



(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 202423528 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 16 日

(21) 申請案號：112130117

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 10 日

(51) Int. Cl. :

**B01D69/12 (2006.01)****B01D71/56 (2006.01)****B01D63/10 (2006.01)****B01D71/68 (2006.01)****B01D69/10 (2006.01)**

(30) 優先權：2022/12/08 日本

2022-196267

(71) 申請人：日商日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：宮部倫次 MIYABE, TOMOTSUGU (JP)；平原阿槻 HIRABARA, ATSUKI (JP)；山

口泰輔 YAMAGUCHI, TAISUKE (JP)

(74) 代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：2 共 22 頁

(54) 名稱

複合半透膜、及螺旋型膜元件

(57) 摘要

本發明目的在於提供一種複合半透膜及使用其之螺旋型膜元件，該複合半透膜是藉由與以往不同之指標來控制分離機能層之微觀的表面積，藉此，對於有機化合物之阻止性能與透水性皆可變得良好。本發明複合半透膜 1 之特徵在於：具備多孔性支持體 1b 與分離機能層 1a，該分離機能層 1a 係以聚醯胺系樹脂形成者且形成於前述多孔性支持體 1b 上；前述分離機能層 1a 在水中利用原子力顯微鏡(AFM)測定  $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$  區域時之表面粗度  $R_{a1}$  為 90~150nm。

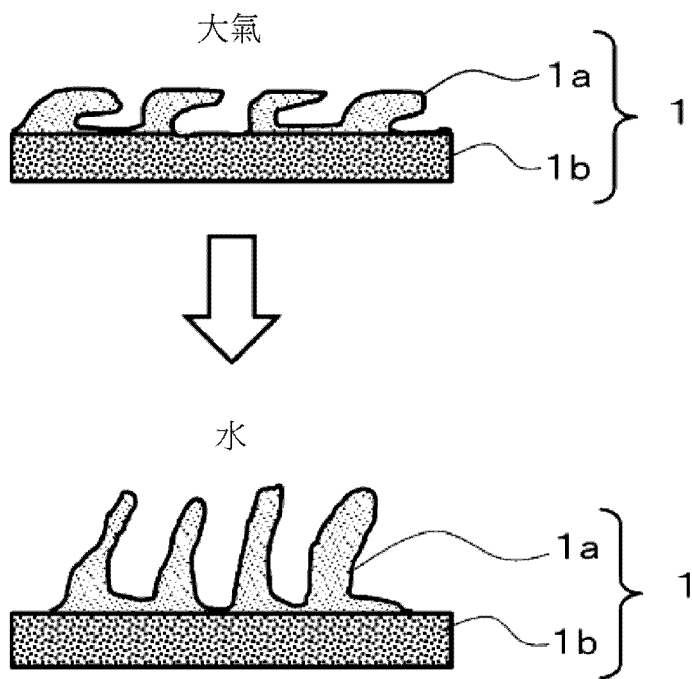
指定代表圖：

符號簡單說明：

1:分離膜

1a:分離機能層

1b:多孔性支持體



【圖1】



## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

複合半透膜、及螺旋型膜元件

### 【中文】

本發明目的在於提供一種複合半透膜及使用其之螺旋型膜元件，該複合半透膜是藉由與以往不同之指標來控制分離機能層之微觀的表面積，藉此，對於有機化合物之阻止性能與透水性皆可變得良好。本發明複合半透膜 1 之特徵在於：具備多孔性支持體 1b 與分離機能層 1a，該分離機能層 1a 係以聚醯胺系樹脂形成者且形成於前述多孔性支持體 1b 上；前述分離機能層 1a 在水中利用原子力顯微鏡(AFM)測定  $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$  區域時之表面粗度 Ra1 為 90~150nm。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:分離膜

1a:分離機能層

1b:多孔性支持體

【特徵化學式】

(無)

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

複合半透膜、及螺旋型膜元件

### 【技術領域】

【0001】 本發明涉及具備多孔性支持體與分離機能層之複合半透膜、及使用其之螺旋型膜元件(以下，有時簡稱為「膜元件」)。

### 【先前技術】

【0002】 複合半透膜因應其過濾性能或處理方法而會被稱為RO(逆滲透)膜、NF(奈米過濾)膜、FO(正滲透)膜等，可使用在超純水製造、海水淡化、鹽水之脫鹽處理、排水之再利用處理等。近年來，特別是在國外，在製造飲用水所使用之複合半透膜方面，對於具有下述特性之複合半透膜的要求逐漸提高，所述特性為：對於除草劑或臭味成分等有機化合物(例如，分子量150~250)的阻止性能良好、或者是去除有機化合物時的透水性良好。

【0003】 目前，市面上有販售一種被稱為部分脫鹽鬆散型NF膜，其與脫鹽處理所使用之RO膜相比，無機鹽類會更容易穿透，因而有在研討將其應用於如上述之製造飲用水的用途上。但，市售之部分脫鹽鬆散型NF膜卻有以下問題：對於除草劑或臭物成分等有機化合物的阻止性能雖良好，但透水性不足，或是透水性雖良好，但對於該有機化合物的阻止性能不足。

【0004】 亦即，對於該有機化合物的阻止性能與透水性具有抵換關係，尤其在製造飲用水之用途上，由於處理量大，節能便很重要，話雖如此，但現況卻是難以獲得兼顧阻止性能與透水性之複合半透膜。

