



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117202982 B

(45) 授权公告日 2024.09.10

(21) 申请号 202280030071.9

(22) 申请日 2022.04.22

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 117202982 A

(43) 申请公布日 2023.12.08

(30) 优先权数据  
2021-072381 2021.04.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2023.10.20

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2022/018638 2022.04.22

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02022/225061 JA 2022.10.27

(73) 专利权人 东丽株式会社  
地址 日本东京都

(72) 发明人 冈西峻辅 田林俊介 天野雄太  
佐佐木崇夫 东雅树 吉野孝  
峰原宏树 田中宏明

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256  
专利代理师 牛蔚然

(51) Int. Cl.  
B01D 69/00 (2006.01)  
B01D 69/12 (2006.01)  
B01D 69/10 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 102781560 A, 2012.11.14  
JP 2000033243 A, 2000.02.02  
JP 2019177342 A, 2019.10.17  
US 2017136422 A1, 2017.05.18

审查员 吴倩

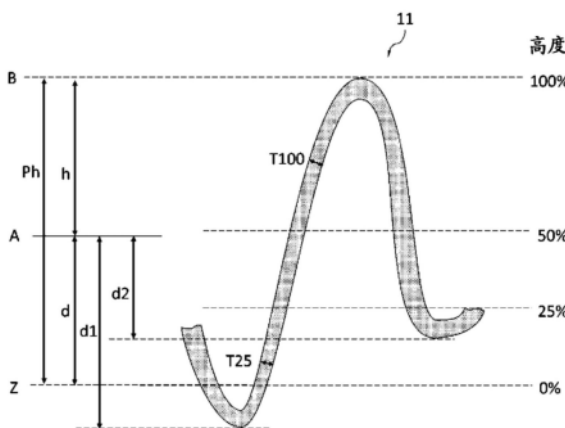
权利要求书1页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

复合半透膜

(57) 摘要

本发明涉及复合半透膜,其为具备支承膜、和设于所述支承膜上的分离功能层的复合半透膜,其中,所述分离功能层包含薄膜,所述薄膜形成包含多个高度为10nm以上的突起的褶皱结构,突起高度的0~25%的区域中的薄膜的厚度T25、与突起高度的50~100%的区域中的薄膜的厚度T100之比(T100/T25)小于0.95。



1. 复合半透膜, 其为具备支承膜、和设于所述支承膜上的分离功能层的复合半透膜, 所述分离功能层是通过多官能胺与多官能酰卤化物的界面缩聚而形成的以聚酰胺为主成分的分层功能层, 其中,

所述分离功能层包含薄膜,

所述薄膜形成包含多个高度为10nm以上的突起的褶皱结构,

在所述褶皱结构中, 突起高度的50~100%的区域中的薄膜的厚度 $T_{100}$ 与突起高度的0~25%的区域中的薄膜的厚度 $T_{25}$ 之比即 $T_{100}/T_{25}$ 为0.70以上且小于0.95。

2. 如权利要求1所述的复合半透膜, 其中, 所述突起高度的0~25%的区域中的薄膜的厚度 $T_{25}$ 为13nm以上且小于24nm。

3. 如权利要求2所述的复合半透膜, 其中, 在与膜面垂直的方向的截面方向上的每 $1\mu\text{m}$ 长度的所述支承膜的所述薄膜的实际长度 $L$ 为 $3.0\mu\text{m}$ 以上。

4. 如权利要求3所述的复合半透膜, 其中, 在所述褶皱结构中, 高度为200nm以上的突起的数量相对高度为10nm以上的突起的数量之比为1/20以上、1/2以下。

5. 如权利要求3或4所述的复合半透膜, 其中, 在所述褶皱结构中, 高度为400nm以上的突起的数量相对高度为10nm以上的突起的数量之比为1/20以上、1/5以下。

## 复合半透膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及对液体混合物的选择性分离有用的复合半透膜。通过本发明得到的复合半透膜可以适用于例如海水、咸水的淡水化。

### 背景技术

[0002] 关于混合物的分离,有各种用于除去溶解于溶剂(例如水)中的物质(例如盐类)的技术,近年来,作为用于节能和节省资源的工艺,膜分离法的利用正在扩大。膜分离法中使用的膜有微滤膜、超滤膜、纳滤膜、反渗透膜等,这些膜例如用于由海水、盐水、含有有害物质的水等得到饮用水的情况、工业用超纯水的制造、排水处理、有价值物质的回收等。

[0003] 特别是,作为反渗透膜及纳滤膜,提出了具有交联聚酰胺作为分离活性层的复合半透膜。作为具有交联聚酰胺作为分离活性层的复合半透膜的制造方法,有在有机添加剂的存在下进行聚合的方法(专利文献1、2),在单官能酰卤化物的存在下进行聚合的方法(专利文献3),在部分水解的酰卤化物的存在下进行聚合的方法(专利文献4)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平08-224452号公报

[0007] 专利文献2:日本特开平6-47260号公报

[0008] 专利文献3:日本特表2014-521499号公报

[0009] 专利文献4:国际公开第2010/120326号

### 发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 以往的复合半透膜通常重叠来使用,进而,在膜之间插入流路材料。由此,在复合半透膜的使用中发生膜与流路材料、其它复合半透膜的摩擦,膜的性能降低,因此,在膜的表面结构方面存在改善的余地。

[0012] 本发明是鉴于上述情况完成的,其目的在于提供具有优异的耐擦过性,同时在高压运转时也具有优异的透水性的复合半透膜。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 为了实现上述目的,本发明采用以下的构成。

[0015] [1]复合半透膜,其为具备支承膜、和设于所述支承膜上的分离功能层的复合半透膜,其中,

[0016] 所述分离功能层包含薄膜,所述薄膜形成包含多个高度为10nm以上的突起的褶皱结构,

[0017] 在所述褶皱结构中,突起高度的0~25%的区域中的薄膜的厚度T25、与突起高度的50~100%的区域中的薄膜的厚度T100之比(T100/T25)小于0.95。

[0018] [2]如[1]所述的复合半透膜,其中,所述突起高度的0~25%的区域中的薄膜的厚

度T25为13nm以上且小于24nm。

[0019] [3]如[2]所述的复合半透膜,其中,在与膜面垂直的方向的截面方向上的每1 $\mu\text{m}$ 长度的所述支承膜的所述薄膜的实际长度L为3.0 $\mu\text{m}$ 以上。

[0020] [4]如[3]所述的复合半透膜,其中,在所述褶皱结构中,高度为200nm以上的突起的数量相对高度为10nm以上的突起的数量之比为1/20以上、1/2以下。

[0021] [5]如[3]或[4]所述的复合半透膜,其中,在所述褶皱结构中,高度为400nm以上的突起的数量相对高度为10nm以上的突起的数量之比为1/20以上、1/5以下。

