

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年5月7日(07.05.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/091007 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 71/56 (2006.01) **C08G 69/26** (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/042913

(22) 国際出願日: 2019年10月31日(31.10.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2018-205292 2018年10月31日(31.10.2018) JP
特願 2018-224645 2018年11月30日(30.11.2018) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社(**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 安達 庸平(**ADACHI Yohei**); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 小川 久美子(**OGAWA Kumiko**); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 小川 貴史(**OGAWA Takafumi**); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 志村 晴季(**SHIMURA Harutoki**); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 三井 伸也(**ITSUMI Shinya**); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP). 倉岡 晃平(**KURAOKA Kohei**); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(**EIKOH PATENT FIRM, P.C.**); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITE SEMIPERMEABLE MEMBRANE

(54) 発明の名称: 複合半透膜

(57) Abstract: The present invention relates to a composite semipermeable membrane having a porous support layer and a separation functional layer provided over the porous support layer, wherein the separation functional layer includes a cross-linked aromatic polyamide, and the polyamide has a specific partial structure.

(57) 要約: 本発明は、多孔性支持層と、前記多孔性支持層上に設けられた分離機能層を有する複合半透膜であって、前記分離機能層が架橋芳香族ポリアミドを含有し、かつ前記ポリアミドが特定の部分構造を有する複合半透膜に関する。

WO 2020/091007 A1

明 細 書

発明の名称：複合半透膜

技術分野

[0001] 本発明は、液状混合物の選択的分離に有用な半透膜に関し、特に実用性のある透過性と選択分離性を有し、耐久性の高い複合半透膜に関するものである。

背景技術

[0002] 液状混合物の膜分離に使用される膜には、精密ろ過膜、限外ろ過膜、ナノろ過膜、逆浸透膜などがあり、これらの膜は、例えば塩分、有害物を含んだ水などから飲料水を得る場合や、工業用超純水の製造、排水処理、有価物の回収などに用いられている。

現在市販されている逆浸透膜およびナノろ過膜の大部分は複合半透膜である。複合半透膜とは複数の層を有する膜であり、特に広く用いられている複合半透膜は、多孔性支持層と、多官能芳香族アミンと多官能芳香族酸ハロゲン化物との重縮合反応によって得られる架橋芳香族ポリアミドからなる分離機能層とを有する。

[0003] ここで造水プラントなどの各種水処理において、前処理に添加している塩素は原則として膜と接触しないようオペレーション設計されているものの、オペレーションミスにより漏洩した塩素が膜と接触し、膜が酸化劣化するリスクが存在する。そこで塩素漏洩による膜劣化リスクを低減し、膜寿命を長期化する目的で、これら複合半透膜について耐塩素性向上に向けた検討が行われてきた。

耐塩素性向上方法としては、分離機能層を形成するモノマー成分を改良する方法および分離機能層上に保護層を形成する方法が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2016／104781号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

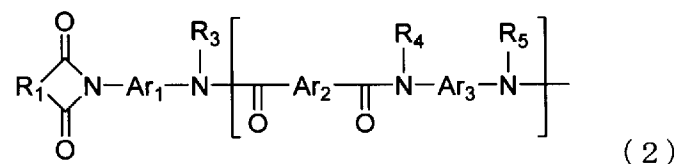
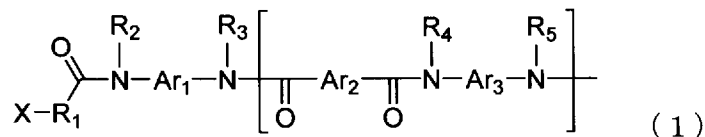
[0005] 本発明は、架橋芳香族ポリアミドによる高い塩除去性および透水性を利用しつつ、塩素接触後もホウ素除去率を維持することのできる複合半透膜及び複合半透膜の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は鋭意検討した結果、分離機能層中の架橋芳香族ポリアミドのアミノ基を脂肪族カルボン酸誘導体との反応によりアミド基を含む構造に変換することで、高い耐塩素性を実現できることを見いだした。

本発明の複合半透膜は、多孔性支持層と、前記多孔性支持層上に設けられた分離機能層を有する複合半透膜であって、前記分離機能層が架橋芳香族ポリアミドを含有し、かつ前記架橋芳香族ポリアミドが下記式（１）または（２）の少なくとも一方の構造を有し、

[0007] [化1]



[0008] ($\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ は置換基を有していてもよい炭素数5～14の芳香族環であり、 R_1 は芳香族環とヘテロ原子のいずれも有さない原子団であり、 X は水素原子もしくはカルボキシ基であり、また $\text{R}_2 \sim \text{R}_5$ は水素原子または炭素数が1～10の脂肪族鎖である。)

かつ、前記分離機能層について、タングステンによるラベル化を併用したラザフォード後方散乱法によって検出される下記A、及びBが下記式を満たす。

。

[0009] $A \leq 2.0 \times 10^{-3}$

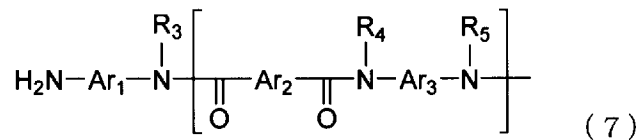
$B \leq 2.2 \times 10^{-3}$

A : 表面 (検出深さ $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$) におけるアミノ基数密度 / 窒素原子数密度

B : 検出深さ $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$ におけるアミノ基数密度 / 窒素原子数密度

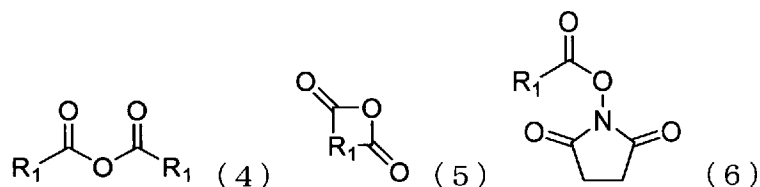
[0010] 本発明の複合半透膜の製造方法は、上記複合半透膜の製造方法であって、
 基材と、前記基材上の多孔性支持層とを有する膜の前記多孔性支持層上に、
 下記式 (7) で表される構造を有する架橋芳香族ポリアミドを含有する層
 を形成する重合工程と、

[0011] [化2]



[0012] 前記架橋芳香族ポリアミドに、下記式 (4) ~ (6) のいずれかで表される、
 20 mmol/L 以上の脂肪族カルボン酸誘導体を反応させることで、
 前記式 (1) または (2) の少なくとも一方の構造を形成する修飾工程と
 を有する。

[0013] [化3]



[0014] (R_1 は芳香族環とヘテロ原子を有さない原子団である。)

発明の効果

[0015] 本発明によって実用性のある透水性と除去性を有し、さらに塩素に接触後も高いハウ素除去性を示す複合半透膜が得られる。

発明を実施するための形態

[0016] [1. 複合半透膜]

本発明に係る複合半透膜は、支持膜と、支持膜上に形成される分離機能層とを備える。前記分離機能層は実質的に分離性能を有するものであり、支持膜は水を透過するものの実質的にイオン等の分離性能を有さず、分離機能層に強度を与えることができる。

[0017] (1) 支持膜

本実施形態では、支持膜は、基材および多孔性支持層を備える。ただし、本発明はこの構成に限定されるものではない。例えば、支持膜は、基材を持たず、多孔性支持層のみで構成されていてもよい。

[0018] (1-1) 基材

基材としては、ポリエステル系重合体、ポリアミド系重合体、ポリオレフィン系重合体、及びこれらの混合物又は共重合体等が挙げられる。中でも、機械的、熱的に安定性の高いポリエステル系重合体の布帛が特に好ましい。布帛の形態としては、長繊維不織布や短繊維不織布、さらには織編物を好ましく用いることができる。

[0019] (1-2) 多孔性支持層

本発明において多孔性支持層は、イオン等の分離性能を実質的に有さず、分離性能を実質的に有する分離機能層に強度を与えるためのものである。多孔性支持層の孔のサイズや分布は特に限定されない。例えば、均一で微細な孔、又は分離機能層が形成される側の表面からもう一方の面まで徐々に大きな微細孔をもち、かつ、分離機能層が形成される側の表面で微細孔の大きさが0.1 nm以上100 nm以下であるような多孔性支持層が好ましい。支持層に使用する材料やその形状は特に限定されない。

[0020] 多孔性支持層の材料は、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリエステル、セルロース系ポリマー、ビニルポリマー、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルホン、及びポリフェニレンオキシド等のホモポリマー又はコポリマー

を、単独で又は混合して使用することができる。ここでセルロース系ポリマーとしては酢酸セルロース、硝酸セルロースなど、ビニルポリマーとしてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリルなどが使用できる。