【0005】 另一方面，關於在工業上常用的複合半透膜，已知有例如下述複合半透膜：其是以表皮層作為分離機能層而形成於多孔性支持體之表面，該表皮層包含多官能胺成分與多官能醯鹵成分進行反應而成的聚醯胺系樹脂。又，

關於所述複合半透膜，已知有一種可維持阻止性能並同時提升透水量之方法，該方法是藉由在分離機能層上設置微細凹凸來增加表面積，以維持阻止性能並同時提升透水量。

【0006】 例如，專利文獻1中揭示了一種製造複合逆滲透膜之方法，其係使含多官能胺成分之溶液A與含多官能鹵成分之溶液B接觸而於微多孔性支持體上形成表皮層，此時，使溶解度參數為 $8\sim 14(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 之化合物存在於溶液A或溶液B中，藉此製造表皮層之平均面粗度為55nm以上的複合逆滲透膜。該文獻中，表皮層之平均面粗度可謂是利用原子力顯微鏡(AFM)在大氣中進行測定，並使用所測得之值來算出者。

先前技術文獻

專利文獻

【0007】 專利文獻1：日本專利特開平9-85068號公報

### 【發明內容】

【0008】 發明欲解決之課題

但，根據本發明人等之研討而明白了以下情事：利用原子力顯微鏡(AFM)在大氣中測定之表面粗度，其特別是在分離機能層之微細凹凸的大小為一定以上時，難以獲得與透水性之相關性。亦即明白了：在實際使用於膜分離狀態的分離機能層其微細凹凸的大小與分離機能層在大氣中測定之表面粗度，兩者會有不同的傾向，因此，以其為指標來控制分離機能層之微細凹凸的大小(亦即微觀的表面積)，藉此改善透水性，這樣的方法有其極限。

【0009】 因此，本發明目的在於提供一種複合半透膜、及使用其之螺旋型膜元件，該複合半透膜是藉由與以往不同的指標來控制分離機能層之微觀的表面積，藉此，對於有機化合物之阻止性能與透水性皆可變得良好。

【0010】 用以解決課題之手段

本發明人等為了解決前述課題而反覆進行積極研討，結果發現，將在水中利用原子力顯微鏡(AFM)測定時的表面粗度Ra1作為指標，藉此可精準地控制分離機能層微細凹凸的大小，而且其若在預定範圍內，則對於有機化合物之阻止性能與透水性皆可變得良好，從而達至完成本發明。亦即，本發明包含以下態樣。

**【0011】** [1]一種複合半透膜，具備多孔性支持體與分離機能層，該分離機能層係以聚醯胺系樹脂形成者且形成於前述多孔性支持體上；

前述分離機能層在水中利用原子力顯微鏡(AFM)測定 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 區域時之表面粗度Ra1為90~150nm。

**【0012】** 根據本發明複合半透膜，將在水中測定之表面粗度Ra1作為指標，藉此，可測定在接近實際使用於膜分離之狀態的分離機能層其微細凹凸的大小，並將其控制在預定範圍內，藉此，可在不使對於有機化合物之阻止性能降低的情況下，就能增加微觀的表面積，從而可提升透水性。亦即，如圖1所示，在大氣中，形成於複合半透膜1之多孔性支持體1b上之分離機能層1a，其與實際使用於膜分離之狀態相較下，有觀察到分離機能層1a之微細凹凸倒塌之狀態或崩毀之狀態的傾向，而藉由將水中測定之表面粗度Ra1作為指標，則變得可更正確地測定在接近實際使用於膜分離之狀態的分離機能層之微細凹凸的大小。

**【0013】** [2]如[1]之複合半透膜，其中前述聚醯胺系樹脂包含源自間苯二胺之構成成分。

**【0014】** 藉由聚醯胺系樹脂包含源自間苯二胺之構成成分，容易成為苯環緻密配置之結構，而對於有機化合物之阻止率就容易調整成一定以上。

**【0015】** [3]如[1]或[2]之複合半透膜，其中前述分離機能層之前述表面粗度Ra1與表面粗度Ra2的比 $R=\text{Ra1}/\text{Ra2}$ 為1.6以上，前述表面粗度Ra2係在大氣中利用原子力顯微鏡(AFM)測定 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 區域時之表面粗度。

【0016】 比： $R=Ra1/Ra2$ 若為1.6以上，其與大氣中測定之值的差距便會某程度變大，因此，將前述表面粗度 $Ra1$ 作為指標是更有效的。亦即，藉由將水中測定之表面粗度 $Ra1$ 作為指標，相較於在大氣中測定之情況，可更適當測定接近實際使用於膜分離之狀態的分離機能層之微細凹凸的大小。

【0017】 [4]如[1]至[3]中任一項之複合半透膜，其草脫淨之阻止率為95.0%以上。

【0018】 藉由設為所述草脫淨之阻止率，對於除草劑或臭物成分等有機化合物(例如，分子量150~250)的阻止性能就能變得充足。

【0019】 [5]如[1]至[4]中任一項之複合半透膜，其使用河川水作為模型的模擬水來進行評估時的透水率為9.0LMH/bar以上。

【0020】 對該模擬水之透水性若在該範圍內，便容易兼顧具有抵換關係的上述特性：對於有機化合物之阻止性能與透水性。

【0021】 [6]一種螺旋型膜元件，具有如[1]至[5]中任一項之複合半透膜。

【0022】 根據本發明螺旋型膜元件，因具有如上之本發明複合半透膜，故可提供一種螺旋型膜元件，其可藉由與以往不同的指標來控制分離機能層之微觀的表面積，藉此，對於有機化合物之阻止性能與透水性皆可變得良好。

