

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4284767号
(P4284767)

(45) 発行日 平成21年6月24日 (2009. 6. 24)

(24) 登録日 平成21年4月3日 (2009. 4. 3)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 D 71/56 (2006. 01)
B O 1 D 69/12 (2006. 01)
B O 1 D 71/82 (2006. 01)
C O 2 F 1/44 (2006. 01)

B O 1 D 71/56
 B O 1 D 69/12
 B O 1 D 71/82 5 1 0
 C O 2 F 1/44 H
 C O 2 F 1/44 J

請求項の数 6 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-216533
 (22) 出願日 平成11年7月30日 (1999. 7. 30)
 (65) 公開番号 特開2000-176263 (P2000-176263A)
 (43) 公開日 平成12年6月27日 (2000. 6. 27)
 審査請求日 平成16年12月9日 (2004. 12. 9)
 (31) 優先権主張番号 特願平10-282807
 (32) 優先日 平成10年10月5日 (1998. 10. 5)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 村上 睦夫
 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
 (72) 発明者 小嶋 定雄
 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
 (72) 発明者 立石 康
 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

審査官 大島 忠宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合半透膜およびそれを用いた造水方法、流体分離素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔性支持膜上にポリアミド系分離機能層を設け、かつ、水酸基を含む水可溶性重合体であるポリビニルアルコールと、アミノ基を含む水可溶性重合体であるポリエチレンイミンおよび/またはポリアリルアミンとを混合した重合体を用いて、該ポリアミド膜表面に架橋重合体を形成させてなる逆浸透複合膜であって、前記分離機能層が親水基である第2アミンおよび、水酸基を含み、前記分離機能層が親水基であるカルボキシル基を含み、かつ、X線光電子分光法 (E S C A) を用いて分析した前記分離機能層の全炭素量に対する親水基濃度が 0.161 ~ 0.6 の範囲内にあり、かつ、全炭素量に対するカルボキシル基濃度が 0.001 ~ 0.03 の範囲内にある逆浸透複合膜。

【請求項 2】

25 にて pH 6.5 に調整した 1,500 ppm 塩化ナトリウム水溶液を被処理水として用い、操作圧力 1.5 MPa にて膜に透過させてる過した時の造水量を前造水量とし、続いてカチオン界面活性剤であるヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリドを 10 ppm の濃度になるよう前記被処理水に添加しての過を続け、24 時間経過後の造水量を後造水量としたときに、次式により求まる造水量低下率が 30 % 以下である、請求項 1 に記載の逆浸透複合膜。

$$\text{造水量低下率}(\%) = \frac{\text{後造水量}}{\text{前造水量}} \times 100$$

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の逆浸透複合膜を用いて原水中の不純物を除去することを特徴

とする造水方法。

【請求項 4】

原水中の不純物として界面活性剤が含まれている、請求項 3 に記載の造水方法。

【請求項 5】

操作圧力が 0 . 1 ~ 3 . 0 M P a の範囲内にある、請求項 3 または 4 に記載の造水方法

。

【請求項 6】

請求項 1 または 2 に記載の逆浸透複合膜を有していることを特徴とする流体分離素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、たとえば、半導体の製造などに用いられる超純水の製造やかん水の脱塩化、また、染色排水や電着塗料排水などの公害発生原因である汚水から、その中に含まれる汚染成分あるいは有効成分を選択的に除去または回収し、ひいては排水のクローズド化に寄与することができる逆浸透複合膜およびその製造方法、造水方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から工業的に利用されている逆浸透膜には、酢酸セルロースからなる非対称膜があり、たとえば、米国特許第 3 1 3 3 1 3 2 号公報や米国特許第 3 1 3 3 1 3 7 号公報に記載されたロブ型の膜が知られている。また、非対称膜とは構造の異なる逆浸透膜として、微多孔性支持膜上に選択分離性を有する薄膜を形成した逆浸透複合膜も提案されている。これには、たとえば、多官能芳香族アミンと多官能芳香族酸ハロゲン化物からなる薄膜が支持膜上に形成されたもの（特開昭 5 5 - 1 4 7 1 0 6 号公報、特開昭 6 2 - 1 2 1 6 0 3 号公報）や、多官能芳香族アミンと多官能脂環式酸ハロゲン化物との界面重合によって得られるポリアミドからなる薄膜が支持膜上に形成されたもの（特開昭 6 2 - 1 2 1 6 0 3 号公報）がある。

20

【0003】

これらの、支持膜上に直接活性層を被覆した複合膜の中には、酢酸セルロース膜を上回る脱塩率を有する複合半透膜が出現しており、また、殺菌に用いられる塩素や過酸化水素に対する耐久性も向上されつつあり用途が拡大している。

30

【0004】

しかしながら、この型の膜は、スパイラル型やプレートアンドフレーム型のエレメントとして用いる場合、エレメント製造時に活性層に傷がつき、膜本来の脱塩性能に対してエレメントの脱塩性能が低下するという現象がしばしば生じている。また、これらの複合膜の表面は、通常、荷電を持っており、使用が長期にわたったり、逆符号の荷電物質が存在する場合には膜が汚れ、透過水量や脱塩率の低下が発生する傾向にある。

【0005】

そこで、これら活性層の傷や膜の汚れ（ファウリング）といった問題点を解決する手段として、活性層上に保護膜を被覆する方法が提案されており、たとえば、保護膜としてポリビニルアルコールを用いたもの（特開昭 5 6 - 1 5 8 0 4 号公報）や、ポリジメチルアクリルアミドを用いたもの（特開昭 6 2 - 2 1 6 6 0 4 号公報）が知られている。