[0021] 中でもポリスルホン、ポリアミド、ポリエステル、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホンなどのホモポリマーまたはコポリマーが好ましい。より好ましくは酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィドスルホン、またはポリフェニレンスルホンが挙げられる。さらに、これらの素材の中では化学的、機械的、熱的に安定性が高く、成型が容易であることからポリスルホンが一般的に使用できる。

[0022] ポリスルホンは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）でN-メチルピロリドンを溶媒に、ポリスチレンを標準物質として測定した場合の質量平均分子量（Mw）が、10000以上200000以下であることが好ましく、より好ましくは15000以上100000以下である。

ポリスルホンのMwが10000以上であることで、多孔性支持層として好ましい機械的強度および耐熱性を得ることができる。また、Mwが200000以下であることで、溶液の粘度が適切な範囲となり、良好な成形性を実現することができる。

[0023] 基材と多孔性支持層の厚みは、複合半透膜の強度及びそれをエレメントにしたときの充填密度に影響を与える。十分な機械的強度及び充填密度を得るためには、基材と多孔性支持層の厚みの合計が、30 μm 以上300 μm 以下であることが好ましく、100 μm 以上220 μm 以下であるとより好ましい。また、多孔性支持層の厚みは、20 μm 以上100 μm 以下であることが好ましい。なお、本書において、特に付記しない限り、厚みとは、平均値を意味する。ここで平均値とは相加平均値を表す。すなわち、基材と多孔性支持層の厚みは、断面観察で厚み方向に直交する方向（膜の面方向）に20 μm 間隔で測定した、20点の厚みの平均値を算出することで求められる。

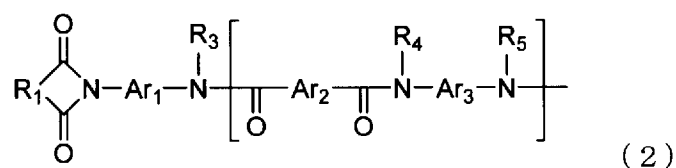
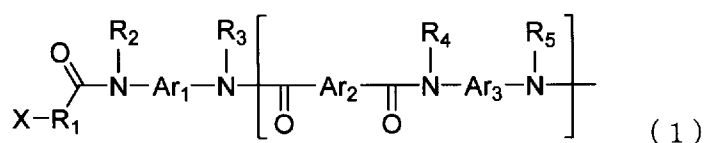
。

[0024] (2) 分離機能層

分離機能層は、架橋芳香族ポリアミドを含有する。特に、分離機能層は、架橋芳香族ポリアミドを主成分として含有することが好ましい。主成分とは分離機能層の成分のうち、50重量%以上を占める成分を指す。分離機能層は、架橋芳香族ポリアミドを50重量%以上含むことにより、高い除去性能を発現することができる。また、分離機能層における架橋芳香族ポリアミドの含有率は80重量%以上であることが好ましく、90重量%以上であることがより好ましい。

架橋芳香族ポリアミドは、下記一般式(1)、(2)であらわされる構造を有する。

[0025] [化4]



[0026] ($\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ は置換基を有していてもよい炭素数5～14の芳香族環であり、 R_1 は芳香族環とヘテロ原子のいずれも有さない原子団である。また $\text{R}_2 \sim \text{R}_5$ は水素原子または炭素数が1～10の脂肪族鎖である。)

[0027] $\text{R}_2 \sim \text{R}_5$ が水素原子であり、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ が置換基を有していてもよいベンゼン環であることが好ましい。

R_1 の炭素数が1～5であることが好ましい。

[0028] 架橋芳香族ポリアミドは、多官能芳香族アミンと多官能芳香族酸クロリドとをモノマー成分として含むこと、言い換えると、多官能芳香族アミンと多官能芳香族酸クロリドとの重合物であることが好ましい。多官能芳香族アミ

ンおよび多官能芳香族酸クロリドの具体例は、製法の欄で述べる。

[0029] また、分離機能層についてラザフォード後方散乱（RBS）法によって検出される下記値A、及びBが下記式（a）、（b）を満たす。

[0030] $A \leq 2.0 \times 10^{-3} \dots \dots (a)$

$B \leq 2.2 \times 10^{-3} \dots \dots (b)$

A：表面（検出深さ $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ ）におけるアミノ基数密度／窒素原子数密度

B：検出深さ $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$ におけるアミノ基数密度／窒素原子数密度

[0031] さらに、値AおよびBは式（c）および（d）をそれぞれ満たすことがさらに好ましい。

[0032] $1.4 \times 10^{-3} \leq A \leq 2.0 \times 10^{-3} \dots \dots (c)$

$1.4 \times 10^{-3} \leq B \leq 2.2 \times 10^{-3} \dots \dots (d)$

[0033] 式（a）は、分離機能層表面のアミノ基数密度／窒素原子数密度が一定量以下であることを表し、式（b）は、分離機能層の内部のアミノ基数密度／窒素原子数密度が一定量以下であることを示す。塩素が分離膜の性能を低下させることは知られているが、本発明者らは鋭意検討することにより、架橋芳香族ポリアミドのアミノ基が酸化劣化の起点であることを見だし、さらに、アミノ基を一般式（1）または（2）の左端に示す構造に変換し、かつアミノ基量を式（a）および（b）を満たす程度に低減することで、塩素接触後も高いホウ素除去率を維持することができる分離膜を実現した。

[0034] RBS法では、原子数密度を測定することができる。また、RBS法によりアミノ基数密度を得るためには、タングステン酸ナトリウムによるラベル化が利用される。ラベル化は、複合半透膜に、pH3のタングステン酸ナトリウム水溶液（ $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ）を30分間通水することで行われる。

[0035] ラベル化された膜サンプルについて、RBS法によりタングステンの原子数密度を測定する。アミノ基とタングステンとは親和性を有し、かつ上述し

た pH 3 という酸性条件では、全てのアミノ基がタングステンでラベル化されると考えられる。つまり、RBS法により測定されるタングステン原子数密度はアミノ基数密度と等しい。すなわち、タングステンによるラベル化を利用したRBS法により、分離機能層中のアミノ基数密度を測定することができる。

[0036] 式(4)～(6)に示す脂肪族カルボン酸誘導体は、適度な大きさと反応性を有するため、活性を保ったまま分離機能層孔内部に浸透し、分離機能層孔内部のアミノ基を官能基化することができる。

[0037] [2. 複合半透膜の製造方法]

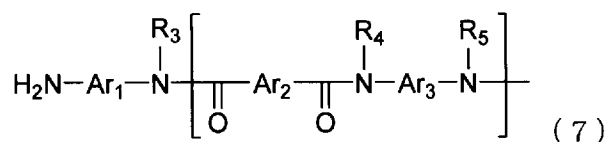
(2-1) 分離機能層の形成工程

＜架橋芳香族ポリアミド含有層の形成工程＞

上記複合半透膜の製造方法の一例として、本欄では、下記重合工程および修飾工程を有する分離機能層の形成工程について説明する。

重合工程とは、基材と、前記基材上の多孔性支持層とを有する膜の前記多孔性支持層上に、下記式(7)で表される構造を有する架橋芳香族ポリアミドを含有する層を形成する工程である。

[0038] [化5]



[0039] 重合工程は、具体的には、多官能芳香族アミンと多官能芳香族酸クロリドとを重縮合することで架橋芳香族ポリアミドを形成する工程であり、より具体的には、多官能芳香族アミンを含有する水溶液を多孔性支持層上に接触させる工程と、その後に、多孔性支持層に多官能芳香族酸クロリド溶液を接触させる工程とを有する。

[0040] なお本欄では、支持膜が基材と多孔性支持層とを備える場合を例に挙げるが、支持膜が別の構成を備える場合は、「多孔性支持層」を「支持膜」と読み替ればよい。

[0041] 多官能芳香族アミンおよび多官能芳香族酸クロリドの少なくとも一方が3官能以上であることが好ましい。これにより、剛直な分子鎖が得られ、水和イオンやホウ素などの微細な溶質を除去するための良好な孔構造が形成される。

