



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108367248 B

(45) 授权公告日 2021.04.23

(21) 申请号 201680072444.3

(73) 专利权人 日东电工株式会社

(22) 申请日 2016.12.14

地址 日本大阪府

(65) 同一申请的已公布的文献号

(72) 发明人 西美咏子 冈崎友叶 越前将

申请公布号 CN 108367248 A

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

(43) 申请公布日 2018.08.03

代理人 蒋亭

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

2015-256511 2015.12.28 JP

B01D 63/10 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B01D 69/10 (2006.01)

2018.06.11

B01D 69/12 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

审查员 郝振兴

PCT/JP2016/087205 2016.12.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02017/115653 JA 2017.07.06

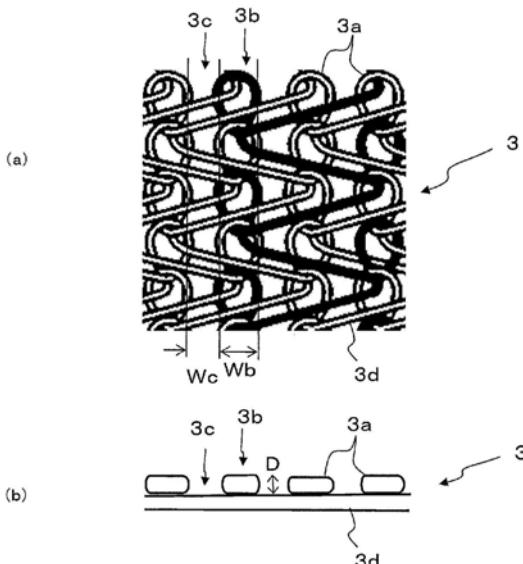
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

螺旋型膜元件

(57) 摘要

本发明提供一种螺旋型膜元件，其能够提高复合半透膜的有效膜面积，能够充分确保流过透过侧流路的透过液的流量，同时能够抑制由复合半透膜的变形引起的截留率的降低。一种螺旋型膜元件，其特征在于，其具备包含复合半透膜、供给侧流路材及透过侧流路材3的层叠体，其中，透过侧流路材3利用特里科经编织物而形成，该特里科经编织物具有由沿纵向以直线状重复的线圈3a形成的多个垄3b、和存在于这些垄3b彼此之间的多个槽3c，由每25mm的槽数 $\{wa1e\} \times \{垄宽度Wb (mm)\} / \{槽宽度Wc (mm)\}$ 计算的膜支承指数为60~135，由 $\{槽宽度Wc (mm)\} \times \{槽深度D (mm)\} \times \{每25mm的槽数\}$ 计算的流路指数为0.018~0.045 $(mm^2)$ 。



1. 一种螺旋型膜元件，其特征在于，其具备：包含在多孔性支承体的表面具有分离功能层的复合半透膜、供给侧流路材及透过侧流路材的层叠体；卷绕有该层叠体的有孔的中心管；和防止供给侧流路与透过侧流路的混合的密封部，其中，

所述复合半透膜的多孔性支承体的厚度为 $70\mu\text{m} \sim 120\mu\text{m}$ ，

所述透过侧流路材利用特里科经编织物而形成，该特里科经编织物具有由沿纵向以直线状重复的线圈形成的多个垄、和存在于这些垄彼此之间的多个槽，

由每25mm的槽数(wale)  $\times \{\text{垄宽度(mm)} / \text{槽宽度(mm)}\}$  计算的膜支承指数为60~135，

由 $\{\text{槽宽度(mm)} \times \text{槽深度(mm)} \times \text{每25mm的槽数(wale)}\} / \text{每25mm的形成垄的线圈数(course)}$ 计算的流路指数为 $0.018\text{mm}^2 \sim 0.045\text{mm}^2$ 。

2. 根据权利要求1所述的螺旋型膜元件，其中，所述透过侧流路材的厚度为 $0.10\text{mm} \sim 0.40\text{mm}$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的螺旋型膜元件，其中，所述透过侧流路材的槽宽度为 $0.10\text{mm} \sim 0.30\text{mm}$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的螺旋型膜元件，其中，所述多孔性支承体为在厚度为 $50\mu\text{m} \sim 90\mu\text{m}$ 的无纺布层的单面具有厚度为 $10\mu\text{m} \sim 35\mu\text{m}$ 的聚合物多孔质层的多孔性支承体。

5. 根据权利要求1或2所述的螺旋型膜元件，其中，所述透过侧流路材为在编织物形成后进行了树脂加强或熔接处理的特里科经编织物。

6. 根据权利要求1或2所述的螺旋型膜元件，其中，所述透过侧流路材以直线状连续的槽的方向为沿着周向的方向的方式而被卷绕。

## 螺旋型膜元件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及使用了用于从各种液体中对特定物质等进行分离・浓缩的复合半透膜的螺旋型膜元件(以下,有时简称为“膜元件”)。

### 背景技术

[0002] 近年来,在难以稳定地确保水资源的干燥・半干燥地区的沿海地带大城市中,正尝试对海水进行脱盐而淡化。此外,在中国、新加坡等水资源匮乏的地区,正在进行将工业废水、家庭废水净化后再利用的尝试。此外最近,还在尝试从由油田设备等排出的油分混杂物的浊度(日文:濁質度)高的废水中除去油分、盐分,由此对这样的水加以再利用的解决方案。已知对于这样的水处理而言,从成本、效率等方面考虑,使用了复合半透膜的膜法是有效的。

[0003] 在这样的水处理方法中,多使用螺旋型膜元件,该螺旋型膜元件如图1中所示的那样,具备:包含复合半透膜2、供给侧流路材6及透过侧流路材3的层叠体;卷绕有该层叠体的有孔的中心管5;和防止供给侧流路与透过侧流路的混合的密封部21(参照专利文献1)。在使用膜元件1时,供给液7从膜元件1的一个端面侧被供给,所供给的供给液7沿着供给侧流路材6而在与中心管5的轴芯方向A1平行的方向上流动,从膜元件1的另一个端面侧作为浓缩液9而被排出。另外,在供给液7沿着供给侧流路材6流动的过程中透过复合半透膜2的透过液8,如图中虚线箭头所示的那样,沿着透过侧流路材3从开口5a流入中心管5的内部,从该中心管5的端部向膜元件1外排出。

