



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0129167
(43) 공개일자 2024년08월27일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>B01D 71/56</i> (2006.01) <i>B01D 61/02</i> (2006.01)
 <i>B01D 67/00</i> (2006.01) <i>B01D 69/02</i> (2006.01)
 <i>B01D 69/10</i> (2006.01) <i>B01D 69/12</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>B01D 71/56</i> (2013.01)
 <i>B01D 61/025</i> (2022.08)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7020734
 (22) 출원일자(국제) 2022년12월26일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2024년06월21일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/047975
 (87) 국제공개번호 WO 2023/127819
 국제공개일자 2023년07월06일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2021-213663 2021년12월28일 일본(JP)
 (뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인
 도레이 카부시키가이샤
 일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌
 2조메 1-1</p> <p>(72) 발명자
 미츠이, 신야
 일본 5208558 시가켄 오즈시 소노야마 1쵸메 1반
 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쵸 내
 오가와, 구미코
 일본 5208558 시가켄 오즈시 소노야마 1쵸메 1반
 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쵸 내
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 장수길, 홍미란, 박보현</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **복합 반투막**

(57) 요약

본 발명은, 미다공성 지지층과, 상기 미다공성 지지층 상에 마련된 분리 기능층을 갖는 복합 반투막이며, 상기 분리 기능층이, 특정한 부분 구조를 갖는 가교 방향족 폴리아미드를 함유하는 복합 반투막에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01D 61/027 (2022.08)

B01D 67/0006 (2013.01)

B01D 69/02 (2022.08)

B01D 69/107 (2022.08)

B01D 69/1214 (2022.08)

C02F 1/44 (2013.01)

B01D 2325/20 (2013.01)

(72) 발명자

나가노, 이즈미

일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반

1고 도레이 카부시카이가이사 시가 지교쵸 내

시무라, 하루토키

일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반

1고 도레이 카부시카이가이사 시가 지교쵸 내

(30) 우선권주장

JP-P-2022-030301 2022년02월28일 일본(JP)

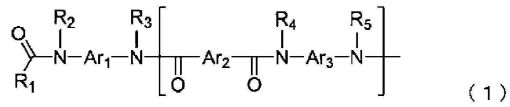
JP-P-2022-030302 2022년02월28일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

미다공성 지지층과, 상기 미다공성 지지층 상에 마련된 분리 기능층을 갖는 복합 반투막이며, 상기 분리 기능층은, 하기 식 (1)로 표시되는 부분 구조를 포함하는 가교 방향족 폴리아미드를 함유하는, 복합 반투막.

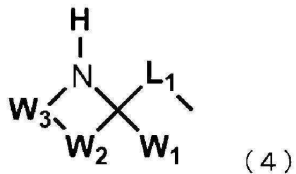
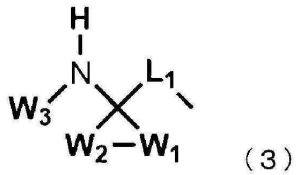
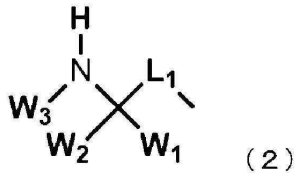


[상기 식 (1) 중의 기호의 의미는 이하와 같다.

Ar₁ 내지 Ar₃은, 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 5 내지 14의 방향족 환이다.

R₁은, 하기 식 (2) 내지 (4)의 어느 것으로 표시되는 구조를 나타낸다.

R₂ 내지 R₅는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수가 1 내지 10인 지방족 쇠이다.]



[상기 식 (2) 내지 (4) 중의 기호의 의미는 이하와 같다.

L₁은, 단결합 또는 탄소수 1 내지 6의 지방족 쇠이다.

W₁ 내지 W₃은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 헤테로 원자 또는 분자를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 6의 지방족 쇠이고, 또한 W₁ 내지 W₃의 적어도 하나는, 헤테로 원자 또는 분자를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 6의 지방족 쇠이다.

단, W₃이 수소 원자일 때, W₁과 W₂의 탄소수의 합계는 2 이상 12 이하이다. 또한, W₁ 내지 W₃은 카르보닐기를 포함하지 않는다.]

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 분리 기능층의, DD-MAS-¹³C 고체 NMR법에 의해 측정되는 (아미노기의 몰당량+카르복시기의 몰당량)/(아미드기의 몰당량)의 비가 0.56 이하인,

복합 반투막.

청구항 3

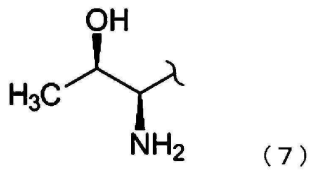
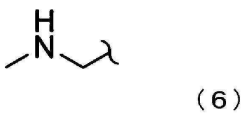
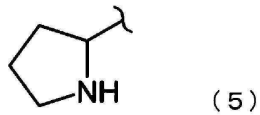
제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 식 (2) 내지 (4) 중의 L_1 이 단결합인,
복합 반투막.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 식 (2) 내지 (4) 중의 W_3 이 헤테로 원자 또는 분자를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 6의 지방족쇄인,
복합 반투막.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 식 (1) 중의 R_1 이 하기 식 (5) 내지 (8)의 어느 것으로 표시되는,
복합 반투막.

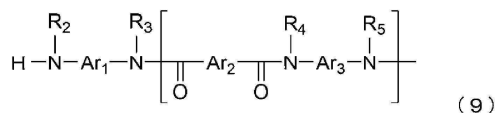


청구항 6

(a) 미다공성 지지층 상에, 하기 식 (9)의 부분 구조를 갖는 가교 방향족 폴리아미드를 함유하는 층을 형성하는 공정 및

(b) 상기 가교 방향족 폴리아미드의 말단 아미노기를, 하기 식 (10) 내지 (12)의 어느 것으로 표시되는 아미노기를 포함하는 지방족 카르복실산으로 수식하는 공정

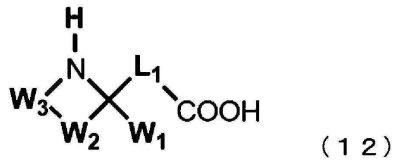
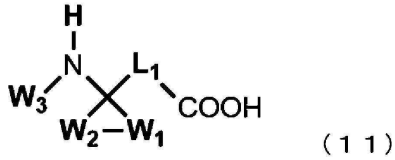
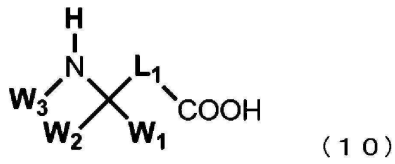
을 갖는, 복합 반투막의 제조 방법.



[상기 식 (9) 중의 기호의 의미는 이하와 같다.

Ar_1 내지 Ar_3 은, 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 5 내지 14의 방향족 환이다.

R_2 내지 R_5 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수가 1 내지 10인 지방족 쇠이다.]



[상기 식 (10) 내지 (12) 중의 기호의 의미는 이하와 같다.

L_1 은, 단결합 또는 탄소수 1 내지 6의 지방족 쇠이다.

W_1 내지 W_3 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 헤테로 원자 또는 분지를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 6의 지방족 쇠이고, 또한 W_1 내지 W_3 의 적어도 하나는, 헤테로 원자 또는 분지를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 6의 지방족 쇠이다.

단, W_3 이 수소 원자일 때, W_1 과 W_2 의 탄소수의 합계는 2 이상 12 이하이다. 또한, W_1 내지 W_3 은 카르보닐기를 포함하지 않는다.]

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 식 (10) 내지 (12) 중의 L_1 이 단결합인,

복합 반투막의 제조 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 아미노기를 포함하는 상기 지방족 카르복실산이, 프롤린, 사르코신, 2-아미노이소부티르산, 트레오닌 중 적어도 하나의 화합물인,

복합 반투막의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 액체의 여과 등에 사용되는 복합 반투막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액상 혼합물의 막 분리에 사용되는 막에는, 정밀 여과막, 한외 여과막, 나노 여과막, 역침투막 등이 있고, 이들 막은, 예를 들어 염분, 유해물을 포함한 물 등으로부터 음료를 얻는 경우나, 공업용 초순수의 제조, 배수 처리, 유기물의 회수 등에 사용되고 있다.

[0003] 현재 시판되고 있는 역침투막 및 나노 여과막의 대부분은 복합 반투막이다. 복합 반투막이란 복수의 층을 갖는 막이고, 특히 널리 사용되고 있는 복합 반투막은, 미다공성 지지층과, 다관능 방향족 아민과 다관능 방향족 산 할로겐화물의 중축합 반응에 의해 얻어지는 가교 방향족 폴리아미드를 함유하는 분리 기능층을 갖는다. 이들

복합 반투막은, 사용했을 때 얻어지는 수질의 향상을 위해, 높은 염 제거성이 요구되고 있다.

