

(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
2016年6月23日(23.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/098552 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 5/28 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
B01D 63/10 (2006.01) *B01D 71/68* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) *B32B 27/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/083169
- (22) 国際出願日: 2015年11月26日(26.11.2015)
- (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 2014-253799 2014年12月16日(16.12.2014) JP
- (71) 出願人: 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 西 美詠子(NISHI, Mieko); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 高本 敦人(KOMOTO, Atsuhito); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館2階 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POROUS SUPPORT BODY, COMPOSITE SEMIPERMEABLE MEMBRANE, AND SPIRAL SEPARATION MEMBRANE ELEMENT

(54) 発明の名称: 多孔性支持体、複合半透膜、及びスパイラル型分離膜エレメント

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a porous support body that is unlikely to curl (the incidence of MD curling is low). This porous support body has a polymer porous layer on one surface of a nonwoven cloth layer, the nonwoven cloth layer having an MD bend stiffness of 1.2-2.1 g·cm²/cm, and an MD bend recovery of 0.3-0.6 g·cm/cm. The nonwoven cloth layer is impregnated with a polymer that is the material for forming the polymer porous layer, the impregnation ratio of the polymer impregnated in the nonwoven cloth layer being 25-34% by weight of the total weight of the polymer in the polymer porous layer and the polymer impregnated in the nonwoven cloth layer.

(57) 要約: 本発明は、巻き癖が付きにくい (MDカールが生じにくい) 多孔性支持体を提供することを目的とする。本発明の多孔性支持体は、不織布層の片面にポリマー多孔質層を有するものであり、不織布層は、MD方向における曲げ硬さが1.2~2.1 g·cm²/cm、かつMD方向における曲げ回復性が0.3~0.6 g·cm/cmであり、不織布層中にポリマー多孔質層の形成材料であるポリマーが含まれており、不織布層中に含浸しているポリマーの含浸率が、ポリマー多孔質層中のポリマー及び不織布層中に含浸しているポリマーの全重量に対して25~34重量%である。

WO 2016/098552 A1

明 細 書

発明の名称：

多孔性支持体、複合半透膜、及びスパイラル型分離膜エレメント

技術分野

[0001] 本発明は、不織布層の片面にポリマー多孔質層を有する多孔性支持体、当該多孔性支持体の表面にスキン層を有する複合半透膜、及び当該複合半透膜を用いたスパイラル型分離膜エレメントに関する。複合半透膜及びスパイラル型分離膜エレメントは、超純水の製造、かん水または海水の脱塩などに用いられ、また染色排水や電着塗料排水などの公害発生原因である汚れなどから、その中に含まれる汚染源あるいは有効物質を除去・回収し、排水のクロール化に寄与することができる。また、食品用途などで有効成分の濃縮、浄水や下水用途等での有害成分の除去などの高度処理に用いることができる。また、油田やシェールガス田などにおける排水処理に用いることができる。

背景技術

[0002] 複合半透膜はその濾過性能や処理方法に応じてRO（逆浸透）膜、NF（ナノ濾過）膜、FO（正浸透）膜と呼ばれ、超純水製造、海水淡水化、かん水の脱塩処理、排水の再利用処理などに用いることができる。

[0003] 複合半透膜としては、スキン層が多孔性支持体上に形成されたものが用いられている。また、多孔性支持体としては、不織布層の片面にポリマー多孔質層を有するものが用いられている。

[0004] 多孔性支持体は、例えば、ポリマー多孔質層形成用のポリマー溶液（ドープ）を長尺の不織布層上に塗布し、その後、ドープ膜を有する不織布層を凝固浴に浸漬してドープ膜にミクロ相分離を生じさせ、そしてポリマーの多孔構造を固定化してポリマー多孔質層を不織布層上に形成することにより製造される。

[0005] しかし、不織布層とポリマー多孔質層とは化学組成が異なり、熱収縮率が異なるため、作製された多孔性支持体の幅方向の両端部に湾曲（カール）が

生じやすいという問題があった。多孔性支持体の幅方向の両端部にカールが生じると、搬送性が悪くなったり、複合半透膜の製造において作業性が悪くなるため、改善が求められていた。

