

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5872075号
(P5872075)

(45) 発行日 平成28年3月1日(2016.3.1)

(24) 登録日 平成28年1月22日(2016.1.22)

(51) Int.Cl.	F I	
B O 1 D 71/56 (2006.01)	B O 1 D 71/56	
B O 1 D 69/02 (2006.01)	B O 1 D 69/02	
C O 2 F 1/44 (2006.01)	C O 2 F 1/44	A
B O 1 D 63/02 (2006.01)	B O 1 D 63/02	
B O 1 D 63/06 (2006.01)	B O 1 D 63/06	

請求項の数 11 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-557583 (P2014-557583)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成25年11月21日 (2013.11.21)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2015-510451 (P2015-510451A)		大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ
(43) 公表日	平成27年4月9日 (2015.4.9)		イーデロ・128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2013/010643	(74) 代理人	110000877
(87) 国際公開番号	W02014/081232		龍華国際特許業務法人
(87) 国際公開日	平成26年5月30日 (2014.5.30)	(72) 発明者	コー、ヨウンフーン
審査請求日	平成26年8月13日 (2014.8.13)		大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ
(31) 優先権主張番号	10-2012-0132550		イーデロ・128 エルジー・ケム・リミ
(32) 優先日	平成24年11月21日 (2012.11.21)		テッド内
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	キム、ジェーホン
(31) 優先権主張番号	10-2013-0004147		大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ
(32) 優先日	平成25年1月14日 (2013.1.14)		イーデロ・128 エルジー・ケム・リミ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		テッド内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐塩素性に優れた高流量水処理分離膜、水処理モジュール及び水処理装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多孔性支持体上にポリアミド活性層が形成され、

前記ポリアミド活性層を5%のローダミンB水溶液で染色したとき、前記ポリアミド活性層の少なくとも一部領域に2つ以上の弧(arc)が連結されて形成される曲線型パターンが少なくとも一つ以上現れ、

前記弧(arc)は円形閉曲線の一部であり、

前記円形閉曲線は長径が5mm~100mmであり、

前記円形閉曲線の中心間の距離が1mm~50mmである、

水処理分離膜。

【請求項2】

前記曲線型パターンは、各弧の両終点が他の弧(arc)の曲線部と連結された形態である、

請求項1に記載の水処理分離膜。

【請求項3】

前記曲線型パターンは、前記2つ以上の弧(arc)が一行に配列され、隣接する弧(arc)がそれぞれの弧の終点で連結された形態である、

請求項1又は請求項2に記載の水処理分離膜。

【請求項4】

前記2つ以上の弧(arc)は、同一方向に膨らむように配列される、

請求項 2 または 3 に記載の水処理分離膜。

【請求項 5】

前記曲線型パターンが前記 2 つ以上の弧の配列方向に対して垂直方向に沿って繰り返し現れる、

請求項 3 に記載の水処理分離膜。

【請求項 6】

前記円形閉曲線は不規則的または規則的に配列される、

請求項 1 から請求項 5 までの何れか 1 項に記載の水処理分離膜。

【請求項 7】

前記曲線型パターンの厚さは前記円形閉曲線の長径の 4 % ~ 25 % である、

請求項 1 から請求項 6 までの何れか 1 項に記載の水処理分離膜。

【請求項 8】

前記曲線型パターンは、ポリアミド重合度が低い臨界領域に現れる、

請求項 1 から請求項 7 までの何れか 1 項に記載の水処理分離膜。

【請求項 9】

前記ポリアミド活性層の表面の算術平均粗度は 60 nm ~ 100 nm である、

請求項 1 から請求項 8 までの何れか 1 項に記載の水処理分離膜。

【請求項 10】

請求項 1 から請求項 9 までのいずれか一項に記載の水処理分離膜を少なくとも一つ以上含む、

水処理モジュール。

【請求項 11】

請求項 10 の水処理モジュールを少なくとも一つ以上含む、

水処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔性支持体上に形成されたアミン水溶液層上に、アシルハライド化合物が含有された有機溶液の液滴を滴下して製造される水処理分離膜に関する。

【背景技術】

【0002】

半透過性膜によって隔離された 2 つの溶液の間において溶媒が溶質の濃度が低い溶液から高い溶液の方に分離膜を通じて移動する現象を浸透現象と言い、このとき、溶媒の移動によって溶質の濃度が高い溶液側に作用する圧力を浸透圧と言う。また、浸透圧より高い外部圧力が加えられると、溶媒が溶質の濃度が低い溶液の方に移動するようになる現象を逆浸透と呼ぶ。逆浸透原理を用いると、圧力勾配を駆動力にして半透過性膜を通じて各種の塩または有機物質を分離することができる。このような逆浸透現象を用いた逆浸透分離膜は、分子水準の物質を分離し、塩水または海水から塩を除去して家庭用、建築用及び産業用用水を供給するのに用いられている。

【0003】

水処理分離膜に必要な機能として最も重要なのは、分離膜を境界に高い塩除去率を有するとともに、比較的低い圧力においても溶媒の高い透過流量を維持することである。そのため、分離膜の機械的強度を維持するための多孔性支持体上に塩を除去するための薄膜のポリアミド活性層を形成して高い透過流量を維持し、塩除去率に優れた水処理分離膜が提案された（米国特許第 4, 277, 344 号）。より具体的には、上記水処理分離膜は、不織布上にポリスルホン層を形成して微細多孔性支持体を形成し、この微細多孔性支持体を m-フェニレンジアミン（m-Phenylene Diamine、mPD）水溶液に入れてアミン水溶液層を形成し、これを再びトリメソイルクロライド（Tri Mesoyl Chloride、TMC）を含む有機溶液に入れて m-フェニレンジアミンをトリメソイルクロライドと接触させて界面重合させることにより、ポリアミド活性層を形成

10

20

30

40

50

する方法によって製造されていた。上記のような方法を用いる場合、極性溶媒の水が非極性有機溶液と接触するため、*m*-フェニレンジアミンとトリメソイルクロライドの重合が界面のみで行われ、その結果、非常に厚さが薄いポリアミド活性層が形成されるようになる。

【0004】

一方、上記提示された水処理分離膜は、時間経過に伴う耐塩素性が速く減少して膜の交替周期が短くなるという問題点があった。その結果、水処理分離膜の耐塩素性の減少程度を遅らせるために、活性層の比表面積を増やすための方法が提示された。日本公開特許平10-337454号には水処理分離膜のスキン層の比表面積を大きくするために、活性層の形成後に、酸性溶液に入れてスキン層の表面をでこぼこさせたり、シワを入れる方法が開示され、韓国公開特許第1998-0068304号には逆浸透複合膜の製造後に強酸で後処理して表面粗度を増加させる方法が開示された。

10

【0005】

しかし、日本公開特許平10-337454号に開示されているように、酸性溶液に活性層が形成された分離膜を入れると、分離膜の表面が負電荷を帯びようになり、陽電荷を帯びる汚染物質が分離膜に付着して分離膜の透過率を減らすという問題点があるため、電氣的に中性を帯びる高分子で分離膜表面をコーティングする別途の後処理工程を行わなければならないという短所があった。

【0006】

また、韓国公開特許第1998-0068304号に開示された方法は、分離膜表面に負電荷が生じるという問題点を克服するために、ポリアミド複合膜を酸処理して表面粗度を増加させた後、再びアミン水溶液及びハライド化合物で表面に2次コーティングする方法を用いるもので、同様に別途の後処理工程が必要になるという短所があった。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、別途の後処理工程を行うことなく高い比表面積を有するため耐塩素性の持続時間が向上し、高い塩除去率及び透過流量を維持することができる水処理分離膜及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