【0023】 發明效果

根據本發明，可提供一種複合半透膜、及螺旋型膜元件，該複合半透膜是藉由與以往不同的指標來控制分離機能層之微觀的表面積，藉此，對於有機化合物之阻止性能與透水性皆可變得良好。

### 【圖式簡單說明】

【0024】 圖1係概念圖，示意顯示在大氣中之複合半透膜之分離機能層與在水中之複合半透膜之分離機能層的差異。

圖2係顯示螺旋型膜元件之一例其已切除一部分後的立體圖。

**【實施方式】**

**【0025】** 以下，針對本發明實施形態進行說明。

**【0026】** (複合半透膜)

本發明複合半透膜之特徵在於：具備多孔性支持體與分離機能層，該分離機能層係以聚醯胺系樹脂形成者且形成於前述多孔性支持體上；前述分離機能層在水中利用原子力顯微鏡 (AFM) 測定  $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$  區域時之表面粗度  $Ra1$  為  $90\sim 150\text{nm}$ 。

**【0027】** 關於分離機能層，其因應作為分離對象之溶質的尺寸等而可列舉出可分離下述者的分離機能層，例如：1價無機離子、1價有機離子、2價無機離子、2價有機離子、分子量 $100\sim 150$ 之有機化合物、分子量 $150\sim 250$ 之有機化合物、分子量大於 $250$ 之有機化合物等。關於該等中之任一者，藉由將水中測定之表面粗度  $Ra1$  作為指標，可測定在接近實際使用於膜分離之狀態的分離機能層之微細凹凸的大小，並將其控制在預定範圍內，藉此，可在不使對於有機化合物之阻止性能降低的情況下，就能增加微觀的表面積，從而可提升透水性。

**【0028】** 尤其，近年來在國外，在製造飲用水所使用之複合半透膜方面，對於具有下述特性之複合半透膜的要求逐漸提高，所述特性為：對於除草劑或臭味成分等有機化合物(例如，分子量 $150\sim 250$ )的阻止性能良好、或者是去除有機化合物時的透水性良好，而本發明的複合半透膜在作為用於去除這種有機化合物的分離膜方面，特別有效。

**【0029】** 分離機能層之形成材料可使用聚醯胺系樹脂，聚醯胺系樹脂可藉由界面聚合來形成分離機能層，且此時可控制分離機能層之微細凹凸的大小。關於藉由聚醯胺系樹脂來形成之分離機能層，特別宜為包含多官能胺成分與多官能醯鹵成分聚合而得之聚醯胺系樹脂的分離機能層。

【0030】多官能胺成分係具有2個以上反應性胺基之多官能胺，可舉芳香族、脂肪族及脂環式多官能胺。

【0031】芳香族多官能胺可列舉例如：間苯二胺、對苯二胺、鄰苯二胺、1,3,5-三胺基苯、1,2,4-三胺基苯、3,5-二胺基苯甲酸、2,4-二胺基甲苯、2,6-二胺基甲苯、N,N'-二甲基-間苯二胺、2,4-二胺基苯甲醚、阿米酚、茚二胺等。

【0032】脂肪族多官能胺可舉例如伸乙二胺、伸丙二胺、參(2-胺乙基)胺、正苯基-伸乙二胺等。

【0033】脂環式多官能胺可列舉例如1,3-二胺基環己烷、1,2-二胺基環己烷、1,4-二胺基環己烷、哌啶、2,5-二甲基哌啶、4-胺基甲基哌啶等。

【0034】該等多官能胺可使用1種，亦可併用2種以上。為了獲得高的鹽阻止性能的分離機能層，宜使用芳香族多官能胺。

【0035】尤其，由容易調整成對分子量150~250之有機化合物的阻止率達一定以上之觀點來看，多官能胺成分宜使用間苯二胺，且其在多官能胺成分中宜使用20~100莫耳%，較宜使用50~100莫耳%，最宜使用100莫耳%。藉此，可藉由包含源自間苯二胺之構成成分的聚醯胺系樹脂來形成分離機能層。

【0036】多官能醯鹵成分係指具有2個以上反應性羧基之多官能醯鹵。多官能醯鹵成分可舉芳香族、脂肪族及脂環式多官能醯鹵。

【0037】芳香族多官能醯鹵可列舉例如：均苯三甲三醯氯、對苯二甲二醯氯、間苯二甲二醯氯、聯苯二甲二醯氯、萘二甲二醯氯、苯三磺三醯氯、苯二磺二醯氯、氯磺醯基苯二甲二醯氯等。

【0038】脂肪族多官能醯鹵可列舉例如：丙烷二羧二醯氯、丁烷二羧二醯氯、戊烷二羧二醯氯、丙烷三羧三醯氯、丁烷三羧三醯氯、戊烷三羧三醯氯、戊二醯基鹵化物、己二醯基鹵化物。

【0039】脂環式多官能醯鹵可列舉例如：環丙烷三羧三醯氯、環丁烷四羧

四醯氯、環戊烷三羧三醯氯、環戊烷四羧四醯氯、環己烷三羧三醯氯、四氫呋喃四羧二醯氯、環戊烷二羧二醯氯、環丁烷二羧二醯氯、環己烷二羧二醯氯、四氫呋喃二羧二醯氯等。

【0040】該等多官能醯鹵可使用1種，亦可併用2種以上。為了獲得高的鹽阻止性能之分離機能層，宜使用芳香族多官能醯鹵。又，宜於多官能醯鹵成分之至少一部分使用3價以上之多官能醯鹵來形成交聯結構。