[0042] 多官能芳香族アミンとは、一分子中に第一級アミノ基及び第二級アミノ基のうち少なくとも一方のアミノ基を2個以上有し、かつ、アミノ基のうち少なくとも1つは第一級アミノ基である芳香族アミンである。多官能芳香族アミンとしては、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*o*-キシリレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン、*o*-ジアミノピリジン、*m*-ジアミノピリジンおよび*p*-ジアミノピリジン等のオルト位、メタ位またはパラ位のいずれかの位置関係で芳香環に結合した2個のアミノ基を有する化合物、並びに、1, 3, 5-トリアミノベンゼン、1, 2, 4-トリアミノベンゼン、3, 5-ジアミノ安息香酸、3-アミノベンジルアミン、4-アミノベンジルアミンなどが例示される。これらの多官能芳香族アミンのうち1種類が用いられてもよいし、複数種類が組み合わされて用いられてもよい。多官能芳香族アミンのうち、特に、選択分離性、透過性および耐熱性に優れた膜が得られるという点で、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミンおよび1, 3, 5-トリアミノベンゼンの少なくとも1種の化合物が好適に用いられる。中でも、入手の容易性や取り扱いのしやすさから、*m*-フェニレンジアミンが好ましい。

[0043] 多官能芳香族酸クロリドは、一分子中に少なくとも2個のクロロカルボニル基を有する芳香族酸クロリドである。3官能酸クロリドとしては、トリメシン酸クロリドなどが例示され、2官能酸クロリドとしては、ビフェニルジカルボン酸ジクロリド、アゾベンゼンジカルボン酸ジクロリド、テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、ナフタレンジカルボン酸クロリド等が例示される。これらの多官能芳香族酸クロリドのうち1種類が用いられてもよいし、複数種類が組み合わされて用いられてもよい。多官能芳香族酸クロ

リドのうち、特に、選択分離性、透過性および耐熱性に優れた膜が得られるという点で、一分子中に2～4個の塩化カルボニル基を有する多官能芳香族酸クロリドが好ましく、トリメシン酸クロリドがより好ましい。

[0044] 本発明の実施形態に係る架橋芳香族ポリアミドは、*m*-フェニレンジアミンとトリメシン酸クロリドとの重合物であることが好ましい。

[0045] 多官能芳香族アミン水溶液における多官能芳香族アミンの濃度は0.1重量%以上20重量%以下の範囲内であることが好ましく、より好ましくは0.5重量%以上15重量%以下の範囲内である。多官能芳香族アミンの濃度がこの範囲であると十分な溶質除去性能および透水性を得ることができる。

[0046] 多孔性支持層への多官能芳香族アミン水溶液の接触は、多孔性支持層上に均一かつ連続的に行うことが好ましい。具体的には、例えば、多孔性支持層に多官能芳香族アミン水溶液をコーティングする方法や、多孔性支持層を多官能芳香族アミン水溶液に浸漬する方法などを挙げることができる。多孔性支持層と多官能芳香族アミン水溶液との接触時間は、1秒以上10分間以下であることが好ましく、10秒以上3分間以下であるとさらに好ましい。

[0047] 多官能芳香族アミン水溶液を多孔性支持層に接触させた後は、膜上に液滴が残らないように液切りする。液切りすることで、多孔性支持層形成後に液滴残存部分が膜欠点となって除去性能が低下することを防ぐことができる。液切りの方法としては、多官能芳香族アミン水溶液接触後の支持膜を垂直方向に把持して過剰の水溶液を自然流下させる方法や、エアーノズルから窒素などの気流を吹き付け、強制的に液切りする方法などを用いることができる。また、液切り後、膜面を乾燥させて水溶液の水分を一部除去することもできる。

[0048] 有機溶媒溶液中の多官能芳香族酸クロリドの濃度は、0.01重量%以上10重量%以下の範囲内であると好ましく、0.02重量%以上2.0重量%以下の範囲内であるとさらに好ましい。0.01重量%以上とすることで十分な反応速度が得られ、また、10重量%以下とすることで副反応の発生を抑制することができるためである。

[0049] 有機溶媒は、水と非混和性であり、かつ多官能芳香族酸クロリドを溶解し、支持膜を破壊しないものが好ましく、多官能芳香族アミンおよび多官能芳香族酸クロリドに対して不活性であるものであればよい。好ましい例として、*n*-ノナン、*n*-デカン、*n*-ウンデカン、*n*-ドデカン、イソオクタン、イソデカン、イソドデカンなどの炭化水素化合物および混合溶媒が挙げられる。

[0050] 多官能芳香族酸クロリドの有機溶媒溶液の多孔性支持層への接触は、多官能芳香族アミン水溶液の多孔性支持層への被覆方法と同様に行えばよい。

[0051] 接触後、多官能芳香族アミン水溶液と同様に、液切りしてもよい。液切りには、多官能芳香族アミン水溶液について挙げた以外に、水とエアーの混合流体を用いることもできる。

多官能芳香族アミン水溶液と多官能芳香族酸クロリド溶液との界面で、モノマーである多官能アミノと多官能芳香族酸クロリドとが重縮合することで、架橋芳香族ポリアミドが生成される。重縮合は、80℃以下で行うことが好ましい。「重縮合を80℃以下で行う」とは、少なくとも、多官能芳香族酸クロリドの塗布時からその後の液切りまでの支持膜周囲の温度、および多官能芳香族酸クロリド溶液の温度が80℃以下であればよい。

[0052] こうして得られた膜を熱水で洗浄することで、未反応のモノマーを除去することができる。熱水の温度は40℃以上100℃以下、好ましくは60℃以上100℃以下である。

[0053] 修飾工程前であっても架橋芳香族ポリアミド含有層は分離機能を有するので、この層を分離機能層と呼び、基材、多孔性支持層および架橋芳香族ポリアミド含有層を有する複合膜を複合半透膜と呼ぶことがある。ただし、修飾工程後の分離機能層と区別したい場合、修飾工程前の架橋芳香族ポリアミド含有層を「未修飾層」と呼び、修飾工程後の複合半透膜と区別したい場合、修飾工程前の膜を「未修飾膜」と呼ぶ。

[0054] 未修飾層は、¹³C固体NMR測定より測定できる x 、 y が式(g)を満たすことが好ましい。この条件が満たされることで、脂肪族カルボン酸誘導体

が分離機能層内部に浸透し、未修飾層の内部までアミノ基が修飾される。

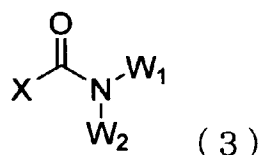
[0055] $1.00 \leq x + y \leq 1.50 \dots\dots (g)$

x : ^{13}C 固体 NMR により測定したカルボキシ基と芳香族アミド基のモル比
(カルボキシ基／芳香族アミド基)

y : ^{13}C 固体 NMR により測定したアミノ基と芳香族アミド基のモル比 (アミノ基／芳香族アミド基)

但し芳香族アミド基は一般式 (3) で表される官能基である。

[0056] [化6]



[0057] (W_1 または W_2 の少なくとも一方、かつ X が芳香族環である。)

[0058] 分離機能層が、アミノ基、カルボキシ基、芳香族アミド基を含み、 $1.00 \leq x + y \leq 1.50$ であり、芳香族アミド基は一般式 (3) で表される官能基であることが好ましい。

[0059] 分離機能層のアミノ基、カルボキシ基、芳香族アミド基のモル比は分離機能層の ^{13}C 固体 NMR 測定より、求めることができる。具体的には、複合半透膜 5 m^2 から基材を剥離し、分離機能層と多孔性支持層を得た後、多孔性支持層を溶解除去し、分離機能層を得る。得られた分離機能層を DDMA S ^{13}C 固体 NMR 法により測定を行い、各官能基の炭素ピークまたは各官能基が結合している炭素ピークの積分値の比較から各比を算出することができる。

[0060] また、未修飾層は、陽電子消滅寿命測定法により測定される平均孔半径 R が 0.15 nm 以上 0.65 nm 以下であることが好ましい。この条件が満たされることで、脂肪族カルボン酸誘導体が分離機能層内部に浸透し、分離機能層内部のアミノ基が修飾される。

陽電子消滅寿命測定法とは、陽電子が試料に入射してから消滅するまでの

時間を測定し、その消滅寿命に基づいて、 $0.1 \sim 10 \text{ nm}$ の空孔の大きさ、その数密度、およびその大きさの分布などの情報を非破壊的に評価する方法である。

特に、本発明においては、陽電子線源として電子線型加速器から発せられる陽電子ビームを用いる陽電子ビーム法が好ましい。複合半透膜から分離機能層を分離するなどの特別な加工を必要としないからである。

[0061] 陽電子ビーム法では、試料に入射させる陽電子ビームのエネルギー量によって、試料表面からの測定域の深さを調節することができる。エネルギーを高くするほど試料表面からより深い部分が測定域に含まれることになるが、同じエネルギー量で測定しても、測定域の深度は試料の密度により異なる。未修飾層においては、 1 keV 程度のエネルギーの陽電子ビームを照射すれば、通常、表面から $50 \sim 150 \text{ nm}$ の深さの領域が測定される。つまり、例えば $150 \sim 300 \text{ nm}$ 程度の厚みを有する未修飾層に対してこの条件で測定を行えば、未修飾層の中心部を選択的に測定することができる。

