

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 1 区分

【発行日】平成20年7月31日(2008.7.31)

【公開番号】特開2007-90192(P2007-90192A)

【公開日】平成19年4月12日(2007.4.12)

【年通号数】公開・登録公報2007-014

【出願番号】特願2005-281320(P2005-281320)

【国際特許分類】

B 0 1 D 67/00 (2006.01)

B 0 1 D 69/12 (2006.01)

B 0 1 D 71/56 (2006.01)

【F I】

B 0 1 D 67/00

B 0 1 D 69/12

B 0 1 D 71/56

【手続補正書】

【提出日】平成20年6月17日(2008.6.17)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一級アミノ基を含む分離機能層を有する複合半透膜を、第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する化合物を含む溶液に接触させた後、40 以上 80 以下の水に接触させ、しかる後にジアゾニウム塩との反応性化合物を含む溶液と接触させることを特徴とする複合半透膜の処理方法。

【請求項 2】

前記第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する化合物を含む溶液が、亜硝酸および/またはその塩を含む水溶液である、請求項 1 に記載の複合半透膜の処理方法。

【請求項 3】

前記ジアゾニウム塩との反応性化合物を含む溶液が、亜硫酸イオンまたは亜硫酸水素イオンを含む溶液であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の複合半透膜の処理方法。

【請求項 4】

前記 40 以上 80 以下の水に接触させる時間が、1 分以上 10 分以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 に記載の複合半透膜の処理方法。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の処理方法を用いた処理工程を含む複合半透膜の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

かかる課題を解決するために、本発明は以下の構成からなる。すなわち、

(1) 第一級アミノ基を含む分離機能層を有する複合半透膜を、第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する化合物を含む溶液に接触させた後、40以上80以下の水に接触させ、しかる後にジアゾニウム塩との反応性化合物を含む溶液と接触させることを特徴とする複合半透膜の処理方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

(2) 前記第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する化合物を含む溶液が、亜硝酸および/またはその塩を含む水溶液である、(1) に記載の複合半透膜の処理方法。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

(3) 前記ジアゾニウム塩との反応性化合物を含む溶液が、亜硫酸イオンまたは亜硫酸水素イオンを含む溶液であることを特徴とする(1) または(2) に記載の複合半透膜の処理方法。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

また、脂肪族多官能アミンとは、一分子中に2個以上のアミノ基を有する脂肪族アミンである。例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、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、1, 3 - ビスジピペリジルプロパン、ピペラジン、2, 5 - ジメチルピペラジン、2 - メチルピペラジン、2, 6 - ジメチルピペラジン、2, 3, 5 - トリメチルピペラジン、2, 5 - ジエチルピペラジン、2, 3, 5 - トリエチルピペラジン、2 - n - プロピルピペラジン、2, 5 - ジ - n - ブチルピペラジンなどが例示され、性能発現の安定性から、特に、エチレンジアミン、ピペラジンが好ましい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

そして、上述の方法により製造した複合半透膜を、第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する化合物を含む溶液に接触させ、ジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する。そして、かかるジアゾニウム塩またはその誘導体を熱水（常温の水を加熱した水）に接触させ、当該ジアゾニウム塩の一部をフェノール化合物などに交換させた後に、ジアゾニウム塩との反応性化合物を含む溶液と接触させることで、様々な官能基を複合半透膜の分離機能層中に最適導入することが可能となる。複合半透膜に熱水、および反応性化合物を含む溶液を接触させる方法は特に限定されず、たとえば、複合半透膜全体を熱水、および反応性化合物を含む溶液中に浸漬する方法でも良いし、熱水、お

よび反応性化合物を含む溶液をスプレーする方法でも良く、分離機能層と熱水、および反応性化合物を含む溶液が接触するならば、その方法は限定されない。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

本発明の、第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する化合物を含む溶液としては、亜硝酸およびその塩、ニトロシル化合物などの水溶液が挙げられる。亜硝酸やニトロシル化合物の水溶液は気体を発生して分解しやすいので、例えば、亜硝酸塩と酸性溶液との反応によって亜硝酸を逐次生成するのが好ましい。一般に、亜硝酸塩は水素イオンと反応して亜硝酸(HNO_2)を生成するが、20 で水溶液のpHが7以下、好ましくは5以下、さらに好ましくは4以下で効率よく生成する。中でも、取り扱いの簡便性から水溶液中で塩酸または硫酸と反応させた亜硝酸ナトリウムの水溶液が特に好ましい。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