[0004] 以往,例如,如专利文献2中记载的那样,作为螺旋型膜元件的透过侧流路材,考虑透过侧流路的流路的确保、压力损失等,使用了在特里科经编织物中浸渗树脂而提高了刚性的部件。另外,在该文献中,形成于特里科经编织物的表面的槽的宽度为0.5~0.9mm,这在降低透过侧流路的压力损失的方面是优选的。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平10-137558号公报

[0008] 专利文献2:日本特开昭62-57609号公报

### 发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 然而,判明:在为了提高形成螺旋型膜元件时的有效膜面积而使复合半透膜比以往更薄的情况下,对于以往在低压用途的螺旋型膜元件中使用的透过侧流路材而言,在反复运转时,复合半透膜的变形量变大,作为膜性能的截留率降低。

[0011] 另外,判明:出于防止这样的截留率的降低的目的,若单纯减小透过侧流路材的槽宽度,则流过由透过侧流路材形成的透过侧流路的透过液的流量变小。

[0012] 因此,本发明的目的在于,提供能够提高复合半透膜的有效膜面积、能够充分确保

流过透过侧流路的透过液的流量、同时能够抑制由复合半透膜的变形引起的截留率降低的螺旋型膜元件。

[0013] 用于解决课题的方案

[0014] 本发明人们对透过液的流量及截留率、与透过侧流路材的形状及结构之间的关系进行了深入研究,结果发现,即使是在使复合半透膜比以往更薄的情况下,通过使用具有特定的形状及结构的特里科经编织物作为透过侧流路材,也能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明的螺旋型膜的特征在于,其具备:包含在多孔性支承体的表面具有分离功能层的复合半透膜、供给侧流路材及透过侧流路材的层叠体;卷绕有该层叠体的有孔的中心管;和防止供给侧流路与透过侧流路的混合的密封部,其中,上述复合半透膜的多孔性支承体的厚度为70~120μm,上述透过侧流路材利用特里科经编织物而形成,该特里科经编织物具有由沿纵向以直线状重复的线圈形成的多个垄、和存在于这些垄彼此之间的多个槽,由每25mm的槽数(wale)×{垄宽度(mm)/槽宽度(mm)}计算的膜支承指数为60~135,由{槽宽度(mm)×槽深度(mm)×每25mm的槽数(wale)}/每25mm的形成垄的线圈数(course)计算的流路指数为0.018~0.045(mm<sup>2</sup>)。

[0016] 根据本发明的螺旋型膜元件,由于反应用对膜进行支承的垄的数目与垄宽度的比率的上述膜支承指数为60以上,所以即使在使复合半透膜比以往更薄的情况下,也能够抑制因复合半透膜的反复变形而产生的截留率的降低。另外,由于上述膜支承指数为135以下,所以还能够充分确保流过透过侧流路的透过液的流量。此外,反应由流路的总截面积和线圈所致的阻力的上述流路指数为0.018(mm<sup>2</sup>)以上,所以能够充分确保透过液的流量,由于上述流路指数为0.045(mm<sup>2</sup>)以下,所以还能够抑制复合半透膜的反复变形。另外,由于复合半透膜的多孔性支承体的厚度为70~120μm,所以能够比以往更加提高复合半透膜的有效膜面积。

[0017] 本发明中,上述透过侧流路材的厚度优选为0.10~0.40mm。若为这样的透过侧流路材的厚度,则能够充分确保透过侧流路,并且能够充分确保螺旋型膜元件的复合半透膜的有效膜面积。

[0018] 另外,上述透过侧流路材的槽宽度优选为0.10~0.30mm。若为这样的槽宽度,则变得容易得到处于上述膜支承指数和上述流路指数的范围内的特里科经编织物,上述膜支承指数与上述流路指数互相结合,更可靠地充分确保透过液的流量,同时能够抑制由复合半透膜的变形所致的截留率的降低。

[0019] 上述中,上述多孔性支承体优选为在厚度为50~90μm的无纺布层的单面具有厚度为10~35μm的聚合物多孔质层的多孔性支承体。通过设定为这样的厚度的关系,不易产生由多孔性支承体的缺陷所带来的问题,同时在总厚度一定的范围内,能够对复合半透膜赋予适度的弯曲刚性。

[0020] 另外,上述透过侧流路材优选为在编织物形成后进行了树脂加强或熔接处理的特里科经编织物。通过像这样提高特里科经编织物的刚性,能够充分地确保基于透过侧流路材的流路。

[0021] 上述透过侧流路材优选以直线状连续的槽的方向为沿着周向的方向的方式被卷绕。通过像这样配置透过侧流路材,能够进一步减小透过液向中心管流动时的压力损失。

## 附图说明

[0022] 图1是表示本发明的螺旋型膜元件的一个例子的部分切口的立体图。

[0023] 图2是表示本发明的螺旋型膜元件的透过侧流路材的一个例子的图,图2(a)是底面图,图2(b)是示意性表示线圈与斜纱(日文:斜め糸)的关系的正面图。

[0024] 图3是表示本发明的螺旋型膜元件的透过侧流路材的另一个例子的底面图,图3(a)表示经平组织(日文:デンビー)编织物(闭口线圈)的例子,图3(b)表示经编组织编织物(开口线圈)的例子。

## 具体实施方式

[0025] (螺旋型膜元件)

[0026] 本发明的螺旋型膜元件如图1中所示的那样,具备:包含复合半透膜2、供给侧流路材6及透过侧流路材3的层叠体;卷绕有该层叠体的有孔的中心管5;和防止供给侧流路与透过侧流路的混合的密封部21。本实施方式中,示出:包含复合半透膜2、供给侧流路材6及透过侧流路材3的多个分离膜单元缠绕在中心管5的周围的卷绕体R的例子。

