

(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
2023年7月6日(06.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/127819 A1

(51) 国際特許分類:
B01D 71/56 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/047975

(22) 国際出願日: 2022年12月26日(26.12.2022)

(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 2021-213663 2021年12月28日(28.12.2021) JP
特願 2022-030301 2022年2月28日(28.02.2022) JP
特願 2022-030302 2022年2月28日(28.02.2022) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 三井 伸也 (MITSUI Shinya); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 小川 久美子 (OGAWA Kumiko); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 永野 泉 (NAGANO Izumi); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 志村 晴季 (SHIMURA Harutoki); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人栄光事務所 (EIKOH, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, 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, ME, 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))

(54) Title: COMPOSITE SEMIPERMEABLE MEMBRANE

(54) 発明の名称: 複合半透膜

(57) Abstract: The present invention pertains to a composite semipermeable membrane having: a microporous support layer; and a separation function layer provided on the microporous support layer. The separation function layer contains a crosslinked aromatic polyamide having a particular moiety structure.

(57) 要約: 本発明は、微多孔性支持層と、前記微多孔性支持層上に設けられた分離機能層を有する複合半透膜であって、前記分離機能層が、特定の部分構造を有する架橋芳香族ポリアミドを含有する複合半透膜に関する。

WO 2023/127819 A1

明 細 書

発明の名称： 複合半透膜

技術分野

[0001] 本発明は、液体の濾過等に用いられる複合半透膜に関する。

背景技術

[0002] 液状混合物の膜分離に使用される膜には、精密ろ過膜、限外ろ過膜、ナノろ過膜、逆浸透膜などがあり、これらの膜は、例えば塩分、有害物を含んだ水などから飲料水を得る場合や、工業用超純水の製造、排水処理、有価物の回収などに用いられている。

[0003] 現在市販されている逆浸透膜およびナノろ過膜の大部分は複合半透膜である。複合半透膜とは複数の層を有する膜であり、特に広く用いられている複合半透膜は、微多孔性支持層と、多官能芳香族アミンと多官能芳香族酸ハロゲン化物との重縮合反応によって得られる架橋芳香族ポリアミドを含有する分離機能層を有する。これらの複合半透膜は、使用したときに得られる水質の向上のために、高い塩除去性が求められている。

[0004] 膜の塩除去性を向上させる手段としては、例えばジアゾカップリング反応や臭素含有遊離塩素水溶液に接触させることによって架橋芳香族ポリアミドのアミン末端を変換する後処理方法（特許文献１、２）が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：日本国特開２００７－０９０１９２号公報

特許文献２：日本国特開２００１－２５９３８８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 膜の塩除去性と透水性はトレードオフの関係にあり、特に逆浸透膜やナノろ過膜では塩除去性を増加させると、透水性は大きく損なわれる。透水性が低下すると運転圧力を増加される必要があり、運転コストが増大する。

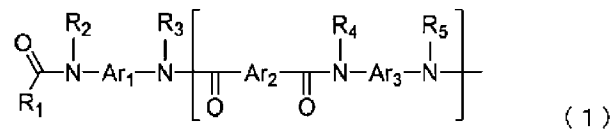
そこで本発明の目的は、塩除去性を向上させつつも透水性が損なわれない複合半透膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するために、本発明は以下の〔１〕～〔８〕のいずれかの構成を備える。

〔１〕微多孔性支持層と、前記微多孔性支持層上に設けられた分離機能層を有する複合半透膜であって、前記分離機能層は、下記式（１）で表される部分構造を含む架橋芳香族ポリアミドを含有する複合半透膜。

[0008] [化１]



[0009] 〔上記式（１）中の記号の意味は以下のとおりである。

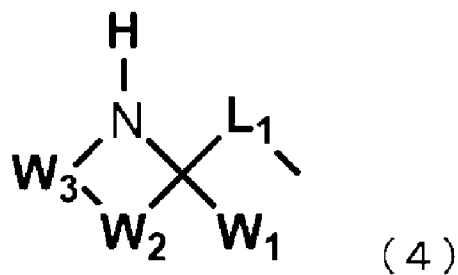
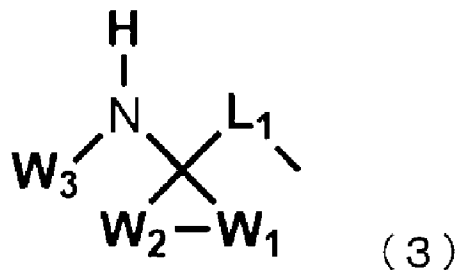
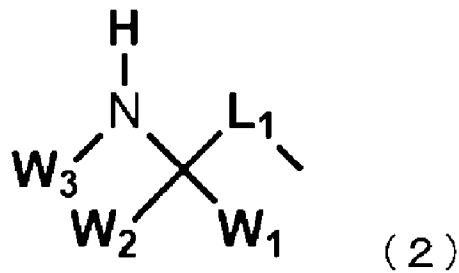
$\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ は、各々独立に置換基を有していてもよい炭素数５～１４の芳香族環である。

R_1 は、下記式（２）～（４）のいずれかで表される構造を表す。

$\text{R}_2 \sim \text{R}_5$ は、各々独立に水素原子または炭素数が１～１０の脂肪族鎖である。〕

[0010]

[化2]



[0011] [上記式(2)～(4)中の記号の意味は以下のとおりである。

L_1 は、単結合または炭素数1～6の脂肪族鎖である。

$W_1 \sim W_3$ は、各々独立に、水素原子、または、ヘテロ原子または分岐を含んでもよい炭素数1～6の脂肪族鎖であり、かつ、 $W_1 \sim W_3$ の少なくとも1つは、ヘテロ原子または分岐を含んでもよい炭素数1～6の脂肪族鎖である。

ただし、 W_3 が水素原子のとき、 W_1 と W_2 の炭素数の合計は2以上12以下である。また、 $W_1 \sim W_3$ はカルボニル基を含まない。]

[2] 前記分離機能層の、 $DD-MAS-^{13}C$ 固体NMR法により測定される(アミノ基のモル当量+カルボキシ基のモル当量)/(アミド基のモル当量)の比が0.56以下である、

[1] に記載の複合半透膜。

[3] 前記式(2)～(4)中の L_1 が単結合である、

[1] または [2] に記載の複合半透膜。

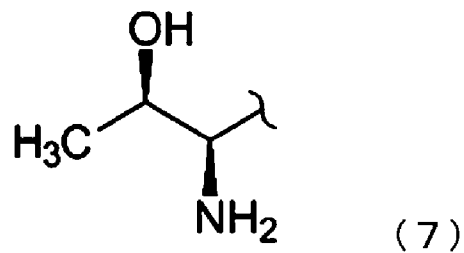
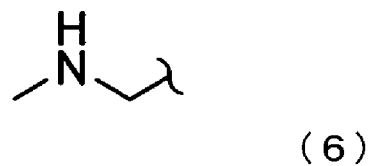
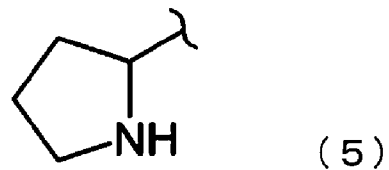
[4] 前記式(2)～(4)中の W_3 がヘテロ原子または分岐を含んでもよい炭素数1～6の脂肪族鎖である、

[1] または [2] に記載の複合半透膜。

[5] 前記式(1)中の R_1 が下記式(5)～(8)のいずれかで表される、

[1] または [2] に記載の複合半透膜。

[0012] [化3]

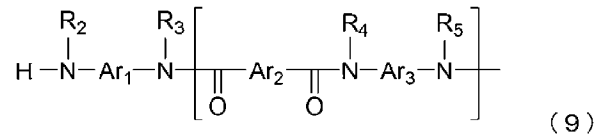


[0013] [6] (a) 微多孔性支持層上に、下記式(9)の部分構造を有する架橋芳香族ポリアミドを含有する層を形成する工程、および

(b) 前記架橋芳香族ポリアミドの末端アミノ基を、下記式(10)～(12)のいずれかで表されるアミノ基を含む脂肪族カルボン酸で修飾する工程、

を有する複合半透膜の製造方法。

[0014] [化4]

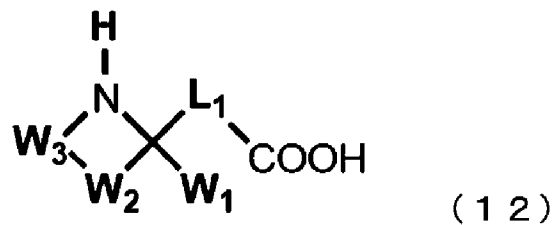
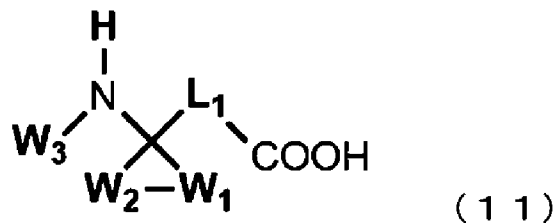
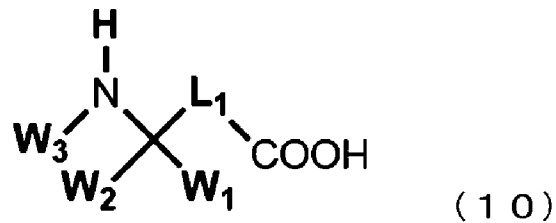