30

【0008】

本発明の一側面は、多孔性支持体にアミン水溶液層を形成する段階と、上記アミン水溶液層上にアシルハライド化合物を含有する有機溶液の液滴を滴下してポリアミド活性層を形成する段階と、を含む水処理分離膜の製造方法を提供する。

【0009】

本発明の他の側面は、多孔性支持体上にポリアミド活性層が形成され、上記ポリアミド活性層は、アミン水溶液層上にアシルハライド化合物が含有された有機溶液の液滴を滴下して形成され、上記ポリアミド活性層の表面粗度(Ra)が60nm~100nmである水処理分離膜を提供する。

【0010】

40

本発明のさらに他の側面は、多孔性支持体上にポリアミド活性層が形成され、上記ポリアミド活性層を0.5%のローダミンB(Rhodamine B)水溶液で染色したとき、上記ポリアミド活性層の少なくとも一部領域に2つ以上の弧(arc)が連結されて形成される曲線型パターンが少なくとも一つ以上現れる水処理分離膜を提供する。

【0011】

本発明のさらに他の側面は、多孔性支持体上にポリアミド活性層が形成され、上記ポリアミド活性層を酸処理した後、フーリエ変換赤外線分光器(FTIR)を用いて測定したアミド基と結合したC=O二重結合のピーク高さに対するカルボキシ基のC=O二重結合のピーク高さの比の最小値に対する最大値の比が1.2~4である水処理分離膜を提供する。

50

【発明の効果】

【0012】

本発明の水処理分離膜の製造方法によると、別途の後処理工程を行うことなく高い活性比表面積を有する水処理分離膜を製造することができる。

【0013】

また、本発明の水処理分離膜によると、表面粗度が高いため耐塩素性の持続時間が長く、長時間の高い塩除去率及び透過流量を維持することができるようになる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】有機溶液の液滴が滴下し始めたときの液滴状態を説明するための図面である。

10

【図2】有機溶液がアミン水溶液層上に達した直後の液滴状態を説明するための図面である。

【図3】有機溶液とアミン水溶液層の界面重合反応が完了した後の液滴状態を説明するための図面である。

【図4】有機溶液の液滴を時間間隔を置いて滴下したとき、滴下された液滴の状態変化を説明するための図面である。

【図5】有機溶液の液滴を時間間隔を置いて滴下したとき、滴下された液滴の状態変化を説明するための図面である。

【図6】有機溶液の液滴を時間間隔を置いて滴下したとき、滴下された液滴の状態変化を説明するための図面である。

20

【図7】複数の有機溶液の液滴を同時に滴下したとき、幅方向に滴下された液滴の状態変化を説明するための図面である。

【図8】複数の有機溶液の液滴を同時に滴下したとき、幅方向に滴下された液滴の状態変化を説明するための図面である。

【図9】複数の有機溶液の液滴を同時に滴下したとき、幅方向に滴下された液滴の状態変化を説明するための図面である。

【図10】本発明の水処理分離膜製造装置の一具現例を示した図面である。

【図11】本発明の水処理分離膜を0.5%のローダミンB水溶液で染色した後の撮影写真である。

【図12】従来のバーコーティング方式によって製造された水処理分離膜を0.5%のローダミンB水溶液で染色した後の撮影写真である。

30

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下では、図面を参照して本発明をより具体的に説明する。

【0016】

本発明の発明者らは、酸性溶液に分離膜を入れてその表面粗度を改善させる従来の方法の場合、2次コーティングを行うなどの別途の後処理工程が必要になるという問題があることを発見した。これを解決するための研究を重ねた結果、多孔性支持体上にアミン水溶液層を形成した後、上記アミン水溶液層上にアシルハライド有機溶液の液滴を滴下させることにより、別途の後処理工程を行わなくても所望する表面粗度を有する水処理分離膜を得ることができることを見出した。

40

【0017】

より具体的には、本発明は、多孔性支持体にアミン水溶液層を形成する段階と、上記アミン水溶液層上にアシルハライド化合物を含有する有機溶液の液滴を滴下してポリアミド活性層を形成する段階と、を含む水処理分離膜の製造方法に関する。

【0018】

本発明の水処理分離膜の製造方法によると、まず、多孔性支持体上にアミン水溶液層を形成する。

【0019】

このとき、上記多孔性支持体としては、当該技術分野においてよく知られている水処理

50

分離膜の支持体を制限なく用いることができる。例えば、不織布上に高分子材料のコーティング層が形成されたものを用いることができる。ここで、上記高分子材料としては、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリエチレンオキサイド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリメチルクロライド及びポリビニリデンフルオライドなどが用いられることができるが、これに制限されるものではない。このうち、特にポリスルホンが好ましい。

【0020】

また、上記アミン水溶液は、アミン化合物を極性溶媒に溶解させたもので、上記アミン化合物としては、水処理分離膜の製造に用いられるアミン化合物を制限なく使用することができる。例えば、シクロヘキサンジアミン、ピペラジン及びピペラジン誘導体などのようなサイクリック多官能性アミンと、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン及びその誘導体のような芳香族多官能性アミンと、*N*, *N*-ジメチル-1, 3-フェニレンジアミン、キシレンジアミン、ベンジジン、ベンジジン誘導体またはこれらの混合物を用いることができる。このうち、芳香族多官能アミンが好ましく、*m*-フェニレンジアミンが特に好ましい。一方、上記アミン水溶液の溶媒は水のような極性溶媒であることが好ましく、上記アミン水溶液には、必要に応じて、トリエチルアミン及びカンファースルホン酸のような添加剤がさらに含まれることができる。

10

【0021】

一方、上記多孔性支持体上にアミン水溶液層を形成する段階は、上記多孔性支持体をアミン水溶液と接触させる段階と、過剰の上記アミン水溶液を除去する段階と、を含んで構成されることができる。

20

【0022】

このとき、上記多孔性支持体をアミン水溶液と接触させる段階は、当該技術分野においてよく知られている溶液接触方法、例えば、噴霧、塗布、浸漬、滴下などの方法を用いて行われることができるが、本発明は特に制限されない。

【0023】

また、上記過剰のアミン水溶液を除去する段階は、ポリアミド活性層をより均一に形成するためのもので、当該技術分野においてよく知られている溶液除去方法、例えば、スポンジ、エアナイフ、窒素ガスの吹き付け、自然乾燥、圧縮ロールなどを用いた方法で行われることができるが、本発明はこれに特に限定されない。

30

【0024】

上記のような過程を経て多孔性支持体上にアミン水溶液層が形成されると、そのアミン水溶液層上にアシルハライド化合物を含有する有機溶液の液滴を滴下してポリアミド活性層を形成する。

【0025】

このとき、上記アシルハライド化合物は、例えば、2～3個のカルボン酸ハライドを有する芳香族化合物として、これに制限されないが、トリメソイルクロライド、イソフタロイルクロライド及びテレフタロイルクロライドからなる群より選択された1種以上の混合物であることができる。

40

【0026】

また、上記有機溶液の溶媒としては、非極性溶媒を用いることができ、例えば、炭素数5～12個のアルカン化合物溶液を使用することができるが、本発明はこれに限定されない。

【0027】

一方、本発明において、上記ポリアミド活性層の形成段階は、界面重合によって形成されるポリアミド活性層の比表面積を増加させるために、アミン水溶液層上に上記アシルハライド化合物を含有する有機溶液の液滴を滴下する方法で行われることをその特徴とする。