[0062] 陽電子と電子は、クーロン力で互いに結合して、中性の水素様原子であるポジトロニウム P_s を形成する。 P_s には、陽電子と電子のスピンが反平行か平行かによってパラポジトロニウム ($p-P_s$) とオルトポジトロニウム ($o-P_s$) がある。この2つの種は、 $1:3$ の比で形成されることがスピン統計によって明らかになっている。それぞれの種の平均寿命は $p-P_s$ で 125 ps 、 $o-P_s$ で 140 ns である。凝集状態の物質において、 $o-P_s$ は自己の結合されているものとは別の電子と重なる確率が高くなり、その結果 $o-P_s$ の平均寿命は数 ns に減少する。これはピックオフ消滅と呼ばれる現象である。絶縁材料における $o-P_s$ の消滅は、該材料の空孔壁に存在する電子と $o-P_s$ とが重なり合うことによるので、空孔サイズが小さいほど消滅速度が速くなる。すなわち $o-P_s$ の消滅寿命 τ は、絶縁材料中に存在する空孔の大きさ（径）と関係づけることができる。

[0063] $o-P_s$ の上記ピックオフ消滅による消滅寿命 τ は、陽電子消滅寿命測定法により測定される陽電子消滅寿命曲線を、非線形最小二乗プログラムPO

S I T R O N F I Tにより4成分に分割して得られる第4成分の解析結果から求めることができる。

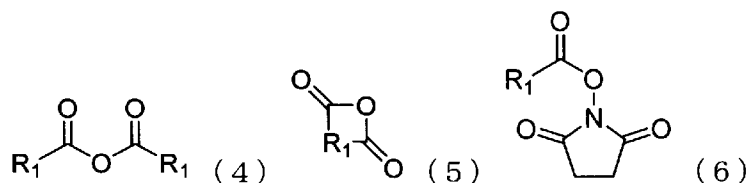
[0064] 複合半透膜の分離機能層における平均孔半径Rは、上記の陽電子消滅寿命 τ に基づいて、以下の式(f)から求められる。式(f)は、厚さ ΔR の電子層にある半径Rの空孔に $\sigma - P s$ が存在するとの仮定に基づいており、 ΔR は0.166nmである。

[0065] $\tau^{-1} = 2 [1 - \{R / (R + \Delta R)\} + \{1 / (2\pi)\} \sin \{2\pi R / (R + \Delta R)\}] \dots \dots (f)$

[0066] <修飾工程>

分離機能層の形成工程は、さらに、架橋芳香族ポリアミドに下記式(4)～(6)のいずれかで表される脂肪族カルボン酸誘導体を反応させることで上記式(1)または(2)の少なくとも一方の構造を形成する修飾工程を有する。

[0067] [化7]



[0068] (R_1 は芳香族環とヘテロ原子のいずれも有さない原子団である。)

[0069] 脂肪族酸無水物(4)、環状酸無水物(5)、脂肪族カルボン酸N-ヒドロキシスクシンイミドエステル(6)は、適度な大きさと反応性を有するために、好適に利用される。

脂肪族酸無水物(4)の具体例として、無水酢酸、プロパン酸無水物、ブタン酸無水物、ペンタン酸無水物、ヘキサン酸無水物、ヘプタン酸無水物、オクタン酸無水物、ノナン酸無水物、デカン酸無水物、ウンデカン酸無水物、ドデカン酸無水物、シクロプロパン酸無水物、シクロブタン酸無水物、シクロペンタン酸無水物、シクロヘキサン酸無水物、シクロヘプタン酸無水物、シクロオクタン酸無水物、シクロノナン酸無水物、シクロデカン酸無水物

、シクロウンデカン酸無水物、シクロドデカン酸無水物などが挙げられる。

[0070] また、環状酸無水物（５）の具体例として、２，２－ジメチルコハク酸無水物、コハク酸無水物、ブチルコハク酸無水物、３，３－ジメチルグルタル酸無水物、２，２－ジメチルグルタル酸無水物、３－メチルグルタル酸無水物、無水マレイン酸、デシルこはく酸無水物、グルタル酸無水物、*n*－オクチルこはく酸無水物、ドデシルこはく酸無水物、２，３－ジメチルマレイン酸無水物、テトラデシルこはく酸無水物、１，１－シクロペンタン二酢酸無水物、ヘキサデシルこはく酸無水物、シトラコン酸無水物、オクタデシルこはく酸無水物、（２－メチルー２－プロペニル）こはく酸無水物、２－ブテンー１イルこはく酸無水物、１，１－シクロヘキサン二酢酸無水物、カロン酸無水物、イタコン酸無水物、アリルこはく酸無水物、２－ドデセンー１イルこはく酸無水物、２－ヘキセン１イルこはく酸無水物、４－メチルシクロヘキサンー１，２－ジカルボン酸無水物、２－オクテニルこはく酸無水物、ビスクロ〔２，２，２〕オクトー５－エンー２，３－ジカルボン酸無水物、１，２－シクロプロパンジカルボン酸無水物、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸無水物、（２，７－オクタジエンー１イル）こはく酸無水物、５－ノルボルネンー２，３－ジカルボン酸無水物、３－メチルー４－シクロヘキセンー１，２－ジカルボン酸無水物、４－メチルー４－シクロヘキセンー１，２－ジカルボン酸無水物、４－シクロヘキセンー１，２－ジカルボン酸無水物、１－シクロヘキセンー１，２－ジカルボン酸無水物などが挙げられる。

[0071] また、脂肪族カルボン酸*N*－ヒドロキシスクシンイミドエステル（６）の具体例として、酢酸*N*－ヒドロキシスクシンイミドエステル、プロパン酸*N*－ヒドロキシスクシンイミドエステルなどが挙げられる。

[0072] 脂肪族カルボン酸誘導体において、 R_1 の炭素数は７以下であることが好ましく、６以下であることがより好ましく、５以下であることがさらに好ましい。 R_1 の炭素数が７以下であることで、ポリアミド末端のアミノ基に接近しやすいため、反応が十分に進行し、分離機能層の耐塩素性向上効果が得られ

る。また R_1 の炭素数が7以下であることで、分離機能層の孔内部に脂肪族カルボン酸誘導体が浸透し、孔内部のアミノ基も官能基化することができる。特に、入手および取り扱いが容易であり、かつ複合半透膜に対して高い耐塩素性向上効果をもたらす点で、無水酢酸、プロパン酸無水物、ブタン酸無水物、ペンタン酸無水物、ヘキサン酸無水物、ヘプタン酸無水物、オクタン酸無水物、シクロプロパン酸無水物、シクロブタン酸無水物、シクロペンタン酸無水物、シクロヘキサン酸無水物、シクロヘプタン酸無水物が好ましく、この中でも無水酢酸が好ましい。

[0073] 以上に述べた脂肪族カルボン酸誘導体は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0074] この工程において、脂肪族カルボン酸誘導体の濃度は20 mmol/L以上であることが好ましい。この工程においては、脂肪族カルボン酸誘導体を含有する溶液を用いてもよいし、溶媒を含まない、脂肪族カルボン酸誘導体の液体を用いてもよい。溶液を用いる場合、溶媒は脂肪族カルボン酸誘導体の種類に応じて変更可能であり、水またはイソプロパノールが例示される。

[0075] (2-2) その他の工程

複合半透膜の製造方法は、上記分離機能層の形成工程の前に、基材上に多孔性支持層を形成する工程を備えてもよい。基材および多孔性支持層の材料および構成については上述したとおりである。例えば、ポリスルホンのN,N-ジメチルホルムアミド（以降、DMFと記載）溶液を、密に織ったポリエステル布又は不織布の上に一定の厚さに注型し、それを水中で湿式凝固させればよい。本工程により、表面の大部分が直径数10 nm以下の微細な孔を有する多孔性支持層を得ることができる。

また、分離機能層を形成した後に種々の後処理を行ってもよい。

[0076] [3. 複合半透膜の利用]

複合半透膜は、スパイラル型のエレメントとして好適に用いられる。スパイラル型のエレメントは、複合半透膜、プラスチックネットなどの供給水流路材、トリコットなどの透過水流路材、円筒状の集水管、端板等を備える。

給水流路材、複合半透膜、透過水流路材は順に重ねられ、さらに集水管の周囲に巻回される。必要に応じて最外面にフィルムまたはフィラメントが巻き付けられている。端板は巻回体の両端に取り付けられる。