[0015] [上記式(9)中の記号の意味は以下のとおりである。

$\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ は、各々独立に置換基を有していてもよい炭素数5～14の芳香族環である。

$\text{R}_2 \sim \text{R}_5$ は、各々独立に水素原子または炭素数が1～10の脂肪族鎖である。]

[0016] [化5]



[0017] [上記式(10)～(12)中の記号の意味は以下のとおりである。

L_1 は、単結合または炭素数1～6の脂肪族鎖である。

$\text{W}_1 \sim \text{W}_3$ は、各々独立に、水素原子、または、ヘテロ原子または分岐を含んでもよい炭素数1～6の脂肪族鎖であり、かつ、 $\text{W}_1 \sim \text{W}_3$ の少なくとも1

つは、ヘテロ原子または分岐を含んでもよい炭素数 1 ～ 6 の脂肪族鎖である。

ただし、 W_3 が水素原子のとき、 W_1 と W_2 の炭素数の合計は 2 以上 12 以下である。また、 $W_1 \sim W_3$ はカルボニル基を含まない。]

[7] 前記式 (10) ～ (12) 中の L_1 が単結合である、

[6] に記載の複合半透膜の製造方法。

[8] アミノ基を含む前記脂肪族カルボン酸が、プロリン、サルコシン、2-アミノイソ酪酸、トレオニンのうち少なくとも 1 つの化合物である、

[6] または [7] に記載の複合半透膜の製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明の複合半透膜は、塩除去性が高く実用性のある透水性を示す。

発明を実施するための形態

[0019] 以下に、本発明の実施形態について詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。なお、本明細書において、「重量」と「質量」、および、「重量%」と「質量%」は、それぞれ同義語として扱う。

[0020] <1. 複合半透膜>

本実施形態に係る複合半透膜は、微多孔性支持層と、前記微多孔性支持層上に設けられた、分離機能層を有する。また、本発明に係る一態様の複合半透膜は、基材および微多孔性支持層を含む支持膜と、前記微多孔性支持層上に形成される分離機能層とを備える。

分離機能層は実質的に分離性能を有するものであり、支持膜は水を透過するものの実質的にイオン等の分離性能を有さず、分離機能層に強度を与えることができる。

[0021] (1) 支持膜

本実施形態に係る複合半透膜は、微多孔性支持層と分離機能層を備えていればよいが、微多孔性支持層は支持膜を構成する層である。支持膜は、基材および微多孔性支持層を備える。ただし、本発明はこの構成に限定されるも

のではない。例えば、支持膜は、基材を持たず、微多孔性支持層のみで構成されていてもよい。

[0022] (1. 1) 基材

基材としては、ポリエステル系重合体、ポリアミド系重合体、ポリオレフィン系重合体、及びこれらの混合物又は共重合体等が挙げられる。中でも、機械的、熱的に安定性の高いポリエステル系重合体の布帛が特に好ましい。布帛の形態としては、長繊維不織布や短繊維不織布、さらには織編物を好ましく用いることができる。

[0023] (1. 2) 微多孔性支持層

本実施形態において微多孔性支持層は、イオン等の分離性能を実質的に有さず、分離性能を実質的に有する分離機能層に強度を与えるためのものである。微多孔性支持層の孔のサイズや分布は特に限定されない。微多孔性支持層は例えば、均一で微細な孔、又は分離機能層が形成される側の表面からもう一方の面まで徐々に大きな微細孔をもち、かつ、分離機能層が形成される側の表面で微細孔の大きさが0.1 nm以上100 nm以下であるような微多孔性支持層が好ましい。微多孔性支持層に使用する材料やその形状は特に限定されない。

[0024] 微多孔性支持層の素材には、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリエステル、セルロース系ポリマー、ビニルポリマー、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルホン、及びポリフェニレンオキシド等のホモポリマー又はコポリマーを、単独で又は混合して使用することができる。ここでセルロース系ポリマーとしては酢酸セルロース、硝酸セルロースなど、ビニルポリマーとしてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリルなどが使用できる。

中でも、微多孔性支持層の素材として、ポリスルホン、ポリアミド、ポリエステル、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホ

ンなどのホモポリマーまたはコポリマーが好ましく、より好ましくは酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィドスルホン、またはポリフェニレンスルホンが挙げられる。さらに、化学的、機械的、熱的に安定性が高く、成型が容易であることから、微多孔性支持層の素材としてポリスルホンが特に好ましい。

[0025] ポリスルホンは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）でN-メチルピロリドンを溶媒に、ポリスチレンを標準物質として測定した場合の重量平均分子量（Mw）が、10000以上200000以下であることが好ましく、より好ましくは15000以上100000以下である。

ポリスルホンのMwが10000以上であることで、微多孔性支持層として好ましい機械的強度および耐熱性を得ることができる。また、Mwが200000以下であることで、溶液の粘度が適切な範囲となり、良好な成形性を実現することができる。

[0026] 例えば、ポリスルホンを用いて微多孔性支持層を形成する場合、ポリスルホンのN,N-ジメチルホルムアミド（以降、DMFと記載）溶液を、密に織ったポリエステル布又は不織布の上に一定の厚さに注型し、それを水中で湿式凝固させる。この方法によれば、表面の大部分に直径数10nm以下の微細な孔を有する微多孔性支持層を得ることができる。

[0027] 基材と微多孔性支持層の厚みは、複合半透膜の強度及びそれをエレメントにしたときの充填密度に影響を与える。十分な機械的強度及び充填密度を得るためには、基材と微多孔性支持層の厚みの合計が、30μm以上300μm以下であることが好ましく、100μm以上220μm以下であるとより好ましい。

[0028] また、膜を透過する水に対する抵抗を最小化しつつ、分離機能層に機械的強度を与える観点から、微多孔性支持層の厚みは、20μm以上100μm以下であることが好ましく、25μm以上50μm以下がより好ましい。

[0029] なお、本書において、特に付記しない限り、厚みとは、平均値を意味する。ここで平均値とは相加平均値を表す。すなわち、基材と微多孔性支持層の

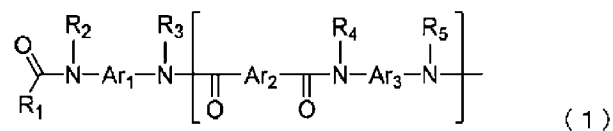
厚みは、断面観察で厚み方向に直交する方向（膜の面方向）に $20\ \mu\text{m}$ 間隔で測定した、20点の厚みの平均値を算出することで求められる

[0030] (2) 分離機能層

分離機能層は、架橋芳香族ポリアミドを含有する。特に、分離機能層は、架橋芳香族ポリアミドを主成分として含有することが好ましい。主成分とは分離機能層の成分のうち、50質量%以上を占める成分を指す。分離機能層が、架橋芳香族ポリアミドを50質量%以上含むことにより、高い塩除去性能を発現することができる。また、分離機能層における架橋芳香族ポリアミドの含有率は80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。

[0031] 本実施形態において、架橋芳香族ポリアミドは、その末端アミノ基を介したアミド結合によって、下記式(1)で表される部分構造を有する。

[0032] [化6]



[0033] 上記式(1)中の記号の意味は以下のとおりである。

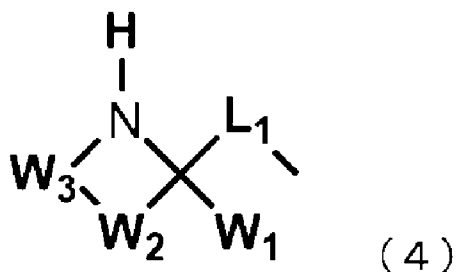
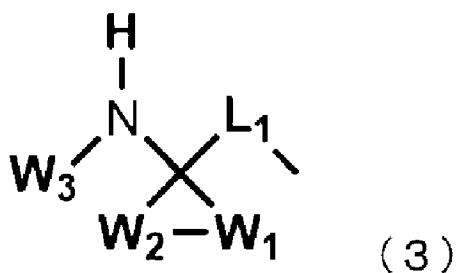
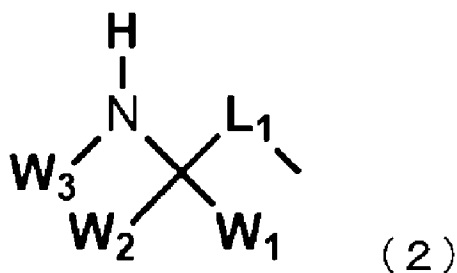
$\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ は、各々独立に置換基を有していてもよい炭素数5～14の芳香族環である。

R_1 は、下記式(2)～(4)のいずれかで表される構造を表す。

$\text{R}_2 \sim \text{R}_5$ は、各々独立に水素原子または炭素数が1～10の脂肪族鎖である。

[0034]