[0004] 막의 염 제거성을 향상시키는 수단으로서, 예를 들어 디아조 커플링 반응이나 브롬 함유 유리 염소 수용액에 접촉시킴으로써 가교 방향족 폴리아미드의 아민 말단을 변환하는 후처리 방법(특허문헌 1, 2)이 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 2007-090192호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 2001-259388호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

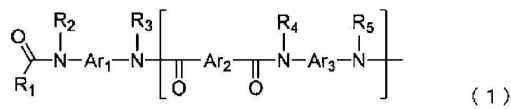
[0006] 막의 염 제거성과 투수성은 트레이드오프의 관계에 있고, 특히 역침투막이나 나노 여과막에서는 염 제거성을 증가시키면, 투수성은 크게 손상된다. 투수성이 저하되면 운전 압력을 증가시킬 필요가 있어, 운전 비용이 증대된다.

[0007] 따라서 본 발명의 목적은, 염 제거성을 향상시키면서도 투수성이 손상되지 않는 복합 반투막을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 이하의 [1] 내지 [8]의 어느 구성을 구비한다.

[0009] [1] 미다공성 지지층과, 상기 미다공성 지지층 상에 마련된 분리 기능층을 갖는 복합 반투막이며, 상기 분리 기능층은, 하기 식 (1)로 표시되는 부분 구조를 포함하는 가교 방향족 폴리아미드를 함유하는 복합 반투막.



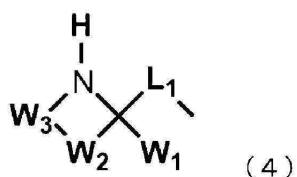
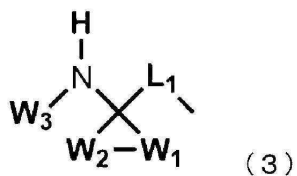
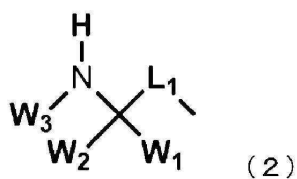
[0010]

[0011] [상기 식 (1) 중의 기호의 의미는 이하와 같다.

[0012] Ar₁ 내지 Ar₃은, 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 5 내지 14의 방향족 환이다.

[0013] R₁은, 하기 식 (2) 내지 (4)의 어느 것으로 표시되는 구조를 나타낸다.

[0014] R_2 내지 R_5 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수가 1 내지 10인 지방족 쇠이다.]



[0015] .
[0016] [상기 식 (2) 내지 (4) 중의 기호의 의미는 이하와 같다.

[0017] L_1 은, 단결합 또는 탄소수 1 내지 6의 지방족 쇠이다.

[0018] W_1 내지 W_3 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 헤테로 원자 또는 분지를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 6의 지방족 쇠이고, 또한 W_1 내지 W_3 의 적어도 하나는, 헤테로 원자 또는 분지를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 6의 지방족 쇠이다.

[0019] 단, W_3 이 수소 원자일 때, W_1 과 W_2 의 탄소수의 합계는 2 이상 12 이하이다. 또한, W_1 내지 W_3 은 카르보닐기를 포함하지 않는다.]

[0020] [2] 상기 분리 기능층의, DD-MAS- ^{13}C 고체 NMR법에 의해 측정되는 (아미노기의 몰당량+카르복시기의 몰당량)/(아미드기의 몰당량)의 비가 0.56 이하인,

[0021] [1]에 기재된 복합 반투막.

[0022] [3] 상기 식 (2) 내지 (4) 중의 L_1 이 단결합인,

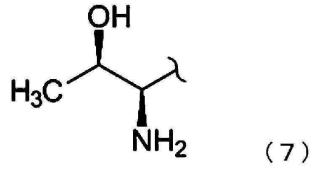
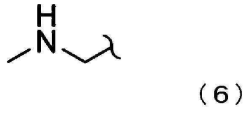
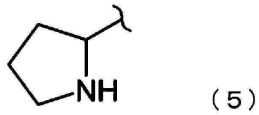
[0023] [1] 또는 [2]에 기재된 복합 반투막.

[0024] [4] 상기 식 (2) 내지 (4) 중의 W_3 이 헤테로 원자 또는 분지를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 6의 지방족 쇠인,

[0025] [1] 또는 [2]에 기재된 복합 반투막.

[0026] [5] 상기 식 (1) 중의 R_1 이 하기 식 (5) 내지 (8)의 어느 것으로 표시되는,

[0027] [1] 또는 [2]에 기재된 복합 반투막.

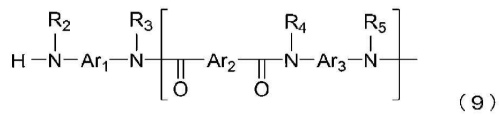


[0028]

[0029] [6] (a) 미다공성 지지층 상에, 하기 식 (9)의 부분 구조를 갖는 가교 방향족 폴리아미드를 함유하는 층을 형성하는 공정 및

[0030] (b) 상기 가교 방향족 폴리아미드의 말단 아미노기를, 하기 식 (10) 내지 (12)의 어느 것으로 표시되는 아미노기를 포함하는 지방족 카르복실산으로 수식하는 공정

[0031] 을 갖는, 복합 반투막의 제조 방법.

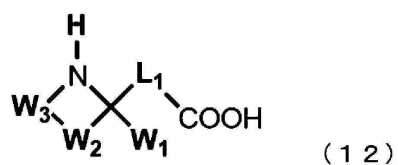
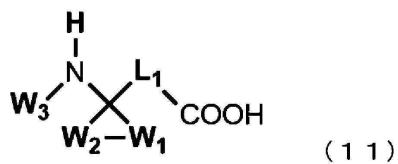
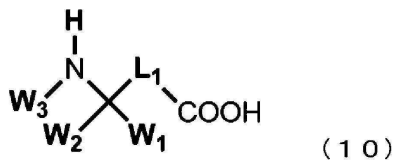


[0032]

[0033] [상기 식 (9) 중의 기호의 의미는 이하와 같다.

[0034] Ar₁ 내지 Ar₃은, 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 5 내지 14의 방향족 환이다.

[0035] R₂ 내지 R₅는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수가 1 내지 10인 지방족 쇠이다.]



[0036]

- [0037] [상기 식 (10) 내지 (12) 중의 기호의 의미는 이하와 같다.
- [0038] L_1 은, 단결합 또는 탄소수 1 내지 6의 지방족쇄이다.
- [0039] W_1 내지 W_3 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 헤테로 원자 또는 분지를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 6의 지방족쇄이고, 또한 W_1 내지 W_3 의 적어도 하나는, 헤테로 원자 또는 분지를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 6의 지방족쇄이다.
- [0040] 단, W_3 이 수소 원자일 때, W_1 과 W_2 의 탄소수의 합계는 2 이상 12 이하이다. 또한, W_1 내지 W_3 은 카르보닐기를 포함하지 않는다.]
- [0041] [7] 상기 식 (10) 내지 (12) 중의 L_1 이 단결합인,
- [0042] [6]에 기재된 복합 반투막의 제조 방법.
- [0043] [8] 아미노기를 포함하는 상기 지방족 카르복실산이, 프롤린, 사르코신, 2-아미노이소부티르산, 트레오닌 중 적어도 하나의 화합물인,
- [0044] [6] 또는 [7]에 기재된 복합 반투막의 제조 방법.

발명의 효과

- [0045] 본 발명의 복합 반투막은, 염 제거성이 높고 실용성이 있는 투수성을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0046] 이하에, 본 발명의 실시 형태에 대하여 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것들에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「중량」과 「질량」 및 「중량%」와 「질량%」는 각각 동의어로서 취급한다.
- [0047] <1. 복합 반투막>
- [0048] 본 실시 형태에 관한 복합 반투막은, 미다공성 지지층과, 상기 미다공성 지지층 상에 마련된, 분리 기능층을 갖는다. 또한, 본 발명에 관한 일 양태의 복합 반투막은, 기재 및 미다공성 지지층을 포함하는 지지막과, 상기 미다공성 지지층 상에 형성되는 분리 기능층을 구비한다.
- [0049] 분리 기능층은 실질적으로 분리 성능을 갖는 것이고, 지지막은 물을 투과하기는 하지만 실질적으로 이온 등의 분리 성능을 갖지 않고, 분리 기능층에 강도를 부여할 수 있다.
- [0050] (1) 지지막
- [0051] 본 실시 형태에 관한 복합 반투막은, 미다공성 지지층과 분리 기능층을 구비하고 있으면 되지만, 미다공성 지지층은 지지막을 구성하는 층이다. 지지막은, 기재 및 미다공성 지지층을 구비한다. 단, 본 발명은 이 구성에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 지지막은 기재를 갖지 않고, 미다공성 지지층만으로 구성되어 있어도 된다.
- [0052] (1.1) 기재
- [0053] 기재로서는, 폴리에스테르계 중합체, 폴리아미드계 중합체, 폴리올레핀계 중합체 및 이것들의 혼합물 또는 공중합체 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 기계적, 열적으로 안정성이 높은 폴리에스테르계 중합체의 패브릭이 특히 바람직하다. 패브릭의 형태로서는, 장섬유 부직포나 단섬유 부직포, 나아가 직편물을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0054] (1.2) 미다공성 지지층
- [0055] 본 실시 형태에 있어서 미다공성 지지층은, 이온 등의 분리 성능을 실질적으로 갖지 않고, 분리 성능을 실질적으로 갖는 분리 기능층에 강도를 부여하기 위한 것이다. 미다공성 지지층의 구멍의 사이즈나 분포는 특별히 한정되지 않는다. 미다공성 지지층은, 예를 들어 균일하고 미세한 구멍, 또는 분리 기능층이 형성되는 층의 표면으로부터 다른 한쪽의 면까지 서서히 큰 미세 구멍을 갖고, 또한 분리 기능층이 형성되는 층의 표면에서 미세 구멍의 크기가 0.1nm 이상 100nm 이하인 미다공성 지지층이 바람직하다. 미다공성 지지층에 사용하는 재료나 그 형상은 특별히 한정되지 않는다.

