



(21) 申请号 202311473605.8

(22) 申请日 2023.11.07

(30) 优先权数据

2022-201738 2022.12.19 JP

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪

(72) 发明人 冈崎友叶

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

专利代理师 王海川 张泉陵

(51) Int. Cl.

B01D 63/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

复合半透膜的保存方法、保存液和螺旋型膜元件

(57) 摘要

本发明涉及复合半透膜的保存方法、保存液和螺旋型膜元件。本发明提供一种即使在高温环境下也不易发生复合半透膜的透水性降低的复合半透膜的保存方法、用于该保存方法的保存液和具有该保存液的螺旋型膜元件。一种使一价离子选择性地透过的复合半透膜的保存方法,其中,所述保存方法使用含有仅由一价阳离子和一价阴离子构成的无机盐和/或有机盐的水溶液作为与所述复合半透膜接触的保存液。

1. 一种复合半透膜的保存方法,其为使一价离子选择性地透过的复合半透膜的保存方法,其中,

所述保存方法使用含有仅由一价阳离子和一价阴离子构成的无机盐和/或有机盐的水溶液作为与所述复合半透膜接触的保存液。

2. 根据权利要求1所述的复合半透膜的保存方法,其中,所述复合半透膜具备多孔支撑体和与所述多孔支撑体上由聚酰胺类树脂形成的分离功能层,所述聚酰胺类树脂包含衍生自哌嗪的构成成分。

3. 根据权利要求1所述的复合半透膜的保存方法,其中,所述一价阳离子为选自由 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 构成的组中的一种以上的阳离子,所述一价阴离子为选自由 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCOO}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 构成的组中的一种以上的阴离子,所述无机盐和/或所述有机盐的分子量为101以下。

4. 根据权利要求1所述的复合半透膜的保存方法,其中,在所述保存液中,所述无机盐和/或所述有机盐的浓度为0.5质量%以上。

5. 根据权利要求1所述的复合半透膜的保存方法,其中,所述保存液还包含具有抑菌效果或杀菌效果的试剂。

6. 一种保存液,其为在权利要求1~5中任一项所述的复合半透膜的保存方法中使用的所述保存液。

7. 一种螺旋型膜元件,所述螺旋型膜元件具有复合半透膜和与所述复合半透膜接触的保存液,其中,

所述复合半透膜为使一价离子选择性地透过的复合半透膜,

所述保存液为含有仅由一价阳离子和一价阴离子构成的无机盐和/或有机盐的水溶液。

8. 根据权利要求7所述的螺旋型膜元件,其中,所述复合半透膜具备多孔支撑体和与所述多孔支撑体上由聚酰胺类树脂形成的分离功能层,所述聚酰胺类树脂包含衍生自哌嗪的构成成分。

9. 根据权利要求7所述的螺旋型膜元件,其中,所述一价阳离子为选自由 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 构成的组中的一种以上的阳离子,所述一价阴离子为选自由 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCOO}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 构成的组中的一种以上的阴离子,所述无机盐和/或所述有机盐的分子量为101以下。

10. 根据权利要求7所述的螺旋型膜元件,其中,在所述保存液中,所述无机盐和/或所述有机盐的浓度为0.5质量%以上。

11. 根据权利要求7所述的螺旋型膜元件,其中,所述保存液还包含具有抑菌效果或杀菌效果的试剂。

## 复合半透膜的保存方法、保存液和螺旋型膜元件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种使用保存液的复合半透膜的保存方法、该保存液和具有该保存液的螺旋型膜元件(以下有时简称为“膜元件”)。

### 背景技术

[0002] 复合半透膜根据其过滤性能、处理方法被称为RO(反渗透)膜、NF(纳滤)膜、FO(正渗透)膜,能够用于超纯水制造、海水淡化、盐水的脱盐处理、废水的再利用处理等中。特别是,使一价离子选择性地透过的复合半透膜被用作用于分离除去硫酸镁等二价离子盐类等的NF膜。

[0003] 对于通常的复合半透膜,当在通水后进行干燥时,有时与干燥前相比,透水性能显著下降,阻隔性能显著变化。因此,在将作为保存液的纯水或含有丙二醇的水溶液等封入螺旋型膜元件中的状态下进行膜元件的运输、保管等。

[0004] 然而,特别是在具有由包含衍生自哌嗪的构成成分的聚酰胺类树脂等形成的分离功能层的复合半透膜的情况下,在高温环境下(例如40℃以上)的运输时或保管时,存在透水性能容易降低的倾向。因此,在冷藏(Reefer)集装箱中进行膜元件的运输和保管,存在运输和保管的成本变高、环境负荷增加等问题。

[0005] 另一方面,作为这样的保存液,在专利文献1中提出了包含以无机盐作为主要成分的水溶液的保存液作为用于微滤(MF)膜或超滤(UF)膜的保存液。另外,作为无机盐,认为优选除了防止膜干燥以外还发挥防冻、防菌和防霉性能的无机盐。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2020-142191号公报

### 发明内容

[0009] 发明所要解决的问题

[0010] 然而,在对孔径差别很大的复合半透膜进行运输、在高温环境下保存等时,在专利文献1中作为用于微滤(MF)膜或超滤(UF)膜的保存液提出的水溶液能否得到抑制透水性能降低的效果,由于孔径差别很大,因此并不清楚。

[0011] 因此,本发明的目的在于提供一种即使在高温环境下也不易发生复合半透膜的透水性降低的复合半透膜的保存方法和用于该保存方法的保存液。

[0012] 另外,本发明的目的在于提供一种螺旋型膜元件,该螺旋型膜元件即使在高温环境下进行运输、保管等时,也不易发生复合半透膜的透水性降低。

[0013] 用于解决问题的手段

[0014] 为了解决上述问题,本发明人反复进行了深入研究,结果发现:在高温环境下保持透水性方面,保存液中所含的的成分的离子尺寸与复合半透膜的分离功能层的透过离子尺寸的关系很重要,通过保存液中所含的的成分的离子尺寸选择适当的离子尺寸,能够实现上述