[0022] 发明效果

[0023] 根据本发明,可以提供具有优异的耐擦过性,同时在高压运转时也显示出优异的透水性的膜。

## 附图说明

[0024] [图1]图1是本发明的一个实施方式的复合半透膜的截面图。

[0025] [图2]图2是分离功能层的截面图,是示出褶皱结构的示意图。

[0026] [图3]图3是褶皱结构中的突起的放大截面图。

## 具体实施方式

[0027] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明,但本发明并不受这些实施方式的任何限定。

[0028] 需要说明的是,在本说明书中,“重量”和“质量”,以及“重量%”和“质量%”分别作为同义词对待。

[0029] 使用“~”表示的数值范围是指包含“~”的前后所记载的数值作为下限值及上限值的范围。

[0030] 1.复合半透膜

[0031] (1-1)支承膜

[0032] 支承膜实质上不具有离子等的分离性能,对实质上具有分离性能的分离功能层赋予强度。支承膜的孔的尺寸、分布没有特别限定,例如优选具有均匀且微细的孔、或者从形成有分离功能层的一侧的表面到另一面逐渐变大的微细孔,且形成有分离功能层的一侧的表面的微细孔的大小为0.1nm以上100nm以下的支承膜。

[0033] 对于支承膜中使用的材料、其形状而言,没有特别限定,例如,如图1所示,支承膜可以是具有基材2和设置于基材2上的多孔性支承层3的复合膜,也可以是仅由一层形成的膜。

[0034] 作为上述基材,例如可例示以选自聚酯或芳香族聚酰胺中的至少一种做为主成分的布帛。作为布帛,可以优选使用长纤维无纺布、短纤维无纺布。

[0035] 另外,基材的厚度优选在10 $\mu\text{m}$ 以上200 $\mu\text{m}$ 以下的范围内,更优选在30 $\mu\text{m}$ 以上120 $\mu\text{m}$ 以下的范围内。

[0036] 多孔性支承层例如可含有选自由聚砜;聚醚砜;聚酰胺;聚酯;乙酸钠纤维素、硝酸纤维素等纤维素系聚合物;聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚丙烯腈等乙烯基聚合物、聚苯硫醚,聚苯硫醚砜、聚苯砜和聚苯醚等均聚物以及它们的共聚物组成的组中的至少1种聚合物。

[0037] 其中,多孔性支承层优选使用聚砜、乙纤维素及聚氯乙烯、或将它们混合而得的物质,特别优选使用化学稳定性、机械稳定性、热稳定性高的聚砜。

[0038] 另外,多孔性支承层的厚度优选在10~200 $\mu\text{m}$ 的范围内,更优选在20~100 $\mu\text{m}$ 的范围内。通过使多孔性支承层的厚度为10 $\mu\text{m}$ 以上,能够得到良好的耐压性,并且能够得到没有缺陷的均匀的支承膜,具备这样的多孔性支承层的复合半透膜能够显示出良好的除盐性能。通过使多孔性支承层的厚度为200 $\mu\text{m}$ 以下,制造时的未反应物质的残留量不会增加,能够防止因透过水量降低而导致的耐化学药品性的降低。

[0039] 为了使复合半透膜获得充分的机械强度及填充密度,支承膜的厚度优选在30~300 $\mu\text{m}$ 的范围内,更优选在50~250 $\mu\text{m}$ 的范围内。

[0040] 支承膜的形态可以通过扫描型电子显微镜、透射型电子显微镜及原子间显微镜等进行观察。例如,如果用扫描型电子显微镜观察支承膜的形态,则在从基材剥离多孔性支承层后,用冷冻断裂法将其切断,制成截面观察的样品。优选用铂或铂-钨或四氯化钨、更优选用四氯化钨薄薄地涂敷该样品,并用高分辨率场发射型扫描电子显微镜(UHR-FE-SEM)在3~6kV的加速电压下观察。

[0041] 上述基材、多孔性支承层、复合半透膜的厚度可以利用数字测厚仪进行测定。另外,由于后述的分离功能层的厚度与支承膜相比非常薄,因此也可以将复合半透膜的厚度视为支承膜的厚度。因此,通过用数字测厚仪测定复合半透膜的厚度,并从复合半透膜的厚度减去基材的厚度,能够简易地算出多孔性支承层的厚度。在使用数字测厚仪的情况下,优选对20处测定厚度并算出平均值。

[0042] 需要说明的是,可以用上述显微镜测定基材、多孔性支承层、复合半透膜的厚度。对于1个样品,由任意5个部位的截面观察的电子显微镜照片测定厚度,算出平均值,由此求出厚度。需要说明的是,本实施方式中的厚度、孔径是指平均值。

[0043] (1-2) 分离功能层

[0044] 在复合半透膜中,实质上具有离子等的分离性能的是分离功能层。在图1所示的复合半透膜的截面图中,对分离功能层标注标记“4”来表示。对于分离功能层而言,如图2所示,薄膜11形成包含多个突起的褶皱结构。

[0045] 分离功能层优选含有聚酰胺作为主成分。在以聚酰胺为主成分的分离功能层的情况下,聚酰胺例如可通过多官能胺与多官能酰卤化物的界面缩聚而形成。在此,优选多官能胺或多官能酰卤化物中的至少一方包含3官能以上的化合物。

[0046] 为了得到充分的分离性能和透过水量,分离功能层的厚度通常在0.01~1 $\mu\text{m}$ 的范围内,优选在0.1~0.5 $\mu\text{m}$ 的范围内。

[0047] 这里,多官能胺是指在一分子中具有至少2个伯氨基及/或仲氨基、氨基中的至少1个为伯氨基的胺。作为多官能胺,可举出例如2个氨基以邻位、间位、对位中的任一位置关系与苯环键合的苯二胺、苯二甲胺、1,3,5-三氨基苯,1,2,4-三氨基苯,3,5-二氨基苯甲酸,3-氨基苄胺,4-氨基苄胺等芳香族多官能胺,乙二胺,丙二胺等脂肪族胺,1,2-二氨基环己烷,1,4-二氨基环己烷,4-氨基哌啶,4-氨基乙基哌啶等脂环式多官能胺等。

[0048] 其中,如果考虑膜的选择分离性、透过性、耐热性,优选一分子中具有2~4个伯氨基及/或仲氨基的芳香族多官能胺。作为这样的多官能芳香族胺,优选使用例如间苯二胺、对苯二胺、1,3,5-三氨基苯等。其中,从获得的容易性、操作的容易性出发,更优选使用间苯

二胺(以下记作m-PDA)。这些多官能胺可以单独使用,也可以同时使用2种以上。同时使用2种以上时,可以将上述胺彼此组合,也可以将上述胺与一分子中具有至少2个仲氨基的胺组合。作为一分子中具有至少2个仲氨基的胺,可举出例如哌嗪、1,3-双哌啶基丙烷等。

[0049] 多官能酰卤化物是指在一分子中具有至少2个卤代羰基的酰卤化物。例如,作为3官能酰卤化物,可举出例如均苯三甲酰氯、1,3,5-环己烷三甲酰氯、1,2,4-环丁烷三甲酰氯等,作为2官能酰卤化物,可举出例如联苯二甲酰氯、偶氮苯二甲酰氯、对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯、萘二甲酰氯等芳香族2官能酰卤化物,己二酰氯、癸二酰氯等脂肪族2官能酰卤化物,环戊烷二甲酰氯、环己烷二甲酰氯、四氢呋喃二甲酰氯等脂环式2官能酰卤化物。