[0077] さらに、エレメントはモジュールに適用可能である。モジュールは、圧力容器と、圧力容器内に収容される1つまたは複数のエレメントとを備える。

モジュールは流体分離装置に適用される。流体分離装置は、モジュール、モジュールに供給水を供給するポンプ、供給水を前処理する装置などを有する。流体分離装置は、供給水を飲料水などの透過水と膜を透過しなかった濃縮水とに分離することができる。

[0078] 上記複合半透膜によって処理される供給水としては、海水、かん水、排水等の500mg/L以上100g/L以下のTDS (Total Dissolved Solids: 総溶解固形分) を含有する液状混合物が挙げられる。一般に、TDSは総溶解固形分量を指し、「質量÷体積」あるいは「重量比」で表される。定義によれば、0.45ミクロンのフィルターで濾過した溶液を39.5℃以上40.5℃以下の温度で蒸発させ残留物の重さから算出できるが、より簡便には実用塩分(S)から換算される。

[0079] 流体分離装置の操作圧力は高い方が溶質除去率は向上するが、運転に必要なエネルギーも増加すること、また、複合半透膜の耐久性を考慮すると、複合半透膜に被処理水を透過する際の操作圧力は、0.5MPa以上、10MPa以下が好ましい。供給水温度は、高くなると溶質除去率が低下するが、低くなるにしたがい膜透過流束も減少するので、5℃以上、45℃以下が好ましい。また、供給水pHが高くなると、海水などの高溶質濃度の供給水の場合、マグネシウムなどのスケールが発生する恐れがあり、また、高pH運転による膜の劣化が懸念されるため、中性領域での運転が好ましい。

実施例

[0080] 以下、実施例をもって本発明をさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、以下では、修飾工程の前後にかかわらず、「分離機能層」および「複合半透膜」との用語を用いることが

ある。

[0081] (1) アミノ基数密度／窒素原子数密度の定量

下記(6)の比較例、実施例で得られた複合半透膜について、下記(i)の方法でタングステン酸ナトリウムによりラベル化されたサンプルを作製し、(ii)の方法でRBS測定を実施した。

[0082] (i) ラベル化方法

直径7.5cmの複合半透膜を脱イオン水中で30分間煮沸し、その後、50wt%のメタノール水溶液に15時間浸漬した。その後、複合半透膜に、5.5MPaの圧力下で、pH3のタングステン酸ナトリウム水溶液($1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)を30分間通水した。こうして得られたサンプルを、メタノールに浸漬することで、膜に結合していないタングステン酸を洗い流した。洗浄後、窒素雰囲気下に30分以上置いたサンプルをRBS測定に用いた。

[0083] (ii) RBS測定方法：

サンプルを導電性の両面テープに固定し、以下の装置および測定条件にて行った。

[0084] 装置：National Electrostatics Corporation製 Pelletron 3SDH

測定モード：RBS単独測定

入射イオン： 4He^{++}

入射エネルギー：2300keV

入射角：0度

散乱角：160度

試料電流：4nA

ビーム径：2mm ϕ

面内回転：無

照射量：44.8 μC

[0085] この測定により、試料表面からの測定深さ(atoms/cm²)に対する

、タングステン原子数の数密度および窒素原子数密度を得た。タングステン原子数を上述のとおりアミノ基数と見なした。

得られた数値から、値AおよびBを算出した。

A：表面（検出深さ $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ ）におけるアミノ基数密度／窒素原子数密度、

B：検出深さ $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$ におけるアミノ基数密度／窒素原子数密度

[0086] （2）平均孔半径Rの定量

下記比較例1および2について、以下の測定を行った。減圧下室温で複合半透膜を乾燥させ、 $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ 角に切断して検査試料を得た。陽電子ビーム発生装置を装備した薄膜対応陽電子消滅寿命測定装置にて、ビーム強度 1 keV 、室温、真空下、かつ光電子増倍管を有する二フッ化バリウム製シンチレーションカウンターの総カウント数500万の条件で、試料についての陽電子消滅寿命を測定した。得られた陽電子消滅寿命曲線について、プログラムPOSITRONFITにより解析を行った。解析により得られた第4成分の平均寿命 τ から、平均孔半径Rを算出した。

[0087] （3） ^{13}C 固体NMR測定によるアミノ基、カルボキシ基、芳香族アミド基の定量

下記比較例1および2について、以下の測定を行った。複合半透膜 5 m^2 から基材を物理的に剥離し、多孔性支持層と分離機能層を回収した。24時間静置することで乾燥させた後、ジクロロメタンの入ったビーカー内に少量ずつ加えて攪拌し、多孔性支持層を構成するポリマーを溶解させた。ビーカー内の不溶物を濾紙で回収した。この不溶物をジクロロメタンの入ったビーカー内に入れ攪拌し、ビーカー内の不溶物を回収した。この作業をジクロロメタン溶液中に多孔性支持層を形成するポリマーの溶出が検出できなくなるまで繰り返した。回収した分離機能層は真空乾燥機で乾燥させ、残存するジクロロメタンを除去した。得られた分離機能層を凍結粉碎によって粉末状の試料とした。

[0088] 得られた試料を試料管内に封入して、C P / M A S 法、及び D D / M A S 法による ^{13}C 固体 NMR 測定を行った。 ^{13}C 固体 NMR 測定には、C h e m a g n e t i c s 社製 C M X - 3 0 0 を用いた。測定条件例を以下に示す。

[0089] 基準物質：ポリジメチルシロキサン（内部基準：1. 5 6 p p m）

試料回転数：1 0. 5 k H z

パルス繰り返し時間：1 0 0 s

[0090] 得られたスペクトルから、各官能基が結合している炭素原子由来のピークごとにピーク分割を行い、分割されたピークの面積から、アミノ基、カルボキシ基、芳香族アミド基、及び半脂肪族アミド基の官能基量比を定量した。

[0091] （４）複合半透膜の性能評価

下記（６）で得られた複合半透膜について、下記（５）の耐久性試験の前後で性能評価を行った。耐久試験前の性能を初期性能、耐久試験後の性能を塩素劣化後性能として後述の表に示す。

[0092] 性能評価は以下のとおり行った。温度 2 5 ° C、p H 6. 5 に調整した海水（T D S 濃度 3. 5 %）を操作圧力 5. 5 M P a で供給して、透過水を得た。

得られた透過水の T D S から、次の式により塩除去率を求めた。

塩除去率（％）＝1 0 0 × { 1 - （透過水中の T D S 濃度 / 供給水中の T D S 濃度） }

[0093] また、上述の条件で得られた、膜面 1 平方メートル当たりの 1 日の透水量（立方メートル）から、透過水量（ $\text{m}^3 / \text{m}^2 / \text{日}$ ）を求めた。

[0094] さらに、次の式からホウ素除去率を求めた。

ホウ素除去率（％）＝1 0 0 × { 1 - （透過水中のホウ素濃度 / 供給水中のホウ素濃度） }

[0095] なお原水および透過水の中のホウ素濃度は、脱塩性能測定時のサンプル液を採取しておき、I C P 発光分析装置（アジレント・テクノロジー社製 5 1 1 0 I C P - O E S）を用いて測定した。

[0096] （５）耐塩素性試験

下記（６）で得られた複合半透膜を、 $\text{pH } 7.0$ に調整した 25 mg/L 次亜塩素酸ナトリウム、食塩 3.5% 水溶液に 25°C 雰囲気下、 24 時間浸漬した。その後 1000 mg/L 亜硫酸水素ナトリウム水溶液に 10 分浸漬し、引き続いて水で洗浄した。

[0097] （６）膜の作製

（比較例１）

基材であるポリエステル不織布（通気量 $2.0 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ ）上に、ポリスルホンの 16.0 質量％DMF溶液を 25°C の条件下で $200 \mu\text{m}$ の厚みでキャストした。これをただちに純水中に浸漬して 5 分間放置することによって凝固させた。こうして、基材と多孔性支持層とを有する支持膜を作製した。

[0098] 得られた支持膜を m -フェニレンジアミン（ m -PDA）の 3 質量％水溶液中に 2 分間浸漬した。支持膜を垂直方向にゆっくりと引き上げ、エアノズルにより窒素を吹き付けることで、支持膜表面から余分な水溶液を取り除いた。 40°C に制御した環境で、トリメシン酸クロリド（TMC） 0.165 質量％を含む 40°C のデカン溶液を表面が完全に濡れるように塗布して 1 分間静置し、その後、支持膜を垂直にして余分な溶液を液切りすることで除去した。こうして、支持膜上に架橋芳香族ポリアミドの層を形成した。得られた複合膜（ただし未修飾膜）について、孔半径および官能基比率を測定したところ、それぞれ 0.38 、 1.30 であった。

