

(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
2018年5月3日(03.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/079733 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 71/52 (2006.01) *B01D 69/10* (2006.01)
B01D 61/00 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) *C08G 65/38* (2006.01)

(74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T
(SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都
品川区西五反田七丁目13番6号 五反
田山崎ビル6階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/038973

(22) 国際出願日: 2017年10月27日(27.10.2017)

(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 2016-210926 2016年10月27日(27.10.2016) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI
CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都
港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

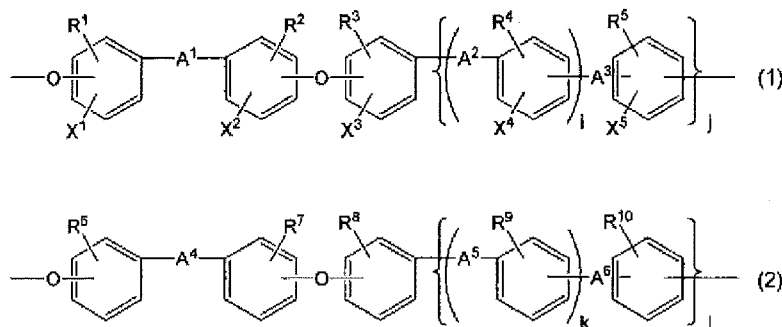
(72) 発明者: 田原 修二 (TAHARA Shuji); 〒2990265
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井
化学株式会社内 Chiba (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, 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,

(54) Title: FORWARD OSMOSIS MEMBRANE AND USES THEREOF

(54) 発明の名称: 正浸透膜およびその用途



(57) Abstract: [Problem] To provide a forward osmosis membrane which is provided with a semipermeable membrane manufacturable as a self-supporting membrane and which is highly water permeable but has a high salt rejection rate. [Solution] This forward osmosis membrane is provided with a semipermeable membrane and a porous substrate disposed on at least one surface thereof, wherein the semipermeable membrane comprises a protonic acid group-containing aromatic polyether resin that includes a structural unit (1) represented by formula (1) and a structural unit (2) represented by formula (2), and the porous substrate has an air permeability of 100-400 cm³/cm²/s as measured by the A-method (Frazier method) set forth in JIS L 1096, and has a thickness of 50-700 μm.

(57) 要約: [課題] 自立膜として製造可能な半透膜を備えた、高い水透過性および高い塩阻止率を発現する正浸透膜を提供すること。[解決手段] 半透膜と、その少なくとも一方の面に配置された多孔質基材とを備える正浸透膜であって、前記半透膜は、下記式(1)で表される構造単位(1)および下記式(2)で表される構造単位(2)を含むプロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂を含んでなり、前記多孔質基材は、JIS L 1096記載のA法(フラジール形法)で測定される100~400 cm³/cm²/sの通気度、および50~700 μmの厚さを有する正浸透膜。

[続葉有]

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：正浸透膜およびその用途

技術分野

[0001] 本発明は、正浸透膜およびその用途に関する。

背景技術

[0002] 半透膜は、液体混合物あるいは気体混合物から所定の成分を選択的に分離するために有用であり、たとえば高純度水の製造や、溶液中から特定の溶質を分離する際に好適に用いられる。

[0003] 半透膜を利用した膜分離法である逆浸透法と正浸透法のうち、従来主流である逆浸透法においては逆浸透膜が高圧に曝される。したがって、逆浸透膜としては、高強度を得るために、多孔質支持体（たとえば不織布）、多孔質ポリマー層（たとえばポリスルホン層）、および実際に半透膜として機能する層（スキン層、分離層などともいう。）をこの順に積層してなる複合半透膜が主流である。

[0004] これに対し、正浸透法において、逆浸透膜ほどの耐圧性を必要としない正浸透膜として、高圧に耐えられるように設計された逆浸透膜をそのまま使用すると、圧力損失が生じ、十分な透過流束が得られない。たとえば特許文献 1（第 2 頁）には、浸透法用に設計される膜は、しばしば、それらの厚くて緻密な支持層（これは、逆浸透法において高圧に耐える必要があり、かつ正浸透法において低下された水流束及び高い塩漏出を引き起こす）のために正浸透法に適用できないと記載され、正浸透膜のために有効な支持層は、できるだけ薄く、高多孔質であるべきであり、かつ駆動溶液から該膜の活性表面への直接の通路を提供すべきであると記載されている。

[0005] また、正浸透法において低濃度側（たとえば淡水）から高濃度側（たとえば海水）へと水が移動する際の駆動力は、正浸透膜によって隔てられた濃度の異なる水溶液間に生じる浸透圧である。多孔質支持層または多孔質ポリマー層の膜厚が大きいと、あるいは正浸透膜の周辺または内部での濃度分極が

大きいと、スキン層近傍において、2つの溶液間での濃度の差が実質的に小さくなり、そのため浸透圧が小さくなり、前記駆動力が低下して透過流束が低下してしまう。特許文献2（特に、特許請求の範囲、発明の効果）には、不織布と、その上に形成された高分子層と、その上に形成されたポリアミド系緻密層とを有する正浸透膜が開示され、この正浸透膜においては、支持体となる不織布及び高分子層の厚さが厚いことによる膜内濃度分極を、長繊維による薄い不織布、さらには薄い高分子層を適用することにより低減して、正浸透法における透過流束を改善している。

[0006] さらに特許文献3には、濃度差発電用の正浸透膜としても使用し得る、繊維性支持層、微多孔性支持膜および架橋ポリアミド薄膜層から構成された複合半透膜において、微多孔性支持膜を、従来のポリスルホンと共に、スルホン酸基を有する芳香族ポリエーテル（たとえば、 SO_3Na 基を有する芳香族ポリエーテルケトン）をも含有する組成物から形成することにより、高い塩阻止率および高い水透過性を実現できると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開WO2013/186297号（特表2015-521534号公報）

特許文献2：特開2014-213262号公報

特許文献3：特開2014-533号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、従来の正浸透膜には、高い水透過性および高い塩阻止率を発現させる点で、さらなる改善の余地があった。

[0009] また、従来の複合半透膜におけるスキン層は、自立膜として製造することはできず、多孔性の基材上に膜形成材料を塗布して形成される。高い水透過性を発現させるためには正浸透膜ないし前記スキン層が薄いことが望まれる

が、従来の方法では塗布された膜形成材料が基材にしみ込んだり、不織布等の凹凸が影響するため、欠陥が無く薄いスキン層を製造することは困難であった。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは鋭意研究した結果、プロトン酸基を有する特定の芳香族ポリエーテル樹脂を原料として用いた半透膜が自立膜として製造可能であり、この半透膜と特定の多孔質基材とを積層することによって水透過性が高く、塩阻止率が高い正浸透膜を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明の要旨は以下のとおりである。

[0011] [1]

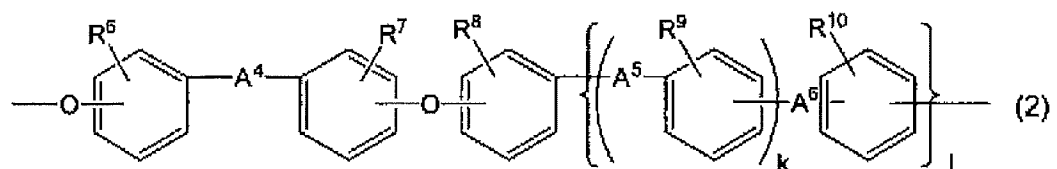
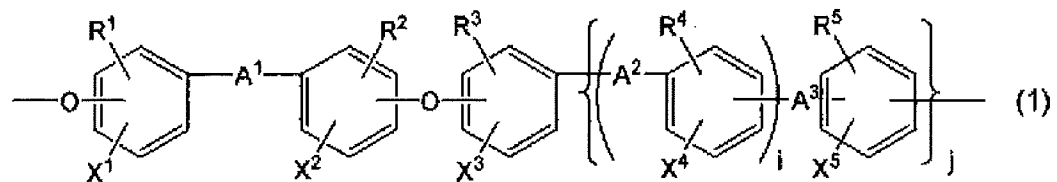
半透膜と、その少なくとも一方の面に配置された多孔質基材とを備える正浸透膜であって、

前記半透膜は、下記式(1)で表される構造単位(1)および下記式(2)で表される構造単位(2)を含むプロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂を含んでなり、

前記多孔質基材は、JIS L 1096記載のA法(フラジール形法)で測定される $100 \sim 400 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{s}$ の通気度、および $50 \sim 700 \mu\text{m}$ の厚さを有する

正浸透膜。

[0012] [化1]



[式 (1) および (2) において、

$R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、H、Cl、F、 CF_3 または $C_m H_{2m+1}$ (m は1～10の整数を示す。)であり、

$R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも1つは $C_m H_{2m+1}$ (m は1～10の整数を示す。)であり、

$R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ芳香環に2つ以上存在してもよく、1つの芳香環に $C_m H_{2m+1}$ が2つ以上存在する場合には、各 $C_m H_{2m+1}$ は互いに同一であっても異なってもよい。

[0013] $X^1 \sim X^5$ は、それぞれ独立して、H、Cl、F、 CF_3 またはプロトン酸基であり、

$X^1 \sim X^5$ の少なくとも1つはプロトン酸基であり、

$X^1 \sim X^5$ は、それぞれ芳香環に2つ以上存在してもよく、1つの芳香環にプロトン酸基が2つ以上存在する場合には、各プロトン酸基は互いに同一であっても異なってもよい。

[0014] $A^1 \sim A^6$ は、それぞれ独立して、直接結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ または $-CO-$ である。

[0015] i, j, k および l は、それぞれ独立して、0または1を示す。]

[2]

前記構造単位 (1) および前記構造単位 (2) の合計量に対する前記構造単位 (1) および前記構造単位 (2) のモル分率をそれぞれ p および q とすると、 $p/q = 10/90 \sim 70/30$ である上記 [1] に記載の正浸透膜。

[0016] [3]