[0050] 如果考虑与多官能胺的反应性,则多官能酰卤化物优选为多官能酰氯化物,另外,如果考虑膜的选择分离性、耐热性,则优选为一分子中具有2~4个碳酰氯基的多官能芳香族酰氯化物。其中,从获得的容易性、操作的容易性的观点出发,多官能酰卤化物更优选使用均苯三甲酰氯。这些多官能酰卤化物可以单独使用,也可以同时使用2种以上。

[0051] 另外,在分离功能层中,如图2所示,薄膜形成具有多个凹部和凸部的褶皱结构,具有多个高度为10nm以上的突起。以下,“凸部”及“凹部”是指薄膜中相对地突出的部分和凹陷的部分,特别是将相对后述的基准线A而言为上方(从支承膜远离的方向)的部分称为凸部、将下方(支承膜侧)的部分称为凹部。

[0052] “突起”是指从凹部的底到相邻的凹部的底,即到与1个凸部两相邻的凹部的底。另外,在本说明书中,突起是指具有薄膜的10点平均面粗糙度的5分之1以上的高度的突起。

[0053] 本实施方式中的分离功能层优选与膜面垂直的方向的截面方向上的每1 $\mu\text{m}$ 长度的支承膜的薄膜的实际长度L为3.0 $\mu\text{m}$ 以上。若薄膜的实际长度L为3.0 $\mu\text{m}$ 以上,则复合半透膜可得到高透水性。薄膜的实际长度L更优选为3.0~100 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为3.0~10 $\mu\text{m}$ 。

[0054] 需要说明的是,在本说明书中,所谓“与膜面垂直的方向的截面方向”是指与垂直于膜面的方向平行的方向。

[0055] 薄膜的实际长度L可以按照求出一般的表面积、比表面积的方法求出,方法没有特别限定,例如可举出使用扫描电子显微镜(SEM、FE-SEM)、透射型电子显微镜(TEM)等电子显微镜的方法。

[0056] 对使用透射型电子显微镜(TEM)时的薄膜的实际长度L的测定方法的一例进行说明。首先,为了制作TEM用的超薄切片,用水溶性高分子包埋样品。作为水溶性高分子,只要能够保持样品的形状即可,例如可举出PVA。

[0057] 接着,为了容易观察截面,用OsO<sub>4</sub>染色,用超薄切片机将其切断,制成超薄切片。使用电子显微镜拍摄得到的超薄切片的截面照片。观察倍率根据分离功能层的膜厚适当确定即可,但为了能够观察分离功能层的截面形状、且不使测定成为局部,若分离功能层的厚度为10~100nm左右,则将观察倍率设为50,000~100,000倍即可。

[0058] 在上述得到的截面照片的长度2.0 $\mu\text{m}$ 的任意10个部位的截面中,测定与膜面垂直的方向的截面方向上的每1 $\mu\text{m}$ 长度的支承膜的薄膜的实际长度,算出其算术平均值作为复合半透膜中的薄膜的实际长度L。

[0059] 薄膜的10点平均面粗糙度通过以下的方法得到。

[0060] 通过电子显微镜观察垂直于膜面的方向的截面。观察倍率优选为10,000~100,000倍。在得到的截面图像中,如图2所示,形成有薄膜(在图2中用标记“11”表示。)的表面表

示为曲线。对于该曲线,确定根据ISO4287:1997定义的粗糙度曲线。同样基于ISO4287:1997,获得粗糙度曲线的平均线。平均线是以由平均线和粗糙度曲线包围的区域的面积的合计在平均线的上下成为相等的方式描绘的直线。

[0061] 在上述得到的平均线的方向的长度 $2.0\mu\text{m}$ 的图像中,如图2所示,以平均线为基准线A,对于从最高的凸部到第5个高度的5个凸部,测定距基准线的高度(从基准线到凸部顶点的距离) $H1 \sim H5$ ,算出其平均值。另外,对于从最深的凹部到第5个深度的5个凹部,测定深度(从基准线到凹部顶点的距离) $D1 \sim D5$ ,算出其平均值。得到的2个平均值之和为10点平均面粗糙度。需要说明的是,顶点是指在凸部或凹部中距基准线的距离成为最大的点。

[0062] 突起的高度如下计算。在上述平均线的方向的长度 $2.0\mu\text{m}$ 的截面中,对于上述10点平均面粗糙度的5分之1以上的突起,计算突起的两邻的凹部的深度(从基准线到凹部的顶点的距离) $d1$ 、 $d2$ 的平均 $d$ 与凸部高度 $h$ (从基准线到凸部的顶点的距离)之和作为突起的高度 $Ph$ 。

[0063] 在本实施方式的复合半透膜中,在上述平均线的方向的长度为 $2.0\mu\text{m}$ 的任意10个部位的截面中,存在于10个部位的截面中的高度为 $200\text{nm}$ 以上的突起的数量 $N$ 相对存在于上述10个部位的截面中的高度为 $10\text{nm}$ 以上的突起的数量 $M$ 之比( $N/M$ )优选为 $1/20$ 以上、 $1/2$ 以下。通过使 $N/M$ 为 $1/20$ 以上,复合半透膜可得到高透水性。 $N/M$ 更优选为 $1/10$ 以上。另外,通过使 $N/M$ 为 $1/2$ 以下,能够在保持高去除率的状态下得到高透水性。 $N/M$ 更优选为 $1/3$ 以下。

[0064] 需要说明的是,存在于10个部位的截面中的全部突起的数量是指,在10个部位的全部截面求出各截面所包含的突起的数量,在10个部位的全部截面中合计出在该各截面求出的突起的数量而得到的总和。

[0065] 另外,在存在于平均线的方向的长度 $2.0\mu\text{m}$ 的任意10个部位的截面中的所有突起中,优选具有至少1个高度 $400\text{nm}$ 以上的突起。另外,存在于10个部位的截面中的高度为 $400\text{nm}$ 以上的突起的数量 $N1$ 相对存在于上述10个部位的截面的高度为 $10\text{nm}$ 以上的突起的数量 $M$ 之比( $N1/M$ )更优选为 $1/20$ 以上、 $1/5$ 以下。通过具有上述范围的高度 $400\text{nm}$ 以上的突起,可得到高透水性。

[0066] 突起的高度优选为 $70\text{nm}$ 以上,更优选为 $90\text{nm}$ 以上。另外,突起的高度优选为 $1000\text{nm}$ 以下,更优选为 $800\text{nm}$ 以下。通过使突起的高度为 $70\text{nm}$ 以上,能够容易地得到具备充分的透水性的复合半透膜。另外,通过使突起的高度为 $1000\text{nm}$ 以下,即使在高压下运转使用复合半透膜时,突起也不会坍塌,可以得到稳定的膜性能。

[0067] 薄膜的厚度可以通过TEM来测定。关于TEM用的超薄切片制作,如在薄膜的实际长度 $L$ 的测定的说明中所述。利用TEM拍摄得到的超薄切片的截面。观察倍率根据分离功能层的厚度适当确定即可。得到的截面照片的解析可以用图像解析软件进行。