本発明において、前記第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する化合物を含む溶液中の亜硝酸や亜硝酸塩の濃度は、好ましくは20 において0.01～1重量%の範囲である。0.01%よりも低い濃度では十分な効果が得られず、亜硝酸、亜硝酸塩濃度が1%よりも高いと溶液の取扱いが困難となる。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

亜硝酸水溶液との接触時間は、ジアゾニウム塩が生成する時間であればよく、高濃度では短時間で処理が可能であるが、低濃度であると長時間必要である。低濃度で長時間掛けてジアゾニウム塩を生成させるとジアゾニウム塩との反応性化合物を含む溶液と反応させる前にジアゾニウム塩がカップリング反応を起こすため、高濃度で短時間処理を行う方が望ましい。たとえば、2000mg/lの亜硝酸水溶液では30秒から10分が好ましい。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

生成したジアゾニウム塩は水と接触させることでフェノール化合物などに変換される。水の他にも、ジアゾニウム塩との反応性化合物を含む溶液と反応させることでジアゾニウム塩が各種官能基を有する化合物に変換され膜の特性を様々に変えることが可能である。ここで用いる反応性化合物を含む溶液とは、塩化物イオン、臭化物イオン、シアン化物イオン、ヨウ化物イオン、フッ化ホウ素酸、次亜リン酸、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸イオン、芳香族アミン、硫化水素、チオシアン酸を含む溶液等が挙げられる。塩化物イオン

、臭化物イオン、シアン化物イオンはそのままでは反応性が低く塩化銅を共存させることが必要である。たとえば、次亜リン酸のような還元剤を用いるとアミノ基を水素に置換することが可能となる。芳香族アミンを用いることでジアゾカップリング反応が起こり膜面にアゾ基を導入することが可能となる。好ましくは亜硫酸水素ナトリウム、および亜硫酸イオンを含む溶液である。亜硫酸水素ナトリウムと反応させると瞬時に置換反応が起こり、ジアゾニウムイオンがスルホ基に置換される。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 5】

生成したジアゾニウム塩を、水との反応と、反応性化合物を含む溶液との反応を制御することで目的に応じた膜を作ることができる。水との反応は反応速度が遅いため、4 0 以上 8 0 以下の水と接触させ反応を加速し、ジアゾニウム塩の一部をフェノール化合物などに変換させた後、反応性化合物を含む溶液と接触させることで達成できる。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 6】

熱水温度が 4 0 未満の時は反応速度が遅く、反応時間が掛かり、フェノール化合物などへの変換反応率を制御することも難しい。4 0 以上の熱水と接触させることで、短時間でフェノール化合物などへの変換反応を進行させることが可能となる。また、8 0 より高温ではポリマーの収縮がおこり透過水量が低下してしまう。さらに好ましい熱水温度は 5 0 ~ 7 0 である。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 8】

たとえば、反応性化合物を含む溶液に亜硫酸水素ナトリウムを含む溶液を用いた場合、高温もしくは長時間の熱水処理でフェノール化合物などへの変換反応が進行するに伴い、低除去率、高透過水量の膜が得られる。熱水温度、熱水との接触時間を選択することで最適な性能の膜を得ることが出来る。

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 4 8】

次に、この多孔性支持膜を m - フェニレンジアミンの 1 . 5 重量 %、- カプロラクタム 1 . 5 w t % 水溶液に 2 分間浸漬した後、デカンにトリメシン酸クロライドを 0 . 0 6 重量 % になるように溶解した溶液を $160 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ の割合になるように塗布した。次に、膜を垂直にして余分な溶液を液切りして除去した後、膜面に残った溶媒を蒸発させるために、膜表面での風速が $8 \text{ m} / \text{s}$ となるように、温度 3 0 の空気を 1 分間吹き付けた後、1 % Na_2CO_3 水溶液で残存している酸ハライド基を加水分解させた。その後 9 0 の熱水に 2 分間浸漬し複合半透膜を得た。