[0006] この問題を解決するために、特許文献1では、流体通過性を有する長尺の基材と該基材の表面に形成された分離層からなる分離膜であって、前記分離層が、所定の厚みを有する所定厚み部と該所定厚み部の幅方向の両端からその外側にそれぞれ位置する前記所定の厚みよりも薄い厚みを有する薄厚み部からなり、かつ、該それぞれの薄厚み部の幅方向の外側端と前記基材の幅方向の両側端との間に、前記基材のみが存在し前記分離層が存在しない分離層不存在部を有するものが提案されている。

[0007] また、特許文献2では、有機合成繊維を主体とする不織布であり、該不織布の一方の面に半透膜を支持することとなる半透膜支持体用不織布であって、前記半透膜を塗工することとなる不織布を厚さ方向に2層に剥離させて半透膜塗工面側層と半透膜非塗工面側層とに分けたときに、該半透膜塗工面側層が該半透膜塗工面側層と該半透膜非塗工面側層との合計に対して35質量%以上70質量%以下であるものが提案されている。

[0008] また、作製された多孔性支持体は、ロールに巻かれた状態で保存されるが、巻き戻した際に巻き癖が付きやすいという、いわゆる「MDカール」の問題もあった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：国際公開第2011／118486号

特許文献2：特開2013－180236号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、塩阻止性に優れ、かつ巻き癖が付きにくい（MDカールが生じにくい）多孔性支持体、当該多孔性支持体の表面にスキン層を有する複合半

透膜、及び当該複合半透膜を用いたスパイラル型分離膜エレメント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

[0011] 本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下に示す多孔性支持体により上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明は、不織布層の片面にポリマー多孔質層を有する多孔性支持体であって、

不織布層は、MD方向における曲げ硬さが $1.2 \sim 2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^2 / \text{cm}$ 、かつMD方向における曲げ回復性が $0.3 \sim 0.6 \text{ g} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ であり、

不織布層中にポリマー多孔質層の形成材料であるポリマーが含浸しており、

不織布層中に含浸しているポリマーの含浸率が、ポリマー多孔質層中のポリマー及び不織布層中に含浸しているポリマーの全重量に対して $25 \sim 34$ 重量％であることを特徴とする多孔性支持体、に関する。

[0013] 本発明者は、ポリマー多孔質層の形成材料であるポリマーを、従来よりも多く不織布層中に含浸させることにより、多孔性支持体をロールから巻き戻した際に不織布層に生じる応力を緩和でき、それにより巻き癖が付きにくい（MDカールが生じにくい）多孔性支持体が見出された。

[0014] 不織布層としては、MD方向における曲げ硬さが $1.2 \sim 2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^2 / \text{cm}$ 、かつMD方向における曲げ回復性が $0.3 \sim 0.6 \text{ g} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ であるものを用いる。曲げ硬さが $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^2 / \text{cm}$ 未満の場合、あるいは曲げ回復性が $0.3 \text{ g} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ 未満の場合には、多孔性支持体を作製する際、ライン搬送中に不織布層に皺が生じやすくなり、均一なポリマー多孔質層を形成することが困難になる。一方、曲げ硬さが $2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^2 / \text{cm}$ を超える場合、あるいは曲げ回復性が $0.6 \text{ g} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ を超える場合には、不織布層の剛性が高くなり過ぎたり、不織布自体が平らになろうとす

る力が弱いため、複合半透膜をエレメントにする際に、複合半透膜を切断したり折ったりする加工が困難になったり、不織布層中に含浸させるポリマーの量を多くしたとしても多孔性支持体に巻き癖が付きやすくなる。

[0015] 不織布層中に含浸しているポリマーの含浸率は、ポリマー多孔質層中のポリマー及び不織布層中に含浸しているポリマーの全重量に対して25～34重量%であることが必要である。ポリマーの含浸率が25重量%未満の場合には、多孔性支持体をロールから巻き戻した際に不織布層に生じる応力を十分に緩和できないため、多孔性支持体に巻き癖が付きやすくなる。一方、ポリマーの含浸率が34重量%を超える場合には、ポリマー多孔質層に欠陥が生じやすくなるため塩阻止性が低下する。

[0016] 前記ポリマーは、ポリスルホンであることが好ましい。

[0017] また、本発明は、前記多孔性支持体の表面にスキン層を有する複合半透膜、及び当該複合半透膜を用いたスパイラル型分離膜エレメント、に関する。

発明の効果

[0018] 本発明の多孔性支持体は、塩阻止性に優れるだけでなく、巻き癖が付きにくい（MDカールが生じにくい）ものであるため、搬送性が良く、複合半透膜の製造において作業性に優れる。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の多孔性支持体は、不織布層の片面にポリマー多孔質層を有するものである。