[0068] 褶皱结构中的突起的上部部分的薄膜的厚度和下部部分的薄膜的厚度如下求出。如图3所示,计算凸部的两相邻的凹部的从基准线A到凹部顶点的深度 $d1$ 、 $d2$ 的平均值 $d$ 。在基准线A之下(支承膜侧),将距基准线A的距离为 $d$ 的位置设为高度 $0\%$ ,将凸部的顶点设为高度 $100\%$ ,分别在10处测定高度 $0 \sim 25\%$ 的区域、高度 $50 \sim 100\%$ 的区域中的薄膜的厚度。对5个突起进行同样的测定。对于高度 $0 \sim 25\%$ 的区域中的薄膜厚度的50处的值,计算算术平均值。将该值作为复合半透膜中的薄膜的下部厚度 $T25$ 。对于高度 $50 \sim 100\%$ 的区域中的薄膜的厚度也同样地计算算术平均值,将其作为薄膜的上部厚度 $T100$ 。

[0069] 下部厚度T25优选为13nm以上且小于24nm。通过使下部厚度T25为13nm以上,即使在高压下运转使用复合半透膜,也可以维持褶皱结构,因此,可以维持透水性及盐除去率。T25更优选为14nm以上,进一步优选为16nm以上。另外,通过T25小于24nm,从而能够在确保高的除盐率的基础上维持充分的透水性。T25更优选为23nm以下,进一步优选为21nm以下。

[0070] 本实施方式的褶皱结构的上部厚度T100与下部厚度T25之比(T100/T25)小于0.95。T100/T25优选为0.92以下,更优选为0.90以下,进一步优选为0.87以下。另外,T100/T25优选为0.70以上,更优选为0.72以上,进一步优选为0.75以上。

[0071] 复合半透膜通常重叠使用,在复合半透膜之间例如插入流路材料。通过使T100/T25满足上述范围,突起的上部与下部相比变得相对薄且柔软,下部与上部相比变得厚且结实,因此即使在复合半透膜的使用中突起与流路材料或其他复合半透膜摩擦,也能够在下部分散力场、减少损伤。

[0072] 特别是通过使T100/T25小于0.95且T25优选为13nm以上,即使在复合半透膜的使用中薄膜的突起与流路材料或其它复合半透膜摩擦,也可以进一步抑制突起的下部损伤、抑制褶皱结构破坏。

[0073] 2. 制造方法

[0074] 以下示出以上说明的本实施方式的复合半透膜的制造方法的一例。

[0075] (2-1) 分离功能层的形成

[0076] 对在支承膜上形成分离功能层的工序进行说明。以下,以支承膜具有基材和多孔性支承层的情况为例。在支承膜不包含基材的情况下,“多孔性支承层表面”及“多孔性支承层上”分别换为“支承膜表面”及“支承膜上”即可。

[0077] 形成分离功能层的工序包括在多孔性支承层上使多官能胺溶液与多官能酰卤化物溶液接触,从而通过界面缩聚反应形成聚酰胺的步骤。更具体而言,形成分离功能层的工序具有:

[0078] (i) 使多孔性支承层与多官能胺溶液接触的步骤;

[0079] (ii) 在上述(i)之后,通过使多孔性支承层与包含多官能酰卤化物的有机溶剂溶液接触,从而利用界面缩聚在多孔性支承层上生成聚酰胺的步骤。

[0080] 以下,详细说明各制造工序。

[0081] 多官能胺溶液是水溶液,其中多官能胺在溶液中的浓度优选在0.1~20重量%的范围内,更优选在0.5~15重量%的范围内。如果多官能胺的浓度为该范围,则可以得到具有充分的除盐性能及透水性的复合半透膜。

[0082] 在多官能胺水溶液中,只要不妨碍多官能胺与多官能酰卤化物的反应,则也可以含有表面活性剂、有机溶剂、碱性化合物及抗氧化剂等。

[0083] 作为表面活性剂,例如可举出具有聚氧亚烷基结构、脂肪酸酯结构或羟基的化合物,作为聚氧亚烷基结构,例如可举出 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{O})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 等。作为脂肪酸酯结构,可举出具有长链脂肪族基的脂肪酸。作为长链脂肪族基,可以为直链状、支链状中的任一种,作为脂肪酸,可举出硬脂酸、油酸、月桂酸、棕榈酸及其盐等。另外,还可举出来源于油脂的脂肪酸酯,例如牛脂、棕榈油、椰子油等。作为具有磺基的表面活性剂,可举出1-己烷磺酸、1-辛烷磺酸、1-癸烷磺酸、1-十二烷磺酸、全氟丁烷磺酸、甲苯磺酸、枯烯磺酸、辛基苯磺酸等。作为具有羟基的表面活性剂,可举出乙二醇、

丙二醇、2-丙二醇、1,4-丁二醇、甘油、山梨糖醇、葡萄糖、蔗糖等。表面活性剂具有提高多孔性支承层表面的润湿性、减少胺水溶液与非极性溶剂之间的界面张力的效果。

[0084] 作为有机溶剂,可举出例如链状酰胺化合物和环状酰胺化合物。作为链状酰胺化合物,例如可举出N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-二乙基乙酰胺。作为环状酰胺化合物,例如可举出N-甲基吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁内酰胺、 $\epsilon$ -己内酰胺。有机溶剂有时作为界面缩聚反应的催化剂起作用,有时通过添加而高效地进行界面缩聚反应。

[0085] 作为碱性化合物,可举出氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属的氢氧化物、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾等碳酸盐及碳酸氢盐无机化合物、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵等有机化合物等。

[0086] 作为抗氧化剂,例如可举出酚系抗氧化剂、胺系抗氧化剂、硫系抗氧化剂、磷系抗氧化剂等。作为酚系抗氧化剂(包括受阻酚系抗氧化剂),可列举出2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)和四-[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷等。作为胺系抗氧化剂,可举出苯基- $\beta$ -萘胺、 $\alpha$ -萘胺、N,N'-二-仲丁基-对苯二胺、吩噻嗪、N,N'-二苯基-对苯二胺等。

[0087] 作为硫系抗氧化剂,可举出二月桂基3,3'-硫代二丙酸酯、二硬脂基硫代二丙酸酯、月桂基硬脂基硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基3,3'-硫代二丙酸酯等。作为磷系抗氧化剂,可以列举亚磷酸三苯酯、亚磷酸十八烷基酯和亚磷酸三壬基苯酯等。作为其他的抗氧化剂,例如可举出抗坏血酸或其碱金属盐,二丁基羟基甲苯、丁基羟基茴香醚等空间位阻酚化合物,柠檬酸异丙酯,d1- $\alpha$ -生育酚、去甲二氢愈创木酸、没食子酸丙酯等。

[0088] 多官能胺水溶液与多孔性支承层的接触优选在多孔性支承层的表面上均匀且连续地进行。具体而言,例如可举出将多官能胺水溶液涂布于多孔性支承层的方法,或将多孔性支承层浸渍于多官能胺水溶液的方法。多孔性支承层与多官能胺水溶液的接触时间优选在1~10分钟的范围内,进一步优选在1~3分钟的范围内。

[0089] 使多官能胺水溶液与多孔性支承层接触后,优选以在膜上不残留液滴的方式充分地进行排液。通过充分地进行排液,可防止在膜形成后液滴残留部分成为膜缺陷而使膜性能降低。作为排液的方法,例如,如日本特开平2-78428号公报中记载的那样,可以使用在垂直方向上把持与多官能胺水溶液接触后的支承膜而使过量的水溶液自然流下的方法,从空气喷嘴吹送氮气等气流而强制地排液的方法等。另外,排液后,也可以使膜面干燥而除去水溶液的一部分水分。