[0056] 미다공성 지지층의 소재에는, 예를 들어 폴리스ulfon, 폴리에테르sulfon, 폴리아미드, 폴리에스테르, 셀룰로오스계 폴리머, 비닐 폴리머, 폴리페닐렌sulf이드, 폴리페닐렌sulf이드sulfon, 폴리페닐렌sulfon 및 폴리페닐렌옥사이드 등의 호모 폴리머 또는 코폴리머를 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 여기서 셀룰로오스계 폴리머로서는 아세트산셀룰로오스, 질산셀룰로오스 등, 비닐 폴리머로서는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리아크릴로니트릴 등을 사용할 수 있다.

[0057] 그 중에서도, 미다공성 지지층의 소재로서, 폴리스ulfon, 폴리아미드, 폴리에스테르, 아세트산셀룰로오스, 질산셀룰로오스, 폴리염화비닐, 폴리아크릴로니트릴, 폴리페닐렌sulf이드, 폴리페닐렌sulf이드sulfon 등의 호모 폴리머 또는 코폴리머가 바람직하고, 보다 바람직하게는 아세트산셀룰로오스, 폴리스ulfon, 폴리페닐렌sulf이드sulfon 또는 폴리페닐렌sulfon을 들 수 있다. 또한, 화학적, 기계적, 열적으로 안정성이 높고, 성형이 용이한 점에서, 미다공성 지지층의 소재로서 폴리스ulfon이 특히 바람직하다.

[0058] 폴리스ulfon은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 N-메틸피롤리돈을 용매로, 폴리스티렌을 표준 물질로서 측정한 경우의 중량 평균 분자량(Mw)이 10000 이상 200000 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15000 이상 100000 이하이다.

[0059] 폴리스ulfon의 Mw가 10000 이상인 것에 의해, 미다공성 지지층으로서 바람직한 기계적 강도 및 내열성을 얻을 수 있다. 또한, Mw가 200000 이하인 것에 의해, 용액의 점도가 적절한 범위가 되어, 양호한 성형성을 실현할 수 있다.

[0060] 예를 들어, 폴리스ulfon을 사용하여 미다공성 지지층을 형성하는 경우, 폴리스ulfon의 N,N-디메틸포름아미드(이후, DMF라고 기재) 용액을, 밀하게 짠 폴리에스테르천 또는 부직포 상에 일정한 두께로 주형하고, 그것을 수중에서 습식 응고시킨다. 이 방법에 의하면, 표면의 대부분에 직경수 10nm 이하의 미세한 구멍을 갖는 미다공성 지지층을 얻을 수 있다.

[0061] 기재와 미다공성 지지층의 두께는, 복합 반투막의 강도 및 그것을 엘리먼트로 했을 때의 충전 밀도에 영향을 미친다. 충분한 기계적 강도 및 충전 밀도를 얻기 위해서는, 기재와 미다공성 지지층의 두께의 합계가, 30 μ m 이상 300 μ m 이하인 것이 바람직하고, 100 μ m 이상 220 μ m 이하이면 보다 바람직하다.

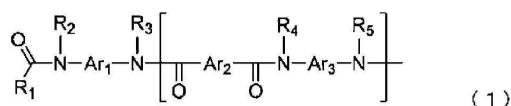
[0062] 또한, 막을 투과하는 물에 대한 저항을 최소화하면서, 분리 기능층에 기계적 강도를 부여하는 관점에서, 미다공성 지지층의 두께는, 20 μ m 이상 100 μ m 이하인 것이 바람직하고, 25 μ m 이상 50 μ m 이하가 보다 바람직하다.

[0063] 또한, 본서에 있어서, 특별히 부기하지 않는 한, 두께란, 평균값을 의미한다. 여기서 평균값이란 상가 평균값을 나타낸다. 즉, 기재와 미다공성 지지층의 두께는, 단면 관찰로 두께 방향에 직교하는 방향(막의 면방향)으로 20 μ m 간격으로 측정한, 20점의 두께의 평균값을 산출함으로써 구해진다.

[0064] (2) 분리 기능층

[0065] 분리 기능층은 가교 방향족 폴리아미드를 함유한다. 특히, 분리 기능층은, 가교 방향족 폴리아미드를 주성분으로서 함유하는 것이 바람직하다. 주성분이란 분리 기능층의 성분 중, 50질량% 이상을 차지하는 성분을 가리킨다. 분리 기능층이, 가교 방향족 폴리아미드를 50질량% 이상 포함함으로써, 높은 염 제거 성능을 발휘할 수 있다. 또한, 분리 기능층에 있어서의 가교 방향족 폴리아미드의 함유율은 80질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0066] 본 실시 형태에 있어서, 가교 방향족 폴리아미드는, 그 말단 아미노기를 통한 아미드 결합에 의해, 하기 식 (1)로 표시되는 부분 구조를 갖는다.



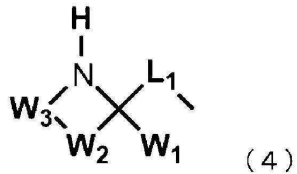
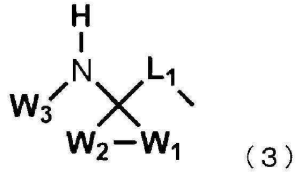
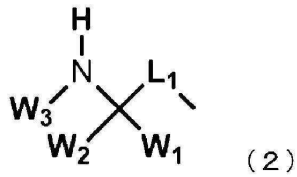
[0067]

[0068] 상기 식 (1) 중의 기호의 의미는 이하와 같다.

[0069] Ar₁ 내지 Ar₃은, 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 5 내지 14의 방향족 환이다.

[0070] R₁은, 하기 식 (2) 내지 (4)의 어느 것으로 표시되는 구조를 나타낸다.

[0071] R_2 내지 R_5 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수가 1 내지 10인 지방족 쇠이다.



[0072]

[0073] 상기 식 (2) 내지 (4) 중의 기호의 의미는 이하와 같다.

[0074] L_1 은, 단결합 또는 탄소수 1 내지 6의 지방족 쇠이다.

[0075] W_1 내지 W_3 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 헤테로 원자 또는 분자를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 6의 지방족 쇠이고, 또한 W_1 내지 W_3 의 적어도 하나는, 헤테로 원자 또는 분자를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 6의 지방족 쇠이다.

[0076] 단, W_3 이 수소 원자일 때, W_1 과 W_2 의 탄소수의 합계는 2 이상 12 이하이다. 또한, W_1 내지 W_3 은 카르보닐기를 포함하지 않는다.

[0077] 상기 식 (1) 중의 Ar_1 내지 Ar_3 은, 물이 투과하는 적절한 자유 체적을 분리 기능층에 확보하는 관점에서, 치환기를 갖고 있어도 되는 벤젠환인 것이 바람직하다. 벤젠환이 갖고 있어도 되는 치환기의 종류로서는, 예를 들어 아미노기, 카르복시기, 메틸기를 들 수 있지만, 이것들 이외의 치환기를 채용해도 된다. 또한, 벤젠환은 비치환이어도 된다.

[0078] 상기 식 (1) 중의 R_2 내지 R_5 는, 분리 기능층을 구성하는 가교 방향족 폴리아미드 사이에 수소 결합을 형성시켜, 선택 투과성의 향상에 기여하는 관점에서, 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0079] 상기 식 (2) 내지 (4) 중의 L_1 은, 분리 기능층을 구성하는 가교 방향족 폴리아미드의 친수성 저하를 억제하는 점에서, 단결합인 것이 바람직하다.

[0080] 상기 식 (2) 내지 (4) 중의 W_3 은, 복합 반투막의 투수성을 향상시키는 관점에서, 헤테로 원자 또는 분자를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 6의 지방족 쇠인 것이 바람직하다.

[0081] 가교 방향족 폴리아미드는, 다관능 방향족 아민과 다관능 방향족산 클로라이드를 모노머 성분으로서 포함하는 것이 바람직하다. 즉, 다관능 방향족 아민과 다관능 방향족산 클로라이드의 중축합물인 것이 바람직하다. 다관능 방향족 아민 및 다관능 방향족산 클로라이드의 구체예는, 제법의 란에서 설명한다.

