

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6537626号
(P6537626)

(45) 発行日 令和1年7月3日 (2019. 7. 3)

(24) 登録日 令和1年6月14日 (2019. 6. 14)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 D 71/56 (2006. 01)

B O 1 D 71/56

C O 2 F 1/44 (2006. 01)

C O 2 F 1/44

H

B O 1 D 69/12 (2006. 01)

B O 1 D 69/12

B O 1 D 63/10 (2006. 01)

B O 1 D 63/10

B O 1 D 69/02 (2006. 01)

B O 1 D 69/02

請求項の数 25 (全 60 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-550243 (P2017-550243)
 (86) (22) 出願日 平成28年6月2日 (2016. 6. 2)
 (65) 公表番号 特表2018-512999 (P2018-512999A)
 (43) 公表日 平成30年5月24日 (2018. 5. 24)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/035559
 (87) 国際公開番号 W02016/196821
 (87) 国際公開日 平成28年12月8日 (2016. 12. 8)
 審査請求日 平成29年10月16日 (2017. 10. 16)
 (31) 優先権主張番号 14/730, 131
 (32) 優先日 平成27年6月3日 (2015. 6. 3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 517330302
 エルジー・ナノエイチツーオー・インコー
 ポレイテッド
 アメリカ合衆国、90245 カリフォル
 ニア州、エル セグンド レアポート ス
 トリート 750
 (74) 代理人 110000877
 龍華国際特許業務法人
 (72) 発明者 ケーラー、ジェフ
 アメリカ合衆国、90245 カリフォル
 ニア州、エル セグンド レアポート ス
 トリート 750 エルジー・ナノエイチ
 ツーオー・インコーポレイテッド内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜の水分流量を向上させるための化学添加剤 {CHEMICAL ADDITIVES FOR
 ENHANCEMENT OF WATER FLUX OF A MEMBRANE}

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

薄膜複合膜を製造するプロセスであって、

(a) ポリアミンを含む水相及び多官能性酸ハライドを含む有機相を製造するステップと
 して、前記水相または有機相またはその両方は (i) 二座配位子と金属原子または金属イ
 オンを含有する金属キレート添加剤、及び (i i) ホスホルアミドを含む流量向上添加剤
 の組み合わせをさらに含むステップ、

(b) 前記水相を多孔性支持膜の表面に塗布してコーティングされた支持膜を形成するス
 テップ、及び

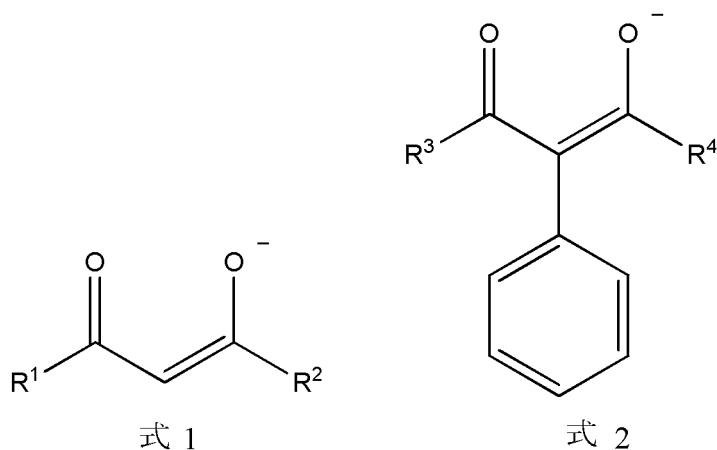
(c) 前記有機相を前記コーティングされた支持膜に塗布し、前記ポリアミン及び前記多
 官能性酸ハライドを界面重合して前記多孔性支持膜及び区別層を含む薄膜複合膜の区別層
 を形成するステップであって、上記ステップにおける前記薄膜複合膜は前記流量向上添加
 剤の組み合わせがない時に製造された薄膜複合膜の水分流量より大きい水分流量を有する
 ものであるステップ、を含むプロセスであって、

前記ホスホルアミドに対する前記金属キレート添加剤の割合は、50 : 1 から 0.5 :
 1 である、プロセス。

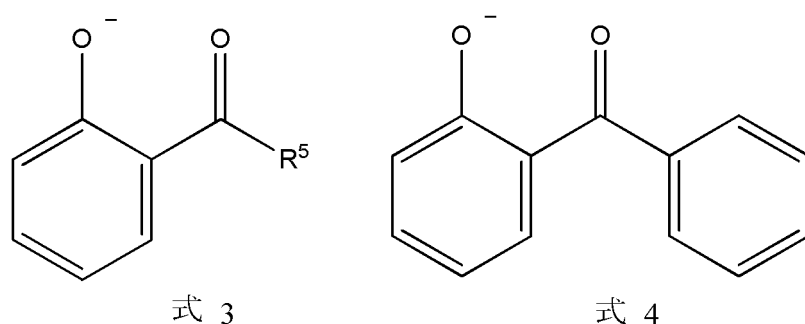
【請求項 2】

前記二座配位子は下記の中から選択され：

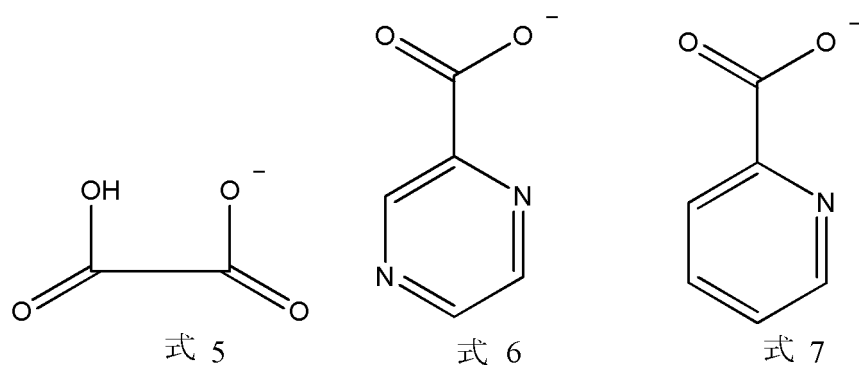
【化 1】



10



20



30

ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 の各々は、個別的に $C_1 - C_{10}$ アルキル、ハロゲン化 $C_1 - C_{10}$ アルキル、5員芳香族環、6員芳香族環、縮合された6員環を2個含有する芳香族二環式化合物及び6員芳香族環に縮合された5員環を含有する芳香族二環式化合物の中から選択される、請求項1に記載のプロセス。

【請求項3】

前記二座配位子はアセチルアセトネート (acac) またはフッ素化アセチルアセトネートである、請求項2に記載のプロセス。

40

【請求項4】

二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤は $Al(acac)_3$ 、 $Al(F_6acac)_3$ 、 $Be(acac)_2$ 、 $Be(F_6acac)_2$ 、 $Ca(acac)_2$ 、 $Ca(F_6acac)_2$ 、 $Cd(acac)_2$ 、 $Cd(F_6acac)_2$ 、 $Ce(acac)_3$ 、 $Ce(F_6acac)_3$ 、 $Cr(acac)_3$ 、 $Co(acac)_3$ 、 $Cu(acac)_2$ 、 $Cu(F_6acac)_2$ 、 $Dy(acac)_3$ 、 $Er(acac)_3$ 、 $Fe(acac)_2$ 、 $Fe(acac)_3$ 、 $Ga(acac)_3$ 、 $Hf(acac)_4$ 、 $In(acac)_3$ 、 $K(acac)$ 、 $Li(acac)$ 、 $Mg(acac)_2$ 、 $Mg(F_6acac)_2$ 、 $Mn(acac)_2$ 、 $Mn(acac)_3$ 、 $MoO_2(acac)_2$ 、 $MoO_2(F_6acac)_2$ 、 $Na(acac)$ 、 $Nd(acac)_3$ 、

50

Nd (F₆ a c a c)₃、Ni (a c a c)₂、Ni (F₆ a c a c)₂、Pd (a c a c)₂、Pr (a c a c)₃、Pr (F₆ a c a c)₃、Ru (a c a c)₃、Ru (F₆ a c a c)₃、Sc (a c a c)₂、Sc (F₆ a c a c)₂、Sm (a c a c)₃、Sn (a c a c)₂、Sn (a c a c)₂ Cl₂、t-butyl-Sn (a c a c)₂、t-butyl-Sn (a c a c)₂ Cl₂、Sn (F₆ a c a c)₂、Sr (a c a c)₂、Sr (F₆ a c a c)₂、Tb (a c a c)₃、V (a c a c)₃、Y (a c a c)₃、Y (F₆ a c a c)₃、Zn (a c a c)₂、Zn (F₆ a c a c)₂ 及び Zr (a c a c)₄ の中から選択され、F₆ a c a c は 1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロアセチルアセトネートを示す、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記二座配位子は β-ジケトンまたはフッ素化 β-ジケトンである、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記二座配位子は、ペンタン-2, 4-ジオネート、1, 5-ジフルオロペンタン-2, 4-ジオネート、1, 1, 5, 5-テトラフルオロペンタン-2, 4-ジオネート、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロペンタン-2, 4-ジオネート、プロパン-1, 3-ジオネート、ブタン-1, 3-ジオネート、4-フルオロブタン-1, 3-ジオネート、4, 4-ジフルオロブタン-1, 3-ジオネート、4, 4, 4-トリフルオロブタン-1, 3-ジオネート、ヘブタン-3, 5-ジオネート、1-フルオロヘキサン-2, 4-ジオネート、1, 5-ジフルオロペンタン-2, 4-ジオネート、1, 1, 5-トリフルオロペンタン-2, 4-ジオネート、1, 1, 5, 5-テトラフルオロペンタン-2, 4-ジオネート、1, 1, 1, 5, 5-ペンタフルオロペンタン-2, 4-ジオネート、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロペンタン-2, 4-ジオネート、オクタン-3, 5-ジオネート及びこれらの組み合わせの中から選択される、請求項 5 に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記金属キレート添加剤内の二座配位子の量は、前記水相の重量を基準に、前記ステップ (a) の水相内で 0.001 重量%～1 重量%の二座配位子の濃度である、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記金属原子または金属イオンは周期律表の 2 族または 13 族から選択される、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記金属原子または金属イオンはアルカリ土類金属である、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記金属キレート添加剤内の金属原子または金属イオンの量は、前記水相または前記有機相の重量を基準に、前記ステップ (a) の水相または有機相内で 0.00001 重量%～1 重量%の金属原子または金属イオンの濃度である、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 11】

前記水相または有機相に添加された金属キレート添加剤の量は、前記水相または前記有機相の重量を基準に、前記ステップ (a) の水相または有機相内で 0.001 重量%～1 重量%の金属キレート添加剤の濃度である、請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記ホスホルアミドは下記式であり：

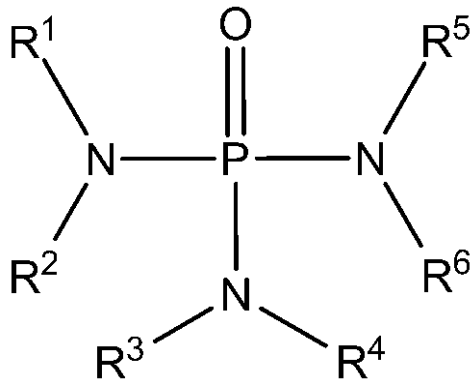
10

20

30

40

【化 2】



ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 の各々は、個別的に水素、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、ハロゲン化 $C_1 - C_{10}$ アルキル、5 員芳香族環、6 員芳香族環、縮合された 6 員環を 2 個含有する芳香族二環式化合物及び 6 員芳香族環に縮合された 5 員環を含有する芳香族二環式化合物の中から選択される、請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 13】

前記流量向上添加剤の組み合わせ内に存在するホスホルアミドの量は、前記水相または有機相の重量を基準に、前記ステップ (a) の水相または有機相内で 0.1% ～ 4% のホスホルアミドの濃度である、請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 14】

前記ホスホルアミドはヘキサメチルホスホルアミド (HMPA) である、請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 15】

前記多孔性支持膜に前記水相を塗布するステップの前に前記水相に界面活性剤、共溶媒、乾燥剤、触媒またはこれらの任意の組み合わせの中から選択された加工補助剤を添加するステップをさらに含む、請求項 1 ～ 14 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 16】

前記多孔性支持膜に前記水相を塗布する前に前記水相内の加工補助剤の量は、前記水相の重量を基準に、0.001 重量% ～ 10 重量% である、請求項 15 に記載のプロセス。

【請求項 17】

前記水相または前記有機相またはその両方は、ゼオライト、フラーレン及び炭素ナノチューブ及びこれらの組み合わせの中から選択されるナノ粒子をさらに含む、請求項 1 ～ 16 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 18】

a) 前記ナノ粒子は、前記水相の重量を基準に、0.001 重量% ～ 0.5 重量% の量で前記ステップ (a) の水相内に存在し、または

b) 前記ナノ粒子は、前記有機相の重量を基準に、0.001 重量% ～ 0.5 重量% の量で前記ステップ (b) の有機相内に存在し、または

c) a) 及び b) の両方である、請求項 17 に記載のプロセス。

【請求項 19】

前記薄膜複合膜は逆浸透膜である、請求項 1 ～ 18 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 20】

多孔性支持膜、及び

前記多孔性支持膜の表面上にポリアミン及び多官能性酸ハライドを界面重合することによって形成された区別層を含み、

前記区別層は、二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤及びホスホルアミドを含む、流量向上添加剤の組み合わせを含み、

前記ホスホルアミドに対する前記金属キレート添加剤の割合は、50 : 1 から 0.5 : 1 である、

10

20

30

40

50

薄膜複合膜。

【請求項 2 1】

逆浸透膜である、請求項 2 0 に記載の薄膜複合膜。

【請求項 2 2】

2, 0 0 0 p p m 以下の N a C l を含有する水道水または汽水を精製する方法であって

、

a) 1 5 0 p s i 以下の静水圧で前記水道水を請求項 1 9 の逆浸透膜と接触させるステップ、または

b) 2 2 5 p s i 以下または 1 5 0 p s i 以下の静水圧で前記汽水を請求項 1 9 の逆浸透膜と接触させるステップを含む方法。

10

【請求項 2 3】

前記逆浸透膜を汽水と接触させるステップは 1 5 0 p s i で少なくとも 2 0 g f d の水分流量を生成する、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

中心穿孔されたチューブに螺旋状に巻き取られた請求項 2 1 の逆浸透膜を含む逆浸透モジュール。

【請求項 2 5】

逆浸透膜であって、

支持膜、及び

前記支持膜の表面上にポリアミン及び多官能性酸ハライドを界面重合することによって形成された区別層を含み、

20

前記区別層は、二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤及びホスホルアミドを含む、流量向上添加剤の組み合わせを含み、

前記ホスホルアミドに対する前記金属キレート添加剤の割合は、5 0 : 1 から 0 . 5 : 1 であって、

前記逆浸透膜は、前記逆浸透膜が 2 5 ℃の温度及び 1 5 0 p s i の圧力で 2, 0 0 0 p p m N a C l を含有する脱イオン水に露出される場合、少なくとも 2 0 g f d の水分流量を示し、または

前記逆浸透膜は、前記逆浸透膜が 2 5 ℃の温度及び 1 5 0 p s i の圧力で 2, 0 0 0 p p m N a C l を含有する脱イオン水に露出される場合、少なくとも 9 9 . 3 % の脱塩率を示す逆浸透膜。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

[関連出願の参照]

本出願は 2 0 1 5 年 6 月 3 日に米国特許庁に提出された米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 7 3 0, 1 3 1 号明細書の出願日の利益を主張し、その内容の全ては本明細書に含まれる。

【0 0 0 2】

脱塩率に顕著な損失なしで高い流量を達成し、長期間にかけて安定した、水道水、海水及び汽水のような水を精製するために、ナノ濾過、逆浸透または正浸透用として用いられる膜を含む薄膜複合 (T F C) 膜及び T F C 膜の製造方法が提供される。特に、添加剤を含まない T F C 膜に比べて、脱塩率を維持し、且つ、より大きい流量の向上を達成する、界面重合反応において添加剤の組み合わせを含む T F C 膜及び前記膜の製造方法が提供される。

40

【背景技術】

【0 0 0 3】

薄膜複合 (T F C) 膜は、水道水、海水及び汽水の精製、超純水の生成、廃水処理及び有機物の水溶液流 (a q u e o u s s t r e a m s) からの分離のための正浸透、逆浸透 (R O) 及びナノ濾過システムに多く用いられる。ポリ尿素、ポリアミド、ポリエーテ

50

ル、ポリ尿素アミド及び芳香族ポリアミド類のような重合体物質から開発されたものを含む様々なTFC膜が存在する。共通に用いられるTFC膜は、架橋された芳香族ポリアミド薄膜でコーティングされたポリスルホンのような多孔性の高度な透過性支持体から製造されたものである。透過度、選択度及び防汚性能の面でそのような膜の性能は、多くの場合、膜、特に薄膜または区別層の性質に依存する。

【0004】

よって、水の精製に用いられる場合、高い流量を達成し、脱塩特性が維持または改善されるのを示す逆浸透、正浸透及びナノ濾過膜を含むTFC膜の開発に対する要求が存在する。膜を製造する方法も好ましい。それにより、高い流量を達成し、脱塩特性が維持または改善されるのを示すTFC膜及び前記膜を製造する方法を提供することが本願の目的のうちの一つである。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこで、本発明は、脱塩率を維持または改善し、且つ、膜の流量を向上させ、従来技術の制限及び短所による一つ以上の問題点を実質的に除去する薄膜複合膜に対する化学添加剤に関する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

一様態において、流量が増加し、脱塩率が維持または改善されたTFC膜を製造するためのプロセスが提供され、プロセスは、多孔性支持膜を提供するステップ、及び多孔性支持膜上で1, 3-ジアミノベンゼンのようなポリアミンを含有する第1溶液及びホスホルアミド(phosphoramidate)及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤を含む流量向上添加剤の組み合わせを多官能性アシルハライド、例えば、トリメソイルクロリドを含有する第2溶液と接触させるステップとして、溶液が接触する場合、ポリアミンと多官能性酸ハライド間の界面重合は多孔性支持膜上に区別層を形成して増加した流量、脱塩及び防汚特性を有する高度な透過性逆浸透膜を形成するステップを含む。