【0028】

50

従来では、一般に、アミン水溶液層が形成された多孔性支持体をアシルハライド含有有機溶液内に入れる方法を用いてポリアミド活性層を形成した。このような従来の方法によると、アシルハライド含有有機溶液がアミン水溶液層上に均一に塗布されてアシルハライド有機溶液とアミン水溶液層が層流（laminar flow）を形成するようになり、両溶液層間に形成された安定的な界面において重合反応が生じ、ポリアミド活性層が形成される。その結果、全表面において比較的均一な厚さを有する平坦なポリアミド活性層が形成されるようになる。また、このように平坦なポリアミド活性層の場合、ポリアミド活性層の表面において水が透過できる活性比表面積が小さくなるため、時間経過に伴う透過流量が低下するだけでなく、耐塩素性が悪くて交替周期が速くなるという問題点があった。

10

【0029】

これに対し、本発明のように、アシルハライド化合物を含有した有機溶液の液滴をアミン水溶液層上に滴下する場合、滴下方式の特性上、浸漬または塗布のような方式を用いる場合に比べて不規則的な界面を形成するようになり、その結果、相対的に表面粗度及び比表面積が大きいポリアミド活性層が形成されるようになる。

【0030】

図1から図3には有機溶液の液滴をアミン水溶液層上に滴下したときに生じる液滴状態の変化が示されている。より具体的には、図1はノズルから有機溶液の液滴が滴下し始める段階における液滴状態を示す図面であり、図2はアミン水溶液層に達した直後の液滴状態を示す図面であり、図3は界面重合が完了した状態の液滴状態を示す図面である。それぞれの図面において、(a)は側面図、(b)は上面図、(c)は液滴におけるアシルハライド化合物の濃度勾配または液滴における界面重合の厚さを示すグラフである。

20

【0031】

以下では、図1から図3を参照して滴下方式で形成されたポリアミド活性層の表面状態をより具体的に説明する。

【0032】

まず、ノズルから液滴が滴下し始める段階では、アシルハライド化合物132が液滴130内において比較的均一に分散されている（図1を参照）。このように、アシルハライド化合物132を含む液滴130はノズルから滴下されてアミン水溶液層120上に落ちる。液滴130がアミン水溶液層120に達すると、アミン水溶液層の表面に沿って液滴が四方に広がり平坦化する（図2を参照）。このとき、有機溶媒の移動速度が溶質のアシルハライド化合物に比べて速いため、瞬時に相対的に多くのアシルハライド化合物が中心部に存在するようになり、周辺部ではアシルハライド化合物の濃度が相対的に低くなる。また、アミン化合物とアシルハライド化合物の界面重合反応が非常に速く行われるため、液滴内においてアシルハライド濃度が再平衡化される前に界面重合反応がほぼ終わり、その結果、界面重合がほぼ中心部において行われ、周辺部では反応が殆ど生じない。このように、有機溶液を滴下する方式でアミン水溶液層と接触させる場合、アミン化合物とアシルハライド化合物の界面重合がほぼ液滴の中心部において行われ、液滴の外郭部では界面重合が殆ど生じなくなる。即ち、滴下された液滴の平坦化につれ、アミン化合物とアシルハライド化合物の界面重合程度が高い中心部、及びアミン化合物との界面重合程度が弱い領域134（以下、臨界領域とする）が形成されるようになり（図3（a）及び図3（b）を参照）、その結果、図3（c）に示されているように、液滴中心から外郭部に向かって界面重合の厚さ、即ち、ポリアミド活性層の厚さが薄くなる。

30

40

【0033】

このように、アシルハライド化合物を含有した有機溶液の液滴をアミン水溶液層上に滴下する方式を用いる場合、液滴中心との距離によってポリアミド活性層の厚さが異なるようになるため、ポリアミド活性層の表面粗度差が大きく、比表面積が増加するようになる。ポリアミド活性層の比表面積が大きいと、水処理分離膜の耐塩素性の減少幅が小さくなって水処理分離膜の塩除去率の機能が長時間持続されるため、比表面積が小さくて平坦な水処理分離膜を使用したときに比べてその交替周期が増加するという効果がある。また、

50

酸処理によって表面粗度を上昇させる方法に比べて表面の負電荷の形成程度が小さく、2次コーティングを行うなどの別途の後処理工程が必要ではないという長所がある。

【0034】

一方、本発明において、上記有機溶液の液滴滴下は、当該技術分野においてよく知られている液滴滴下手段、例えば、スポイト、注射器、噴射ノズルなどによって行われることができる。

【0035】

一方、本発明において、アミン水溶液層上に滴下される有機溶液の量は、滴下後の有機溶液が平坦化し、自然にアミン水溶液層表面を覆うことができる程度で、活性層表面が平坦化しない程度であることが好ましい。具体的には、本発明において、有機溶液の滴下量は、単位面積1m²当たり50ml～500ml程度、好ましくは100ml～400ml程度であることができる。

10

【0036】

また、本発明において、上記有機溶液の液滴当たりの体積は、0.001ml～5ml程度、好ましくは0.005ml～5ml、さらに好ましくは0.01ml～1ml程度であることができる。有機溶液の液滴当たりの体積が0.001mlより小さいと、ポリアミド活性層が分離膜の表面全体に形成されなくなる可能性があり、有機溶液の液滴当たりの体積が5mlより大きいと、ポリアミド活性層が平坦化して分離膜の比表面積が小さくなるおそれがある。

20

【0037】

一方、本発明において、上記有機溶液の液滴の滴下間隔は、特に制限されず、規則的な間隔で滴下されてもよく、不規則的な間隔で滴下されてもよい。また、上記有機溶液の液滴の滴下間隔は、滴下方向によって異なってもよく、同一であってもよい。例えば、水処理分離膜の横方向及び縦方向の滴下間隔が同一であってもよく、異なってもよい。また、一方向には液滴を規則的な間隔で滴下し、他方向には不規則的な間隔で滴下してもよい。

【0038】

有機溶液の液滴が規則的な間隔で滴下される場合、滴下間隔は1mm～50mm程度であることができ、より好ましくは5mm～30mm程度であることができる。滴下間隔が上記数値範囲を満たす場合、優れたポリアミド活性層の表面粗度特性を得ることができる。

30

【0039】

また、本発明において、上記有機溶液の液滴は、アミン水溶液層の全面積に対して同時に滴下されることができ、時間間隔を置いて順に滴下されることもできる。また、上記有機溶液の液滴は、第1方向には同時に滴下され、上記第1方向と垂直な第2方向には順に滴下されることができる。

【0040】

図4から図6には複数の液滴を時間間隔を置いて順に滴下したときの液滴の状態変化が示され、図7から図9には複数の液滴を同時に滴下したときの液滴の状態変化が示されている。

【0041】

まず、図4から図6を参照して液滴を順に滴下したときの液滴の状態変化について説明する。図4は第1液滴がアミン水溶液層上に接触され、一定時間経過後、第2液滴がアミン水溶液層上に達したばかりの状態を示す図面であり、図5は第2液滴が平坦化する過程における状態を示す図面であり、図6はいくつかの滴下が行われた後のポリアミド活性層の表面状態を示す図面である。それぞれの図面において、(a)は側面図、(b)は上面図、(c)は液滴におけるアシルハライド化合物の濃度勾配または界面重合の厚さを示すグラフである。