[0082] 상기 식 (1)에 나타낸 바와 같이, R_1 은 구조 중에 아미노기를 포함한다. 상기 아미노기에 포함되는 수소 원자는 수소 결합 도너이고, 가교 방향족 폴리아미드 중의 카르보닐기나 투과수의 산소 원자와 같은 수소 결합 억셉터와의 친화성이 높고, 가교 방향족 폴리아미드와 투과수의 연속적 수소 결합의 형성에 기여한다. 이에 의해, 가교 방향족 폴리아미드를 포함하는 분리 기능층의 투수성이 높아진다.

[0083] 한편, 상기 식 (1)에 있어서의, R_1 의 구조 중의 아미노기가 갖는 수소 원자와 가교 방향족 폴리아미드 중의 카

르보닐기의 상호 작용이 견고한 경우, 가교 방향족 폴리아미드를 포함하는 분리 기능층 중의 투과수의 통과로인 구멍의 폐색이 염려된다. 그러나, 상기 식 (1) 중의 R_1 의 구조 중의 아미노기가 2급 아미노기이거나, 혹은 당해 아미노기에 인접하는 탄소 원자가 3급 탄소 또는 4급 탄소인 1급 아미노기인 점에서, 아미노기와 가교 방향족 폴리아미드 중의 카르보닐기의 상호 작용이 밀해지지 않아 거리를 확보할 수 있다. 이에 의해, 상기 상호 작용에 의한 구멍의 폐색을 억제할 수 있어, 투수성을 확보할 수 있다.

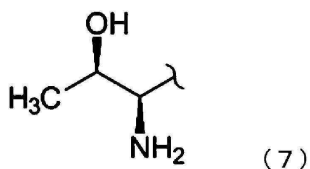
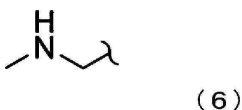
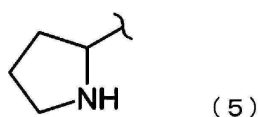
[0084] 상기 상호 작용을 더 억제하여, 투수성을 더 향상시키는 관점에서, 상기 식 (1) 중의 R_1 의 구조 중의 아미노기는 2급 아미노기인 것이 보다 바람직하다. 구체적으로는, 상기 식 (1) 중의 R_1 의 구조 중의 W_3 이, 헤테로 원자 또는 분자를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 6의 지방족쇄인 것이 바람직하다.

[0085] 또한, 상기 상호 작용에 의한 구멍의 폐색을 억제하는 관점에서, 상기 식 (1)의 R_1 의 구조 중, 즉, 상기 식 (2) 내지 (4) 중의 W_1 내지 W_3 은 카르보닐기를 포함하지 않는다.

[0086] 또한, 아미노기의 주위에는 지방족쇄가 존재하기 때문에, 지방족쇄의 탄소수가 커지면 상기 연속적 수소 결합의 형성이 저해된다. 따라서, 상기 식 (2) 내지 (4)에 있어서, L_1 혹은 W_1 내지 W_3 이 지방족쇄인 경우, 그 탄소수는 1 내지 6이고, 바람직하게는 1 내지 2이고, 보다 바람직하게는 1이다.

[0087] 또한, 상기 식 (2) 내지 (4)에 있어서, W_3 이 수소 원자일 때, W_1 과 W_2 의 탄소수의 합계는 2 이상 12 이하이고, 바람직하게는 2 이상 4 이하이고, 보다 바람직하게는 2이다.

[0088] 상기 식 (1) 중의 R_1 의 구체예로서는, 하기 식 (5) 내지 (8)을 들 수 있다. 상기 식 (1) 중의 R_1 은, 연속적 수소 결합의 형성성의 관점에서, 하기 식 (5) 내지 (8)의 어느 것으로 표시되는 것이 바람직하다.



[0089]

[0090] 또한, 분리 기능층의, DD-MAS- ^{13}C 고체 NMR법에 의해 측정되는 (아미노기의 몰당량+카르복시기의 몰당량)/(아미드기의 몰당량)의 비는 0.56 이하인 것이 바람직하다. 당해 비가 0.56 이하인 것에 의해, 분리 기능층 중의 폴리아미드가 치밀한 네트워크 구조를 형성하여, 염 제거율이 향상된다. 당해 비는 0.50 이하가 보다 바람직하고, 0.45 이하가 더욱 바람직하고, 0.42 이하가 특히 바람직하다. 또한, 투수성 채널을 분리 기능층 중에 확보하는 관점에서, 당해 비는 0.30 이상이 바람직하고, 0.35 이상이 보다 바람직하다.

[0091] 분리 기능층의 (아미노기의 몰당량+카르복시기의 몰당량)/(아미드기의 몰당량)의 비를 조정하는 방법으로서, 다관능 방향족 아민과 다관능 방향족산 클로라이드를 중축합시킨 후에 건조시키는 방법이나, 중합 공정에서 고농도의 다관능 방향족 아민 수용액과 고농도의 다관능 방향족산 클로라이드 용액을 사용하여 중합하는 방법을 들 수 있다.

[0092] DD-MAS- ^{13}C 고체 NMR법을 사용한 분리 기능층 중의 관능기량의 측정은 이하의 수순으로 행할 수 있다.

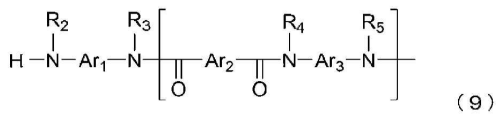
[0093] 복합 반투막이 기재를 구비하는 경우, 먼저 기재를 박리하여, 분리 기능층과 미다공성 지지층을 얻은 후, 미다공성 지지층을 용해·제거하여, 분리 기능층을 얻는다. 얻어진 분리 기능층을 DD/MAS-¹³C 고체 NMR법에 의해 측정을 행하여, 각 관능기의 탄소 피크 또는 각 관능기가 결합되어 있는 탄소 피크의 적분값의 비교로부터 각 관능기량비를 산출할 수 있다. DD-MAS-¹³C 고체 NMR 측정에는, 예를 들어 Chemagnetics사제 CMX-300을 사용할 수 있다.

[0094] <2. 복합 반투막의 제조 방법>

[0095] 본 실시 형태에 관한 복합 반투막의 제조 방법은, 이하에 설명하는 중합 공정 및 수식 공정을 포함한다.

[0096] (1) 중합 공정: 가교 방향족 폴리아미드 함유층의 형성 공정

[0097] 중합 공정이란, 미다공성 지지층 상에, 하기 식 (9)의 부분 구조를 갖는 가교 방향족 폴리아미드를 함유하는 층을 형성하는 공정이다.



[0098]

[0099] 상기 식 (9) 중의 기호의 의미는 이하와 같다.

[0100] Ar₁ 내지 Ar₃은, 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 5 내지 14의 방향족 환이다.

[0101] R₂ 내지 R₅는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수가 1 내지 10인 지방족 쇠이다.

[0102] 또한, 식 (9) 중의 Ar₁ 내지 Ar₃ 및 R₂ 내지 R₅가 나타내는 각 기의 바람직한 형태는 식 (1)과 마찬가지로이다.

[0103] 중합 공정은, 구체적으로는, 다관능 방향족 아민과 다관능 방향족산 클로라이드를 중축합함으로써 가교 방향족 폴리아미드를 형성하는 공정이고, 더 구체적으로는, 다관능 방향족 아민을 함유하는 수용액(이하, 간단히 다관능 방향족 아민 수용액이라고도 함)을 미다공성 지지층 상에 접촉시키는 공정과, 그 후에, 미다공성 지지층에 다관능 방향족산 클로라이드를 함유하는 유기 용매 용액(이하, 간단히 다관능 방향족산 클로라이드 용액이라고도 함)을 접촉시키는 공정을 갖는다.

[0104] 다관능 방향족 아민 및 다관능 방향족산 클로라이드의 적어도 한쪽이 3관능 이상인 것이 바람직하다. 이에 의해, 강직한 분자쇄가 얻어져, 수화 이온이나 붕소 등의 미세한 용질을 제거하기 위한 양호한 구멍 구조가 형성된다.

[0105] 다관능 방향족 아민이란, 1분자 중에 제1급 아미노기 및 제2급 아미노기 중 적어도 한쪽의 아미노기를 2개 이상 갖고, 또한 아미노기 중 적어도 하나는 제1급 아미노기인 방향족 아민이다. 다관능 방향족 아민으로서, o-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, o-크실릴렌디아민, m-크실릴렌디아민, p-크실릴렌디아민, o-디아미노피리딘, m-디아미노피리딘 및 p-디아미노피리딘 등의 오르토위, 메타위 또는 파라위의 어느 위치 관계에서 방향환에 결합한 2개의 아미노기를 갖는 화합물, 그리고 1,3,5-트리아미노벤젠, 1,2,4-트리아미노벤젠, 3,5-디아미노벤조산, 3-아미노벤질아민, 4-아미노벤질아민 등이 예시된다. 이들 다관능 방향족 아민 중 1종류가 사용되어도 되고, 복수 종류가 조합되어 사용되어도 된다. 특히, 선택 분리성, 투과성 및 내열성이 우수한 막이 얻어진다는 점에서, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민 및 1,3,5-트리아미노벤젠 중 적어도 1종의 화합물이, 다관능 방향족 아민으로서 적합하게 사용된다. 그 중에서도, 입수의 용이성이나 취급의 용이함으로부터, m-페닐렌디아민이 바람직하다.