20

【0007】

本発明は、RO膜のような高度な透過性TFC膜を製造する界面重合プロセスにおいて、多孔性支持膜上にa) 1, 3-ジアミノベンゼンを含有する第1溶液、及びb) トリメソイルクロリドを含有する第2溶液を接触させるステップとして、a) 及びb) の溶液のうち少なくとも一つは前記溶液が先に接触する場合にホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤を含む流量向上添加剤の組み合わせを含有するステップ及び高度な透過性膜を回収するステップを含むプロセスを提供することができる。一部の実施形態において、第1溶液は極性溶媒を含む。一部の実施形態において、極性溶媒は水を含む。一部の実施形態において、第1溶液は水溶液である。一部の実施形態において、ホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤を含む流量向上添加剤の組み合わせは第1溶液内にある。一部の実施形態において、第2溶液は非極性有機溶媒を含む。一部の実施形態において、ホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤を含む流量向上添加剤の組み合わせは第2溶液内にある。

30

40

【0008】

本発明の長所は、提供された方法により製造されたRO膜のような高度な透過性TFC膜は、低い圧力で2,000 ppm以下のNaClを含有する汽水を精製することができるということである。例えば、本願に記載されたプロセスを利用して製造された膜を含有するモジュールを用いて比較的到低圧条件、すなわち、約225 psi以下で、そして一部の実施形態において、約150 psi以下の圧力で汽水から飲用水の流れ(stream)を生成することができる。

【0009】

50

これらの低圧条件の長所は、逆浸透システムに対して主に求められるものよりさらに中間程度の圧力定格（pressure rating）を有する圧力容器、ポンプ、バルブ及び配管が用いられて、高価の高圧定格システムの費用を回避できるということである。これは、脱塩システムの初期資本費用を実質的に減少させる。

【0010】

また他の長所は、標準高圧海水脱塩システムに比べて運転費用が減少するということがある。運転圧力は従来の高圧海水RO脱塩化設備に求められるものより低いため、電力費用がさらに低い。

【0011】

本発明の更なる特徴及び長所は以後の明細書で説明されるものであり、明細書から部分的に明らかになるか、本発明の実行によって学習できるものである。本発明の目的及びその他の長所は、添付された図面だけでなく、本文書の書面明細書及び特許請求の範囲で特に指摘された構造によって達成及び取得されるであろう。

【0012】

逆浸透膜のような薄膜複合膜を製造するプロセスが提供される。例示的なプロセスは、ポリアミン及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤及びホスホルアミドを含む添加剤の流量向上組み合わせを含有する水相を製造するステップ、及び多官能性酸ハライドを含有する有機相を製造するステップを含む。プロセスは水相を多孔性支持膜の表面に塗布してコーティングされた支持膜を形成するステップ、及びコーティングされた支持膜に有機相を塗布してポリアミン及び多官能性酸ハライドを界面重合して区別層を形成して逆浸透膜を形成するステップをさらに含み、膜は多孔性支持膜及び区別層を含む。区別層は、多孔性支持膜を水相溶液から最も多くコーティングされる多官能性アミン単量体でコーティングすることによって製造される複合ポリアミド膜であってもよい。水が好ましい極性溶媒であるとしても、低級一価アルコール類、ケトン類及びアセトニトリルのような他の溶媒が用いられてもよい。その次に、通常、多官能性酸ハライドは有機相溶液から支持膜に塗布されることができる。

【0013】

一部の実施形態において、極性溶液はポリアミンを含有する水相であり、多孔性支持体上に先にコーティングされてコーティングされた支持膜を形成し、その後、アシルハライド溶液を含有する有機相を塗布する。単量体は接触する場合に反応して、重合して支持膜の上面に重合体（例えば、ポリアミド）区別層を製造することができる。ポリアミン及び多官能性酸ハライドの界面重合は区別層を形成して、逆浸透（RO）膜を形成し、RO膜は多孔性支持膜及び区別層を含む。プロセスにより製造された逆浸透膜は、流量向上組み合わせがない場合に製造された膜の流量及び脱塩率を超過する流量及び脱塩率を有することを特徴とする。

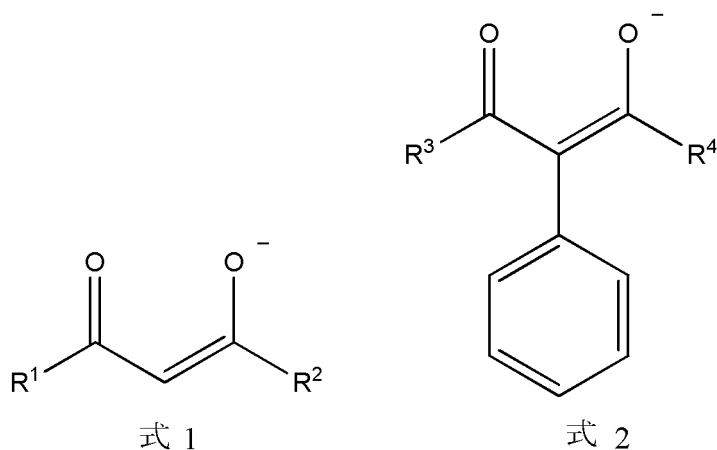
【0014】

一部の実施形態において、プロセスに用いられたポリアミンは、ジアミノベンゼン、トリアミノベンゼン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 4-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノアニソール、キシレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ピペラジン及びトリス（2-ジアミノエチル）アミンからなる群より選択されることができる。一部の実施形態において、プロセスに用いられた多官能性酸ハライドは、トリメソイルクロリド、トリメリット酸クロリド、イソフタロイルクロリド及びテレフタロイルクロリドからなる群より選択されることができる。

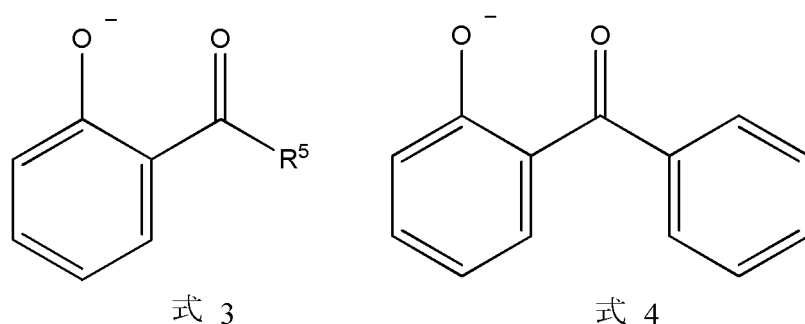
【0015】

一部の実施形態において、プロセスに用いられた二座配位子は下記式の中から選択されることができる：

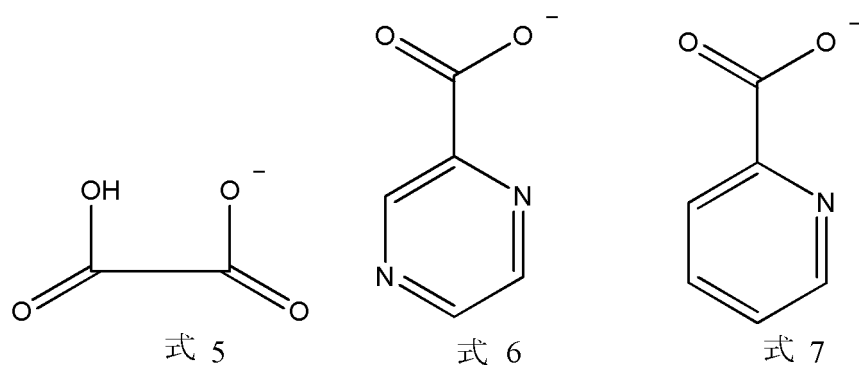
【化 1】



10



20



30

ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 の各々は、個別的に $C_1 - C_{10}$ アルキル、ハロゲン化 $C_1 - C_{10}$ アルキル、5員または6員の芳香族環、縮合された6員環を2個含有する芳香族二環系及び6員芳香族環に縮合された5員環を含有する芳香族二環系の中から選択される。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 の各々は、個別的に $C_1 - C_6$ アルキル及びハロゲン化 $C_1 - C_6$ アルキルの中から選択される。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 または R^5 のいずれか一つは、フェニル、ベンジル、N、O 及び S の中から選択された1～4個のヘテロ原子を含有する $C_1 - C_5$ 芳香族環及びN、O 及び S の中から選択された1～4個のヘテロ原子を含有する $C_5 - C_9$ 二環芳香族環系の中から選択される。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 または R^5 のいずれか一つは、フラニル、ピロリル、チオフェニル (thiophenyl)、イミダゾリル、ピラゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、フェニル、ピリジニル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、プリニル、ベンズオキサゾリル、ベンズチアゾリル、ベンズイソオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチオフェニル、インダゾリル、ベンゾ [c] -チオフェニル、イソインドリル、イソベンゾフラニル、ナフタレンイル (naphthalenyl)、キノリニル、キノキサリニル、キナゾリニル及びイソキノリニルの中から選択される。

40

【0016】

二座配位子は、アセチルアセトネート (acac) またはフッ素化アセチルアセトネー

50

トであってもよい。一部の実施形態において、二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤は $\text{Al}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Al}(\text{F}_6\text{acac})_3$ 、 $\text{Be}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Be}(\text{F}_6\text{acac})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{F}_6\text{acac})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{F}_6\text{acac})_2$ 、 $\text{Ce}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{F}_6\text{acac})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{F}_6\text{acac})_2$ 、 $\text{Dy}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Er}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Ga}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Hf}(\text{acac})_4$ 、 $\text{In}(\text{acac})_3$ 、 $\text{K}(\text{acac})$ 、 $\text{Li}(\text{acac})$ 、 $\text{Mg}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{F}_6\text{acac})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 、 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 、 $\text{MoO}_2(\text{F}_6\text{acac})_2$ 、 $\text{Na}(\text{acac})$ 、 $\text{Nd}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Nd}(\text{F}_6\text{acac})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{F}_6\text{acac})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Pr}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Pr}(\text{F}_6\text{acac})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{F}_6\text{acac})_3$ 、 $\text{Sc}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Sc}(\text{F}_6\text{acac})_2$ 、 $\text{Sm}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Sn}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{t-butyl-Sn}(\text{acac})_2$ 、 $\text{t-butyl-Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Sn}(\text{F}_6\text{acac})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{F}_6\text{acac})_2$ 、 $\text{Tb}(\text{acac})_3$ 、 $\text{V}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Y}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Y}(\text{F}_6\text{acac})_3$ 、 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{F}_6\text{acac})_2$ 及び $\text{Zr}(\text{acac})_4$ の中から選択されることができ、 F_6acac は 1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロアセチルアセトネートを示す。

10

【0017】

20

一部の実施形態において、プロセスに用いられた二座配位子は、 β -ジケトンまたはフッ素化 β -ジケトンであってもよい。例えば、二座配位子は、ペンタン-2, 4-ジオネート；1, 5-ジフルオロペンタン-2, 4-ジオネート；1, 1, 5, 5-テトラフルオロペンタン-2, 4-ジオネート；1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロペンタン-2, 4-ジオネート；プロパン-1, 3-ジオネート；ブタン-1, 3-ジオネート；4-フルオロブタン-1, 3-ジオネート；4, 4-ジフルオロブタン-1, 3-ジオネート；4, 4, 4-トリフルオロブタン-1, 3-ジオネート；ヘプタン-3, 5-ジオネート；1-フルオロヘキサン-2, 4-ジオネート；1, 5-ジフルオロペンタン-2, 4-ジオネート；1, 1, 5-トリフルオロペンタン-2, 4-ジオネート；1, 1, 5, 5-テトラフルオロペンタン-2, 4-ジオネート；1, 1, 1, 5, 5-ペンタフルオロペンタン-2, 4-ジオネート；1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロペンタン-2, 4-ジオネート；オクタン-3, 5-ジオネート及びこれらの組み合わせの中から選択されることができる。プロセスの一部の実施形態において、金属キレート添加剤内の二座配位子の量は、水相の重量を基準に、水相内で約 0.001 重量%～約 1 重量%の二座配位子の濃度を算出することができる。

30

【0018】

本願に提供されたプロセスにおいて、金属キレート添加剤の金属原子または金属イオンは周期律表の 2 族または 13 族から選択されることができる。一部の実施形態において、金属原子または金属イオンはアルカリ土類金属である。例えば、金属原子または金属イオンは、ベリリウム (Be)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr) 及びバリウム (Ba) からなる群より選択されることができる。一部の実施形態において、金属原子または金属イオンは、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga) 及びインジウム (In) からなる群より選択される。金属キレート添加剤内の金属原子または金属イオンの量は、水相の重量を基準に、水相内で約 0.00001 重量%～約 1 重量%の金属原子または金属イオンの濃度を算出することができる。

40

【0019】

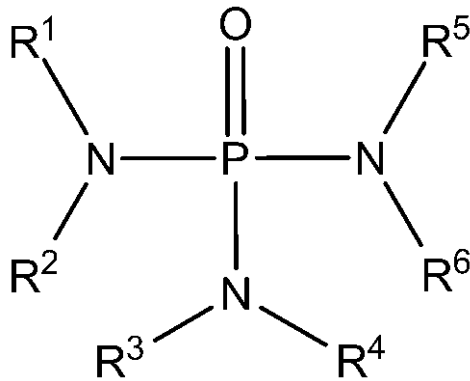
水相に添加された添加剤の流量向上組み合わせ内の金属キレート添加剤の量は、水相の重量を基準に、水相内で約 0.001 重量%～約 1 重量%の金属キレート添加剤の濃度を算出することができる。

【0020】

50

一部の実施形態において、プロセスに用いられたホスホルアミドは下記式を有することができる：

【化 2】



ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 の各々は、個別的に水素、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、ハロゲン化 $C_1 - C_{10}$ アルキル、5 員芳香族環、6 員芳香族環、縮合された 6 員環を 2 個含有する芳香族二環系及び 6 員芳香族環に縮合された 5 員環を含有する芳香族二環系の中から選択される。本願で提供されたプロセスにおいて、添加剤の流量向上組み合わせ内に存在するホスホルアミドの量は、水相の重量を基準に、約 0.1% ~ 4% である水相内のホスホルアミドの濃度に達する。任意のホスホルアミドが選択されることができる。一部の実施形態において、ホスホルアミドは、ヘキサメチルホスホルアミド (HMPA) のようなヘキサ ($C_1 - C_6$ - アルキル) ホスホルアミドである。

【0021】

プロセスは、多孔性支持膜に水相を塗布するステップの前に水相に界面活性剤、共溶媒、乾燥剤、触媒またはこれらの任意の組み合わせの中から選択された加工補助剤を添加するステップをさらに含むことができる。水相内の加工補助剤の量は、水相の重量を基準に、約 0.001 重量% ~ 約 10 重量% であってもよい。

【0022】

一部の実施形態において、プロセスは、多孔性支持膜に水相を塗布するステップの前に水相に界面活性剤を添加するステップをさらに含む。界面活性剤は、非イオン性、カチオン性、アニオン性及び両性界面活性剤の中から選択されることができる。例示的な界面活性剤は、ナトリウムラウリルサルフェート (SLS)、アルキルエーテルサルフェート類、アルキルサルフェート類、オレフィンスルホネート類、アルキルエーテルカルボキシレート類、スルホサクシネート類、芳香族スルホネート類、オクチルフェノールエトキシレート類、エトキシ化ノニルフェノール類、アルキルポリ (エチレンオキシド)、ポリ (エチレンオキシド) 及びポリ (プロピレンオキシド) の共重合体 (商業的にポロキサマー類またはポロキサミン類と呼ばれる)、アルキルポリグルコシド類、例えば、オクチルグルコシドまたはデシルマルトシド、脂肪酸アルコール類、例えば、セチルアルコールまたはオレイルアルコール、コカミド MEA、コカミド DEA、アルキルヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムブロミドまたはクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドまたはクロリド及びアルキルベタイン類を含む。これらの中でも SLS、オクチルフェノールエトキシレート類及びエトキシ化ノニルフェノール類が好ましい。界面活性剤が存在する場合、水相内の界面活性剤の量は、水相の重量を基準に、約 0.005 重量% ~ 約 0.5 重量% であってもよい。

【0023】

共溶媒は極性非プロトン性溶媒であってもよい。例示的な極性非プロトン性溶媒は、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジエチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドン、ジクロロメタン、エチルアセテート、メチルアセテート、イソプロピルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトニトリル及びこれらの任意の組み合わせを含む。

【0024】

加工補助剤は乾燥剤を含むことができる。乾燥剤は乾燥時に区別層の透過の損失を防止するために含まれる。界面重合に干渉しない任意の乾燥剤が用いられることができる。例示的な乾燥剤は、炭化水素、エーテル、グリセリン、クエン酸、グリコール、グルコース、スクロース、トリエチルアンモニウムカンファースルホネート、トリエチルアンモニウムベンゼンスルホネート、トリエチルアンモニウムトルエンスルホネート、トリエチルアンモニウムメタンスルホネート、アンモニウムカンファースルホネート、アンモニウムベンゼンスルホネート及びこれらの任意の組み合わせを含む。乾燥剤が存在する場合、乾燥剤は、水相の重量を基準に、約0.001重量%～約10重量%の量で水相内に存在することができる。

10

【0025】

本願で提供されたプロセスにおいて、水相または有機相またはその両方はナノ粒子を含むことができる。ナノ粒子は、ゼオライトまたは炭素ナノ粒子（例えば、フラーレンまたは炭素ナノチューブ）またはこれらの組み合わせであってもよい。ナノ粒子が存在する場合、ナノ粒子は、溶液の重量を基準に、約0.001重量%～約0.5重量%の量で水相または有機相またはその両方に存在することができる。

【0026】

本願で提供されたプロセスにより製造された逆浸透膜のような薄膜複合膜も提供される。一部の例示において、膜は25℃の温度及び150 p s iの圧力で2,000 p p m N a C lを含有する脱イオン水に膜を露出させることによって決定された少なくとも20 g f d、25 g f d、30 g f dまたはそれ以上の流量を示すことができる。一部の例示において、膜は25℃の温度及び150 p s iの圧力で2,000 p p m N a C lを含有する脱イオン水に膜を露出させることによって決定された少なくとも99.3%の脱塩率を示すことができる。