目的,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明包括以下内容。

[0016] [1]一种复合半透膜的保存方法,其为使一价离子选择性地透过的复合半透膜的保存方法,其中,

[0017] 所述保存方法使用含有仅由一价阳离子和一价阴离子构成的无机盐和/或有机盐的水溶液作为与所述复合半透膜接触的保存液。

[0018] 根据上述保存方法,即使在高温环境下也不易发生复合半透膜的透水性降低。其理由的详细情况尚不明确,但认为如下所述。即,认为当使一价离子选择性地透过的复合半透膜为接触保存液的状态时,容易使一价阳离子和一价阴离子扩散到分离功能层中,在该状态下即使放置在高温环境下(例如40℃以上),也不易发生分离功能层的收缩或微观的结构变化,不易发生透水性降低。与此相对,认为当使用含有二价离子的盐时,二价离子集中在分离功能层的表面上,通过正渗透使分离功能层的水分排出的效果变高,促进透水性降低。

[0019] [2]根据[1]所述的复合半透膜的保存方法,其中,所述复合半透膜具备多孔支撑体和和在所述多孔支撑体上由聚酰胺类树脂形成的分离功能层,所述聚酰胺类树脂包含衍生自哌嗪的构成成分。

[0020] 在由包含衍生自哌嗪的构成成分的聚酰胺类树脂形成的分离功能层的情况下,特别是由于复合半透膜在高温环境下的保存稳定性、与分离功能层的透过离子尺寸的关系,具有本发明的效果变得显著的倾向。

[0021] [3]根据[1]或[2]所述的复合半透膜的保存方法,其中,所述一价阳离子为选自由 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 构成的组中的一种以上的阳离子,所述一价阴离子为选自由 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCOO}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 构成的组中的一种以上的阴离子,所述无机盐和/或所述有机盐的分子量为101以下。

[0022] 特别是,在所述无机盐和/或所述有机盐为包含如上所述的 $\text{HCOO}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 离子的盐的情况下,容易在抑制对制水设备的腐蚀性的同时获得本发明的效果。

[0023] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的复合半透膜的保存方法,其中,在所述保存液中,所述无机盐和/或所述有机盐的浓度为0.5质量%以上。

[0024] 当为这样的浓度时,更可靠地不易发生复合半透膜的透水性降低。

[0025] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的复合半透膜的保存方法,其中,所述保存液还包含具有抑菌效果或杀菌效果的试剂。

[0026] 通过采用还包含上述试剂的保存液,能够在保存时抑制细菌增殖。

[0027] [6]一种保存液,其为在[1]~[5]中任一项所述的复合半透膜的保存方法中使用的所述保存液。

[0028] 通过使用这样的保存液,即使在高温环境下进行运输和保管等的情况下,也不易发生复合半透膜的透水性降低。

[0029] [7]一种螺旋型膜元件,所述螺旋型膜元件具有复合半透膜和与所述复合半透膜接触的保存液,其中,

[0030] 所述复合半透膜为使一价离子选择性地透过的复合半透膜,

[0031] 所述保存液为含有仅由一价阳离子和一价阴离子构成的无机盐和/或有机盐的水

溶液。

[0032] 根据上述螺旋型膜元件,由于使用上述保存液,因此即使在高温环境下也不易发生复合半透膜的透水性降低。其理由如[1]中所记载。另外,关于下述[8]~[11],其作用效果也如[2]~[5]中所记载。

[0033] [8]根据[7]所述的螺旋型膜元件,其中,所述复合半透膜具备多孔支撑体和在其所述多孔支撑体上由聚酰胺类树脂形成的分离功能层,所述聚酰胺类树脂包含衍生自哌嗪的构成成分。

[0034] [9]根据[7]或[8]所述的螺旋型膜元件,其中,所述一价阳离子为选自由 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 构成的组中的一种以上的阳离子,所述一价阴离子为选自由 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCOO}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 构成的组中的一种以上的阴离子,所述无机盐和/或所述有机盐的分子量为101以下。

[0035] [10]根据[7]~[9]中任一项所述的螺旋型膜元件,其中,在所述保存液中,所述无机盐和/或所述有机盐的浓度为0.5质量%以上。

[0036] [11]根据[7]~[10]中任一项所述的螺旋型膜元件,其中,所述保存液还包含具有抑菌效果或杀菌效果的试剂。

[0037] 发明效果

[0038] 根据本发明,能够提供即使在高温环境下也不易发生复合半透膜的透水性降低的复合半透膜的保存方法和用于该保存方法的保存液。另外,能够提供一种螺旋型膜元件,所述螺旋型膜元件即使在高温环境下进行运输、保管等时,也不易发生复合半透膜的透水性降低。

## 附图说明

[0039] 图1为示出螺旋型膜元件的一例的切开一部分的立体图。

[0040] 标号说明

[0041] 1:分离膜(复合半透膜)

[0042] 5:中心管

[0043] A1:轴心方向

[0044] R:卷绕体

## 具体实施方式

[0045] 以下对本发明的实施方式进行说明。

[0046] (复合半透膜的保存方法)

[0047] 本发明的复合半透膜的保存方法是以使一价离子选择性地透过的复合半透膜作为保存对象的方法。在此,“使一价离子选择性地透过”是指与二价离子相比使一价离子选择性地透过,具体地能够如下确定。

[0048] 即,按照实施例中的“(1)使用模拟海水的各种离子的截留率”的评价方法,表1所示的模拟海水中所含的一价离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ )的截留率均为50%以下、二价离子( $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ )的截留率大于50%的复合半透膜相当于使一价离子选择性地透过的复合半透膜。