[0090] 对步骤(ii)进行说明。步骤(ii)是通过使多孔性支承层与多官能酰卤化物或包含多官能酰卤化物的有机溶剂溶液接触,从而利用界面缩聚在多孔性支承层上生成聚酰胺的步骤。

[0091] 通过步骤(ii),在通过步骤(i)形成的多孔性支承层上的胺水溶液层上形成多官能酰卤化物溶液的层。作为多官能酰卤化物溶液与多孔性支承层的接触方法,可举出涂布或滴加等。以下,“涂布”在没有特别说明的情况下也包括其他接触方法。

[0092] 有机溶剂溶液中的多官能酰卤化物的浓度优选在0.01~10重量%的范围内,进一步优选在0.02~2.0重量%的范围内。通过使多官能酰卤化物的浓度为0.01重量%以上,可得到充分的反应速度,另外,通过使其为10重量%以下,可抑制副反应的发生。

[0093] 有机溶剂优选与水为非混溶性、且溶解多官能酰卤化物、不破坏支承膜的有机溶剂,只要对多官能胺化合物及多官能酰卤化物为非活性即可。作为有机溶剂的优选例,可举出正己烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、正十一烷、正十二烷、异癸烷、异十二烷等烃化合物。

[0094] 多官能酰卤化物溶液优选进一步包含水。另外,在多孔性支承层上的胺水溶液的层上形成的多官能酰卤化物溶液的层中,优选赋予越接近多孔性支承层则水分量变得越少的浓度梯度。通过使多官能酰卤化物溶液含有水分,且多官能酰卤化物溶液的层中的水分量具有上述梯度,从而能够使褶皱结构中的薄膜的上部厚度和下部厚度变化。其结果,可以提高复合半透膜的耐擦过性,得到兼顾耐擦过性和透水性的复合半透膜。

[0095] 在多官能酰卤化物溶液的层的水分量中形成浓度梯度的方法并不限于具体的方式,例如,可以先将水分量少的多官能酰卤化物溶液(第1多官能酰卤化物溶液)涂布于多孔性支承层,然后涂布水分量多的多官能酰卤化物溶液(第2多官能酰卤化物溶液)。

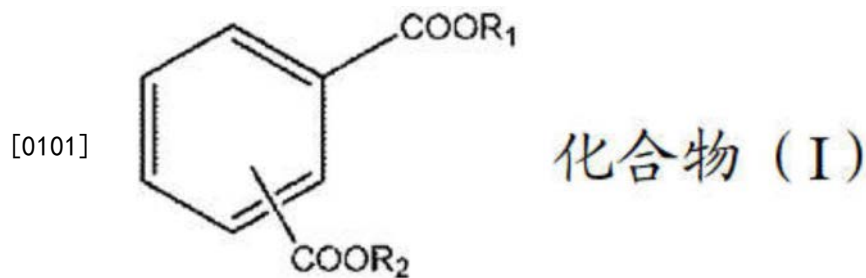
[0096] 第1多官能酰卤化物溶液的水分量优选为500ppm以下。通过使第1多官能酰卤化物溶液的水分量为500ppm以下,与胺的反应性提高,可以使薄膜的下部厚度变厚。第1多官能酰卤化物溶液的水分量更优选为200ppm以下,进一步优选为150ppm以下。另外,第1多官能酰卤化物溶液的水分量优选大于0ppm,更优选为5ppm以上,进一步优选为40ppm以上。

[0097] 第2多官能酰卤化物溶液的水分量优选多于第1多官能酰卤化物溶液的水分量且为500ppm以下,更优选为300ppm以下,进一步优选为150ppm以下。另外,第2多官能酰卤化物溶液的水分量优选多于第1多官能酰卤化物溶液的水分量且为0ppm以上,更优选为20ppm以上,进一步优选为40ppm以上。

[0098] 多官能酰卤化物溶液向多孔性支承层的涂布次数优选为2~6次,更优选为2次。

[0099] 多官能酰卤化物溶液更优选含有下述化学式(I)所示的化合物(以下称为化合物(I))。

[0100] [化学式1]



[0102] 上述式中, $R_1$ 及 $R_2$ 分别独立地为碳原子数1以上的烷基。

[0103] 作为化合物(I),优选芳香族酯类,特别优选邻苯二甲酸酯。作为邻苯二甲酸酯,具体而言,可举出例如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二丁基苄基酯、邻苯二甲酸二乙基己酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二丙酯、邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸二壬酯、邻苯二甲酸二苯酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二苄基酯、邻苯二甲酸二苯酯、邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯。

[0104] 通过在多官能酰卤化物溶液中含有化合物(I),能够增大分离功能层中的薄膜的实际长度,且增大薄膜的厚度,能够兼顾复合半透膜的透水性和除盐性。

[0105] 化合物(I)的详细作用尚不清楚,但认为,在多官能胺与多官能酰卤化物的界面缩

聚中,胺从多官能胺水溶液侧向含有多官能酰卤化物的有机溶剂侧扩散时,由于化合物(I)的存在,胺的浓度梯度变缓,结果分离功能层的突起的形成时间变得充分长,突起的结构形成容易进行,突起表面积、厚度均变大。

[0106] 进而,形成分离功能层时,优选添加有上述化合物(I)的多官能酰卤化物溶液进一步具有水。由此,从胺水溶液侧向多官能酰卤化物溶液侧的浓度梯度在膜面方向上产生偏差,因此认为突起的高度及突起的角度也产生变化。

[0107] 多官能酰卤化物溶液中的化合物(I)的浓度可以根据添加的化合物(I)的种类而改变,优选在5ppm~500ppm的范围内。另外,还优选在多官能酰卤化物溶液中添加10ppm以上的水。

[0108] 另外,多官能酰卤化物溶液还可以含有单官能酰卤化物或1个酰氯基水解而成的均苯三甲酰氯(以下称为单水解TMC)、或2个酰氯基水解而成的均苯三甲酰氯(以下称为二水解TMC)作为添加物。

[0109] 作为单官能酰卤化物,例如可举出选自自由苯甲酰氟、苯甲酰氯、苯甲酰溴、甲酰氟、甲酰氯、甲酰溴、乙酰氟、乙酰氯、乙酰溴、丙酰氟、丙酰氯、丙酰溴、丙烯酰氟、丙烯酰氯、丙烯酰溴、丁酰氟、丁酰氯、丁酰溴、丁烯酰氟、丁烯酰氯和丁烯酰溴组成的组中的至少1种化合物。

[0110] 刚使多官能胺水溶液与多官能酰卤化物溶液接触后的膜面的温度优选在25~60℃的范围内,进一步优选在30~50℃的范围内。通过使膜面的温度为25℃以上,分离功能层中的褶皱结构变大、透过通量提高。另外,通过使膜面的温度为60℃以下,可得到除去率高的复合半透膜。

[0111] 对于对膜面赋予温度的方法而言,可以对支承膜进行加温,也可以使其与加温后的多官能酰卤化物的有机溶剂溶液接触。刚使多官能胺水溶液与多官能酰卤化物溶液接触后的膜面的温度可以通过辐射温度计这样的非接触型温度计来测定。