20

【0027】

海水または汽水を精製する方法も提供される。汽水は2,000 p p m以下のN a C lを含有することができる。一部の例示において、方法は、汽水を本願に記載されたプロセスにより製造された逆浸透膜のような薄膜複合膜と接触させるステップを含む。静水圧は精製される水によって膜に加えられる。一部の例示において、約225 p s i以下の静水圧が海水または汽水を通じて膜に加えられる。低電力方法も提供される。この方法において、約150 p s i以下の静水圧が海水または汽水を通じて膜に加えられる。本願で提供された方法により製造された膜を用いることにより、海水または汽水を精製する方法は、少なくとも25 g f d、30 g f d、31 g f d、32 g f dまたはそれ以上のような少なくとも20 g f dの流量を生成することができる。

30

【0028】

本願に記載された方法のいずれか一つによって製造された逆浸透膜を含む逆浸透部材も提供される。部材において、逆浸透膜は中心多孔性浸透収集チューブ（c e n t r a l p o r o u s p e r m e a t e c o l l e c t i o n t u b e）に螺旋状に巻き取られることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0029】

本発明のより良い理解のために含まれ、本明細書の一部に含まれ、本明細書の一部を構成するように含まれた添付図面は本発明の一実施形態を例示し、明細書と共に本発明の原理を説明する役割をする。

【0030】

【図1】巻き取られたモジュールの例示的な実施形態である。

【発明を実施するための形態】

【0031】

A. 定義

別に定義しない限り、本願に用いられた全ての技術及び科学用語は、本発明が属する技

50

術分野で通常の技術を有する者によって共通に理解されるものと同じ意味を有する。別に指摘しない限り、本願の開示全体において参照された全ての特許、特許出願、公開された出願及び発刊文、ウェブサイト及びその他の公開された材料はその全体が参照として含まれている。本願において、用語に対する複数の定義が存在する場合、本セクションにあるものが優れる。URLまたは他のそのような識別子またはアドレスに対して参照がなされた場合、そのような識別子は変更されてもよく、インターネットに対する特定の情報が往来できるが、同等な情報はインターネットを検索することによって探せるものと理解される。これに対する参照はそのような情報の利用可能性及び公開的な流布の証拠となる。

【0032】

本願に用いられた単数型「一つ」、「一つの」及び「前記」は、文脈上、明らかに別に指示しない限り、複数の指示対象を含む。

10

【0033】

本願に用いられた範囲及び数量は「約」特定の数値または範囲で表現されることができる。「約」は正確な数量も含む。よって、「約5パーセント」は「約5パーセント」又「5パーセント」を意味する。「約」は出願または意図された目的に対する通常の実験エラーの範囲内を意味する。

【0034】

本願に用いられた「選択的」または「選択的に」は順次記載された事象または状況が発生するかまたは発生していないことを意味し、明細書は前記事象または状況が発生した場合及び前記事象または状況が発生していない場合を含むことを意味する。例えば、システム内で選択的な成分はシステム内で存在するかまたは存在しないことを意味する。

20

【0035】

本願に用いられた「アルキル」という用語は、少なくとも一つの炭素原子を含有する直鎖、分枝鎖または環状鎖及び炭素原子の間に二重または三重結合がないことを指し示す。炭素原子の個数は、例えば、1～6個の炭素原子、2～5個の炭素原子、3～4個の炭素原子、2～6個の炭素原子、3～6個の炭素原子、2～4個の炭素原子及び1～5個の炭素原子として列挙される。炭素原子の個数は、例えば、 $C_1 - C_6$ で表されることができる。

【0036】

本願に用いられた $C_1 - C_x$ は $C_1 - C_2$ 、 $C_1 - C_3$ 、 $C_1 - C_4$ 、 $C_2 - C_4$ 、 $\cdot \cdot \cdot C_1 - C_x$ を含む。

30

【0037】

本願に用いられた「芳香族環」は $4n + 2$ 個の電子によって占有された π -分子軌道のアレイを含有する環を示し、ここで、 n は整数である。多くの芳香族環または環系は 6π -電子を有する。芳香族環は5または6員の単環であってもよく、2以上の縮合5または6員環を含有する二環系であってもよい。

【0038】

本願に用いられた「流量」は、与えられた時間の間に与えられた膜領域をかん流する、液体の量のような単位時間あたりに単位面積をかん流する物質の量を示す。一般に、流量は、膜の厚さ、供給原料組成物、供給原料の温度、下流真空及び供給原料側の圧力に依存する。

40

【0039】

本願に用いられた「組み合わせ」は、2個の項目の間または2個超過の項目の中での任意の会合 (association) を指し示す。会合は空間的であってもよく、共通目的のための2以上の項目の利用を指し示す。

【0040】

本願に用いられた「流量向上組み合わせ」または「添加剤の流量向上組み合わせ」または「流量向上添加剤の組み合わせ」は、膜の流量を共に改善する少なくとも2個の成分の組み合わせを指し示す。

【0041】

50

本願に用いられた「キレート」は、金属原子またはイオン及びキレート剤を含む組み合わせを指し示す。

【0042】

本願に用いられた「キレート剤」は、単一金属原子またはイオンに2以上の結合を形成できる化学物質を指し示す。

【0043】

本願に用いられた「二座配位子」は、単一金属原子または金属イオンに2個の結合を形成できるキレート剤を指し示す。

【0044】

本願に用いられた「金属キレート添加剤」は、少なくとも一つの二座配位子と金属原子または金属イオンを含む添加剤である。

10

【0045】

本願に用いられた「界面活性剤」という用語は、空気／水、空気／オイル及び／又はオイル／水の界面で吸収する分子を指し示し、その表面エネルギーを実質的に減少させる。界面活性剤は一般的に表面活性部分の電荷に応じて分類され、カチオン性、アニオン性、非イオン性及び両性の界面活性剤に分類される。

【0046】

本願に用いられた「薄膜複合膜」は、非類似物質が共に結合されて単一膜を形成する層を有する膜を指し示す。

【0047】

20

本願に用いられた「ハロゲン化」は、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素またはこれらの任意の組み合わせのような一つ以上のハロゲン置換体の存在を指し示す。例えば、ハロゲン化 C_1 アルキルは、 CH_2Cl 、 $CHCl_2$ 、 CCl_3 、 CH_2F 、 CHF_2 、 CF_3 、 CH_2Br 、 $CHBr_2$ 、 CBr_3 、 CH_2I 、 CHI_2 または CI_3 のいずれか一つであってもよい。

【0048】

本願に用いられた「接触する」という用語は、二つ以上の物質を十分に近接させ、それにより、これらが相互作用することを指し示す。

【0049】

本願に用いられた「gfd」は $gal\ lons / ft^2 / day$ を示す。

30

【0050】

B. 流量向上添加剤を含有する薄膜複合膜

多孔性支持膜上で二つの非混和相内の単量体、例えば、非極性（すなわち、有機）相内の単量体と極性（すなわち、水）相内の単量体の界面重合により生成された薄膜複合（TFC）膜及びTFC膜の製造方法が提供される。提供されたTFC膜は、水相または有機相またはその両方内にホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤を含む添加剤を含有する。添加剤の組み合わせにより、TFC膜は、添加剤の組み合わせを含有しないTFC膜に比べて、例えば、水の精製に用いられる場合、例えば、向上した流量及び脱塩特性が維持または改善されるような有利な性質を示す。

40

【0051】

特に、本願に提供されたTFC膜は、水相または有機相またはその両方内にホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤を含む添加剤を含有する。添加剤が一つの相に共に添加されてもよく、例えば、両方とも水相に添加されるか、または両方とも有機相に添加されてもよく、添加剤が個別的に相異した相に添加されてもよい。例えば、一部の実施形態において、ホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤の両方は水相に添加される。一部の実施形態において、ホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤の両方は有機相に添加される。一部の実施形態において、ホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤の

50

両方は水相及び有機相に添加される。一部の実施形態において、ホスホルアミドは水相に添加され、二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤は有機相に添加される。一部の実施形態において、ホスホルアミドは有機相に添加され、二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤は水相に添加される。

【0052】

TFC膜は、多孔性支持膜上で有機相内のポリアミン単量体と有機相内の多官能性アシルハライド単量体を界面重合して基板の上面の上に薄い選択層を形成することによって生成される。水相または有機相またはその両方は、ホスホルアミドを0.1重量%～4重量%及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤を0.001重量%～1重量%含有する。添加剤の組み合わせ、特に、ホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤の組み合わせは、ホスホルアミドまたは二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤のいずれか一つを単独で含有するTFC膜に比べて、汽水条件下で安定した、流量が増加し、脱塩に顕著な損失のないTFC膜を生成するようになる。TFC膜及び前記膜を生成する方法の更なる説明及び例は下記に提供される。

10

【0053】

本願に記載されたTFC膜は、水相または有機相またはその両方内にホスホルアミドまたは二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤のいずれか一つのみを用いて製造されたTFC膜に比べて有利な性質を有すると本願に示されている。特に、本願に提供されたTFC膜は、水相または有機相またはその両方内にホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤を含む添加剤の組み合わせを用いる。水相または有機相またはその両方にホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤の両方を用いて製造されたTFC膜は、ホスホルアミドまたは二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤のいずれか一つのみを含有するか、またはどれも含有しない水相または有機相のように、ホスホルアミドまたは二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤の組み合わせを含有していない水相または有機相を用いて製造された膜に比べて、流量は増加し、脱塩には顕著な損失をもたらさない膜が生成されることが本願に示されている。また、水相または有機相またはその両方にホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤の両方を用いて製造された膜は、例えば、汽水条件下で安定している。

20

30

【0054】

また、界面重合を経ることのように、水相または有機相またはその両方にホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤の組み合わせを含む薄膜複合膜を生成する方法が本願に提供される。よって、添加剤の組み合わせを含有しないTFC膜に比べて、多孔性支持膜上での界面重合反応の水相または有機相またはその両方にホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤の組み合わせを含ませて、例えば、水の精製に用いられる場合、流量が向上し、脱塩特性が維持または改善されたTFC膜を生成する方法のように、そのようなTFC膜を生成する方法が本願に提供される。

40

【0055】

1. ホスホルアミド添加剤

本願に提供されたTFC膜は、TFC膜を形成する界面重合反応の水相または有機相またはその両方に一つ以上の添加剤を含有する。例示的な添加剤はホスホルアミドである。本願で提供された膜と方法での使用のための好適なホスホルアミド類は、界面重合反応の水相または有機相またはその両方に含まれる場合、流量、脱塩率及び安定性を含むが、これに限定されない、生成された膜の特性を維持または改善する任意のホスホルアミドを含む。

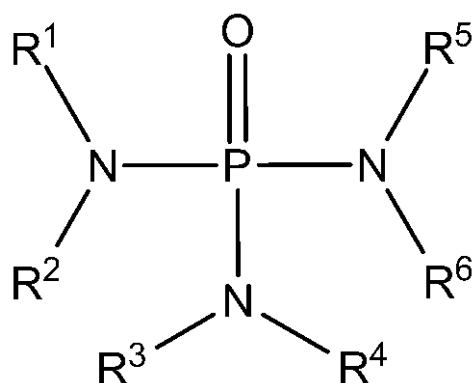
【0056】

本願に提供されたTFC膜での使用に好適なホスホルアミド化合物は、下記に示す下記

50

一般式を有する化合物を含む：

【化 3】



ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 の各々は、個別的に水素、 C_1-C_{10} アルキル、ハロゲン化 C_1-C_{10} アルキル、5員または6員の芳香族環、縮合された6員環を2個含有する芳香族二環系及び6員芳香族環に縮合された5員環を含有する芳香族二環系の中から選択される。一部の実施形態において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 の各々は、個別的に水素、 C_1-C_6 アルキル及びハロゲン化 C_1-C_6 アルキルの中から選択される。一部の実施形態において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 または R^6 のいずれか一つは、フェニル、ベンジル、N、O及びSの中から選択された1～4個のヘテロ原子を含有する C_1-C_5 芳香族環及びN、O及びSの中から選択された1～4個のヘテロ原子を含有する C_5-C_9 二環芳香族環系の中から選択される。一部の実施形態において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 または R^6 のいずれか一つは、フラニル、ピロリル、チオフェニル、イミダゾリル、ピラゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、フェニル、ピリジニル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、プリニル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイソオキサゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチオフェニル、インダゾリル、ベンゾ[c]-チオフェニル、イソインドリル、イソベンゾフラニル、ナフタレンイル、キノリニル、キノキサリニル、キナゾリニル及びイソキノリニルの中から選択される。一部の実施形態において、各々のRは、互いに異なる基、例えば、互いに異なる数の炭素原子を有するアルキル基であるかまたは同じ基であってもよい、例えば、各々のRは同一数の炭素原子を有するアルキル基である。

【0057】

ホスホルアミド類は、業界で周知（例えば、各開示物が参照として含まれている米国特許第4,360,480号明細書及び第4,638,076号明細書参照）であって、市販中である。提供されたホスホルアミド類において、各々のRは、1～6個の炭素原子のように1～10個の炭素原子、及び、通常、1、2、3または4個の炭素原子のように1～4個の炭素原子を有する。例示的なホスホルアミド類は、ヘキサメチルホスホルアミド、ヘキサエチルホスホルアミド、ヘキサプロピルホスホルアミド及びヘキサブチルホスホルアミドを含むが、これらに限定されるものではない。ホスホルアミド類は、各々のR基が同一である、すなわち、同一数の炭素原子を有するホスホルアミド類を含む。例えば、例示的なホスホルアミドは、例えば、ヘキサメチルホスホルアミド（HMPA）のように、各々のR基が、例えば、一つの炭素、すなわち、各々のR基はメチル基であるホスホルアミド類を含む。ホスホルアミドの例示はHMPAであって、 $R^1 \sim R^6$ の各々がメチル基（すなわち、 C_1 アルキル）であるホスホルアミドである。例示的なHMPAはSigma Aldrich社（セントルイス、ミズーリ州）が販売するHMPAを含む。

【0058】

HMPAのようなホスホルアミド類は、界面重合反応の水相に用いられる場合、TFC膜の流量を向上させることが明らかになった（Duanら、Separation and Purification Technology、2010年、75巻、p.145-155）。MPD及びTMC間の反応のような二分子求核置換反応（ S_N2 ）におい

10

20

30

40

50

て、膜形成速度は、ホスホルアミドの電気陰性酸素原子が試薬分子と結合して貧弱に溶媒化された高度に活性であるアニオンを形成する能力により、水相内にホスホルアミドが存在する場合に大きく促進される。通常、流量増加は、膜の化学組成、親水性及び表面形状の変化によって伴われる。これは、膜の防汚性能及び脱塩率の特性に不利に影響を与える。しかし、本願で提供された方法及び膜において、本発明者らは、膜内でのホスホルアミド、例えば、HM P Aの存在は、脱塩を減少させ、且つ、膜の粗さ（すなわち、表面積）及び流量を増加させるということを見出した。

【0059】

ホスホルアミドは、多孔性支持膜上でポリアミン単量体及び多官能性アシルハライド単量体間の界面重合反応の水相または有機相内に、水相または有機相の重量に対し、これを
10
全て含めて約または0.1重量%～4重量%、通常、0.25重量%～2重量%、または0.5重量%～1.5重量%、または1重量%～3.5重量%の量で含まれることができる。通常、界面重合反応の水相または有機相内に含まれるホスホルアミド、例えば、HM P Aの量は、水相または有機相の重量に対し、約0.1%～0.25%、0.1%～0.5%、0.1%～0.75%、0.1%～1%、0.1%～1.25%、0.1%～1.5%、0.1%～1.75%、0.1%～2%、0.1%～2.25%、0.1%～2.5%、0.1%～3%、0.1%～3.5%、0.1%～4%、0.25%～0.5%、0.25%～0.75%、0.25%～1%、0.25%～1.25%、0.25%～1.5%、0.25%～1.75%、0.25%～2%、0.25%～2.25%、0.25%～2.5%、0.25%～3%、0.25%～3.5%、0.25%～4%、0.5
20
%～0.75%、0.5%～1%、0.5%～1.25%、0.5%～1.5%、0.5%～1.75%、0.5%～2%、0.5%～2.25%、0.5%～2.5%、0.5%～3%、0.5%～3.5%、0.5%～4%、0.75%～1%、0.75%～1.25%、0.75%～1.5%、0.75%～1.75%、0.75%～2%、0.75%～2.25%、0.75%～2.5%、0.75%～3%、0.75%～3.5%、0.75%～4%、1%～1.25%、1%～1.5%、1%～1.75%、1%～2%、1%～2.25%、1%～2.5%、1%～3%、1%～3.5%、1%～4%、1.25%～1.5%、1.25%～1.75%、1.25%～2%、1.25%～2.25%、1.25%～2.5%、1.25%～3%、1.25%～3.5%、1.25%～4%、1.5%～1.75%、1.5%～2%、1.5%～2.25%、1.5%～2.5%
30
、1.5%～3%、1.5%～3.5%、1.5%～4%、1.75%～2%、1.75%～2.25%、1.75%～2.5%、1.75%～3%、1.75%～3.5%、1.75%～4%、2%～2.25%、2%～2.5%、2%～3%、2%～3.5%、2%～4%、2.25%～2.5%、2.25%～3%、2.25%～3.5%、2.25%～4%、2.5%～3%、2.5%～3.5%、2.5%～4%、3%～3.5%、3%～4%、そして3.5%～4%のホスホルアミド、またはほぼこのような量のホスホルアミドのように、これを含む0.1wt%～4wt%のホスホルアミドと、またはほぼこのような量である。一般に、水相または有機相は4重量%未満のホスホルアミドを含有する。例えば、本願に記載された界面重合反応の水相または有機相は、少なくともまたは約
40
少なくとも0.1%、0.25%、0.5%、0.75%、1%、1.25%、1.5%、1.75%、2%、2.25%であるが、4または約4重量%未満のホスホルアミドを含有する。

【0060】

一部の例において、水相または有機相またはその両方は、水相または有機相の重量に対し、例えば、0.25、0.5、0.75、1、1.25、1.5、2、2.5、3、3.5、4% HM P Aのように、0.1～4重量%または約0.1～4重量%のホスホルアミド、例えばHM P Aを含む。