前記プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂の重量平均分子量が70,000以上である上記 [1] または [2] に記載の正浸透膜。

[0017] [4]

前記半透膜の厚さが3 μm 以下である上記 [1] ～ [3] のいずれかに記載の正浸透膜。

[0018] [5]

引張破断強度および伸び率が、それぞれ40MPa以上および40%以上である、上記[1]～[4]のいずれかに記載の正浸透膜。

[0019] [6]

前記半透膜と、その両面に配置された前記多孔質基材とを有する上記[1]～[5]のいずれかに記載の正浸透膜。

[0020] [7]

上記[1]～[6]のいずれかに記載の正浸透膜およびスペーサーを備える正浸透膜エレメント。

[0021] [8]

上記[7]に記載の正浸透膜エレメントを容器に収容してなる正浸透膜モジュール。

[0022] [9]

上記[8]に記載の正浸透膜モジュール、および前記正浸透膜モジュールが備える前記正浸透膜の一方の面にフィード溶液を、もう一方の面に前記フィード溶液よりも高濃度のドロー溶液を流すための駆動ポンプを有し、前記フィード溶液に含まれる水を、前記正浸透膜を通して前記ドロー溶液へ移動させることができるように構成されたシステム。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、高い過機能、塩阻止率を維持しつつ、高い水透過速度性能を発現できる正浸透膜が提供される。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は、実施例で正浸透膜の分離性能の評価に用いた装置の概略図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明について具体的に説明する。

[0026] 本発明に係る正浸透膜は、半透膜と、その少なくとも一方の面に配置された多孔質基材とを備えている。

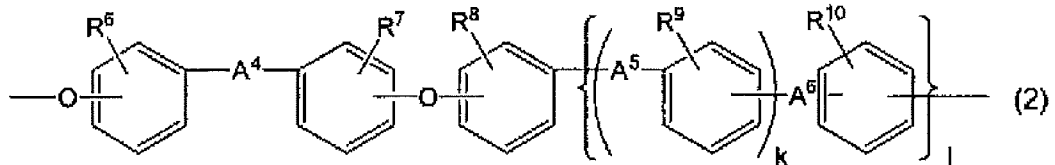
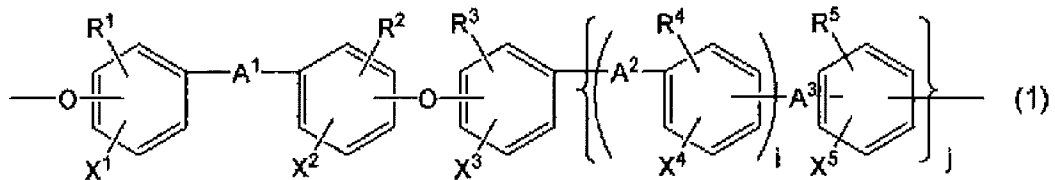
[0027]

[半透膜]

(プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂)

前記半透膜は、プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂を含んでなる。
 プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂は下式(1)で表される構造単位
 および下式(2)で表される構造単位(2)を含んでいる。

[0028] [化2]



式(1)および(2)において、

i, j, k および l は、それぞれ独立して、0 または 1 を示す。

[0029] $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、H、 C_1 、F、 CF_3 または $C_m H_{2m+1}$ (m は 1 ~ 10 の整数を示す。) であり、 $C_m H_{2m+1}$ としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が挙げられる。

[0030] $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも 1 つは $C_m H_{2m+1}$ (m は 1 ~ 10 の整数を示す。) である。具体的には、i, j, k および l ならびに $R^1 \sim R^{10}$ は、前記構造単位(1) および/または前記構造単位(2) が、 $C_m H_{2m+1}$ で表される基を少なくとも 1 つ有するように選択される。すなわち、i, j, k および l がすべて 1 の場合には、 $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも 1 つが $C_m H_{2m+1}$ であるが、たとえば $i = 0$ 、 $j = 1$ 、 $k = 0$ かつ $l = 1$ の場合には、 $R^1 \sim R^3$ 、 $R^5 \sim R^8$ および R^{10} の少なくとも 1 つが $C_m H_{2m+1}$ である。

[0031] $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ芳香環に 2 つ以上存在してもよく、1 つの芳香環に $C_m H_{2m+1}$ が 2 つ以上存在する場合には、各 $C_m H_{2m+1}$ は互いに同一であっても異なってもよい。

[0032] $X^1 \sim X^5$ は、それぞれ独立して、H、Cl、F、 CF_3 またはプロトン酸基である。

[0033] $X^1 \sim X^5$ の少なくとも1つはプロトン酸基である。具体的には、 i および j ならびに $X^1 \sim X^5$ は、前記構造単位(1)が、プロトン酸基を少なくとも1つ有するように選択される。すなわち、 $i = 1$ かつ $j = 1$ の場合には $X^1 \sim X^5$ の少なくとも1つがプロトン酸基であるが、 $j = 0$ の場合には $X^1 \sim X^3$ の少なくとも1つがプロトン酸基であり、 $i = 0$ かつ $j = 1$ の場合には $X^1 \sim X^3$ および X^5 の少なくとも1つがプロトン酸基である。

[0034] $X^1 \sim X^5$ は、それぞれ芳香環に2つ以上存在してもよく、1つの芳香環にプロトン酸基が2つ以上存在する場合には、各プロトン酸基は互いに同一であっても異なってもよい。

[0035] $A^1 \sim A^6$ は、それぞれ独立して、直接結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ または $-CO-$ であり、 $A^1 \sim A^6$ の少なくとも1つは $-CO-$ である。

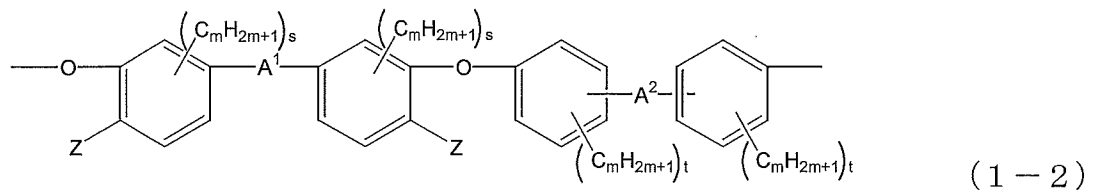
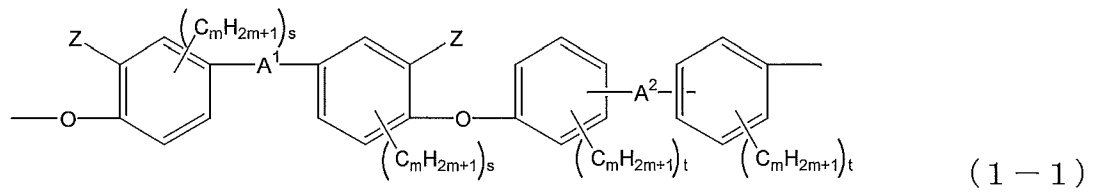
[0036] 式(1)および(2)の両端の線は、隣り合う構造単位との結合を示す。

[0037] 本発明において、プロトン酸基とは、プロトンを放出しやすい官能基またはその水素原子がNaまたはKで置換されたものを意味し、その例としては、スルホン酸基($-SO_3H$)、カルボン酸基($-COOH$)、ホスホン酸基($-PO_3H_2$)、アルキルスルホン酸基($-(CH_2)_nSO_3H$)、アルキルカルボン酸基($-(CH_2)_nCOOH$)、アルキルホスホン酸基($-(CH_2)_nPO_3H_2$)、ヒドロキシフェニル基($-C_6H_4OH$)およびこれらの末端水素原子がNaまたはKで置換されたものが挙げられる。前記プロトン酸基としては、 $-C_nH_{2n}-SO_3Y$ (n は0~10の整数、 Y はH、NaまたはKである)が好ましい。

[0038] 前記構造単位(1)の例としては、下式(1-1)または下式(1-2)で表される構造単位が挙げられ、これらの構造においては A^1 が $-CO-$ であることが好ましく、

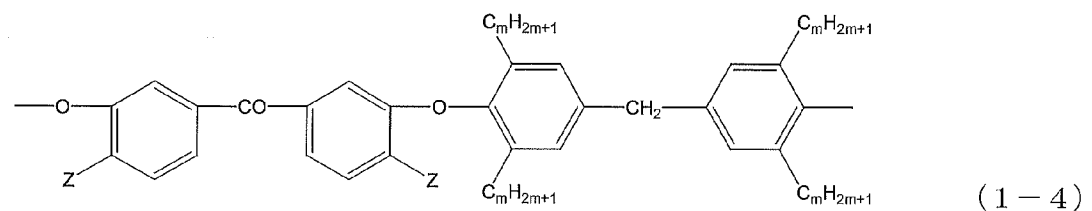
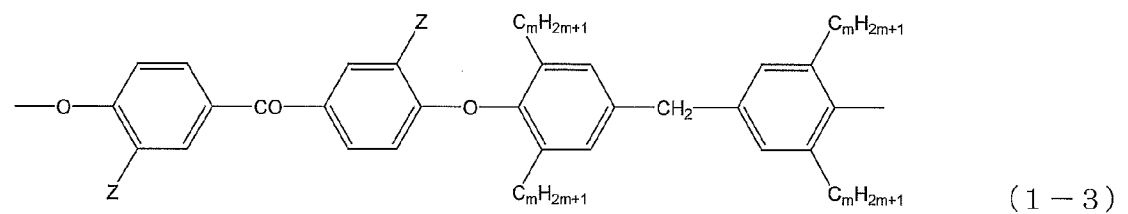
[0039]

[化3]



さらに具体的には下式（１－３）または下式（１－４）で表される構造単位が挙げられる。

[0040] [化4]