[0049] 作为这样的复合半透膜,优选具备多孔支撑体和在其所述多孔支撑体上由聚酰胺类树脂形成的分离功能层,并且所述聚酰胺类树脂包含衍生自哌嗪的构成成分。关于该复合

半透膜,将在后面详细说明。

[0050] 本发明的复合半透膜的保存方法是使复合半透膜与特定的保存液接触的方法,作为使复合半透膜与保存液接触的方法,可举出以下方法:在螺旋型膜元件的状态下接触的方法、在复合半透膜的状态下接触的方法。但是,从通过简单的工序能够良好地保持接触状态的观点出发,优选在膜元件的状态下接触保存液的方法。

[0051] 作为在膜元件的状态下接触保存液的方法,可举出以下方法:使膜元件浸渍在保存液中的方法、将保存液供给至膜元件的供给侧流路的方法、此时使保存液的一部分透过的方法等。在使保存液与膜元件接触后,可以将保存液的一部分从膜元件中除去,也可以在流路的一部分或全部中存在保存液的状态将保存液封入膜元件的内部。在这种情况下,可以对膜元件进行真空抽吸并包装。

[0052] 另外,作为在复合半透膜的状态下接触保存液的方法,可举出以下方法:在制成复合半透膜后,使其连续地浸渍于保存液中,然后进行卷取的方法;在将制膜成卷筒状的复合半透膜放卷的同时使其连续地浸渍于保存液中的方法;向复合半透膜喷雾或流下保存液的方法等。

[0053] 需要说明的是,复合半透膜与保存液的接触状态优选被保持至进行膜分离之前。从这样的观点出发,优选在复合半透膜与保存液接触的状态下包装或密封膜元件的方法,特别优选在真空抽吸的状态下包装或密封膜元件的方法等。

[0054] 需要说明的是,复合半透膜的保存是指包括在复合半透膜或具有复合半透膜的膜元件的运输、保管、移动、运行待机 etc 中保持了复合半透膜的状态的概念。另外,在本发明中,能够在高温环境下保存复合半透膜或膜元件,例如能够在40℃以上、特别是在45℃~55℃下保存复合半透膜或膜元件。

[0055] 作为与复合半透膜接触的保存液,能够使用以下所述的保存液。即,本发明的保存液用于本发明的复合半透膜的保存方法。

[0056] (保存液)

[0057] 在本发明中,作为与复合半透膜接触的保存液,优选使用含有仅由一价阳离子和一价阴离子构成的无机盐和/或有机盐的水溶液。

[0058] 作为构成无机盐和/或有机盐的一价阳离子,可举出:碱金属离子等一价金属离子、铵离子,优选为选自自由 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 构成的组中的一种以上的阳离子,从环境负荷的观点出发,更优选 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 。

[0059] 另外,作为构成所述无机盐和/或所述有机盐的一价阴离子,可举出:卤素离子、碳酸氢根离子、硝酸根离子、亚硫酸氢根离子等一价无机离子、有机羧酸根离子等一价有机酸根离子,优选为选自自由 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCOO}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 构成的组中的一种以上的阴离子,从低腐蚀性的观点出发,更优选 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{HCOO}^-$ 。

[0060] 作为所述无机盐和/或所述有机盐,从在保持 $\text{MgSO}_4$ 的截留率的同时也保持透水性的观点出发,特别优选 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{HCOONa}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 。

[0061] 从保持在高温环境下的复合半透膜的透水性的观点出发,无机盐和/或有机盐的分子量优选为101以下,更优选为98以下,进一步优选为84以下。需要说明的是,关于无机盐和/或有机盐的分子量的下限值,优选为20以上,更优选为40以上。

[0062] 另外,从保持在高温环境下的复合半透膜的透水性的观点出发,构成无机盐和/或

有机盐的一价阳离子的分子量(g/离子摩尔数)优选为40以下,更优选为25以下。从保持在高温环境下的复合半透膜的透水性的观点出发,构成无机盐和/或有机盐的一价阴离子的分子量(g/离子摩尔数)优选为65以下,更优选为45以下。

[0063] 保存液包含水,但也可以包含除水以外的溶剂,作为该溶剂,可举出:乙二醇、甘油、丙二醇等醇类。

[0064] 从保持在高温环境下的复合半透膜的透水性的观点出发,在保存液中,无机盐和/或有机盐的浓度优选为0.5质量%以上,更优选为1质量%以上。另外,从成本的观点出发,在保存液中,无机盐和/或有机盐的浓度优选为5质量%以下,更优选为4质量%以下,特别优选为2质量%以下。

[0065] 此外,作为保存液,优选包含具有抑菌效果或杀菌效果的试剂。作为这样的试剂,可举出:SBS(亚硫酸氢钠)、甲醛、次氯酸类化合物或过氧化氢、苯甲酸等。

[0066] 作为试剂的含量,从抑菌效果或杀菌效果的观点出发,在保存液中优选为0.1质量%~2.0质量%,更优选为0.5质量%~1.0质量%。

[0067] (复合半透膜)

[0068] 作为复合半透膜,使用使一价离子选择性地透过的复合半透膜。优选具备多孔支撑体和与所述多孔支撑体上由聚酰胺类树脂形成的分离功能层,并且所述聚酰胺类树脂包含衍生自哌嗪的构成成分。更优选聚酰胺类树脂包含衍生自哌嗪的构成成分和衍生自均苯三甲酰氯的构成成分。

[0069] 分离功能层由聚酰胺构成,所述聚酰胺例如通过包含脂肪族多官能胺(B)或者芳香族多官能胺(A)和脂肪族多官能胺(B)、以及多官能酰卤的化合物组的反应而形成。在此,在上述化合物组中,芳香族多官能胺(A)在多官能胺中所占的比率优选小于5摩尔%,更优选小于1摩尔%,特别优选为0摩尔%。