[0099] （比較例２）

TMC溶液の塗布までは比較例１と同様に行った。支持膜を 100°C のオーブンに入れ、有機溶媒残存率が 80% となるまで加熱した後、膜から余分な溶液を除去するために膜を垂直にして 60 秒液切りを行った。送風機を使い 20°C の空気を 30 秒吹き付けて乾燥させた。得られた複合膜（ただし未修飾膜）について、孔半径および官能基比率を測定したところ、それぞれ 0.12 および 0.92 であった。

[0100] （比較例３）

比較例 1 で得られた複合半透膜を、酢酸と 4-（4，6-ジメトキシー-1，3，5-トリアジン-2-イル）-4-メチルモルホリニウムクロリドをそれぞれ 100 mmol/L の濃度で含む pH 7 の水溶液に 25℃で 24 時間浸漬した。得られた複合半透膜を RO 水に 10 分間浸漬し、酢酸処理を経た複合半透膜を得た。

[0101] （比較例 4）酢酸処理

比較例 1 で得られた複合半透膜を、酢酸と 1-（3-ジメチルアミノプロピル）-3-エチルカルボジイミド塩酸塩をそれぞれ 100 mmol/L の濃度で含む pH 7 の水溶液に 25℃で 24 時間浸漬した。得られた複合半透膜を RO 水に 10 分間浸漬した。

[0102] （比較例 5）プロピオン酸処理

比較例 1 で得られた複合半透膜を、プロピオン酸と 4-（4，6-ジメトキシー-1，3，5-トリアジン-2-イル）-4-メチルモルホリニウムクロリドをそれぞれ 100 mmol/L の濃度で含む pH 7 の水溶液に 25℃で 24 時間浸漬した。その後、複合半透膜を RO 水に 10 分間浸漬した。

[0103] （比較例 6）吉草酸処理

比較例 1 で得られた複合半透膜を、吉草酸と 4-（4，6-ジメトキシー-1，3，5-トリアジン-2-イル）-4-メチルモルホリニウムクロリドをそれぞれ 100 mmol/L の濃度で含む pH 7 の水溶液に 25℃で 24 時間浸漬した。得られた複合半透膜を RO 水に 10 分間浸漬した。

[0104] （比較例 7）アセチルクロリド処理

比較例 1 で得られた複合半透膜を、アセチルクロリド 100 mmol/L のデカン溶液に 25℃で 1 時間浸漬した。得られた複合半透膜を RO 水に 10 分間浸漬した。

[0105] （比較例 8）プロピオニルクロリド処理

比較例 1 で得られた複合半透膜を、プロピオニルクロリド 100 mmol/L のデカン溶液に 25℃で 1 時間浸漬した。得られた複合半透膜を RO 水に 10 分間浸漬した。

[0106] (比較例 9) ペンタノイルクロリド処理

比較例 1 で得られた複合半透膜を、ペンタノイルクロリド 100 mmol / L のデカン溶液に 25℃で 1 時間浸漬した。得られた複合半透膜を RO 水に 10 分間浸漬した。

[0107] (比較例 10) 安息香酸無水物処理

比較例 1 で得られた複合半透膜を、100 mmol / L の安息香酸無水物のイソプロパノール溶液に 25℃で 2 分間浸漬した。得られた複合半透膜を RO 水に 10 分間浸漬した。

[0108] (比較例 11) トリメシン酸クロリド処理

比較例 1 で得られた複合半透膜に、トリメシン酸クロリド 100 mmol / L を含むデカン溶液を表面が完全に濡れるようにコーティングして塗布し、25℃で 2 分間接触させた。得られた複合半透膜を RO 水に 10 分間浸漬した。

[0109] (比較例 12) メタンスルホン酸クロリド処理

比較例 1 で得られた複合半透膜に、メタンスルホン酸クロリド 100 mmol / L を含むヘキサン溶液に 25℃で 1 時間浸漬した。得られた複合半透膜を RO 水に 10 分間浸漬した。

[0110] (比較例 13) トリメシン酸クロリド処理

比較例 2 で得られた複合半透膜に、トリメシン酸クロリド 100 mmol / L を含むデカン溶液を表面が完全に濡れるようにコーティングして塗布し、25℃で 2 分間接触させた。得られた複合半透膜を RO 水に 10 分間浸漬した。

[0111] (比較例 14) メタンスルホン酸クロリド処理

比較例 2 で得られた複合半透膜に、メタンスルホン酸クロリド 100 mmol / L を含むヘキサン溶液に 25℃で 1 時間浸漬した。得られた複合半透膜を RO 水に 10 分間浸漬した。

[0112] (比較例 15) 4- (クロロカルボニル) ブタン酸処理

比較例 1 で得られた複合半透膜に、4- (クロロカルボニル) ブタン酸 1

0.0 mmol/Lを含むアイソパーL溶液を表面が完全に濡れるようにコーティングして塗布し、25℃で1時間接触させた。得られた複合半透膜をRO水に10分間浸漬した。

[0113] (比較例16) 4-カルボキシフタル酸無水物処理

比較例1で得られた複合半透膜に、4-カルボキシフタル酸無水物0.0 mmol/Lを含むアイソパーL溶液を表面が完全に濡れるようにコーティングして塗布し、25℃で1時間接触させた。得られた複合半透膜をRO水に10分間浸漬した。

[0114] (比較例17) 無水酢酸処理を経た複合半透膜

比較例1で得られた複合半透膜を、1.0 mmol/Lの無水酢酸水溶液に25℃で1時間浸漬した。得られた複合半透膜をRO水に10分間浸漬した。

[0115] (実施例1) プロパノール酸無水物処理

比較例1で得られた複合半透膜を、プロパノール酸無水物に25℃で2分間浸漬した。得られた複合半透膜をRO水に10分間浸漬した。

[0116] (実施例2) ヘキサン酸無水物処理

比較例1で得られた複合半透膜を、プロパノール酸無水物をヘキサン酸無水物に変更した以外は、実施例1と同様の処理を行った。

[0117] (実施例3) シクロペンタン酸無水物処理

比較例1で得られた複合半透膜を、プロパノール酸無水物を1.0 mmol/Lのシクロペンタン酸無水物のイソプロパノール溶液に変更した以外は、実施例1と同様の処理を行った。

[0118] (実施例4)

比較例1で得られた複合半透膜を、1.0 mmol/Lの無水酢酸水溶液に25℃で2分間浸漬した。得られた複合半透膜をRO水に10分間浸漬した。

[0119] (実施例5)

比較例1で得られた複合半透膜を、濃度を2.0 mmol/Lに変更した以

外は、（実施例 5）と同様の処理を行った。

[0120] （実施例 6）

比較例 1 で得られた複合半透膜を、温度および時間を 5 0℃および 3 0 秒に変更した以外は、（実施例 5）と同様の処理を行った。

[0121] （実施例 7）

比較例 1 で得られた複合半透膜に、1 0 0 m m o l / L の無水酢酸水溶液を表面が完全に濡れるようにコーティングして塗布し、2 5℃で 2 分間接触させた。得られた複合半透膜を R O 水に 1 0 分間浸漬した。

[0122] （実施例 8）

比較例 1 で得られた複合半透膜と、供給水流路材、複合半透膜、透過水流路材、集水管、外套フィルム、および端板を有する複合半透膜エレメントを作製し、1 0 0 m m o l / L の無水酢酸水溶液をエレメント内の全ての複合半透膜が濡れるように 2 5℃で 2 時間通液処理した。その後、水を通液して洗浄し、得られたエレメントから複合半透膜を切り出した。

[0123] （実施例 9）

比較例 1 で得られた複合半透膜を、無水酢酸に 2 5℃で 2 分間浸漬した。得られた複合半透膜を R O 水に 1 0 分間浸漬した。

[0124] （実施例 1 0）

比較例 1 で得られた複合半透膜を、無水酢酸に 5 0℃で 3 0 秒間浸漬した。得られた複合半透膜を R O 水に 1 0 分間浸漬した。

[0125] （実施例 1 1）

比較例 1 で得られた複合半透膜に、無水酢酸を表面が完全に濡れるように塗布し、2 5℃で 2 分間静置した。得られた複合半透膜を R O 水に 1 0 分間浸漬した。

[0126] （実施例 1 2）

比較例 2 で得られた複合半透膜を、1 0 0 m m o l / L の無水酢酸水溶液に 2 5℃で 2 分間浸漬した。得られた複合半透膜を R O 水に 1 0 分間浸漬した。

[0127] (実施例 1 3)

比較例 1 で得られた複合半透膜を、プロパノール酸無水物を 100 mmol / L のこはく酸無水物のイソプロパノール溶液に変更した以外は、実施例 1 と同様の処理を行った。

[0128] (実施例 1 4)