[化7]



[0035] 上記式 (2) ~ (4) 中の記号の意味は以下のとおりである。

L_1 は、単結合または炭素数 1 ~ 6 の脂肪族鎖である。

$W_1 \sim W_3$ は、各々独立に、水素原子、または、ヘテロ原子または分岐を含んでもよい炭素数 1 ~ 6 の脂肪族鎖であり、かつ、 $W_1 \sim W_3$ の少なくとも 1 つは、ヘテロ原子または分岐を含んでもよい炭素数 1 ~ 6 の脂肪族鎖である。

ただし、 W_3 が水素原子のとき、 W_1 と W_2 の炭素数の合計は 2 以上 12 以下である。また、 $W_1 \sim W_3$ はカルボニル基を含まない。

[0036] 上記式 (1) 中の $A_{r1} \sim A_{r3}$ は、水が透過する適切な自由体積を分離機能層に確保する観点から、置換基を有していてもよいベンゼン環であることが好ましい。ベンゼン環が有していてもよい置換基の種類としては、例えば、アミノ基、カルボキシ基、メチル基が挙げられるが、これら以外の置換基

を採用してもよい。また、ベンゼン環は、無置換であってもよい。

[0037] 上記式(1)中の $R_2 \sim R_5$ は、分離機能層を構成する架橋芳香族ポリアミド間に水素結合を形成させ、選択透過性の向上に寄与する観点から、水素原子であることが好ましい。

[0038] 上記式(2)～(4)中の L_1 は、分離機能層を構成する架橋芳香族ポリアミドの親水性低下を抑制する点から、単結合であることが好ましい。

[0039] 上記式(2)～(4)中の W_3 は、複合半透膜の透水性を向上させる観点から、ヘテロ原子または分岐を含んでもよい炭素数1～6の脂肪族鎖であることが好ましい。

[0040] 架橋芳香族ポリアミドは、多官能芳香族アミンと多官能芳香族酸クロリドとをモノマー成分として含むことが好ましい。すなわち、多官能芳香族アミンと多官能芳香族酸クロリドとの重縮合物であることが好ましい。多官能芳香族アミンおよび多官能芳香族酸クロリドの具体例は、製法の欄で述べる。

[0041] 上記式(1)に示す通り、 R_1 は構造中にアミノ基を含む。上記アミノ基に含まれる水素原子は水素結合ドナーであり、架橋芳香族ポリアミド中のカルボニル基や透過水の酸素原子といった水素結合アクセプターとの親和性が高く、架橋芳香族ポリアミドと透過水の連続的水素結合の形成に寄与する。これにより、架橋芳香族ポリアミドを含む分離機能層の透水性が高くなる。

[0042] 一方で、上記式(1)における、 R_1 の構造中のアミノ基が持つ水素原子と架橋芳香族ポリアミド中のカルボニル基の相互作用が強固である場合、架橋芳香族ポリアミドを含む分離機能層中の透過水の通り道である孔の閉塞が懸念される。しかし、上記式(1)中の R_1 の構造中のアミノ基が2級アミノ基であるか、もしくは、当該アミノ基に隣接する炭素原子が3級炭素または4級炭素であるような1級アミノ基であることで、アミノ基と架橋芳香族ポリアミド中のカルボニル基の相互作用が密にならず距離を確保することができる。これにより、上記相互作用による孔の閉塞を抑制することができ、透水性が確保できる。

[0043] 上記相互作用をさらに抑制し、透水性をより向上させる観点から、上記式

(1) 中の R_1 の構造中のアミノ基は2級アミノ基であることがより好ましい。具体的には、上記式(1)中の R_1 の構造中の W_3 が、ヘテロ原子または分岐を含んでもよい炭素数1～6の脂肪族鎖であることが好ましい。

[0044] また、上記相互作用による孔の閉塞を抑制する観点から、上記式(1)の R_1 の構造中、すなわち、上記式(2)～(4)中の $W_1 \sim W_3$ はカルボニル基を含まない。

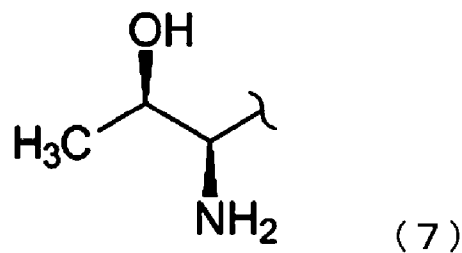
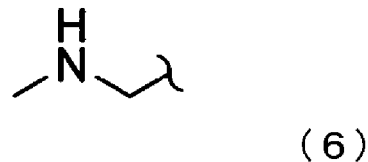
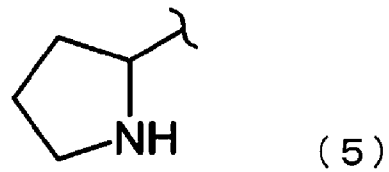
[0045] また、アミノ基の周囲には脂肪族鎖が存在するため、脂肪族鎖の炭素数が大きくなると上記連続的水素結合の形成が阻害される。したがって、上記式(2)～(4)において、 L_1 もしくは $W_1 \sim W_3$ が脂肪族鎖の場合、その炭素数は1～6であり、好ましくは1～2であり、より好ましくは1である。

また、上記式(2)～(4)において、 W_3 が水素原子のとき、 W_1 と W_2 の炭素数の合計は2以上12以下であり、好ましくは2以上4以下であり、より好ましくは2である。

[0046] 上記式(1)中の R_1 の具体例としては、下記式(5)～(8)が挙げられる。上記式(1)中の R_1 は、連続的水素結合の形成性の観点から、下記式(5)～(8)のいずれかで表されることが好ましい。

[0047]

[化8]



[0048] また、分離機能層の、 $\text{DD-MAS-}^{13}\text{C}$ 固体NMR法により測定される（アミノ基のモル当量＋カルボキシ基のモル当量）／（アミド基のモル当量）の比は0.56以下であることが好ましい。当該比が0.56以下であることで、分離機能層中のポリアミドが緻密なネットワーク構造を形成し、塩除去率が向上する。当該比は0.50以下がより好ましく、0.45以下がさらに好ましく、0.42以下が特に好ましい。また、透水性チャンネルを分離機能層中に確保する観点から、当該比は0.30以上が好ましく、0.35以上がより好ましい。

[0049] 分離機能層の（アミノ基のモル当量＋カルボキシ基のモル当量）／（アミド基のモル当量）の比を調整する方法としては、多官能芳香族アミンと多官能芳香族酸クロリドとを重縮合させた後に乾燥する方法や、重合工程で高濃度の多官能芳香族アミン水溶液と高濃度の多官能芳香族酸クロリド溶液を用

いて重合する方法が挙げられる。

[0050] DD-MAS- ^{13}C 固体NMR法を用いた分離機能層中の官能基量の測定は以下の手順で行うことができる。

複合半透膜が基材を備える場合、まず基材を剥離し、分離機能層と微多孔性支持層を得た後、微多孔性支持層を溶解・除去し、分離機能層を得る。得られた分離機能層をDD/MAS- ^{13}C 固体NMR法により測定を行い、各官能基の炭素ピークまたは各官能基が結合している炭素ピークの積分値の比較から各官能基量比を算出することができる。DD-MAS- ^{13}C 固体NMR測定には、例えば、Chemagetics社製CMX-300が使用できる。

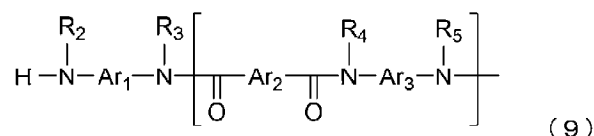
[0051] <2. 複合半透膜の製造方法>

本実施形態に係る複合半透膜の製造方法は、以下に説明する重合工程および修飾工程を含む。

[0052] (1) 重合工程：架橋芳香族ポリアミド含有層の形成工程

重合工程とは、微多孔性支持層上に、下記式(9)の部分構造を有する架橋芳香族ポリアミドを含有する層を形成する工程である。

[0053] [化9]



[0054] 上記式(9)中の記号の意味は以下のとおりである。

$\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ は、各々独立に置換基を有していてもよい炭素数5～14の芳香族環である。

$\text{R}_2 \sim \text{R}_5$ は、各々独立に水素原子または炭素数が1～10の脂肪族鎖である。

なお、式(9)中の $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ および $\text{R}_2 \sim \text{R}_5$ が示す各基の好ましい態様は式(1)と同様である。

[0055] 重合工程は、具体的には、多官能芳香族アミンと多官能芳香族酸クロリド

とを重縮合することで架橋芳香族ポリアミドを形成する工程であり、より具体的には、多官能芳香族アミンを含有する水溶液（以下、単に多官能芳香族アミン水溶液ともいう）を微多孔性支持層上に接触させる工程と、その後、微多孔性支持層に多官能芳香族酸クロリドを含有する有機溶媒溶液（以下、単に多官能芳香族酸クロリド溶液ともいう）を接触させる工程とを有する。