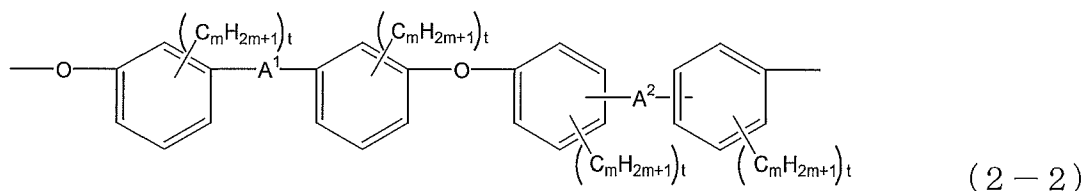
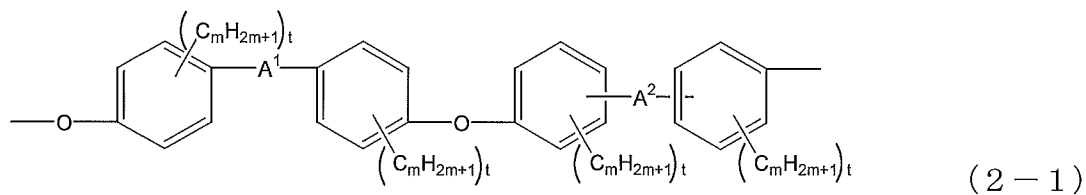


（式中、Zはそれぞれ独立に前記プロトン酸基であり、sはそれぞれ独立に0～3の整数であり、tはそれぞれ独立に0～4の整数であり、両末端の線は隣り合う構造単位との結合を示す。）

また、構造単位（２）の例としては、下式（２－１）または下式（２－２）で表される構造単位が挙げられ、

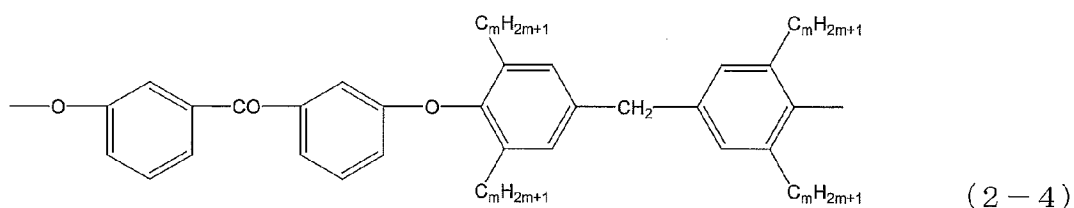
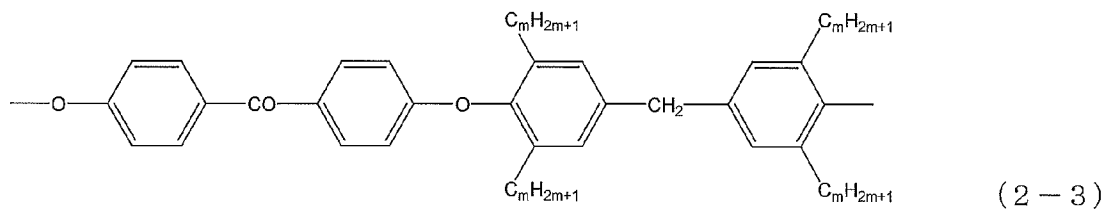
[0041]

[化5]



さらに具体的には、下式（2-3）または下式（2-4）で表される構造単位が挙げられる。

[0042] [化6]

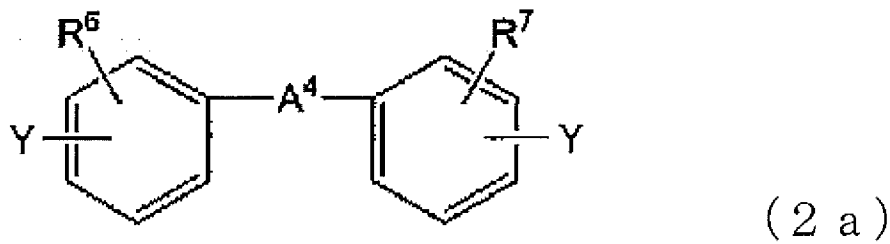
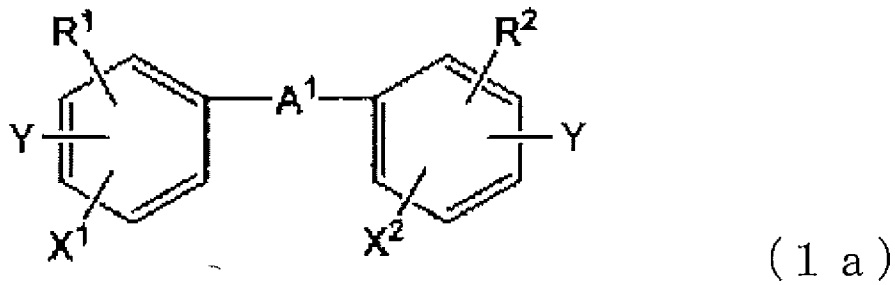


（式中、t はそれぞれ独立に 0～4 の整数であり、両末端の線は隣り合う構造単位との結合を示す。）

前記構造単位（1）および前記構造単位（2）の合計量に対する前記構造単位（1）および前記構造単位（2）のモル分率をそれぞれpおよびqとすると、水透過性の高い半透膜を形成できることから、p/qは好ましくは10/90以上、より好ましくは20/80以上、さらに好ましくは30/70以上である。である。また、塩阻止率が高く、かつゲル化しない半透膜を形成できることから、p/qは好ましくは90/10以下、より好ましくは70/30以下、さらに好ましくは60/40以下である。

- [0043] 前記プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂は、さらに、後述する多官能化合物に由来する構造単位を含んでいてもよい。
- [0044] 前記プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂は、架橋体であってもよく、非架橋体であってもよい。
- [0045] 前記プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂の、後述する実施例で採用された方法により測定される重量平均分子量（M_w）は、好ましくは70,000以上、より好ましくは80,000以上、さらに好ましくは90,000以上である。分子量が上記範囲にあると、得られる半透膜は機械特性が高く、製膜時や使用時に破れ難い。また、前記重量平均分子量は、ゲル発生率の観点からは180,000以下である。
- [0046] 前記重量平均分子量は、前記プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂を製造する際に、原料モノマーのモル比や、末端封止剤の量を調整することにより制御することができる。
- [0047] 前記プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂のプロトン酸基当量、すなわちプロトン酸基1モル当たりのプロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂の質量は、水やメタノールに溶解せず、膨潤が抑えられた、電解質の膜透過量が小さい半透膜が得られることから、好ましくは200g/mol以上である。また、水の透過流束が大きく経済性の高い半透膜が得られることから、好ましくは5000g/mol以下、より好ましくは1000g/mol以下である。
- [0048] （プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂の製造方法）
前記プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂は、従来公知の方法（たとえばWO2003/33566に記載された方法）に従い、芳香環を有する単量体の縮合によって得ることができる。たとえば、下式（1a）および（2a）
- [0049]

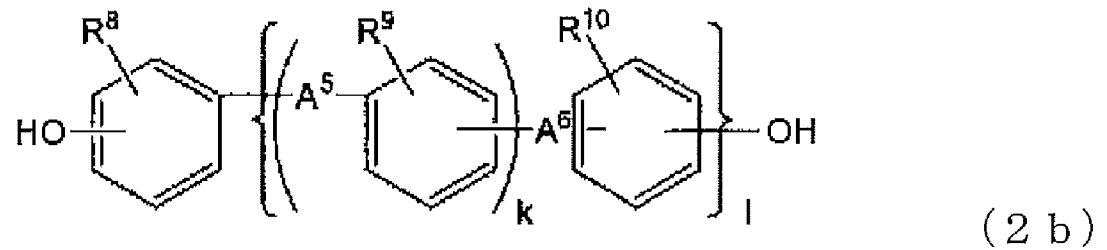
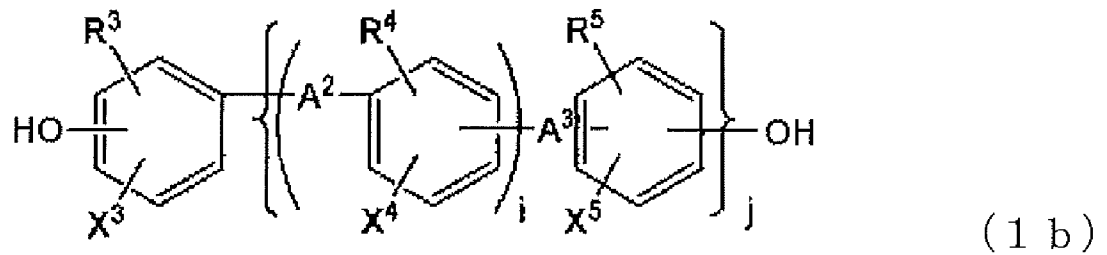
[化7]



で表されるハロゲン置換基を有する単量体と、下式 (1 b) および (2 b)

:

[0050] [化8]



で表される水酸基を有する単量体との縮合重合によって、前記樹脂を得ることができる。

[0051] 式中、Yはハロゲン原子であり、他の各符号の意味は、上記式 (1) および (2) の中で使用された同じ符号の意味と同一である。前記ハロゲン原子

としては、好ましくはフッ素および塩素が挙げられる。

[0052] 縮合には K_2CO_3 等の塩基性触媒を用いることが好ましい。

[0053] 上記式(1a)で表される単量体(ただし、 $X^1 \sim X^2$ の少なくとも1つがプロトン酸基であるもの。)としては、たとえば5, 5'-カルボニルビス(2-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム)、5, 5'-カルボニルビス(2-クロロベンゼンスルホン酸ナトリウム)等のプロトン酸基含有芳香族ジハライド化合物が挙げられる。

[0054] 上記式(2a)で表される単量体としては、たとえば、

4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、3, 3'-ジフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、3, 3'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ジフルオロビフェニル、4, 4'-ジフルオロジフェニルメタン、4, 4'-ジクロロジフェニルメタン、4, 4'-ジフルオロジフェニルエーテル等の芳香族ジハライド化合物；および

3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラメチル-5, 5'-ジクロロベンゾフェノン等のアルキル基含有芳香族ジハライド化合物が挙げられる。

