰａ以上であり、

前記スパイラル型分離膜エレメントを、冷蔵していない保管状態で輸送することを特徴とするスパイラル型分離膜エレメントの船輸送方法、に関する。

[0013] スパイラル型分離膜エレメントは水の存在下で使用されるが、これまで実際の使用環境である水中でのスキン層の物性は検討されていなかった。本発明者は、新たな分析手法を採用して、水中でのスキン層の物性を検討したところ、意外にも、水中ＡＦＭ（Atomic Force Microscope）でのフォースカーブ測定により算出される弾性率が１００ＭＰａ以上であるスキン層を用いた場合には、高温環境下（４０℃以上）に長期間（３００日以上）曝された場合であっても水透過性が低下しにくいスパイラル型分離膜エレメントが得られることを見出した。空気中でスキン層の弾性率を測定した場合には、水透過性の低下とスキン層の弾性率の相関関係ははっきりしなかったが、水中ＡＦＭでのフォースカーブ測定による新たな分析手法を採用することにより、水透過性の低下とスキン層の弾性率の相関関係が明確になった。

[0014] そして、本発明者は、スキン層に温水通水処理を施すことにより、水中Ａ

ＦＭでのフォースカーブ測定により算出される弾性率が１００ＭＰａ以上であるスキン層が得られることを見出した。なお、スキン層に温水通水処理を施すことにより、水中ＡＦＭでのフォースカーブ測定におけるスキン層の弾性率が１００ＭＰａ以上になる理由は明らかではないが、温水通水処理によりポリアミド系樹脂の架橋構造が収縮して規則正しく配列するためと考えられる。

[0015] 上記の通り、水中ＡＦＭでのフォースカーブ測定により算出される弾性率が１００ＭＰａ以上であるスキン層を有する複合半透膜を内蔵するスパイラル型分離膜エレメントは、高温環境下に長期間曝された場合であっても水透過性が低下しにくいため、当該スパイラル型分離膜エレメントを船で輸送する際に、当該スパイラル型分離膜エレメントを冷蔵保管する必要はなく、冷蔵していない保管状態で輸送することができる。

[0016] 前記温水通水処理は、４０～６０℃の温水を用いて１～５時間行うことが好ましい。温水の温度が４０℃未満の場合には、スキン層の弾性率が１００ＭＰａ以上になり難くなる傾向にあり、一方、温水の温度が６０℃を超える場合には、スパイラル型分離膜エレメントの水透過性が大きく低下しやすくなる傾向にある。また、処理時間が１時間未満の場合には、スキン層の弾性率が１００ＭＰａ以上になり難くなる傾向にあり、一方、処理時間が５時間を超えても効果に影響しないため、製造効率の面で不利である。

[0017] 前記スキン層は、多官能アミン成分を含むアミン溶液と多官能酸ハライド成分を含む有機溶液とを多孔性支持体上で接触させて界面重合させることにより形成され、前記接触は、エタノール、プロパノール、ブタノール、ブチルアルコール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、ｔ－アミルアルコール、イソアミルアルコール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、ウンデカノール、２－エチルブタノール、２－エチルヘキサノール、オクタノール、シクロヘキサノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ｔ－ブタノール、ベンジルアルコール、４－メチル－２－ペンタノール、３－メチル－２－ブタノール、ペンチルアルコール、アリルアルコール、アニソ

ール、エチルイソアミルエーテル、エチル－ｔ－ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クラウンエーテル、クレジルメチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジグリシジルエーテル、シネオール、ジフェニルエーテル、ジブチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジベンジルエーテル、ジメチルエーテル、テトラヒドロピラン、トリオキサン、ジクロロエチルエーテル、ブチルフェニルエーテル、フラン、モノジクロロジエチルエーテル、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、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、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モノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレンクロロヒドリンから選ばれる少なくとも一つの溶解度パラメーターが８～１４（cal／cm^3)$^{1/2}$の物質の存在下で行われることが好ましい。