【0041】尤其，由容易調整成對分子量150~250之有機化合物的阻止率達一定以上之觀點來看，多官能醯鹵成分宜使用均苯三甲三醯氯，且其多官能醯鹵成分中宜使用20~100莫耳%，較宜使用50~100莫耳%，最宜使用100莫耳%。藉此，可藉由包含源自均苯三甲三醯氯之構成成分的聚醯胺系樹脂來形成分離機能層。

【0042】又，為了提升包含聚醯胺系樹脂之分離機能層之性能，亦可使聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啉酮、聚丙烯酸等之聚合物、山梨醇、甘油等之多元醇等共聚。

【0043】用以支持分離機能層的多孔性支持體若為可支持分離機能層者，便無特別限定，通常可適宜使用具有平均孔徑10~500Å左右之微孔的超濾膜。多孔性支持體之形成材料可舉例如聚砜、聚醚砜這類聚芳基醚砜、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚二氟亞乙烯等各種之物，尤其由化學、機械性、熱穩定方面來看，宜使用聚砜、聚芳基醚砜。

【0044】該多孔性支持體之厚度通常為約25~125μm，宜為約40~75μm，惟並非受限於該等者。此外，多孔性支持體宜為利用織布、不織布等基材進行襯底而經補強者。

【0045】將包含聚醯胺系樹脂之分離機能層形成於多孔性支持體之表面的方法無特別限制，可使用各種公知手法。可舉例如界面縮合法、相分離法、薄

膜塗佈法等。界面縮合法具體上為以下方法：使含多官能胺成分之胺水溶液與含多官能醯鹵成分之有機溶液接觸進行界面聚合而形成分離機能層，並將該分離機能層載置於多孔性支持體上之方法；或者，藉由在多孔性支持體上之前述界面聚合，將聚醯胺系樹脂之分離機能層直接形成於多孔性支持體上之方法。所述界面縮合法之條件等詳細內容記載於日本專利特開昭58-24303號公報、日本專利特開平1-180208號公報等中，可適當採用其等公知技術。

【0046】 形成於多孔性支持體上之分離機能層具有微細凹凸，凹凸大小的程度可藉由在水中利用原子力顯微鏡(AFM)測定 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 區域時之表面粗度Ra1作為指標來測定。

【0047】 本發明中，由維持阻止性能並提升透水性之觀點來看，表面粗度Ra1宜為90nm以上，較宜為95nm以上，更宜為100nm以上，尤宜為105nm以上。

【0048】 又，由防止缺陷發生、耐久性等觀點來看，表面粗度Ra1宜為150nm以下，較宜為140nm以下，更宜為130nm以下，尤宜為125nm以下。

【0049】 又，關於分離機能層之微細凹凸之大小的程度，藉由在大氣中利用原子力顯微鏡(AFM)測定 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 之區域時之表面粗度Ra2雖可知曉某程度，但相較於該情況，藉由將水中測定之表面粗度Ra1作為指標之情況，可更適當測定接近實際使用於膜分離之狀態的分離機能層之微細凹凸的大小。

【0050】 所以，比： $R=\text{Ra1}/\text{Ra2}$ 愈大，表示在水中測定之值Ra1與在大氣中測定之值Ra2之差距便愈大。因此，當比： $R=\text{Ra1}/\text{Ra2}$ 宜為1.6以上、較宜為1.7以上、且較宜為1.8以上時，可更有效地在本發明中以表面粗度Ra1為指標來控制表面粗度。此外，比： $R=\text{Ra1}/\text{Ra2}$ 若變得過大，凹凸在水中與在大氣中之變形會變得過大，故比： $R=\text{Ra1}/\text{Ra2}$ 宜為3.0以下，較宜為2.5以下，更宜為2.0以下。



子的氫原子亦可被烷基、烯基、炔基、苯基等取代。其中，又宜為單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺，較宜為單乙醇胺、三乙醇胺。

【0057】 烷基酮化合物可舉丙酮、二異丙酮、環己酮；烷基酯化合物可舉乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等。

【0058】 由可製造具有如上述之表面粗度 $Ra1$ 的複合半透膜之觀點來看，界面調整劑之濃度在前述溶液A中宜為0.1~10.0質量%，較宜為1.0~5.0質量%。

【0059】 表面粗度 $Ra1$ 亦可藉由前述溶液A與溶液B之溶解度參數的差、或添加於前述溶液A及/或溶液B中之化合物的溶解度參數來調整。當製造具有如上述之表面粗度 $Ra1$ 的複合半透膜時，宜使溶解度參數為 $8\sim 17(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 之化合物存在於選自前述溶液A、溶液B及微多孔性支持體中之至少一者中。

【0060】 溶解度參數調整劑可舉乙醇、丙醇、丁醇、戊醇之醇；乙胺、三乙胺、正丁胺等氮化合物等。又，亦可藉由欲使用之多官能胺成分或多官能醯鹵成分之種類或濃度，來調整溶解度參數。