[0055] 上記式(2b)で表される単量体(または、上記式(1b)で表される単量体(ただし、 $X^3 \sim X^5$ がすべて水素原子であるもの。))としては、たとえば、

4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジメチルベンゼン、 α , α'

’-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1，4-ジイソプロピルベンゼン、 α ， α ’-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1，3-ジイソプロピルベンゼン、1，4-ビス（4-ヒドロキシベンゾイル）ベンゼン、3，3’-ジフルオロ-4，4’-ジヒドロキシビフェニル等の芳香族ジヒドロキシ化合物；および

3，3’-ジメチル-4，4’-ジヒドロキシビフェニル、3，3’，5，5’-テトラメチル-4，4’-ジヒドロキシビフェニル、3，3’-ジメチル-4，4’-ジヒドロキシジフェニルメタン、3，3’，5，5’-テトラメチル-4，4’-ジヒドロキシジフェニルメタン（別名：ビス（3，5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）メタン）、3，3’，5，5’-テトラエチル-4，4’-ジヒドロキシジフェニルメタン、3，3’-ジメチル-4，4’-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3，3’，5，5’-テトラメチル-4，4’-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2，2-ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2，2-ビス（3-エチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2，2-ビス（3，5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、 α ， α ’-ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）-1，4-ジイソプロピルベンゼン、 α ， α ’-ビス（3，5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）-1，4-ジイソプロピルベンゼン、 α ， α ’-ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）-1，3-ジイソプロピルベンゼン、 α ， α ’-ビス（3，5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）-1，3-ジイソプロピルベンゼン等のアルキル基含有芳香族ジヒドロキシ化合物が挙げられる。

[0056] 前記プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂の溶剤溶解性が損なわれない範囲で、前記単量体と共に多官能化合物を共重合してもよい。多官能化合物を共重合することにより、前記プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂は微架橋構造を取ることができる。多官能化合物としては、1分子中に3個以上の水酸基を有するもの、例えば（2，4-ジヒドロキシフェニル）（4-ヒドロキシフェニル）メタノン、4-[1-（4-ヒドロキシフェニル）

ー１－メチルエチル]ー１，３－ベンゼンジオール、４－[(２，３，５－トリメチルー４－ヒドロキシフェニル)メチル]ー１，３－ベンゼンジオール、４－[(４－ヒドロキシフェニル)メチル]ー１，２，３－ベンゼントリオール、(４－ヒドロキシフェニル)(２，３，４－トリヒドロキシフェニル)メタノン、４－[(３，５－ジメチルー４－ヒドロキシフェニル)メチル]ー１，２，３－ベンゼントリオール、４－[(２，３，５－トリメチルー４－ヒドロキシフェニル)メチル]ー１，２，３－ベンゼントリオール、４，４’－[１，４－フェニレンビス(１－メチルエチリデン)]ビス[ベンゼンー１，２－ジオール]、５，５’－[１，４－フェニレンビス(１－メチルエチリデン)]ビス[ベンゼンー１，２，３－トリオール]、 α ， α ， α' －トリス(４－ヒドロキシフェニル)ー１－エチルー４－イソプロピルベンゼン、フロログルシン、ピロガロール等が挙げられる。

[0057] これらの共重合量は、前記プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂の溶剤溶解性の低下、前記樹脂の製膜時の流動性の低下、半透膜の伸び率の低下を防止する観点から、好ましくは０～８ｍｏｌ％／全ＯＨ当量（すなわち、上記式（１ｂ）の単量体、式（２ｂ）の単量体および多官能単量体が有するＯＨ基の全量（１００ｍｏｌ％）のうち、０～８ｍｏｌ％が多官能単量体由来のＯＨ基である。）、さらに好ましくは０～５ｍｏｌ％／全ＯＨ当量である。

[0058] （プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂のワニス）

前記プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂は、その分子構造が基本的には直鎖状であり、前記多官能化合物に由来する架橋構造を有していてもその量は僅かであることから、溶剤溶解性に優れる。したがって、該樹脂を溶剤に溶解したワニスの形態とすることができる。

[0059] 溶剤の例としては、特に制限はなく、水、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、塩化メチル、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素類、ジクロロエチルエーテル、１，４－ジオキサン、テトラヒド

ロフランなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどの脂肪酸エステル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノールなどのセロソルブ類、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、炭酸ジメチルなどの非プロトン性極性溶剤類が挙げられる。これらは1種単独で、または2種以上を混合して使用できる。中でも、低級アルコール類（メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、t-ブチルアルコールなど）、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドンなどは、水溶性のため好ましく、更にこれらと水との混合溶媒も好ましい。ワニス中の樹脂濃度は、ワニスの使用方法により選択できるが、好ましくは1重量%以上80重量%以下である。

[0060] (半透膜)

前記半透膜は、前記プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂からなる。

[0061] 前記半透膜は、実質的に前記プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂のみからなるが、他の成分を本発明の効果を損なわない程度に少量（たとえば、1質量%以下、または0.1質量%以下）含んでいてもよい。

[0062] 前記半透膜の厚さは、通常、0.01~3.0 μm 、好ましくは0.01~1.5 μm である。前記厚さがこの範囲内にある半透膜を用いた正浸透膜は、十分な膜強度を有し、かつ実用上十分大きな水の透過流束を示す。前記半透膜の厚さは、半透膜の製造条件、例えばプレス成形時の温度や圧力、キャスト時のワニス濃度や塗布厚などにより制御することができる。

[0063] 前記半透膜の引張弾性率は、好ましくは0.8~2.0 GPa、更に好ましくは1.2~1.6 GPaである。前記半透膜の引張破断強度は、好ましくは40 MPa以上であり、その上限はたとえば100 MPaである。また、前記半透膜の伸び率は、好ましくは40%以上であり、その上限はたとえば200%である。これらの引張弾性率、引張破断強度および伸び率は、下記の条件で測定した場合のものである。

[0064] <引張弾性率、引張破断強度および伸び率の測定条件>

長さ×幅×厚さ＝100mm×10mm×5μmの試験片を作製し、引張試験機を用いて速度50mm/分で引っ張り、試験片が切断（破断）したときの強度（引張荷重値を試験片の断面積で除した値）、および伸び率を求める。伸び率は次の式によって算出する。

[0065]
$$\text{伸び率 (\%)} = 100 \times (L - L_0) / L_0$$

（ L_0 ：試験前の試験片長さ L ：破断時の試験片長さ）

また、引張弾性率は、破断時の加重を試験片の断面積および破断時の歪量、すなわち $(L - L_0) / L_0$ で除した値とする。

[0066] 前記引張破断強度および前記伸び率は、たとえば、前記プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂の分子量を高めることによって大きくすることができる。

[0067] 前記半透膜のジメチルスルホキシド（以下「DMSO」ともいう。）および水に対する溶解性は、各々以下の質量減少率によって評価することができる。前記質量減少率は、好ましくは2質量%未満、より好ましくは1.0質量%以下、特に好ましくは0.5質量%以下である。

[0068] <質量減少率の測定方法>

半透膜を、窒素雰囲気下、150℃で4時間静置して乾燥させた後、秤量する。半透膜を、DMSOまたは水に浸し、25℃で24時間静置する。半透膜を、DMSOまたは水取り出し、窒素雰囲気下、150℃で4時間静置して乾燥させた後、秤量する。半透膜の浸漬前後の質量に基づき、下記式から質量減少率を算出する。

[0069]
$$\text{質量減少率} = (\text{半透膜の浸漬前の質量} - \text{半透膜の浸漬後の質量}) / \text{半透膜の浸漬前の質量} \times 100$$

前記溶解量は、たとえば前記プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂を架橋することにより小さくでき、したがって前記プロトン酸基当量が小さくても前記溶解量を上記の範囲とすることができる。

[0070] （半透膜の製造方法）

前記半透膜は、前記プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂から、自立

膜として製造することができる。

[0071] 前記半透膜は、前記プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂をプレス成形や押し出し成形することにより、容易に製造できる。また、前記プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂の膜に、延伸処理などを施してもよい。

[0072] 前記半透膜は、前述のワニスからキャスト法により製造することもできる。すなわち、前記ワニスを支持体上に塗布し、溶剤を揮発除去することにより半透膜を得ることができる。さらに、半透膜を支持体から剥離して自立膜としてもよい。

[0073] 前記半透膜中にキャスト時の有機溶剤などが残存している場合には、前記半透膜は機械強度が低下し破損しやすくなる恐れがある。そのため、キャスト法により製造された前記半透膜には、十分な乾燥、および／または水、硫酸水溶液、塩酸などでの洗浄を施すことが好ましい。

[0074] なお、前記半透膜の製造に用いる前記プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂が有する前記プロトン酸基が、プロトンを放出し易い官能基において水素原子がNaまたはKで置換されたものである場合に、該プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂の膜を形成し、次いでこの膜を塩酸、硫酸水溶液などと接触させることにより前記プロトン酸基が有するNaまたはKを水素原子に置換してもよい。

[0075] 〔多孔質基材〕

前記多孔質基材の通気度は、 $100 \sim 400 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{s}$ である。この通気度はJIS L 1096に記載のA法（フラジール形法）に基づき、以下のように測定される。

[0076] $20 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ の試験片を試験機に取り付け、傾斜形気圧計が 125 Pa の圧力になるように吸い込みファン及び空気孔を調整し、垂直形気圧計の示す圧力を測定する。測定した圧力と空気孔の種類から試験機に附属の換算表によって試験片を通過する空気量を求める。

[0077] また、前記多孔質基材の厚さは、通常 $50 \sim 700 \mu\text{m}$ 、好ましくは $80 \sim 600 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $100 \sim 500 \mu\text{m}$ である。

[0078] 本発明の正浸透膜は、このように高い通気度を有しかつ薄い多孔質基材が用いられるため、正浸透膜を使用する際に多孔質基材の内部に生じる濃度分極が抑制され、かつ水が正浸透膜を透過する時の流体抵抗を小さくでき、結果として正浸透膜における水の透過流束を大きくすることができる、と考えられる。前記多孔質基材の通気度および厚さは、常法により制御することができる。