40

【0006】

しかしながら、これらの方法においては、熱架橋（必要に応じて触媒存在下）を行うことが必須であり、これは、製膜工程に熱処理がなく、熱履歴を経ないで製膜される複合膜においては過度に乾燥されることになり、脱塩率や透過水量の低下を回避できないといった問題がある。

【0007】

そこで、たとえば、保護層やゲル化層として水不溶性の有機重合体を用いることが提案されている（特開昭 6 2 - 2 1 6 6 0 4 号公報）が、この手法は、脱塩率は向上するものの、用いられているポリ酢酸ビニルなどのケン化度が 1 0 ~ 6 0 % であり、疎水性部分が多

50

いことに起因して汚染物質が吸着しやすく、耐汚染性に関して十分な保護層を得ることはできず、また、得られる膜の透過水量も必ずしも高いとはいえないという問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記した従来の問題を解決し、高い脱塩率や造水量を有し、造水量の低下率の低い逆浸透複合膜を提供することにある。

【0009】

上記目的を達成するための本発明は、多孔性支持膜上にポリアミド系分離機能層を設け、かつ、水酸基を含む水可溶性重合体であるポリビニルアルコールと、アミノ基を含む水可溶性重合体であるポリエチレンイミンおよび／またはポリアリルアミンとを混合した重合体を用いて、該ポリアミド膜表面に架橋重合体を形成させてなる逆浸透複合膜であって、前記分離機能層が親水基である第2アミン、および水酸基を含んでいる逆浸透複合膜を特徴とするものである。

10

【0010】

ここで、前記分離機能層が親水基であるカルボキシル基を含み、かつ、X線光電子分光法(ESCA)を用いて分析した前記分離機能層の全炭素量に対する親水基濃度が、0.161～0.6の範囲内にあり、かつ、全炭素量に対するカルボキシル基濃度が0.001～0.03の範囲内にすることが必要である。

【0011】

また、25℃にてpH6.5に調整した1,500ppm塩化ナトリウム水溶液を被処理水として用い、操作圧力1.5MPaにて膜に透過させてろ過した時の造水量を前造水量とし、続いてカチオン界面活性剤であるヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリドを10ppmの濃度になるよう前記被処理水に添加してろ過を続け、24時間経過後の造水量を後造水量としたときに、次式により求まる造水量低下率が30%以下である上記の逆浸透複合膜も好ましい。

20

$$\text{造水量低下率(\%)} = \frac{\text{後造水量}}{\text{前造水量}} \times 100$$

【0012】

さらに、1分子中に少なくとも2個のアミノ基を有する多官能アミン化合物と、1分子中に少なくとも2個の酸ハライド基を有する多官能酸ハロゲン化合物とを重縮合させることによって多孔性支持膜上にポリアミド系重合体層を設け、その重合体層の表面に水可溶性有機重合体を被覆し、その水可溶性有機重合体を架橋させて水不溶性の架橋重合体層を形成し、多孔性支持膜上に分離機能層を形成する逆浸透複合膜の製造方法も好ましい。

30

【0013】

また、水不溶性の架橋重合体層に界面活性剤を接触させる上記の逆浸透複合膜の製造方法も好ましい。

【0014】

さらに、前記多官能アミン化合物としてメタフェニレンジアミンを用いることも好ましく、前記多官能酸ハロゲン化合物として、トリメシン酸クロライドおよび／またはトリメリット酸無水物クロライドを用いることも好ましい。

【0015】

また、上記に記載の逆浸透複合膜を用いて原水中の不純物を除去する造水方法も好ましく、この場合、原水中の不純物として界面活性剤が含まれていることも好ましい。

40

【0016】

さらに、操作圧力が0.1～3.0MPaの範囲内にある上記の造水方法も好ましい。

【0017】

また、上記に記載の逆浸透複合膜を有している流体分離素子も好ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明の逆浸透複合膜は、多孔性支持膜上にポリアミド系分離機能層が設けられ、この分離機能層が親水基である第2アミン、および水酸基を含んでいる。分離機能層が上記親

50

水基を含んでいることにより、膜の透水性が増加し、逆浸透複合膜の性能を高めることができる。

【 0 0 1 9 】

また、分離機能層が親水基であるカルボキシル基を含み、かつ、X線光電子分光法（E S C A）を用いて分析した分離機能層の全炭素量に対する親水基濃度が、0 . 1 6 1 ~ 0 . 6 の範囲内にあり、かつ、全炭素量に対するカルボキシル基濃度が0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 3 の範囲内とすることで、膜の脱塩率を高く維持しつつ、透水性を高めることができる。

【 0 0 2 0 】

ここで、全炭素量に対する親水基濃度とは、下記式で示されるように、分離機能層中の全炭素量（モル数）に対する親水基量（モル数）の割合のことをいう。親水基量は、種々の親水基が混合している場合も含む。

【 0 0 2 1 】

【数 1】

分離機能層中の全親水基量（モル数）

親水基濃度 = $\frac{\text{分離機能層中の全親水基量（モル数）}}{\text{分離機能層中の全炭素量（モル数）}}$

分離機能層中の全炭素量（モル数）

【 0 0 2 2 】

親水基としては、たとえば、水酸基やアミノ基、エーテル基、カルボニル基、スルホン酸基、カルボキシル基があり、これらの親水基濃度は、「Journal of Polymer Science」, Vol. 26, 559 - 572 (1988) および「日本接着学会誌」, Vol. 27, No. 4 (1991) で例示されているX線光電子分光法（E S C A）を用いることにより求めることができる。