[0020] 不織布層としては、MD方向における曲げ硬さが $1.2 \sim 2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^2 / \text{cm}$ 、かつMD方向における曲げ回復性が $0.3 \sim 0.6 \text{ g} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ であるものを用いる。MD方向における曲げ硬さは $1.3 \sim 2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^2 / \text{cm}$ であることが好ましく、MD方向における曲げ回復性は $0.35 \sim 0.55 \text{ g} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ であることが好ましい。

[0021] 不織布層のMD方向における曲げ硬さは、KES試験法によって測定される。詳しくは、純曲げ試験機を用いて、長さ10cm、幅10cmの不織布層を長さ方向に曲げるときの反発応力を測定し、曲げ曲率が2.5のときの

応力をMD方向における曲げ硬さとした。

[0022] 不織布層のMD方向における曲げ回復性は、KES試験法によって測定される。詳しくは、純曲げ試験機を用いて、長さ10cm、幅10cmの不織布層を長さ方向に曲げていくときと戻していくときの反発応力をそれぞれ測定し、曲げ曲率が2.5のときの応力差をMD方向における曲げ回復性とした。

[0023] また、不織布層としては、ポリマーの含浸率を25～34重量%に調整するために、目付量が65～95g/m²であるものを用いることが好ましく、より好ましくは目付量が67～93g/m²であるものであり、また、通気度が0.8～3.5cm³/cm²・sであるものを用いることが好ましく、より好ましくは通気度が1.0～3.3cm³/cm²・sであるものである。また、不織布層の厚さは、50～120μm程度であることが好ましく、より好ましくは57～117μmである。

[0024] 不織布層の材料としては、例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、セルロースなどが挙げられ、複数の材料を混合したものを使用してもよい。特に、成形性の観点からポリエステルを用いることが好ましい。また、長繊維不織布または短繊維不織布を用いることができるが、ピンホール欠陥の原因となる微細な毛羽立ちが少ないこと、及び膜面の均一性の観点から、長繊維不織布を用いることが好ましい。

[0025] ポリマー多孔質層は、スキン層を形成しうるものであれば特に限定されないが、通常、0.01～0.4μm程度の孔径を有する多孔層である。ポリマー多孔質層の形成材料は特に制限されないが、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどのポリアリールエーテルスルホン、ポリイミド、及びポリフッ化ビニリデンなどが挙げられる。特に化学的、機械的、熱的に安定である点からポリスルホン、又はポリアリールエーテルスルホンを用いることが好ましい。

[0026] ポリマー多孔質層の厚さは特に制限されないが、厚すぎるとFluxが低下するため、45μm以下であることが好ましく、より好ましくは40μm

以下であり、さらに好ましくは $35\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下である。一方、薄すぎると欠陥が生じやすくなるため、 $16\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上である。

[0027] 以下、ポリマー多孔質層の形成材料がポリスルホンである場合の多孔性支持体の製造方法について説明する。当業者であれば、ポリマー多孔質層の形成材料がポリスルホン以外の場合でも、製造条件を適宜調整して本発明の多孔性支持体を製造できるであろう。

[0028] ポリスルホン多孔質層の形成方法は特に制限されないが、通常、湿式法または乾湿式法により形成する。例えば、ポリスルホン溶液（ドープ）を不織布層上に塗布し、その後、ドープ膜を有する不織布層を凝固浴に浸漬してドープ膜にミクロ相分離を生じさせ、そしてポリスルホンの多孔構造を固定化することによりポリスルホン多孔質層を不織布層上に形成する。不織布層上に塗布されたポリスルホン溶液は、徐々に不織布層中に浸透し、凝固処理によって不織布層中にポリスルホンが保持される。

[0029] ポリスルホン溶液の溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、及びジオキサンなどが用いられる。

[0030] ポリスルホン溶液中のポリスルホンの濃度は、通常、 $10\sim 30$ 重量％程度である。

[0031] 不織布層中のポリスルホンの含浸率を、ポリスルホン多孔質層中のポリスルホン及び不織布層中に含浸しているポリスルホンの全重量に対して $25\sim 34$ 重量％に調整するために、ポリスルホン溶液の粘度は $500\sim 1$ 万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、より好ましくは $500\sim 1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ である。なお、粘度の測定方法は実施例の記載による。