[0070] 该聚酰胺具有通过多官能胺(A)、(B)与多官能酰卤反应、更具体地进行聚合(缩聚)而形成的结构单元。其中,在通过脂肪族多官能胺(B)与多官能酰卤的反应而形成的结构单元(C)以及通过芳香族多官能胺(A)与多官能酰卤的反应而形成的结构单元(D)中,结构单元(C)富有柔软性,结构单元(D)趋于刚性。

[0071] 从容易得到使一价离子选择性地透过的复合半透膜的观点出发,化合物组中的脂肪族多官能胺(B)在多官能胺中所占的比率优选为95摩尔%以上,更优选为99摩尔%以上,特别优选为100摩尔%。

[0072] 多官能胺是具有2个以上反应性氨基的胺,例如是具有2个反应性氨基的二元胺。化合物组可以包含2种以上的芳香族多官能胺(A),也可以包含2种以上的脂肪族多官能胺(B)。

[0073] 对芳香族多官能胺(A)没有特别限制,例如为选自间苯二胺、对苯二胺、邻苯二胺、1,3,5-三氨基苯、1,2,4-三氨基苯、3,5-二氨基苯甲酸、2,4-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、N,N'-二甲基间苯二胺、2,4-二氨基苯甲醚、阿米酚和苯二甲胺中的至少一种。芳香族多官能胺(A)优选为选自间苯二胺、对苯二胺和邻苯二胺中的至少一种,更优选为间苯二胺。另外,在化合物组包含2种以上的芳香族多官能胺(A)时,优选包含间苯二胺作为该多官能胺(A)。

[0074] 脂肪族多官能胺(B)例如是脂环式多官能胺。在此情况下,通过与芳香族多官能胺

(A)的组合,能够以更高的水平提高渗透通量。

[0075] 对脂环式多官能胺(B)没有特别限制,例如为选自1,3-二氨基环己烷、1,2-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷和哌嗪及其衍生物中的至少一种。脂环式多官能胺(B)优选为哌嗪或哌嗪衍生物。在此,哌嗪衍生物是指哌嗪的与碳原子或氮原子键合的氢原子中的至少一个被取代基取代的化合物。取代基例如为碳原子数1~4的烷基、氨基、羟基。需要说明的是,由于为多官能胺,因此在与氮原子键合的氢原子被取代的情况下,该取代基为氨基。哌嗪衍生物例如为选自2,5-二甲基哌嗪和4-氨基甲基哌嗪中的至少一种。

[0076] 多官能酰卤是具有2个以上反应性羰基的酰卤。多官能性酰卤可以是芳香族多官能酰卤,也可以是脂肪族多官能酰卤。脂肪族多官能酰卤可以是脂环式多官能酰卤。化合物组可以包含2种以上的多官能酰卤。在化合物组包含具有三元以上的官能数的多官能酰卤的情况下,能够形成由具有交联结构的聚酰胺构成的分离功能层。

[0077] 对芳香族多官能酰卤没有特别限制,例如为选自均苯三甲酰氯、对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯、联苯二甲酰氯、萘二甲酰氯、苯三磺酰氯、苯二磺酰氯和氯磺酰基对苯二甲酰氯中的至少一种。

[0078] 对脂肪族多官能酰卤没有特别限制,例如为选自丙二酰氯、丁二酰氯、戊二酰氯、丙三酰氯、丁三酰氯、戊三酰氯、戊二酰卤、己二酰卤和后述的脂环式多官能酰卤中的至少一种。

[0079] 对脂环式多官能酰卤没有特别限制,例如为选自环丙烷三甲酰氯、环丁烷四甲酰氯、环戊烷三甲酰氯、环戊烷四甲酰氯、环己烷三甲酰氯、四氢呋喃四甲酰氯、环戊烷二甲酰氯、环丁烷二甲酰氯、环己烷二甲酰氯和四氢呋喃二甲酰氯中的至少一种。

[0080] 多孔支撑体的构成只要能够在其上形成分离功能层就没有限制。多孔支撑体例如为在无织物上形成有微孔层的超滤膜。微孔层的平均孔径例如为约0.01 $\mu\text{m}$ ~约0.4 $\mu\text{m}$ 。微孔层的材料例如为聚砜、聚醚砜等聚芳醚砜;聚酰亚胺;聚偏二氟乙烯。其中,从化学稳定性、机械稳定性和热稳定性高的方面考虑,优选聚砜和聚芳醚砜。多孔支撑体可以由环氧树脂等热固性树脂构成的自立型支撑体,在这种情况下,多孔支撑体例如具有0.01 $\mu\text{m}$ ~0.4 $\mu\text{m}$ 的平均孔径。对多孔支撑体的厚度没有特别限制,例如为10 $\mu\text{m}$ ~200 $\mu\text{m}$ ,优选为20 $\mu\text{m}$ ~75 $\mu\text{m}$ 。

[0081] 对多孔支撑体上形成分离功能层的方法没有特别限制,能够采用公知的方法。分离功能层的形成方法例如为界面缩合法、相分离法、薄膜涂布法。界面缩合法为如下方法:使含有多官能胺的胺水溶液与含有多官能酰卤的酰卤有机溶液接触,由此在其接触面(界面)上进行多官能胺与多官能酰卤的反应(缩聚),从而形成由聚酰胺构成的分离功能层。利用该界面缩合的分离功能层的形成能够在多孔支撑体上进行,在这种情况下,在多孔支撑体上直接形成分离功能层。当然,也可以将在除了多孔支撑体上以外的位置例如转印基板上形成的分离功能层载置于多孔支撑体上。界面缩合法的详细内容例如记载于日本特开昭58-24303号公报、日本特开平1-180208号公报等中,能够适当地采用这些公知文献中记载的条件等。在相分离法和薄膜涂布法中,也能够采用公知文献中记载的方法。