【 0 0 2 3 】

第1アミンや第2アミンなどのアミノ基濃度、水酸基濃度およびカルボキシル基濃度については、ラベル化試薬による気相化学修飾法により求めることができる。ラベル化試薬としては、第1アミンに対してはペンタフルオロベンズアルデヒドを用い、水酸基とアミノ基に対しては無水トリフルオロ酢酸を用い、カルボキシル基に対してはトリフルオロエタノールやジシクロヘキシルカルボジイミドを用いる。ラベル化試薬を親水基の種類にあわせて変更することで同様な測定方法を用いることができる。

【 0 0 2 4 】

以下に一例として、全炭素量に対するカルボキシル基濃度の測定方法について説明する。ラベル化試薬により、試料へ気相化学修飾を行い、同時に気相化学修飾を行ったポリアクリル酸標準試料のE S C Aスペクトルから、ラベル化試薬の反応率（r）および反応残留物（m）を求める。つぎに、試料とラベル化試薬が反応してできたF 1 s ピーク（フッ素の1 s 軌道のピーク）の面積強度 [F 1 s] を求める。また、元素分析によりC 1 s ピーク（炭素の1 s 軌道のピーク）の面積強度 [C 1 s] を求める。

【 0 0 2 5 】

測定条件を以下に示す。

【 0 0 2 6 】

装置：S S X - 1 0 0（米国S S I社製）

励起X線：アルミニウム K 1、2線（1486.6 e V）

X線出力：10 k V 20 m V

光電子脱出角度：35°

データ処理は中性炭素（C H x）のC 1 s ピーク位置を284.6 e Vに合わせる。

【 0 0 2 7 】

上述のようにして求めた面積強度 [F 1 s]、[C 1 s] を「Journal of Polymer Science」, Vol. 26, 559 - 572 (1988) に示さ

10

20

30

40

50

れる下記式に代入し全炭素量に対するカルボキシル基濃度を求める。

【 0 0 2 8 】

【 数 2 】

[F 1 s]

$$R_{\text{COOH}} = \frac{3 k_{\text{F1s}} [\text{C 1 s}] - (2 + 13m) [\text{F 1 s}] r}{r}$$

10

R_{COOH} : カルボキシル基濃度

[F 1 s] : フッ素の 1 s 軌道のピークの面積強度

k_{F1s} : フッ素の 1 s 軌道のピークの感度補正值

r : ラベル化試薬の反応率

[C 1 s] : 炭素の 1 s 軌道のピークの面積強度

m : 反応残留物の残留率

20

【 0 0 2 9 】

また、カルボニル基およびスルホン酸基濃度は、「日本接着学会誌」, Vol. 27, No. 4 (1991) で例示されているように、ワイドスキャンやナロースキャンを行い、ナロースキャンの化学シフトから元素の化学状態を判断する。次いで、ナロースキャンスペクトルをピーク分割することにより求める。

【 0 0 3 0 】

エーテル基濃度は、C 1 s ピークの分割により求められる C - O 結合濃度から、気相化学修飾法で求めた水酸基濃度を差し引くことにより求めることができる（上記の C - O 結合濃度は、エーテル基濃度と水酸基濃度の総和であることに基づく）。

30

【 0 0 3 1 】

分離機能層の全炭素量に対する親水基濃度が高いと、透水性は増加するが、脱塩率は低下する傾向にある。逆に、全炭素量に対する親水基濃度が低いと、膜が疎水性となって透水性が低下する。この場合、特に、原水中にカチオン系有機物が含まれている場合の透水性低下が大きい。このため、全炭素量に対する親水基濃度の総和は 0.161 ~ 0.6 の範囲内にあることが必要であり、0.161 ~ 0.5 の範囲内にあるとさらに好ましい。同時に、全炭素量に対するカルボキシル基濃度は、0.001 ~ 0.03 の範囲内にあることが必要であり、0.001 ~ 0.02 の範囲内にあるとさらに好ましい。全炭素量に対する親水基濃度およびカルボキシル濃度が上記の範囲にあれば、高い脱塩率を維持しつつ、高い透過水量を得ることができ、さらに原水中にカチオン系有機物（界面活性剤）が含まれている場合においても 24 時間経過後の造水量低下率を 35 % 以下とすることができ、親水基濃度およびカルボキシル基濃度をさらに調節することにより 24 時間経過後の造水量低下率を 30 % 以下にすることもできる。

40

【 0 0 3 2 】

また、分離機能層の全窒素原子数に対する第 1 アミン濃度は 0.05 ~ 0.5 の範囲内にあることが好ましく、0.05 ~ 0.45 の範囲内にあるとより好ましく、0.10 ~ 0.4 の範囲内にあるとさらに好ましい。第 1 アミンはイオン性の親水基であるため、その濃度が 0.05 を下回れば、イオン性を有する界面活性剤などによるファウリングは抑制されるが造水量は低下する傾向がみられ、0.5 を超えると、造水量は増加するがファウリングが発生しやすくなる。