【0061】 此外，為了提升複合半透膜之鹽阻止性、透水性及耐氧化劑等，亦可施行以往公知之各種處理。

#### 【0062】 (螺旋型膜元件)

本發明螺旋型膜元件之特徵在於具有如以上所說明之複合半透膜，關於複合半透膜以外之部分可採用任何以往膜元件之構成。

【0063】 本發明螺旋型膜元件例如如圖2所示，具備有孔之中心管5與捲繞體R，該捲繞體R係捲繞於該中心管5上且包含分離膜1。

【0064】 圖2所示例中，具備有：複數片膜葉片L，其等係於相對向之分離膜1之間介有穿透側流徑材3；供給側流徑材2，其係中介於膜葉片L彼此之間；有孔之中心管5，其捲繞有膜葉片L及供給側流徑材2；及，密封部12，其係用以防止供給側流徑與穿透側流徑混合。此時，膜葉片L內之穿透側流徑可藉由

穿透側流徑材3(亦稱為穿透側分隔件)來形成。

【0065】亦可於分離膜1之表面設置凹凸或溝等，而於分離膜1本身形成供給側流徑及/或穿透側流徑，此時，可省略供給側流徑材2及/或穿透側流徑材3。

【0066】圖2中係顯示密封部包含兩端密封部與外周側密封部12之例。密封部中，兩端密封部係利用接著劑來密封膜葉片L之軸心方向A1兩側的兩邊端部者。外周側密封部12係利用接著劑來密封膜葉片L之外周側前端的端部者。被相對向之分離膜1、兩端密封部及外周側密封部12包圍之區域會成為穿透側流徑，從而其會成為與中心管5之開孔5a連通的結構。

【0067】又，宜具有中央側密封部，該中央側密封部是經接著劑密封有孔之中心管5與膜葉片L之兩端密封部的基端側。隔著所述中央側密封部而具有膜葉片L及供給側流徑材2捲繞於中心管5上之捲繞體R。此外，接著劑無特別限定，亦可使用例如胺甲酸酯系接著劑、環氧系接著劑等以往公知之任一接著劑。

【0068】膜元件之捲繞體R的上游側可設置具有密封載體等功能的第1端部構件10，且下游側亦可設置具有防伸縮材等功能的第2端部構件20。

【0069】以一般8吋直徑之螺旋型膜元件來說，膜葉片L係捲繞15~30組左右。使用膜元件時，係被容置於壓力容器(筒件)內，而供給液7會從膜元件之一端面側供給。所供給之供給液7係沿著供給側流徑材2往與中心管5之軸心方向A1平行之方向流動，並從膜元件之另一端面側作為濃縮液9排出。又，在供給液7沿著供給側流徑材2流動之過程中穿透分離膜1之滲透液8係在沿著穿透側流徑材3流動後，從開孔5a流入中心管5之內部，並從該中心管5之端部排出。

【0070】一般而言，供給側流徑材2具有確保用以將流體毫無保留地供給至膜面之間隙的功能。所述供給側流徑材2可使用例如網狀物、編織物、凹凸

加工片等，且可適當因應需要使用最大厚度為0.1~3mm左右者。又，將流徑材設置於分離膜1之兩面時，一般係使用不同流徑材在供給液側作為供給側流徑材2且在穿透液側作為穿透側流徑材3。宜為在供給側流徑材2使用織構較粗厚之網狀流徑材，另一方面在穿透側流徑材3使用織構較細之織物或編物的流徑材。

【0071】 在海水淡化或排水處理等用途上使用RO膜或NF膜時，穿透側流徑材3係設成中介於在膜葉片L中相對向之分離膜1之間。對於該穿透側流徑材3係要求從膜背面支承施加於膜之壓力並確保滲透液8之流徑。

【0072】 為了確保所述功能，宜藉由翠可特編物形成有穿透側流徑材3，較宜為形成編物後經樹脂浸潤補強或熔融處理之翠可特編物。

【0073】 分離膜1可使用前述本發明複合半透膜。亦即，本發明螺旋型膜元件之特徵在於具有複合半透膜，該複合半透膜具備多孔性支持體與分離機能層，該分離機能層係以聚醯胺系樹脂形成者且形成於前述多孔性支持體上；前述分離機能層在水中利用原子力顯微鏡(AFM)測定 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 區域時之表面粗度Ra1為90~150nm。

【0074】 為一般螺旋型膜元件時，係於捲繞體R之外周具備有外裝材15。外裝材15無特別限定，可舉各種片材、薄膜、帶材等，視需求使用纖維補強樹脂(FRP)等來補強。纖維補強樹脂之形成方法宜為使用已使硬化性樹脂浸潤至纖維中之粗紗並將其捲附於捲繞體R之外周的方法。

#### 【0075】 (用途)

複合半透膜因應作為分離對象之溶質的尺寸等，有時會稱為RO(逆滲透)膜、NF(奈米過濾)膜、部分脫鹽鬆散型NF膜、選擇性分離型NF膜，本發明複合半透膜亦可應用於任一類型之分離膜。尤其，近年來在國外，在製造飲用水所使用之複合半透膜方面，對於具有下述特性之複合半透膜的要求逐漸提高，所述特性

為：對於除草劑或臭味成分等有機化合物(例如，分子量150~250)的阻止性能良好、或者是去除有機化合物時之透水性良好，而本發明的複合半透膜在作為用於去除這種有機化合物的分離膜方面，特別有效。

【0076】 作為螺旋型膜元件之用途亦同，但亦可使用於其他用途上。其適宜用於例如超純水之製造、鹽水或海水之脫鹽等，且可從染色排水或電沉積塗料排水等之造成公害原因的髒污等，去除、回收其中所含之污染源或有效物質，而有助於排水之密閉(closed)化。又，可用於食品用途等有效成分之濃縮、淨水或汗水用途等有害成分之去除等的高度處理。又，亦可使用於油田或頁岩氣田等之排水處理。