40

【0042】

有機溶液の液滴を一定の時間間隔を置いてアミン水溶液層120上に滴下する場合、後から滴下された液滴130b（便宜上、「第2液滴」とする）がアミン水溶液層120上

50

に達したとき、先に滴下された液滴 130a（便宜上、「第1液滴」とする）は、アミン水溶液層との界面重合反応が完了した状態である（図4を参照）。このとき、界面重合反応が完了した第1液滴 130aは、図3に示されているように、界面重合程度が高い中心部、及び界面重合程度が低い臨界領域 134と、を含む。また、第2液滴 130bは、アミン水溶液層 120上に達した後、四方に広がり平坦化し始め、その過程において先に滴下された第1液滴 130aと重畳（overlap）する領域が発生する（図5を参照）。しかし、この重畳領域は、先に滴下された第1液滴 130aによってアミン水溶液層との反応が完了した状態であるか、臨界領域が形成されてアミン水溶液層を覆う状態であるため、重畳領域へ第2液滴に含まれたアシルハライド化合物が導入されても、界面重合反応は殆ど生じない。したがって、第1液滴と第2液滴の重畳部分には、図6（b）に示されているように、臨界領域 134が形成され、この部分においてポリアミド活性層の厚さが相対的に薄くなる（図6を参照）。このように、有機溶液の液滴を時間間隔を置いて滴下する場合、界面重合層の厚さが図6（c）に示されている勾配を有するようになり、その結果、相対的に高い表面粗度及び比表面積を有するようになる。また、臨界領域にはポリアミド活性層が殆ど形成されないため、透過流量が向上するという効果も有するようになる。

【0043】

上記のような液滴の順次滴下は、例えば、アミン水溶液層が形成された多孔性支持体を移動させながら一定の時間間隔を置いて有機溶液の液滴を滴下する方式で行われることができる。この場合、本発明の水処理分離膜は、ポリアミド活性層の形成時に多孔性支持体を移動させながら、アシルハライド化合物を含有する有機溶液の液滴を一定の時間間隔で上記アミン水溶液層上に滴下してポリアミド活性層を形成する段階を含むことができる。

【0044】

ただし、上記のように多孔性支持体を移動させながら液滴を滴下する場合、多孔性支持体の移動方向（即ち、MD方向）の液滴の滴下周期及び多孔性支持体の移動速度により、界面重合が行われない部分が過度に広がって塩除去率が低下したり、ポリアミド活性層が過度に厚くなって透過流量が低下するなどという問題点があり得る。したがって、上記多孔性支持体の移動時間及びMD方向の液滴滴下周期を適切に調節することにより、ポリアミド活性層の形成面積や厚さなどを調節する必要がある。上記多孔性支持体の移動時間及びMD方向の液滴滴下周期は、滴下される液滴の体積、液滴の広がり性、製造しようとする水処理分離膜の物性などを考慮して適宜調節されることができる。好ましくは、下記数式1を満たす範囲で行われることができる。

【0045】

[数1]

$$0.25R \leq v \times \Delta t \leq 0.75R \quad \cdots \text{[式1]}$$

【0046】

このとき、上記 v は多孔性支持体の移動速度、 Δt は多孔性支持体の移動方向に沿って滴下される有機溶液の液滴の滴下周期、 R は平坦化した液滴の底面の中心を通過する弦のうち最も長い弦の長さ、即ち、平坦化が完了した液滴の底面の長径を意味する。

【0047】

このとき、上記多孔性支持体の移動速度 v とMD方向の液滴滴下周期 Δt の積とは、 Δt の時間で多孔性支持体が移動した距離を意味する。これは、時間間隔を置いて落下された液滴間の滴下間隔となる。即ち、上記数式1は液滴間の間隔が平坦化が完了した液滴底面の長径の $0.25 \sim 0.75$ 倍程度であることを意味する。本発明者らの研究によると、MD方向の液滴間の間隔が上記数値範囲を満たす場合、比表面積、表面粗度、透過流量及び塩除去率の特性がすべて優れることが確認できた。また、生産性を考慮するとき、上記 Δt は $1/60$ 秒 ~ 1.5 秒程度であることがより好ましい。

【0048】

また、上記のように多孔性支持体を移動させながら液滴を滴下する場合、上記多孔性支持体の移動方向（MD方向）とともに、上記多孔性支持体の幅方向（TD方向）に沿って

滴下される有機溶液の液滴も一定の時間間隔を置いて滴下されることができる。このとき、上記 T D 方向の液滴が滴下される時間間隔（即ち、滴下周期）は、T D 方向に滴下される液滴数や液滴当たりの体積などによって異なるが、生産性を考慮するとき、上記多孔性支持体の幅方向（T D 方向）に沿って滴下される有機溶液の液滴の滴下周期は多孔性支持体の移動方向（M D 方向）に沿って滴下される有機溶液の液滴の滴下周期より短いことが好ましい。

【0049】

次に、図 7 から図 9 を参照して液滴を同時に滴下したときの液滴の状態変化について説明する。具体的には、図 7 は同時滴下された有機溶液の液滴がポリアミド活性層上に達したばかりの状態を示す図面であり、図 8 は有機溶液の液滴が平坦化する過程を示す図面であり、図 9 は平坦化及び界面重合が完了した状態を示す図面である。それぞれの図面において、(a) は側面図、(b) は上面図、(c) は液滴におけるアシルハライド化合物の濃度勾配または界面重合の厚さを示すグラフである。

【0050】

図 7 から図 9 に示されているように、同時滴下された液滴は同時に四方に広がり、重畳する部分が形成されるようになる。上記重畳部には、2 つの液滴に含まれたアシルハライド化合物がすべて存在するため、アシルハライド化合物の濃度が重畳しない周辺部に比べて相対的に高い（図 8 (b) を参照）。これにより、液滴中心部だけでなく、液滴と液滴が重なる部分でも界面重合反応が活発に行われ、図 8 (c) に示されているような厚さ勾配を有するポリアミド活性層が形成されるようになる。即ち、順に滴下された液滴とは異なって、同時滴下された液滴の最外郭部のみに臨界領域 1 3 4 が形成され、液滴の重畳部には臨界領域が形成されなくなる。その結果、時間間隔を置いて滴下された液滴に比べて相対的に粗密なポリアミド活性層が形成されて相対的に高い塩除去率を具現することができる。ただし、表面粗度の増加量は、順次滴下方式に比べて相対的に低下する。

【0051】

上記で説明した通り、同時滴下及び順次滴下はそれぞれ長所を有するため、水処理分離膜が適用される用途または求められる物性に適合する方式を用いることができる。例えば、高い塩除去率が求められる場合は、全面積同時滴下方式で製造された水処理分離膜を用いることができ、耐塩素性が高く求められる場合は、順次滴下によって製造された水処理分離膜を用いることができる。

【0052】

また、水処理分離膜の生産性、透過流量及び塩除去率の特性側面において、水処理分離膜の製造時に、一方向、例えば、M D 方向には順次滴下を行い、他の方向、例えば、T D 方向には同時滴下を行う方法のように、同時滴下及び順次滴下をともに適用することもできる。より具体的には、本発明の上記ポリアミド活性層を形成する段階は、上記多孔性支持体の移動方向（M D 方向）に沿って滴下される有機溶液の液滴などを一定の時間間隔を置いて滴下し、上記多孔性支持体の幅方向（T D 方向）に沿って滴下される有機溶液の液滴は同時に滴下する方法で行うことができる。

【0053】

このとき、上記 M D 方向に沿って滴下される有機溶液の液滴は上記数式 1 を満たすように滴下されることが好ましく、上記多孔性支持体の幅方向（T D 方向）に沿って滴下される有機溶液の液滴の滴下間隔（D）は下記数式 2 を満たすようにすることが好ましい。

【0054】

[数 2]

$$R' \leq D \leq 3 / 16 (R^2 h) \quad \cdots \text{[式 2]}$$

【0055】

このとき、R' は液滴がアミン水溶液層に達する直前の液滴の長径、D は幅方向に沿って滴下される液滴の滴下間隔、R は平坦化が完了した有機溶液の液滴の底面の長径、h は平坦化が完了した有機溶液の液滴の高さである。