50

【0033】

また、分離機能層の全炭素原子数に対する水酸基と第2アミンの濃度との和は、0.008～0.8の範囲にあることが好ましく、0.01～0.6の範囲内にあるとより好ましく、0.05～0.6の範囲内にあるとさらに好ましい。水酸基および第2アミンはイオン性の低い親水基であるため、これらの濃度の和が0.008を下回ると、ファウリングの抑制効果や高い造水量が得にくくなり、0.8を超えると、膜が形成されにくくなる傾向がみられる。

【0034】

また、分離機能層の全炭素原子数に対する塩素原子数の比は、0.03以下であると好ましく、0.02以下であるとより好ましい。この塩素原子数の比は、逆浸透複合膜の残存酸ハライド濃度を示す指標であり、0.03を超える場合は十分な架橋反応が進行しておらず、膜の性能が低下する傾向がある。この塩素原子数比は、上記のESCAを用いてワイドスキャンを行い、各元素の組成比を求めて算出する。

10

【0035】

ポリアミド系分離機能層の厚みは、1～500nmの範囲内にあると好ましく、1～100nmの範囲内にあるとより好ましく、1～60nmの範囲内にあるとさらに好ましく、特に、1～20nmの範囲内にあると好ましい。厚みが1nmを下回ると分離機能が低下しやすく、500nmを超えると透水性が低下する傾向にある。

【0036】

また、膜形態として、中空系膜や平膜として用いることができる。

20

【0037】

多孔性支持膜としては、布帛により強化されたポリスルホン支持膜を用いることができる。

【0038】

多孔性支持膜は、実質的には分離性能を有さない膜で、実質的に分離性能を有する分離機能層に機械的強度を与えるために用いられる。たとえば、均一で微細な孔、あるいは片面からもう一方の面まで徐々に孔径の大きな微細な孔を有し、その微細孔の大きさが、一方の面の表面において100nm以下であるような構造を有する支持膜が好ましい。このような多孔性支持膜は、「オフィス・オブ・セイリーン・ウォーター・リサーチ・アンド・ディベロップメント・プログレス・レポート」, No. 359 (1968)に記載された方法に従って製造することができる。用いる素材としては、ポリスルホンや酢酸セルロース、硝酸セルロースやポリ塩化ビニルなどのホモポリマー、あるいはそれらをブレンドしたものを使用することができるが、化学的、機械的、熱的に安定性の高いポリスルホンを用いることが好ましい。具体的には、上記ポリスルホンのジメチルフォルムアミド(DMF)溶液を、密に織ったポリエステル布あるいは不織布の上に一定の厚さに注型し、それをドデシル硫酸ナトリウムを0.5重量%およびDMFを2重量%含む水溶液中で湿式凝固させることによって、表面の大部分の孔径が10nm以下である微細な孔を有した多孔性支持膜を得ることができる。

30

【0039】

次に、逆浸透複合膜の製造方法について述べる。

40

【0040】

本発明の逆浸透複合膜は、1分子中に少なくとも2個のアミノ基を有する多官能アミン化合物と、1分子中に少なくとも2個の酸ハライド基を有する多官能酸ハロゲン化合物とを重縮合させることによって多孔性支持膜上にポリアミド系重合体層を設け、その重合体層の表面に水可溶性有機重合体を被覆し、その水可溶性有機重合体を架橋させて水不溶性の架橋重合体層を形成し、多孔性支持膜上に分離機能層を形成することにより製造することができる。

【0041】

具体的には、まず、多官能アミン化合物の水溶液を多孔性支持膜上に被覆する。この被覆は、水溶液が支持膜表面に均一にかつ連続的に被覆することが好ましく、塗布や浸漬や噴

50

霧などの操作により行うことができる。

【0042】

多官能アミン化合物としては、たとえば、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、1, 3, 5 - トリアミノベンゼンなどの芳香族アミンを用いることができる。また、メチレンジアミン、エチレンジアミン、プロパンジアミン、シクロプロパンジアミン、1, 2 - シクロブタンジアミン、1, 3 - シクロブタンジアミン、1, 2 - シクロペンタンジアミン、1, 3 - シクロペンタンジアミン、1, 2 - シクロヘキサレンジアミン、1, 3 - シクロヘキサレンジアミン、プロパントリアミン、シクロプロパントリアミン、1, 2, 3 - シクロブタントリアミン、1, 2, 3 - シクロペンタントリアミン、1, 3, 5 - シクロヘキサントリアミンなどの脂肪族アミンも用いることができる。なかでも、重縮合反応性の観点から芳香族アミンであるm - フェニレンジアミンや、高架橋性の観点から1, 3, 5 - トリアミノベンゼンを用いると好ましい。これらの多官能アミン化合物は、単独で用いることもできるが、2 種以上混合して用いてもよい。

10

【0043】

多官能アミン化合物水溶液の濃度は、0.1 ~ 20 重量%の範囲内にあることが好ましく、0.5 ~ 15 重量%の範囲内にあるとより好ましい。多官能アミン化合物濃度が0.1 重量%を下回ると、界面重縮合反応の進行が遅くなりやすく、20 重量%を超えると分離機能層の膜厚が大きくなり透水性が低下する傾向にある。

【0044】

また、この多官能アミン化合物水溶液には、多官能アミンと多官能酸ハロゲン化物との反応を妨害しないものであれば、必要に応じて、アシル化触媒や極性溶媒、酸補足剤、界面活性剤、酸化防止剤などを含有させることもできる。