[0027] 关于用于防止供给侧流路与透过侧流路的混合的密封部21,例如,在通过在透过侧流路材3的两面重叠复合半透膜2并将3个边粘接而形成封筒状膜4(袋状膜)的情况下,形成外周侧端边的密封部21、和位于上游侧端边及下游侧端边的密封部21。另外,优选在上游侧端边及下游侧端边的内周侧端部与中心管5之间也设置密封部21。

[0028] 关于封筒状膜4,将其开口部安装于中心管5,通过与网状(net状)的供给侧流路材6一起在中心管5的外周面卷绕成螺旋状,从而形成卷绕体R。在该卷绕体R的上游侧,例如,设置密封件载体(日文:シールキヤリア)等上游侧端部材10,在下游侧,根据需要而设置防伸缩材(日文:テレスコープ防止材)等下游侧端部材20。

[0029] 在这样的螺旋型复合膜元件中,通常,封筒状膜4卷绕20~30组左右,但在本发明中,由于复合半透膜的厚度比以往更小,所以能够卷绕30~40组的封筒状膜4。由此,能够提高复合半透膜的有效膜面积,进而能够实现大量的处理,因此可知处理效率格外提高。

[0030] 在使用上述膜元件1时,供给液7从膜元件1的一个端面侧被供给。所供给的供给液7沿着供给侧流路材6而在与中心管5的轴芯方向A1平行的方向上流动,从膜元件1的另一个端面侧作为浓缩液9被排出。另外,在供给液7沿着供给侧流路材6流动的过程中透过了复合半透膜2的透过液8,如图中虚线箭头所示的那样沿着透过侧流路材3从开孔5a流入中心管5的内部,从该中心管5的端部流出。

[0031] 供给侧流路材6一般具有确保用于向膜面无遗漏地供给流体的间隙的作用。这样的供给侧流路材6可以使用例如网、编织物、凹凸加工片材等,可以根据需要而适宜地使用最大厚度为0.1~3mm左右的流路材。这样的供给侧流路材6中,优选压力损失低的流路材,进一步优选产生适度的湍流效应的流路材。另外,流路材设置于分离膜的两面,但一般以供给液侧为供给侧流路材6、透过液侧为透过侧流路材3的形式而使用不同的流路材。就供给侧流路材6而言,使用网眼粗且厚的网状的流路材,另一方面,就透过侧流路材3而言,使用网眼细的织物、编织物的流路材。

[0032] 在海水淡化、废水处理等用途中,在使用RO膜、NF膜的情况下,上述供给侧流路材6被设置于上述的对折后的复合半透膜2的内面侧。供给侧流路材6的结构一般可优选利用将

线状物排列成格子状的网眼结构的供给侧流路材。

[0033] 作为构成的材料,没有特别限定,可使用聚乙烯、聚丙烯等。这些树脂也可以含有杀菌剂、抗菌剂。该供给侧流路材6的厚度一般为0.2~2.0mm,优选为0.5~1.0mm。若厚度过厚,则透过量会随着元件中可容纳的膜的量的减少而减少,相反若过薄,则污染物质变得容易附着,所以变得容易发生透过性能的劣化。

[0034] 特别是,在本发明中,通过与厚度为0.9~1.3mm的供给侧流路材6组合,从而污染物质变得不易堆积,并且也变得不易产生生物污垢,所以在即便连续使用时也能够抑制通量(Flux)的降低。

[0035] 中心管5只要是在管的周围具有开孔5a的中心管即可,可以任意使用以往的中心管。一般在海水淡化、废水处理等中使用的情况下,经过了复合半透膜2后的透过液8从中心管5的开口5a流入其中。中心管5的长度一般比元件的轴向长度更长,但也可以使用分割成多个等的连结结构的中心管5。作为构成中心管5的材料,没有特别限定,可使用热固化性树脂或热塑性树脂。

[0036] 关于本发明的螺旋型膜元件,为了调整树脂密封后的卷绕体R在轴芯方向A1的长度,也可以进行两端部的修剪等。此外,可以根据需要而设置用于防止变形(伸缩(日文:テレスコープ)等)的有孔的端构件、密封材、加强材、外装材等。

[0037] 本发明的螺旋型膜元件的特征在于,在以上那样的螺旋型膜元件中,在多孔性支承体的表面具有分离功能层的复合半透膜的多孔性支承体的厚度为70~120μm,上述透过侧流路材为膜支承指数及流路指数处于规定的范围内的特里科经编织物。以下,对复合半透膜和透过侧流路材进行详细叙述。

[0038] (透过侧流路材)

[0039] 在海水淡化、废水处理等用途中,在使用RO膜、NF膜的情况下,透过侧流路材被设置于复合半透膜的透过侧(分离功能层的相反侧即多孔性支承体一侧)。对于该透过侧流路材,要求从膜背面支承施加于膜的压力,并且确保透过液的流路。

[0040] 本发明中,为了确保这样的功能,利用特里科经编织物形成透过侧流路材3。作为特里科经编织物,可列举出:单梳栉经平组织编织物、双梳栉经平组织编织物、单梳栉经缎编织物、单梳栉经绒编织物、双梳栉经绒编织物(也简称为经绒编织物)等,但本发明中,优选为如图2(a)~(b)中所示那样的被分类为经绒编织物或者经平组织编织物的特里科经编织物。需要说明的是,在图2(a)中,为了容易理解1根经纱的编织形状,以黑色标注。另外,在图2(b)中,示意性地示出线圈3a与斜纱3d的关系。本发明中,特别优选在编织物形成后进行了树脂加强或熔接处理的特里科经编织物。

[0041] 这些特里科经编织物例如如图2(a)~(b)中所示的经绒编织物那样,均具有:利用沿纵向以直线状重复的线圈3a而形成的多个垄3b、和存在于这些垄3b彼此之间的多个槽3c。在槽3c的底部具有用于将经纱由1个线圈3a连接至下一个线圈3a的斜纱3d。即,1根经纱由线圈3a的部分和斜纱3d的部分构成。