[0056] 多官能芳香族アミンおよび多官能芳香族酸クロリドの少なくとも一方が3官能以上であることが好ましい。これにより、剛直な分子鎖が得られ、水和イオンやホウ素などの微細な溶質を除去するための良好な孔構造が形成される。

[0057] 多官能芳香族アミンとは、一分子中に第一級アミノ基及び第二級アミノ基のうち少なくとも一方のアミノ基を2個以上有し、かつ、アミノ基のうち少なくとも1つは第一級アミノ基である芳香族アミンである。多官能芳香族アミンとしては、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*o*-キシリレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン、*o*-ジアミノピリジン、*m*-ジアミノピリジンおよび*p*-ジアミノピリジン等のオルト位、メタ位またはパラ位のいずれかの位置関係で芳香環に結合した2個のアミノ基を有する化合物、並びに、1, 3, 5-トリアミノベンゼン、1, 2, 4-トリアミノベンゼン、3, 5-ジアミノ安息香酸、3-アミノベンジルアミン、4-アミノベンジルアミンなどが例示される。これらの多官能芳香族アミンのうち1種類が用いられてもよいし、複数種類が組み合わされて用いられてもよい。特に、選択分離性、透過性および耐熱性に優れた膜が得られるという点で、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミンおよび1, 3, 5-トリアミノベンゼンの少なくとも1種の化合物が、多官能芳香族アミンとして好適に用いられる。中でも、入手の容易性や取り扱いのしやすさから、*m*-フェニレンジアミンが好ましい。

[0058] 多官能芳香族酸クロリドは、一分子中に少なくとも2個のクロロカルボニ

ル基を有する芳香族酸クロリドである。3官能酸クロリドとしては、トリメシン酸クロリドなどが例示され、2官能酸クロリドとしては、ビフェニルジカルボン酸ジクロリド、アゾベンゼンジカルボン酸ジクロリド、テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、ナフタレンジカルボン酸クロリド等が例示される。これらの多官能芳香族酸クロリドのうち1種類が用いられてもよいし、複数種類が組み合わされて用いられてもよい。特に、選択分離性、透過性および耐熱性に優れた膜が得られるという点で、一分子中に2～4個の塩化カルボニル基を有する多官能芳香族酸クロリドが好ましく、トリメシン酸クロリドがより好ましい。

[0059] すなわち、多官能芳香族アミンおよび多官能芳香族酸クロリドは、それぞれ、*m*-フェニレンジアミンおよびトリメシン酸クロリドであることが好ましい。

[0060] 多官能芳香族アミン水溶液における多官能芳香族アミンの濃度は0.1質量%以上20質量%以下の範囲内であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以上15質量%以下の範囲内である。多官能芳香族アミンの濃度がこの範囲であると十分な塩除去性能および透水性を得ることができる。

[0061] 微多孔性支持層への多官能芳香族アミン水溶液の接触は、微多孔性支持層上に均一かつ連続的に行うことが好ましい。具体的には、例えば、微多孔性支持層に多官能芳香族アミン水溶液をコーティングする方法や、微多孔性支持層を多官能芳香族アミン水溶液に浸漬する方法などを挙げることができる。微多孔性支持層と多官能芳香族アミン水溶液との接触時間は、1秒以上10分間以下であることが好ましく、10秒以上3分間以下であるとさらに好ましい。

[0062] 多官能芳香族アミン水溶液を微多孔性支持層に接触させた後は、膜上に液滴が残らないように液切りすることが好ましい。液切りすることで、微多孔性支持層形成後に液滴残存部分が膜欠点となって塩除去性能が低下することを防ぐことができる。液切りの方法としては、多官能芳香族アミン水溶液接触後の支持膜を垂直方向に把持して過剰の水溶液を自然流下させる方法や、

エア−ノズルから窒素などの気流を吹き付け、強制的に液切りする方法などを用いることができる。また、液切り後、膜面を乾燥させて水溶液の水分を一部除去することもできる。

[0063] 多官能芳香族酸クロリド溶液中の多官能芳香族酸クロリドの濃度は、0.01質量%以上10質量%以下の範囲内であると好ましく、0.02質量%以上2.0質量%以下の範囲内であるとより好ましい。多官能芳香族酸クロリドの濃度を0.01質量%以上とすることで十分な反応速度が得られ、また、10質量%以下とすることで副反応の発生を抑制することができる。

[0064] 多官能芳香族酸クロリド溶液における有機溶媒は、水と非混和性であり、かつ多官能芳香族酸クロリドを溶解し、支持膜を破壊しないものが好ましく、多官能芳香族アミンおよび多官能芳香族酸クロリドに対して不活性であるものであればよい。

有機溶媒の好ましい例としては、n−ノナン、n−デカン、n−ウンデカン、n−ドデカン、イソオクタン、イソデカン、イソドデカンなどの炭化水素化合物および混合溶媒が挙げられる。

[0065] 多官能芳香族酸クロリド溶液の微多孔性支持層への接触は、多官能芳香族アミン水溶液の微多孔性支持層への被覆方法と同様に行えばよい。

[0066] 多官能芳香族酸クロリド溶液を微多孔性支持層へ接触させた後に、膜の乾燥を行ってもよい。乾燥を実施することで、分離機能層の（アミノ基のモル当量+カルボキシ基のモル当量）／（アミド基のモル当量）の調整が可能となる。

[0067] 乾燥の方法としては特に限定されないが、例えば、オーブン、ヒートガン、熱風発生装置などを使用して行うことができる。

乾燥時の温度、すなわち、多官能アミノと多官能芳香族酸クロリドの重縮合時の温度は、分離機能層の（アミノ基のモル当量+カルボキシ基のモル当量）／（アミド基のモル当量）を適切に調整する観点から、50〜100℃の範囲が好ましく、60〜90℃の範囲がより好ましく、65〜90℃の範囲がさらに好ましい。

[0068] また、乾燥後の膜に対して、膜面に残っている余分な溶液を除去するため、多官能芳香族アミン水溶液と同様に、液切りしてもよい。液切りの方法としては、多官能芳香族アミン水溶液について挙げた方法以外に、水とエアールの混合流体を用いることもできる。

[0069] 多官能芳香族アミン水溶液と多官能芳香族酸クロリド溶液との界面で、モノマーである多官能アミノと多官能芳香族酸クロリドとが重縮合することで、上記式（９）で表される架橋芳香族ポリアミドが生成される。

[0070] こうして得られた膜を熱水で洗浄することで、未反応のモノマーを除去することができる。熱水の温度は好ましくは４０℃以上１００℃以下、より好ましくは６０℃以上１００℃以下である。

[0071] 後述の修飾工程前であっても架橋芳香族ポリアミド含有層は分離機能を有するので、この層を分離機能層と呼ぶことがあり、また、基材、微多孔性支持層および架橋芳香族ポリアミド含有層を有する複合膜を複合半透膜と呼ぶことがある。

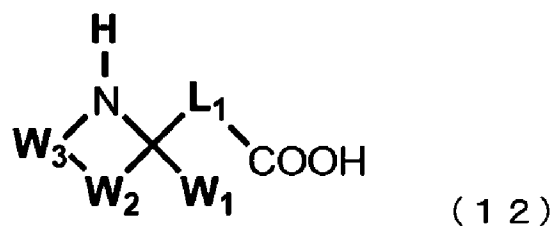
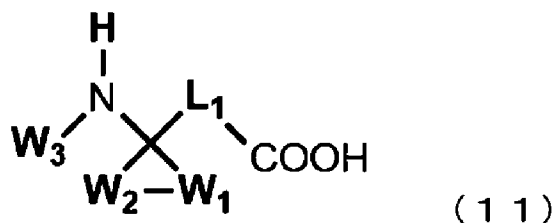
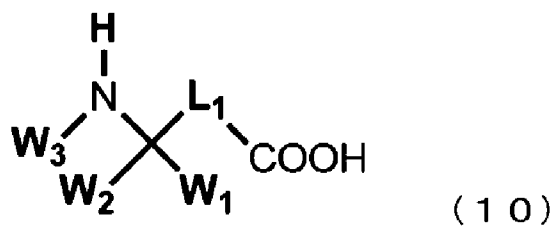
[0072] （２）修飾工程

修飾工程とは、上記式（９）で表される架橋芳香族ポリアミドの末端アミノ基を、下記式（１０）～（１２）のいずれかで表されるアミノ基を含む脂肪族カルボン酸で修飾する工程である。この工程により上記式（１）の構造が形成される。

なお、「式（９）で表される架橋芳香族ポリアミドの末端アミノ基」とは、式（９）中の「 —NHR_2 」を指す。

[0073]

[化10]



[0074] 上記式 (1 0) ~ (1 2) 中の記号の意味は以下のとおりである。

L_1 は、単結合または炭素数 1 ~ 6 の脂肪族鎖である。

$W_1 \sim W_3$ は、各々独立に、水素原子、または、ヘテロ原子または分岐を含んでもよい炭素数 1 ~ 6 の脂肪族鎖であり、かつ、 $W_1 \sim W_3$ の少なくとも 1 つは、ヘテロ原子または分岐を含んでもよい炭素数 1 ~ 6 の脂肪族鎖である。