[0018] スキン層に温水通水処理を施すと熱によってスパイラル型分離膜エレメントの水透過性が１０～２０％程度低下する。そのため、溶解度パラメーターが８～１４（cal／cm^3)$^{1/2}$の物質の存在下でスキン層を形成することによってスパイラル型分離膜エレメントの初期の水透過性を向上させ、それにより、スキン層に温水通水処理を施すことによって起こるスパイラル型分離膜エレメントの水透過性の低下を補うことが好ましい。

発明の効果

[0019] 本発明のスパイラル型分離膜エレメントの船輸送方法によれば、船で輸送する際にスパイラル型分離膜エレメントを冷蔵保管する必要がないため、船輸送にかかる手間やコストを削減することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]サンプルの固定方法を示す概略構成図

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明のスパイラル型分離膜エレメントは、多孔性支持体上にポリアミド系樹脂を含むスキン層を有する複合半透膜を内蔵している。

[0022] ポリアミド系樹脂は、多官能アミン成分と多官能酸ハライド成分とを反応させることにより得られる。

[0023] 多官能アミン成分とは、２以上の反応性アミノ基を有する多官能アミンであり、芳香族、脂肪族及び脂環式の多官能アミンが挙げられる。

[0024] 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等が挙げられる。

[0025] 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－エチレンジアミン等が挙げられる。

[0026] 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、２，５－ジメチルピペラジン、４－アミノメチルピペラジン等が挙げられる。

[0027] これらの多官能アミンは１種で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらのうち、多官能酸ハライド成分との反応性の観点からピペラジン、２，５－ジメチルピペラジン、又は４－アミノメチルピペラジンを用いることが好ましく、ピペラジンを用いることがより好ましい。

[0028] 多官能酸ハライド成分とは、反応性カルボニル基を２個以上有する多官能酸ハライドである。

[0029] 多官能酸ハライドとしては、芳香族、脂肪族及び脂環式の多官能酸ハライドが挙げられる。

[0030] 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、ビ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等が挙げられる。

[0031] 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等が挙げられる。

[0032] 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、テトラハイ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、テトラハイドロフランジカルボン酸ジクロライド等が挙げられる。

[0033] これら多官能酸ハライドは１種で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。高塩阻止性能のスキン層を得るためには、芳香族多官能酸ハライドを用いることが好ましい。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用いて、架橋構造を形成するのが好ましい。特に、トリメシン酸トリクロライドを用いることが好ましい。

[0034] また、ポリアミド系樹脂を含むスキン層の性能を向上させるために、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ポリマー、ソルビトール、グリセリンなどの多価アルコールなどを共重合させてもよい。

[0035] スキン層を支持する多孔性支持体は、スキン層を支持しうるものであれば

特に限定されず、通常平均孔径１０～５００Å程度の微孔を有する限外濾過膜が好ましく用いられる。多孔性支持体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、ボリフッ化ビニリデンなど種々のものをあげることができるが、特に化学的、機械的、熱的に安定である点からポリスルホン、ポリアリールエーテルスルホンが好ましく用いられる。かかる多孔性支持体の厚さは、通常約２５～１２５μｍ、好ましくは約４０～７５μｍであるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。なお、多孔性支持体は織布、不織布等の基材による裏打ちにて補強されていている。

[0036] ポリアミド系樹脂を含むスキン層を多孔性支持体の表面に形成する方法は特に制限されず、あらゆる公知の手法を用いることができる。例えば、界面縮合法、相分離法、薄膜塗布法などが挙げられる。界面縮合法とは、具体的に、多官能アミン成分を含有するアミン溶液と、多官能酸ハライド成分を含有する有機溶液とを接触させて界面重合させることによりスキン層を形成し、該スキン層を多孔性支持体上に載置する方法や、多孔性支持体上での前記界面重合によりポリアミド系樹脂のスキン層を多孔性支持体上に直接形成する方法である。かかる界面縮合法の条件等の詳細は、特開昭５８－２４３０３号公報、特開平１－１８０２０８号公報等に記載されており、それらの公知技術を適宜採用することができる。

[0037] 本発明においては、多官能アミン成分を含むアミン溶液と多官能酸ハライド成分を含む有機溶液とを多孔性支持体上で接触させて界面重合させることによりスキン層を形成する方法が好ましい。