[0042] 另外,在图3中,示出透过侧流路材的另一个例子,(a)表示经平组织编织物(闭口线圈)的例子,(b)表示经平组织编织物(开口线圈)的例子。在这些例子中,也具有:利用沿纵向以直线状重复的线圈3a形成的多个垄3b、和存在于这些垄3b彼此之间的多个槽3c。在槽3c的底部具有用于将经纱由1个线圈3a连接至下一个线圈3a的斜纱3d。即,1根经纱由线

圈3a的部分和斜纱3d的部分构成。

[0043] 本发明中的透过侧流路材3的特征在于,由每25mm的槽数(wale)×{垄宽度Wb(mm)/槽宽度Wc(mm)}计算的膜支承指数为60~135,膜支承指数优选为64~133,更优选为70~120。

[0044] 需要说明的是,特里科经编织物的槽宽度Wc是指邻接的线圈3a彼此的间隔最宽的部分与间隔最窄的部分的平均值。在实施例中,由光学显微镜照片测定邻接的线圈3a彼此的间隔最宽的部分与间隔最窄的部分的平均值,针对10组线圈测定该平均值,并求出它们的平均值。需要说明的是,在特里科经编织物进行了树脂加强的情况下,设定为由加上了存在于线圈3a的表面的树脂的厚度的形状而求出的尺寸(对于以下的各尺寸也相同)。

[0045] 另外,垄宽度Wb是指线圈3a的最宽的部分与间隔最窄的部分的平均值。在实施例中,由光学显微镜照片测定线圈3a的最宽的部分与间隔最窄的部分的平均值,针对10组线圈而测定该平均值,并求出它们的平均值。

[0046] 另外,本发明中的透过侧流路材3的特征在于,由{槽宽度Wc(mm)×槽深度D(mm)×每25mm的槽数(wale)}/每25mm的形成垄3b的线圈3a数(course)计算的流路指数为0.018~0.045( $\text{mm}^2$ ),流路指数优选为0.020~0.040( $\text{mm}^2$ ),更优选为0.022~0.035( $\text{mm}^2$ )。

[0047] 需要说明的是,特里科经编织物的槽深度D是指从存在于相邻的线圈3a彼此之间的斜纱3d的表面到线圈3a的最高的部分为止的高度。在实施例中,由光学显微镜照片,针对10组线圈测定从斜纱3d的表面到线圈3a的最高的部分为止的高度,并求出它们的平均值。

[0048] 本发明中,特里科经编织物的槽宽度Wc优选为0.05~0.40mm,更优选为0.10~0.28mm。另外,每25mm的槽数(wale)优选为40~60,垄宽度Wb优选为0.2~0.4mm。

[0049] 特里科经编织物的槽深度D优选为0.10~0.15mm,每25mm的形成垄3b的线圈3a的数目优选为40~55。

[0050] 透过侧流路材的厚度优选为0.10~0.40mm,更优选为0.15~0.35mm,进一步优选为0.20~0.30mm。若厚度低于0.10mm,则存在难以确保充分的流路、透过液的压力损失变大的问题。另外,若厚度超过0.40mm,则产生膜元件中的复合半透膜的有效膜面积变小、透过液的流量降低的问题。透过侧流路材的构成纱线在形成上述的厚度的特里科经编织物的方面优选直径为0.1~0.15mm。

[0051] 这些尺寸、以及膜支承指数及流路指数,可以通过制造特里科经编织物时的编织形式、wale和course的设定、纱线直径、编入时的张力等进行调整。

[0052] 作为透过侧流路材的构成纱线,可列举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯、聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃等。其中,从加工性和生产率的观点出发,特别优选使用聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0053] 在编织物形成后进行树脂加强的情况下,可列举出在纤维中浸渗树脂并使其固化、或者在纤维表面被覆树脂并使其固化的方法等。作为加强所使用的树脂,可列举出三聚氰胺树脂、环氧树脂等。

[0054] 透过侧流路材的构成纱线可以为单丝,也可以为复丝,通过一定粗细的构成纱线,而形成特里科经编织物。特里科经编织物中,优选的是以直线状连续的槽的结构明确的经绒编织物。

[0055] 在膜元件中配置透过侧流路材的方向可以是任意方向,但优选的是以连续的槽的

方向为沿着周向的方向的方式而被卷绕。

[0056] (复合半透膜)

[0057] 本发明中的复合半透膜为在多孔性支承体的表面具有分离功能层的复合半透膜，作为多孔性支承体，优选为在无纺布层的单面具有聚合物多孔质层的多孔性支承体。多孔性支承体的厚度优选为70～120μm，更优选为80～100μm。另外，复合半透膜的厚度优选为70～125μm，更优选为80～105μm。

[0058] 这样的复合半透膜根据其过滤性能、处理方法而被称为RO(反渗透)膜、NF(纳米过滤)膜、FO(正渗透)膜，可以用于超纯水制造、海水淡化、咸水的脱盐处理、废水的再利用处理等。

[0059] 作为分离功能层，可列举出聚酰胺系、纤维素系、聚醚系、硅系等分离功能层，但优选具有聚酰胺系的分离功能层者。作为聚酰胺系的分离功能层，一般为没有能够视觉辨认的孔的均质膜、且具有所期望的离子分离能力。作为该分离功能层，只要是不易从上述聚合物多孔质层剥离的聚酰胺系薄膜，则没有特别限定，例如，使多官能胺成分和多官能酰卤成分在多孔性支承膜上进行界面聚合而成的聚酰胺系分离功能层已众所周知。

[0060] 已知这样的聚酰胺系分离功能层具有褶状(日文：ひだ状)的微细结构，该层的厚度没有特别限定，但为0.05～2μm左右，优选为0.1～1μm。已知若该层过薄则变得容易产生膜面缺陷，若过厚则透过性能恶化。