#### 【0077】 實施例

以下列舉實施例來說明本發明，惟本發明不受該等實施例所限。此外，在實施例等中，藉由以下方法測定物性等、或進行評估。本發明之物性值等具體上係利用以下方法測定之值。

#### 【0078】 (1)在大氣中利用AFM測定之表面粗度Ra2

關於製出之複合半透膜，係使用乾燥步驟後所得之複合半透膜進行測定。又，關於市售物，則係使用下述複合半透膜進行測定，該複合半透膜是將元件進行水洗並從元件取出複合半透膜後，在25°C下使其乾燥12小時以上後的複合半透膜。

【0079】 前述式(數1)所定義之表面粗度Ra係使用利用原子力顯微鏡(AFM)(Hitachi High-Tech Science Corporation製，AFM5300E)測定之值來算出。又，平均面粗度(Ra)係將JIS B0601所定義之中心線平均粗度Ra擴張至三維，以便可適用於測定面，並將從基準面至指定面為止的偏差的絕對值加以平均而獲得的值。在此，測定面係指：顯示全部測定數據的面，指定面係指：作為粗度計測之對象的面且測定面中以夾具指定之特定部分(指定區域為5 $\mu$ m $\times$ 5 $\mu$ m)，基準

面則係指：將指定面之高度的平均值設為 $Z_0$ 時，以 $Z=Z_0$ 表示之平面。在大氣中之AFM測定係針對各3個試樣進行，求出表面粗度 $Ra_2$ 之平均值。

**【0080】** (2)在水中利用AFM測定之表面粗度 $Ra_1$

關於製出之複合半透膜，係使用下述複合半透膜進行測定，該複合半透膜是將乾燥步驟後所得之複合半透膜予以親水化後，浸漬於超純水後的膜。又，關於市售物，則係使用下述複合半透膜進行測定，該複合半透膜是將元件進行水洗並從元件取出複合半透膜後，浸漬於超純水後的複合半透膜。

**【0081】** 以如下方式在水中進行AFM測定來取代上述(1)在大氣中進行AFM測定，除此之外，以相同方法使用原子力顯微鏡(AFM)(Hitachi High-Tech Science Co.製、AFM5300E)進行表面形狀之測定。

**【0082】** 將已浸漬於超純水之狀態的試樣在直接維持濕潤狀態之狀態下，將試樣設置於液中測定用固持器，並於液中固持器注滿超純水後進行AFM測定。在水中之AFM測定係針對各3個試樣進行，求出表面粗度 $Ra_1$ 之平均值。

**【0083】** 此外，表面粗度 $Ra_1$ 與在大氣中測定時之表面粗度 $Ra_2$ 的比 $R$ 係以 $R=Ra_1/Ra_2$ 求算。

**【0084】** (3)草脫淨阻止率之評估

將製出之平膜狀複合半透膜切斷成預定形狀、尺寸，並設置於平膜評估用掃流式測試系統之槽(有效膜表面積： $44.2\text{cm}^2$ )中。然後，在操作壓力 $0.5\text{MPa}$ 、溫度 $25^\circ\text{C}$ 及 $\text{pH}6.5$ 下，使濃度 $1\text{ppm}$ 之草脫淨水溶液穿透複合半透膜30分鐘後，測定草脫淨阻止率。草脫淨阻止率係藉由GC/MS分析裝置(Agilent公司製，Agilent5975MSD)測定供給液及滲透液之濃度，並從該測定結果藉由下述式算出。

<草脫淨阻止率>

$$\text{阻止率}(\%) = (1 - (\text{膜滲透液中之草脫淨濃度} / \text{供給液中之草脫淨濃度})) \times 100$$

**【0085】 (4)使用模擬水之透水性之評估**

將製出之平膜狀複合半透膜切斷成預定形狀、尺寸，並設置於平膜評估用掃流式測試系統之槽(有效膜表面積：44.2cm<sup>2</sup>)中。然後，調整壓力使透水量成為25LMH(Lm<sup>2</sup>h<sup>-1</sup>)，在溫度25°C及pH6.5下，以濃度500ppm以下組成的河川水作為模型的模擬水，使該模擬水穿透複合半透膜30分鐘。使用此時經過30分鐘時的壓力(經過30分鐘後之壓力)，並藉由下述式子來求出透水性。

<透水性>

透水性(LMH/bar) = 25LMH / (輸出25LMH所需之壓力)

<以河川水作為模型之模擬水的組成>

一種濃度500ppm之組成物，其於50L之純水中包含：氯化鈉(NaCl)2.50g、硝酸鈉(NaNO<sub>3</sub>)0.27g、矽酸鈉(SiO<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O)0.73g、硫酸鈉(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)9.10g、氯化鎂六水合物(MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O)5.33g、硫酸鎂七水合物(MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O)5.83g、氯化鈣(CaCl<sub>2</sub>)7.33g、氯化鉀(KCl)0.33g。

**【0086】 (實施例1)**

將下述胺水溶液塗佈於已形成在聚酯不織布上的聚矽多孔性支持體上，然後去除多餘的胺水溶液而形成水溶液被覆層，前述胺水溶液含有：間苯二胺(MPD)2.5質量%、十二基硫酸鈉0.1質量%、三乙胺2.6質量%、作為界面調整劑之單乙醇胺1.7重量%、氫氧化鈉0.03質量%、樟腦磺酸6質量%、硝酸鎂1.5重量%及異丙醇4質量%。