20

【0045】

次いで、過剰に被覆された水溶液を液切り工程により除去する。液切り方法としては、たとえば、膜面を垂直方向に保持して自然流下させる方法や、エアーナイフで強制的に吹き飛ばす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、水溶液の水の全部あるいは一部を除去してもよい。

【0046】

次に、この上に、前述の多官能酸ハロゲン化物の有機溶媒溶液を被覆し、重縮合によりポリアミド系分離機能層を形成させる。被覆は、多官能アミン化合物の被覆と同様の方法を用いることができる。すなわち、上記有機溶媒溶液を塗布したり、この塗布にかえてあるいは加えて、有機溶媒溶液中に支持膜を浸漬したり、有機溶媒溶液をスプレー噴霧したりして被覆を行い、重縮合を行う。

30

【0047】

多官能酸ハロゲン化物としては、たとえば、トリメシン酸ハライド、ベンゾフェノンテトラカルボン酸ハライド、トリメリット酸ハライド、ピロメリット酸ハライド、イソフタル酸ハライド、テレフタル酸ハライド、ナフタレンジカルボン酸ハライド、ジフェニルジカルボン酸ハライド、ピリジンジカルボン酸ハライド、ベンゼンジスルホン酸ハライド、クロルスルホニルイソフタル酸ハライドなどの芳香族酸ハライドを用いることができる。また、シクロヘキサントリカルボン酸ハライド、シクロヘキサンジカルボン酸ハライドなどの脂肪族酸ハライドも用いることができる。なかでも、製膜溶媒に対する溶解性や、得られる逆浸透複合膜の特性を考慮するとイソフタル酸クロライド、テレフタル酸クロライド、トリメシン酸クロライドおよびこれらの混合物を用いると好ましい。

40

【0048】

有機溶媒中の多官能酸ハロゲン化物の濃度は、0.01 ~ 1.0 重量%の範囲内であると好ましい。0.01 重量%を下回ると、活性層である分離機能層の形成が不十分となりやすく、1.0 重量%を超えると分離機能層表面の全炭素量に対するカルボキシル基濃度が高くなり、原水中にカチオン性有機物（一例としてカチオン界面活性剤）が含まれる場合に透水性が低下しやすくなるばかりでなく、コスト面からも不利となる傾向がある。また、反応後の有機溶媒溶液の除去は、たとえば、特開平5 - 76740 公報記載の方法で

50

行うことができる。

【0049】

上記の有機溶媒は、水と非混和性であり、かつ、多官能酸ハロゲン化物を溶解し多孔性支持膜を破壊しないことが望ましく、重縮合反応により架橋ポリマーを形成し得るものであれば用いることができる。具体的には、たとえば、液状の炭化水素やトリクロロトリフルオロエタンなどのハロゲン化炭化水素を用いることができるが、オゾン層を破壊しにくく、また、入手や取扱いの容易さ、取扱い上の安全性などを考慮すると、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ヘプタデカン、ヘキサデカンなど、シクロオクタン、エチルシクロヘキサン、1-オクテン、1-デセンなどの化合物単独あるいはこれらの混合物を用いることが好ましい。

10

【0050】

次いで、膜面に残った溶媒を蒸発させる。これは自然乾燥を行ってもよいし、たとえば膜表面での風速が8 m/s、温度30℃の空気を1分間吹き付けて乾燥を行ってもよい。

【0051】

次に、この膜上の重縮合反応を停止させ、残存する多官能酸ハロゲン化物および残存する有機溶媒を除去する。これは、たとえば炭酸ナトリウム1重量%と、ラウリル硫酸ナトリウム0.3重量%とを含む水溶液に2分間浸漬することにより行うことができる。

【0052】

このあとさらに、30～100℃の範囲内、好ましくは40～100℃の範囲内、さらに好ましくは50～100℃の範囲内、とりわけ好ましくは60～100℃の範囲内にある水で膜を洗浄し、残存するアミノ化合物などを除去することが好ましい。洗浄は、上記温度範囲内にある水中に支持膜を浸漬したり、そのような水を吹き付けたりして行うことができる。用いる水の温度が30℃を下回ると、複合膜中にアミノ化合物が残存し造水量が低くなる傾向にある。また、オ-トクレ-ブやスチームなどで100℃を超える温度で洗浄を行なうと、膜が熱収縮を起こし、やはり造水量が低くなる傾向にある。

20

【0053】

また、このあと、たとえばpHが6～13の範囲内の塩素含有水溶液に常圧で接触させ、膜を高性能化することも好ましい。

【0054】

次に、分離機能層表面に水可溶性有機重合体を配して架橋し、水不溶性の架橋重合体を形成する。これにより、分離機能層に親水基である第2アミンおよび水酸基を導入することができる。

30

【0055】

水可溶性有機重合体としては、重合体中に非イオン性の親水性基、すなわち水酸基、アミノ基を有するものを用いることが必要である。このうち、水酸基を含む水可溶性有機重合体としてポリビニルアルコールを用い、アミノ基を含むものとして、ポリアリルアミンや、ポリエチレンイミンを用いることが必要であるが、ポリエチレンイミンとポリビニルアルコールを混合して用い、第2アミンと水酸基とを導入すると好ましい。

【0056】

これら重合体の水溶液濃度は、0.01～30重量%の範囲内にあると好ましく、0.01～10重量%の範囲内にあるとより好ましく、0.01～5重量%の範囲内にあるとさらに好ましい。濃度が、0.01重量%を下回ると、分離機能層表面に均一に被覆しにくくなり、また30重量%を上回ると、得られる水不溶性の架橋重合体の厚みが増し、架橋重合体の抵抗による造水量の低下が見られるようになる。

40

【0057】

水可溶性有機重合体を架橋する方法として、酸またはアルカリ触媒存在下で熱架橋し、水不溶性の架橋重合体を得る方法を用いることができる。酸としては、無機酸でも有機酸でもよく、たとえば、塩酸を使用する場合、その濃度は0.01～1.0モル/リットルの範囲内にあることが好ましく、0.01～0.5モル/リットルの範囲内にあるとより好ましく、0.01～0.3モル/リットルの範囲内にあるとさらに好ましい。濃度が0.