[0106] 다관능 방향족산 클로라이드는, 1분자 중에 적어도 2개의 클로로카르보닐기를 갖는 방향족산 클로라이드이다. 3관능산 클로라이드로서는, 트리메스산클로라이드 등이 예시되고, 2관능산 클로라이드로서는, 비페닐디카르복실산디클로라이드, 아조벤젠디카르복실산디클로라이드, 테레프탈산클로라이드, 이소프탈산클로라이드, 나프탈렌디카르복실산클로라이드 등이 예시된다. 이들 다관능 방향족산 클로라이드 중 1종류가 사용되어도 되고, 복수 종류가 조합되어 사용되어도 된다. 특히, 선택 분리성, 투과성 및 내열성이 우수한 막이 얻어진다는 점에서, 1분자 중에 2 내지 4개의 염화카르보닐기를 갖는 다관능 방향족산 클로라이드가 바람직하고, 트리메스산클로라이드가 보다 바람직하다.

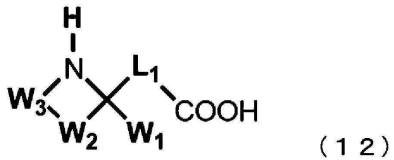
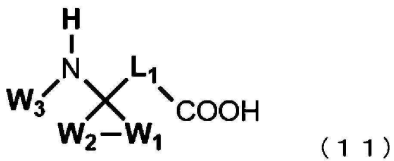
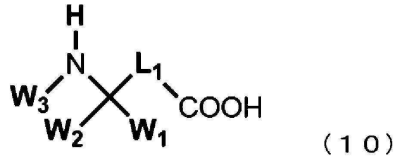
- [0107] 즉, 다관능 방향족 아민 및 다관능 방향족산 클로라이드는, 각각 m-페닐렌디아민 및 트리메스산클로라이드인 것이 바람직하다.
- [0108] 다관능 방향족 아민 수용액에 있어서의 다관능 방향족 아민의 농도는 0.1질량% 이상 20질량% 이하의 범위 내인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이상 15질량% 이하의 범위 내이다. 다관능 방향족 아민의 농도가 이 범위이면 충분한 염 제거 성능 및 투수성을 얻을 수 있다.
- [0109] 미다공성 지지층으로의 다관능 방향족 아민 수용액의 접촉은, 미다공성 지지층 상에 균일하고 또한 연속적으로 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 미다공성 지지층에 다관능 방향족 아민 수용액을 코팅하는 방법이나, 미다공성 지지층을 다관능 방향족 아민 수용액에 침지하는 방법 등을 들 수 있다. 미다공성 지지층과 다관능 방향족 아민 수용액의 접촉 시간은, 1초 이상 10분간 이하인 것이 바람직하고, 10초 이상 3분간 이하이면 더욱 바람직하다.
- [0110] 다관능 방향족 아민 수용액을 미다공성 지지층에 접촉시킨 후에는 막 상에 액적이 남지 않도록 액절하는 것이 바람직하다. 액절함으로써, 미다공성 지지층 형성 후에 액절 잔존 부분이 막 결점이 되어 염 제거 성능이 저하되는 것을 방지할 수 있다. 액절의 방법으로는, 다관능 방향족 아민 수용액 접촉 후의 지지막을 수직 방향으로 파괴하여 과잉의 수용액을 자연 유하시키는 방법이나, 에어 노즐로부터 질소 등의 기류를 분사하여, 강제적으로 액절하는 방법 등을 사용할 수 있다. 또한, 액절 후, 막면을 건조시켜 수용액의 수분을 일부 제거할 수도 있다.
- [0111] 다관능 방향족산 클로라이드 용액 중의 다관능 방향족산 클로라이드의 농도는, 0.01질량% 이상 10질량% 이하의 범위 내이면 바람직하고, 0.02질량% 이상 2.0질량% 이하의 범위 내이면 보다 바람직하다. 다관능 방향족산 클로라이드의 농도를 0.01질량% 이상으로 함으로써 충분한 반응 속도가 얻어지고, 또한 10질량% 이하로 함으로써 부반응의 발생을 억제할 수 있다.
- [0112] 다관능 방향족산 클로라이드 용액에 있어서의 유기 용매는, 물과 비혼화성이고, 또한 다관능 방향족산 클로라이드를 용해하여, 지지막을 파괴하지 않는 것이 바람직하고, 다관능 방향족 아민 및 다관능 방향족산 클로라이드에 대하여 불활성인 것이면 된다.
- [0113] 유기 용매의 바람직한 예로서는, n-노난, n-데칸, n-운데칸, n-도데칸, 이소옥탄, 이소데칸, 이소도데칸 등의 탄화수소 화합물 및 혼합 용매를 들 수 있다.
- [0114] 다관능 방향족산 클로라이드 용액의 미다공성 지지층으로의 접촉은, 다관능 방향족 아민 수용액의 미다공성 지지층으로의 피복 방법과 마찬가지로 행하면 된다.
- [0115] 다관능 방향족산 클로라이드 용액을 미다공성 지지층으로 접촉시킨 후에, 막의 건조를 행해도 된다. 건조를 실시함으로써, 분리 기능층의 (아미노기의 몰당량+카르복시기의 몰당량)/(아미드기의 몰당량)의 조정이 가능해진다.
- [0116] 건조의 방법으로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 오븐, 히트 건, 열풍 발생 장치 등을 사용하여 행할 수 있다.
- [0117] 건조 시의 온도, 즉, 다관능 아미노와 다관능 방향족산 클로라이드의 중축합 시의 온도는, 분리 기능층의 (아미노기의 몰당량+카르복시기의 몰당량)/(아미드기의 몰당량)을 적절하게 조정하는 관점에서, 50 내지 100℃의 범위가 바람직하고, 60 내지 90℃의 범위가 보다 바람직하고, 65 내지 90℃의 범위가 더욱 바람직하다.
- [0118] 또한, 건조 후의 막에 대하여 막면에 남아 있는 여분의 용액을 제거하기 위해, 다관능 방향족 아민 수용액과 마찬가지로 액절해도 된다. 액절의 방법으로는, 다관능 방향족 아민 수용액에 대하여, 예로 든 방법 이외에, 물과 에어의 혼합 유체를 사용할 수도 있다.
- [0119] 다관능 방향족 아민 수용액과 다관능 방향족산 클로라이드 용액의 계면에서, 모노머인 다관능 아미노와 다관능 방향족산 클로라이드가 중축합됨으로써, 상기 식 (9)로 표시되는 가교 방향족 폴리아미드가 생성된다.
- [0120] 이와 같이 하여 얻어진 막을 열수로 세정함으로써, 미반응된 모노머를 제거할 수 있다. 열수의 온도는 바람직하게는 40℃ 이상 100℃ 이하, 보다 바람직하게는 60℃ 이상 100℃ 이하이다.
- [0121] 후술하는 수식 공정 전이라도 가교 방향족 폴리아미드 함유층은 분리 기능을 가지므로, 이 층을 분리 기능층이라고 칭하는 경우가 있고, 또한 기재, 미다공성 지지층 및 가교 방향족 폴리아미드 함유층을 갖는 복합막을 복

합 반투막이라고 칭하는 경우가 있다.

(2) 수식 공정

수식 공정이란, 상기 식 (9)로 표시되는 가교 방향족 폴리아미드의 말단 아미노기를, 하기 식 (10) 내지 (12)의 어느 것으로 표시되는 아미노기를 포함하는 지방족 카르복실산으로 수식하는 공정이다. 이 공정에 의해 상기 식 (1)의 구조가 형성된다.

또한, 「식 (9)로 표시되는 가교 방향족 폴리아미드의 말단 아미노기」란, 식 (9) 중의 「-NHR₀」를 가리킨다.



상기 식 (10) 내지 (12) 중의 기호의 의미는 이하와 같다.

L₁은, 단결합 또는 탄소수 1 내지 6의 지방족 쇠이다.

W₁ 내지 W₃은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 헤테로 원자 또는 분자를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 6의 지방족 쇠이고, 또한 W₁ 내지 W₃의 적어도 하나는, 헤테로 원자 또는 분자를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 6의 지방족 쇠이다.

단, W₃이 수소 원자일 때, W₁과 W₂의 탄소수의 합계는 2 이상 12 이하이다. 또한, W₁ 내지 W₃은 카르보닐기를 포함하지 않는다.

식 (10) 내지 (12) 중의 L₁은, 분리 기능층을 구성하는 가교 방향족 폴리아미드의 친수성 저하를 억제하는 점에서, 단결합인 것이 바람직하다.