[0038] アミン溶液中の多官能アミン成分の濃度は特に制限されないが、０．１～５重量％であることが好ましく、さらに好ましくは０．５～４重量％である。多官能アミン成分の濃度が０．１重量％未満の場合にはスキン層にピンホール等の欠陥が生じやすくなり、また塩阻止性能が低下する傾向にある。一方、多官能アミン成分の濃度が５重量％を超える場合には、多官能アミン成分が多孔性支持体中に浸透しやすくなったり、膜厚が厚くなりすぎて透過抵

抗が大きくなって透過流束が低下する傾向にある。

[0039] 有機溶液中の多官能酸ハライド成分の濃度は特に制限されないが、０．０１～５重量％であることが好ましく、さらに好ましくは０．０５～３重量％である。多官能酸ハライド成分の濃度が０．０１重量％未満の場合には、未反応多官能アミン成分が残留しやすくなったり、スキン層にピンホール等の欠陥が生じやすくなって塩阻止性能が低下する傾向にある。一方、多官能酸ハライド成分の濃度が５重量％を超える場合には、未反応多官能酸ハライド成分が残留しやすくなったり、膜厚が厚くなりすぎて透過抵抗が大きくなり、透過流束が低下する傾向にある。

[0040] アミン溶液の溶媒としては、例えば、水、アルコール（例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、及びエチレングリコールなど）、及び水とアルコールとの混合溶媒などが挙げられる。

[0041] 有機溶液の溶媒としては、水に対する溶解度が低く、多孔性支持体を劣化させず、多官能酸ハライド成分を溶解するものであれば特に限定されず、例えば、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、及びノナン等の飽和炭化水素、１，１，２－トリクロロトリフルオロエタン等のハロゲン置換炭化水素などを挙げることができる。好ましくは沸点が３００℃以下、さらに好ましくは沸点が２００℃以下の飽和炭化水素またはナフテン系溶媒である。有機溶媒は１種単独で用いてもよく、２種以上の混合溶媒として用いてもよい。

[0042] 本発明においては、溶解度パラメーターが８～１４（cal／cm^3）$^{1/2}$の物質の存在下でアミン溶液と有機溶液とを接触させることが好ましい。

[0043] 溶解度パラメーターとは、液体のモル蒸発熱を△Hcal/mol、モル体積をVcm^3/molとするとき、（△H／V）$^{1/2}$（cal／cm^3）$^{1/2}$で定義される量をいう。溶解度パラメーターが８～１４（cal／cm^3）$^{1/2}$の物質としては、例えば、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、ハロゲン化炭化水素類、及び含硫黄化合物類などが挙げられる。

[0044] アルコール類としては、例えば、エタノール、プロパノール、ブタノール、ブチルアルコール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、ｔ－アミルア

ルコール、イソアミルアルコール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、ウンデカノール、２－エチルブタノール、２－エチルヘキサノール、オクタノール、シクロヘキサノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ネオペンチルグリコール、ｔ－ブタノール、ベンジルアルコール、４－メチル－２－ペンタノール、３－メチル－２－ブタノール、ペンチルアルコール、アリルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等が挙げられる。

[0045] エーテル類としては、例えば、アニソール、エチルイソアミルエーテル、エチル－ｔ－ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クラウンエーテル、クレジルメチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジグリシジルエーテル、シネオール、ジフェニルエーテル、ジブチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジベンジルエーテル、ジメチルエーテル、テトラヒドロピラン、テトラヒドロフラン、トリオキサン、ジクロロエチルエーテル、ブチルフェニルエーテル、フラン、メチル－ｔ－ブチルエーテル、モノジクロロジエチルエーテル、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、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、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モノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレンクロロヒドリン等が挙げられる。

[0046] ケトン類としては、例えば、エチルブチイルケトン、ジアセトンアルコール、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メチルシクロヘキサン等が挙げられる。

[0047] エステル類としては、例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、

ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル等が挙げられる。

[0048] ハロゲン化炭化水素類としては、例えば、アリルクロライド、塩化アミル、ジクロロメタン、ジクロロエタン等が挙げられる。

[0049] 含硫黄化合物類としては、例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオラン等が挙げられる。