50

0.1モル/リットルを下回ると、触媒としての機能が発現しにくくなり、1.0モル/リットルを超えると、架橋反応を阻害する傾向がみられる。

【0058】

上記の架橋反応は、たとえば、残存する酸ハライドとポリビニルアルコールの水酸基が反応すればエステル結合で架橋された水不溶性ポリビニルアルコールとなり、ポリアリルアミンやポリエチレンイミンのアミノ基と反応すればアミド結合で架橋された構造の分離機能層を得ることができる。ケン化度の高いポリビニルアルコールは酸、アルカリ触媒のもとで熱を加えると、ポリビニルアルコール鎖が相互の水素結合により水不溶性となる。また、水可溶性有機重合体を架橋するものとして、多官能アルデヒドも用いることができる。たとえば、グルタルアルデヒドで架橋後熱処理を行うと、水不溶性の架橋重合体となる。

10

【0059】

熱架橋を行う際の加熱方法としては、たとえば、熱風を吹き付ける方法を用いることができる。その場合の加熱温度は、30～150の範囲内にあることが好ましく、30～130の範囲内にあるとより好ましく、60～130の範囲内にあるとさらに好ましい。加熱温度が30を下回ると、十分な加熱が行われず架橋反応速度が低下する傾向にあり、150を超えると副反応が進行しやすくなる。

【0060】

また、上記水溶液には、架橋剤として、グリオキサールやグルタルアルデヒドなど、1分子中に少なくとも2個の官能基を有するアルデヒドを添加することもできる。添加濃度としては、0.01～5.0重量%の範囲内にあることが好ましく、0.01～1.0重量%の範囲内にあるとより好ましく、0.01～0.5重量%の範囲内にあるとさらに好ましい。濃度が0.01重量%を下回ると、架橋密度が低くなり架橋重合体の水不溶性が不十分となりやすく、5.0重量%を上回ると、架橋密度が高くなり造水量が低くなる傾向がみられ、さらに、架橋反応が急激に進み室温でゲル化が起こり、均一塗布ができにくくなる。

20

【0061】

この熱架橋を行って得られた複合膜を水洗し、さらに30～70の範囲内の水で洗浄を行って、過剰の水可溶性物質および酸触媒などを除去するとよい。

【0062】

次に、水不溶性の架橋重合体に界面活性剤を接触させ、膜の親水性を増すことが好ましい。界面活性剤としては、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライドなどのカチオン性界面活性剤や、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなどの中性界面活性剤や、両性界面活性剤などを用いることが好ましい。また、ノルマルドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアニオン性界面活性剤も用いることができる。これらの界面活性剤を溶液の状態で行う場合、その濃度は0.1～1,000ppmの範囲内にあることが好ましく、1～100ppmの範囲内にあるとより好ましい。

30

【0063】

また、表面張力が17～27dyn/cmの範囲内にある化合物を接触させて膜の親水性を増すこともできる。この化合物としては、たとえば、アルコール類や炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類などを用いることができる。具体的には、アルコール類としては、メチルアルコールやエチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコールを用いることができ、炭化水素類としては、ヘキサンやオクタン、ノナン、デカンを用いることができる。また、エステル類としては、酢酸エチルやギ酸エチル、プロピオン酸エチル、カプロン酸メチルを用いることができ、ケトン類としてはジエチルケトンを用いることができる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。また、上記の中では、アルコール類を用いることが好ましく、特に、メチルアルコールやエチルアルコール、イソプロピルアルコールを用いると好ましく、イソプロピルアルコールを用いるとさらに好ましい。用いる濃度としては、0.1～50重量%の範囲内にあると好ましく、0.5～15重量%の範囲内にあるとより好ま

40

50

しい。濃度が50重量%を上回ると、コスト高につながり、また、0.1重量%を下回ると、水透過性を向上させる効果を得にくくなる。

【0064】

上記界面活性剤や、表面張力が17～27dyne/cmの範囲内にある化合物を接触させる時間は、10秒以上であると好ましく、1分以上であればより好ましい。

【0065】

上記により得られる逆浸透複合膜は、取り扱いを容易にするため筐体に納めて流体分離素子とすることができる。この流体分離素子は、たとえば、多数の孔を穿設した筒状の集液管の周りに、逆浸透複合膜と、トリコットなどからなる分離液流路材と、プラスチックネットなどからなる供給液流路材とを含む膜ユニットを巻回し、これらを円筒状の筐体に納めた構造とすると好ましい。これにより、複数の流体分離素子を直列あるいは並列に接続して分離膜モジュールとすることもできる。