또한, 식 (10) 내지 (12) 중의 W₁ 내지 W₃이 나타내는 각 기의 바람직한 형태는 식 (1)과 마찬가지로이다.

식 (10) 내지 (12)로 표시되는 화합물은, 아미노기를 포함하는 지방족 카르복실산이다. 아미노기를 포함하는 지방족 카르복실산의 구체예로서는, 사르코신, 글리코시아민, N-메틸알라닌, N-에틸글리신, 프롤린, 아세트딘-2-카르복실산, 히드록시프롤린, 3,4-데히드로프롤린, 호모 프롤린, 세린, 트레오닌, 아로트레오닌, 리신, 아르기닌, 시스테인, 2-아미노이소부티르산, 2-아미노부티르산, 발린, 류신, 이소류신, 메티오닌, 글루코사민산 등을 들 수 있다.

이것들 중에서도, 연속적 수소 결합의 형성성의 관점에서, 아미노기를 포함하는 지방족 카르복실산으로서, 프롤린, 사르코신, 2-아미노이소부티르산, 트레오닌 중 적어도 하나의 화합물인 것이 바람직하다.

상기 식 (9)로 표시되는 가교 방향족 폴리아미드의 말단 아미노기와의 축합 반응(수식 공정)에는, 이상에서 설명한 식 (10) 내지 (12)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물이 사용된다. 이들 화합물은, 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.

상기 식 (9)로 표시되는 가교 방향족 폴리아미드에, 식 (10) 내지 (12)의 어느 것으로 표시되는 아미노기를 포

함하는 지방족 카르복실산(이하, 「아미노기 함유 지방족 카르복실산」이라고도 함)을 축합(수식)시키는 방법으로서, 복합 반투막의 분리 기능층 상에, 아미노기 함유 지방족 카르복실산을 코팅함으로써 반응시켜도 되고, 아미노기 함유 지방족 카르복실산, 혹은 그것을 포함하는 용액에, 분리 기능층을 포함하는 복합 반투막을 침지하여 반응시켜도 된다. 또한, 후술하는 복합 반투막 엘리먼트를 제작하고 나서 아미노기 함유 지방족 카르복실산을 포함하는 용액을 통액 처리하여 반응시켜도 된다.

[0136] 상기 아미노기 함유 지방족 카르복실산을 수용액으로서, 또는 그대로 복합 반투막에 도포할 때의 반응 시간, 온도 및 농도는, 아미노기 함유 지방족 카르복실산의 종류, 도포 방법에 의해 적절히 조정 가능하다. 예를 들어, 아미노기 함유 지방족 카르복실산의 농도가 0.1mmol/L일 때 반응 시간은 30분 이상이고, 반응 온도는 10℃ 이상인 것이 바람직하다.

[0137] 수식 공정에 있어서는, 상기 아미노기 함유 지방족 카르복실산을 함유하는 용액을 사용해도 되고, 용매를 포함하지 않는, 아미노기 함유 지방족 카르복실산의 액체를 사용해도 된다. 용액을 사용하는 경우, 용매는 아미노기 함유 지방족 카르복실산의 종류에 따라 변경 가능하고, 물 또는 이소프로판올이 예시된다.

[0138] 또한, 상기 아미노기 함유 지방족 카르복실산을 축합시키는 경우에는, 고효율이고 또한 단시간에서의 반응을 위해, 필요에 따라, 다양한 반응 보조제(축합 촉진제)를 이용하는 것이 바람직하다. 축합 촉진제로서는, 황산, 4-(4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진-2-일)-4-메틸모르폴리늄클로라이드(이하, DMT-MM이라고 함), 1-(3-디메틸아미노프로필)-3-에틸카르보디이미드염산염, N,N'-디시클로헥실카르보디이미드, N,N'-디이소프로필카르보디이미드, N,N'-카르보닐디이미다졸, 1,1'-카르보닐디(1,2,4-트리아졸), 1H-벤조트리아졸-1-일옥시트리스(디메틸아미노)포스포늄헥사플루오로인산염, 1H-벤조트리아졸-1-일옥시트리스(디메틸아미노)포스포늄헥사플루오로인산염, (7-아자벤조트리아졸-1-일옥시)트리피롤리디노포스포늄헥사플루오로인산염, 클로로트리피롤리디노포스포늄헥사플루오로인산염, 브로모트리스(디메틸아미노)포스포늄헥사플루오로인산염, 3-(디에톡시포스포틸옥시)-1,2,3-벤조트리아진-4(3H)-온, 0-(벤조트리아졸-1-일)-N,N,N',N'-테트라메틸유로늄헥사플루오로인산염, 0-(7-아자벤조트리아졸-1-일)-N,N,N',N'-테트라메틸유로늄헥사플루오로인산염, 0-(N-숙신이미딜)-N,N,N',N'-테트라메틸유로늄테트라플루오르보산염, 0-(N-숙신이미딜)-N,N,N',N'-테트라메틸유로늄헥사플루오로인산염, 0-(3,4-디히드로-4-옥소-1,2,3-벤조트리아진-3-일)-N,N,N',N'-테트라메틸유로늄테트라플루오르보산염, 트리플루오로메탄술포산(4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진-2-일)-(2-옥톡시-2-옥소에틸)디메틸암모늄, S-(1-옥시드-2-피리딜)-N,N,N',N'-테트라메틸티우로늄테트라플루오르보산염, 0-[2-옥소-1(2H)-피리딜]-N,N,N',N'-테트라메틸유로늄테트라플루오르보산염, {{{[(1-시아노-2-에톡시-2-옥소에틸리덴)아미노]옥시}-4-모르폴리노메틸렌}디메틸암모늄헥사플루오로인산염, 2-클로로-1,3-디메틸이미다졸리늄헥사플루오로인산염, 1-(클로로-1-피롤리딘메틸렌)피롤리디늄헥사플루오로인산염, 2-플루오로-1,3-디메틸이미다졸리늄헥사플루오로인산염, 플루오로-N,N,N',N'-테트라메틸포름아미디늄헥사플루오로인산염 등을 예로서 들 수 있다.

[0139] 복합 반투막의 제조 방법은, 상기 분리 기능층의 형성 공정 전에, 기재 상에 미다공성 지지층을 형성하는 공정을 구비하여 복합 반투막으로 해도 된다.

[0140] 또한, 분리 기능층을 형성한 후에 다양한 후처리를 행해도 된다.

[0141] <3. 복합 반투막의 이용>

[0142] 복합 반투막은, 플라스틱 네트 등의 공급수 유로재와, 트리카트 등의 투과수 유로재와, 필요에 따라 내압성을 높이기 위한 필름과 함께, 다수의 구멍을 뚫어 형성한 통 형상의 집수관의 주위로 권회되어, 스파이럴형의 복합 반투막 엘리먼트로서 적합하게 사용된다. 또한, 이 엘리먼트를 직렬 또는 병렬로 접속하여 압력 용기에 수납한 복합 반투막 모듈로 할 수도 있다.

[0143] 또한, 상기 복합 반투막이나 그 엘리먼트, 모듈은, 그것들에 공급수를 공급하는 펌프나, 그 공급수를 전처리하는 장치 등과 조합하여, 유체 분리 장치를 구성할 수 있다. 이 분리 장치를 사용함으로써, 공급수를 음료수 등의 투과수와 막을 투과하지 않은 농축수로 분리하여, 목적에 맞는 물을 얻을 수 있다.

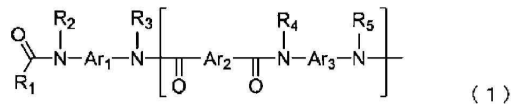
[0144] 상기 복합 반투막에 의해 처리되는 공급수로서는, 해수, 함수, 배수 등의 500mg/L 이상 100g/L 이하의 TDS(Total Dissolved Solids: 총 용해 고형분)를 함유하는 액상 혼합물을 들 수 있다. 일반적으로, TDS는 총 용해 고형분량을 가리키고, 「질량÷체적」 혹은 「중량비」로 표시된다. 정의에 의하면, 0.45μm의 필터로 여과한 용액을 39.5℃ 이상 40.5℃ 이하의 온도에서 증발시켜 잔류물의 무게로부터 산출할 수 있지만, 더 간편하게는 실용 염분 (S)로부터 환산된다.

[0145] 유체 분리 장치의 조작 압력은 높은 쪽이 용질 제거율은 향상되지만, 운전에 필요한 에너지도 증가하는 것, 또

한 복합 반투막의 내구성을 고려하면, 복합 반투막에 피쳐리수를 투과할 때의 조작 압력은, 0.5MPa 이상 10MPa 이하가 바람직하다. 공급수 온도는, 높아지면 용질 제거율이 저하되지만, 낮아짐에 따라 막 투과 유속도 감소하므로, 5℃ 이상 45℃ 이하가 바람직하다. 또한, 공급수의 pH가 높아지면, 해수 등의 고용질 농도의 공급수의 경우, 마그네슘 등의 스케일이 발생할 우려가 있고, 또한 고pH 운전에 의한 막의 열화가 우려되기 때문에, 중성 영역에서의 운전이 바람직하다.