ただし、 W_3 が水素原子のとき、 W_1 と W_2 の炭素数の合計は 2 以上 12 以下である。また、 $W_1 \sim W_3$ はカルボニル基を含まない。

[0075] 式 (1 0) ~ (1 2) 中の L_1 は、分離機能層を構成する架橋芳香族ポリアミドの親水性低下を抑制する点から、単結合であることが好ましい。

[0076] なお、式 (1 0) ~ (1 2) 中の $W_1 \sim W_3$ が示す各基の好ましい態様は式 (1) と同様である。

[0077] 式 (1 0) ~ (1 2) で表される化合物は、アミノ基を含む脂肪族カルボン酸である。アミノ基を含む脂肪族カルボン酸の具体例としては、サルコシ

ン、グリコシアミン、N-メチルアラニン、N-エチルグリシン、プロリン、アゼチジン-2-カルボン酸、ヒドロキシプロリン、3,4-デヒドロプロリン、ホモプロリン、セリン、トレオニン、アロトレオニン、リシン、アルギニン、システイン、2-アミノイソ酪酸、2-アミノ酪酸、バリン、ロイシン、イソロイシン、メチオニン、グルコサミン酸などが挙げられる。

これらの中でも、連続的水素結合の形成性の観点から、アミノ基を含む脂肪族カルボン酸としては、プロリン、サルコシン、2-アミノイソ酪酸、トレオニンのうち少なくとも1つの化合物であることが好ましい。

[0078] 上記式(9)で表される架橋芳香族ポリアミドの末端アミノ基との縮合反応(修飾工程)には、以上に述べた式(10)~(12)で表される化合物から選択される少なくとも1種の化合物が用いられる。これらの化合物は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0079] 上記式(9)で表される架橋芳香族ポリアミドに、式(10)~(12)のいずれかで表されるアミノ基を含む脂肪族カルボン酸(以下、「アミノ基含有脂肪族カルボン酸」ともいう)を縮合(修飾)させる方法としては、複合半透膜の分離機能層上に、アミノ基含有脂肪族カルボン酸をコーティングすることで反応させてもよいし、アミノ基含有脂肪族カルボン酸、もしくはそれを含む溶液に、分離機能層を含む複合半透膜を浸漬して反応させてもよい。また、後述する複合半透膜エレメントを作製してからアミノ基含有脂肪族カルボン酸を含む溶液を通液処理して反応させてもよい。

[0080] 上記アミノ基含有脂肪族カルボン酸を水溶液として、または、そのまま複合半透膜に塗布する際の反応時間、温度および濃度は、アミノ基含有脂肪族カルボン酸の種類、塗布方法により適宜調整可能である。例えば、アミノ基含有脂肪族カルボン酸の濃度が0.1 mmol/Lであるとき反応時間は30分以上で、反応温度は10℃以上であることが好ましい。

修飾工程においては、上記アミノ基含有脂肪族カルボン酸を含有する溶液を用いてもよいし、溶媒を含まない、アミノ基含有脂肪族カルボン酸の液体を用いてもよい。溶液を用いる場合、溶媒はアミノ基含有脂肪族カルボン酸

の種類に応じて変更可能であり、水またはイソプロパノールが例示される。

[0081] また、上記アミノ基含有脂肪族カルボン酸を縮合させる場合は、高効率かつ短時間での反応のため、必要に応じ、種々の反応助剤（縮合促進剤）を利用することが好ましい。縮合促進剤としては、硫酸、4-（4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル）-4-メチルモルホリニウムクロリド（以下、DMT-MMという）、1-（3-ジメチルアミノプロピル）-3-エチルカルボジイミド塩酸塩、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、N,N'-ジイソプロピルカルボジイミド、N,N'-カルボニルジイミダゾール、1,1'-カルボニルジ（1,2,4-トリアゾール）、1H-ベンゾトリアゾール-1-イルオキシトリス（ジメチルアミノ）ホスホニウムヘキサフルオロリン酸塩、1H-ベンゾトリアゾール-1-イルオキシトリス（ジメチルアミノ）ホスホニウムヘキサフルオロリン酸塩、（7-アザベンゾトリアゾール-1-イルオキシ）トリピロリジノホスホニウムヘキサフルオロリン酸塩、クロロトリピロリジノホスホニウムヘキサフルオロリン酸塩、ブロモトリス（ジメチルアミノ）ホスホニウムヘキサフルオロリン酸塩、3-（ジエトキシホスホリルオキシ）-1,2,3-ベンゾトリアジン-4（3H）-オン、O-（ベンゾトリアゾール-1-イル）-N,N,N',N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロリン酸塩、O-（7-アザベンゾトリアゾール-1-イル）-N,N,N',N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロリン酸塩、O-（N-スクシンイミジル）-N,N,N',N'-テトラメチルウロニウムテトラフルオロホウ酸塩、O-（N-スクシンイミジル）-N,N,N',N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロリン酸塩、O-（3,4-ジヒドロ-4-オキソ-1,2,3-ベンゾトリアジン-3-イル）-N,N,N',N'-テトラメチルウロニウムテトラフルオロホウ酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸（4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル）-（2-オクトキシ-2-オキソエチル）ジメチルアンモニウム、S-（1-オキシド-2-ピリジル）-N,N,N',N'-テトラメチルチウロニウムテトラフルオ

ロほう酸塩、 $O - [2 - \text{オキソ} - 1(2H) - \text{ピリジル}] - N, N, N'$,
 N' - テトラメチルウロニウムテトラフルオロロほう酸塩、 $\{ \{ [(1 - \text{シア}$
 $\text{ノ} - 2 - \text{エトキシ} - 2 - \text{オキソエチリデン}) \text{アミノ}] \text{オキシ} \} - 4 - \text{モルホ}$
 $\text{リノメチレン} \}$ ジメチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸塩、2 - クロロ
 - 1, 3 - ジメチルイミダゾリニウムヘキサフルオロリン酸塩、1 - (クロ
 ロ - 1 - ピロリジニルメチレン) ピロリジニウムヘキサフルオロリン酸塩、
 2 - フルオロ - 1, 3 - ジメチルイミダゾリニウムヘキサフルオロリン酸塩
 、フルオロ - N, N, N', N' - テトラメチルホルムアミジニウムヘキサ
 フルオロリン酸塩、などが例として挙げられる。

[0082] 複合半透膜の製造方法は、上記分離機能層の形成工程の前に、基材上に微
 多孔性支持層を形成する工程を備えて複合半透膜としてもよい。

また、分離機能層を形成した後に種々の後処理を行ってもよい。

[0083] < 3. 複合半透膜の利用 >

複合半透膜は、プラスチックネットなどの供給水流路材と、トリコットな
 どの透過水流路材と、必要に応じて耐圧性を高めるためのフィルムと共に、
 多数の孔を穿設した筒状の集水管の周りに巻回され、スパイラル型の複合半
 透膜エレメントとして好適に用いられる。さらに、このエレメントを直列ま
 たは並列に接続して圧力容器に収納した複合半透膜モジュールとすることも
 できる。

[0084] また、上記の複合半透膜やそのエレメント、モジュールは、それらに供給
 水を供給するポンプや、その供給水を前処理する装置などと組み合わせて、
 流体分離装置を構成することができる。この分離装置を用いることにより、
 供給水を飲料水などの透過水と膜を透過しなかった濃縮水とに分離して、目
 的にあった水を得ることができる。

[0085] 上記複合半透膜によって処理される供給水としては、海水、かん水、排水
 等の 500 mg/L 以上 100 g/L 以下の TDS (Total Dissolved Solids: 総溶解固形分) を含有する液状混合物が挙げら
 れる。一般に、TDS は総溶解固形分量を指し、「質量 ÷ 体積」あるいは「

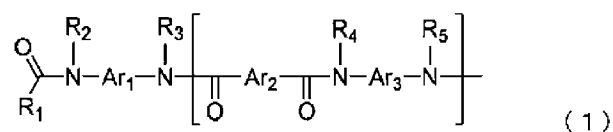
重量比」で表される。定義によれば、 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ のフィルターで濾過した溶液を 39.5°C 以上 40.5°C 以下の温度で蒸発させ残留物の重さから算出できるが、より簡便には実用塩分（S）から換算される。

[0086] 流体分離装置の操作圧力は高い方が溶質除去率は向上するが、運転に必要なエネルギーも増加すること、また、複合半透膜の耐久性を考慮すると、複合半透膜に被処理水を透過する際の操作圧力は、 0.5 MPa 以上、 10 MPa 以下が好ましい。供給水温度は、高くなると溶質除去率が低下するが、低くなるにしたがい膜透過流束も減少するので、 5°C 以上、 45°C 以下が好ましい。また、供給水のpHが高くなると、海水などの高溶質濃度の供給水の場合、マグネシウムなどのスケールが発生する恐れがあり、また、高pH運転による膜の劣化が懸念されるため、中性領域での運転が好ましい。