比較例 1 で得られた複合半透膜を、プロパノール酸無水物を 100 mmol / L の無水マレイン酸のイソプロパノール溶液に変更した以外は、実施例 1 と同様の処理を行った。

[0129] (実施例 1 5)

比較例 1 で得られた複合半透膜を、プロパノール酸無水物を 100 mmol / L のシトラコン酸無水物のイソプロパノール溶液に変更した以外は、実施例 1 と同様の処理を行った。

[0130] (実施例 1 6)

比較例 1 で得られた複合半透膜を、プロパノール酸無水物を 100 mmol / L のグルタル酸無水物のイソプロパノール溶液に変更した以外は、実施例 1 と同様の処理を行った。

[0131] (実施例 1 7)

比較例 1 で得られた複合半透膜を、プロパノール酸無水物を 100 mmol / L の 3-メチルグルタル酸無水物のイソプロパノール溶液に変更した以外は、実施例 1 と同様の処理を行った。

[0132] (実施例 1 8)

比較例 1 で得られた複合半透膜を、プロパノール酸無水物を 100 mmol / L の 3, 3-ジメチルグルタル酸無水物のイソプロパノール溶液に変更した以外は、実施例 1 と同様の処理を行った。

[0133] (7) 結果

以上の比較例、実施例で得られた複合半透膜のアミノ基数密度／窒素原子数密度、初期性能、塩素劣化後性能を表 3, 4 に示す。

実施の複合半透膜は、一般式 (1) または (2) の構造を有すると共に、

$A \leq 2.0 \times 10^{-3}$ かつ $B \leq 2.2 \times 10^{-3}$ を満たした。一方で、比較例では少なくとも値Bがこの条件を満たさなかった。さらに比較例7-10では値Aもこの範囲を満たさなかった。その結果、実施例の複合半透膜は、塩素接触後もこれら比較例よりも高いハウ素除去率を有していた。

[0134] 比較例3-6では、脂肪族カルボン酸と縮合剤による処理、比較例7-9では脂肪族酸クロリドによる処理を行った。実施例では、脂肪族カルボン酸誘導体により、縮合剤を用いない処理を行った。その結果、実施例の複合半透膜は、塩素接触後もこれら比較例よりも高いハウ素除去率を有していた。

[0135] 比較例10では、芳香族カルボン酸無水物による処理、比較例11、13では芳香族酸クロリドによる処理、比較例12、14ではスルホン酸クロリドによる処理を行ったものである。実施例では、脂肪族カルボン酸誘導体による処理を行った。その結果、実施例の複合半透膜は、塩素接触後もこれら比較例よりも高いハウ素除去率を有していた。

[0136] 比較例15では脂肪族ジカルボン酸誘導体による処理、比較例16では芳香族ジカルボン酸誘導体による処理を行った。その結果、実施例の複合半透膜は、塩素接触後もこれら比較例よりも高いハウ素除去率を有していた。

比較例17では、 10 mmol/L の無水酢酸水溶液に浸漬する処理を行った。これに対して、無水酢酸水溶液濃度が 20 mmol/L である実施例5の方が、塩素接触後のハウ素除去率が高かった。

[0137]

[表1]

表1

カルボン酸誘導体処理								
	カルボン酸誘導体	溶媒	塗布法	反応時間	温度(°C)	濃度(mmol/L)		
比較例1	—							
比較例2	—							
比較例3	酢酸	水	浸漬	24時間	25	100		
比較例4				1時間				
比較例5							2分	
比較例6								
比較例7	アセチルクロリド	デカン	浸漬	1時間				
比較例8							プロピオニルクロリド	
比較例9							ペンタノイルクロリド	
比較例10	安息香酸無水物	インプロパノール	浸漬	2分			25	100
比較例11	トリメシン酸クロリド	デカン	コーティング					
比較例12	メタンスルホン酸クロリド	ヘキサン	浸漬					
比較例13*	トリメシン酸クロリド	デカン	コーティング	1時間				
比較例14*	メタンスルホン酸クロリド	ヘキサン	浸漬					
比較例15	4-(クロロカルボニル)ブタン酸	アイソパール	コーティング					
比較例16	4-カルボキシフタル酸無水物	アイソパール	コーティング	1時間	25	100		
比較例17	無水酢酸	水	浸漬					

[表2]

表2	カルボン酸誘導体処理					
	カルボン酸誘導体	溶媒	塗布法	反応時間	温度 (°C)	濃度 (mmol/L)
実施例1	プロパノール酸無水物	—	浸漬	2分	25	—
実施例2	ヘキサン酸無水物					100
実施例3	シクロペンタン酸無水物	イソプロパノール				20
実施例4	無水酢酸	水	コーティング	2分	25	100
実施例5						
実施例6			エレメント通液	2時間	25	100
実施例7						
実施例8		—	浸漬	2分	25	—
実施例9						
実施例10			コーティング	2分	25	—
実施例11						
実施例12*		水	浸漬	2分	25	100
実施例13	こはく酸無水物	イソプロパノール	浸漬	2分	25	100
実施例14	無水マレイン酸					
実施例15	シトラコン酸無水物					
実施例16	グルタル酸無水物					
実施例17	3-メチルグルタル酸無水物					
実施例18	3,3-ジメチルグルタル酸無水物					

[0139]

[表3]

表3

	アミノ基数密度／ 窒素原子数密度		初期性能			塩素劣化後性能		
	A × 10 ³	B × 10 ³	塩除去 率(%)	透過水量 (m ³ /m ² /d)	水素素除 去率(%)	塩除去 率(%)	透過水量 (m ³ /m ² /d)	水素素除 去率(%)
比較例1	2.7	2.8	99.53	1.07	90.5	99.43	1.11	79.0
比較例2	2.6	2.7	99.61	0.98	91.0	99.52	1.07	80.2
比較例3	1.9	2.4	99.67	0.83	90.9	99.48	1.01	80.1
比較例4	2.0	2.4	99.63	0.78	91.5	99.49	0.95	80.3
比較例5	1.8	2.5	99.72	0.81	92.1	99.42	1.00	80.4
比較例6	1.9	2.6	99.58	0.79	90.9	99.39	1.02	80.1
比較例7	2.3	2.7	99.67	0.89	91.2	99.52	0.98	80.2
比較例8	2.4	2.7	99.72	0.89	91.8	99.50	1.12	79.9
比較例9	2.5	2.6	99.78	0.91	91.4	99.41	1.14	80.4
比較例10	2.2	2.5	99.71	0.77	91.7	99.51	0.98	79.7
比較例11	1.8	2.6	99.64	0.86	91.9	99.41	1.01	84.1
比較例12	1.6	2.7	99.76	0.82	91.0	99.54	1.12	84.0
比較例13	1.8	2.7	99.64	0.87	91.5	99.43	1.00	82.1
比較例14	1.7	2.7	99.76	0.85	91.4	99.56	1.08	82.0
比較例15	1.6	2.6	99.68	0.79	90.8	99.51	1.20	79.9
比較例16	1.8	2.4	99.71	0.92	91.4	99.49	1.03	80.0
比較例17	1.7	2.5	99.62	0.85	90.3	99.39	0.99	79.9

[表4]

表4	アミノ基数密度／窒素原子数密度		初期性能			塩素劣化後性能		
	A × 10 ³	B × 10 ³	塩除去率(%)	透過水量(m ³ /m ² /d)	ホウ素除去率(%)	塩除去率(%)	透過水量(m ³ /m ² /d)	ホウ素除去率(%)
実施例1	1.7	1.8	99.60	0.85	92.9	99.58	1.01	91.3
実施例2	1.6	1.9	99.59	0.82	93.2	99.49	1.03	90.9
実施例3	1.7	1.8	99.70	0.71	93.2	99.59	0.98	91.1
実施例4	1.8	1.9	99.62	0.86	93.5	99.61	0.99	92.7
実施例5	1.7	1.8	99.59	0.91	92.0	99.39	0.89	91.5
実施例6	1.7	1.9	99.74	0.86	92.4	99.71	0.97	92.2
実施例7	1.9	1.9	99.72	0.88	92.4	99.67	1.00	92.1
実施例8	1.8	1.9	99.59	0.83	92.9	99.45	0.93	92.0
実施例9	1.6	1.7	99.67	0.71	93.1	99.50	0.92	92.5
実施例10	1.6	1.9	99.63	0.73	92.9	99.54	0.94	92.3
実施例11	1.7	1.8	99.70	0.82	92.7	99.60	0.99	92.5
実施例12	1.8	2.1	99.63	0.91	91.6	99.60	0.97	87.5
実施例13	1.8	1.9	99.68	1.01	91.8	99.56	1.14	91.9
実施例14	1.6	1.8	99.71	0.99	92.4	99.61	1.16	91.8
実施例15	1.8	1.8	99.72	1.05	92.1	99.48	1.19	91.4
実施例16	1.7	1.9	99.69	1.07	91.6	99.59	1.25	91.2
実施例17	1.8	1.8	99.63	1.02	92.3	99.53	1.29	91.2
実施例18	1.6	1.9	99.74	0.98	91.8	99.51	1.19	91.3