[0050] これらのうち、特にアルコール類、エーテル類が好ましい。これらは１種で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0051] 溶解度パラメーターが８～１４（cal／cm^3)$^{1/2}$の物質は、アミン溶液に添加してもよく、有機溶液に添加してもよく、両溶液に添加してもよい。また、当該物質を予め多孔性支持体に含浸させておいてもよい。また、当該物質のガス雰囲気中で、アミン溶液と有機溶液とを多孔性支持体上で接触させてもよい。

[0052] アミン溶液に当該物質を添加する場合、添加量は１０～５０重量％であることが好ましい。１０重量％未満では透過流束を上げる効果は不十分であり、５０重量％を超えると阻止率が低下する傾向となる。有機溶液に当該物質を添加する場合、添加量は０．００１～１０重量％であることが好ましい。０．００１重量％未満では透過流束を上げる効果は不十分であり、１０重量％を超えると阻止率が低下する傾向となる。

[0053] アミン溶液又は有機溶液には、製膜を容易にしたり、得られる複合半透膜の性能を向上させるための目的で各種の添加剤を加えることができる。前記添加剤としては、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、及びラウリル硫酸ナトリウム等の界面活性剤、重合により生成するハロゲン化水素を除去する水酸化ナトリウム、リン酸三ナトリウム、及びトリエチルアミン等の塩基性化合物、アシル化触媒などが挙げられる。

[0054] 多孔性支持体上に前記アミン溶液を塗布してから前記有機溶液を塗布するまでの時間は、アミン溶液の組成、粘度及び多孔性支持体の表面層の孔径に

もよるが、１５秒以下であることが好ましく、さらに好ましくは５秒以下である。前記溶液の塗布間隔が１５秒を超える場合には、アミン溶液が多孔性支持体の内部深くまで浸透・拡散し、未反応多官能アミン成分が多孔性支持体中に大量に残存する恐れがある。また、多孔性支持体の内部深くまで浸透した未反応多官能アミン成分は、その後の膜洗浄処理でも除去し難い傾向にある。なお、前記多孔性支持体上に前記アミン溶液を被覆した後、余分なアミン溶液を除去してもよい。

[0055] 本発明においては、アミン溶液と有機溶液との接触後、多孔性支持体上の過剰な有機溶液を除去し、多孔性支持体上の形成膜を７０℃以上で加熱乾燥してスキン層を形成することが好ましい。形成膜を加熱処理することによりその機械的強度や耐熱性等を高めることができる。加熱温度は７０～２００℃であることがより好ましく、特に好ましくは１００～１５０℃である。加熱時間は３０秒～１０分程度が好ましく、さらに好ましくは４０秒～７分程度である。

[0056] 多孔性支持体上に形成したスキン層の厚みは特に制限されないが、通常０．０５～２μｍ程度であり、好ましくは、０．１～１μｍである。

[0057] また、複合半透膜の塩阻止性、透水性、及び耐酸化剤性等を向上させるために、従来公知の各種処理を施してもよい。

[0058] 本発明においては、スキン層を多孔性支持体の表面に形成した後、スキン層に温水通水処理を施す。温水通水処理に用いる温水の温度は特に制限されないが、通常４０～６５℃程度であり、好ましくは４０～６０である。温水通水処理の時間は特に制限されないが、１～５時間であることが好ましく、より好ましくは３～５時間である。温水通水処理は、膜状の複合半透膜に対して行ってもよく、複合半透膜をスパイラル状に加工して得られるスパイラル型分離膜エレメントに対して行ってもよい。

[0059] スパイラル型分離膜エレメントは、例えば、複合半透膜を二つ折りにした間に供給側流路材を配置したものと、透過側流路材とを積み重ね、供給側流体と透過側流体の混合を防ぐ封止部を形成するための接着剤を複合半透膜の

周辺部（３辺）に塗布して分離膜ユニットを作製し、この分離膜ユニットの単数または複数を中心管の周囲にスパイラル状に巻きつけて、更に分離膜ユニットの周辺部を封止することによって製造される。

[0060] 前記製造方法により得られるスキン層は、水中ＡＦＭでのフォースカーブ測定により算出される弾性率が１００ＭＰａ以上である。弾性率は１１０ＭＰａ以上であることが好ましく、より好ましくは１３０ＭＰａ以上であり、さらに好ましくは１５０ＭＰａ以上である。