【0056】

ここで、上記「長径」とは、液滴の中心を通過する弦のうち最も長い弦の長さを意味し、上記液滴の滴下間隔（D）はスポイト、ノズルのような液滴滴下手段の配置間隔で測定されることができる。具体的には、上記液滴の滴下間隔（D）は、1 mm～50 mm程度であることができ、例えば、1 mm～30 mm、10 mm～30 mm、または20 mm～40 mm程度であることができる。

【0057】

図10には上記のような水処理分離膜の製造方法を具現するための製造装置の一具現例が示されている。図10のように、本発明による水処理分離膜の製造方法は、有機溶液を貯蔵する有機溶液貯蔵タンク10、アミン水溶液層上に有機溶液の液滴を滴下するための液滴滴下手段20、アミン水溶液層が形成された多孔性支持体50を移動させる移動手段30と、乾燥手段40と、を含む装置を用いて具現されることができる。このとき、上記液滴滴下手段20は、多孔性支持体の幅方向（TD方向）に複数の液滴を同時に滴下できるように構成されることが好ましい。

10

【0058】

上記のような滴下方式で製造された本発明の水処理分離膜のポリアミド活性層は、滴下された液滴が平坦化して形成されたアミン化合物との界面重合度が高い中心部、及びアミン化合物との界面重合度が低い臨界領域を有するようになる。このとき、上記中心部及び臨界領域は、界面重合度の差異によって界面重合の厚さが異なるようになる。その結果、ポリアミド活性層の全面積において類似した界面重合度を有する従来のポリアミド系水処理分離膜に比べて高い活性層の表面粗度を有するようになる。より具体的には、本発明による水処理分離膜は、ポリアミド活性層表面の算術平均粗度（Ra）が60 nm～100 nm程度と高く、その結果、長時間の使用後にも耐塩素性の減少程度が少ないため優れた透過流量及び塩除去特性を示す。このとき、上記算術平均粗度（Ra）は、例えば、AFM（Digital Instruments Nanoscope V MMAFM-8 Multimode）を用いて測定することができる。

20

【0059】

一方、本発明者らは、本発明による水処理分離膜のポリアミド活性層における重合度偏差を確認するために、以下のような実験を行った。まず、ポリアミド活性層の表面をHCl溶液で酸処理し、ポリアミド活性層に存在する-COCl基をすべて-COOHで置換した。その後、フーリエ変換赤外線分光器を用いて上記酸処理されたポリアミド活性層表面のIRデータを測定した。測定されたIRデータを用いて、アミド基と結合したC=O二重結合（-CONH-）のピーク高さに対するカルボキシ基のC=O二重結合（-COOH）のピーク高さの比を測定した。

30

【0060】

上記実験において、上記フーリエ変換赤外線分光器としては、ATR（Ge）FT-IR装置のFTS-7000（製造社：Varian）を使用しており、アミド基と結合したC=O二重結合のピークは 1663 cm^{-1} 近傍、カルボキシ基のC=O二重結合のピークは 1709 cm^{-1} 近傍で示された。

【0061】

上記実験の結果、本発明のように滴下方式によって製造された水処理分離膜のポリアミド活性層の場合、アミド基と結合したC=O二重結合のピーク高さに対するカルボキシ基のC=O二重結合のピーク高さの比の最小値に対する最大値の比が1.2～4程度、好ましくは1.5～4程度と示された。

40

【0062】

一方、本発明において、上記アミド基と結合したC=O二重結合のピーク高さに対するカルボキシ基のC=O二重結合のピーク高さの比の最小値に対する最大値の比は、少なくとも $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 以上の面積、例えば、 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 、 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 、または $15\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ の面積に対して測定されたIRデータを用いて計算されることが好ましい。このとき、IRデータの測定間隔は、横方向及び縦方向にそれぞれ1 mm～10 mm程度、例えば、1 mm～5 mm、または3 mm～10 mm程度であることが好ましい。

50

【0063】

より具体的には、本発明の水処理分離膜は、上述のように、ポリアミド活性層に滴下された液滴が平坦化してアミン化合物との界面重合度が高い中心部、及びアミン化合物との界面重合度が低い臨界領域が形成されるが、上記臨界領域では界面重合によって形成されるアミド基の比率が低いため、アミド基と結合したC=O二重結合のピーク高さに対するカルボキシ基のC=O二重結合のピーク高さの比が高く示され、上記中心部では相対的にアミド基の比率が高いためアミド基と結合したC=O二重結合のピーク高さに対するカルボキシ基のC=O二重結合のピーク高さの比が低く示される。例えば、本発明の水処理分離膜では、上記臨界領域において示されるアミド基と結合したC=O二重結合のピーク高さに対するカルボキシ基のC=O二重結合のピーク高さの比（即ち、最大値）が0.17～0.19程度であることができ、上記中心部において示されるアミド基と結合したC=O二重結合のピーク高さに対するカルボキシ基のC=O二重結合のピーク高さの比（即ち、最小値）が0.05～0.07程度であることができる。

10

【0064】

これに対し、アシルハライド有機溶液をアミン水溶液上に塗布または浸漬する方式でポリアミド活性層を形成する従来の水処理分離膜の場合は、ポリアミド活性層においてアミド基と結合したC=O二重結合のピーク高さに対するカルボキシ基のC=O二重結合のピーク高さの比の最小値に対する最大値の比が非常に低く示された。より具体的には、上記従来の水処理分離膜の場合、ポリアミド活性層の全面積においてアミド基と結合したC=O二重結合のピーク高さに対するカルボキシ基のC=O二重結合のピーク高さの比は0.13～0.16と比較的均一に示され、アミド基と結合したC=O二重結合のピーク高さに対するカルボキシ基のC=O二重結合のピーク高さの比の最小値に対する最大値の比は1.13程度であった。

20

【0065】

以上で説明した通り、本発明による水処理分離膜のポリアミド活性層の場合、位置によって重合度の偏差が大きく、その結果、表面粗度及び活性比表面積が広くて耐塩素性の持続時間が高くなり、長時間の高い塩除去率及び透過流量を維持することができる。

【0066】

一方、本発明の水処理分離膜は、上記ポリアミド活性層を0.5%のローダミンB（Rhodamine B）水溶液（Sigma aldrich社）で染色したとき、上記ポリアミド活性層の少なくとも一部領域に2つ以上の弧（arc）が互いに連結されて形成される曲線型パターンが少なくとも一つ以上現れる。このとき、上記「弧（arc）」とは、二つの点をつなぐ曲線を意味し、両終点と両終点をつなぐ曲線部からなる。例えば、上記弧（arc）は、これに限定されないが、円、楕円などのような円形閉曲線の一部であることができる。このとき、上記円形の閉曲線は一つの液滴が滴下された後、平坦化して形成される構造物の底面状を示すもので、円に係る数学的な定義（即ち、中心からの距離が同一の点の集まり）を満たすもののみを意味するのではなく、円と類似した形状の閉曲線、例えば、楕円、半円、歪んだ円形、またはでこぼこの閉曲線をすべて含む概念で理解されなければならない。また、上記曲線型パターンを形成するそれぞれの円形閉曲線の形状は、同一であっても、異なってもよい。

30

40

【0067】

一方、上記円形閉曲線の長径は、液滴の滴下間隔、有機溶液内のアシルハライド化合物の濃度、滴下される液滴当たりの体積などによって異なることができる。また、これに制限されないが、水処理分離膜の物性を考慮するとき、5mm～100mm程度であることが好ましく、15mm～35mm程度であることがより好ましい。

【0068】

また、上記円形閉曲線の中心間の距離は、一般的に液滴滴下間隔と類似して形成され、好ましくは1mm～50mm程度、例えば、1mm～30mm、10mm～30mm、または20mm～40mm程度であることができる。一方、本発明において、上記円形閉曲線の中心とは、液滴が滴下される位置に対応する点を意味する。