[0141] 以上、本発明の好ましい実施の形態について説明したが、本発明は、上述した実施の形態に制限されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない範囲において、上述した実施の形態に種々の変形及び置換を加えることができる

。

なお、本出願は、2018年10月31日出願の日本特許出願（特願2018-205292）および2018年11月30日出願の日本特許出願（特願2018-224645）に基づくものであり、その内容は本出願の中に参照として援用される。

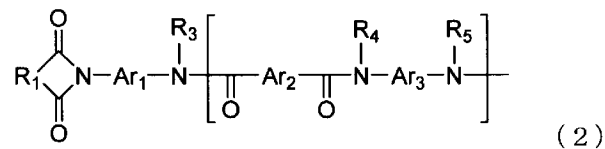
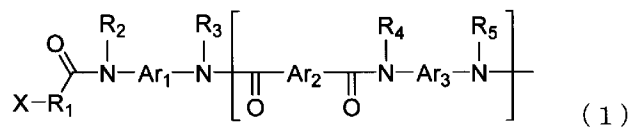
産業上の利用可能性

[0142] 本発明によれば、架橋芳香族ポリアミドによる高い塩除去性および透水性を利用しつつ、塩素接触後もホウ素除去率を維持することのできる複合半透膜を提供する。

請求の範囲

[請求項1] 多孔性支持層と、前記多孔性支持層上に設けられた分離機能層を有する複合半透膜であって、前記分離機能層が架橋芳香族ポリアミドを含有し、かつ前記架橋芳香族ポリアミドが下記式（１）または（２）の少なくとも一方の構造を有し、

[化1]



（ $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ は置換基を有していてもよい炭素数5～14の芳香族環であり、 R_1 は芳香族環とヘテロ原子のいずれも有さない原子団であり、 X は水素原子もしくはカルボキシ基であり、また $\text{R}_2 \sim \text{R}_5$ は水素原子または炭素数が1～10の脂肪族鎖である。）

かつ前記分離機能層について、タングステンによるラベル化を併用したラザフォード後方散乱法によって検出される下記A、及びBが下記式を満たす複合半透膜。

$$A \leq 2.0 \times 10^{-3}$$

$$B \leq 2.2 \times 10^{-3}$$

A：表面（検出深さ $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ ）におけるアミノ基数密度／窒素原子数密度

B：検出深さ $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$ におけるアミノ基数密度／窒素原子数密度

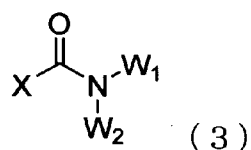
[請求項2] 前記A、及びBが下記式を満たす請求項1に記載の複合半透膜。

$$1.4 \times 10^{-3} \leq A \leq 2.0 \times 10^{-3}$$

$$1.4 \times 10^{-3} \leq B \leq 2.2 \times 10^{-3}$$

- [請求項3] 前記 $R_2 \sim R_5$ が水素原子であり、 $A r_1 \sim A r_3$ が置換基を有していてもよいベンゼン環である、請求項 1 または 2 に記載の複合半透膜。
- [請求項4] 前記 R_1 の炭素数が 1 ～ 5 である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の複合半透膜。
- [請求項5] 前記架橋芳香族ポリアミドが m -フェニレンジアミンとトリメシン酸クロリドとの重合物である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の複合半透膜。
- [請求項6] 前記複合半透膜の前記分離機能層の、陽電子消滅寿命測定法により測定される平均孔半径が 0.15 nm 以上 0.65 nm 以下である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の複合半透膜。
- [請求項7] 前記複合半透膜を、25℃、pH 6.5、ホウ素濃度 5 ppm、および TDS 濃度 3.5 重量%の海水を 5.5 MPa の操作圧力で透過させたときの前記分離機能層のホウ素除去率が 80% 以上である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の複合半透膜。
- [請求項8] 前記複合半透膜の架橋芳香族ポリアミドの構造が前記式 (1) であり、かつ前記 R_1 が CH_2 であり、前記 X が水素原子である、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の複合半透膜。
- [請求項9] 前記分離機能層が、アミノ基、カルボキシ基、芳香族アミド基を含み、 $1.00 \leq x + y \leq 1.50$ であり、芳香族アミド基は一般式 (3) で表される官能基である、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の複合半透膜。

[化2]



(W_1 または W_2 の少なくとも一方、かつ X が芳香族環である。)

x : ^{13}C 固体 NMR により測定したカルボキシ基と芳香族アミド基

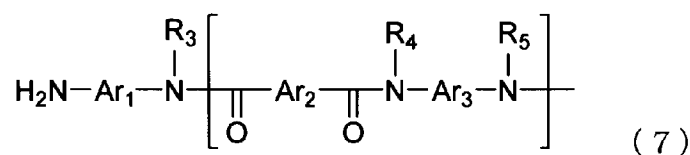
のモル比（すなわちカルボキシ基／芳香族アミド基）

y : ^{13}C 固体 NMR により測定したアミノ基と芳香族アミド基のモル比（すなわちアミノ基／芳香族アミド基）

[請求項10] 請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の複合半透膜の製造方法であって、

基材と、前記基材上の多孔性支持層とを有する膜の前記多孔性支持層上に、下記式（7）で表される構造を有する架橋芳香族ポリアミドを含有する層を形成する重合工程と、

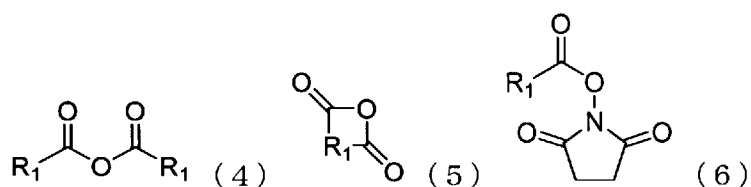
[化3]



前記架橋芳香族ポリアミドに、下記式（4）～（6）のいずれかで表される、20 mmol/L 以上の脂肪族カルボン酸誘導体を反応させることで、前記式（1）または（2）の少なくとも一方の構造を形成する修飾工程と

を有する複合半透膜の製造方法。

[化4]



（ R_1 は芳香族環とヘテロ原子のいずれも有さない原子団である。）

[請求項11] 前記重合工程は、多官能芳香族アミンと多官能芳香族酸クロリドとを 80℃ 以下で重縮合することで架橋芳香族ポリアミドを生成することを含む、請求項 10 に記載の複合半透膜の製造方法。

[請求項12] 前記脂肪族カルボン酸誘導体が無水酢酸である、請求項 10 または

1 1 に記載の複合半透膜の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/042913

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01D71/56 (2006.01) i, B01D69/12 (2006.01) i, C08G69/26 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B01D71/56, B01D69/12, C08G69/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 03-186326 A (FILMTEC CORPORATION) 14 August 1991, claims 1-5, 7, 14, page 7, lower right column, line 11 to page 8, lower right column, line 2, example 5 & US 4964998 A, claims 1-2, column 6, line 46 to column 7, line 45, example 5 & EP 432358 A1	1-12 11-12
Y	WO 2014/133130 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 04 September 2014, example 1 & US 2016/0008773 A1, example 1 & EP 2962748 A1	11-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 December 2019 (09.12.2019)

Date of mailing of the international search report
17 December 2019 (17.12.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/042913

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-144441 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 14 August 2014, paragraph [0102] (Family: none)	1-12
A	JP 2018-122221 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 09 August 2018, entire text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01D71/56(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, C08G69/26(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01D71/56, B01D69/12, C08G69/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 03-186326 A（フィルムテック コーポレーション）1991.08.14, 請求項1-5, 7, 14, 第7頁右下欄第11行～第8頁右下欄第 2行, 実施例5 & US 4964998 A, 請求項1-2, 第6欄第46行～ 第7欄第45行, 実施例5 & EP 432358 A1	1-12 11-12
Y	WO 2014/133130 A1（東レ株式会社）2014.09.04, 実施例1 & US 2016/0008773 A1, 実施例1 & EP 2962748 A1	11-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.12.2019

国際調査報告の発送日

17.12.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

▲高▼ 美葉子

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4D

9839

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-144441 A (東レ株式会社) 2014.08.14, [0102] (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2018-122221 A (東レ株式会社) 2018.08.09, 全文 (ファミリーなし)	1-12