[0082] 分离功能层优选如下形成:将含有多官能胺成分的胺水溶液涂布在多孔支撑体上而形成水溶液覆盖层,接着将含有多官能酰卤的酰卤有机溶液涂布在多孔支撑体上并使其与覆盖层接触,并进行界面聚合。

[0083] 在该方法中,对胺水溶液中的多官能胺的浓度没有特别限制,例如为0.1质量%~

10质量%，优选为1质量%~4质量%。另外，在该方法中，对酰卤有机溶液中的多官能酰卤的浓度没有特别限制，例如为0.01质量%~5质量%，优选为0.05质量%~3质量%。

[0084] 在酰卤有机溶液中使用的有机溶剂只要是在水中的溶解度低、不会使多孔支撑体劣化、并且能够溶解多官能酰卤就没有特别限制，例如为环己烷、庚烷、辛烷、壬烷等饱和烃；1,1,2-三氯三氟乙烷等卤代烃。有机溶剂优选为具有300℃以下的沸点的饱和烃，更优选为具有200℃以下的沸点的饱和烃。

[0085] 从在多孔支撑体上涂布胺水溶液开始到涂布酰卤有机溶液为止的时间取决于胺水溶液的组成和粘度以及多孔支撑体的表面的孔径，为约1秒~约180秒，优选为2秒~120秒，更优选为2秒~40秒，特别优选为2秒~10秒。当两者的涂布间隔过长时，在涂布酰卤有机溶液的期间，胺水溶液渗透、扩散至多孔支撑体的内部深处，由此有可能在多孔支撑体中残留大量未反应的多官能胺。另外，渗透至多孔支撑体的内部深处的未反应的多官能胺具有即使通过随后的清洗处理也难以除去的倾向。另一方面，当两者的涂布间隔过短时，在涂布酰卤有机溶液之前，胺水溶液几乎不渗透到多孔支撑体中，在多孔支撑体上存在过量的胺水溶液，由此有时所形成的分离功能层的特性降低。

[0086] 在该方法中，优选在使形成于多孔支撑体上的胺水溶液的覆盖层与酰卤有机溶液接触后，除去存在于多孔支撑体上的过量的有机溶液，并且对形成于多孔支撑体上的膜进行加热干燥而形成分离功能层。通过加热干燥，能够提高分离功能层的机械强度和耐热性。加热干燥的温度例如为70℃~200℃，优选为80℃~130℃。加热时间例如为约30秒~约10分钟，优选为约40秒~约7分钟。

[0087] 化合物组除了包含多官能胺(A)、(B)和多官能酰卤以外，出于容易形成分离功能层、提高所得到的复合半透膜的特性的目的，还能够包含各种添加剂。添加剂例如可以包含在界面缩合法中的胺水溶液和/或酰卤有机溶液中。根据添加剂的种类，残留于所形成的分离功能层中，例如有助于复合半透膜的特性提高。

[0088] 添加剂例如为亲水性聚合物。即，化合物组可以还包含亲水性聚合物。亲水性聚合物例如为选自聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮和聚丙烯酸中的至少一种，优选为聚乙烯醇。在通过界面缩合法形成分离功能层的情况下，多官能胺水溶液可以包含聚乙烯醇等亲水性聚合物。亲水性聚合物通过与多官能胺和多官能酰卤一起共聚，使所形成的分离功能层的表面和内部的亲水性提高。由此，能够进一步提高复合半透膜的渗透通量。添加剂的添加量优选为约0.01质量%~约20质量%，更优选为0.05质量%~5质量%。

[0089] 其他添加剂例如为改善溶液对多孔支撑体的润湿性的十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠和月桂基硫酸钠等表面活性剂；除去通过多官能胺与多官能酰卤的反应而生成的氯化氢的氢氧化钠、磷酸三钠和三乙胺等碱性化合物；成为该反应的催化剂的酰化催化剂；在日本特开平8-224452号公报中记载的溶解度参数为 $8\sim 14(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的化合物。这些化合物可以根据需要添加到胺水溶液中。

[0090] 另外，例如添加剂为四烷基卤化铵或三烷基铵与有机酸的盐。该盐具有使分离功能层的形成变得更容易、改善胺水溶液向多孔支撑体中的吸收性、促进多官能胺与多官能酰卤的反应等效果。该盐可以根据需要添加到胺水溶液。

[0091] 对分离功能层的厚度没有特别限制，通常为约0.05 $\mu\text{m}$ ~约2 $\mu\text{m}$ ，优选为0.1 $\mu\text{m}$ ~1 $\mu\text{m}$ 。分离功能层的厚度优选为均匀的。

[0092] 对分离功能层的形状没有特别限制。可以是形成于多孔支撑体上的一层的分离功能层,也可以是具有日本特开2011-189340号公报中记载的“双重褶皱结构”的分离功能层。

[0093] 分离功能层是由聚酰胺构成的层。只要能够得到本发明的效果,则分离功能层可以包含除了聚酰胺以外的材料。此时,分离功能层是以聚酰胺作为主要成分的层。主要成分是指含有率最大的成分,该含有率通常为50质量%以上,依次更优选为60质量%以上、70质量%以上、80质量%以上、90质量%以上。分离功能层可以是包含聚酰胺的层。

[0094] 本发明的复合半透膜可以是进一步实施了氯处理的膜。通过进行氯处理,有时聚酰胺中的键的不稳定的部分被除去等,从而复合半透膜的渗透通量进一步提高。

[0095] 也可以在本发明的复合半透膜的表面上设置涂层。涂层例如是非离子性的亲水性层,并且是由聚合物构成的层。在设置有作为亲水性层的涂层的情况下,复合半透膜表面的亲水性提高,由此复合半透膜的渗透通量进一步提高。涂层优选设置在复合半透膜的分离功能层侧的表面上。