【0061】

2. 金属キレート添加剤

本願で提供された添加剤の組み合わせは、二座配位子と金属原子または金属イオンを含

10

20

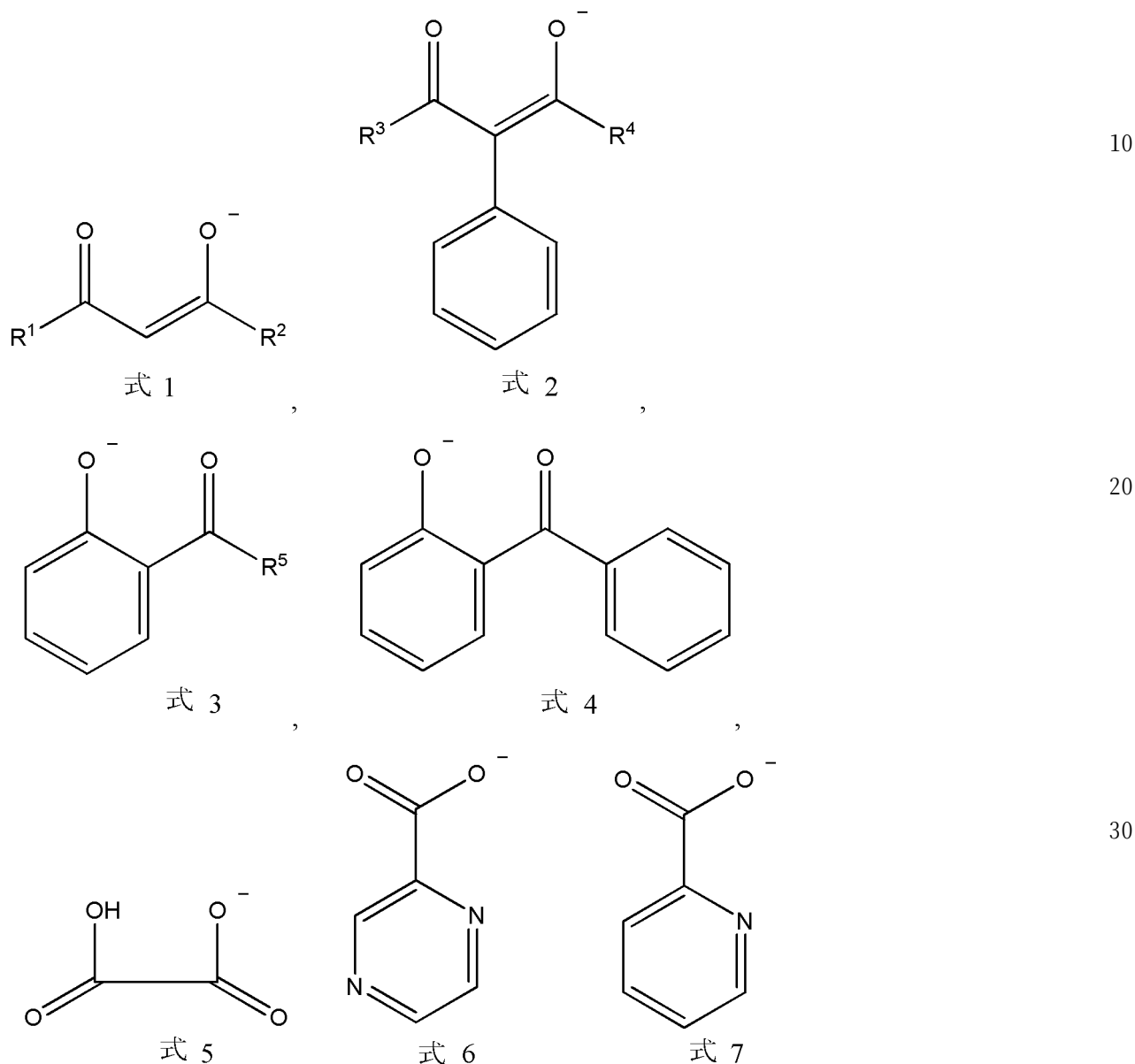
30

40

50

有する金属キレート添加剤を含む。金属原子または金属イオンと共に錯体を形成することができる任意の二座配位子は金属キレート添加剤に用いられることができる。二座配位子は金属原子に電子を供与することができるルイス塩基であってもよい。例示的な二座配位子は下記式を含む：

【化 4】



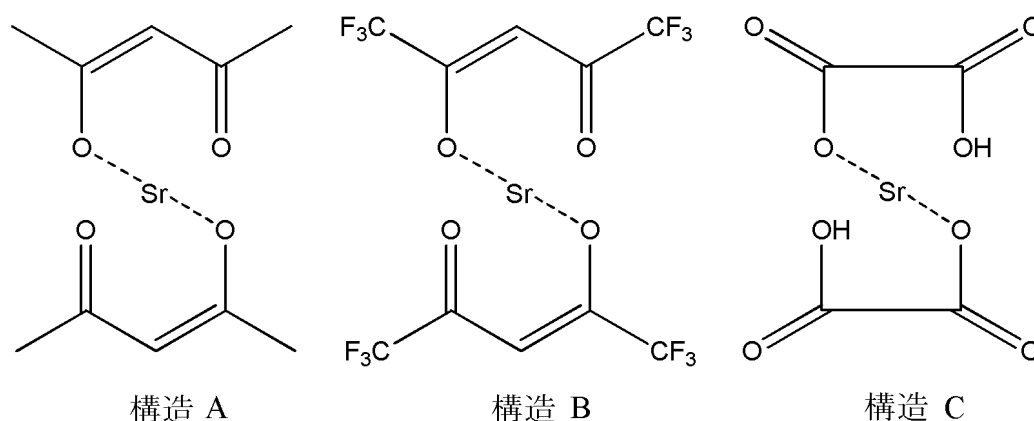
ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 の各々は、個別的に $C_1 - C_{10}$ アルキル、ハロゲン化 $C_1 - C_{10}$ アルキル、5員または6員の芳香族環、縮合された6員環を2個含有する芳香族二環系及び6員芳香族環に縮合された5員環を含有する芳香族二環系の中から選択される。一部の実施形態において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 の各々は、個別的に $C_1 - C_6$ アルキル及びハロゲン化 $C_1 - C_6$ アルキルの中から選択される。一部の実施形態において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 または R^5 のいずれか一つは、フェニル、ベンジル、N、O 及び S の中から選択された1～4個のヘテロ原子を含有する $C_1 - C_5$ 芳香族環及びN、O 及び S の中から選択された1～4個のヘテロ原子を含有する $C_5 - C_9$ 二環芳香族環系の中から選択される。一部の実施形態において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 または R^5 のいずれか一つは、フラニル、ピロリル、チオフェニル、イミダゾリル、ピラゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、フェニル、ピリジニル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、プリニル、ベンズオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンズイソオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾチオフェニル、インダ

ゾリル、ベンゾ [c] -チオフェニル、イソインドリル、イソベンゾフラニル、ナフタレンイル、キノリニル、キノキサリニル、キナゾリニル及びイソキノリニルの中から選択される。

【0062】

好ましい二座配位子中には、アセチルアセトネートイオン（「a c a c」と略称し、ペンタン-2, 4-ジオネートとも知られている）またはハロゲン化アセチルアセトネートイオンのように、式1の非置換及びハロゲン置換されたβ-ジケトネート類がある。一つ以上の二座配位子は金属イオンと相互作用して金属キレートを形成することができる。例えば、金属イオンがアルカリ土類金属である場合、2個の二座配位子が金属と相互作用して金属キレートを形成することができる。例示的な金属キレート添加剤は、i) 2個のアセチルアセトネート配位子及び1個のSr原子（構造A）；ii) 2個のフルオロアセチルアセトネート配位子及び1個のSr原子（構造B）；及び2個のオキサレート配位子及び1個のSr原子（構造C）を含む：

【化5】



。

【0063】

一部の実施形態において、金属種及び配位子は水相層内である程度溶解可能なキレートを形成するように選択される。一部の応用において、キレートは少なくとも一つの二座配位子を含む。

【0064】

一部の実施形態において、金属錯体は非置換またはハロゲン置換されたβ-ジケトネートを含む。例示的なβ-ジケトネート配位子は、ペンタン-2, 4-ジオネート（アセチルアセトネート、「a c a c」と略称する）；1, 5-ジフルオロペンタン-2, 4-ジオネート；1, 1, 5, 5-テトラフルオロペンタン-2, 4-ジオネート；1, 1, 1, 5, 5-ペンタフルオロペンタン-2, 4-ジオネート；プロパン-1, 3-ジオネート；ブタン-1, 3-ジオネート；4-フルオロブタン-1, 3-ジオネート；4, 4-ジフルオロブタン-1, 3-ジオネート；4, 4, 4-トリフルオロブタン-1, 3-ジオネート；ヘプタン-3, 5-ジオネート；1-フルオロヘキサン-2, 4-ジオネート；1, 5-ジフルオロペンタン-2, 4-ジオネート；1, 1, 5-トリフルオロペンタン-2, 4-ジオネート；1, 1, 5, 5-テトラフルオロペンタン-2, 4-ジオネート；1, 1, 1, 5, 5-ペンタフルオロペンタン-2, 4-ジオネート；1, 1, 1, 5, 5-ペンタフルオロペンタン-2, 4-ジオネート；及びオクタン-3, 5-ジオネート配位子を含む。

【0065】

配位子は周期律表（IUPAC）の2～15族から選択された任意の元素に結合されてキレートを形成することができる。一部の実施形態において、配位子は周期律表（IUPAC）の3～15族及び3～6周期、好ましくは周期律表の3～14族及び3～6周期の中から選択された元素に結合される。一部の実施形態において、配位子はアルミニウム、

ベリリウム、カドミウム、カルシウム、セリウム、クロム、コバルト、銅、ジスプロシウム、エルビウム、ガリウム、ハフニウム、インジウム、鉄、リチウム、マグネシウム、マンガン、モリブデン、ネオジム、ニッケル、パラジウム、カリウム、プラセオジム、ルテニウム、サマリウム、スカンジウム、ナトリウム、ストロンチウム、テルビウム、スズ、バナジウム、イットリウム、イッテルビウム、亜鉛及びジルコニウムからなる群より選択された金属原子または金属イオンに結合される。一部の実施形態において、金属は2族（ベリリウム（Be）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）及びバリウム（Ba）のようなアルカリ土類金属）、または13族（アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、インジウム（In）またはタリウム（Tl））金属イオンまたは金属原子であってもよい。

10

【0066】

二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレートは、金属キレートを形成する方法（例えば、米国特許第3,231,597号明細書；第3,291,660号明細書；及び第7,282,573号明細書；及び国際公開第2004/056737号参照、これらの各々の開示物は参照として含まれている）のように業界で周知である。例えば、金属アセチルアセトネート類は、不活性溶媒内で余分のアセチルアセトンまたはアセチルアセトンの固体塩の溶液を反応させた後に、金属の金属酸化物、水酸化物、カーボネートまたは塩基性カーボネートで還流して形成されることができる。金属アセチルアセトネート類は、金属塩が非水性溶媒内で溶解性があれば、金属塩及びアセチルアセトンの反応によって非水溶液内で製造されることもできる。金属アセチルアセトネート類は、pH調節または加えられた熱の有無に応じて水溶液内でアセチルアセトンを金属酸化物、水酸化物、カーボネートまたは塩基性カーボネートとの反応によって形成されることもできる。金属アセチルアセトネート類は、配位子と金属、特にアルカリ金属類とアルカリ土類金属類を含有する無水不活性媒質内で製造されることもできる。このような合成技法のいずれか一つを用いて本願で提供された添加剤の流量向上組み合わせの金属キレート類を製造することができる。

20

【0067】

金属キレート添加剤内の金属原子または金属イオンの量は、水相または有機相の重量を基準に、水相または有機相内で約0.00001重量%～約1重量%の濃度を算出するように選択される。一部の実施形態において、金属キレート添加剤内の金属原子または金属イオンの量は、水相または有機相の重量を基準に、水相または有機相内で約0.0001重量%～約1重量%または0.001重量%～約0.5重量%の濃度を算出するように選択される。

30

【0068】

一部の実施形態において、二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤の好ましい種はAl(acac)₃、Al(F₆acac)₃、Be(acac)₂、Be(F₆acac)₂、Ca(acac)₂、Ca(F₆acac)₂、Cd(acac)₂、Cd(F₆acac)₂、Ce(acac)₃、Ce(F₆acac)₃、Cr(acac)₃、Co(acac)₃、Cu(acac)₂、Cu(F₆acac)₂、Dy(acac)₃、Er(acac)₃、Fe(acac)₂、Fe(acac)₃、Ga(acac)₃、Hf(acac)₄、In(acac)₃、K(acac)、Li(acac)、Mg(acac)₂、Mg(F₆acac)₂、Mn(acac)₂、Mn(acac)₃、MoO₂(acac)₂、MoO₂(F₆acac)₂、Na(acac)、Nd(acac)₃、Nd(F₆acac)₃、Ni(acac)₂、Ni(F₆acac)₂、Pd(acac)₂、Pr(acac)₃、Pr(F₆acac)₃、Ru(acac)₃、Ru(F₆acac)₃、Sc(acac)₂、Sc(F₆acac)₂、Sm(acac)₃、Sn(acac)₂、Sn(acac)₂Cl₂、t-butyl-Sn(acac)₂、t-butyl-Sn(acac)₂Cl₂、Sn(F₆acac)₂、Sr(acac)₂、Sr(F₆acac)₂、Tb(acac)₃、V(acac)₃、Y(acac)₃、Y(F₆acac)₃、Zn(acac)

40

50

)₂、Zn(F₆acac)₂及びZr(acac)₄を含み、F₆acacは1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロペンタン-2, 4-ジオネートまたは1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロアセチルアセトネートを示す。

【0069】

添加剤の組み合わせ内の二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤の量は、水相または有機相の重量を基準に、水相または有機相内で約0.001重量%～約1重量%の濃度を算出するように選択される。一部の実施形態において、添加剤の組み合わせ内の二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤の量は、水相または有機相の重量を基準に、水相または有機相内で約0.001重量%、0.005重量%、0.01重量%、0.0125重量%、0.015重量%、0.0175重量%、0.02重量%、0.0225重量%、0.025重量%、0.0275重量%、0.03重量%、0.0325重量%、0.035重量%、0.0375重量%、0.04重量%、0.0425重量%、0.045重量%、0.0475重量%、0.05重量%、0.0525重量%、0.055重量%、0.0575重量%、0.06重量%、0.0625重量%、0.065重量%、0.0675重量%、0.07重量%、0.0725重量%、0.075重量%、0.0775重量%、0.08重量%、0.0825重量%、0.085重量%、0.0875重量%、0.09重量%、0.0925重量%、0.095重量%、0.0975重量%、0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%、0.5重量%、0.6重量%、0.7重量%、0.8重量%、0.9重量%または1重量%の濃度を算出するように選択されるか、これは水相または有機相内でcまたは約c～dまたは約dの範囲の濃度に達し、ここで、約0.005重量%～約0.0625重量%、または約0.025重量%～約0.575重量%、または約0.01重量%～約0.07重量%、または約0.04重量%～約0.4重量%等のように、cは金属キレート添加剤の前記重量%数値のいずれか一つであり、dはcを超過する金属キレート添加剤の前記重量%数値のいずれか一つである。一部の実施形態において、二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する少なくとも0.01重量%金属キレート添加剤は水相または有機相内に存在する。一部の実施形態において、二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する少なくとも0.05重量%金属キレート添加剤は水相または有機相内に存在する。

【0070】

一部の実施形態において、本願に提供された方法は、ホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤の組み合わせを水相または有機相またはその両方に添加して、水相または有機相またはその両方内でホスホルアミドに対する金属キレート添加剤の割合が約50:1～約0.5:1に達するようにするステップを含む。一部の実施形態において、水相または有機相またはその両方内でホスホルアミドに対する金属キレート添加剤の割合は約50:1、または40:1、または30:1、または25:1、または20:1、または15:1、または10:1、または9:1、または8:1、または7:1、または6:1、または5:1、または4:1、または3:1、または2:1、または1:1、または0.5:1である。

【0071】

ホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤を含む添加剤の組み合わせは水相に添加されることができる。ホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤を含む添加剤の組み合わせは有機相に添加されることができる。ホスホルアミド及び金属キレート添加剤は組み合わせでまたは任意の順で順次添加されることができる。

【0072】

C. その他の添加剤

本願に提供されたプロセスにおいて、界面重合反応の水相または有機相は、本願に記載されたホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤を含む添加剤の流量向上組み合わせに加え、その他の添加剤を含むことができる

。例えば、水相または有機相またはその両方は、不溶性担体を含むナノ粒子、及び界面活性剤、極性非プロトン性溶媒のような共溶媒、乾燥剤、触媒、共反応物またはこれらの任意の組み合わせのような加工補助剤を含むことができる。乾燥剤は、例えば、炭化水素またはエーテル、グリセリン、クエン酸、グリコール類、グルコース、スクロース、トリエチルアンモニウムカンファースルホネート、トリエチルアンモニウムベンゼンスルホネート、トリエチルアンモニウムトルエンスルホネート、トリエチルアンモニウムメタンスルホネート、アンモニウムカンファースルホネート及びアンモニウムベンゼンスルホネート及び米国特許第4, 855, 048号明細書；第4, 948, 507号明細書；第4, 983, 291号明細書；及び第5, 658, 460号明細書に記載されたような疏水性有機化合物を含むことができる。

10

【0073】

1. ナノ粒子

一部の実施形態において、ナノ粒子または担体、例えば、相対的に不溶性の担体はTFC膜に含まれることができる。ナノ粒子または相対的に不溶性の担体またはその両方は、水相または有機相またはその両方に添加される前にせん断力、空洞化力(cavitation force)または衝撃力を用いて加工されることができる。ナノ粒子または担体は、使用前に200℃以上で少なくとも1時間か焼されることができる。担体は、その使用前に超音波エネルギーを経ることによって加工されることができる。

【0074】

ナノ粒子または担体は、使用前にpHを調節するために加工されることができる。例えば、ナノ粒子または担体またはその両方は、溶液内で約6未満のpHで少なくとも30秒間または約5未満のpHで少なくとも30秒間加工されることができる。ナノ粒子または担体は、8超過のpHの溶液内で少なくとも30秒間または約9超過のpHの溶液内で少なくとも30秒間加工されることができる。ナノ粒子または担体またはその両方は、溶液内で40℃以上の温度で少なくとも5分間熱で加工されることができる。

20

【0075】

ナノ粒子または担体は、支持層、有機相、水相、水相及び有機相の両方内または支持層内に含まれることができる。ナノ粒子または担体は、水相内の単量体及び有機相内の単量体の間で界面重合前に支持膜の水が湿潤された表面内に存在することもできる。ゼオライト、特にLTA(Linde型A)のようなナノ粒子は、支持膜に添加されて、例えば、膜を圧縮にさらに抵抗するようにすることによって機能性を改善させることができる。