10

【0066】

本発明の逆浸透複合膜を使用することにより、たとえば、操作圧力が0.1～3.0MPaの範囲内、より好ましくは0.1～2.0MPaの範囲内、さらに好ましくは0.1～1.5MPaの範囲内といった低い領域で、高い造水量を維持しつつ、逆浸透複合膜や流体分離素子を使用することができる。操作圧力を低くすることができるため、用いるポンプなどの容量を小さくすることができ、消費電力を抑え、造水のコストダウンを図ることができる。操作圧力が0.1MPaを下回ると、造水量が少なくなりすぎる傾向があり、3.0MPaを超えるとポンプなどの消費電力が増加するとともに、ファウリングによる膜の目詰まりを起しやすくなる。

20

【0067】

また、造水量は、0.1～3.0m³/m²・dの範囲内にあることが好ましく、0.2～2.0m³/m²・dの範囲内にあるとより好ましく、0.3～1.5m³/m²・dの範囲内にあるとさらに好ましい。造水量を0.1～3.0m³/m²・dの範囲とすることにより、ファウリングの発生を適度に抑え、造水を安定的に行うことができる。

【0068】

【実施例】

実施例および比較例においては、脱塩率は次式により求めた。

【0069】

30

【数3】

1－透過液中の塩濃度

$$\text{脱塩率 (\%)} = \frac{\text{供給液中の塩濃度}}{\text{透過液中の塩濃度}} \times 100$$

供給液中の塩濃度

【0070】

また、造水量は、単位時間(日)に単位面積(m²)当たりの膜を透過する水量で求めた。

40

【0071】

24時間経過後の造水量低下率(%)は、25℃にてpH6.5に調整した1,500ppm塩化ナトリウム水溶液を被処理水として用い、操作圧力1.5MPaにて膜に透過させてろ過した時の造水量を前造水量とし、続いてカチオン界面活性剤であるヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリドを10ppmの濃度になるよう前記被処理水に添加してろ過を続け、24時間経過後の造水量を後造水量としたときに、次式により求めた。

【0072】

【数4】

後造水量

$$\text{造水量低下率 (\%)} = \frac{\text{後造水量}}{\text{前造水量}} \times 100$$

【0073】

また、実施例および比較例で使用した繊維補強ポリスルホン支持膜は以下の手法により製膜した。

【0074】

ポリエステル繊維からなる、縦30cm横20cmの大きさのタフタ（縦糸、横糸とも150デニールのマルチフィラメント糸、繊維密度は縦90本/インチ、横67本/インチ、厚さ160μm）をガラス板上に固定し、その上にポリスルホンの15重量%ジメチルホルムアミド（DMF）溶液を、200μmの厚みで、25℃にてキャストし、ただちに純水中に浸漬して5分間放置し、次いで、90℃2分間熱水中で処理して繊維補強ポリスルホン支持膜（以下、FT-PS支持膜という）を得た。このFT-PS支持膜の厚さは200～210μmであり、純水透過係数は圧力0.1MPa、液温25℃、雰囲気温度25℃で測定したとき0.01～0.03g/cm²・sec・atmであった。

（実施例1）

FT-PS支持膜を、m-フェニレンジアミン1重量%と、ε-カプロラクタム1重量%とを含む水溶液中に1分間浸漬した。ついで、この支持膜を垂直方向にゆっくりと引上げ、支持膜表面から余分な水溶液を取除いた後、トリメシン酸クロライド0.06重量%を含むデカン溶液を、表面が完全に濡れるように塗布した。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8m/sとなるように、温度30℃の空気を1分間吹き付けた。この膜を炭酸ナトリウム1重量%と、ラウリル硫酸ナトリウム0.3重量%とを含む水溶液に2分間浸漬した。さらに、90℃の熱水に2分間浸漬後、膜性能向上のため、pH7に調整した次亜塩素酸ナトリウム500ppmを含む溶液中に2分間浸漬し、亜硫酸水素ナトリウム1,000ppmを含む溶液中に処理前膜として保管した。

【0075】

上記で得られた処理前膜の膜表面に、ポリエチレンイミン（重量平均分子量600）0.1重量%を含む水溶液を塗布し、熱風乾燥機で60℃で30秒間乾燥した。次に、ポリビニルアルコール（重量平均分子量2,000）1.0重量%と、グルタルアルデヒド0.114重量%とを含む水溶液に、酸触媒として塩酸を0.1モル/リットルとなるように添加した水溶液を膜表面に塗布し、熱風乾燥機で80℃で2分間乾燥し架橋した。その後、未架橋物や酸触媒を除去するため70℃の熱水で洗浄を行い、評価に供した。

（実施例2）

実施例1で得られた膜を、イソプロピルアルコールを10重量%含む水溶液に1時間接触させた後十分に水洗を行い、評価に供した。

（実施例3）

実施例1で得られた処理前膜の膜表面に、ポリエチレンイミン（重量平均分子量600）2.0重量%を含む水溶液を塗布し、熱風乾燥機で60℃で30秒間乾燥した。次に、ポリビニルアルコール（重量平均分子量2,000）0.5重量%と、グルタルアルデヒド0.171重量%とを含む水溶液に、酸触媒として塩酸を0.1モル/リットルとなるように添加した水溶液を膜表面に塗布し、熱風乾燥機で80℃で2分間乾燥し架橋した。その後、未架橋物や酸触媒を除去するため70℃の熱水で洗浄を行った。得られた膜を、イソプロピルアルコールを10重量%含む水溶液に1時間接触させた後十分に水洗を行い、評価に供した。（実施例4）