[0087] 以上説明したように、本明細書には以下の構成が開示されている。

<1>微多孔性支持層と、前記微多孔性支持層上に設けられた分離機能層を有する複合半透膜であって、前記分離機能層は、下記式（1）で表される部分構造を含む架橋芳香族ポリアミドを含有する複合半透膜。

[0088] [化11]



[0089] [上記式（1）中の記号の意味は以下のとおりである。

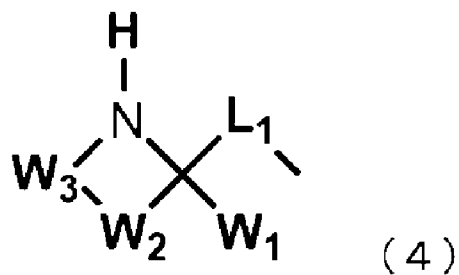
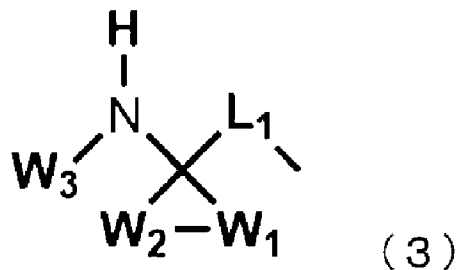
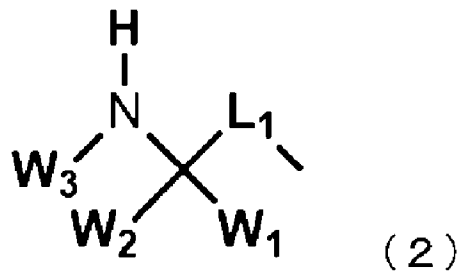
$\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ は、各々独立に置換基を有していてもよい炭素数5～14の芳香族環である。

R_1 は、下記式（2）～（4）のいずれかで表される構造を表す。

$\text{R}_2 \sim \text{R}_5$ は、各々独立に水素原子または炭素数が1～10の脂肪族鎖である。]

[0090]

[化12]



[0091] [上記式 (2) ~ (4) 中の記号の意味は以下のとおりである。

L_1 は、単結合または炭素数 1 ~ 6 の脂肪族鎖である。

$W_1 \sim W_3$ は、各々独立に、水素原子、または、ヘテロ原子または分岐を含んでもよい炭素数 1 ~ 6 の脂肪族鎖であり、かつ、 $W_1 \sim W_3$ の少なくとも 1 つは、ヘテロ原子または分岐を含んでもよい炭素数 1 ~ 6 の脂肪族鎖である。

ただし、 W_3 が水素原子のとき、 W_1 と W_2 の炭素数の合計は 2 以上 12 以下である。また、 $W_1 \sim W_3$ はカルボニル基を含まない。]

<2> 前記分離機能層の、DD-MAS- ^{13}C 固体 NMR 法により測定される (アミノ基のモル当量 + カルボキシ基のモル当量) / (アミド基のモル当量) の比が 0.56 以下である、

<1> に記載の複合半透膜。

<3>前記式(2)～(4)中の L_1 が単結合である、

<1>または<2>に記載の複合半透膜。

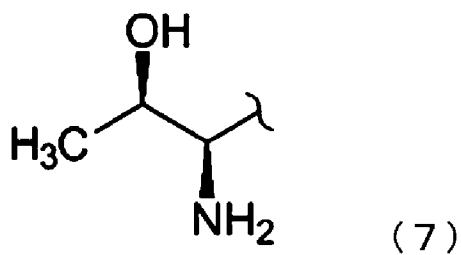
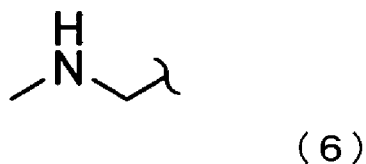
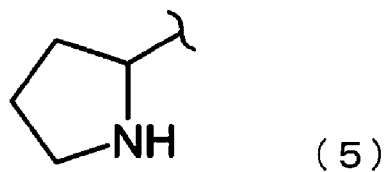
<4>前記式(2)～(4)中の W_3 がヘテロ原子または分岐を含んでもよい炭素数1～6の脂肪族鎖である、

<1>～<3>のいずれか1つに記載の複合半透膜。

<5>前記式(1)中の R_1 が下記式(5)～(8)のいずれかで表される、

<1>～<4>のいずれか1つに記載の複合半透膜。

[0092] [化13]

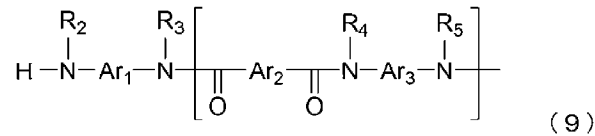


[0093] <6> (a) 微多孔性支持層上に、下記式(9)の部分構造を有する架橋芳香族ポリアミドを含有する層を形成する工程、および

(b) 前記架橋芳香族ポリアミドの末端アミノ基を、下記式(10)～(12)のいずれかで表されるアミノ基を含む脂肪族カルボン酸で修飾する工程

を有する複合半透膜の製造方法。

[0094] [化14]

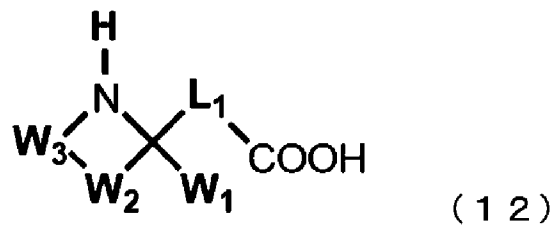
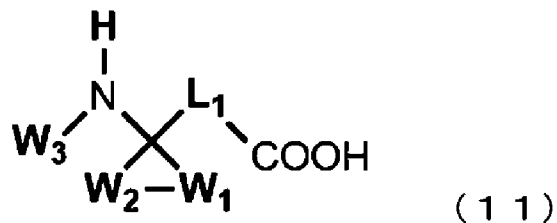
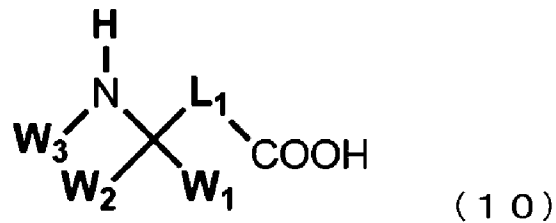


[0095] [上記式(9)中の記号の意味は以下のとおりである。

$\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ は、各々独立に置換基を有していてもよい炭素数5～14の芳香族環である。

$\text{R}_2 \sim \text{R}_5$ は、各々独立に水素原子または炭素数が1～10の脂肪族鎖である。]

[0096] [化15]



[0097] [上記式(10)～(12)中の記号の意味は以下のとおりである。

L_1 は、単結合または炭素数1～6の脂肪族鎖である。

$\text{W}_1 \sim \text{W}_3$ は、各々独立に、水素原子、または、ヘテロ原子または分岐を含んでもよい炭素数1～6の脂肪族鎖であり、かつ、 $\text{W}_1 \sim \text{W}_3$ の少なくとも1

つは、ヘテロ原子または分岐を含んでもよい炭素数 1 ～ 6 の脂肪族鎖である。

ただし、 W_3 が水素原子のとき、 W_1 と W_2 の炭素数の合計は 2 以上 12 以下である。また、 $W_1 \sim W_3$ はカルボニル基を含まない。]

<7>前記式 (10) ～ (12) 中の L_1 が単結合である、

<6>に記載の複合半透膜の製造方法。

<8>アミノ基を含む前記脂肪族カルボン酸が、プロリン、サルコシン、2-アミノイソ酪酸、トレオニンのうち少なくとも 1 つの化合物である、

<6>または<7>に記載の複合半透膜の製造方法。

実施例

[0098] 以下に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。なお、以下では、修飾工程の前後にかかわらず、「複合半透膜」との用語を用いることがある。

[0099] 下記で得られた複合半透膜について性能評価は以下のとおり行った。

[0100] <複合半透膜の性能評価>

(塩除去率)

温度 25℃、pH 6.5 に調整した海水 (TDS 濃度 3.5%) を操作圧力 5.5 MPa で供給して、透過水を得た。

得られた透過水の TDS から、次の式により塩除去率を求めた。

塩除去率 (%) = $100 \times \{1 - (\text{透過水中の TDS 濃度} / \text{供給水中の TDS 濃度})\}$

[0101] (膜透過流束)

上述の条件で得られた、膜面 1 平方メートル当たりの 1 日の透水量 (m^3) から、膜透過流束 ($m^3 / m^2 / \text{日}$) を求めた。

[0102] <カルボキシ基・アミノ基・アミド基の定量>

複合半透膜 $5 m^2$ から基材を物理的に剥離させ、微多孔性支持層と分離機能層を回収した。24 時間静置することで乾燥させた後、ジクロロメタンの入ったビーカー内に少量ずつ微多孔性支持層および分離機能層を加えて攪拌し