30

【0076】

ナノ粒子または担体は、金、銀、銅、亜鉛、チタニウム、鉄、アルミニウム、ジルコニウム、インジウム、スズ、マグネシウムまたはカルシウムのような金属粒子またはこれらの合金、これらの酸化物またはこれらの組み合わせを含むことができる。これらはSi₃N₄、SiC、BN、B₄CまたはTiCのような非金属種またはこれらの合金またはこれらの組み合わせであってもよい。これらは黒鉛、カーボンガラス、少なくともC₂の炭素クラスタ、炭素ナノチューブ、炭素ナノ粒子、バックミンスターフラーレン、高次フラーレンまたはこれらの組み合わせのような炭素系の種であってもよい。

【0077】

ナノ粒子としての利用のための好適なゼオライトは、LTA(Linde型A)、LTL(Linde型L)、OFF(オフレイタイト)、RHO、PAU及びKFIを含む。このようなゼオライトは互いに異なるSi/Al割合を有し、互いに異なる固有電荷及び親水性を示すため、相異した状況でRO膜内に含まれるように選択されることができる。ナノ粒子は、ゼオライト前駆体または非晶質アルミノシリケートを含むこともできる。

40

【0078】

ゼオライトは、コーナー共有(corner-sharing)SiO₄及びAlO₄四面体で構成された十分に架橋された開放骨格構造を有する結晶質アルミノシリケートであってもよい。ゼオライトの代表的な実験式はM_{2/n}O・Al₂O₃・xSiO₂・yH₂Oであり、ここで、Mは原子価nの交換可能なカチオンを示す。たとえば他の金属、非金属

50

及び有機カチオンが構造内でAlの存在によって作られた陰電荷の均衡をなすことができるとしても、Mは一般的にIまたはII族イオンである。骨格は水によって占有される不連続した大きさの相互連結されたケージ及びチャンネルを含有することができる。Si⁴⁺及びAl³⁺に加え、その他の元素がゼオライト骨格内に存在することもできる。これらはSi⁴⁺またはAl³⁺と等電子である必要はないが、骨格部位を占有することができる。アルミノシリケートゼオライトは、通常は正味 (net) の陰性の骨格電荷を示すが、その他の分子篩骨格 (molecular sieve frameworks) は電氣的に中性であってもよい。

【0079】

1. 5:1未満のSi:Al割合を有するアルミノシリケートゼオライトが好ましい。他の好ましいミネラルは、アルミナイト、アルナイト、アンモニアミョウパン、アノーキサイト、アプジョナイト (apjohnite)、バサルミナイト、バタバイト (batavite)、ボーキサイト、バイデライト、ベーマイト、カドワラデライト、カルデナイト (cardenite)、カルコアルミナイト (chalcoalumite)、チオライト、クロルアルミナイト (Chloraluminite)、クリオライト、ダウソナイト、ダイアスポア、ディッカイト、ゲアルクスタイト、ギブサイト、ハロイサイト、ハイドロバスアルミナイト、ハイドロカルミナイト、ハイドロタルサイト、イライト、カリナイト、カオリナイト、メライト、モンモリロナイト、ナトロアルナイト、ノントロナイト、パクノライト、プレナイト、プロソパイト、ラルストナイト、ランソマイト、サボナイト、トムセノライト、ウェーバライト、ウッドハウサイト及びジンクアルミナイト及びこれらの組み合わせを含む。

【0080】

ゼオライト及び他の無機ミネラル化合物は結晶化度を基準に選択されることもできる。ナノ粒子の非晶質部分は、通常、ナノ粒子の結晶質部分よりさらに可溶性であり、加工により溶解度を増加させることができる。結晶質物質の量はx線結晶構造分析法を含む幾つかの技法により決定されることができる。ナノ粒子は粒子内で0.5質量%、1質量%または5質量%を超過する非晶質物質を有した構造を有することができ、アルミニウム原子に直接結合されたアルミニウム原子または酸素原子を少なくとも40%含有する表面を有することができる。

【0081】

ゼオライトと類似のケージ様骨格構造を有するか、類似の性質を有するミネラルは、ホスフェート類：ケホアイト (kehoeite)、パハサパイト (pahasapaite) 及びチップトッパイト (tiptopite)；並びにシリケート類：シャンファライト (hsianghualite)、ロヴダライト (lovdarite)、ヴィゼアイト (viseite)、パーシアイト (partheite)、プレナイト (prehnite)、ロジアナイト (roggianite)、アポフィライト (apophyllite)、ギロライト (gyrolite)、マリコパイト (maricopaite)、オケナイト (okenite)、タカラナイト (tacharanite) 及びトベルモライト (tobermorite) を含む。それにより、ゼオライトと類似のミネラルはAlPO₄に基づく分子篩であってもよい。これらのアルミノホスフェート類、シリコアルミノホスフェート類、メタロアルミノホスフェート類及びメタロシリコアルミノホスフェート類は、それぞれ、AlPO_{4-n}、SAPO_n、MeAPO_n及びMeAPSO_nとして示され、nは、構造タイプを示す整数である。AlPO₄分子篩は、公知のゼオライトの構造または他の構造を有することができる。SiがAlPO_{4-n}骨格に組み込まれる場合、生成物はSAPOとして公知であり得る。MeAPOまたはMeAPSOのふりいは、金属原子 (Me) のAlPO_{4-n}またはSAPO骨格中への組み込みによって形成されることができる。例示的な金属原子は、Li、Be、Mg、Co、Fe、Mn、Zn、B、Ga、Fe、Ge、Ti及びAsを含む。

【0082】

ほとんどの置換されたAlPO_{4-n}はAlPO_{4-n}と同じ構造を有するが、幾つか

の新規な構造は、S A P O、M e A P O及びM e A P S O物質にのみ見出される。通常、これらの骨格は電荷を帯びる。

【0083】

非ゼオライトナノ粒子及び／又は他の相対的に不溶性の担体は、溶解された分子添加剤の好ましい濃度が達成されるように溶解度積を有する無機ミネラル化合物のリストから選択される。多くの化合物に対し、この溶解度積 (K_{sp}) は周知である。これらが実験的に知られていない化合物に対し、分子添加剤—放出または他の相対的に不溶性の担体はこれらの対イオンによって選択可能であってもよい。この場合、化合物はサルフェート、水酸化物または酸化物対イオンの存在に基づいて選択される。このような非ゼオライトナノ粒子または他の相対的に不溶性の担体の溶解度は加工を利用して向上できる。

10

【0084】

粒子大きさは、ナノ粒子または担体の球状を仮定して、平均流体力学的直径に換算して記載される。ナノ粒子担体は、約0.1 nm～約1000 nm、約10 nm～約1000 nm、約20 nm～約1000 nm、約50 nm～約1000 nm、約0.1 nm～約500 nm、約10 nm～約500 nm、約50 nm～約250 nm、約200 nm～約300 nm、または約50 nm～約500 nmの平均流体力学的直径を有することができる。

【0085】

ナノ粒子または担体は、界面重合中に用いられる水性または極性溶媒と相溶性である溶液内で分散できる。一部の応用において、水はナノ粒子または担体のための分散溶媒及び界面重合中に使用するための水性溶媒の両方ともとして用いられることができる。この分散は大きく分離された個別的なナノ粒子または担体を含む。好適な分散方法は、攪拌、超音波処理、振動 (shaking)、界面活性剤または共溶媒の使用、Microfluidizer (商標) 高せん断流動加工機 (Microfluidics社、ウェストウッド、マサチューセッツ州、米国所在) の使用、均質機の使用、乳鉢の使用、ボールミルの使用またはジャーミル (jar mill) の使用を含む。一部の応用において、ナノ粒子または担体の一部は依然として凝集体として他のナノ粒子または担体粒子と会合することができる。この凝集体は溶液内に残されるか、または濾過のような好適な技法により除去されることができる。

20

【0086】

ナノ粒子が存在する場合、水相または有機相内のナノ粒子の量は、水相または有機相の重量を基準に、約0.001重量%～約0.5重量%である。一部の実施形態において、水相または有機相は、水相または有機相の重量を基準に、ナノ粒子を約0.005重量%～約0.1重量%の量で含有する。

30

【0087】

2. 加工補助剤

一部の実施形態において、水相または有機相は、界面活性剤、極性非プロトン性溶媒のような共溶媒、乾燥剤、触媒、共反応物またはこれらの任意の組み合わせのような加工補助剤を含むことができる。加工補助剤が存在する場合、加工補助剤は、水相または有機相の重量を基準に、約0.001重量%～約10重量%の量で水相または有機相内に存在することができる。

40

【0088】

a. 界面活性剤

一部の実施形態において、水相は界面活性剤を含む。界面活性剤は、例えば、水相内で水相が支持層を湿潤させることを補助するか、物質、例えばナノ粒子の分散を補助することができる。界面活性剤は、他の添加剤の化学に応じて非イオン性、カチオン性、アニオン性及び両性界面活性剤の中から選択される。例えば、カチオン性界面活性剤はアニオン性添加剤が用いられる場合には選択されない。例示的な界面活性剤は、ナトリウムラウリルサルフェート (SLS)、アルキルエーテルサルフェート類、アルキルサルフェート類、オレフィンスルホネート類、アルキルエーテルカルボキシレート類、スルホサクシネー

50

ト類、芳香族スルホネート類、オクチルフェノールエトキシレート類、エトキシ化ノニルフェノール類、アルキルポリ（エチレンオキシド）、ポリ（エチレンオキシド）及びポリ（プロピレンオキシド）の共重合体（商業的にポロキサマー類またはポロキサミン類と呼ばれる）、アルキルポリグルコシド類、例えば、オクチルグルコシドまたはデシルマルトシド、脂肪酸アルコール類、例えば、セチルアルコールまたはオレイルアルコール、コカミドMEA、コカミドDEA、アルキルヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムブロミドまたはクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドまたはクロリド及びアルキルベタイン類を含む。これらの中でもSLS、オクチルフェノールエトキシレート類及びエトキシ化ノニルフェノール類が好ましい。

【0089】

界面活性剤が存在する場合、水相内の界面活性剤の量は、水相の重量を基準に、約0.005重量%～約0.5重量%である。一部の実施形態において、水相は界面活性剤を含有しない。一部の実施形態において、水相は、水相の重量を基準に、界面活性剤を約0.01重量%～約0.1重量%の量で含有する。

【0090】**b. トリエチルアンモニウムカンファースルホネート（TEACSA）**

一部の実施形態において、界面重合反応の水相はトリエチルアンモニウムカンファースルホネート（TEACSA）を含むことができる。TEACSAが存在する場合、TEACSAは、水相の重量を基準に、約4重量%～約10重量%の量で存在する。一部の実施形態において、TEACSAは、水相内に約5重量%～約7.5重量%の量で存在する。一部の実施形態において、水相内のTEACSAの量は、水相の重量を基準に、約4重量%、4.25重量%、4.5重量%、4.75重量%、5重量%、5.25重量%、5.5重量%、5.75重量%、6重量%、6.25重量%、6.5重量%、6.75重量%、7重量%、7.25重量%、7.5重量%、7.75重量%、8重量%、8.25重量%、8.5重量%、8.75重量%、9重量%、9.25重量%、9.5重量%、9.75重量%または10重量%であるか、eまたは約e～fまたは約fの範囲の量であり、ここで、約5重量%～約10重量%、または約4.25重量%～約7.75重量%、または約5重量%～約7重量%等のように、eはTEACSAの前記重量%数値のいずれか一つであり、fはeを超過するTEACSAの前記重量%数値のいずれか一つである。一部の実施形態において、TEACSAは水相内に約6.75重量%の量で存在する。

【0091】**c. 触媒**

触媒は水相内に含まれることができる。一部の実施形態において、触媒はジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミン、ジメチルアミノピリジンまたはこれらの組み合わせを含むことができる。一部の実施形態において、触媒は酸触媒または塩基触媒であってもよい。酸触媒は、無機酸、有機酸、ルイス酸または4級アンモニウム塩またはアンモニアまたは1級、2級または3級アミンの酸塩であってもよい。例示的な酸触媒は、塩酸、硝酸、硫酸、脂肪族スルホン酸、芳香族スルホン酸、カルボン酸、トリフルオロ酢酸のようなフッ素化カルボン酸、脂環族スルホン酸、ボロン酸、テトラフルオロボロン酸、アルミニウムトリハライド、アルミニウムトリアルコキシド、ボロントリフルオリドのようなボロントリハライド、スズテトラクロリドのようなスズテトラハライド及びジンクテトラフルオロボレートを含む。

【0092】

例示的な塩基触媒は、ナトリウムエトキシドのようなアルコキシド塩類；水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムのような水酸化物塩類；炭酸カリウムのようなカーボネート塩類；第三リン酸ナトリウムのようなホスフェート塩類；フェノキシ化ナトリウムのようなフェノキシ化物塩類；ほう酸ナトリウムのようなボレート塩類；酢酸カリウムのようなカルボキシレート塩類；アンモニア；及び1級、2級及び3級アミン類を含む。

【0093】

触媒が存在する場合、水相内の触媒量は、水相の重量を基準に、約0.001重量%～約0.5重量%である。一部の実施形態において、水相は、水相の重量を基準に、触媒を約0.005重量%～約0.25重量%の量で含有する。

【0094】

D. TFC膜の製造

薄膜複合(TFC)膜は、逆浸透(RO)及び正浸透(FO)の応用に用いられることができる。膜は好ましくは多孔性の支持層を含む。支持層は親水性または疎水性であってもよい。一部の応用において、支持層は親水性である。TFC膜は、支持層の表面上に少なくとも一つの区別層も含む。TFC膜は、TFC膜のいずれか一つの表面または両面上に蒸着された防汚層を含むことができる。TFC膜は、TFC膜のいずれか一つの表面または両面上または防汚層上に蒸着された保護層を含むこともできる。例えば、膜表面のスクラッチを防止するかまたは吸着を変更するために、親水性重合体層が区別層または防汚層の表面に塗布されることができる。例えば、水中ポリビニルアルコールの溶液は区別層の表面に塗布された後に熱を加えて親水性重合体層の熱硬化を提供することができる。

【0095】

1. 支持層

通常、支持層は、よく不織布または織布メッシュ生地によって順番に支持されて、膜の取り扱い性を改善するか、または機械的強度のために、またはその両方のための重合体微細多孔性支持膜を含む。支持層は、ポリスルホンまたはポリエーテルスルホン、ポリ(エーテルスルホンケトン)、ポリ(エーテルエチルケトン)、ポリ(フタラジノンエーテルスルホンケトン)、ポリエチレングリコール、ポリアクリロニトリル、ポリビニルクロリド、ポリエステル、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリプロピレン、セルロースナイトレート、セルロースアセテート、セルロースジアセテートまたはセルローストリアセテートを含有する膜のような他の適当に多孔性の膜を含むことができる。通常、支持層は厚さが約25～250ミクロンである。支持層は多孔性であり、支持層の最小気孔はよく上面に非常に近く位置する。表面での気孔率は低く、例えば、総表面積の5～15%であってもよい。

【0096】

支持層の製造は、重合体溶液を織布または不織布層上にスプレーするかまたはキャストするステップを含むことができる。支持層を形成する業界で周知の例示的なプロセスは、例えば、米国特許第3,926,798号明細書；第4,039,440号明細書；第4,337,154号明細書；及び第8,177,978号明細書と米国特許出願公開第2011/0174728号明細書及び第2014/0014575号明細書に開示されており、これらの各々の開示物は本願に参照として含まれる。重合体繊維からなる、織布または不織布材料またはこれらの組み合わせの一つ以上の補強織物層がTFC膜内に含まれることができる。織物層が存在する場合、織物層は、好ましくは、水が入り込むことができ、平たく、支持層または区別層に浸透できる浮遊繊維(stray fibers)が存在しない。一般に、繊維層は、費用を減少させ、膜面積を最大化するほど薄く、延伸力に抵抗し、高圧で変形に機械的に抵抗する。

【0097】

一般に、支持層の製造は、密閉されたガラス瓶内で透明なビーズ形態のポリスルホン重合体(ミズーリ州、セントルイス、Aldrich社製の $M_n-26,000$ (M_n は数平均分子量))にN-メチルピロリドン(NMP)溶媒(Across Organics社、ウォルサム、マサチューセッツ州、米国所在)を添加することを含む。代案的にジメチルホルムアミド(DMF)は溶媒として用いられることができる。その後、混合物は、ポリスルホン重合体の完全な溶解が達成され、ドープまたはキャスト溶液を形成する時まで数時間攪拌される。キャスト溶液は、選択的にはナイフエッジを通じてガラス板に付着される織布または不織布メッシュ繊維層上にキャストまたは塗布されることができる。一部の実施形態において、メッシュ繊維層及びキャスト溶液を有するガラス板は(約4℃～約30℃のような)所期の温度に維持される脱塩水に直ちに浸漬さ

ることができる。直ちに、相反転が始まり、数分後、ポリスルホン膜を支持する織布または不織布層がガラス板から分離されて支持層を形成することができる。その後、支持層は脱イオン水で徹底的に洗浄され、使用時まで冷却条件で保管される。（例えば、逆浸透膜の連続した製造のためのコーティングプロセスを記載した米国特許第4, 214, 994号明細書；第4, 277, 344号明細書；第6, 153, 133号明細書；第7, 490, 725号明細書；及び第8, 580, 341号明細書；米国特許出願公開第2009/0050558号明細書及び第2012/0292249号明細書及び国際公開第2014/080426号に記載されたものと類似した装備及び／又はプロセスを利用して）支持層の生成のための連続したコーティングプロセスではガラス板が要求されない。通常、多孔性支持層は使用時まで湿潤状態に維持される。

10

【0098】

支持層のキャストリング溶液は添加剤を含むことができる。例えば、キャストリング溶液は、ゼオライトまたは炭素ナノチューブまたは球状フラーレンまたはこれらの組み合わせのようなナノ粒子、アルキレングリコール、ポリアルキレングリコール、N-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルアセトアミドまたはこの添加剤の任意の組み合わせを含むことができる。例示的なアルキレングリコール類は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール及びこれらの組み合わせを含む。例示的なポリアルキレングリコール類は、ポリエチレングリコール（PEG）及びポリプロピレングリコールを含む。400～20,000、好ましくは600～2,000の分子量を有するポリエチレングリ