[0079] 多孔質基材を構成する好ましい材質としては、合成樹脂および天然繊維を挙げることができる。

[0080] 合成樹脂としては、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂が挙げられ、熱可塑性樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂の具体例としては、オレフィン系重合体、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル、(メタ)アクリル系樹脂を挙げることができる。中でも、オレフィン系重合体及びポリエステル樹脂が好ましく、オレフィン系重合体が特に好ましい。

[0081] オレフィン系重合体としては、具体的には、 α -オレフィンの単独重合体もしくは共重合体、または α -オレフィンと他のモノマーとの共重合体である。 α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの炭素数2~8の α -オレフィンが挙げられる。オレフィン系重合体には、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、4-メチル-1-ペンテン・1-デセン共重合体などのポリオレフィン樹脂、エチレン・ビニルアルコール共重合体などの α -オレフィンと他のモノマーとの共重合体が含まれる。

[0082] ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレートなどが挙げられる。ポリアミド樹脂としては、例えば、ナイロン6、ナイロン66が挙げられる。

[0083] 天然繊維としては、綿、麻などの植物繊維、絹、羊毛などの動物繊維が挙げられる。中でも、綿および絹が好ましい。

- [0084] 前記多孔質基材としては、織布、不織布、編布などの布質基材、発泡シートなどが挙げられ、中でも布質基材が好ましく、織布および不織布がさらに好ましく、不織布が特に好ましい。
- [0085] 不織布としては、スパンボンド法による長繊維不織布、メルトブローン法による短繊維不織布、フラッシュ紡糸不織布などの長繊維不織布、スパンレース不織布、エアレイド不織布、サーマルボンド不織布、ニードルパンチ不織布、ケミカルボンド不織布などを挙げることができるが、スパンボンド不織布及びメルトブローン不織布が好ましい。中でもスパンボンド不織布が好ましく、ポリエチレンテレフタレートまたはポリプロピレンのスパンボンド不織布が特に好ましい。
- [0086] 前記不織布は、構成する繊維を異なった樹脂による複合繊維とし、繊維外表面側に異なった樹脂を配した芯鞘型またはサイドバイサイド型複合繊維であってもよい。複合繊維の例としてポリエチレン／ポリプロピレンの芯鞘型またはサイドバイサイド型複合繊維が挙げられる。
- [0087] 前記不織布は、積層不織布であってもよい。積層不織布の例としては、スパンボンド不織布およびメルトブローン不織布を含む積層不織布が挙げられ、スパンボンド不織布とメルトブローン不織布とが積層されたもの（SM）、スパンボンド不織布とメルトブローン不織布とスパンボンド不織布とがこの順序で積層されたもの（SMS）などが挙げられる。
- [0088] このような積層不織布を得るには、スパンボンド不織布とメルトブローン不織布とを積層し、両者を一体化して形成させる。一体化する方法の例としては、スパンボンド不織布とメルトブローン不織布を重ね合わせて加熱加圧する方法、ホットメルト接着剤、溶剤系接着剤等の接着剤によって両者を接着する方法、スパンボンド不織布の上にメルトブローン法により繊維を堆積させて熱融着する方法が挙げられる。
- [0089] 前記不織布は、不織布の間に微小孔を有する多孔性フィルムを挟んだ形態の積層不織布であってもよい。このような形態の積層不織布として、例えばポリプロピレン（PP）不織布と多孔性PPフィルムとPP不織布（SFS

）とがこの順序で積層されたもの、PP不織布と多孔性PPフィルムとレーヨンPP不織布（SFR）とがこの順序で積層されたものなどを挙げることができる。

[0090] 前記不織布の目付（積層不織布の場合には積層不織布としての目付）は、好ましくは10～80g/m²程度、より好ましくは20～40g/m²程度である。

[0091] 〔正浸透膜〕

（正浸透膜）

本発明の正浸透膜は、前記半透膜と、その少なくとも一方の面に配置された前記多孔質基材とを備えており、高いろ過機能、塩阻止率を維持しつつ、高い水透過速度性能を実現できる。

[0092] 本発明に係る正浸透膜は、前記半透膜の両面に前記多孔質基材を備えていてもよい。この態様であれば、正浸透膜の強度がさらに向上する。

[0093] 本発明に係る正浸透膜は、前記半透膜の両面または片面に前記多孔質基材以外の層を、半透膜／多孔質基材以外の層／多孔質基材の順序となるように含んでも良いが、良好な透過流束を得る面から多孔質基材以外の層を含まない方が好ましい。多孔質基材以外の層としてポリアミド層を含んでもよいが、その厚さは100μm以下が好ましい。

[0094] （正浸透膜の製造方法）

本発明の正浸透膜は、たとえば前記半透膜を自立膜として製造し、前記半透膜をその両面から2つの前記多孔質基材で挟むことによって製造することができる。

[0095] 正浸透膜は、具体的には以下の手順で製造することができる。例えば、PET等からなる基材上に乾燥後の厚みが目的の厚さとなるよう前記プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂の希薄溶液を塗布し、乾燥後、形成された膜を自立膜として剥がす。該自立膜を不織布等の2つの多孔質基材で挟み、正浸透膜を製造することができる。該正浸透膜の面積が大きい場合には、半透膜と多孔質基材との間隔を維持するために、両者を透過流速に影響を与え

ない程度に、接着剤を用いて接着してもよい。

[0096] また本発明の正浸透膜は、前記半透膜を自立膜として製造し、これを前記多孔質基材上に積層することによっても製造することができる。この際に両者を、接着剤を用いて貼り合わせてもよい。

[0097] 上述のとおり、従来の複合半透膜ではスキン層（半透膜）の厚さの制御が困難であったが、本発明の製造方法によれば、上述した半透膜をまず自立膜として製造し、これを多孔質基材（不織布等）上に積層したり、2枚の多孔質基材（不織布等）で挟んだりして正浸透膜を製造するため、半透膜の厚さが制御され、かつ高い水透過性および高い塩阻止率を示す正浸透膜を、簡便に製造することができる。

[0098] 〔正浸透膜の用途〕

本発明に係る正浸透膜エレメントは、上述した本発明に係る正浸透膜およびスペーサーを備えている。換言すると、本発明に係る正浸透膜エレメントは、正浸透膜およびスペーサーを備える従来の正浸透膜エレメントにおいて、正浸透膜として本発明に係る正浸透膜が使用されたものである。スペーサーとしては、正浸透膜エレメントに使用される従来公知のスペーサーを使用することができる。

[0099] 本発明に係る正浸透膜モジュールは、本発明に係る正浸透膜エレメントを容器に収容してなる。換言すると、本発明に係る正浸透膜モジュールは、正浸透膜エレメントを容器に収容してなる従来の正浸透膜エレメントにおいて、正浸透膜エレメントとして本発明に係る正浸透膜エレメントが使用されたものである。容器としては、正浸透膜モジュールに使用される従来公知の容器を使用することができる。

[0100] 本発明に係るシステムは、本発明に係る正浸透膜モジュール、および前記正浸透膜モジュールが備える本発明に係る正浸透膜の一方の面にフィード溶液を、もう一方の面に前記フィード溶液よりも高濃度のドロース溶液を流すための駆動ポンプを有し、前記フィード溶液に含まれる水を、前記正浸透膜を通して前記ドロース溶液へ移動させることのできるように構成されている。

実施例

[0101] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

[0102] 本実施例および比較例で用いた略称の内容を示す。

[0103] (1) 溶媒

DMSO : ジメチルスルホキシド

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

DMF : N, N-ジメチルホルムアミド

(2) 芳香族ポリエーテルの構成成分

DFBP : 4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン

DSDFBP : 5, 5'-カルボニルビス(2-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム)

DCDPS : 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン

DSDCDPS : 5, 5'-スルホニルビス(2-クロロベンゼンスルホン酸ナトリウム)

TMBPF : 3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン

TPPA : α , α , α' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン

実施例中の各種試験の試験方法は次に示すとおりである。

[0104] ・樹脂の評価

(i) 重量平均分子量(Mw)

GPC (Gel Permeation Chromatography) 法を用い、以下の条件により重量平均分子量(Mw)を求めた。

[0105] (1) 測定温度 : 40℃

(2) 展開溶媒 : DMF

(3) 流量 : 1.0 ml / 分

(4) 注入量 : 500 μ l

(5) 検出器：UV検出器

(6) 分子量標準物質：標準ポリスチレン

・半透膜の評価

(ii) 膜厚

日本分光社製分光光度計（エリプソメトリ）を用い膜厚を測定した。具体的には、屈折率 n の膜に光がある角度（ θ ）で入射すると、膜の表面からの反射光 A と裏面からの反射光 B が干渉して、波打った干渉スペクトルが生じる。ある波長範囲（ $\lambda_1 \sim \lambda_2$ ）内における干渉スペクトルのピーク（山または谷）の数（ Δm ）を数えることで(1)式から膜厚（ d ）を算出した。

[0106] [数1]

$$d = \frac{\Delta m}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \times \frac{1}{\left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)} \dots \dots (1)$$

(iii) 引張弾性率、引張破断強度、引張伸び率

引張試験機として島津製作所社製小型卓上引張試験機EZ-Sシリーズを用い、上述した方法で引張弾性率、引張破断強度および伸び率を測定した。

[0107] (iv) 水への溶解性

半透膜を、窒素雰囲気下、150℃で4時間静置して乾燥させた後、秤量した。次いで、半透膜を水に浸漬し、25℃で24時間静置した。半透膜を、水から取り出し、窒素雰囲気下、150℃で4時間静置して乾燥させた後、秤量した。半透膜の浸漬前後の質量に基づき、下記式から質量減少率を算出した。