、微多孔性支持層を構成するポリマーを溶解させた。ビーカー内の不溶物を濾紙で回収した。この不溶物をジクロロメタンの入ったビーカー内に入れ攪拌し、ビーカー内の不溶物を回収した。この作業をジクロロメタン溶液中に微多孔性支持層を形成するポリマーの溶出が検出できなくなるまで繰り返した。回収した分離機能層は真空乾燥機で乾燥させ、残存するジクロロメタンを除去した。得られた分離機能層は凍結粉碎によって粉末状の試料とし、固体NMR法測定に用いられる試料管内に封入して、 $DD-MAS-^{13}C$ 固体NMR法によって測定を行った。

[0103] $DD-MAS-^{13}C$ 固体NMR測定には、Chemagetics社製CMX-300を用いた。測定条件を以下に示す。

基準物質：ポリジメチルシロキサン（内部基準：1.56 ppm）

試料回転数：10.5 kHz

パルス繰り返し時間：100 s

得られたスペクトルから、各官能基が結合している炭素原子由来のピークごとにピーク分割を行い、分割されたピークの面積から官能基量比を定量化した。

[0104] （支持膜の作製）

基材であるポリエステル不織布（通気量 $2.0 \text{ cc/ccm}^2/\text{sec}$ ）上に、ソルベイアドバンストポリマーズ株式会社製ポリスルホンUDELP-3500の16.0質量%DMF溶液を25℃の条件下で200 μm の厚みでキャストした。これをただちに純水中に浸漬して5分間放置することによって凝固させた。こうして、基材と微多孔性支持層とを有する支持膜を作製した。基材と微多孔性支持層の厚みの合計は、150 μm であった。

[0105] （参考例1）

得られた支持膜をm-フェニレンジアミン（m-PDA）の3質量%水溶液中に2分間浸漬した。支持膜を垂直方向にゆっくりと引き上げ、エアノズルにより窒素を吹き付けることで、支持膜表面から余分な水溶液を取り除いた。40℃に制御した環境で、トリメシン酸クロリド（TMC）0.16

5質量%を含む40℃のデカン溶液を表面が完全に濡れるように塗布したのち、75℃のオーブンで1分間乾燥させた。その後、支持膜を垂直にして余分な溶液を液切りすることで除去した。こうして、支持膜上に架橋芳香族ポリアミドの層を有する参考例1の複合半透膜を得た。

[0106] (参考例2)

得られた支持膜をm-フェニレンジアミン(m-PDA)の3質量%水溶液中に2分間浸漬した。支持膜を垂直方向にゆっくりと引き上げ、エアノズルにより窒素を吹き付けることで、支持膜表面から余分な水溶液を取り除いた。40℃に制御した環境で、トリメシン酸クロリド(TMC)0.165質量%を含む40℃のデカン溶液を表面が完全に濡れるように塗布して1分間静置し、その後、支持膜を垂直にして余分な溶液を液切りすることで除去した。こうして、支持膜上に架橋芳香族ポリアミドの層を有する参考例2の複合半透膜を得た。

[0107] (比較例1)

参考例1により得られた複合半透膜を、酢酸とDMT-MMをそれぞれ100mmol/Lの濃度で含むpH8の水溶液に25℃で1時間浸漬した。得られた複合半透膜をRO水に浸漬することで比較例1の複合半透膜を得た。

[0108] (比較例2)

参考例1により得られた複合半透膜を、グリシンとDMT-MMをそれぞれ100mmol/Lの濃度で含むpH8の水溶液に25℃で1時間浸漬した。得られた複合半透膜をRO水に浸漬することで比較例2の複合半透膜を得た。

[0109] (比較例3)

参考例1により得られた複合半透膜を、N,N-ジメチルグリシンとDMT-MMをそれぞれ100mmol/Lの濃度で含むpH8の水溶液に25℃で1時間浸漬した。得られた複合半透膜をRO水に浸漬することで比較例3の複合半透膜を得た。

[0110] (比較例4)

参考例1により得られた複合半透膜を、アセツル酸とDMT-MMをそれぞれ100mmol/Lの濃度で含むpH8の水溶液に25℃で1時間浸漬した。得られた複合半透膜をRO水に浸漬することで比較例4の複合半透膜を得た。

[0111] (実施例1)

参考例1により得られた複合半透膜を、サルコシンとDMT-MMをそれぞれ100mmol/Lの濃度で含むpH8の水溶液に25℃で1時間浸漬した。得られた複合半透膜をRO水に浸漬することで実施例1の複合半透膜を得た。

[0112] (実施例2)

参考例1により得られた複合半透膜を、プロリンとDMT-MMをそれぞれ100mmol/Lの濃度で含むpH8の水溶液に25℃で1時間浸漬した。得られた複合半透膜をRO水に浸漬することで実施例2の複合半透膜を得た。

[0113] (実施例3)

参考例1により得られた複合半透膜を、トレオニンとDMT-MMをそれぞれ100mmol/Lの濃度で含むpH8の水溶液に25℃で1時間浸漬した。得られた複合半透膜をRO水に浸漬することで実施例3の複合半透膜を得た。

[0114] (実施例4)

参考例1により得られた複合半透膜を、2-アミノイソ酪酸とDMT-MMをそれぞれ100mmol/Lの濃度で含むpH8の水溶液に25℃で1時間浸漬した。得られた複合半透膜をRO水に浸漬することで実施例4の複合半透膜を得た。

[0115] (実施例5)

参考例1により得られた複合半透膜を、2-アミノ酪酸とDMT-MMをそれぞれ100mmol/Lの濃度で含むpH8の水溶液に25℃で1時間

浸漬した。得られた複合半透膜をRO水に浸漬することで実施例5の複合半透膜を得た。

[0116] (実施例6)

参考例1により得られた複合半透膜を、3-アミノ酪酸とDMT-MMをそれぞれ100mmol/Lの濃度で含むpH8の水溶液に25℃で1時間浸漬した。得られた複合半透膜をRO水に浸漬することで実施例6の複合半透膜を得た。

[0117] (実施例7)

参考例2により得られた複合半透膜を、サルコシンとDMT-MMをそれぞれ100mmol/Lの濃度で含むpH8の水溶液に25℃で1時間浸漬した。得られた複合半透膜をRO水に浸漬することで実施例7の複合半透膜を得た。

[0118] [表1]

表1

	製膜時の乾燥工程	架橋芳香族ポリアミドに縮合したカルボン酸の種類	(アミノ基のモル当量+カルボキシ基のモル当量) / アミド基のモル当量	塩除去率 (%)	膜透過流束 (m ³ /m ² /日)
参考例1	有	-	0.48	99.83	0.72
参考例2	無	-	0.65	99.74	0.96
比較例1	有	酢酸	0.39	99.86	0.59
比較例2	有	グリシン	0.41	99.83	0.63
比較例3	有	N,N-ジメチルグリシン	0.44	99.81	0.63
比較例4	有	アセツル酸	0.43	99.88	0.55
実施例1	有	サルコシン	0.43	99.88	0.68
実施例2	有	プロリン	0.44	99.88	0.68
実施例3	有	トレオニン	0.43	99.89	0.66
実施例4	有	2-アミノイソ酪酸	0.45	99.88	0.66
実施例5	有	2-アミノ酪酸	0.42	99.88	0.65
実施例6	有	3-アミノ酪酸	0.43	99.88	0.63
実施例7	無	サルコシン	0.60	99.83	0.88

[0119] 表1の結果によると、本発明の一実施態様に係る複合半透膜である実施例1～7は、比較例1～4に比べて、透水性を維持しつつ、優れた塩除去性を示した。

[0120] 以上、本発明の好ましい実施の形態について説明したが、本発明は、上述した実施の形態に制限されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない範囲

において、上述した実施の形態に種々の変形及び置換を加えることができる。本出願は、2021年12月28日出願の日本特許出願（特願2021-213663号）、2022年2月28日出願の日本特許出願（特願2022-030301号）、および2022年2月28日出願の日本特許出願（特願2022-030302号）、に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

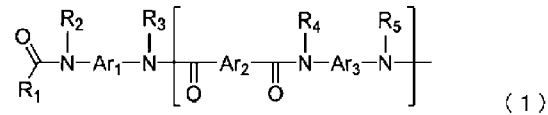
産業上の利用可能性

[0121] 本発明によれば、塩除去性が高く実用性のある透水性を示す複合半透膜を提供できる。

請求の範囲

[請求項1] 微多孔性支持層と、前記微多孔性支持層上に設けられた分離機能層を有する複合半透膜であって、前記分離機能層は、下記式（１）で表される部分構造を含む架橋芳香族ポリアミドを含有する複合半透膜。

[化1]