[0061] 水中ＡＦＭでのフォースカーブ測定によるスキン層の弾性率の算出は、実施例に記載の方法で行う。

実施例

[0062] 以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例によりなんら限定されるものではない。

[0063] 〔評価及び測定方法〕

（水中ＡＦＭでのフォースカーブ測定によるスキン層の弾性率の算出）

作製したウェット状態の複合半透膜を２ｃｍ×２ｃｍの大きさに切断したサンプル１を、アサイラムテクノロジー社製の液中測定用固定治具（Closed Fluid Cell）、固定ピン２、及び抑え板３を用いて、図１に示すように、固定治具のガラス板４上に固定した。その後、サンプル１上に超純水５を約１００μｌ滴下した。

そして、サンプル１を垂直方向に移動させて、サンプル１のスキン層に、荷重をかけながら球形プローブ６を押し込み、そして引き離した際のカンチレバー７のたわみ又はそり（変位）をレーザー光８の変位としてフォトダイオードで検出してフォースカーブを測定し、装置付属のプログラムを用いて荷重とスキン層変形量に変換した。測定面積９０μｍ×９０μｍの領域を２０×２０分割し、合計４００点でフォースカーブを測定した。そして、荷重３μＮの時のスキン層変形量の平均値を求めた。

測定装置及び測定条件は以下のとおりである。

・測定装置：ＭＦＰ－３Ｄ（アサイラムテクノロジー社製）

・カンチレバー：ばね定数４０Ｎ／ｍ

・球形プローブ：ナノセンサーズ社製、先端曲率半径０．４μｍ、Silicon(100)、ポアソン比０．１７、弾性率１５０ＧＰａ

・測定環境：超純水中

・押し込み速度、引き離し速度：４．０μｍ／ｓ

・最大荷重：３μＮ

・測定ｎ数：４００

スキン層の弾性率E_{sample}（ＭＰａ）は、下記ヘルツ弾性接触理論式に各数値を代入することにより求められる。

$$h = [3/4[\{(1-\nu_{probe}^2)/E_{probe}\} + \{(1-\nu_{sample}^2)/E_{sample}\}]]^{2/3} F^{2/3} r^{-1/3}$$

ｈ：スキン層変形量（平均値）

ν_{probe}：プローブのポアソン比０．１７

ν_{sample}：サンプルのポアソン比０．３５（樹脂の代表値として０．３５を採用（固定値））

E_{probe}：プローブの弾性率１５０ＧＰａ

E_{sample}：サンプルの弾性率（ＭＰａ）

Ｆ：荷重３μＮ

ｒ：プローブの先端曲率半径０．４μｍ

[0064] （透過流束の低下率）

作製した複合半透膜を所定の形状、サイズに切断したサンプルを平膜評価用のセルにセットする。０．２％の$MgSO_4$を含みかつＮａＯＨを用いてｐＨ６．５～７．０に調整した水溶液を２５℃で膜の供給側と透過側に０．９ＭＰａの差圧を与えて膜に接触させる。この操作によって得られた透過水の透過速度を測定し、膜面積１平方メートル当たりの１日の透水量（立方メートル）から透過流束Ｘ（$m^3/m^2 \cdot d$）を算出した。当該サンプルを４０℃の環境下で７日間保管し、その後、同様の方法で透過流束Ｙを算出した。透過流束の低下率は下記式により算出した。

透過流束の低下率（％）＝〔（Ｘ－Ｙ）／Ｘ〕×１００

[0065] 比較例１

ピペラジン７水和物３．６重量％、ラウリル硫酸ナトリウム０．１５重量％、カンファースルホン酸６重量％、及び水酸化ナトリウム１．４８重量％を水に溶解させてアミン溶液を調製した。そして、アミン溶液を多孔性支持体の表面に接触させた後、余分なアミン溶液を除去した。その後、多孔性支持体の表面のアミン溶液と、トリメシン酸クロライド０．４２重量％及びｔ－ブタノール０．５重量％をＩＰ１０１６（沸点１０６℃）に溶解させた有機溶液とを接触させた。その後、余分な有機溶液を除去し、１２０℃の熱風乾燥機中で３分間保持して、多孔性支持体上にポリアミド系樹脂を含むスキン層を形成して複合半透膜を作製した。