[0108] 質量減少率 = (半透膜の浸漬前の質量 - 半透膜の浸漬後の質量) / 半透膜の浸漬前の質量 × 100

表1における記号の意味は以下のとおりである。

[0109] ○：質量減少率が1質量%未満

×：質量減少率が1質量%以上

・正浸透膜の評価

正浸透膜の分離性能の評価に用いた装置 10 の概略図を図 1 に示す。

[0110] 該装置 10 は、フィード溶液タンク 1、流路 2、ポンプ 3、ドロー溶液タンク 11、流路 12、ポンプ 13 および評価用セル 21 を備えている。フィード溶液タンク 1 は天秤 4 上に設置され、ドロー溶液タンク 11 は電気伝導度計 15 を備えている。評価開始時において、フィード溶液タンク 1 には、フィード溶液 FS (Feed Solution) として、 $50 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の電気伝導度を持つ Mili-Q 水が 500 g 蓄えられ、ドロー溶液タンク 11 には、ドロー溶液 DS (Draw Solution) として、 0.6 M の NaCl 水溶液が 800 g 蓄えられている。フィード溶液タンク 1 中のフィード溶液は、ポンプ 3 の使用により $0.6 \text{ L}/\text{分}$ の速度で流路 2 を流れ、ドロー溶液タンク 11 中のドロー溶液は、ポンプ 13 の使用により $0.6 \text{ L}/\text{分}$ の速度で流路 12 を流れる。流路 2 を流れるフィード溶液と流路 12 を流れるドロー溶液とは、評価用セル 21 の内部で有効膜面積 0.0042 m^2 の正浸透膜 22 を介して接触しており、正浸透膜 22 を介してフィード溶液の一部はドロー溶液へと移動し、ドロー溶液中の塩 (NaCl) の一部はフィード溶液へと移動 (逆流) する。

[0111] (v) 水透過流束 (J_w)

天秤 4 により 1 分毎にフィード溶液の重量減少量を測定し、単位時間、正浸透膜の単位面積当たりの重量減少量を水透過流束 ($\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) とした。循環開始後 30～60 分間の平均値を表 2、6 に示す。

[0112] (vi) 塩阻止率

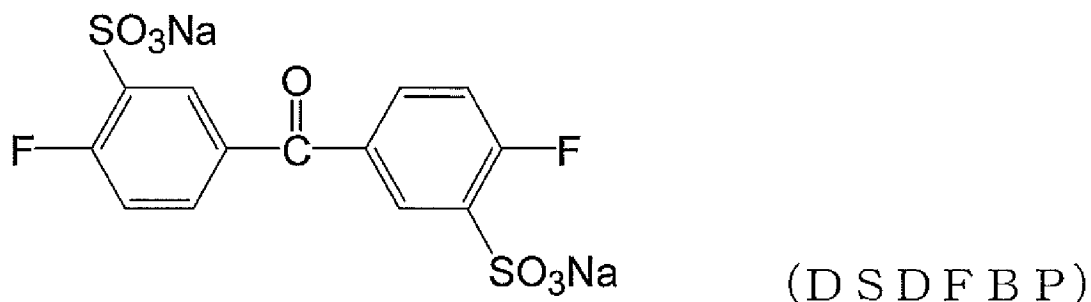
電気伝導度計 15 により 1 分毎にドロー溶液の電気伝導度の変化を測定し、これをドロー溶液のモル濃度の変化に換算し、単位時間、正浸透膜の単位面積当たりのモル濃度の変化を塩阻止率 ($\text{Mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) とした。循環開始後 30～60 分間の平均値を表 2、6 に示す。

[0113] (単量体合成例 1)

特開 2014-533 号公報の [0061] 段落 (合成例 1) に記載の方

法で、下式で表されるD S D F B Pの白色結晶を得た。収量は155.2 g (0.386 mol、収率70%)であった。

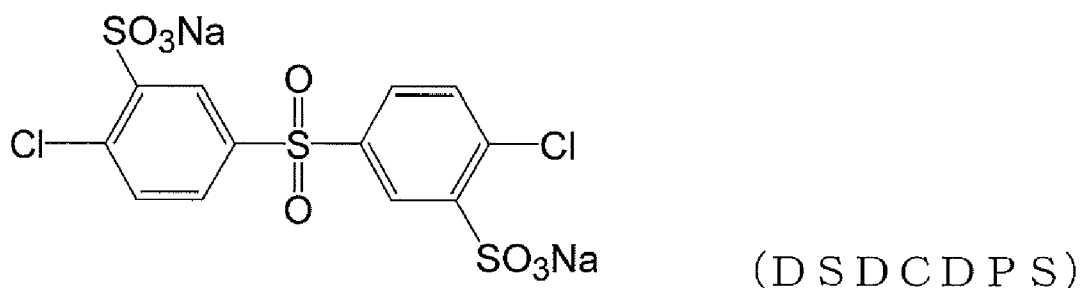
[0114] [化9]



(単量体合成例2)

攪拌器、温度計および冷却管を装備した反応フラスコに、DCDPS (0.60 mol) と、30%発煙硫酸180 mlを装入した後、110℃で6時間反応した。これを、1.8 kgの氷に排出した。次に、NaCl 360 gおよび水500 mlを加え、加熱溶解した後放冷し一夜放置した。析出した結晶を濾過した後、水300 ml、エタノール350 mlを加えて加熱溶解後放冷し、再結晶を行った。析出した結晶を濾過後、再度水180 mlとエタノール180 mlで再結晶し、100℃で6時間および200℃で4時間乾燥して、下式で表されるDSDCDPSの白色結晶を得た。収量は95.5 g (0.194 mol、収率32%)であった。

[0115] [化10]



(樹脂合成例1)

窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた5つ口反応器に、合成例1で得られたDSDFBP 40.1 g (0.095 mol)、DFBP 62.2 g (0.285 mol)、TMBPF 97.4 g (0.380

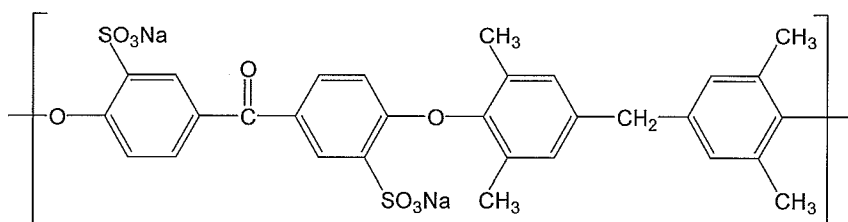
mol) および炭酸カリウム 65.7 g (0.475 mol) を秤取した。
これに DMSO 783.4 g とトルエン 261.1 g を加え、窒素雰囲気下で攪拌し、130℃で12時間加熱し、生成する水を系外に除去した後、トルエンを留去した。

[0116] 引き続き、160℃で12時間反応を行い、粘稠なポリマー溶液を得た。
得られた溶液にトルエン 570 g を加えて希釈した後、メタノール 2400 g に排出し、析出したポリマー粉を濾過、洗浄後、150℃で4時間乾燥してポリエーテルケトン粉 171.6 g (収率 95%) (樹脂 1) を得た。

[0117] 諸物性評価結果を表 1 に示す。

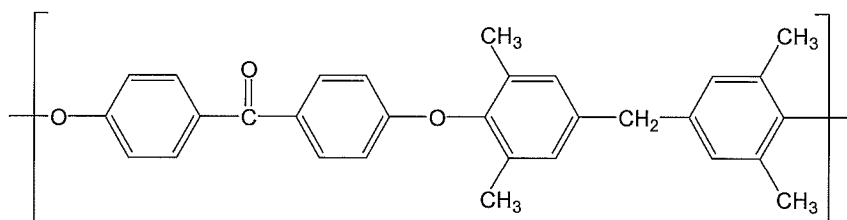
[0118] 樹脂 (1) は、前記構造単位 (1) として

[0119] [化11]



で表される構造を、前記構造単位 (2) として

[0120] [化12]



で表される構造を有している。

[0121] (樹脂合成例 2)

樹脂の原料および溶媒を、DSDFBP 48.1 g (0.114 mol)、DFBP 58.0 g (0.265 mol)、TMBPF 97.4 g (0.380 mol) および炭酸カリウム 65.7 g (0.475 mol)、ならびに DMSO 814.4 g およびトルエン 271.5 g とした他は実施例 1

と同様にしてポリマー粉 175.2 g (収率 93%) (樹脂 2) を得た。諸物性評価結果を表 1 に示す。

[0122] (樹脂合成例 3)

樹脂の原料および溶媒を、D S D F B P 64.2 g (0.152 mol)、D F B P 49.8 g (0.228 mol)、T M B P F 97.4 g (0.380 mol) および炭酸カリウム 65.7 g (0.475 mol)、ならびに D M S O 845.4 g およびトルエン 281.8 g とした他は樹脂合成例 1 と同様にしてポリマー粉 168.7 g (収率 86%) (樹脂 3) を得た。諸物性評価結果を表 1 に示す。

[0123] (樹脂合成例 4)

樹脂の原料および溶媒を、D S D F B P 80.2 g (0.190 mol)、D F B P 41.5 g (0.190 mol)、T M B P F 97.4 g (0.380 mol) および炭酸カリウム 65.7 g (0.475 mol)、ならびに D M S O 876.4 g およびトルエン 292.1 g とした他は樹脂合成例 1 と同様にしてポリマー粉 174.6 g (収率 86%) (樹脂 4) を得た。諸物性評価結果を表 1 に示す。

[0124] (樹脂合成例 5)

樹脂の原料および溶媒を、D S D F B P 96.3 g (0.228 mol)、D F B P 33.2 g (0.152 mol)、T M B P F 97.4 g (0.380 mol) および炭酸カリウム 65.7 g (0.475 mol)、ならびに D M S O 907.5 g およびトルエン 302.5 g とした他は樹脂合成例 1 と同様にしてポリマー粉 173.6 g (収率 82%) (樹脂 5) を得た。諸物性評価結果を表 1 に示す。

[0125] (樹脂合成例 6)