FT-PS支持膜を、m-フェニレンジアミン3重量%を含む水溶液中に1分間浸漬した。ついで、この支持膜を垂直方向にゆっくりと引上げ、支持膜表面から余分な水溶液を取

10

20

30

40

50

除いた後、トリメシン酸クロライド 0.06 重量%を含んだデカン溶液にトリメシン酸クロライドに対してモル比が 0.39 となるようにトリメリット酸無水物クロライドを加えた溶液を表面が完全に濡れるように塗布した。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 m/s になるように、温度 30 の空気を 1 分間吹き付けた。この膜を炭酸ナトリウム 1 重量%と、ラウリル硫酸ナトリウム 0.3 重量%とを含む水溶液に 2 分間浸漬した。さらに、90 の熱水に 2 分間浸漬後、膜性能向上のため、pH 7 に調整した次亜塩素酸ナトリウム 500 ppm を含む溶液中に 2 分間浸漬し、亜硫酸水素ナトリウム 1,000 ppm を含む溶液中に処理前膜として保管した。

【0076】

10

上記で得られた処理前膜の膜表面に、ポリエチレンイミン（重量平均分子量 70,000）1.0 重量%を含む水溶液を塗布し、熱風乾燥機で 80 で 30 秒間乾燥した。次に、ポリビニルアルコール（数平均分子量 500）2.0 重量%と、グルタルアルデヒド 0.114 重量%とを含む水溶液に、酸触媒として塩酸を 0.1 モル/リットルとなるように添加した水溶液を膜表面に塗布し、熱風乾燥機で 120 で 2 分間乾燥し架橋した。その後、未架橋物や酸触媒を除去するため 70 の熱水で洗浄を行なった。得られた膜をイソプロピルアルコールを 10 重量%含む水溶液に 1 時間接触させた後十分に水洗を行い、評価に供した。

（実施例 5）

実施例 1 で得られた処理前膜を、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライドを 100 ppm 含む水溶液に 2 分間浸漬した。ついで、この膜を垂直に引き上げ、膜表面から余分な水溶液を取り除いた後、ポリエチレンイミン（重量平均分子量 600）2.0 重量%を含む水溶液を塗布し、熱風乾燥機で 60 で 30 秒間乾燥した。次に、ポリビニルアルコール（重量平均分子量 2,000）0.5 重量%と、グルタルアルデヒド 0.171 重量%とを含む水溶液に、酸触媒として塩酸を 0.1 モル/リットルとなるように添加した水溶液を膜表面に塗布し、熱風乾燥機で 80 で 2 分間乾燥し架橋した。その後、未架橋物や酸触媒を除去するため 70 の熱水で洗浄を行い、評価に供した。

20

【0077】

【比較例】

（比較例 1）

30

実施例 1 における処理前膜を、その後の処理をすることなくそのまま評価に供した。

（比較例 2）

実施例 3 における処理前膜を、その後の処理をすることなくそのまま評価に供した。

【0078】

【表 1】

【表 1】

	脱塩率 (%)	造水量 ($\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$)	造水量低下率 (%)	ESCAによる濃度				
				カルボキシル基	第17シ	水酸基+第27シ	親水基	塩素原子
実施例 1	99.5	0.61	19	0.001	0.215	0.282	0.372	—
実施例 2	99.6	1.00	21	0.001	0.215	0.282	0.372	—
実施例 3	99.6	1.23	25	0.002	0.204	0.373	0.446	0.004
実施例 4	96.2	1.89	29	0.004	0.256	0.355	0.483	0.002
実施例 5	99.3	1.21	16	0.002	0.212	0.280	0.375	0.003
比較例 1	99.7	2.22	65	0.017	0.046	0.007	0.142	0.032
比較例 2	96.9	5.62	74	0.026	0.049	0.007	0.160	0.030

—：検出限界以下
造水量は前造水量の値を示す。

【0079】

【発明の効果】

本発明によれば、多孔性支持膜上にポリアミド系分離機能層を設けた逆浸透複合膜であって、この分離機能層が親水基である第2アミン、および水酸基を含んでいるので、被処

10

20

30

40

50

理水中の荷電物質などをより効果的に除去でき、24時間経過後の造水量低下率の低い逆浸透膜を得ることができる。

【0080】

また、X線光電子分光法（E S C A）により求めたポリアミド系分離機能層の全炭素量に対するカルボキシル基濃度や、全炭素量に対する親水基濃度が特定の範囲内にあるので、高い脱塩率を維持しつつ、造水量をより増加することができ、さらに、処理水にカチオン系有機物（界面活性剤）が含まれている場合においても24時間経過後の造水量低下率を35%以下、より好ましくは30%以下とすることができる。

【0081】

さらに、本発明の逆浸透複合膜を用いることによって、操作圧力を0.1～3.0MPaといった低い圧力とすることができるので、ポンプの小型化などを図ることができ、造水のコストダウンを達成することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 2 F 1/44 F

(56)参考文献 特開平 1 0 - 2 4 9 3 4 1 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 3 3 9 5 8 (J P , A)
特開平 0 5 - 2 5 3 4 5 4 (J P , A)
特開平 0 4 - 2 0 0 6 2 1 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 6 6 8 4 5 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 9 2 1 2 8 (J P , A)
特開平 0 4 - 2 0 0 6 2 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B01D 71/56

B01D 69/12

B01D 71/82

C02F 1/44