[0096] 在涂层中使用的聚合物只要不溶解分离功能层和多孔支撑体,并且在使用复合半透膜时(例如水处理时)不溶出,就没有特别限制。该聚合物例如为选自聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、羟丙基纤维素、聚乙二醇和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的皂化物中的至少一种。聚合物优选为聚乙烯醇,特别优选具有99%以上的皂化度的聚乙烯醇。涂层例如能够通过将复合半透膜浸渍在溶解有上述聚合物的溶液中并使其干燥而形成于复合半透膜的表面上。

[0097] 涂层可以具有与构成分离功能层的聚酰胺的交联结构。在此情况下,能够抑制在使用复合半透膜时的涂层的溶出。具有与聚酰胺的交联结构的涂层例如为包含具有90%以上的皂化度的聚乙烯醇的层。使聚乙烯醇与聚酰胺交联的方法没有特别限制,例如可以将分离功能层的表面上形成有聚乙烯醇层的复合半透膜浸渍于盐酸酸性的多元醛溶液中。多元醛例如为戊二醛、对苯二甲醛等二元醛。也可以使用环氧化合物和多元羧酸等有机交联剂和/或硼化合物等无机交联剂作为交联剂代替多元醛或与多元醛一起使用。

[0098] (螺旋型膜元件)

[0099] 本发明的螺旋型膜元件为具有复合半透膜和与所述复合半透膜接触的保存液的螺旋型膜元件,其特征在于,所述复合半透膜为使一价离子选择性地透过的复合半透膜,并且使用本发明的保存液作为所述保存液。因此,除了使用以上所说明的复合半透膜和保存液以外的部分,都能够采用现有的膜元件的构成。

[0100] 螺旋型膜元件例如如图1所示具备有孔的中心管5和卷绕体R,所述卷绕体R包含卷绕于该中心管5上的分离膜1(复合半透膜)。在本发明中,在膜元件中,分离膜1为与保存液接触的状态,能够在该状态下保存(运输、保管等)膜元件。

[0101] 这样的分离膜1与保存液的接触状态能够通过作为在膜元件的状态下接触保存液的方法的前述的方法实现。例如,即使在将膜元件浸渍于保存液中后使保存液从端部自然流下,在分离膜1、膜片L之间的供给侧流路材料2或膜片L内的透过侧流路材料3中也保持保存液,从而能够保持分离膜1与保存液接触的状态。

[0102] 具有保存液的膜元件可以还具有包装袋、包装容器、用于密封端部的盖、端部覆盖材料等。

[0103] 在图1所示的例子中,具备:在相对的分膜1之间夹着透过侧流路材料3的多个膜片L、夹在膜片L彼此之间的供给侧流路材料2、卷绕有膜片L和供给侧流路材料2的有孔的中

心管5、和防止供给侧流路与透过侧流路混合的密封部12。在这种情况下,膜片L内的透过侧流路能够由透过侧流路材料3(也称为透过侧间隔件)形成。

[0104] 也可以通过在分离膜1的表面设置凹凸或槽等而在分离膜1本身上形成供给侧流路和/或透过侧流路,在这种情况下,可以省略供给侧流路材料2和/或透过侧流路材料3。

[0105] 在图1中示出了密封部包含两端密封部和外周侧密封部12的例子。在密封部中,两端密封部通过利用胶粘剂将膜片L的轴心方向A1两侧的两边端部密封而形成。外周侧密封部12通过利用胶粘剂将膜片L的外周侧前端的端部密封而形成。由相对的分離膜1、两端密封部和外周侧密封部12围成的区域为透过侧流路,成为其与中心管5的开孔5a连通的结构。

[0106] 另外,优选具有利用胶粘剂将有孔的中心管5与膜片L的两端密封部的基端侧密封而形成的中央侧密封部。具有隔着这样的中央侧密封部将膜片L和供给侧流路材料2卷绕于中心管5上而形成的卷绕体R。需要说明的是,作为胶粘剂,没有特别限制,能够使用例如氨基甲酸酯类胶粘剂、环氧类胶粘剂等现有公知的所有胶粘剂。

[0107] 可以在膜元件的卷绕体R的上流侧设置具有密封托架等的功能的第一端部构件10,可以在膜元件的卷绕体R的下流侧设置具有抗伸缩材料等的功能的第二端部构件20。

[0108] 在通常的直径8英寸的螺旋型膜元件中,卷绕约15组~约30组膜片L。在使用膜元件时,将膜元件容纳于压力容器(容器)内,将供给液7从膜元件的一个端面侧供给。被供给的供给液7沿着供给侧流路材料2在与中心管5的轴心方向A1平行的方向上流动,并从膜元件的另一个端面侧以浓缩液9的形式排出。另外,在供给液7沿着供给侧流路材料2流动的过程中透过分离膜1的透过液8沿着透过侧流路材料3流动,然后从开孔5a流入中心管5的内部,并从该中心管5的端部排出。

[0109] 供给侧流路材料2通常具有确保用于将流体均匀地供给至膜面上的间隙的作用。这样的供给侧流路材料2例如能够使用网、编织物、凹凸加工片等,能够根据需要适当使用最大厚度为约0.1mm~约3mm的材料。另外,在将流路材料设置于分离膜1的两面的情况下,通常使用不同的流路材料作为在供给液侧的供给侧流路材料2和在透过液侧的透过侧流路材料3。优选供给侧流路材料2使用网眼粗且厚的网状的流路材料,而透过侧流路材料3使用网眼细的纺织物、编织物的流路材料。