[0146] 이상 설명한 바와 같이, 본 명세서에는 이하의 구성이 개시되어 있다.

[0147] <1> 미다공성 지지층과, 상기 미다공성 지지층 상에 마련된 분리 기능층을 갖는 복합 반투막이며, 상기 분리 기능층은, 하기 식 (1)로 표시되는 부분 구조를 포함하는 가교 방향족 폴리아미드를 함유하는, 복합 반투막.



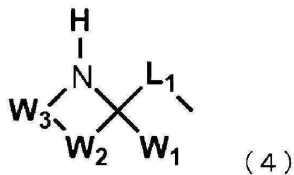
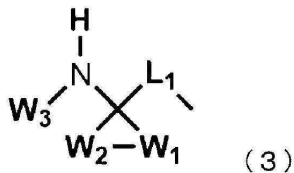
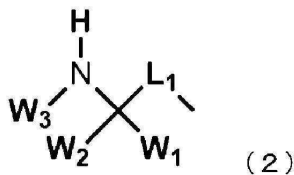
[0148]

[0149] [상기 식 (1) 중의 기호의 의미는 이하와 같다.

[0150] Ar₁ 내지 Ar₃은, 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 5 내지 14의 방향족 환이다.

[0151] R₁은, 하기 식 (2) 내지 (4)의 어느 것으로 표시되는 구조를 나타낸다.

[0152] R₂ 내지 R₅는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수가 1 내지 10인 지방족 쇠이다.]



[0153]

[0154] [상기 식 (2) 내지 (4) 중의 기호의 의미는 이하와 같다.

[0155] L_1 은, 단결합 또는 탄소수 1 내지 6의 지방족쇄이다.

[0156] W_1 내지 W_3 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 헤테로 원자 또는 분자를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 6의 지방족 사이클로, 또한 W_1 내지 W_3 의 적어도 하나는, 헤테로 원자 또는 분자를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 6의 지방족 사이클이다.

[0157] 단, W_3 이 수소 원자일 때, W_1 과 W_2 의 탄소수의 합계는 2 이상 12 이하이다. 또한, W_1 내지 W_3 은 카르보닐기를 포함하지 않는다.]

[0158] <2> 상기 분리 기능층의, DD-MAS-¹³C 고체 NMR법에 의해 측정되는 (아미노기의 몰당량+카르복시기의 몰당량)/(아미드기의 몰당량)의 비가 0.56 이하인,

[0159] <1>에 기재된 복합 반투막.

[0160] <3> 상기 식 (2) 내지 (4) 중의 L_1 이 단결합인,

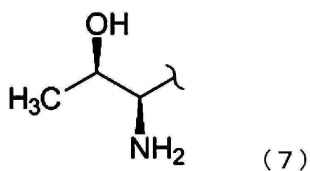
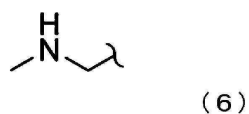
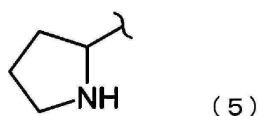
[0161] <1> 또는 <2>에 기재된 복합 반투막.

[0162] <4> 상기 식 (2) 내지 (4) 중의 W_3 이 헤테로 원자 또는 분자를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 6의 지방족쇄인,

[0163] <1> 내지 <3>의 어느 하나에 기재된 복합 반투막.

[0164] <5> 상기 식 (1) 중의 R_1 이 하기 식 (5) 내지 (8)의 어느 것으로 표시되는,

[0165] <1> 내지 <4>의 어느 하나에 기재된 복합 반투막.

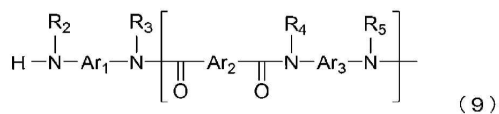


[0166]

[0167] <6> (a) 미다공성 지지층 상에, 하기 식 (9)의 부분 구조를 갖는 가교 방향족 폴리아미드를 함유하는 층을 형성하는 공정 및

[0168] (b) 상기 가교 방향족 폴리아미드의 말단 아미노기를, 하기 식 (10) 내지 (12)의 어느 것으로 표시되는 아미노기를 포함하는 지방족 카르복실산으로 수식하는 공정

[0169] 을 갖는, 복합 반투막의 제조 방법.

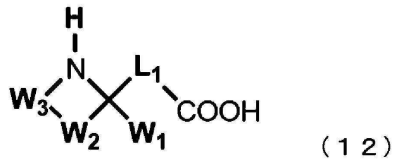
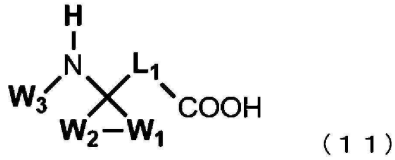
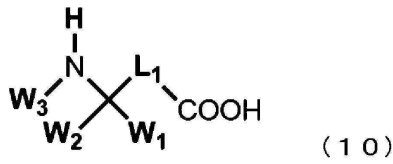


[0170]

[0171] [상기 식 (9) 중의 기호의 의미는 이하와 같다.

[0172] Ar_1 내지 Ar_3 은, 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 5 내지 14의 방향족 환이다.

[0173] R_2 내지 R_5 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수가 1 내지 10인 지방족 쇠이다.]



[0174] .
[0175] [상기 식 (10) 내지 (12) 중의 기호의 의미는 이하와 같다.

[0176] L_1 은, 단결합 또는 탄소수 1 내지 6의 지방족 쇠이다.

[0177] W_1 내지 W_3 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 헤테로 원자 또는 분지를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 6의 지방족 쇠이고, 또한 W_1 내지 W_3 의 적어도 하나는, 헤테로 원자 또는 분지를 포함해도 되는 탄소수 1 내지 6의 지방족 쇠이다.

[0178] 단, W_3 이 수소 원자일 때, W_1 과 W_2 의 탄소수의 합계는 2 이상 12 이하이다. 또한, W_1 내지 W_3 은 카르보닐기를 포함하지 않는다.]

[0179] <7> 상기 식 (10) 내지 (12) 중의 L_1 이 단결합인,

[0180] <6>에 기재된 복합 반투막의 제조 방법.

[0181] <8> 아미노기를 포함하는 상기 지방족 카르복실산이, 프롤린, 사르코신, 2-아미노이소부티르산, 트레오닌 중 적어도 하나의 화합물인,

[0182] <6> 또는 <7>에 기재된 복합 반투막의 제조 방법.

[0183] 실시예

[0184] 이하에 실시예에 의해 본 발명을 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하에는, 수식 공정의 전후에 관계 없이, 「복합 반투막」이라는 용어를 사용하는 경우가 있다.

[0185] 하기에서 얻어진 복합 반투막에 대하여 성능 평가는 이하와 같이 행하였다.

[0186] <복합 반투막의 성능 평가>

[0187] (염 제거율)

[0188] 온도 25℃, pH6.5로 조정해수(TDS 농도 3.5%)를 조작 압력 5.5MPa로 공급하여, 투과수를 얻었다.

[0189] 얻어진 투과수의 TDS로부터, 다음의 식에 의해 염 제거율을 구했다.

[0190] 염 제거율(%)=100×{1-(투과수 중의 TDS 농도/공급수 중의 TDS 농도)}

[0191] (막 투과 유속)

[0192] 상술한 조건에서 얻어진, 막면 1평방미터당의 1일의 투수량(m^3)으로부터, 막 투과 유속($m^3/m^2/일$)을 구했다.

[0193] <카르복시기·아미노기·아미드기의 정량>

[0194] 복합 반투막 5m²로부터 기재를 물리적으로 박리시켜, 미다공성 지지층과 분리 기능층을 회수했다. 24시간 정치함으로써 건조시킨 후, 디클로로메탄이 들어간 비이커 내에 소량씩 미다공성 지지층 및 분리 기능층을 더하여 교반하고, 미다공성 지지층을 구성하는 폴리머를 용해시켰다. 비이커 내의 불용물을 여과지로 회수했다. 이 불용물을 디클로로메탄이 들어간 비이커 내에 넣어 교반하고, 비이커 내의 불용물을 회수했다. 이 작업을 디클로로메탄 용액 중에 미다공성 지지층을 형성하는 폴리머의 용출을 검출할 수 없게 될 때까지 반복했다. 회수한 분리 기능층은 진공 건조기에서 건조시켜, 잔존하는 디클로로메탄을 제거했다. 얻어진 분리 기능층은 동결 분쇄에 의해 분말상의 시료로서, 고체 NMR법 측정에 사용되는 시료 관내에 봉입하여, DD-MAS-¹³C 고체 NMR법에 의해 측정을 행하였다.

[0195] DD-MAS-¹³C 고체 NMR 측정에는, Chemagnetics사제 CMX-300을 사용했다. 측정 조건을 이하에 나타낸다.