[0066] 実施例１

比較例１で作製した複合半透膜に、４０℃の温水を５時間通水して、スキン層に温水通水処理を施した。

[0067] 実施例２

比較例１で作製した複合半透膜に、５０℃の温水を５時間通水して、スキン層に温水通水処理を施した。

[0068] 実施例３

比較例１で作製した複合半透膜に、６０℃の温水を５時間通水して、スキン層に温水通水処理を施した。

[0069] 実施例４

比較例１で作製した複合半透膜を用いてスパイラル型分離膜エレメントを作製した。作製したスパイラル型分離膜エレメントに、６０℃の温水を３時間通水して、スキン層に温水通水処理を施した。なお、前記弾性率及び透過流束の測定においては、エレメントから複合半透膜を取り出して測定した。

[0070]

[表1]

	温水通水処理	弾性率(MPa)	透過流束の低下率(%)
比較例1	なし	75	19
実施例1	40℃、5時間	118	6
実施例2	50℃、5時間	115	5
実施例3	60℃、5時間	110	3
実施例4	60℃、3時間	158	2

産業上の利用可能性

[0071] 本発明のスパイラル型分離膜エレメントは、超純水の製造、かん水または海水の脱塩などに好適であり、また染色排水や電着塗料排水などの公害発生原因である汚れなどから、その中に含まれる汚染源あるいは有効物質を除去・回収し、排水のクローズ化に寄与することができる。また、食品用途などで有効成分の濃縮、浄水や下水用途等での有害成分の除去などの高度処理に用いることができる。また、油田やシェールガス田などにおける排水処理に用いることができる。

符号の説明

[0072] １：サンプル

２：固定ピン

３：抑え板

４：固定治具のガラス板

５：超純水

６：球形プローブ

７：カンチレバー

８：レーザー光

請求の範囲

[請求項1] 多孔性支持体上にポリアミド系樹脂を含むスキン層を有する複合半透膜を内蔵するスパイラル型分離膜エレメントの船輸送方法において、

前記スキン層は、温水通水処理が施されており、

前記スキン層は、水中ＡＦＭでのフォースカーブ測定により算出される弾性率が１００ＭＰａ以上であり、

前記スパイラル型分離膜エレメントを、冷蔵していない保管状態で輸送することを特徴とするスパイラル型分離膜エレメントの船輸送方法。

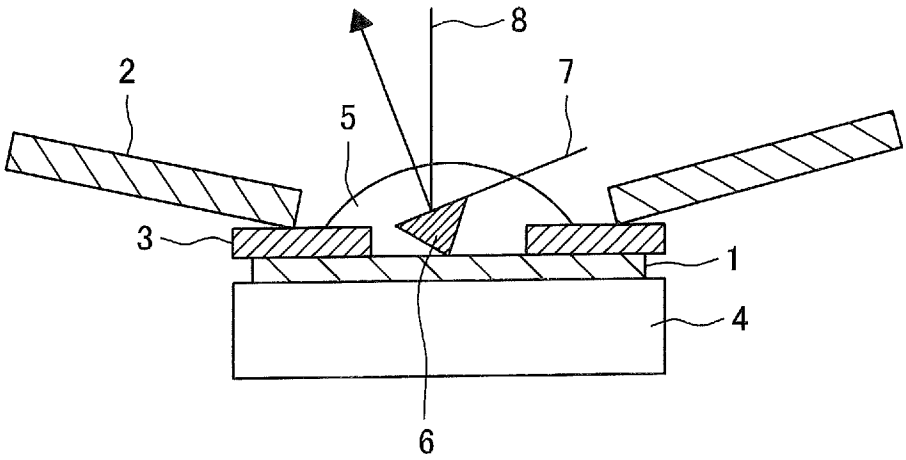
[請求項2] 前記ポリアミド系樹脂は、ピペラジンとトリメシン酸クロライドとの重合体を含む請求項１記載のスパイラル型分離膜エレメントの船輸送方法。