[0112] 如上所述,与多官能酰卤化物的有机溶剂溶液接触而进行界面缩聚,在多孔性支承层上形成包含交联聚酰胺的分离功能层后,将剩余的溶剂除去即可。排液的方法例如可以使用在垂直方向上把持膜而使过量的有机溶剂自然流下而除去的方法。在该情况下,作为在垂直方向上把持的时间,优选为1~5分钟,更优选为1~3分钟。通过使该时间为1分钟以上,能够形成充分量的聚酰胺作为分离功能层,通过使该时间为5分钟以下,有机溶剂不会过度蒸发,能够抑制膜缺陷的产生。

[0113] (2-2) 支承膜的形成

[0114] 作为支承膜,可以使用市售的过滤器。另外,可以通过在基材上涂布聚合物溶液,接着使聚合物凝固,从而形成具有基材和多孔性支承层的支承膜,也可以通过在玻璃等基板上涂布聚合物溶液,接着使其凝固,再从基板上剥离而形成。

[0115] 例如使用聚砜形成支承膜时,通过将聚砜溶解于N,N-二甲基甲酰胺(以下记载为DMF)中而得到聚合物溶液,将该溶液以一定的厚度涂布于基材上,使其在水中湿式凝固。根据该方法,可以得到表面的大部分具有直径为数10nm以下的微细的孔的多孔性支承层。

[0116] (2-3) 其他处理

[0117] 通过对形成分离功能层后的复合半透膜附加优选在50~150℃,更优选在70~130℃下进行优选1秒~10分钟,更优选1分钟~8分钟的热处理的工序等,可以提高除盐性能

及透水性。

[0118] 另外,复合半透膜通过包括在热水处理后与和分离功能层上的伯氨基反应而生成重氮盐或其衍生物的化合物(A)接触,然后与具有和上述化合物(A)的反应性的水溶性化合物(B)接触的工序,可以进一步提高除盐率。

[0119] 作为与伯氨基反应而生成重氮盐或其衍生物的化合物(A),可举出亚硝酸及其盐、亚硝酰基化合物等的水溶液。由于亚硝酸、亚硝酰基化合物的水溶液容易产生气体而分解,因此优选例如通过亚硝酸盐与酸性溶液的反应来逐次生成亚硝酸。一般而言,亚硝酸盐与氢离子反应而生成亚硝酸( $\text{HNO}_2$ ),但可以在水溶液的pH优选为7以下,更优选为5以下,进一步优选为4以下的条件下高效地生成。其中,从操作的简便性考虑,特别优选在水溶液中与盐酸或硫酸反应的亚硝酸钠的水溶液。

[0120] 当与伯氨基反应以形成重氮盐或其衍生物的所述化合物(A)是例如亚硝酸钠时,亚硝酸钠的浓度优选在0.01~1重量%的范围内。如果亚硝酸钠在上述范围内,则可以得到生成充分的重氮盐或其衍生物的效果,溶液的处理也容易。

[0121] 该化合物的温度优选为 $15^\circ\text{C}$ ~ $45^\circ\text{C}$ 。如果该化合物的温度在上述范围内,则反应不会耗费过多时间,亚硝酸不会过快分解,操作容易。

[0122] 伯氨基与该化合物的接触时间只要是重氮盐及/或其衍生物生成的时间即可,高浓度时可以在短时间内处理,但低浓度时需要长时间。因此,上述浓度的溶液优选为10分钟以内,更优选为3分钟以内。

[0123] 另外,使伯氨基与该化合物接触的方法没有特别限定,可以涂布(涂敷;coating)该化合物的溶液,也可以在该化合物的溶液中浸渍该复合半透膜。溶解该化合物的溶剂只要是该化合物溶解,该复合半透膜不被侵蚀,则可以使用任何溶剂。另外,在该化合物的溶液中,只要不妨碍伯氨基与试剂的反应,也可以含有表面活性剂、酸性化合物、碱性化合物等。

[0124] 接着,使生成有重氮盐或其衍生物的复合半透膜与和重氮盐或其衍生物反应的水溶性化合物(B)接触。这里,与重氮盐或其衍生物反应的水溶性化合物(B)可举出氯化物离子、溴化物离子、氰化物离子、碘化物离子、氟硼酸、次磷酸、亚硫酸氢钠、亚硫酸离子、芳香族胺、酚类、硫化氢、硫氰酸等。

[0125] 若与亚硫酸氢钠、及亚硫酸离子反应,则瞬间发生取代反应,氨基被取代之为磺基。另外,通过与芳香族胺、酚类接触,发生重氮偶合反应,可以在膜面导入芳香族。这些化合物可以单独使用,也可以多种混合使用,还可以与不同的化合物多次接触。作为接触的化合物,优选亚硫酸氢钠和亚硫酸离子。

[0126] 为了获得目标效果,可以适当调节使与重氮盐或其衍生物反应的水溶性化合物(B)与生成有重氮盐或重氮盐的衍生物的复合半透膜接触的浓度和时间。

[0127] 使与重氮盐或其衍生物反应的水溶性化合物(B)与生成有重氮盐或重氮盐的衍生物的复合半透膜接触的温度优选为 $10\sim 90^\circ\text{C}$ 。如果为该温度范围,则反应容易进行,另一方面,也不会引起由聚合物的收缩引起的透过水量的降低。

[0128] 需要说明的是,将实施本栏(2-3)的处理前后的膜均称为“复合半透膜”,将实施本栏(2-3)的处理前后的膜中的支承膜上的层均称为“分离功能层”。

[0129] (3)复合分离膜的利用

[0130] 这样制造的本实施方式的复合半透膜与塑料网等原水流路材料、特里科经编织物等透水流路材料、以及根据需要用于提高耐压性的膜一起卷绕在穿设有多个孔的筒状集水管的周围,适合用作螺旋型的复合半透膜元件。进而,也可以制成将该元件串联或并联连接并收纳于压力容器中的复合半透膜组件。

[0131] 另外,上述的复合半透膜、其元件、组件可以与向它们供给原水的泵、对该原水进行前处理的装置等组合而构成流体分离装置。通过使用该分离装置,能够将原水分离为饮用水等透过水和未透过复合半透膜的浓缩水,得到符合目的的水。

[0132] 流体分离装置的操作压力高时,除盐率提高,但运转所需的能量也增加,另外,考虑到复合半透膜的耐久性,优选使被处理水透过复合半透膜时的操作压力为0.5MPa以上、10MPa以下。

[0133] 供给水的温度升高时,除盐率降低,但随着温度降低,膜透过通量也减少,因此优选为5°C以上、45°C以下。另外,若供给水的pH变高,则在海水等高盐浓度的供给水的情况下,有可能产生镁等的水垢,另外,有可能因高pH运转而导致膜劣化,因此优选在中性区域运转。

[0134] 作为利用本实施方式涉及的复合半透膜处理的原水,可举出例如海水、咸水、排水等50mg/L~100g/L的盐(Total Dissolved Solids:总溶解固体成分)的液态混合物。一般而言,盐是指总溶解固体分量,以“质量÷体积”或“重量比”表示。根据定义,可以将用0.45 $\mu$ m的过滤器过滤后的溶液在39.5~40.5°C的温度下蒸发,由残留物的重量算出,更简便的是由实用盐度(S)换算。