[0032] ポリスルホン溶液の塗布厚は、不織布層中に含浸させるポリスルホンの量、及び形成するポリスルホン多孔質層の厚さを考慮して適宜調整する。

[0033] 不織布層中のポリスルホンの含浸率を、ポリスルホン多孔質層中のポリスルホン及び不織布層中に含浸しているポリスルホンの全重量に対して $25\sim$

34重量％に調整するために、ポリスルホン溶液を不織布層上に塗布してからポリスルホンの多孔構造を固定化するまでの時間を適宜調整する。例えば、上記の不織布層及びポリスルホン溶液を用いた場合、ポリスルホン溶液を塗布してからポリスルホンの多孔構造を固定化するまでの時間は、通常、0.1～1.5秒程度である。

[0034] 作製された多孔性支持体の不織布層中には、ポリスルホンが含浸しており、その含浸率は、ポリスルホン多孔質層中のポリスルホン及び不織布層中に含浸しているポリスルホンの全重量に対して25～34重量％であり、好ましくは27～31重量％である。

[0035] 本発明の複合半透膜は、前記多孔性支持体の表面にスキン層を有するものである。

[0036] スキン層の形成材料は特に制限されず、例えば、酢酸セルロース、エチルセルロース、ポリエーテル、ポリエステル、及びポリアミドなどが挙げられる。

[0037] 本発明においては、多官能アミン成分と多官能酸ハロゲン成分とを重合してなるポリアミド系樹脂を含むスキン層であることが好ましい。

[0038] 多官能アミン成分とは、2以上の反応性アミノ基を有する多官能アミンであり、芳香族、脂肪族、及び脂環式が多官能アミンが挙げられる。

[0039] 芳香族多官能アミンとしては、例えば、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*o*-フェニレンジアミン、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、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、*N,N'*-ジメチル-*m*-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノアニソール、アミドール、キシリレンジアミン等が挙げられる。

[0040] 脂肪族多官能アミンとしては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、*n*-フェニル-エチレンジアミン等が挙げられる。

[0041] 脂環式多官能アミンとしては、例えば、1,3-ジアミノシクロヘキサン

、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、4-アミノメチルピペラジン等が挙げられる。

[0042] これらの多官能アミンは1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。高塩阻止性能のスキン層を得るためには、芳香族多官能アミンを用いることが好ましい。

[0043] 多官能酸ハライド成分とは、反応性カルボニル基を2個以上有する多官能酸ハライドである。

[0044] 多官能酸ハライドとしては、芳香族、脂肪族、及び脂環式が多官能酸ハライドが挙げられる。

[0045] 芳香族多官能酸ハライドとしては、例えば、トリメシン酸トリクロライド、テレフタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド、ビフェニルジカルボン酸ジクロライド、ナフタレンジカルボン酸ジクロライド、ベンゼントリスルホン酸トリクロライド、ベンゼンジスルホン酸ジクロライド、クロロスルホンルベンゼンジカルボン酸ジクロライド等が挙げられる。

[0046] 脂肪族多官能酸ハライドとしては、例えば、プロパンジカルボン酸ジクロライド、ブタンジカルボン酸ジクロライド、ペンタンジカルボン酸ジクロライド、プロパントリカルボン酸トリクロライド、ブタントリカルボン酸トリクロライド、ペンタントリカルボン酸トリクロライド、グルタリルハライド、アジポイルハライド等が挙げられる。

[0047] 脂環式多官能酸ハライドとしては、例えば、シクロプロパントリカルボン酸トリクロライド、シクロブタンテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロペンタントリカルボン酸トリクロライド、シクロペンタンテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロヘキサントリカルボン酸トリクロライド、テトラヒドロフランテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロペンタンジカルボン酸ジクロライド、シクロブタンジカルボン酸ジクロライド、シクロヘキサンジカルボン酸ジクロライド、テトラヒドロフランジカルボン酸ジクロライド等が挙げられる。