50

【0069】

なお、本発明において、上記円形閉曲線は、規則的または不規則的に配列されることができる。このとき、上記曲線型パターンを形成する円形閉曲線の配列は液滴の滴下間隔によって異なるため、滴下間隔を調節することにより、所望する形状のパターンを形成することができる。

【0070】

一方、本発明において、上記曲線型パターンは、その厚さが上記円形閉曲線の長径の4%～25%程度であることが好ましい。このとき、上記曲線型パターンの厚さとは、染色によって認知される曲線の平均線幅を意味する。円形閉曲線の長径及び厚さが上記範囲を満たす場合、高い表面粗度及び浄水性能を得ることができる。

10

【0071】

一方、上記曲線型パターンはポリアミド重合度が低い臨界領域に現れる。これは、臨界領域の重合度が低いためポリアミド活性層がそれほど緻密ではない構造で形成され、重合度が高い領域、即ち、ポリアミド活性層が緻密に形成された領域に比べて染料による吸着が充分に行われて相対的に円滑に染色されるためである。即ち、上記染色によって現れるパターンは、本発明による水処理分離膜のポリアミド活性層に重合度が特に低い臨界領域が存在することを示す。

【0072】

上記曲線型パターンは、液滴の滴下方式及び滴下間隔によってその形状が異なって現れることができる。図11には本発明のような滴下方式によって製造された水処理分離膜のポリアミド活性層をローダミンB水溶液で染色したときに現れるパターン形状が示されている。

20

【0073】

図11(a)は多孔性支持体をMD方向に移動させながらTD方向及びMD方向に液滴を順に滴下する場合に現れるパターン形状を示すものである。本発明において、上記曲線型パターンは、図11(a)に示されているように、各弧の両終点が他の弧の曲線部と連結された形態であることができる。このとき、上記2つ以上の弧は、同一方向（例えば、下方向）に膨らむように配列されることが好ましい。

【0074】

また、図11(b)は液滴滴下時にTD方向に液滴を一定間隔で同時滴下し、MD方向に液滴を順次滴下した場合に現れるパターン形状を示すものである。図11(b)に示されているように、本発明の上記曲線型パターンは、2つ以上の弧(arc)が一行に配列され、隣接した弧(arc)がそれぞれの弧の終点で連結された形態で形成されることができる。このとき、上記2つ以上の弧は、同一方向（例えば、下方向）に膨らむように配列されることが好ましく、上記2つ以上の弧の配列方向（即ち、TD方向）に対して垂直方向（即ち、MD方向）に沿って曲線型パターンが繰り返し現れることもできる。

30

【0075】

また、図面に示されていないが、水処理分離膜の全面積に対して液滴を同時に滴下する場合は、ポリアミド活性層の中央部分にはパターンが現れず、4面の最外郭の縁のみに曲線型パターンが現れることもできる。より具体的には、2つ以上の弧(arc)がMD方向に沿って一行に配列され、隣接した弧(arc)がそれぞれの弧の終点で連結された形態の曲線型パターンが2つ、及び2つ以上の弧(arc)がTD方向に一行に配列され、隣接した弧(arc)がそれぞれの弧の終点で連結された形態の曲線型パターンが2つ現れることができる。

40

【0076】

一方、図12にはアミン水溶液層上にアシルハライド有機溶液をスロットーコーティング方式で塗布して形成されたポリアミド活性層をローダミンB水溶液で染色した後の撮影写真が示されている。図12に示されているように、従来の方式によって製造されたポリアミド活性層の場合、ローダミンB水溶液で染色しても、特別なパターンが現れないことが分かる。

50

【0077】

一方、上記のような本発明の水処理分離膜としては、精密濾過膜（Micro Filtration）、限外濾過膜（Ultra Filtration）、ナノ濾過膜（Nano Filtration）、または逆浸透膜（Reverse Osmosis）などが用いられることができ、逆浸透膜が用いられることが特に好ましい。

【0078】

本発明は、上記本発明による水処理分離膜を少なくとも一つ以上含む水処理モジュールを提供する。上記本発明による水処理モジュールの具体的な種類は、特に制限されないが、板型（plate & frame）モジュール、管型（tubular）モジュール、中空糸型（Hollow & Fiber）モジュール、または渦巻型（spiral wound）モジュールなどが含まれる。また、本発明の水処理モジュールは、上述の本発明の水処理分離膜を含む限り、その他の構成や製造方法などは特に制限されず、当業界において公知の一般的な手段を制限なく採用することができる。

10

【0079】

上記のような本発明の水処理モジュールは、家庭用／産業用浄水装置、下水処理装置、海淡水処理装置に有用に用いられることができる。

【0080】

以下では、具体的な実施例を挙げて本発明をより詳細に説明する。

【0081】

実施例 1

20

DMF（N，N－ジメチルホルムアミド）溶液に18重量%のポリスルホン固形分を入れて80℃～85℃において12時間以上溶かすことで、均一の液相を得た。この溶液をポリエステル材質の厚さ95～100μmを有する不織布上に厚さ45～50μmでキャストして多孔性ポリスルホン支持体を形成した。

【0082】

上記方法によって製造された多孔性ポリスルホン支持体を2重量%のメタフェニレンジアミン、1重量%のトリエチルアミン、及び2.3重量%のカンファースルホン酸を含む水溶液に2分間入れてから取り出した後、支持体上における過剰の水溶液を25psiのローラーを用いて除去し、常温で1分間乾燥した。

30

【0083】

次に、非極性有機溶媒（炭素数5個～12個のアルカン化合物）のISOL-C（CAS No. 64741-66-8、SKC製造）に0.1体積%のトリメソイルクロライドを含有した有機溶液をアミン水溶液層が形成された多孔性支持体の上部に、上記多孔性支持体を線速1m/minで移動させ、上記多孔性支持体1m²当たり100mlの量で滴下した。このとき、有機溶液の液滴当たりの体積は0.01mlであった。多孔性支持体の幅方向に1cmの間隔で液滴を同時滴下し、移動方向に1.7回/secの周期で液滴を滴下した。滴下後、60℃のオーブンにおいて10分間乾燥して水処理分離膜を製造した。

【0084】

実施例 2

40

有機溶液の滴下体積を液滴当たり0.05mlとし、多孔性支持体の移動方向に0.34回/secの周期で液滴を滴下した点を除いては、実施例1と同一方法で水処理分離膜を製造した。

【0085】

実施例 3

有機溶液の滴下体積を液滴当たり0.1mlとし、多孔性支持体の移動方向に0.17回/secの周期で液滴を滴下した点を除いては、実施例1と同一方法で水処理分離膜を製造した。

【0086】

実施例 4

50

有機溶液の滴下体積を液滴当たり 0.2 ml とし、多孔性支持体の移動方向に 0.09 回/sec の周期で液滴を滴下した点を除いては、実施例 1 と同一方法で水処理分離膜を製造した。

【0087】

実施例 5

多孔性支持体 1 m² 当たり 200 ml の有機溶液を滴下し、有機溶液の滴下体積を液滴当たり 0.02 ml にして滴下した点を除いては、実施例 1 と同一方法で水処理分離膜を製造した。

【0088】

実施例 6

多孔性支持体 1 m² 当たり 200 ml の有機溶液を滴下し、有機溶液の滴下体積を液滴当たり 0.1 ml にして滴下した点を除いては、実施例 2 と同一方法で水処理分離膜を製造した。

【0089】

実施例 7

多孔性支持体 1 m² 当たり 200 ml の有機溶液を滴下し、有機溶液の滴下体積を液滴当たり 0.2 ml にして滴下した点を除いては、実施例 3 と同一方法で水処理分離膜を製造した。