[0135] 实施例

[0136] 以下通过实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不受这些实施例的任何限定。

[0137] 实施例和比较例中的测定如下进行。

[0138] (薄膜的参数测定)

[0139] 将复合半透膜用聚乙烯醇(PVA)包埋,用OsO<sub>4</sub>染色,将其用超薄切片机切断,制作超薄切片。使用透射型电子显微镜拍摄得到的超薄切片的截面照片。将通过透射型电子显微镜拍摄的截面照片输入图像分析软件Image J。通过上述的方法,测定了薄膜的实际长度、突起中的薄膜的厚度、突起的高度(存在比例)。

[0140] (多官能酰卤化物溶液的水分量)

[0141] 多官能酰卤化物溶液的水分量使用三菱化成工业株式会社制造的微量水分测定装置CA-05型测定5次,求出其平均值。

[0142] (膜的耐擦过性试验)

[0143] 在切成A3尺寸的复合半透膜的分离功能层表面上,粘贴18cm×16cm的网(厚度:550 $\mu$ m,间距:2.1mm×2.1mm,纤维直径:0.28mm)、18cm×16cm的丙烯酸树脂板,依次载置3kg的砝码。在网的端面安装金属棒,以0.5cm/sec牵引金属棒,由此擦过复合半透膜与网。利用以下所示的方法测定擦过前后的复合半透膜的NaCl透过率及擦过后的膜透过通量,算出NaCl透过率比。NaCl透过率比的结果在表1中以“SP比”表示。

[0144] (高压下的膜性能评价)

[0145] (NaCl透过率)

[0146] 以5.5MPa的操作压力向复合半透膜供给调节成温度25°C、pH6.5的评价原水(NaCl浓度3.2%,硼浓度约5ppm),进行膜过滤处理24小时,用东亚电波工业株式会社制电导率计测定其后的供给水及透过水的电导率,得到各自的NaCl浓度。

[0147]  $\text{NaCl}$ 透过率(%) =  $100 \times (\text{透过水中的NaCl浓度} / \text{供给水中的NaCl浓度})$

[0148] (膜透过通量)

[0149] 在前项的试验中,将供给水(评价原水)的膜透过水量以每1平方米膜面、每1日的透过水量(立方米)表示为膜透过通量( $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{日}$ )。

[0150] (参考例1)

[0151] 在由长纤维形成的聚酯无纺布上以200 $\mu\text{m}$ 的厚度在室温(25°C)下浇铸聚砜的18重量%DMF溶液,立即浸渍于纯水中,放置5分钟,由此制作支承膜。

[0152] (实施例1)

[0153] 将由参考例1得到的支承膜在包含4重量%间苯二胺(m-PDA)的水溶液中浸渍2分钟,将支承膜沿垂直方向缓慢提起。从空气喷嘴吹送氮气,从支承膜表面除去多余的水溶液后,将作为第1和第2多官能酰卤化物溶液的均苯三甲酰氯(TMC)0.12重量%的正癸烷溶液依次涂布于支承膜。第1和第2多官能酰卤化物溶液的水分量如表1所示。

[0154] 接着,用100°C的烘箱进行加热,然后,为了从膜上除去多余的溶液,使膜垂直地进行排液,使用鼓风机吹送20°C的空气使其干燥。最后,用90°C的纯水清洗,由此得到复合半透膜。将制造条件示于表1,将得到的复合半透膜的薄膜的实际长度、薄膜的厚度(T25及T100/T25)、突起的高度(存在比例)、膜性能示于表2。

[0155] (实施例2~17)

[0156] 将第1及第2多官能酰卤化物溶液中的邻苯二甲酸二辛酯含有的有无及水分量变更为表1所示的浓度,除此之外,与实施例1的方法同样地操作,得到复合半透膜。第1和第2多官能酰卤化物溶液中的邻苯二甲酸二辛酯的添加剂浓度如表1所示。

[0157] (比较例1~3)

[0158] 仅将第1多官能酰卤化物溶液涂布于支承膜,除此之外,与实施例1的方法同样地操作,得到复合半透膜。第1多官能酰卤化物溶液的水分量如表1所示。

[0159] (比较例4~5)

[0160] 将第1和第2多官能酰卤化物溶液中的水分量变更为表1所示的浓度,除此之外,与实施例1的方法同样地操作,得到复合半透膜。

[0161] (比较例6)

[0162] 使用与参考例1同样的聚酯无纺布作为基材。制备第1聚砜溶液(14.0重量%DMF溶液)和第2聚砜溶液(17.0重量%DMF溶液)。

[0163] 使用双缝模涂布机,同时排出第1聚砜溶液和第2聚砜溶液,在基材上浇铸第1聚砜溶液,在第1聚砜溶液上浇铸第2聚砜溶液。以使得第1聚砜溶液的厚度为180 $\mu\text{m}$ 、第2聚砜溶液的厚度为20 $\mu\text{m}$ 的方式进行浇注,立即浸渍于纯水中,放置5分钟,由此制作支承膜。

[0164] 在上述得到的支承膜上涂布m-PDA的2.8重量%水溶液并静置2分钟后,从空气喷嘴吹送氮气,从支承膜表面除去多余的水溶液。接着,在支承膜上,以表面完全润湿的方式涂布作为第1多官能酰卤化物溶液的含有均苯三甲酰氯0.10重量%的正癸烷溶液,静置10秒钟后,为了从膜上除去多余的溶液,将膜保持垂直1分钟,进行排液。将这样得到的膜用90

°C的热水清洗2分钟,得到复合半透膜。第1多官能酰卤化物溶液的水分量如表1所示。

[0165] [表1]

[0166] 【表1】

[0167]

	第1多官能酰 卤化物溶液的水分量	第2多官能酰 卤化物溶液的水分量	添加剂	添加剂浓度
	ppm	ppm		ppm
实施例1	<5	30	-	-
实施例2	<5	52	-	-
实施例3	11	49	-	-
实施例4	25	78	-	-
实施例5	48	71	-	-
实施例6	75	100	-	-
实施例7	102	151	-	-
实施例8	173	226	-	-
实施例9	174	201	-	-
实施例10	25	101	邻苯二甲酸二辛酯	5
实施例11	49	101	邻苯二甲酸二辛酯	5
实施例12	75	102	邻苯二甲酸二辛酯	5
实施例13	101	150	邻苯二甲酸二辛酯	5
实施例14	11	40	邻苯二甲酸二辛酯	220
实施例15	11	41	邻苯二甲酸二辛酯	350
实施例16	101	150	邻苯二甲酸二辛酯	220
实施例17	101	151	邻苯二甲酸二辛酯	350
比较例1	171	-	-	-
比较例2	<5	-	-	-
比较例3	48	-	-	-
比较例4	100	99	-	-
比较例5	<5	<5	-	-
比较例6	<5	-	-	-

[0168] [表2]