[0061] 在上述聚合物多孔质层的表面形成上述聚酰胺系分离功能层的方法可以没有特别限制地使用所有公知的方法。例如，可列举出界面聚合法、相分离法、薄膜涂布法等方法，本发明中特别优选使用界面聚合法。界面聚合法例如为下述方法：将上述聚合物多孔质层上用含有多官能胺成分的胺水溶液被覆后，使含有多官能酰卤成分的有机溶液与该胺水溶液被覆面接触，由此发生界面聚合，形成表皮层。该方法中，优选在涂布胺水溶液及有机溶液后，适当地除去多余部分而进行，作为此时的除去方法，优选采用使对象膜倾斜而流动的方法、吹送气体而吹掉的方法、使其与橡胶等的刮刀接触而刮去的方法等。

[0062] 另外，在上述工序中，直到上述胺水溶液与上述有机溶液接触为止的时间虽然也取决于胺水溶液的组成、粘度及多孔性支承膜的表面的孔径，但为1～120秒左右，优选为2～40秒左右。在上述的间隔过长的情况下，胺水溶液渗透・扩散至多孔性支承膜的内部深处，未反应的多官能胺成分大量地残留在多孔性支承膜中，有时产生不良情况。在上述溶液的涂布间隔过短的情况下，由于多余的胺水溶液过度残存，所以存在膜性能降低的倾向。

[0063] 在该胺水溶液与有机溶液的接触后，优选以70℃以上的温度进行加热干燥而形成表皮层。由此，能够提高膜的机械强度、耐热性等。加热温度更优选为70～200℃，特别优选为80～130℃。加热时间优选为30秒～10分钟左右，进一步优选为40秒～7分钟左右。

[0064] 上述胺水溶液中包含的多官能胺成分为具有2个以上的反应性氨基的多官能胺，可列举出芳香族、脂肪族、及脂环式的多官能胺。作为上述芳香族多官能胺，例如，可列举出间苯二胺、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、亚二甲苯基二胺等。作为上述脂肪族多官能胺，例如，可列举出乙二胺、丙二胺、三(2-氨基乙基)胺、正苯基-乙二胺等。作为上述脂环式多官能胺，例如，可列举出1,3-二氨基环己烷、1,2-二氨基环己烷、1,4-二氨基环己烷、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、4-氨基甲基哌嗪等。这些多官能

胺可以使用1种,也可以将2种以上并用。特别是在本发明中,在反渗透膜性能方面要求高截留率的情况下,优选以可得到致密性高的分离功能层的间苯二胺作为主要成分,另外,在NF膜性能方面要求高的Flux保持率的情况下,优选以哌嗪作为主要成分。

[0065] 上述有机溶液中包含的多官能酰卤成分为具有2个以上反应性羰基的多官能酰卤,可列举出芳香族、脂肪族、及脂环式的多官能酰卤。作为上述芳香族多官能酰卤,例如,可列举出均苯三甲酰氯、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、氯磺酰基苯二甲酰氯等。作为上述脂肪族多官能酰卤,例如,可列举出丙二甲酰氯、丁二甲酰氯、戊二甲酰氯、丙三甲酰氯、丁三甲酰氯、戊三甲酰氯、戊二酰卤、己二酰卤等。作为上述脂环式多官能酰卤,例如,可列举出环丙烷三甲酰氯、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、四氢呋喃二甲酰氯等。这些多官能酰卤可以使用1种,也可以将2种以上并用。为了得到高盐截留性能的表皮层,优选使用芳香族多官能酰卤。另外,优选在多官能酰卤成分的至少一部分中使用3元以上的多官能酰卤而形成交联结构。

[0066] 在上述界面聚合法中,胺水溶液中的多官能胺成分的浓度没有特别限定,但优选为0.1~7重量%,进一步优选为1~5重量%。若多官能胺成分的浓度过低,则变得容易在表皮层中产生缺陷,存在盐截留性能降低的倾向。另一方面,在多官能胺成分的浓度过高的情况下,存在变得过厚而透过通量降低的倾向。

[0067] 上述有机溶液中的多官能酰卤成分的浓度没有特别限制,但优选为0.01~5重量%,进一步优选为0.05~3重量%。若多官能酰卤成分的浓度过低,则由于未反应多官能胺成分增加,所以变得容易在表皮层中产生缺陷。另一方面,若多官能酰卤成分的浓度过高,则由于未反应多官能酰卤成分增加,所以存在表皮层变得过厚而透过通量降低的倾向。

[0068] 作为含有上述多官能酰卤的有机溶剂,只要是相对于水的溶解度低、不会使多孔性支承膜劣化、且可溶解多官能酰卤成分的有机溶剂则没有特别限定,例如,可列举出环己烷、庚烷、辛烷、及壬烷等饱和烃、1,1,2-三氯三氟乙烷等卤代烃等。优选沸点为300℃以下、进一步优选沸点为200℃以下的饱和烃。

[0069] 也可以在上述胺水溶液、有机溶液中添加以提高各种性能、处理性为目的的添加剂。作为上述添加剂,例如,可列举出聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酸等聚合物、山梨糖醇、甘油等多元醇、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、及月桂基硫酸钠等表面活性剂、除去因聚合而生成的卤化氢的氢氧化钠、磷酸三钠、及三乙胺等碱性化合物、酰化催化剂及日本特开平8-224452号公报中记载的溶解度参数为 $8\sim14(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的化合物等。

[0070] 也可以在上述分离功能层的露出表面设置由各种聚合物成分形成的涂覆层。上述聚合物成分只要是不使分离功能层及多孔性支承膜溶解、并且在水处理操作时不会溶出的聚合物则没有特别限定,例如,可列举出聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、羟丙基纤维素、聚乙二醇、及皂化聚乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等。它们中,优选使用聚乙烯醇,特别优选通过使用皂化度为99%以上的聚乙烯醇、或使皂化度为90%以上的聚乙烯醇与上述表皮层的聚酰胺系树脂交联,从而形成在水处理时不易溶出的构成。通过设置这样的涂覆层,在调整膜表面的电荷状态的同时赋予亲水性,所以能够抑制污染物质的附着,进一步能够通过与本发明的协同效应而更加提高Flux保持效果。