**【0087】** 接著，將水溶液被覆層的表面浸漬於下述醃氯溶液中7秒鐘，該醃氯溶液是於環烷系溶劑(Exxon Mobil Corporation.製，Exxsol D40)中已溶解有均苯三甲醃氯(TMC)0.2質量%及2-甲2-丁醇0.2質量%的溶液。之後，去除水溶液被覆層表面多餘的溶液並風乾20秒鐘，再進一步於140°C之熱風乾燥機中保持3分鐘，而於多孔性聚矽支持層上形成含聚醃胺樹脂之分離機能層，製作出不織

布基材、聚砜多孔性支持體及聚醯胺分離機能層按順序配置而成之複合半透膜。將該評估結果列示於表1。

**【0088】 (實施例2)**

除了在實施例1中將作為界面調整劑之單乙醇胺變更成二乙醇胺外，以與實施例1相同條件製作出複合半透膜。將其評估結果列示於表1。

**【0089】 (實施例3)**

除了在實施例1中將作為界面調整劑之單乙醇胺變更成三乙醇胺外，以與實施例1相同條件製作出複合半透膜。將該評估結果列示於表1。

**【0090】 (實施例4)**

除了在實施例1中將作為界面調整劑之單乙醇胺之含量變更成2.0質量%外，以與實施例1相同條件製作出複合半透膜。將該評估結果列示於表1。

**【0091】 (比較例1)**

除了在實施例1中不使用作為界面調整劑之單乙醇胺並以使其他成分達相同濃度之方式調製出胺水溶液外，以與實施例1相同條件製作出複合半透膜。將其評估結果列示於表1。

**【0092】 (比較例2)**

使用將市售之NF膜元件(Dupont公司製，NF90-400)分解並取出之複合半透膜。將該評估結果列示於表1。

**【0093】 (比較例3)**

使用將市售之NF膜元件(Dupont公司製，NF270-400)分解並取出之複合半透膜。將該評估結果列示於表1。

**【0094】 [表1]**

	界面調整劑	含量 (質量%)	水中AFM :Ra1 (nm)	大氣中AFM :Ra2 (nm)	比: R: Ra1/Ra2 (-)	草脫淨 阻止率 (%)	透水性 (LMI l/bar)
實施例1	甲乙醇酸	1.7	111	62	1.78	95.8	10.5
實施例2	甲乙醇酸	1.7	91	54	1.69	96.2	9.1
實施例3	甲乙醇酸	1.7	120	64	1.88	95.4	10.7
實施例4	甲乙醇酸	2.0	125	65	1.92	95.2	10.9
比較例1	無	0	80	96	0.83	96.5	7.7
比較例2	(NI90-400)		52	31	1.67	95.5	7.9
比較例3	(NI270-400)		2	2	1.04	76.4	11.7

〔0095〕如表1之結果所示，在水中利用原子力顯微鏡(AFM)測定之表面粗糙度Ra1與在大氣中測定之表面粗糙度Ra2不一致，兩者之比值大幅變動。

〔0096〕而且，在表面粗糙度Ra1為一定以上之實施例1~4中，草脫淨之阻止率有維持在95.0%以上，並有獲得高透水性。尤其是，將比較例1與實施例2相比，便可得到下述結果，相較於大氣中測定之表面粗糙度Ra2更大的比較例1，水中測定之表面粗糙度Ra1更大的實施例2可獲得更高的透水性。

〔0097〕相對於此，不使用界面調整劑之比較例1其表面粗糙度Ra1小於一定值，草脫淨之阻止率雖高，但透水性不足。又，使用市售物之比較例2~3其表面粗糙度Ra1變小，草脫淨之阻止率或透水性不足。

#### 〔0098〕產業上之可利用性

根據本發明，可提供一種複合半透膜、及螺旋型膜元件，該複合半透膜可藉由與以往不同之指標來控制分離機能層之微觀的表面積，藉此，對於有機化合物之阻止性能與透水性皆可變得良好。

〔0099〕因此，尤其是近年來在國外，在製造飲用水所使用之複合半透膜方面，對於具有下述特性之複合半透膜的要求逐漸提高，所述特性為：對於除草劑或臭味成分等有機化合物(例如，分子量150~250)的阻止性能良好、或者是去除有機化合物時之透水性良好，而本發明的複合半透膜在作為用於去除這種有

機化合物的分離膜方面，特別有效。

## 【符號說明】

### 【0100】

1:分離膜

1a:分離機能層

1b:多孔性支持體

2:供給側流徑材

3:穿透側流徑材

5:中心管

5a:開孔

7:供給液

8:滲透液

9:濃縮液

10:第1端部構件

12:外周側密封部

15:外裝材

20:第2端部構件

A1:軸心方向

L:膜葉片

R:捲繞體

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種複合半透膜，具備多孔性支持體與分離機能層，該分離機能層係以聚醯胺系樹脂形成者且形成於前述多孔性支持體上；

前述分離機能層在水中利用原子力顯微鏡(AFM)測定 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 區域時之表面粗度 $Ra1$ 為90~150nm。