- [0048] これら多官能酸ハライドは1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。高塩阻止性能のスキン層を得るためには、芳香族多官能酸ハライドを用いることが好ましい。また、多官能酸ハライド成分の少なくとも一部に3価以上の多官能酸ハライドを用いて、架橋構造を形成するのが好ましい。
- [0049] また、ポリアミド系樹脂を含むスキン層の性能を向上させるために、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸などのポリマー、ソルビトール、グリセリンなどの多価アルコールなどを共重合させてもよい。
- [0050] ポリアミド系樹脂を含むスキン層を多孔性支持体の表面に形成する方法は特に制限されず、あらゆる公知の手法を用いることができる。例えば、界面縮合法、相分離法、薄膜塗布法などが挙げられる。界面縮合法とは、具体的に、多官能アミン成分を含有するアミン水溶液と、多官能酸ハライド成分を含有する有機溶液とを接触させて界面重合させることによりスキン層を形成し、該スキン層を多孔性支持体上に載置する方法や、多孔性支持体上での前記界面重合によりポリアミド系樹脂からなるスキン層を多孔性支持体上に直接形成する方法である。かかる界面縮合法の条件等の詳細は、特開昭58-24303号公報、特開平1-180208号公報等に記載されており、それらの公知技術を適宜採用することができる。
- [0051] 本発明においては、多官能アミン成分を含むアミン水溶液からなる水溶液被覆層を多孔性支持体上に形成し、次いで多官能酸ハライド成分を含有する有機溶液と水溶液被覆層とを接触させて界面重合させることによりスキン層を形成する方法が好ましい。
- [0052] 前記界面重合法において、アミン水溶液中の多官能アミン成分の濃度は特に制限されないが、0.1～5重量%であることが好ましく、より好ましくは0.5～3重量%である。多官能アミン成分の濃度が0.1重量%未満の場合にはスキン層にピンホール等の欠陥が生じやすくなり、また塩阻止性能が低下する傾向にある。一方、多官能アミン成分の濃度が5重量%を超える場合には、膜厚が厚くなりすぎて透過抵抗が大きくなって透過流束が低下す

る傾向にある。

[0053] 前記有機溶液中の多官能酸ハライド成分の濃度は特に制限されないが、0.01～5重量%であることが好ましく、より好ましくは0.05～3重量%である。多官能酸ハライド成分の濃度が0.01重量%未満の場合には、未反応多官能アミン成分が残留しやすくなったり、スキン層にピンホール等の欠陥が生じやすくなって塩阻止性能が低下する傾向にある。一方、多官能酸ハライド成分の濃度が5重量%を超える場合には、未反応多官能酸ハライド成分が残留しやすくなったり、膜厚が厚くなりすぎて透過抵抗が大きくなり、透過流束が低下する傾向にある。

[0054] 前記有機溶液に用いられる有機溶媒としては、水に対する溶解度が低く、多孔性支持体を劣化させず、多官能酸ハライド成分を溶解するものであれば特に限定されず、例えば、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、及びノナン等の飽和炭化水素、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン等のハロゲン置換炭化水素などを挙げることができる。好ましくは沸点が300℃以下、より好ましくは沸点が200℃以下の飽和炭化水素である。

[0055] 前記アミン水溶液や有機溶液には、製膜を容易にしたり、得られる複合半透膜の性能を向上させるための目的で各種の添加剤を加えることができる。前記添加剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、及びラウリル硫酸ナトリウム等の界面活性剤、重合により生成するハロゲン化水素を除去する水酸化ナトリウム、リン酸三ナトリウム、及びトリエチルアミン等の塩基性化合物、アシル化触媒、特開平8-224452号公報記載の溶解度パラメータが $8 \sim 14$ (cal/cm^3)^{1/2}の化合物などが挙げられる。

[0056] 多孔性支持体上に前記アミン水溶液を塗布してから前記有機溶液を塗布するまでの時間は、アミン水溶液の組成、粘度及び多孔性支持体の表面の孔径にもよるが、15秒以下であることが好ましく、さらに好ましくは5秒以下である。前記溶液の塗布間隔が15秒を超える場合には、アミン水溶液が多孔性支持体の内部深くまで浸透・拡散し、未反応多官能アミン成分が多孔性

支持体中に大量に残存する恐れがある。また、多孔性支持体の内部深くまで浸透した未反応多官能アミン成分は、その後の膜洗浄処理でも除去し難い傾向にある。なお、多孔性支持体上に前記アミン水溶液を被覆した後、余分なアミン水溶液を除去してもよい。