[0071] 作为本发明中使用的无纺布层,只要是保持上述复合半透膜的分离性能及透过性

能、并且赋予适度的机械强度的无纺布层，则没有特别限定，可以使用市售的无纺布。作为其材料，例如，可以使用包含聚烯烃、聚酯、纤维素等的材料，也可以使用将多种原材料混合了的材料。特别是在成形性的方面，优选使用聚酯。另外，可以适当使用长纤维无纺布、短纤维无纺布，但从成为针孔缺陷的原因的微细的毛刺、膜面的均匀性的方面出发，可以优选使用长纤维无纺布。另外，作为此时的上述无纺布层单体的透气度，并不限定于此，可以使用 $0.5\sim10\text{cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ 左右的透气度，优选使用 $1\sim5\text{cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ 左右的透气度。

[0072] 无纺布层的厚度优选为 $90\mu\text{m}$ 以下，更优选为 $80\mu\text{m}$ 以下，特别优选为 $70\mu\text{m}$ 以下。若该厚度过厚，则由于透过阻力变得过高，所以Flux变得容易降低，相反若过薄，则作为复合半透膜支承体的机械强度降低，变得难以得到稳定的复合半透膜，因此优选为 $50\mu\text{m}$ 以上，更优选为 $55\mu\text{m}$ 以上。

[0073] 作为上述聚合物多孔质层，只要是可形成上述聚酰胺系分离功能层的聚合物多孔质层则没有特别限定，通常，为具有 $0.01\sim0.4\mu\text{m}$ 左右的孔径的微多孔层。关于上述微多孔层的形成材料，例如，可列举出聚砜、聚醚砜中例示的聚芳基醚砜、聚酰亚胺、聚偏氟乙烯等各种材料。特别是从化学稳定、机械稳定、热稳定的方面出发，优选形成使用了聚砜、聚芳基醚砜的聚合物多孔质层。

[0074] 上述聚合物多孔质层的厚度在本发明中优选设为 $35\mu\text{m}$ 以下，更优选为 $32\mu\text{m}$ 以下。已知若过厚，则加压后的Flux保持率变得容易降低。进一步地，特别优选为 $29\mu\text{m}$ 以下，最优选为 $26\mu\text{m}$ 以下。通过以薄至该程度的方式形成，能够进一步提高Flux保持率的稳定性。另外，若过薄则变得容易产生缺陷，所以优选为 $10\mu\text{m}$ 以上，更优选为 $15\mu\text{m}$ 以上。

[0075] 对上述聚合物多孔质层的聚合物为聚砜时的制造方法进行例示。聚合物多孔质层一般可以通过被称为湿式法或干湿式法的方法来制造。首先，可以经由以下工序而形成无纺布上的聚合物多孔质层，所述工序为：溶解聚砜和溶剂及各种添加剂的溶液准备工序；以上述溶液将无纺布上被覆的被覆工序；使该溶液中的溶剂蒸发而产生微相分离的干燥工序；和通过浸渍于水浴等的凝固浴中而进行固定化的固定化工序。上述聚合物多孔质层的厚度可以在浸渗于无纺布层中的比例也计算的基础上，通过调整上述溶液浓度及被覆量来设定。

#### [0076] (螺旋型膜元件的用途)

[0077] 本发明的螺旋型膜元件能够用于海水淡化、废水处理等用途，但近年来，出于降低运转时的电力消耗的目的，开发了即使在比以往更低的压力下也可得到充分的透过通量的复合半透膜。在使用了这样的复合半透膜的用途中，作为膜的供给侧与透过侧的压差(运转压力)，例如，被设定为 $0.3\sim3.0\text{MPa}$ ，优选被设定为 $0.5\sim1.5\text{MPa}$ 。本发明的螺旋型膜元件即使在这样的低压下进行运转的情况下，通过使用比以往更高密度的透过侧流路材，也能够应对多孔性支承体的薄型化。

#### [0078] 实施例

[0079] 以下，列举出实施例及比较例对本发明进行详细说明，但本发明并不限于这些实施例。各实施例等中的物性等的评价如以下那样操作而进行。

#### [0080] (厚度测定)

[0081] 厚度测定使用市售的厚度测定器((株)尾崎制作所制：表盘式厚度规G-7C)进行测定。对于无纺布层和聚合物多孔质层的厚度测定，预先测定无纺布层的厚度，并以在该无纺

布层上形成有聚合物多孔质层的状态测定复合半透膜支承体整体的厚度。之后,求出复合半透膜支承体的厚度与无纺布的厚度之差,作为聚合物多孔质层的厚度。在各厚度测定中,使用同一膜面中的任意十点测定值的平均值。

[0082] (透过侧流路材的线圈数、槽数、槽宽度、垄宽度、及槽深度的测定)

[0083] 在透过侧流路材的俯视图及截面的光学显微镜照片中,以刻度为基准在任意十点测定槽宽度、垄宽度、及槽深度,使用该测定值的平均值。对于透过侧流路材的槽数和线圈数,在光学显微镜下,计测 $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 的范围内的槽数(wale)和每 $25\text{mm}$ 的形成垄的线圈数(course)。

[0084] (耐久性)

[0085] 将所制作的平膜状的复合半透膜切断成规定的形状、尺寸,与各种透过侧流路材一同设置于平膜评价用的单元内。以 $1500\text{mg/L}$ 的NaCl水溶液作为供给液并重复200次“加压至 $4\text{MPa}$ ,恢复至 $0\text{MPa}$ ”这样的On-Off循环。

[0086] 不同于该操作,在重复200次前后,在 $25^\circ\text{C}$ 下对膜的供给侧给予 $1.05\text{MPa}$ 压力而使包含浓度为 $1500\text{mg/L}$ 的NaCl的水溶液与膜接触,由所得到的经过30分钟后的透过液的电导率测定膜透过液中的NaCl浓度。通过以下述式子求出200次加压后的透盐率(SP)与膜本来(加压前)的透盐率之比,评价耐久性。需要说明的是,透过侧流路材以直线状连续的槽的形成面与复合半透膜的多孔性支承体相接的方式配置。