[0196] 기준 물질: 폴리디메틸실록산(내부 기준: 1.56ppm)

[0197] 시료 회전수: 10.5kHz

[0198] 펄스 반복 시간: 100s

[0199] 얻어진 스펙트럼으로부터, 각 관능기가 결합되어 있는 탄소 원자 유래의 피크마다 피크 분할을 행하여, 분할된 피크의 면적으로부터 관능기량비를 정량했다.

[0200] (지지막의 제작)

[0201] 기재인 폴리에스테르 부직포(통기량 2.0cc/cm²/sec) 상에, 솔베이 어드밴스 폴리머즈 가부시키가이샤제 폴리술폰 UDELp-3500의 16.0질량% DMF 용액을 25℃의 조건 하에서 200μm의 두께로 캐스트했다. 이것을 즉시 순수 중에 침지하여 5분간 방치함으로써 응고시켰다. 이와 같이 하여, 기재와 미다공성 지지층을 갖는 지지막을 제작했다. 기재와 미다공성 지지층의 두께의 합계는 150μm였다.

[0202] (참고예 1)

[0203] 얻어진 지지막을 m-페닐렌디아민(m-PDA)의 3질량% 수용액 중에 2분간 침지했다. 지지막을 수직 방향으로 천천히 인상하여, 에어 노즐에 의해 질소를 분사함으로써, 지지막 표면으로부터 여분의 수용액을 제거했다. 40℃로 제어한 환경에서, 트리메스산클로라이드(TMC) 0.165질량%를 포함하는 40℃의 데칸 용액을 표면이 완전히 젖도록 도포한 후, 75℃의 오븐에서 1분간 건조시켰다. 그 후, 지지막을 수직으로 하여 여분의 용액을 액절함으로써 제거했다. 이와 같이 하여, 지지막 상에 가교 방향족 폴리아미드의 층을 갖는 참고예 1의 복합 반투막을 얻었다.

[0204] (참고예 2)

[0205] 얻어진 지지막을 m-페닐렌디아민(m-PDA)의 3질량% 수용액 중에 2분간 침지했다. 지지막을 수직 방향으로 천천히 인상하여, 에어 노즐에 의해 질소를 분사함으로써, 지지막 표면으로부터 여분의 수용액을 제거했다. 40℃로 제어한 환경에서, 트리메스산클로라이드(TMC) 0.165질량%를 포함하는 40℃의 데칸 용액을 표면이 완전히 젖도록 도포하여 1분간 정치하고, 그 후, 지지막을 수직으로 하여 여분의 용액을 액절함으로써 제거했다. 이와 같이 하여, 지지막 상에 가교 방향족 폴리아미드의 층을 갖는 참고예 2의 복합 반투막을 얻었다.

[0206] (비교예 1)

[0207] 참고예 1에 의해 얻어진 복합 반투막을, 아세트산과 DMT-MM을 각각 100mmol/L의 농도로 포함하는 pH8의 수용액에 25℃에서 1시간 침지했다. 얻어진 복합 반투막을 RO수에 침지함으로써 비교예 1의 복합 반투막을 얻었다.

[0208] (비교예 2)

[0209] 참고예 1에 의해 얻어진 복합 반투막을, 글리신과 DMT-MM을 각각 100mmol/L의 농도로 포함하는 pH8의 수용액에 25℃에서 1시간 침지했다. 얻어진 복합 반투막을 RO수에 침지함으로써 비교예 2의 복합 반투막을 얻었다.

[0210] (비교예 3)

[0211] 참고예 1에 의해 얻어진 복합 반투막을, N,N-디메틸글리신과 DMT-MM을 각각 100mmol/L의 농도로 포함하는 pH8의 수용액에 25℃에서 1시간 침지했다. 얻어진 복합 반투막을 RO수에 침지함으로써 비교예 3의 복합 반투막을 얻

었다.

[0212] (비교예 4)

[0213] 참고예 1에 의해 얻어진 복합 반투막을, 아세트르산과 DMT-MM을 각각 100mmol/L의 농도로 포함하는 pH8의 수용액에 25℃에서 1시간 침지했다. 얻어진 복합 반투막을 RO수에 침지함으로써 비교예 4의 복합 반투막을 얻었다.

[0214] (실시예 1)

[0215] 참고예 1에 의해 얻어진 복합 반투막을, 사르코신과 DMT-MM을 각각 100mmol/L의 농도로 포함하는 pH8의 수용액에 25℃에서 1시간 침지했다. 얻어진 복합 반투막을 RO수에 침지함으로써 실시예 1의 복합 반투막을 얻었다.

[0216] (실시예 2)

[0217] 참고예 1에 의해 얻어진 복합 반투막을, 프롤린과 DMT-MM을 각각 100mmol/L의 농도로 포함하는 pH8의 수용액에 25℃에서 1시간 침지했다. 얻어진 복합 반투막을 RO수에 침지함으로써 실시예 2의 복합 반투막을 얻었다.

[0218] (실시예 3)

[0219] 참고예 1에 의해 얻어진 복합 반투막을, 트레오닌과 DMT-MM을 각각 100mmol/L의 농도로 포함하는 pH8의 수용액에 25℃에서 1시간 침지했다. 얻어진 복합 반투막을 RO수에 침지함으로써 실시예 3의 복합 반투막을 얻었다.

[0220] (실시예 4)

[0221] 참고예 1에 의해 얻어진 복합 반투막을, 2-아미노이소부티르산과 DMT-MM을 각각 100mmol/L의 농도로 포함하는 pH8의 수용액에 25℃에서 1시간 침지했다. 얻어진 복합 반투막을 RO수에 침지함으로써 실시예 4의 복합 반투막을 얻었다.

[0222] (실시예 5)

[0223] 참고예 1에 의해 얻어진 복합 반투막을, 2-아미노부티르산과 DMT-MM을 각각 100mmol/L의 농도로 포함하는 pH8의 수용액에 25℃에서 1시간 침지했다. 얻어진 복합 반투막을 RO수에 침지함으로써 실시예 5의 복합 반투막을 얻었다.

[0224] (실시예 6)

[0225] 참고예 1에 의해 얻어진 복합 반투막을, 3-아미노부티르산과 DMT-MM을 각각 100mmol/L의 농도로 포함하는 pH8의 수용액에 25℃에서 1시간 침지했다. 얻어진 복합 반투막을 RO수에 침지함으로써 실시예 6의 복합 반투막을 얻었다.

[0226] (실시예 7)

[0227] 참고예 2에 의해 얻어진 복합 반투막을, 사르코신과 DMT-MM을 각각 100mmol/L의 농도로 포함하는 pH8의 수용액에 25℃에서 1시간 침지했다. 얻어진 복합 반투막을 RO수에 침지함으로써 실시예 7의 복합 반투막을 얻었다.

표 1

	제막 시의 건조 공정	가교 방향족 폴리아미드에 축합한 카르복실산의 종류	(아미노기의 몰당량+ 카르복시기의 몰당량) /아미드기의 몰당량	염 제거율 (%)	막 투과 유속 ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{일}$)
참고예 1	유	-	0.48	99.83	0.72
참고예 2	무	-	0.65	99.74	0.96
비교예 1	유	아세트산	0.39	99.86	0.59
비교예 2	유	글리신	0.41	99.83	0.63
비교예 3	유	N,N-디에틸글리신	0.44	99.81	0.63
비교예 4	유	아세트르산	0.43	99.88	0.55
실시예 1	유	사르코신	0.43	99.88	0.68
실시예 2	유	프롤린	0.44	99.88	0.68
실시예 3	유	트레오닌	0.43	99.89	0.66
실시예 4	유	2-아미노이소부티르산	0.45	99.88	0.66
실시예 5	유	2-아미노부티르산	0.42	99.88	0.65
실시예 6	유	3-아미노부티르산	0.43	99.88	0.63
실시예 7	무	사르코신	0.60	99.83	0.88

[0228]

[0229] 표 1의 결과에 의하면, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 복합 반투막인 실시예 1 내지 7은, 비교예 1 내지 4에 비해, 투수성을 유지하면서, 우수한 염 제거성을 나타냈다.

[0230] 이상, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 대하여 설명했지만, 본 발명은 상술한 실시 형태에 제한되는 것은 아니고, 본 발명의 범위를 이탈하지 않는 범위에 있어서, 상술한 실시 형태에 다양한 변형 및 치환을 추가할 수 있다. 본 출원은, 2021년 12월 28일에 출원된 일본 특허 출원(특허 출원 제2021-213663호), 2022년 2월 28일에 출원된 일본 특허 출원(특허 출원 제2022-030301호) 및 2022년 2월 28일에 출원된 일본 특허 출원(특허 출원 제2022-030302호)에 기초하는 것이고, 그 내용은 여기에 참조로서 도입된다.

산업상 이용가능성

[0231] 본 발명에 따르면, 염 제거성이 높고 실용성이 있는 투수성을 나타내는 복합 반투막을 제공할 수 있다.