【0090】

実施例 8

多孔性支持体 1 m² 当たり 200 ml の有機溶液を滴下し、有機溶液の滴下体積を液滴当たり 0.4 ml にして滴下した点を除いては、実施例 4 と同一方法で水処理分離膜を製造した。

【0091】

実施例 9

アミン水溶液層が形成された多孔性支持体の移動速度を 2 m/min とし、多孔性支持体 1 m² 当たり 200 ml の有機溶液を滴下した点を除いては、実施例 3 と同一にして実験を行った。

【0092】

実施例 10

アミン水溶液層が形成された多孔性支持体の移動速度を 2 m/min とし、多孔性支持体 1 m² 当たり 200 ml の有機溶液を滴下した点を除いては、実施例 4 と同一にして実験を行った。

【0093】

実施例 11

DMF (N, N-ジメチルホルムアミド) 溶液に 18 重量% のポリスルホン固形分を入れて 80℃～85℃ において 12 時間以上溶かすことで、均一な液相を得た。この溶液をポリエステル材質の厚さ 95～100 μm の不織布上に厚さ 45～50 μm でキャストして多孔性ポリスルホン支持体を形成した。

【0094】

上記方法によって製造された多孔性ポリスルホン支持体を 2 重量% のメタフェニレンジアミン、1 重量% のトリエチルアミン、及び 2.3 重量% のカンファースルホン酸を含む水溶液に 2 分間入れてから取り出した後、支持体上における過剰の水溶液を 25 psi のローラを用いて除去し、常温で 1 分間乾燥した。

【0095】

次に、非極性有機溶媒（炭素数 5 個～12 個のアルカン化合物）の ISOL-C (CAS No. 64741-66-8、SKC 製造) に 0.1 体積% のトリメソイルクロライドを含有した有機溶液をアミン水溶液層が塗布された多孔性支持体の上部に、噴射ノズルによって同時滴下して界面重合反応させた。このとき、上記有機溶液は、多孔性支持体の表面積 1 m² 当たり 250 ml の量で滴下された。液滴当たりの体積は 0.005 ml、

10

20

30

40

50

滴下面積は $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ であった。滴下後、 60°C のオープンにおいて 10 分間乾燥してコーティング層を形成した。

【0096】

実施例 12

有機溶液の滴下体積を液滴当たり 0.01 ml とし、その他の条件は実施例 11 と同一にして実験を行った。

【0097】

実施例 13

有機溶液の滴下体積を液滴当たり 0.02 ml とし、その他の条件は実施例 11 と同一にして実験を行った。

10

【0098】

実施例 14

有機溶液の滴下体積を液滴当たり 0.03 ml とし、その他の条件は実施例 11 と同一にして実験を行った。

【0099】

実施例 15

有機溶液の滴下体積を液滴当たり 0.05 ml とし、その他の条件は実施例 11 と同一にして実験を行った。

【0100】

実施例 16

有機溶液の滴下体積を液滴当たり 0.07 ml とし、その他の条件は実施例 11 と同一にして実験を行った。

20

【0101】

実施例 17

有機溶液の滴下体積を液滴当たり 0.1 ml とし、その他の条件は実施例 11 と同一にして実験を行った。

【0102】

実施例 18

有機溶液の滴下体積を液滴当たり 0.15 ml とし、その他の条件は実施例 11 と同一にして実験を行った。

30

【0103】

実施例 19

有機溶液の滴下体積を液滴当たり 2.0 ml とし、その他の条件は実施例 11 と同一にして実験を行った。

【0104】

比較例

DMF (N, N-ジメチルホルムアミド) 溶液に 18 重量% のポリスルホン固形分を入れて $80^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ において 12 時間溶かして均一な液相を得た。この溶液をポリエステル材質の厚さ $95 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の不織布上に厚さ $45 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ でキャストして多孔性ポリスルホン支持体を形成した。

40

【0105】

上記方法によって製造された多孔性ポリスルホン支持体を 2 重量% のメタフェニレンジアミン、 1 重量% のトリエチルアミン、及び 2.3 重量% のカンファースルホン酸を含む水溶液に 2 分間入れてから取り出した後、支持体上における過剰の水溶液を 25 psi のローラを用いて除去し、常温で 1 分間乾燥した。

【0106】

次に、非極性有機溶媒 (炭素数 5 個 ~ 12 個のアルカン化合物) の ISOL-C (CAS No. $64741-66-8$ 、SKC 製造) に 0.1 体積% のトリメソイルクロライドを含有した有機溶液をアミン水溶液が塗布された多孔性支持体の上部に均一に塗布して界面重合反応させた。

50

【0107】

塗布後、60℃のオープンにおいて10分間乾燥してコーティング層を形成した。

【0108】

実験例1－浄水性能の評価

上記実施例1～19及び比較例によって製造された逆浸透膜の初期塩除去率及び初期透過流量を800psiの圧力下において測定した。初期塩除去率及び初期透過流量は25℃において32,000ppmの塩化ナトリウム水溶液を4500mL/minの流量で供給しながら測定した。膜の評価に用いられた逆浸透膜セル装置は、平板型透過セル、高圧ポンプ、貯蔵槽及び冷却装置を備える。また、平板型透過セルの構造は、クロスフロー(cross-flow)方式で、有効透過面積は28cm²である。次に、洗浄された逆浸透分離膜を透過セルに設置した後、評価装備の安定化のために、3次蒸留水を用いて約1時間の予備運転を十分に行った。その後、32,000ppmの塩化ナトリウム水溶液に交替して圧力及び透過流量が正常状態に達するまで約1時間の装備運転を行った後、10分の間に透過される水の量を測定して流量を計算し、伝導度メーター(Conductivity Meter)を用いて透過前後の塩濃度を分析して塩除去率を計算した。測定結果は下記表1に示した通りである。

10

【0109】

【表 1】

	初期塩除去率(%)	初期透過流量(gallon/ft ² ·day)
実施例1	97.05	48.66
実施例2	99.65	40.23
実施例3	99.71	38.90
実施例4	99.66	36.84
実施例5	99.58	37.16
実施例6	99.51	36.09
実施例7	99.48	35.53
実施例8	99.47	35.47
実施例9	99.47	37.57
実施例10	99.23	40.51
実施例11	98.89	31.69
実施例12	99.00	31.92
実施例13	99.15	36.34
実施例14	99.29	41.64
実施例15	99.18	42.82
実施例16	99.16	40.55
実施例17	99.22	38.71
実施例18	98.74	36.45
実施例19	94.21	30.01
比較例	98.87	25.25

【0110】

上記表1によると、有機溶液をアミン水溶液層が形成された多孔性支持体上に滴下させる方法によって製造された実施例1～19の水処理分離膜の場合、均一な塗布によって製造された比較例に比べて優れた透過流量特性及び塩除去率を有することが分かる。これは、液滴が自由落下して支持層内部の深いところまで有機溶液が浸透することができるため、支持層表面の気孔内により粗密なポリアミド層を形成し、ポリアミド層表面では高い活性比表面積を有するためである。

【0111】

実験例2—時間による耐塩素性の評価

実施例2、実施例14及び比較例によって製造された逆浸透膜を評価した。32,000ppmのNaCl水溶液及び2,000ppmのNaOClを含有する混合水溶液を用いて800psiにおける初期塩除去率及び初期透過流量を測定した後、6時間経過後及び12時間経過後の塩除去率及び初期透過流量を測定した。測定結果は表2に示した通りである。