[0057] 本発明においては、アミン水溶液からなる水溶液被覆層と有機溶液との接触後、多孔性支持体上の過剰な有機溶液を除去し、多孔性支持体上の形成膜を70℃以上で加熱乾燥してスキン層を形成することが好ましい。形成膜を加熱処理することによりその機械的強度や耐熱性等を高めることができる。加熱温度は70～200℃であることがより好ましく、特に好ましくは100～150℃である。加熱時間は30秒～10分程度が好ましく、より好ましくは40秒～7分程度である。

[0058] スキン層の厚みは特に制限されないが、通常0.05～2μm程度であり、好ましくは0.1～1μmである。

[0059] 本発明の複合半透膜はその形状になんら制限を受けるものではない。すなわち平膜状、あるいはスパイラルエレメント状など、考えられるあらゆる膜形状が可能である。また、複合半透膜の塩阻止性、透水性、及び耐酸化剤性等を向上させるために、従来公知の各種処理を施してもよい。

[0060] 本発明のスパイラル型分離膜エレメントは、例えば、複合半透膜を二つ折りにした間に供給側流路材を配置したものと、透過側流路材とを積み重ね、供給側流体と透過側流体の混合を防ぐ封止部を形成するための接着剤を複合半透膜の周辺部（3辺）に塗布して分離膜ユニットを作製し、この分離膜ユニットの単数または複数を中心管の周囲にスパイラル状に巻きつけて、更に分離膜ユニットの周辺部を封止することによって製造される。

実施例

[0061] 以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例によりなんら限定されるものではない。

[0062] 〔評価及び測定方法〕

（不織布層のMD方向における曲げ硬さの測定）

K E S 試験法；純曲げ試験機（カトーテック社製、K E S - F B 2）を用いて、長さ 1 0 c m、幅 1 0 c m の不織布層を長さ方向に曲げるときの反発応力を測定し、曲げ曲率が 2. 5 のときの応力を曲げ硬さ（ $g \cdot c m^2 / c m$ ）とした。

[0063] （不織布層の M D 方向における曲げ回復性の測定）

K E S 試験法；純曲げ試験機（カトーテック社製、K E S - F B 2）を用いて、長さ 1 0 c m、幅 1 0 c m の不織布層を長さ方向に曲げていくときと戻していくときの反発応力をそれぞれ測定し、曲げ曲率が 2. 5 のときの応力差を曲げ回復性（ $g \cdot c m / c m$ ）とした。

[0064] （不織布層の通気度の測定）

J I S L 1 0 9 6 に記載の方法に準じて、フラジール形試験機を用いて通気度を測定した。

[0065] （ポリスルホン溶液の粘度の測定）

ポリスルホン溶液の粘度は、E 型粘度計（東機産業株式会社製、R E - 8 5 型粘度計）を用いて、測定温度 3 0 °C で測定した。

[0066] （不織布層中に含浸していたポリスルホンの含浸率の算出）

乾燥した多孔性支持体の重量 A を測定した。その後、多孔性支持体からポリスルホン多孔質層をテープで剥ぎ取り、不織布層の重量 B を測定した。その後、不織布層を D M F に浸漬して、不織布層中に含浸しているポリスルホンを D M F に溶解させた。その後、不織布層を D M F から取り出して洗浄し、乾燥させた。その後、不織布層の重量 C を測定した。

ポリスルホン多孔質層の重量 D は下記式により算出した。

$$\text{重量 D} = \text{重量 A} - \text{重量 B}$$

不織布層中に含浸していたポリスルホンの重量 E は下記式により算出した。

$$\text{重量 E} = \text{重量 B} - \text{重量 C}$$

不織布層中に含浸していたポリスルホンの含浸率（重量％）は下記式により算出した。

$$\text{含浸率 (重量\%)} = \left[\text{重量 E} / (\text{重量 D} + \text{重量 E}) \right] \times 100$$

[0067] (塩阻止率の測定)

作製した平膜状の複合半透膜を所定の形状、サイズに切断し、平膜評価用のセルにセットする。0.15重量%のNaClを含みかつpH6.5に調整した水溶液を25℃で膜の供給側と透過側に1.5MPaの差圧を与えて膜に接触させる。この操作によって得られた透過水の電導度を測定し、塩阻止率(%)を算出した。塩阻止率は、NaCl濃度と水溶液電導度の相関(検量線)を事前に作成し、それらを用いて下式により算出した。

$$\text{塩阻止率 (\%)} = \{1 - (\text{透過液中の NaCl 濃度 [mg/L]}) / (\text{供給液中の NaCl 濃度 [mg/L]})\} \times 100$$