[0110] 在海水淡化、废水处理等用途中,在使用RO膜、NF膜的情况下,以在膜片L中夹在相对的分離膜1之间的方式设置透过侧流路材料3。要求该透过侧流路材料3从膜背面支撑对膜施加的压力并且确保透过液8的流路。

[0111] 为了确保这样的功能,优选利用经编织物形成透过侧流路材料3,更优选为在形成编织物后进行了树脂浸渗增强或熔合处理的经编织物。

[0112] 作为分离膜1,使用上述的使一价离子选择性地透过的复合半透膜。

[0113] 在一般的螺旋型膜元件的情况下,在卷绕体R的外周具备外层覆盖材料15。作为外层覆盖材料15,没有特别限制,可举出:各种片、膜、带等,根据需要为了增强而使用纤维增强树脂(FRP)等。作为纤维增强树脂的形成方法,优选如下方法:使用通过使固化性树脂浸渗到纤维中而得到的粗纱,并将其卷绕于卷绕体R的外周上。

[0114] 实施例

[0115] 以下举出实施例对本发明进行说明,但本发明不受这些实施例任何限制。

[0116] [评价和测定方法]

[0117] (1) 使用模拟海水的各种离子的截留率

[0118] 制备表1所示的组成的模拟海水 (pH顺其自然)。将该模拟海水作为原水,对于在实施例1等中使用的市售的膜元件,在水温 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、膜负荷15GFD(加仑/平方英尺/天)、回收率(透过水量/原水流量)15%的条件下循环10分钟以上,然后对透过液进行采样,利用离子浓度测定装置(赛默飞世尔科技公司制造的ICS-6000)进行离子分析,并利用下式计算出各种离子的截留率。

[0119] 截留率(%) =  $\{1 - (\text{透过液中的离子浓度}[\text{mg/L}]) / (\text{供给液与浓缩液的离子浓度的平均值}[\text{mg/L}])\} \times 100$

[0120] 结果,在实施例1等中使用的市售的膜元件的通过上述评价方法测定的一价离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ )的截留率均为50%以下( $\text{Na}^+ = 21\%$ 、 $\text{K}^+ = 23\%$ 、 $\text{Cl}^- = 25\%$ (产品目录值)),并且大于二价离子( $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )的截留率。因此,所使用的复合半透膜是使一价离子选择性地透过的复合半透膜。

[0121] [表1]

成分	浓度
	mg/L
NaCl	27200
CaCl <sub>2</sub>	1180
KCl	740
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	6970
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5200
NaHCO <sub>3</sub>	200

[0123] (2) MgSO<sub>4</sub>的截留率

[0124] 保管前后的膜元件的截留率(盐截留率)如下求出。使用保管前后的膜元件,使硫酸镁(MgSO<sub>4</sub>)水溶液(浓度2000ppm、温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、pH=6.5~7.0)在操作压力0.76MPa、回收率(透过水量/原水流量)15%的条件下循环/透过10分钟以上。使用电导率测定装置(山形东亚DKK制造、CM-41X)进行膜透过液和供给液的电导率测定,根据其结果和校准曲线(浓度-电导率)基于下式计算出MgSO<sub>4</sub>的截留率。

[0125] 截留率 =  $(1 - (\text{膜透过液中的MgSO}_4\text{浓度} / (\text{供给液与浓缩液的MgSO}_4\text{浓度的平均值})) \times 100(\%)$

[0126] (3) 透过水流量、透过水流量比

[0127] 对在测定上述“(2) MgSO<sub>4</sub>的截留率”时的循环10分钟以上后的膜透过液的流量(GPD(加仑/天))进行测定。另外,基于下式计算出保管前后的膜元件的透过水流量比。

[0128] 透过水流量比(-) = 保管后的透过水流量(GPD) / 保管前的透过水流量(GPD)

[0129] 需要说明的是,透过水流量比(-)的目标值为0.95以上。

[0130] 实施例1

[0131] 使用具有使一价离子选择性地透过的复合半透膜(NF膜)的市售的螺旋型膜元件(日东电工株式会社制造,PR0-XS2),在含有3.5质量%NaCl的水溶液(保存液)中浸渍60秒,

然后取出膜元件,在竖立膜元件的状态下使多余的保存液从膜元件中落下。然后,将膜元件装袋,抽吸袋内部进行真空包装。将其放入温度50℃的烘箱中保管27天,对保管前后的MgSO<sub>4</sub>的截留率和透过水流量、透过水流量比进行了评价。将其结果示于表2中。

[0132] 实施例2~14

[0133] 除了在实施例1中使用表2所示的保存液并且以表2所示的保管温度和保管天数进行了保管之外,利用与实施例1相同的方法保管膜元件,并对保管前后的MgSO<sub>4</sub>的截留率和透过水流量、透过水流量比进行了评价。将其结果示于表2中。

[0134] 实施例15

[0135] 除了在实施例1中使用市售的螺旋型膜元件(日东电工株式会社制造,PRO-XS1)作为膜元件之外,利用与实施例1相同的方法保管膜元件,并对保管前后的MgSO<sub>4</sub>的截留率和透过水流量、透过水流量比进行了评价。将其结果示于表2中。需要说明的是,根据使用模拟海水的各种离子的截留率的评价结果,所使用的复合半透膜为使一价离子选择性地透过的复合半透膜。

[0136] 比较例1

[0137] 除了在实施例1中使用丙二醇为主要原料(2质量%)的水溶液(栗田工业株式会社制造,Safeguard 100)作为保存液并且以表2所示的保管温度和保管天数进行了保管之外,利用与实施例1相同的方法保管膜元件,并对保管前后的MgSO<sub>4</sub>的截留率和透过水流量、透过水流量比进行了评价。将其结果示于表2中。