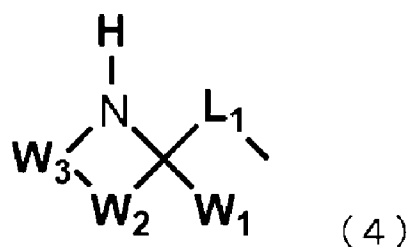
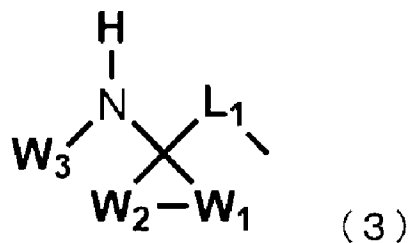
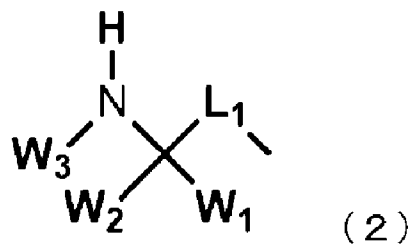
〔上記式（１）中の記号の意味は以下のとおりである。〕

$\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ は、各々独立に置換基を有していてもよい炭素数５～１４の芳香族環である。

R_1 は、下記式（２）～（４）のいずれかで表される構造を表す。

$\text{R}_2 \sim \text{R}_5$ は、各々独立に水素原子または炭素数が１～１０の脂肪族鎖である。〕

[化2]



〔上記式（２）～（４）中の記号の意味は以下のとおりである。

L_1 は、単結合または炭素数１～６の脂肪族鎖である。

$W_1 \sim W_3$ は、各々独立に、水素原子、または、ヘテロ原子または分岐を含んでもよい炭素数１～６の脂肪族鎖であり、かつ、 $W_1 \sim W_3$ の少なくとも１つは、ヘテロ原子または分岐を含んでもよい炭素数１～６の脂肪族鎖である。

ただし、 W_3 が水素原子のとき、 W_1 と W_2 の炭素数の合計は２以上１２以下である。また、 $W_1 \sim W_3$ はカルボニル基を含まない。〕

[請求項2] 前記分離機能層の、 $DD-MAS-^{13}C$ 固体NMR法により測定される（アミノ基のモル当量＋カルボキシ基のモル当量）／（アミド基のモル当量）の比が０．５６以下である、

請求項１に記載の複合半透膜。

[請求項3] 前記式（２）～（４）中の L_1 が単結合である、

請求項１または２に記載の複合半透膜。

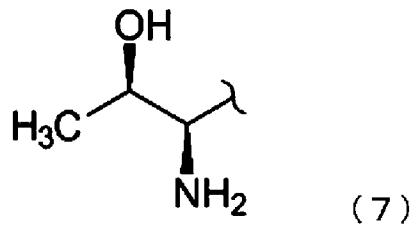
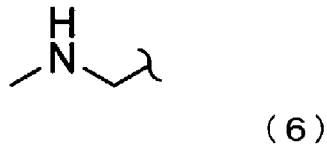
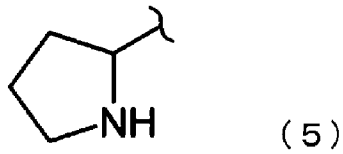
[請求項4] 前記式（２）～（４）中の W_3 がヘテロ原子または分岐を含んでもよい炭素数１～６の脂肪族鎖である、

請求項１または２に記載の複合半透膜。

[請求項5] 前記式（１）中の R_1 が下記式（５）～（８）のいずれかで表される、

請求項１または２に記載の複合半透膜。

[化3]



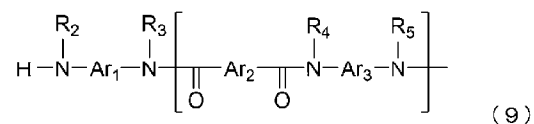
[請求項6]

(a) 微多孔性支持層上に、下記式(9)の部分構造を有する架橋芳香族ポリアミドを含有する層を形成する工程、および

(b) 前記架橋芳香族ポリアミドの末端アミノ基を、下記式(10)～(12)のいずれかで表されるアミノ基を含む脂肪族カルボン酸で修飾する工程、

を有する複合半透膜の製造方法。

[化4]



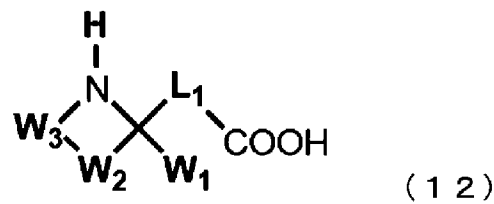
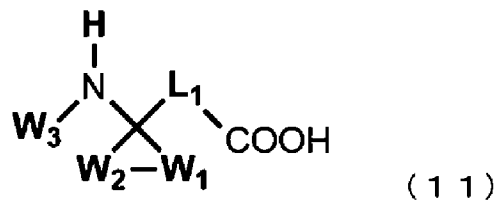
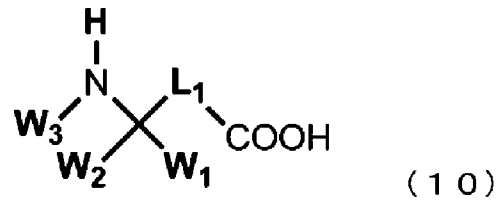
〔上記式(9)中の記号の意味は以下のとおりである。〕

$\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ は、各々独立に置換基を有していてもよい炭素数5～14の芳香族環である。

$\text{R}_2 \sim \text{R}_5$ は、各々独立に水素原子または炭素数が1～10の脂肪

族鎖である。]

[化5]



[上記式 (10) ~ (12) 中の記号の意味は以下のとおりである。

L_1 は、単結合または炭素数 1 ~ 6 の脂肪族鎖である。

$W_1 \sim W_3$ は、各々独立に、水素原子、または、ヘテロ原子または分岐を含んでもよい炭素数 1 ~ 6 の脂肪族鎖であり、かつ、 $W_1 \sim W_3$ の少なくとも 1 つは、ヘテロ原子または分岐を含んでもよい炭素数 1 ~ 6 の脂肪族鎖である。

ただし、 W_3 が水素原子のとき、 W_1 と W_2 の炭素数の合計は 2 以上 12 以下である。また、 $W_1 \sim W_3$ はカルボニル基を含まない。]

[請求項7] 前記式 (10) ~ (12) 中の L_1 が単結合である、

請求項 6 に記載の複合半透膜の製造方法。

[請求項8] アミノ基を含む前記脂肪族カルボン酸が、プロリン、サルコシン、2-アミノイソ酪酸、トレオニンのうち少なくとも 1 つの化合物である、

請求項 6 または 7 に記載の複合半透膜の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/047975

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B01D 71/56**(2006.01)i; **B01D 69/12**(2006.01)i

FI: B01D71/56; B01D69/12

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)

B01D61/00-71/82, B01D53/22, C02F1/44

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 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-194672 A (SAEHAN INDUSTRIES INC) 28 August 2008 (2008-08-28)	1, 6
Y	claim 19, paragraphs [0029]-[0087]	1-8
X	US 2017/0266629 A1 (HUNAN OVAY TECHNOLOGY CO., LTD.) 21 September 2017 (2017-09-21)	1-5
Y	claims 1-3, paragraphs [0005]-[0074]	1-8
A	JP 2021-069989 A (TORAY INDUSTRIES) 06 May 2021 (2021-05-06)	1-8
A	JP 2-115027 A (TORAY INDUSTRIES) 27 April 1990 (1990-04-27)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 February 2023

Date of mailing of the international search report

07 March 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/047975

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2008-194672	A	28 August 2008	EP 1958685 A1 claim 19, paragraphs [0027]- [0078] AU 2007200609 A1 CN 101244367 A KR 10-2008-0075765 A	
US	2017/0266629	A1	21 September 2017	CN 104437110 A WO 2016/095580 A1	
JP	2021-069989	A	06 May 2021	(Family: none)	
JP	2-115027	A	27 April 1990	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01D 71/56(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i FI: B01D71/56; B01D69/12										
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）） B01D61/00-71/82, B01D53/22, C02F1/44										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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）										
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								
X	JP 2008-194672 A (セハン インダストリーズ インコーポレーション) 28.08.2008 (2008 - 08 - 28) 請求項19, 段落0029-0087	1, 6								
Y		1-8								
X	US 2017/0266629 A1 (HUNAN OVAY TECHNOLOGY CO., LTD) 21.09.2017 (2017 - 09 - 21) 請求項1-3, 段落0005-0074	1-5								
Y		1-8								
A	JP 2021-069989 A (東レ株式会社) 06.05.2021 (2021 - 05 - 06)	1-8								
A	JP 2-115027 A (東レ株式会社) 27.04.1990 (1990 - 04 - 27)	1-8								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 </td> <td> “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抵触するものではなく、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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、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 24.02.2023	国際調査報告の発送日 07.03.2023									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 目代 博茂 4D 9630 電話番号 03-3581-1101 内線 3468									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/047975

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2008-194672	A	28.08.2008	EP 1958685 A1 請求項19, 段落0027-0078	
				AU 2007200609 A1	
				CN 101244367 A	
				KR 10-2008-0075765 A	
US	2017/0266629	A1	21.09.2017	CN 104437110 A	
				WO 2016/095580 A1	
JP	2021-069989	A	06.05.2021	(ファミリーなし)	
JP	2-115027	A	27.04.1990	(ファミリーなし)	