[0068] (多孔性支持体のMDカールの評価)

作製した多孔性支持体を供給ロールから巻き戻し、幅1m、長さ1mの大きさにカットしてサンプルを得た。サンプルを平坦なテーブル上に置き、MD方向の端部におけるテーブルからの反り高さを測定し、下記基準で多孔性支持体のMDカールを評価した。

◎：反り高さが20mm以下。

○：反り高さが20mmを超え、26mm以下。

×：反り高さが26mmを超える。

[0069] 実施例1

表1に記載の不織布層の表面に、ポリスルホン18.3重量%とジメチルホルムアミドを含むポリスルホン溶液(ドープ)を塗布し、その後、ドープ膜を有する不織布層を水浴に浸漬して凝固処理することにより厚さ20μmのポリスルホン多孔質層を形成して多孔性支持体を作製し、作製した多孔性支持体を供給ロールに巻き取った。なお、ポリスルホン溶液の塗布から凝固処理終了までの時間は3.6秒であった。

そして、メタフェニレンジアミン3重量%を水に溶解させてアミン溶液を調製した。また、トリメシン酸クロライド0.25重量%をヘキサンに溶解させて有機溶液を調製した。作製した多孔性支持体を供給ロールから送り出

しながら、前記アミン溶液を多孔性支持体上に塗布し、その後余分なアミン溶液を除去することによりアミン溶液被覆層を形成した。次に、アミン溶液被覆層の表面に前記有機溶液を塗布した。その後、余分な溶液を除去し、さらに140℃の熱風乾燥機中で3分間保持して、多孔性支持体上にポリアミド系樹脂を含むスキン層を形成して複合半透膜を作製した。

[0070] 実施例2

表1に記載の不織布層の表面に、ポリスルホン18.3重量%とジメチルホルムアミドを含むポリスルホン溶液（ドープ）を塗布し、その後、ドープ膜を有する不織布層を水浴に浸漬して凝固処理することにより厚さ20μmのポリスルホン多孔質層を形成して多孔性支持体を作製し、作製した多孔性支持体を供給ロールに巻き取った。なお、ポリスルホン溶液の塗布から凝固処理終了までの時間は3.5秒であった。

そして、実施例1と同様の方法で複合半透膜を作製した。

[0071] 実施例3

表1に記載の不織布層の表面に、ポリスルホン18.3重量%とジメチルホルムアミドを含むポリスルホン溶液（ドープ）を塗布し、その後、ドープ膜を有する不織布層を水浴に浸漬して凝固処理することにより厚さ20μmのポリスルホン多孔質層を形成して多孔性支持体を作製し、作製した多孔性支持体を供給ロールに巻き取った。なお、ポリスルホン溶液の塗布から凝固処理終了までの時間は3.4秒であった。

そして、実施例1と同様の方法で複合半透膜を作製した。

[0072] 実施例4

表1に記載の不織布層の表面に、ポリスルホン18.3重量%とジメチルホルムアミドを含むポリスルホン溶液（ドープ）を塗布し、その後、ドープ膜を有する不織布層を水浴に浸漬して凝固処理することにより厚さ30μmのポリスルホン多孔質層を形成して多孔性支持体を作製し、作製した多孔性支持体を供給ロールに巻き取った。なお、ポリスルホン溶液の塗布から凝固処理終了までの時間は3.3秒であった。

そして、実施例 1 と同様の方法で複合半透膜を作製した。

[0073] 比較例 1

表 1 に記載の不織布層の表面に、ポリスルホン 18.3 重量%とジメチルホルムアミドを含むポリスルホン溶液（ドープ）を塗布し、その後、ドープ膜を有する不織布層を水浴に浸漬して凝固処理することにより厚さ 15 μm のポリスルホン多孔質層を形成して多孔性支持体を作製し、作製した多孔性支持体を供給ロールに巻き取った。なお、ポリスルホン溶液の塗布から凝固処理終了までの時間は 3.7 秒であった。

そして、実施例 1 と同様の方法で複合半透膜を作製した。

[0074] 比較例 2

表 1 に記載の不織布層の表面に、ポリスルホン 18.3 重量%とジメチルホルムアミドを含むポリスルホン溶液（ドープ）を塗布し、その後、ドープ膜を有する不織布層を水浴に浸漬して凝固処理することにより厚さ 30 μm のポリスルホン多孔質層を形成して多孔性支持体を作製し、作製した多孔性支持体を供給ロールに巻き取った。なお、ポリスルホン溶液の塗布から凝固処理終了までの時間は 3.2 秒であった。