20

【0099】

2. 区別層

ポリアミド及び本願に記載された流量向上添加剤の組み合わせを含む区別層の少なくとも一つは支持層の表面上に形成され、薄膜複合膜を形成するようになる。区別層は多孔性支持膜上に界面重合プロセスを利用して合成される。区別層の合成において、主に水相及び有機相溶液である2個の非混和溶液が一般的に用いられ、一つの溶液内の単量体は他の溶媒内の単量体と反応して重合し区別層を形成する。重合反応は非常に迅速であり、相対的に高い分子量の重合体が得られる。

【0100】

区別層は、区別層が濾過の必要な流体の濾過を許容する限り、任意の物質を含有する浸透膜である。例示的な一実施形態において、区別層はポリアミド層であってもよい。区別層の化学が限定的なものに見なされないにもかかわらず、例示的な一実施形態において、ポリアミド層は極性溶液及び非極性溶液の界面重合によって形成されることができる。例示的な極性溶液は、m-フェニレンジアミン（MPD）のようなポリアミンを含有する水相であってもよい。例示的な非極性溶液は、トリメソイルクロリド（TMC）のような多官能性酸ハライドを含有する有機相であってもよい。

30

【0101】

業界で周知の方法及び化学、例えば、全てが本願に参照として含まれている米国特許第8, 177, 978号明細書；第4, 277, 344号明細書；第4, 902, 424号明細書；第5, 108, 607号明細書；第5, 543, 046号明細書；第6, 337, 018号明細書；及び第7, 109, 140号明細書のいずれか一つに開示された区別層を製造する化学及び方法により製造された区別層は、支持層の表面上に形成された後に薄膜複合膜を生成するのに好適な脱塩率及び流量を示さない。本願に示したように、業界で周知の方法及び化学は、例えば、本願に記載された流量向上添加剤の組み合わせを水相または有機相またはその両方に添加し、良好な流量及び脱塩率を示す薄膜複合膜を生成して、周知の膜の欠陥を克服することによって、区別層を形成する間に本願に記載された流量向上添加剤の組み合わせを含むように変形されることができる。

40

【0102】

一部の実施形態において、区別層は一般的に一つ以上の二官能性または多官能性アミン

50

類及び一つ以上の二官能性または多官能性アシルクロリド類の間に界面重合によって形成されたポリアミドを含有する。二官能性または多官能性アミン類は芳香族及び／又は脂肪族であってもよい。二官能性または多官能性アシルクロリド類は芳香族及び／又は脂肪族であってもよい。

【0103】

一般に、区別層を形成する重合体マトリックスは2以上の単量体の反応によって製造されることができる。第1単量体は二求核性(dinucleophilic)単量体または多求核性(polynucleophilic)単量体であってもよく、第2単量体は二求電子性(dielectrophilic)単量体または多求電子性(polyelectrophilic)単量体であってもよい。すなわち、各々の単量体は2以上の反応性(例えば、求核性または求電子性)基を有することができる。求核及び求電子の両方とも業界で周知であり、当業者はこの用途のために好適な単量体を選択することができる。第1及び第2単量体は、界面重合反応を経て接触する場合、重合体マトリックス(すなわち、3次元重合体ネットワーク)を形成できるように選択されることもできる。第1及び第2単量体は、接触する場合、重合反応を経て、例えば、熱に露出、光放射または化学的架橋剤によって順次架橋が可能な重合体生成物を形成できるように選択されることもできる。

10

【0104】

第1単量体は極性液体、好ましくは、水に溶解性であって極性混合物を形成するように選択されることができる。例えば、第1単量体は二官能性または多官能性求核性単量体であってもよい。二官能性または多官能性求核性単量体は1級または2級アミノ基を有することができ、芳香族(例えば、ジアミノベンゼン、トリアミノベンゼン、m-フェニレンジアミン(MPD)、p-フェニレンジアミン、1, 3, 5-トリアミノベンゼン、1, 3, 4-トリアミノベンゼン、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 4-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノアニソール及びキシレンジアミン)または脂肪族(例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ピペラジン及びトリス(2-ジアミノエチル)アミン)であってもよい。また他の例において、極性液体及び第1単量体は同じ化合物であってもよい;すなわち、第1単量体は別個の極性液体内に提供され、溶解されなくてもよい。

20

【0105】

好適なアミン種の例は、2または3個のアミノ基を有する1級芳香族アミン類、例えば、m-フェニレンジアミン、及び2個のアミノ基を有する2級脂肪族アミン類、例えば、ピペラジンを含む。一部の実施形態において、アミン単量体の2以上の互いに異なる種は極性液体(例えば、水)内に含まれて極性相を形成することができる。アミンは極性液体、例えば、水中の溶液として微細多孔性支持体に塗布されることができる。通常、得られた極性混合物は、アミンを約0.1重量%~約20重量%、好ましくは、約0.5重量%~約6重量%含む。多孔性支持層上に一旦コーティングされると、余分の極性混合物が選択的に除去される。極性混合物は水性である必要はないが、極性液体は非極性液体と非混和性でなければならない。水が好ましい溶媒であるとしても、アセトニトリル、低級一価アルコール類及びケトン類のような非水性極性溶媒が用いられてもよい。水と一つ以上の極性溶媒の組み合わせが用いられることができる。

30

40

【0106】

一部の実施形態において、第2単量体は、極性液体と混和性であるために極性混合物(例えば、水相)を形成するように選択されることができる。第2単量体は、選択的には非極性液体と非混和性であるように選択されることもできる。第2単量体は二求核性単量体または多求核性単量体であってもよい。求核性単量体は分子当たりに2以上の、例えば、3個の求核性基を含有することができる。

【0107】

極性混合物は、沈積、浸漬、コーティング、スプレーまたは任意の他の塗布技法によって多孔性支持層に塗布されることができる。多孔性支持層に一旦コーティングされると、余分の極性混合物は、選択的に蒸発、排水、空気ナイフ、ゴムワイパーブレード、ニップ

50

ローラ (nip roller)、スポンジまたは他の装置またはプロセスによって除去されることができる。

【0108】

本願で提供されたプロセスの一部の実施形態において、ホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤を含む流量向上添加剤の組み合わせを含有する水相は支持層の表面上に塗布され、その後、有機相層が塗布され、これらの成分が水相の成分と相互作用し、これらの層間の界面で重合が起こって区別層を形成するようになる。

【0109】

多孔性支持層の表面上に区別層を形成する方法は、水相の表面上に多孔性支持層をフロートさせる (floating) ステップ、多孔性支持層の表面上に水相をキャストするステップ、多孔性支持層の表面上に水相をスプレーするステップ、または水相内に多孔性支持層を浸漬するステップを含むことができる。水相内に多孔性支持体をフロートさせるステップまたは浸漬するステップを含む方法において、処理時間は約1秒～約24時間以上の範囲で非常に広範囲で変わることができるが、このような処理時間は重要ではない。一旦行われた処理は概して充分であるが、処理は2回以上行われてもよい。

【0110】

アミン (例えば、MPD) と求電子体 (例えば、TMC) が反応してポリアミド薄膜複合膜を形成するための代表的な条件は、MPD濃度が極性相 (水相) の約1重量%～約6重量%である場合、約10:1～約40:1の範囲にあるMPDの濃度に対するTMCの濃度の割合の利用を含む。一部の実施形態において、MPDの濃度に対するTMCの濃度の割合は、約10:1、または約11:1、または約12:1、または約13:1、または約14:1、または約15:1、または約16:1、または約17:1、または約18:1、または約19:1、または約20:1、約21:1、または約22:1、または約23:1、または約24:1、または約25:1、または約26:1、または約27:1、または約28:1、または約29:1、または約30:1、または約31:1、または約32:1、または約33:1、または約34:1、または約35:1、または約36:1、または約37:1、または約38:1、または約39:1、または約40:1である。重合反応は、開放された環境内の室温、または極性または無極性液体のいずれか一つ、または両方の温度で行われることができ、例えば、室温 (20℃～25℃) を超過する温度または室温未満の温度に調節または制御されることができる。区別層は、一旦形成されると、反応物間の接触を抑制し、反応を遅らせる障壁として作用することができる。通常、区別層は非常に薄く、水が入り込むことができるが、精製された水を生成するのに用いられる海水または汽水から除去される塩類のような、溶解され、分散または懸濁された固体は相対的に入り込まない。

【0111】

一部の実施形態において、水相または有機相内で用いられる流量向上添加剤の組み合わせの量は、MPD濃度が水相または有機相の約1重量%～約6重量%である場合、約1:1～約10:1の範囲にあるMPDの濃度に対するホスホルアミドの濃度の割合を算出するように選択される。一部の実施形態において、MPDの濃度に対するホスホルアミドの濃度の割合の範囲は約1.5:1～約5:1であるか、または約1.7:1～約3.3:1であるか、または約2:1～約5:1であるか、または約2:1～約2.5:1である。

【0112】

一部の実施形態において、金属キレート類は、金属イオンまたは金属原子、例えば、2族 (Be、Mg、Ca、Sr及びBaのようなアルカリ土類金属) または13族 (アルミニウム、ガリウム、インジウムまたはタリウム) 金属イオンまたは金属原子を放出することができる。金属キレート類は水相または有機相内でホスホルアミドと共に分散できる。ナノ粒子または担体、または触媒、共反応物及び共溶媒またはこれらの任意の組み合わせのような加工補助剤は、水相または有機相内に存在して表面性質を変更させるか、性能を

さらに向上させ、例えば、耐汚染性を改善させることもできる。一部の実施形態において、本願で提供されたプロセスは、水相内にMPD、TEACSA、SLSまたは他の界面活性剤、及びホスホルアミド及び $\text{Sr}(\text{acac})_2$ または $\text{Sr}(\text{F}_6\text{acac})_2$ を含む添加剤の流量向上組み合わせまたはこれらの組み合わせを含む。

【0113】

例示的な一実施形態において、水相は、極性溶媒、例えば、水に一つ以上の添加剤を下記の順に：ポリアミン、例えば、MPD；界面活性剤、例えば、SLS；ホスホルアミド、例えば、HMPA；二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤；及び乾燥剤、例えば、TEACSAを添加することによって形成される。他の例において、水相は、極性溶媒、例えば、水に下記の順に：乾燥剤、例えば、TEACSA；ポリアミン、例えば、MPD；界面活性剤、例えば、SLS；ホスホルアミド、例えば、HMPA；及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤を添加することによって形成される。また他の例において、水相は、極性溶媒、例えば、水に一つ以上の添加剤を添加することによって形成される。また他の例において、極性溶媒、例えば、水は乾燥剤、例えば、TEACSAに添加された後に、他の添加剤を添加する。成分の添加順の任意の順が利用できるが、通常、極性溶媒、例えば、水は水相内に先に存在し、他の全ての添加剤は溶媒に添加される。

【0114】

一部の実施形態において、第2単量体は、十分な蒸気圧を有する単量体に対し、単量体を選択的に蒸気相から伝達されることができるとしても、非極性液体と混和性で非極性混合物（すなわち、有機相）を形成するように選択されることができ。第2単量体は、選択的には極性液体と非混和性であるように選択されることができ。第2単量体は、二求電子性単量体または多求電子性単量体であってもよい。求電子性単量体は特性上芳香族であってもよく、分子当たり2以上、例えば、3個の求電子性基を含有することができる。第2単量体はトリメソイルハライドであってもよい。アシルハライド求電子性単量体の場合、アシルクロリド類は、相対的に低価の費用及びより多い利用可能性により、それに相応する臭素類またはヨウ素類より一般的により好適である。

【0115】

好適なアシルハライド類は、トリメソイルクロリド（TMC）、トリメリット酸クロリド、イソフタロイルクロリド、テレフタロイルクロリド及び好適なアシルハライド類の類似した化合物またはブレンドを含む多官能性酸ハライド類を含む。他の例として、第2単量体はフタロイルハライドであってもよい。

【0116】

多官能性アシルハライドは、非極性液体（すなわち、有機溶媒）内に、例えば、約0.01重量%～約10.0重量%、または約0.03重量%～約3重量%、または約0.05重量%～約5重量%の範囲で溶解されることができ。好適な非極性液体は求電子性単量体（例えば、多官能性アシルハライド）を溶解させることができ、極性液体（例えば、水）と非混和性である。一般に、非極性液体（すなわち、有機溶媒）は、界面重合反応において不活性である水-非混和性溶媒であり、求電子性単量体（例えば、多官能性酸ハライド）と化学的結合を形成せず、多孔性支持層を損傷させない。求電子性単量体（例えば、アシルハライド）を溶解させるのに用いられる例示的な非極性液体（すなわち、有機溶媒）は、 $\text{C}_8\text{-C}_{24}$ 炭化水素のような脂肪族炭化水素及びIsopar（商標）イソパラフィン流体（例えば、Isopar（商標）G石油ナフタ、低悪臭、低級芳香族 $\text{C}_{10}\text{-C}_{12}$ イソアルカン類溶媒、テキサス州、アービング、ExxonMobil販売）及びIsane（登録商標）イソパラフィン溶媒（Total Special Fluids、Oudalle、フランス）のようなイソパラフィン溶媒のような、これらの混合物を含む。非極性液体（すなわち、有機溶媒）は単一溶媒または溶媒の混合物であってもよい。

【0117】

追加の非極性液体（すなわち、有機溶媒）は有機相内に含まれることができる。例えば

、オゾン層に脅威を加えることなくその引火点及び可燃性の側面で十分に安全で過度な予防措置を取る必要なく通常の加工を経る非極性液体が選択されることができる。これらの溶媒はC₅－C₇炭化水素及びより高い沸騰点の炭化水素及び芳香族化合物、すなわち、C₈－C₂₄炭化水素及びこれらのC₅－C₇対応物よりさらに好適な引火点を有するが、揮発性がより少ないこれらの混合物のように、約90℃を超過する沸騰点を有する炭化水素及び芳香族化合物を含むことができる。有機相に含まれる例示的な非極性液体は、1, 2, 3-トリメチルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン及び1, 3, 5-トリメチルベンゼン（メシチレン）のようなトリメチルベンゼン類；1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン及び1, 3, 4, 5-テトラメチルベンゼンのようなテトラメチルベンゼン類；ペンタメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン類、トリイソプロピルベンゼン類及びテトライソプロピルベンゼン類を含む。一部の実施形態において、有機相は多官能性アシルハライド及び1, 3, 5-トリメチルベンゼンを含む。

10

【0118】

有機相は抗酸化剤を含むことができる。例えば、加工及び長期熱安定化のための抗酸化剤は有機相内に含まれることができる。抗酸化剤は、例えば、光露出から劣化に対抗して膜を保護することができる。例示的な抗酸化剤は、Irganox（登録商標）1010として販売されるフェノール性一次抗酸化剤ペンタエリスリトールテトラキス（3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）のようなフェノール性一次抗酸化剤を含む。抗酸化剤は、有機相内に、例えば、約0.0025重量%～0.05重量%、または約0.005重量%～0.025重量%、または約0.01重量%～約0.025重量%の範囲で溶解されることができる。

20

【0119】

多官能性アシルハライドは、非極性液体（すなわち、有機溶媒）内に、例えば、約0.01重量%～約10.0重量%、または約0.03重量%～約3重量%、または約0.05重量%～約5重量%の範囲で溶解されることができる。

【0120】

例示的な一実施形態において、非極性溶液は、一つ以上の成分が存在する場合、これらを下記の順に混合することによって形成される：抗酸化剤、例えば、テトラキス（3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）；多官能性酸ハライド、例えば、TMC；及びイソパラフィン溶媒、例えば、Isopar（商標）

30

Gに添加された非極性液体、例えば、1, 3, 5-トリメチルベンゼンの混合物。

【0121】

非極性混合物（例えば、有機相）は、沈積、浸漬、コーティング、スプレーまたは任意の他の塗布技法によって塗布されることができる。

【0122】

一部の実施形態において、多官能性アシルハライド単量体（酸ハライドともいう）は、通常、有機相溶液を塗布することによって多孔性支持層上にコーティングされる。アミン溶液は、通常、先に多孔性支持体上にコーティングされた後、アシルハライド溶液を塗布する。単量体は接触する場合に反応して、重合して支持層の上面に重合体（例えば、ポリアミド）マトリックス差別層を生成することができる。多官能性アミン及びアシルハライド層のうちの一つまたは両方とも、例えば、溶液から上述の水相及び有機相の塗布によって多孔性支持層に塗布されることができるが、これらは他の手段、例えば、蒸気蒸着または熱によって代案的に塗布されることができる。

40

【0123】

本願で提供されたプロセスにおいて、ホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤を含む流量向上添加剤の組み合わせは、相間の接触前に界面重合プロセスの水相または有機相またはその両方に添加される。水相または有機相またはその両方に流量向上添加剤の組み合わせを含ませることにより、例えば、逆浸透の間に、脱塩率に実質的に影響を与えずに膜を通じて増加した流量が観察される。一

50

部の例において、脱塩率は維持される。他の例において、脱塩率は改善される。

【0124】

ホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤を含む流量向上添加剤の組み合わせは、重合反応及び究極的には膜構造に影響を与えて性能改善に達すると判断される。ゼオライトまたは炭素ナノチューブまたは球状フラーレンまたはこれらの組み合わせのようなナノ粒子は、水相または有機相またはその両方に存在して表面性質を変更させるか、性能をさらに向上させ、例えば、耐汚染性を改善させることもできる。

【0125】

水相及び有機相溶液の間で支持層上に界面重合する前に一定の時間、例えば、1分～最大1時間支持層を保管するのが有利である。一部の実施形態において、区別層は、有機相溶液を支持層に塗布し、有機相溶液が塗布された後に少なくとも10秒、好ましくは2分、及び、より好ましくは5分後に水相を支持層上の有機相溶液に塗布することによって形成されることができる。一部の実施形態において、区別層は、水相を支持層に塗布し、それを乾燥するようにした後に、有機相溶液を支持層上の乾燥された水相に塗布することによって形成されることができる。

【0126】

水相に添加する前に、ホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤を含む流量向上添加剤の組み合わせは、例えば、超音波探触子 (probe) または超音波浴 (ultrasonic bath) から音波または超音波エネルギーを受けることができ／できるか、水相は界面重合のすぐ直前または間に音波または超音波エネルギーを受けることができる。一部の応用において、超音波探触子は、界面重合の前または間またはその両方にホスホルアミド及び二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤を含む流量向上添加剤の組み合わせを含有する水相に浸漬されることができる。一部の応用において、金属キレート含有する水相は、界面重合前に約1分～約60分間超音波エネルギーを受ける。