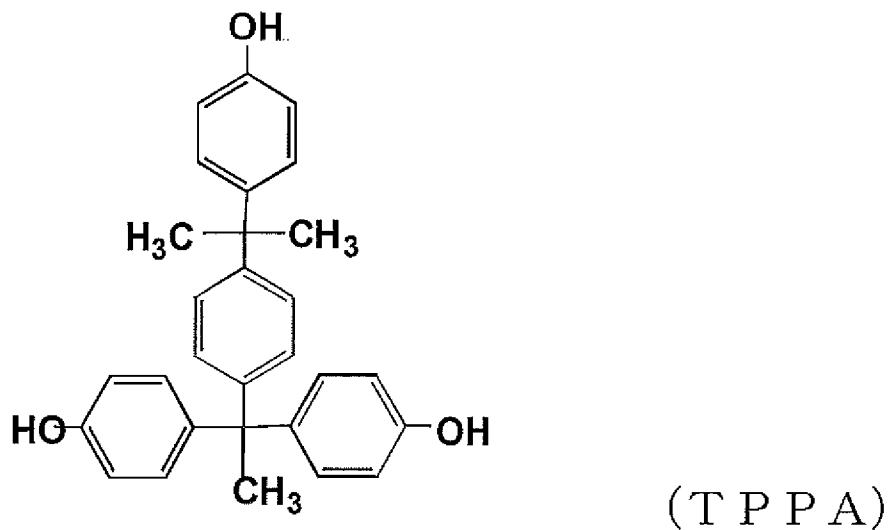
樹脂の原料および溶媒を、D S D F B P 160.5 g (0.380 mol)、T M B P F 97.4 g (0.380 mol) および炭酸カリウム 65.7 g (0.475 mol)、ならびに D M S O 1031.5 g およびトルエン 343.8 g とした他は樹脂合成例 1 と同様にしてポリマー粉 165.0

g (収率 68%) (樹脂 6) を得た。諸物性評価結果を表 1 に示す。

[0126] (樹脂合成例 7)

樹脂の原料および溶媒を、DSDFBP 91.5 g (0.228 mol)、DFBP 33.2 g (0.152 mol)、TMBPF 94.5 g (0.369 mol)、下式で表されるTPPA 4.8 g (0.011 mol) および炭酸カリウム 65.7 g (0.475 mol)、ならびにDMSO 895.9 g およびトルエン 298.6 g とした他は樹脂合成例 1 と同様にしてポリマー粉 181.7 g (収率 87%) (樹脂 7) を得た。諸物性評価結果を表 1 に示す。

[0127] [化13]



(樹脂合成例 8)

樹脂の原料および溶媒を、DSDFBP の代わりにDSDCDPS 63.1 g (0.152 mol)、DFBP の代わりにDCDPS 65.5 g (0.228 mol)、TMBPF 97.4 g (0.380 mol) および炭酸カリウム 65.7 g (0.475 mol)、ならびにDMSO 903.9 g およびトルエン 301.3 g とした他は実施例 1 と同様にしてポリマー粉 160.2 g (収率 76%) (樹脂 8) を得た。諸物性評価結果を表 1 に示す。

[0128] [実施例 1]

樹脂合成例 1 で製造した樹脂 1 を DMF に溶解させてワニスを調製し、このワニスを離型シート上にキャストし、150℃で10分乾燥して樹脂 1 の膜を得た。これを離型シートから剥離して自立膜とし半透膜 1 を得た。

[0129] 次に、J I S L 1096 記載の A 法（フラジール形法）で測定される通気度が $300 \text{ m}^3 / \text{cm}^2 / \text{s}$ 、厚さが $290 \mu\text{m}$ 、材質がポリプロピレンである不織布（シンテックス（登録商標） PS-105 三井化学（株）製）を2枚準備し、これらの不織布で前記半透膜 1 を挟み、これらを一体化させて、正浸透膜 1 を得た。正浸透膜 1 の評価結果を表 2 に示す。

[0130] [実施例 2～9、11]

半透膜の製造に使用した樹脂、半透膜の膜厚、または多孔質支持体を表 2 に記載のとおり変更したこと以外は実施例 1 と同様の方法により、正浸透膜 2～9、11 を得た。正浸透膜 2～9、11 の評価結果を表 2 に示す。

[0131] [実施例 10]

樹脂 5 を NMP に溶解させてワニスを調製し、このワニスをガラス基板上にキャストし、150℃で10分間乾燥して樹脂 5 の膜を得た。得られた膜に対して、メタルハライドランプを用いて $2000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の光照射を行い、半透膜 5 を得た。半透膜 5 をガラス基板から剥離して自立膜とした後、不織布で挟み、これらを一体化させて、正浸透膜 5-2000 を得た。正浸透膜 5-2000 の評価結果を表 2 に示す。

[0132]

[表1]

表1

		合成例							
		樹脂1	樹脂2	樹脂3	樹脂4	樹脂5	樹脂6	樹脂7	樹脂8
原料等の量 (g)	DFBP	62.2	58.0	49.8	41.5	33.2	0.0	33.2	
	DSDFBP	40.1	48.1	64.2	80.2	96.3	160.5	91.5	
	TMBPF	97.4	97.4	97.4	97.4	97.4	97.4	94.5	97.4
	TPPA							4.8	
	DCDPS								65.5
	DSDCDPS								63.1
	DMSO	783.4	814.4	845.4	876.4	907.5	1031.5	895.9	903.9
	トルエン	261.1	271.5	281.8	292.1	302.5	343.8	298.6	301.3
	K ₂ CO ₃	65.7	65.7	65.7	65.7	65.7	65.7	65.7	65.7
	理論収量(g)	180.6	188.4	196.2	203.9	211.7	242.7	208.8	210.8
特性	Mw (x10 ⁴)	12.3	13.1	12.6	12.4	13.1	13.1	10.3	10.3
	引張弾性率(GPa)	1.8	1.8	1.7	1.7	1.6	1.2	1.8	1.8
	引張破断強度(MPa)	75	68	56	56	61	52	55	60
	伸び率(%)	126	115	93	85	66	48	44	65
	水への溶解性	○	○	○	○	○	×	○	○

[0133] [表2]

表2 (ポリマー種、多孔質支持体として、それぞれ○印のものを使用した。)

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
正浸透膜No.			1	2	3	4	5	6	7	8	9	5-2000	11
半透膜	ポリマー種	樹脂1	○										
		樹脂2		○									
		樹脂3			○	○	○						
		樹脂4							○				
		樹脂5								○			
		樹脂7									○		
		樹脂5-2000										○	
		樹脂8											○
	特性	Mw (x10 ⁴)	13.2	13.1	12.6	12.6	12.6	12.6	12.4	13.1	10.3	13.1	10.3
		引張弾性率(GPa)	1.8	1.8	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.6	1.8	1.7	1.8
		引張破断強度(MPa)	70	68	56	56	56	56	56	61	55	64	60
		伸び率(%)	120	115	93	93	93	93	85	66	44	83	65
	膜厚(μm)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	水への溶解性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
多孔質支持体	PS-105		○	○	○			○	○	○	○	○	○
	PS-108					○							
	PC-0218						○						
評価結果	水透過流束(L/(m ² ・h))		7	14.4	28.3	24.8	18.7	10.9	38.2	45.4	27.4	30.3	15.8
	塩阻止率(MoI/(m ² ・h))		0.01	0.03	0.20	0.16	0.14	0.06	0.75	1.22	0.88	1.01	0.23

[0134] [表3]

表3

表中名称	構成原料				スルホン酸ユニット含量(モル%)	架橋
樹脂1	DFBP	DSDFBP	TMBPF	—	25	無し
樹脂2	DFBP	DSDFBP	TMBPF	—	30	無し
樹脂3	DFBP	DSDFBP	TMBPF	—	40	無し
樹脂4	DFBP	DSDFBP	TMBPF	—	50	無し
樹脂5	DFBP	DSDFBP	TMBPF	—	60	無し
樹脂6	DFBP	DSDFBP	TMBPF	—	100	無し
樹脂7	DFBP	DSDFBP	TMBPF	TPPA	60	3%三官能
樹脂5-2000	DFBP	DSDFBP	TMBPF	—	60	2000mJ/cm ² UV
樹脂8	DCDPS	DSDCDPS	TMBPF	—	40	無し

[0135] [表4]

表4

表中名称	商品名、メーカー	通気度 (cc/cm ² /s)	厚さ (mm)	目付 (g/m ²)
PS-105	シンテックス PS-105、三井化学(株)製	300	0.29	25
PS-108	シンテックス PS-108、三井化学(株)製	200	0.38	40
PC-0218	シンテックス PC-0218、三井化学(株)製	360	0.20	18

[比較例 1]

樹脂合成例 3 で製造した樹脂 3 を DMF に溶解させてワニスを調製し、このワニスを多孔質支持体層および多孔質ポリマー層からなる日東電工 (株) 製 NF 膜 (商品名: NTR7450) の多孔質ポリマー層上にキャストし、150℃で10分乾燥して樹脂 3 の膜を得た。これをそのまま正浸透膜として評価に供した。評価結果を表 6 に示す。なお、この NF 膜の、JIS L 1096 記載の A 法 (フラジール形法) で測定される通気度、厚さ、水透過流束および塩阻止率は、それぞれ $2 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$ 、 $145 \mu\text{m}$ 、 $25.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、 $3.2 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であった。

[0136] [比較例 2、3]

多孔質支持体層、多孔質ポリマー層および三酢酸セルロースの半透膜層からなる HTI 社製正浸透膜 CTA-ES および CTA-NW を比較として評価に供した。これらの層構成および評価結果を表 5、6 に示す。

[0137] [表5]

表5

		NTR7450	CTA-ES	CTA-NW
層構成	半透膜層	-	三酢酸セルロース	三酢酸セルロース
	多孔質ポリマー層	ポリスルフォン	有	有
	多孔質支持体層	不織布	不織布	不織布
	多孔質支持体層	不織布	不織布	不織布
メーカー		日東電工	HTI	HTI

[0138]

[表6]