[0169] 【表2】

	薄膜的厚度		薄膜的实际长度 (每1 $\mu$ m膜)	突起的高度(存在比例)			擦过后性能	
	T100/T25	T25		10nm以上且 小于200nm	200nm以上 且小于400nm	400nm以上	膜透过通量	SP比
		nm		$\mu$ m	%			
实施例1	0.92	16	2.5	100	0	0	0.89	1.6
实施例2	0.93	17	2.5	100	0	0	0.90	1.6
实施例3	0.90	15	2.6	100	0	0	0.93	1.5
实施例4	0.91	16	2.6	100	0	0	0.92	1.5
实施例5	0.91	16	3.3	100	0	0	1.15	1.5
实施例6	0.90	17	3.6	100	0	0	1.19	1.5
实施例7	0.88	17	3.4	100	0	0	1.18	1.4
实施例8	0.94	10	2.2	100	0	0	0.68	1.7
实施例9	0.94	12	2.3	100	0	0	0.70	1.7
实施例10	0.89	17	3.8	100	0	0	1.28	1.4
实施例11	0.81	18	3.8	100	0	0	1.41	1.3
实施例12	0.82	18	3.6	94	6	0	1.32	1.2
实施例13	0.82	20	3.4	80	19	0	1.21	1.2
实施例14	0.91	16	3.4	91	4	5	1.20	1.4
实施例15	0.92	17	3.4	80	20	0	1.21	1.5
实施例16	0.82	19	4.2	75	20	5	1.44	1.2
实施例17	0.82	20	4.3	100	0	0	1.49	1.2
比较例1	1.00	10	2.1	100	0	0	0.59	2.5
比较例2	0.99	21	1.9	100	0	0	0.74	1.9
比较例3	0.99	19	2.1	100	0	0	0.72	1.9
比较例4	0.99	17	2.5	100	0	0	0.78	2.0
比较例5	1.00	15	2.4	100	0	0	0.88	2.0
比较例6	1.00	19	2.4	100	0	0	1.14	2.4

[0170]

[0171] 如表1和表2所示,与比较例1~6相比,实施例1~17的擦过后的透水性和盐除去性高。

[0172] 参照特定的实施方式详细地说明了本发明,但对于本领域技术人员来说,显然可以在不脱离本发明的精神和范围的情况下进行各种变更、修正。本申请基于2021年4月22日申请的日本专利申请(特愿2021-072381),将其内容作为参照援引于此。

[0173] 产业上的可利用性

[0174] 本发明的复合半透膜特别适合用于海水、盐水的脱盐。

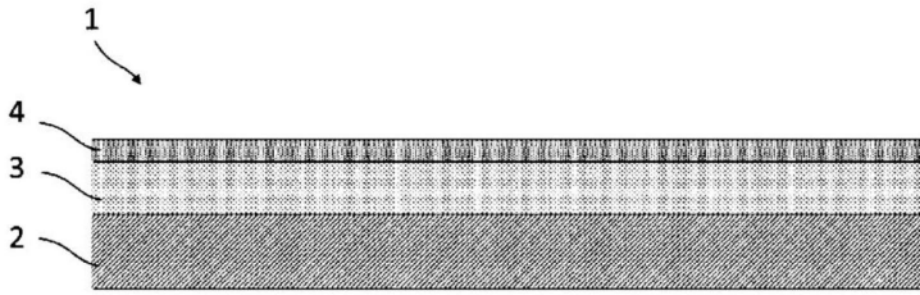


图1

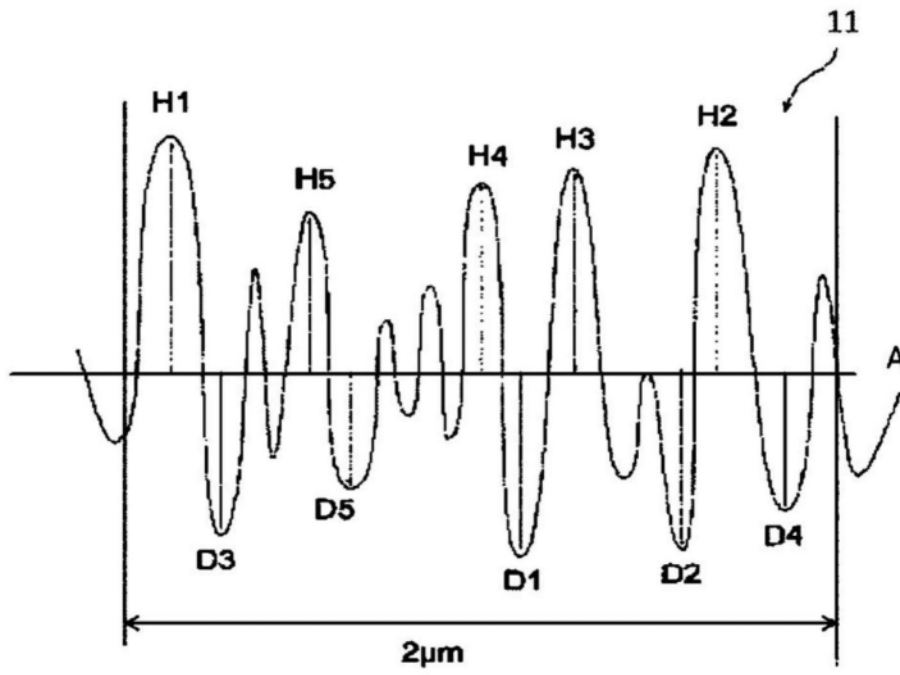


图2

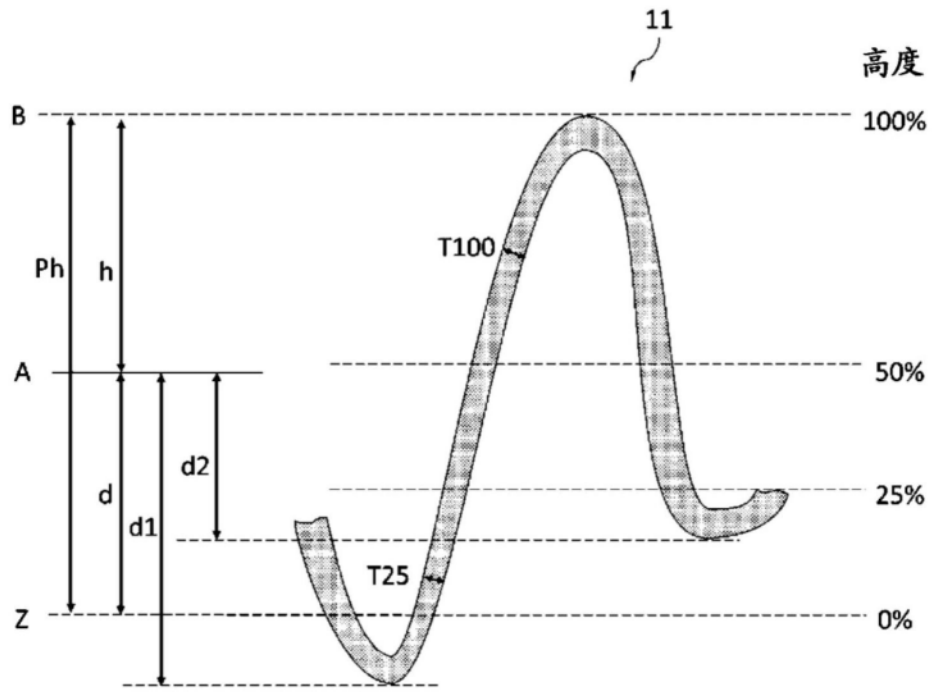


图3