【0127】

添加剤の組み合わせ内の二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤の量は、水相または有機相の重量を基準に、水相または有機相内で約0.001重量%～約1重量%の濃度を算出するように選択される。一部の実施形態において、添加剤の組み合わせ内の二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤の量は、水相または有機相の重量を基準に、水相または有機相内で約0.005重量%～約0.75重量%、または約0.06重量%～約0.6重量%、または約0.055重量%～約0.55重量%の濃度を算出するように選択される。一部の実施形態において、添加剤の組み合わせ内の二座配位子と金属原子または金属イオンを含有する金属キレート添加剤の量は、水相または有機相内で少なくとも0.025重量%、または少なくとも0.05重量%、または少なくとも0.075重量%、または少なくとも0.1重量%の濃度を算出するように選択される。

【0128】

添加剤の組み合わせ内のホスホルアミドの量は、水相または有機相の重量を基準に、水相または有機相内で約0.1重量%～約4重量%の濃度を算出するように選択される。一部の実施形態において、添加剤の組み合わせ内のホスホルアミドの量は、水相または有機相の重量を基準に、水相または有機相内で約0.25重量%～約2重量%、または約0.5重量%～約1.5重量%の濃度を算出するように選択される。

【0129】

本発明の実行は薄膜複合膜の全体形状に大きく依存しない。平たいシート及び中空糸の構成はこの全体形状に対する可能性のうちの二つである。平たいシート膜に対し、区別層は支持層の上面、下面、または両面上にあることができる。中空糸膜の場合、区別層は支持層の内面、支持層の外表面、または支持層の内面及び外表面の両方上にあることができる。

【0130】

3. 保護層

本願で提供された方法により生成された薄膜複合半透膜は、膜を取り扱う間に膜表面を損傷から保護するために膜の表面を水溶性有機重合体の水相でコーティングすることにより保護コーティング層が備えられることができる。そのような水溶性有機重合体の例は、ポリエチレンイミン、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミドまたはポリアクリル酸のような重合体；この重合体を構成する単量体が主となる共重合体；この重合体または共重合体の誘導体；及びこの化合物の混合物を含む。これらの中でも、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン及びポリビニルピロリドンが特に好ましい。

【0131】

水溶性有機重合体のそのような水相でコーティングされたTFC膜は一般的に乾燥を経る。乾燥はコーティングされた膜を約30℃～約100℃の温度に約1分～約20分間露出させることによって行われる。乾燥にかかる時間は、用いられたオーブンのタイプ及びオーブン内での膜の配置 (placement) に依存する。

【0132】

4. 防汚層

防汚層は薄膜複合膜のいずれか一つの表面または両面上に蒸着されることができる。RO膜は、RO膜の供給原料流れ接触面上に積層体を形成できる層を塗布することにより防汚層が備えられることができる (米国特許第8, 567, 612号明細書参照)。例えば、防汚層は区別層上に窒素含有重合体溶液を蒸着させることによって形成されることができる。重合体は架橋されて防汚層を不溶化することができる。中間層は、防汚層及び中間層の厚さ及び透過度が、区別層がハロゲンによって劣化する前に防汚層の表面にハラミンを形成するほど充分になるように、防汚層及び区別層の間に位置することができる。供給原料流れに隣接した防汚層の表面上にハラミン類を形成することによって区別層を汚染から保護し、これにハロゲン類をさらに添加することで防汚層の再充填を許容することによって追加のハラミン類を形成し／するか、複数の再充填後に運転する間にハロゲンによって区別層がハロゲン損傷されるのを防止するために防汚層内に十分な窒素が提供されることができる。

【0133】

ポリエチレンオキシドで処理してPEG部分を導入するような防汚層を提供するか、またはフッ素化重合体またはポリアクリロニトリルグラフト重合体を用いる他の化学及び技法は業界で周知である (例えば、これらの各自の開示物が本願に参照として含まれている米国特許第8, 163, 814号明細書；第8, 505, 743号明細書；第8, 505, 745号明細書；及び第8, 754, 139号明細書参照)。

【0134】

E. モジュール

本願に記載されたプロセスを利用して生成された膜は、中心多孔性浸透水収集チューブに螺旋状に巻き取られて圧力容器内に使用のための半透膜モジュールを生成することができる。通常の螺旋状に巻き取られた半透膜モジュールは、シート様半透膜材料の個別的なエンベロップ (envelopes) として、その間にポリエステル繊維シート物質のような多孔性浸透水所持 (permeate carrying) 物質の層を挟持する複数の葉 (leaves) を含む。半透膜物質は本願に記載されたプロセスを利用して生成された膜を含む。

【0135】

圧力容器を介して末端から末端にポンピングされる供給原料水に対する流動通路を提供する合成フィラメント、例えば、ポリプロピレンのクロス押出された (cross-extruded) フィラメントのスクリーン様十字型設計である織布または不織布または他の開放されたメッシュであってもよいスペーサ (spacer) 物質の長さが一般的に隣接した葉の間に挟持される。その後、このような交互に置かれた葉とスペーサシートの適切な積層材 (lay-up) は、多孔性側壁を有する中空チューブに螺旋状に巻き取られ

10

20

30

40

50

て右側の円形円筒モジュールを生成する。例示的な螺旋状に巻き取られた分離モジュールは、図 1 及びその開示物が本願に参照として含まれている米国特許第 4, 8 4 2, 7 3 6 号明細書に図示されている。モジュールは複数の螺旋状供給原料通路を含有し、この通路を通して処理される供給原料液体が軸方向に流れる。内部的に膜エンベロープ内で、浸透する液体は液体が収集される穿孔された中心チューブに到達し、これを通して、その後出口に軸方向に流れる時まで螺旋経路に沿って内側に流れる。

【0136】

図 1 は、螺旋状に巻き取られたモジュールの一例示的な実施形態を示す。モジュールは濾過された液体を収集する穿孔された中心チューブ 1 を含む。穿孔された中心チューブ 1 の材料は特に制限されず、濾過される流体に対する腐食に耐性のある任意の材料であってもよい。例示的な実施形態において、穿孔された中心チューブ 1 はポリビニルクロリド (PVC) から製作されることができる。使用できる他の材料は、金属、重合体、セラミックまたはこれらの組み合わせを含む。穿孔された中心チューブ 1 を形成するのに利用できる更なる例示的な材料は、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン、ポリスルホン、ポリ(フェニレンオキシド)、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等のようなプラスチック材料を含む。穿孔の大きさ及び配列は、穿孔が濾過された流体を穿孔された中心チューブ 1 に流動するようにする限り、任意の方式で構成されることができる。折り畳まれた透過性膜シート 2、供給原料チャネルスペーサ 3 及び透過水収集シート 4 からなる葉のセットが穿孔された中心チューブ 1 に巻き取られる。モジュールの外部周囲には、モジュールの各末端に位置されたシェル 5 及び反収縮性 (antitelescoping) 装置 6 がある。

【0137】

本願に記載されたプロセスを利用して生成された膜を含有するモジュールを用いて比較的低い圧力条件、すなわち、約 225 psi 以下で、そして一部の実施形態において、約 150 psi 以下の圧力で汽水から飲用水の流れを生成することができる。これらの低圧条件は、逆浸透システムに対して主に求められるものよりさらに中間程度の圧力定格を有する圧力容器、ポンプ、バルブ及び配管を用いるようにして、高価の高圧 RO システムの費用を回避することができる。これは、標準高圧海水脱塩システムに比べて、初期資本費用だけでなく、運転費用を実質的に減少させる。資本費用は運転圧力が従来の海水脱塩化システムで用いられるものの約 2 分の 1 ~ 約 3 分の 2 であり、約 225 psi 以下の圧力に対して定格された圧力容器を用いることができるため、高圧容器の設計及び製作に係る費用を回避できるので顕著に減少する。また、運転圧力は従来の海水 RO 脱塩化設備に求められるものより低いため、電力費用がさらに低い。本願に記載された膜及びプロセスは水道水及び海水を精製するのに用いられることもできる。

【0138】

F. 膜特性

好ましい実施形態において、脱塩率は少なくとも 99.5% であり、汽水 (2,000 ppm NaCl) の流量は 150 psi で少なくとも 20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31 ガロン / ft² / day (gfd) である。

【0139】

水分流量は方程式 1 を用いて透過水流れを測定することによって決定される：

【数 1】

$$\text{流量 (gfd)} = \frac{\text{透過水 (ガロン)}}{\text{膜面積 (ft}^2\text{)} \cdot \text{時間 (日)}}$$

。

【0140】

脱塩率 (R、%) は方程式 2 を用いて計算することができる：

10

20

30

40

50

【数 2】

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \times 100$$

ここで、 C_f は供給原料水内の塩の濃度であり、 C_p は透過水内の塩の濃度であり、両方とも補正された導電率計を用いて測定することができる。 10

【実施例】

【0141】

G. 実施例

1. 金属キレート添加剤及び／又はホスホルアミドを含有する薄膜複合膜の製造及び比較

薄膜複合膜は界面重合により製造され、ホスホルアミド添加剤のみを含有するか、またはホスホルアミド添加剤または金属キレート添加剤を全く含有しない膜と比較して膜内にホスホルアミド及び金属キレート添加剤の組み合わせの存在が膜の流量及び脱塩率に有する影響を知るために試験された。 20

【0142】

膜は下記の一般手続きを用いて製造された。ポリスルホン支持体はポリアミンを含有する水溶液でコーティングされ、その後、多官能性酸ハライドを含有する有機溶液でコーティングされた。有機溶液でコーティングした後に、膜は95℃の対流式オーブンで8分間乾燥された。

【0143】

水溶液の成分は次のような物質を含む：ポリアミン、m-フェニレンジアミン（MPD；DuPont、ウィルミントン、デラウェア州）；乾燥剤、トリエチルアミンカンファースルホン酸（TEACSA；Sunland Chemical and Research、ロサンゼルス、カリフォルニア州）；界面活性剤、ナトリウムラウリルサルフェート（SLS；Columbus Chemical Industries、コロンバス、ウィスコンシン州）；金属キレート添加剤、 $Sr(acac)_2$ ；ホスホルアミド、ヘキサメチルホスホルアミド（HMPA；Sigma Aldrich、セントルイス、ミズーリ州）；及び極性溶媒、水。 30

【0144】

有機溶液の成分は次のような物質を含む：抗酸化剤、Irganox（登録商標）1010（立体障害フェノール性抗酸化剤、スイスバーゼル所在のBASF Schweiz AG社製のCAS番号第6683-19-8号）；多官能性酸ハライド、トリメソイルクロリド（TMC；Sigma Aldrich、セントルイス、ミズーリ州）；1, 3, 5-トリメチルベンゼン（TMB、メシチレン；Sigma Aldrich、セントルイス、ミズーリ州）及びイソパラフィン溶媒、Isopar（商標）G溶媒（テキサス州ヒューストン所在のExxonMobile Chemical Company社製の低悪臭、低級芳香族炭化水素溶媒）を含む非極性液体。 40

【0145】

下記表1～9はTFC膜1～9における成分及び成分の各々の量を示す。

【表 1】

H M P A または 金 属 キ レ ー ト 添 加 剤 が な い T F C 膜 1

成分	相	組成物の重量%
MPD (ポリアミン)	水相	3.5
TEACSA (乾燥剤)	水相	6.75
SLS (界面活性剤)	水相	0.06
Sr(acac) ₂ (金属キレート添加剤)	水相	---
HMPA (ホスホリタミド)	水相	---
水 (極性溶媒)	水相	89.69
Irganox [®] 1010 (抗酸化剤)	有機相	0.0145
TMC (多官能性酸ハイト)	有機相	0.287
Isopar TM G (非極性溶媒) での 4% TMB	有機相	99.70

10

20

【表 2】

0.5% HMPAを含有し、金属キレート添加剤は含有しないTFC膜2

成分	相	組成物の重量%
MPD (ホスファミン)	水相	3.5
TEACSA (乾燥剤)	水相	6.75
SLS (界面活性剤)	水相	0.06
$\text{Sr}(\text{acac})_2$ (金属キレート添加剤)	水相	---
HMPA (ホスホリット)	水相	0.5
水 (極性溶媒)	水相	89.19
Irganox [®] 1010 (抗酸化剤)	有機相	0.0145
TMC (多官能性酸ハイト)	有機相	0.287
Isopar [™] G(非極性溶媒) での4% TMB	有機相	99.70

10

20

【表 3】

1 % HMPAを含有し、金属キレート添加剤は含有しないTFC膜3

成分	相	組成物の重量%
MPD (ホリアミン)	水相	3.5
TEACSA (乾燥剤)	水相	6.75
SLS (界面活性剤)	水相	0.06
$\text{Sr}(\text{acac})_2$ (金属キレート添加剤)	水相	---
HMPA (ホスホリット)	水相	1.0
水 (極性溶媒)	水相	88.69
Irganox [®] 1010 (抗酸化剤)	有機相	0.0145
TMC (多官能性酸ハイト)	有機相	0.287
Isopar [™] G(非極性溶媒) での 4% TMB	有機相	99.70

10

20

【表 4】

1. 5 % HMPAを含有し、金属キレート添加剤は含有しないTFC膜 4

成分	相	組成物の重量%
MPD (ホスリアミン)	水相	3.5
TEACSA (乾燥剤)	水相	6.75
SLS (界面活性剤)	水相	0.06
$\text{Sr}(\text{acac})_2$ (金属キレート添加剤)	水相	---
HMPA (ホスホリタミド)	水相	1.5
水 (極性溶媒)	水相	88.19
Irganox [®] 1010 (抗酸化剤)	有機相	0.0145
TMC (多官能性酸ハライト [®])	有機相	0.287
Isopar [™] G(非極性溶媒) での 4% TMB	有機相	99.70

10

20

【表 5】

0.5% HMPA及び0.05%金属キレート添加剤を含有するTFC膜

5

成分	相	組成物の重量%
MPD (ホリアミン)	水相	3.5
TEACSA (乾燥剤)	水相	6.75
SLS (界面活性剤)	水相	0.06
$\text{Sr}(\text{acac})_2$ (金属キレート添加剤)	水相	0.05
HMPA (ホスホリット)	水相	0.5
水 (極性溶媒)	水相	89.14
TMC (多官能性酸ハライド)	有機相	0.287
Isopar™ G(非極性溶媒) での4% TMB	有機相	99.71

10

20

【表 6】

0.75% HMPA及び0.05%金属キレート添加剤を含有するTFC
膜6

成分	相	組成物の重量%
MPD (ホリアミン)	水相	3.5
TEACSA (乾燥剤)	水相	6.75
SLS (界面活性剤)	水相	0.06
$\text{Sr}(\text{acac})_2$ (金属キレート添加剤)	水相	0.05
HMPA (ホスホリット)	水相	0.75
水 (極性溶媒)	水相	88.89
TMC (多官能性酸ハライド)	有機相	0.287
Isopar™ G(非極性溶媒) での4% TMB	有機相	99.71

10

20

【表 7】

1 % HMPA及び0.05 %金属キレート添加剤を含有するTFC膜7

成分	相	組成物の重量%
MPD (ホリアミン)	水相	3.5
TEACSA (乾燥剤)	水相	6.75
SLS (界面活性剤)	水相	0.06
$\text{Sr}(\text{acac})_2$ (金属キレート添加剤)	水相	0.05
HMPA (ホスホリット)	水相	1.0
水 (極性溶媒)	水相	88.64
TMC (多官能性酸ハライド)	有機相	0.287
Isopar™ G(非極性溶媒) での4% TMB	有機相	99.71

10

20

【表 8】

1. 25% HMPA及び0.05%金属キレート添加剤を含有するTFC
膜8

成分	相	組成物の重量%
MPD (ホリアミン)	水相	3.5
TEACSA (乾燥剤)	水相	6.75
SLS (界面活性剤)	水相	0.06
$\text{Sr}(\text{acac})_2$ (金属キレート添加剤)	水相	0.05
HMPA (ホスホリタミド)	水相	1.25
水 (極性溶媒)	水相	88.39
TMC (多官能性酸ハイト)	有機相	0.287
Isopar™ G(非極性溶媒) での4% TMB	有機相	99.71

10

20

【表 9】

1. 5 % HMPA及び0.05%金属キレート添加剤を含有するTFC膜

9

成分	相	組成物の重量%
MPD (ホリアミン)	水相	3.5
TEACSA (乾燥剤)	水相	6.75
SLS (界面活性剤)	水相	0.06
$\text{Sr}(\text{acac})_2$ (金属キレート添加剤)	水相	0.05
HMPA (ホスホリタミド)	水相	1.5
水 (極性溶媒)	水相	88.14
TMC (多官能性酸ハイト)	有機相	0.287
Isopar™ G(非極性溶媒) での4% TMB	有機相	99.71

10

20

【0146】

前記表1～9に列举されたTFC膜1～9の流量及び脱塩率は標準汽水条件（225 p s i、2,000 p p m N a C l）下で1時間後に試験し、一晩の間（8時間または11時間）作動させた後に再び試験した。体積及び時間の測定は目盛りのあるシリンダー内で行い、流量は下記方程式を用いて決定された：

30

【数3】

$$\text{流量 (gfd)} = \frac{\text{透過水 (ガロン)}}{\text{膜面積 (f t}^2) \cdot \text{時間 (日)}}$$

。

40

【0147】

脱塩率は、流量の測定のために収集された透過水の同じ体積から測定され、導電率計を使って測定された。

【0148】

下記表10は流量測定試験の結果を示し、下記表11は括弧内に列举された標準偏差数値で脱塩率試験の結果を示す。表10に示すように、流量は、HMPAまたは金属キレート添加剤のいずれか一つを含有しない膜（TFC膜1）に比べて、金属キレート添加剤は全く含有しないものの、少なくとも0.5% HMPAを含有する膜（TFC膜2～4）において若干増加した。0.05%金属キレート添加剤及び少なくとも0.5% HMPAを含有する膜（TFC膜5～9）は、金属キレート添加剤は全く含有しない膜（TFC