[0138] 比较例2~4

[0139] 除了在实施例1中使用如表2所示的含有二价离子的保存液并且以表2所示的保管温度和保管天数进行了保管之外,利用与实施例1相同的方法保管膜元件,并对保管前后的MgSO<sub>4</sub>的截留率和透过水流量、透过水流量比进行了评价。将其结果示于表2中。

[0140] [表2]

	成分	分子量	浓度	保管温度	保管天数	初始MgSO <sub>4</sub> 截留率	初始透过水流量	保管后截留率	保管后透过水流量	透过水流量比(后/前)
			质量%	℃	天	%	GPD	%	GPD	-
比较例1	Safeguard	76	2.0%	50	32	99.88	10089	99.81	9474	0.94
比较例2	MgCl <sub>2</sub>	94	3.5%	50	27	99.89	11273	99.89	8833	0.78
比较例3	CaCl <sub>2</sub>	110	3.5%	50	27	99.84	10377	99.84	9303	0.90
比较例4	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120	3.5%	50	32	99.95	10548	99.83	7389	0.70
实施例1	NaCl	58	3.5%	50	27	99.89	10222	99.90	10643	1.04
实施例2	NaCl	58	3.5%	60	27	99.90	10643	99.88	10894	1.02
实施例3	NH <sub>4</sub> Cl	53	3.5%	50	39	99.88	9217	99.85	10177	1.10
[0141] 实施例4	NaHCO <sub>3</sub>	63	3.5%	50	32	99.93	10296	99.70	14702	1.43
实施例5	KCl	74	3.5%	50	27	99.83	10133	99.85	9793	0.97
实施例6	NaNO <sub>3</sub>	85	3.5%	50	27	99.83	10058	99.81	10886	1.08
实施例7	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	80	3.5%	50	27	99.94	11637	99.88	13107	1.13
实施例8	CH <sub>3</sub> COONa	82	3.5%	50	27	99.90	12288	99.80	14373	1.17
实施例9	HCOONa	68	3.5%	50	27	99.86	10369	99.82	12362	1.19
实施例10	NaCl	58	2.5%	50	35	99.92	9724	99.85	10349	1.06
实施例11	NaCl	58	2.0%	50	35	99.91	12672	99.86	14072	1.11
实施例12	NaCl	58	1.5%	50	35	99.89	10083	99.83	10722	1.06
实施例13	NaCl	58	1.0%	50	39	99.89	11348	99.92	11373	1.00
实施例14	NaCl	58	0.5%	50	39	99.83	10722	99.93	10452	0.97
实施例15	NaCl	58	3.5%	50	27	99.84	9139	99.81	9486	1.04

[0142] 如表2的结果所示,在使用含有仅由一价阳离子和一价阴离子构成的无机盐和/或

有机盐的水溶液作为保存液的实施例1~15中,即使在高温环境下也不易发生复合半透膜的透水性降低。

[0143] 与此相对,在使用含有二价离子的水溶液作为保存液比较例2~4中,在高温环境下发生了复合半透膜的透水性降低。另外,在使用了丙二醇为主要原料的保存液比较例1中,在高温环境下复合半透膜的透水性降低量被略微抑制,但透水性降低的抑制效果不充分。

[0144] 产业实用性

[0145] 根据本发明的复合半透膜的保存方法、其保存液和具有该保存液的螺旋型膜元件,即使在高温环境下也不易发生复合半透膜的透水性降低,不需要在冷藏(Reefer)集装箱中进行膜元件的运输和保管,在运输和保管的成本、环境负荷方面在产业上是有利的。

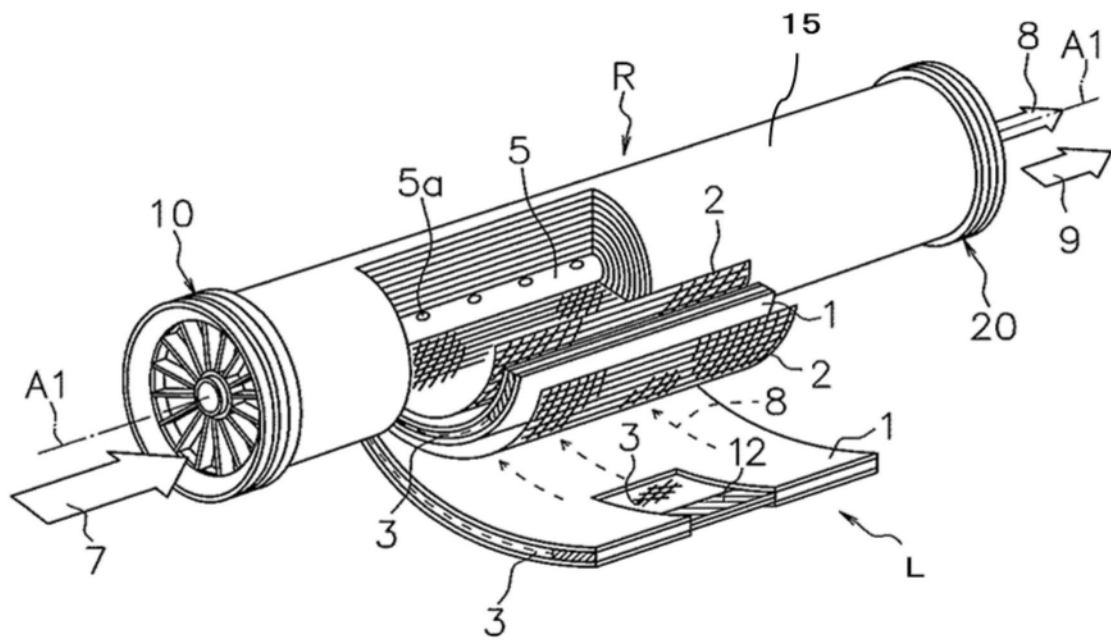


图1