表6

	比較例1	比較例2	比較例3
正浸透膜	樹脂3/ NTR7450	CTA-ES	CTA-NW
水透過流束(L/(m ² ・h))	3.6	7.8	2.9
塩阻止率(Mol/(m ² ・h))	45	143	77

符号の説明

[0139] 1 フィード溶液タンク

2、12 流路

3、13 ポンプ

4、14 天秤

10 評価装置

11 ドロー溶液タンク

15 電気伝導度計

21 評価用セル

22 正浸透膜

DS ドロー溶液

FS フィード溶液

請求の範囲

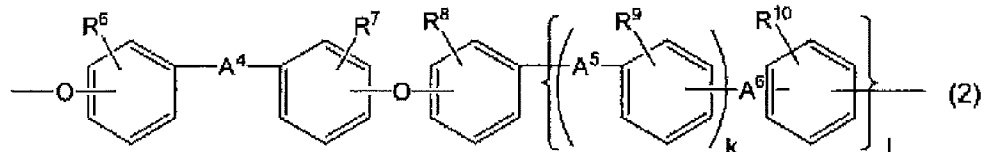
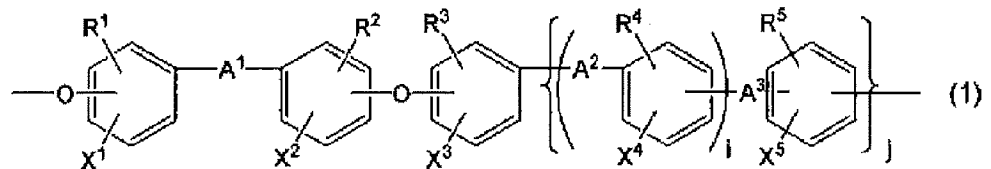
[請求項1] 半透膜と、その少なくとも一方の面に配置された多孔質基材とを備える正浸透膜であって、

前記半透膜は、下記式（１）で表される構造単位（１）および下記式（２）で表される構造単位（２）を含むプロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂を含んでなり、

前記多孔質基材は、J I S L 1 0 9 6 記載のＡ法（フラジール形法）で測定される $100 \sim 400 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 / \text{s}$ の通気度、および $50 \sim 700 \mu\text{m}$ の厚さを有する

正浸透膜。

[化1]



[式（１）および（２）において、

$R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、 H 、 Cl 、 F 、 CF_3 または $C_m H_{2m+1}$ （ m は $1 \sim 10$ の整数を示す。）であり、

$R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも１つは $C_m H_{2m+1}$ （ m は $1 \sim 10$ の整数を示す。）であり、

$R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ芳香環に２つ以上存在してもよく、１つの芳香環に $C_m H_{2m+1}$ が２つ以上存在する場合には、各 $C_m H_{2m+1}$ は互いに同一であっても異なってもよい。

$X^1 \sim X^5$ は、それぞれ独立して、 H 、 Cl 、 F 、 CF_3 またはプロト

ン酸基であり、

$X^1 \sim X^5$ の少なくとも1つはプロトン酸基であり、

$X^1 \sim X^5$ は、それぞれ芳香環に2つ以上存在してもよく、1つの芳香環にプロトン酸基が2つ以上存在する場合には、各プロトン酸基は互いに同一であっても異なってもよい。

$A^1 \sim A^6$ は、それぞれ独立して、直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ または $-\text{CO}-$ である。

i, j, k および l は、それぞれ独立して、0または1を示す。]

[請求項2] 前記構造単位(1)および前記構造単位(2)の合計量に対する前記構造単位(1)および前記構造単位(2)のモル分率をそれぞれ p および q とすると、 $p/q = 10/90 \sim 70/30$ である請求項1に記載の正浸透膜。

[請求項3] 前記プロトン酸基含有芳香族ポリエーテル樹脂の重量平均分子量が70,000以上である請求項1または2に記載の正浸透膜。

[請求項4] 前記半透膜の厚さが3 μm 以下である請求項1～3のいずれか一項に記載の正浸透膜。

[請求項5] 引張破断強度および伸び率が、それぞれ40MPa以上および40%以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載の正浸透膜。

[請求項6] 前記半透膜と、その両面に配置された前記多孔質基材とを有する請求項1～5のいずれか一項に記載の正浸透膜。

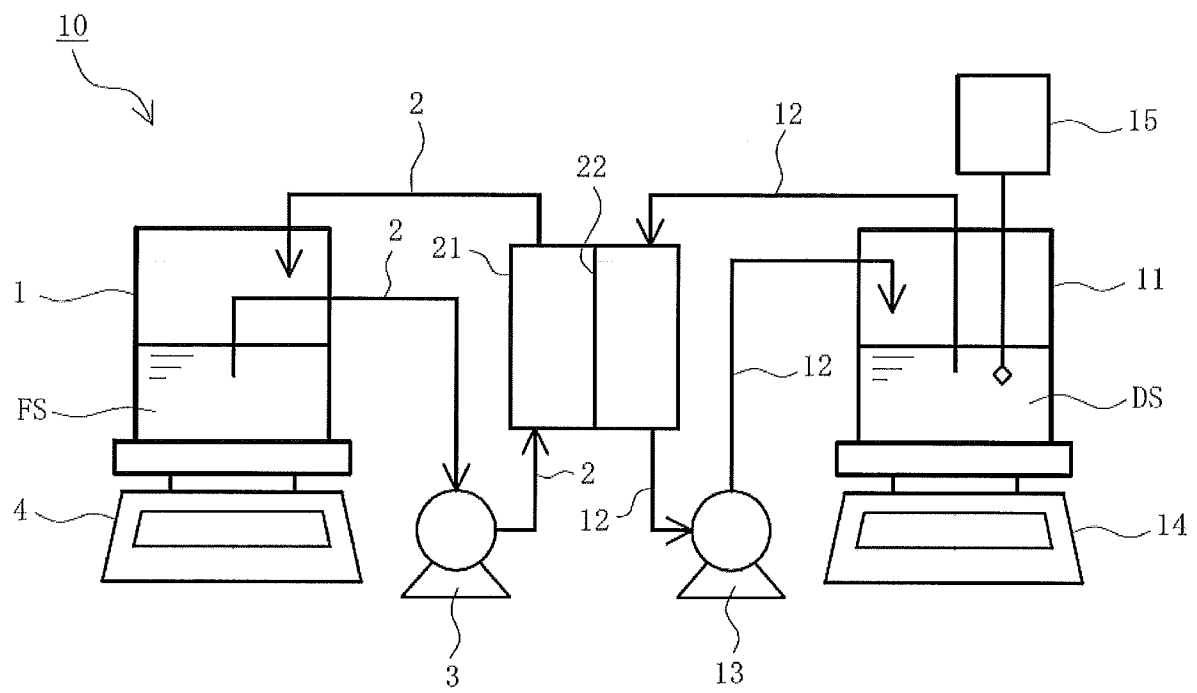
[請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の正浸透膜およびスペーサーを備える正浸透膜エレメント。

[請求項8] 請求項7に記載の正浸透膜エレメントを容器に収容してなる正浸透膜モジュール。

[請求項9] 請求項8に記載の正浸透膜モジュール、および前記正浸透膜モジュールが備える前記正浸透膜の一方の面にフィード溶液を、もう一方の面に前記フィード溶液よりも高濃度のドロー溶液を流すための駆動ポンプを有し、前記フィード溶液に含まれる水を、前記正浸透膜を通し

て前記ドロ－溶液へ移動させることのできるように構成されたシステム。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/038973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01D71/52 (2006.01) i, B01D61/00 (2006.01) i, B01D69/02 (2006.01) i,
B01D69/10 (2006.01) i, B01D69/12 (2006.01) i, C08G65/38 (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)

Int.Cl. B01D71/52, B01D61/00, B01D69/02, B01D69/10, B01D69/12, C08G65/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

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

WPI, JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-533 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 09 January 2014, claims 1-15, paragraphs [0021]-[0071] (Family: none)	1-9
A	JP 2016-147260 A (OASYS WATER, INC.) 18 August 2016, claims, paragraphs [0047], [0064], [0082], fig. 6 & US 2011/0073540 A1, claims, paragraphs [0050], [0067], [0085], fig. 6 & WO 2011/028541 A2 & CN 102574071 A & KR 10-2012-0065364 A	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.	☐ See patent family annex.
--	---

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 13 November 2017 (13.11.2017)	Date of mailing of the international search report 28 November 2017 (28.11.2017)
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/JP2017/038973

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 2016/056547 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 14 April 2016 & US 2017/296985 A1 & CA 2963623 A1	1-9
A	JP 2015-147153 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 20 August 2015 & US 2016/0317973 A1 & WO 2014/092198 A1 & EP 3085435 A1 & KR 10-2016-0098295 A & CN 105828922 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D71/52(2006.01)i, B01D61/00(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i,
B01D69/12(2006.01)i, C08G65/38(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. B01D71/52, B01D61/00, B01D69/02, B01D69/10, B01D69/12, C08G65/38

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

WPI, JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/REGISTRY (STN)

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
A	JP 2014-533 A (三井化学株式会社) 2014.01.09, 請求項 1-15, [0021]-[0071] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2016-147260 A (オアシス ウォーター, インコーポレーテッド) 2016.08.18, 請求項, [0047], [0064], [0082], 図 6 & US 2011/0073540 A1, 請求項, [0050], [0067], [0085], 図 6 & WO 2011/028541 A2 & CN 102574071 A & KR 10-2012-0065364 A	1-9

☑ 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

13.11.2017

国際調査報告の発送日

28.11.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

関根 崇

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4D

3838

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 2016/056547 A1 (東洋紡株式会社) 2016. 04. 14, & US 2017/296985 A1 & CA 2963623 A1	1-9
A	JP 2015-147153 A (東レ株式会社) 2015. 08. 20, & US 2016/0317973 A1 & WO 2014/092198 A1 & EP 3085435 A1 & KR 10-2016-0098295 A & CN 105828922 A	1-9