50

膜 1 ～ 4) に比べて、流量が顕著に増加した。表 1 1 は全ての時点で試験された全ての膜に対して高いレベルの脱塩率を示しており、HMPA を添加するかまたはHMPA 及び金属キレート添加剤の組み合わせは、膜の脱塩率能力に否定的に影響を与えないことを示している。

【表 1 0】

TFC 膜 1 ～ 9 の流量の測定

TFC 膜	流量 (GFD) 1 時間	流量 (GFD) 8~11 時間
1 (0% HMPA、0%金属キレート)	15.04 (1.28)	16.21 (1.44)
2 (0.5% HMPA、0%金属キレート)	17.26 (1.34)	---
3 (1% HMPA、0%金属キレート)	17.99 (0.69)	---
4 (1.5% HMPA、0%金属キレート)	16.95 (1.30)	17.83 (2.00)
5 (0.5% HMPA、0.05%金属キレート)	32.31 (1.1)	34.50 (1.1)
6 (0.75% HMPA、0.05%金属キレート)	31.53 (1.6)	33.56 (1.6)
7 (1% HMPA、0.05%金属キレート)	31.05 (1.88)	34.31 (1.88)
8 (1.25% HMPA、0.05%金属キレート)	31.18 (1.86)	34.13 (1.86)
9 (1.5% HMPA、0.05%金属キレート)	30.94 (2.58)	---

10

20

30

【表 1 1】

T F C 膜 1 ～ 9 の脱塩率の測定

TFC 膜	脱塩率(%) 1 時間	脱塩率(%) 8～11 時間
1 (0% HMPA、0%金属キレート)	99.59 (0.29)	99.52 (0.27)
2 (0.5% HMPA、0%金属キレート)	99.73 (0.07)	---
3 (1% HMPA、0%金属キレート)	99.73 (0.04)	---
4 (1.5% HMPA、0%金属キレート)	99.73 (0.02)	99.64 (0.04)
5 (0.5% HMPA、0.05%金属キレート)	99.70 (0.03)	99.75 (0.03)
6 (0.75% HMPA、0.05%金属キレート)	99.67 (0.06)	99.74 (0.06)
7 (1% HMPA、0.05%金属キレート)	99.74 (0.05)	99.69 (0.05)
8 (1.25% HMPA、0.05%金属キレート)	99.72 (0.04)	99.67 (0.04)
9 (1.5% HMPA、0.05%金属キレート)	99.64 (0.02)	---

10

20

30

【0 1 4 9】

2. 金属キレート添加剤及び可変量のホスホルアミドを含有する薄膜複合膜の製造及び比較

ホスホルアミドを0.5%または1%、そして界面活性剤を0.06%含有する薄膜複合膜が製造され、ホスホルアミドまたはホスホルアミド及び界面活性剤を全く含有しない膜と比較して流量及び脱塩率に対して試験された。下記表12～15に示すTFC膜12～15は前記実施例1に記載された手順に従って製造された。

【0 1 5 0】

水相の成分は次のような物質を含む：ポリアミン、m-フェニレンジアミン（MPD；DuPont、ウィルミントン、デラウェア州）；乾燥剤、トリエチルアミンカンファースルホン酸（TEACSA；Sunland Chemical and Research、ロサンゼルス、カリフォルニア州）；界面活性剤、ナトリウムラウリルサルフェート（SLS；Columbus Chemical Industries、コロンバス、ウィスコンシン州）；金属キレート添加剤、Sr(acac)₂；ホスホルアミド、ヘキサメチルホスホルアミド（HMPA；Sigma Aldrich、セントルイス、ミズーリ州）；及び極性溶媒、水。

40

【0 1 5 1】

有機相の成分は次のような物質を含む：多官能性酸ハライド、トリメソイルクロリド（TMC；Sigma Aldrich、セントルイス、ミズーリ州）；1,3,5-トリメチルベンゼン（TMB、メシチレン；Sigma Aldrich、セントルイス、ミ

50

ズーリ州) 及び Isopar (商標) G 溶媒 (テキサス州ヒューストン所在の Exxon Mobile Chemical Company 社製の低悪臭、低級芳香族炭化水素溶媒) を含む非極性液体。

【0152】

下記表 12～15 は TFC 膜 12～15 における成分及び成分の各々の量を示す。

【表 12】

0.05% 金属キレート添加剤を含有し、HMPA または界面活性剤は含有しない TFC 膜 12

成分	相	組成物の重量%
MPD (ホリアミン)	水相	2.5
TEACSA (乾燥剤)	水相	6.75
$\text{Sr}(\text{acac})_2$ (金属キレート添加剤)	水相	0.05
HMPA (ホスホリット)	水相	---
水 (極性溶媒)	水相	90.7
TMC (多官能性酸ハイト)	有機相	0.205
Isopar TM G (非極性溶媒) での 4% TMB	有機相	99.80

10

20

30

【表 1 3】

0.05%金属キレート添加剤、0.06%界面活性剤を含有し、HMPA
は含有しないTFC膜13

成分	相	組成物の重量%
MPD (ホリアミン)	水相	2.5
TEACSA (乾燥剤)	水相	6.75
SLS (界面活性剤)	水相	0.06
$\text{Sr}(\text{acac})_2$ (金属キレート添加剤)	水相	0.05
HMPA (ホスホリタミド)	水相	---
水 (極性溶媒)	水相	90.64
TMC (多官能性酸ハライト)	有機相	0.205
Isopar™ G(非極性溶媒) での4% TMB	有機相	99.80

10

20

【表 1 4】

0.05%金属キレート添加剤、0.06%界面活性剤及び0.5% HMPAを含有するTFC膜13

成分	相	組成物の重量%
MPD (ホリアミン)	水相	2.5
TEACSA (乾燥剤)	水相	6.75
SLS (界面活性剤)	水相	0.06
$\text{Sr}(\text{acac})_2$ (金属キレート添加剤)	水相	0.05
HMPA (ホスホリット)	水相	0.5
水 (極性溶媒)	水相	90.14
TMC (多官能性酸ハライド)	有機相	0.205
Isopar™ G(非極性溶媒) での4% TMB	有機相	99.80

10

20

【表 1 5】

0.05%金属キレート添加剤、0.06%界面活性剤及び1% HMPA
を含有するTFC膜15

成分	相	組成物の重量%
MPD (ホリアミン)	水相	2.5
TEACSA (乾燥剤)	水相	6.75
SLS (界面活性剤)	水相	0.06
$\text{Sr}(\text{acac})_2$ (金属キレート添加剤)	水相	0.05
HMPA (ホスホリアミド)	水相	1.0
水 (極性溶媒)	水相	89.64
TMC (多官能性酸ハイト)	有機相	0.205
Isopar™ G(非極性溶媒) での4% TMB	有機相	99.80

10

20

【0153】

前記表12～15に示すTFC膜の流量及び脱塩率は、標準汽水条件（225psi、
2,000ppm NaCl）下で1時間後に試験し、前記実施例1に記載されたように
一晩の間（8時間～11時間）放置した後に再び試験された。下記表16は流量測定試験
の結果を示し、下記表17は括弧内に列挙された標準偏差数値で脱塩率試験の結果を示す
。表16に示すように、流量は、金属キレート添加剤またはHMPAを含有しない膜（T
FC膜12）、またはHMPAは含有しないものの、0.05%金属キレート添加剤は含
有する膜（TFC膜13）に比べて、HMPA及び金属キレート添加剤の両方を含有する
膜（TFC膜14及び15）において増加した。金属キレート添加剤を含有する膜におい
て、流量はHMPAの量が0%から最大1% HMPA（TFC膜13～15）に増加す
るに伴って若干増加した。脱塩率測定数値は表17に示しており、全ての時点で試験され
た全ての膜に対して脱塩率が高いレベルであることを示し、HMPAの量を増加させるこ
とは膜の脱塩率能力に否定的に影響を与えないことを示す。

30

40

【表 1 6】

T F C 膜 1 2 ～ 1 5 の流量の測定

TFC 膜	流量 (GFD) 1 時間	流量 (GFD) 8～11 時間
12 (0% HMPA、0%金属キレート、0% SLS)	30.70 (1.58)	---
13 (0% HMPA、0.05%金属キレート、0.06% SLS)	34.09 (1.94)	---
14 (0.5% HMPA、0.05%金属キレート、0.06% SLS)	40.39 (2.53)	40.81
15 (1% HMPA、0.05%金属キレート、0.06% SLS)	43.25 (2.72)	44.38

10

【表 1 7】

T F C 膜 1 2 ～ 1 5 の脱塩率の測定

TFC 膜	脱塩率 (%) 1 時間	脱塩率 (%) 8～11 時間
12 (0% HMPA、0%金属キレート、0% SLS)	99.71 (0.04)	---
13 (0% HMPA、0.05%金属キレート、0.06% SLS)	99.67 (0.07)	---
14 (0.5% HMPA、0.05%金属キレート、0.06% SLS)	99.50 (0.08)	99.22
15 (1% HMPA、0.05%金属キレート、0.06% SLS)	99.34 (0.09)	99.32

20

30

【0 1 5 4】

3. 4. 5 重量%のm P D (ポリアミン)を用いて製造された薄膜複合膜の製造及び比較

下記表 1 8 ～ 2 4 の成分を用いたことを除いては、前記実施例と同様の方法を利用して薄膜複合膜が製造された。

40

【表 18】

HMPAまたは金属キレート添加剤を含有しないTFC膜16

成分	相	組成物の重量%
MPD (ポリアミン)	水相	4.5
TEACSA (乾燥剤)	水相	6.75
SLS (界面活性剤)	水相	0.06
$\text{Sr}(\text{acac})_2$ (金属キレート添加剤)	水相	---
HMPA (ホスホリット)	水相	---
水 (極性溶媒)	水相	88.69
Irganox [®] 1010 (抗酸化剤)	有機相	0.0145
TMC (多官能性酸ハライド)	有機相	0.287
Isopar [™] G (非極性溶媒)で の 4% TMB	有機相	99.70

10

20

【表 19】

HMPAを含有せず、0.05%金属キレート添加剤を含有するTFC膜1

7

成分	相	組成物の重量%
MPD (ポリアミン)	水相	4.5
TEACSA (乾燥剤)	水相	6.75
SLS (界面活性剤)	水相	0.06
$\text{Sr}(\text{acac})_2$ (金属キレート添加剤)	水相	0.05
HMPA (ホスホリット)	水相	---
水 (極性溶媒)	水相	88.64
Irganox [®] 1010 (抗酸化剤)	有機相	0.0145
TMC (多官能性酸ハライド)	有機相	0.287
Isopar [™] G (非極性溶媒)で の4% TMB	有機相	99.70

10

20

30

【表 20】

0.5% HMPAを含有し、金属キレート添加剤を含有しないTFC膜1

8

成分	相	組成物の重量%
MPD (ポリアミン)	水相	4.5
TEACSA (乾燥剤)	水相	6.75
SLS (界面活性剤)	水相	0.06
$\text{Sr}(\text{acac})_2$ (金属キレート添加剤)	水相	---
HMPA (ホスホリット)	水相	1.0
水 (極性溶媒)	水相	88.19
Irganox [®] 1010 (抗酸化剤)	有機相	0.0145
TMC (多官能性酸ハライド)	有機相	0.287
Isopar [™] G (非極性溶媒)で の4% TMB	有機相	99.70

10

20

30

【表 2 1】

1 % HMPAを含有し、金属キレート添加剤を含有しないTFC膜19

成分	相	組成物の重量%
MPD (ポリアミン)	水相	4.5
TEACSA (乾燥剤)	水相	6.75
SLS (界面活性剤)	水相	0.06
$\text{Sr}(\text{acac})_2$ (金属キレート添加剤)	水相	---
HMPA (ホスホリット)	水相	1.0
水 (極性溶媒)	水相	88.69
Irganox [®] 1010 (抗酸化剤)	有機相	0.0145
TMC (多官能性酸ハライド)	有機相	0.287
Isopar [™] G (非極性溶媒)で の 4% TMB	有機相	99.70

10

20

【表 2 2】

1 % HMPA 及び 0.05 % 金属キレート添加剤を含有する TFC 膜 20

成分	相	組成物の重量%
MPD (ポリアミン)	水相	4.5
TEACSA (乾燥剤)	水相	6.75
SLS (界面活性剤)	水相	0.06
$\text{Sr}(\text{acac})_2$ (金属キレート添加剤)	水相	0.05
HMPA (ホスホリット)	水相	1
水 (極性溶媒)	水相	87.64
Irganox [®] 1010 (抗酸化剤)	有機相	0.0145
TMC (多官能性酸ハライド)	有機相	0.287
Isopar [™] G (非極性溶媒) で の 4% TMB	有機相	99.70

10

20

【表 2 3】

1. 5 % HMPA 及び 0.05 % 金属キレート添加剤を含有する TFC 膜

2 1

成分	相	組成物の重量%
MPD (ポリアミン)	水相	4.5
TEACSA (乾燥剤)	水相	6.75
SLS (界面活性剤)	水相	0.06
$\text{Sr}(\text{acac})_2$ (金属キレート添加剤)	水相	0.05
HMPA (ホスホリット)	水相	1.5
水 (極性溶媒)	水相	87.14
Irganox [®] 1010 (抗酸化剤)	有機相	0.0145
TMC (多官能性酸ハライド)	有機相	0.287
Isopar [™] G (非極性溶媒) で の 4% TMB	有機相	99.70

10

20

30

【表 2 4】

2 % HMPA 及び 0.05 % 金属キレート添加剤を含有する TFC 膜 2 2

成分	相	組成物の重量%
MPD (ポリアミン)	水相	4.5
TEACSA (乾燥剤)	水相	6.75
SLS (界面活性剤)	水相	0.06
$\text{Sr}(\text{acac})_2$ (金属キレート添加剤)	水相	0.05
HMPA (ホスホリット)	水相	2
水 (極性溶媒)	水相	86.64
Irganox [®] 1010 (抗酸化剤)	有機相	0.0145
TMC (多官能性酸ハライド)	有機相	0.287
Isopar [™] G (非極性溶媒) で の 4% TMB	有機相	99.70

10

20

【0155】

前記表 1 8 ～ 2 4 に列挙された TFC 膜 1 6 ～ 2 2 の流量及び脱塩率は、標準汽水条件 (225 psi、2,000 ppm NaCl) 下で 1 時間後に試験した。下記表 2 5 は流量測定試験の結果及び脱塩率試験の結果を示し、括弧内は標準偏差数値である。

30

【表 2 5】

T F C 膜 1 6 ～ 2 2 の流量の測定及び脱塩率の測定

TFC 膜	流量 (GFD) 1 時間	脱塩率 (%) 1 時間
1 (0% HMPA、0%金属キレート)	18.34 (0.88)	99.73 (0.01)
2 (0% HMPA、0.05%金属キレート)	22.47 (0.35)	99.70 (0.06)
3 (0.5% HMPA、0%金属キレート)	24.19 (1.25)	99.71 (0.09)
4 (1% HMPA、0%金属キレート)	25.41 (0.30)	99.74 (0.10)
5 (1% HMPA、0.05%金属キレート)	27.48 (1.03)	99.75 (0.03)
6 (1.5% HMPA、0.05%金属キレート)	27.52 (0.65)	99.70 (0.06)
7 (2% HMPA、0.05%金属キレート)	28.02 (1.12)	99.68 (0.15)

10

20

【0 1 5 6】

また、4.5重量%のm P D（ポリアミン）を用いて製造された薄膜複合膜も、二つの形態の添加剤であるホスホルアミド及び金属キレート添加剤を膜に添加することにより、脱塩率の顕著な減少なしで流量を増加させることを示している。

30

【0 1 5 7】

本発明の思想または範囲を逸脱せずに本発明で様々な変形及び変化が可能であるということは当業者に明らかなことである。よって、本発明は、本発明の変形及び変更が添付した特許請求の範囲及びその均等物の範囲内にあればそれを含むものである。

【図 1】

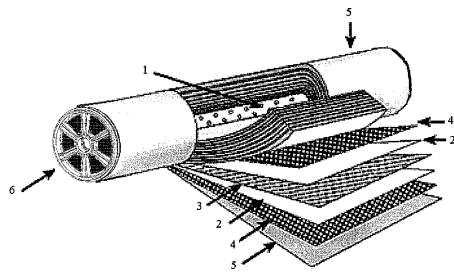


Figure 1

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
C 0 8 J	7/04	(2006.01)	C 0 2 F	1/44	G
C 0 8 G	69/28	(2006.01)	C 0 8 J	7/04	B
			C 0 8 G	69/28	

(72)発明者 フォスター、アレクシス
 アメリカ合衆国、9 0 2 4 5 カリフォルニア州、エル セグンド レアポート ストリート 7
 5 0 エルジー・ナノエイチツーオー・インコーポレイテッド内

(72)発明者 ソン、クンウォン
 アメリカ合衆国、9 0 2 4 5 カリフォルニア州、エル セグンド レアポート ストリート 7
 5 0 エルジー・ナノエイチツーオー・インコーポレイテッド内

(72)発明者 リー、ヨン、ジュ
 アメリカ合衆国、9 0 2 4 5 カリフォルニア州、エル セグンド レアポート ストリート 7
 5 0 エルジー・ナノエイチツーオー・インコーポレイテッド内

(72)発明者 シン、チョンキュ
 アメリカ合衆国、9 0 2 4 5 カリフォルニア州、エル セグンド レアポート ストリート 7
 5 0 エルジー・ナノエイチツーオー・インコーポレイテッド内

審査官 高橋 成典

(56)参考文献 特表2 0 1 4 - 5 0 4 5 5 1 (J P, A)
 特表2 0 1 1 - 5 1 6 2 6 4 (J P, A)
 特開平1 0 - 2 3 5 1 7 3 (J P, A)
 特開2 0 1 2 - 0 4 5 5 4 0 (J P, A)
 特開2 0 0 2 - 1 7 7 7 5 0 (J P, A)
 特開2 0 0 3 - 8 0 5 3 8 (J P, A)
 米国特許出願公開第2 0 1 3 / 0 2 4 3 9 5 4 (U S, A 1)
 Meirong Duan, et al., Influence of hexamethyl phosphoramidate on polyamide composite reverse osmosis membrane performance, Separation and Purification Technology, 2 0 1 0 年
 , 75, 145-155

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

B 0 1 D	6 1 / 0 0	-	7 1 / 8 2
C 0 2 F	1 / 4 4		
C 0 8 J	7 / 0 4	-	7 / 0 6
C 0 8 G	6 9 / 0 0	-	6 9 / 5 0