[0087] 透盐率(SP)(%) = (膜透过液中的NaCl浓度/供给液中的NaCl浓度)  $\times 100$

[0088] (透水性)

[0089] 将所制作的平膜状的复合半透膜两片切断成规定的形状、尺寸,插入各种透过侧流路材并设置于平膜评价用的单元内。一边从复合半透膜上以 $1\text{MPa}$ 的压力加压,一边从透过侧流路材的端面以 $1.0\text{MPa}$ 的压力流过水,测定60秒钟时的水的透过量(H-value)。需要说明的是,透过侧流路材以直线状连续的槽变得与流过水的方向平行的方式、且与复合半透膜的多孔性支承体相接的方式配置。

[0090] 制造例1(复合半透膜的制造)

[0091] 一边搬运厚度为 $65\mu\text{m}$ 的市售的水处理膜支承体用聚酯制无纺布(宽度约为 $1\text{m}$ ),一边在其表面连续地涂布聚砜与二甲基甲酰胺的混合溶液(聚合物浓度为 $18.35$ 重量%),通过在 $35^\circ\text{C}$ 的水中进行凝固处理,制作形成有厚度为 $25\mu\text{m}$ 的聚合物多孔质层的、长条的多孔性支承体(厚度为 $90\mu\text{m}$ )。

[0092] 一边搬运该多孔性支承体,一边使混合有间苯二胺3重量%、月桂基硫酸钠0.15重量%的溶液A与该聚合物多孔质层表面接触后,将多余的溶液A除去,形成溶液A的被覆层。接着,使在己烷溶剂中含有均苯三甲酰氯0.3重量%的溶液B与溶液A被覆层的表面接触。之后,通过在 $120^\circ\text{C}$ 的环境下进行干燥而形成分离功能层,制成长条的复合半透膜。

[0093] 制造例2(复合半透膜的制造)

[0094] 在制造例1中,使用厚度为 $90\mu\text{m}$ 的无纺布,形成厚度为 $40\mu\text{m}$ 的聚合物多孔质层,得到厚度为 $130\mu\text{m}$ 的多孔性支承体,除此以外,在与制造例1完全相同的条件下,制作长条的复合半透膜。

[0095] 实施例1~3

[0096] 使用制造例1中得到的复合半透膜和表1中所示的透过侧流路材E~G,评价耐久性

和透水性。将其结果一并示于表1中。

[0097] 比较例1~4

[0098] 使用制造例1中得到的复合半透膜和表1中所示的透过侧流路材A~D,评价耐久性和透水性。将其结果一并示于表1中。

[0099] [表1]

指标 目标值	膜支承指数						流路阻力指数		耐久性		透水性		
	≤4.5			≥24			≤4.5			≥24			
全部特里科经编织物	Course (线圈 /25mm)	Wale (根 /25mm)	垄宽度 (μm)	槽宽度 (μm)	槽深度 (μm)	Wale×垄宽 度 /槽宽度	wale×槽宽度× 槽深度 /Course 槽深度 (mm <sup>2</sup> )	膜厚度 (mm)	膜厚度 (mm)	重复200 次前后的 比率	判断	H-value (ml/60s ec)	判断
比较例1	A 60	61	311	136	131	139	0.018	90	1.8	○	18.5	×	
比较例2	B 43	35	364	490	117	26	0.047	90	11.1	×	28	○	
比较例3	C 68	47	296	255	111	55	0.02	90	7	×	25.5	○	
比较例4	D 67	54	289	189	112	83	0.017	90	2.9	○	22.5	×	
比较例5	E 51	56	344	145	128	133	0.02	130	2.1	○	-	-	
实施例1	接近比较例1 的槽宽度 E 51	56	344	145	128	133	0.02	90	3.9	○	24	○	
实施例2	接近比较例3 的槽宽度 F 40	51	293	232	131	64	0.039	90	2.9	○	41	○	
实施例3	接近比较例4 的槽宽度 G 49	55	340	174	122	107	0.024	90	2.9	○	29.5	○	

[0100]

[0101] 如表1中所示的那样,在使用了膜支承指数及流路指数为规定的范围内的透过侧流路材的实施例1~3中,均是耐久性为4.5(-)以下,透水性为24(ml/60sec)以上。与此相对,知晓:在使用了膜支承指数及流路指数中的至少一者为规定的范围外的透过侧流路材的比较例1~4中,耐久性或透水性恶化。

[0102] 比较例5

[0103] 在实施例1中,使用制造例2中得到的复合半透膜(多孔性支承体的厚度为130μm)来代替制造例1中得到的复合半透膜,除此以外,在与实施例1完全相同的条件下评价耐久性。其结果是,耐久性成为2.1,虽然与实施例1相比因膜厚变厚而耐压性优化,但是由于在螺旋型膜元件中填充复合半透膜时的有效膜面积与实施例1相比减少16%,所以膜元件的流量降低,因此不优选。

[0104] 符号的说明

- [0105] 2 复合半透膜
- [0106] 3 透过侧流路材
- [0107] 3a 线圈
- [0108] 3b 垚
- [0109] 3c 槽
- [0110] 4 封筒状膜
- [0111] 5 中心管
- [0112] 6 供给侧流路材
- [0113] 7 供给液
- [0114] 8 透过液
- [0115] 9 浓缩液
- [0116] 21 密封部
- [0117] W<sub>b</sub> 垚宽度
- [0118] W<sub>c</sub> 槽宽度
- [0119] D 槽深度