【請求項2】 如請求項1之複合半透膜，其中前述聚醯胺系樹脂包含源自間苯二胺之構成成分。

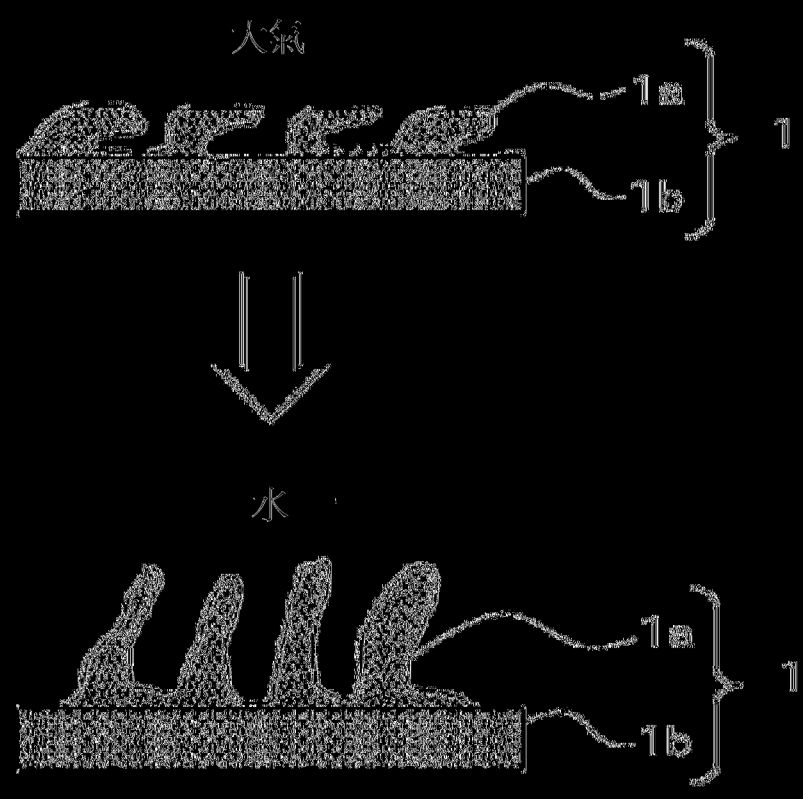
【請求項3】 如請求項1之複合半透膜，其中前述分離機能層之前述表面粗度 $Ra1$ 與表面粗度 $Ra2$ 的比 $R=Ra1/Ra2$ 為1.6以上，前述表面粗度 $Ra2$ 係在大氣中利用原子力顯微鏡(AFM)測定 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 區域時之表面粗度。

【請求項4】 如請求項1之複合半透膜，其草脫淨之阻止率為95.0%以上。

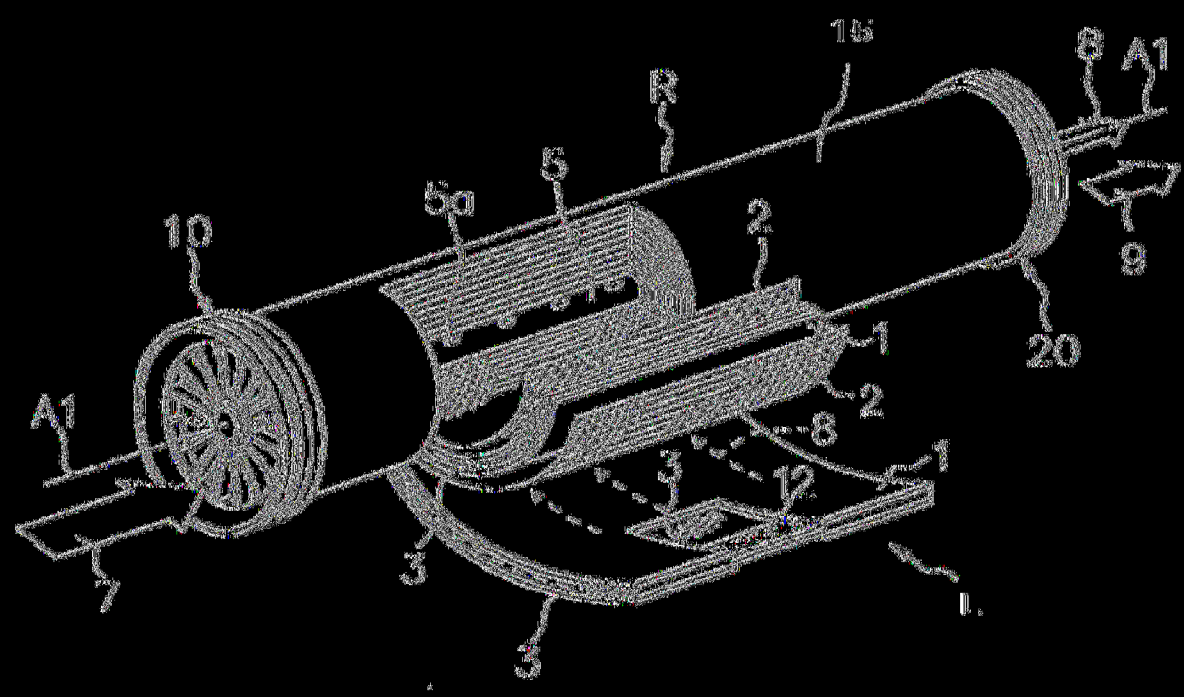
【請求項5】 如請求項4之複合半透膜，其使用河川水作為模型的模擬水來進行評估時的透水率為9.0LMH/bar以上。

【請求項6】 一種螺旋型膜元件，具有如請求項1至5中任一項之複合半透膜。

(發明圖式)



(圖1)



(圖2)