【0112】

【表 2】

	塩除去率(%)			透過流量(gallon/ft ² ·day)		
	NaOClの 投入直後	NaOCl露出6 時間後	NaOCl露出12 時間後	NaOClの 投入直後	NaOCl露出6 時間後	NaOCl露出12 時間後
実施例2	99.65	99.49	99.38	40.23	40.85	41.07
実施例14	99.31	96.03	95.47	41.82	40.35	39.84
比較例	98.85	94.31	76.39	25.38	25.08	24.15

10

【0113】

上記表2によると、比較例の場合、NaOClに6時間及び12時間露出した後の塩除去率の減少量がそれぞれ4.59%、22.7%であるのに対し、実施例2の場合はNaOClに露出した6時間及び12時間後の塩除去率の減少量がそれぞれ0.16%、0.27%、実施例14の場合はそれぞれ3.3%、3.87%であった。即ち、本発明による水処理分離膜の場合、塩素露出による浄水特性が比較例に比べて非常に少ないことが確認できた。

【0114】

実験例3－表面粗度の測定

20

実施例14、実施例15、実施例17及び比較例によって製造された水処理分離膜で5μm×5μmのサイズを有する試料を製作し、AFM(Digital Instruments Nanoscope V MMAFM-8 Multimode)を用いて試料全体のサイズに対して粗度分析(Roughness Analysis)を行い、Ra値を測定した。測定結果は表3に示した通りである。

【0115】

【表 3】

試料	Ra(nm)
実施例14	68.65
実施例15	69.40
実施例17	65.45
比較例	38.65

30

【0116】

表3の結果によると、本発明の製造方法によって形成された水処理分離膜の算術平均粗度(Ra)値が比較例の水処理分離膜に比べて大きいことが分かる。

【0117】

40

実験例4－IRデータの分析

実施例2及び比較例によって製造された水処理分離膜を5cm×5cmのサイズに裁断し、試料を製作した後、上記試料をHCl溶液に入れて酸処理した。次に、ATR(Ge)FT-IR装置のFTS7000(製造社:Varian)を用いて、上記のように処理された試料の表面において横及び縦5mmの間隔でIRデータを測定し、アミド基と結合したC=O二重結合のピーク高さに対するカルボキシ基のC=O二重結合のピーク高さの比を計算し、計算された値の最小値及び最大値を確認した。結果は下記表4に示した通りである。

【0118】

【表 4】

区分	最小値	最大値
実施例2	0.057	0.191
比較例	0.1391	0.1575

【0119】

上記表4によると、実施例2によるポリアミド活性層の場合、位置によってアミン化合物とアシルハライド化合物の重合程度が非常に大きいのに対し、比較例によるポリアミド

10

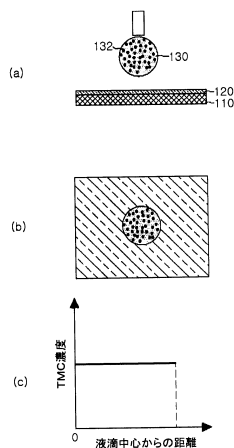
【符号の説明】

【0120】

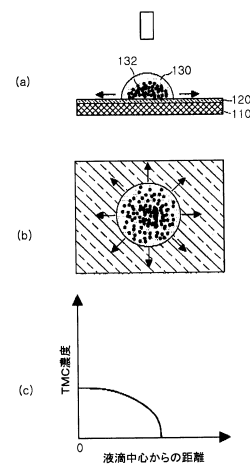
- 10 有機溶液貯蔵タンク
- 20 滴下手段
- 30 移動手段
- 40 乾燥手段
- 50 アミン水溶液層が形成された多孔性支持体
- 130、130a、130b 有機溶液の液滴
- 132 アシルハライド化合物
- 134 臨界領域

20

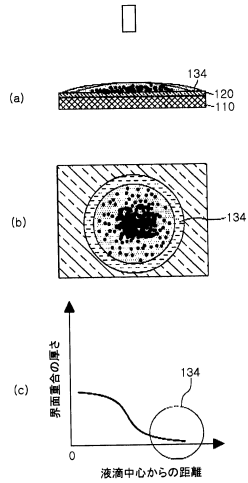
【図 1】



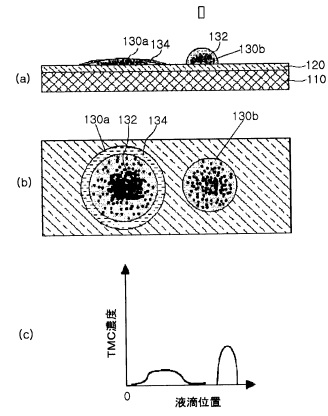
【図 2】



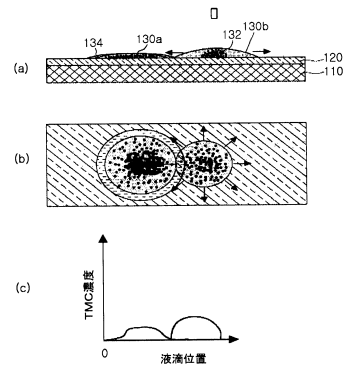
【図 3】



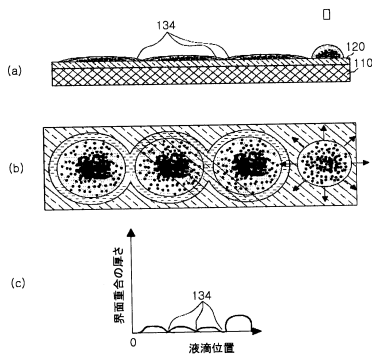
【図 4】



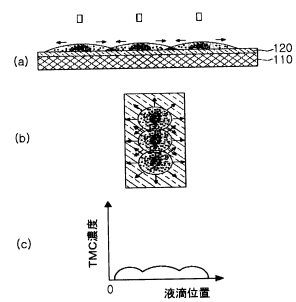
【図 5】



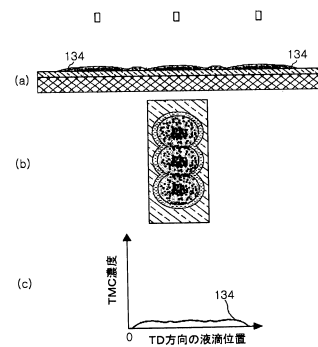
【図 6】



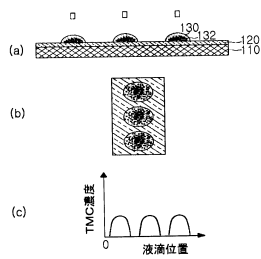
【図 8】



【図 9】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>B 0 1 D</i>	<i>63/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i> 63/08
<i>B 0 1 D</i>	<i>63/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i> 63/10
<i>B 0 1 D</i>	<i>69/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i> 69/10
<i>B 0 1 D</i>	<i>69/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i> 69/12
<i>C 0 8 J</i>	<i>9/34</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 J</i> 9/34 <i>C E Z</i>

(31)優先権主張番号 10-2013-0142098

(32)優先日 平成25年11月21日(2013.11.21)

(33)優先権主張国 韓国(KR)

(72)発明者 シン、チョンーキュ

大韓民国・ソウル・ヨンドゥンボーグ・ヨイーデロ・128 エルジー・ケム・リミテッド内

(72)発明者 リー、フィル

大韓民国・ソウル・ヨンドゥンボーグ・ヨイーデロ・128 エルジー・ケム・リミテッド内

審査官 富永 正史

(56)参考文献 特開2011-101878 (JP, A)
米国特許第06162358 (US, A)
米国特許出願公開第2012/0080380 (US, A1)
特表2014-500131 (JP, A)
国際公開第2012/057028 (WO, A1)
特開2000-107575 (JP, A)
特開平05-146654 (JP, A)
特開平09-019685 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 D 61/00-71/82

C 0 2 F 1/44

C 0 8 J 9/34