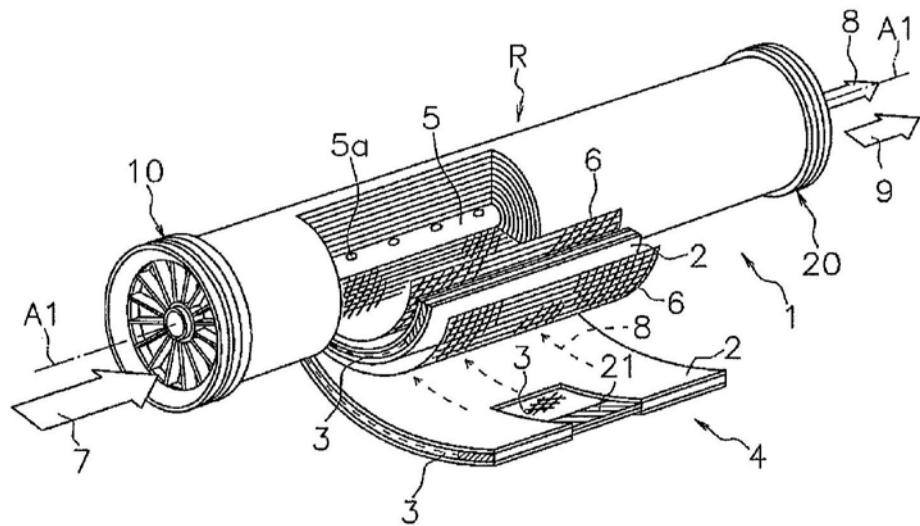


图1

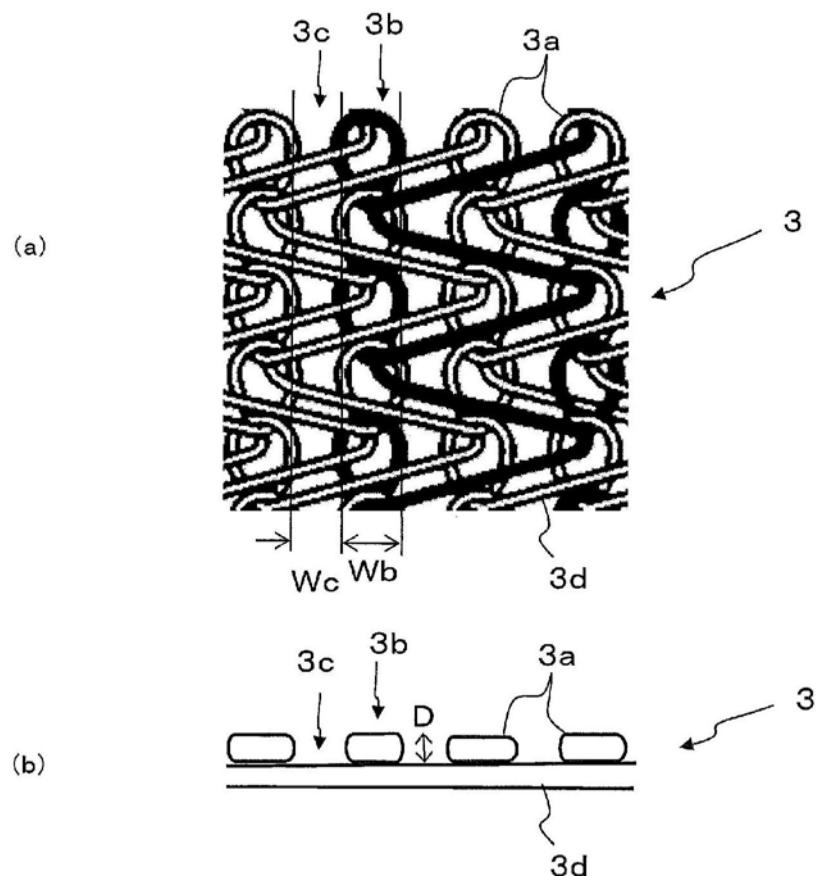


图2

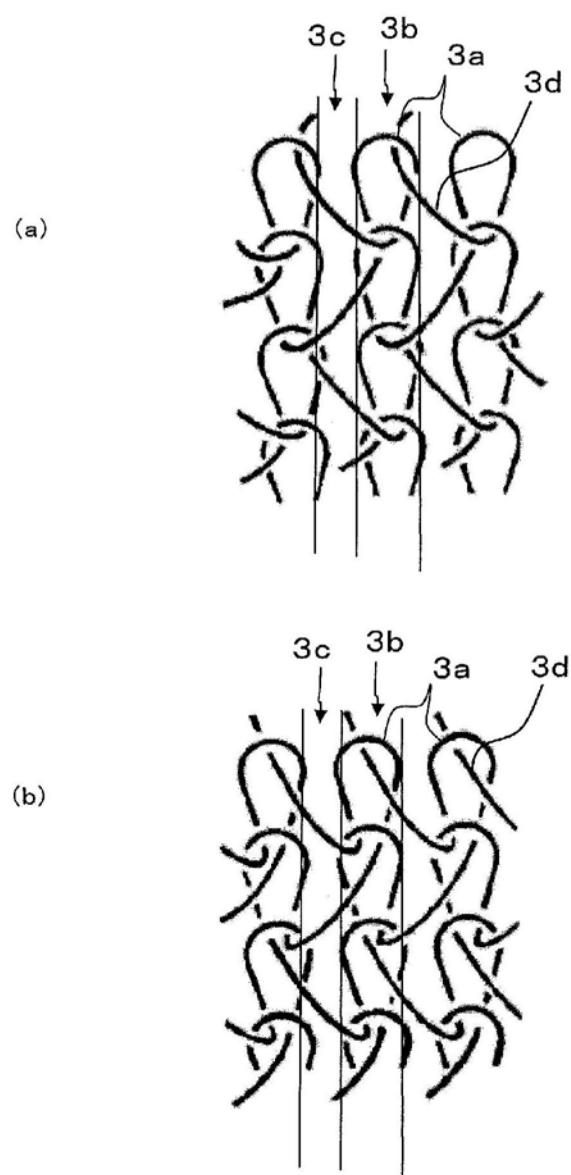


图3