[請求項3] 前記温水通水処理は、４０～６０℃の温水を用いて１～５時間行われる請求項１又は２記載のスパイラル型分離膜エレメントの船輸送方法。

[請求項4] 前記スキン層は、多官能アミン成分を含むアミン溶液と多官能酸ハライド成分を含む有機溶液とを多孔性支持体上で接触させて界面重合させることにより形成され、前記接触は、エタノール、プロパノール、ブタノール、ブチルアルコール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、ｔ－アミルアルコール、イソアミルアルコール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、ウンデカノール、２－エチルブタノール、２－エチルヘキサノール、オクタノール、シクロヘキサノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ｔ－ブタノール、ベンジルアルコール、４－メチル－２－ペンタノール、３－メチル－２－ブタノール、ペンチルアルコール、アリルアルコール、アニソール、エチルイソアミルエーテル、エチル－ｔ－ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クラウンエーテル、クレジルメチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジグリシジルエーテル、シ

ネオール、ジフェニルエーテル、ジブチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジベンジルエーテル、ジメチルエーテル、テトラヒドロピラン、トリオキサン、ジクロロエチルエーテル、ブチルフェニルエーテル、フラン、モノジクロロジエチルエーテル、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、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、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モノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレンクロロヒドリンから選ばれる少なくとも一つの溶解度パラメーターが８～１４（cal／cm^3)$^{1/2}$の物質の存在下で行われる請求項１～３のいずれかに記載のスパイラル型分離膜エレメントの船輸送方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/051583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D63/10(2006.01)i, *B01D69/10*(2006.01)i, *B01D69/12*(2006.01)i, *B01D71/56*(2006.01)i, *B32B5/18*(2006.01)i, *B32B27/34*(2006.01)i, *C08G69/26*(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)
B01D63/10, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/56, B32B5/18, B32B27/34, C08G69/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-144211 A (Toray Industries, Inc.), 09 June 2005 (09.06.2005), entire text (Family: none)	1-3
Y	WO 2012/169529 A1 (Asahi Kasei Medical Co., Ltd.), 13 December 2012 (13.12.2012), paragraph [0012] & EP 2719408 A1 paragraphs [0020], [0021] & CN 103608052 A & TW 201302293 A	1-3
Y	JP 2007-790 A (Organo Corp.), 11 January 2007 (11.01.2007), paragraphs [0014] to [0017] (Family: none)	1-3

☒ 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	Date of mailing of the international search report
24 March 2016 (24.03.16)	05 April 2016 (05.04.16)
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/JP2016/051583

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 2012/033086 A1 (Toray Industries, Inc.), 15 March 2012 (15.03.2012), paragraphs [0001] to [0262]; fig. 1 to 8 & US 2013/0175214 A1 paragraphs [0001] to [0305]; fig. 1 to 8 & EP 2614881 A1 & CN 103201023 A & SG 188451 A & KR 10-2013-0112867 A	1-4
A	JP 10-165790 A (Nitto Denko Corp.), 23 June 1998 (23.06.1998), paragraphs [0001] to [0053]] (Family: none)	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５１５８３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01D63/10(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/56(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, C08G69/26(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.　B01D63/10, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/56, B32B5/18, B32B27/34, C08G69/26

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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）

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
Y	JP 2005-144211 A (東レ株式会社) 2005.06.09, 全文 (ファミリーなし)	1-3
Y	WO 2012/169529 A1 (旭化成メディカル株式会社) 2012.12.13, [0012] & EP 2719408 A1[0020][0021] & CN 103608052 A & TW 201302293 A	1-3
Y	JP 2007-790 A (オルガノ株式会社) 2007.01.11, [0014]-[0017] (ファミリーなし)	1-3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　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	国際調査報告の発送日
２４．０３．２０１６	０５．０４．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｄ　８６１６
富永　正史
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２１

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	WO 2012/033086 A1（東レ株式会社）2012.03.15, [0001]-[0262],図1-8 & US 2013/0175214 A1[0001]-[0305],Fig1-8 & EP 2614881 A1 & CN 103201023 A & SG 188451 A & KR 10-2013-0112867 A	1-4
A	JP 10-165790 A（日東電工株式会社）1998.06.23, [0001]-0053]（ファミリーなし）	1-4