そして、実施例 1 と同様の方法で複合半透膜を作製した。

[0075]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
不織布層の材料	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル
不織布層のMD方向における曲げ硬さ ($\text{g} \cdot \text{cm}^2 / \text{cm}$)	1.80	1.89	1.61	1.32	1.80	1.44
不織布層のMD方向における曲げ回復性 ($\text{g} \cdot \text{cm} / \text{cm}$)	0.52	0.45	0.32	0.4	0.52	0.27
不織布層の目付量 (g / m^2)	77	81	80	83	77	74
不織布層の通気度 ($\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$)	3.1	1.5	2.1	2.0	3.1	1.7
不織布層の厚さ (μm)	120	103	102	101	120	96
ポリスルホン溶液の粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	600~850	600~850	600~850	600~850	600~850	600~850
ポリスルホンの含浸率 (重量%)	34	30	28	25	37	23
塩阻止率 (%)	99.8	99.8	99.7	99.7	99.5	99.7
MDカール	○	◎	◎	○	○	×

産業上の利用可能性

[0076] 本発明の複合半透膜及びスパイラル型分離膜エレメントは、超純水の製造、かん水または海水の脱塩などに用いられ、また染色排水や電着塗料排水などの公害発生原因である汚れなどから、その中に含まれる汚染源あるいは有効物質を除去・回収し、排水のクローズ化に寄与することができる。また、食品用途などで有効成分の濃縮、浄水や下水用途等での有害成分の除去などの高度処理に用いることができる。また、油田やシェールガス田などにおける排水処理に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 不織布層の片面にポリマー多孔質層を有する多孔性支持体であって、
不織布層は、MD方向における曲げ硬さが $1.2 \sim 2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^2 / \text{cm}$ 、かつMD方向における曲げ回復性が $0.3 \sim 0.6 \text{ g} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ であり、
不織布層中にポリマー多孔質層の形成材料であるポリマーが含浸しており、
不織布層中に含浸しているポリマーの含浸率が、ポリマー多孔質層中のポリマー及び不織布層中に含浸しているポリマーの全重量に対して $25 \sim 34$ 重量%であることを特徴とする多孔性支持体。
- [請求項2] 前記ポリマーがポリスルホンである請求項1記載の多孔性支持体。
- [請求項3] 請求項1又は2記載の多孔性支持体の表面にスキン層を有する複合半透膜。
- [請求項4] 請求項3記載の複合半透膜を用いたスパイラル型分離膜エレメント。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/083169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B5/28(2006.01)i, B01D63/10(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/68(2006.01)i, B32B27/12(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)

B32B1/00-43/00, B01D61/00-71/82

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	WO 2010/126113 A1 (Asahi Kasei Fibers Corp.), 04 November 2010 (04.11.2010), entire text & JP 5579169 B & US 2012/0043272 A1 & WO 2010/126113 A1 & EP 2425889 A1 & CN 102413909 A & KR 10-2012-0024569 A & TW 201100163 A	1-4
A	JP 2013-180294 A (Hokuetsu Kishu Paper Co., Ltd.), 12 September 2013 (12.09.2013), entire text (Family: none)	1-4

☒ 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

"T" 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
05 February 2016 (05.02.16)

Date of mailing of the international search report
16 February 2016 (16.02.16)

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/JP2015/083169

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 2012-106177 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 07 June 2012 (07.06.2012), entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B5/28(2006.01)i, B01D63/10(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i,
B01D71/68(2006.01)i, B32B27/12(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. B32B1/00-43/00, B01D61/00-71/82

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	WO 2010/126113 A1 (旭化成せんい株式会社) 2010.11.04, 文献全体 & JP 5579169 B & US 2012/0043272 A1 & WO 2010/126113 A1 & EP 2425889 A1 & CN 102413909 A & KR 10-2012-0024569 A & TW 201100163 A	1-4
A	JP 2013-180294 A (北越紀州製紙株式会社) 2013.09.12, 文献全体 (ファミリーなし)	1-4

☒ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

05.02.2016

国際調査報告の発送日

16.02.2016

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)

岩本 昌大

4 S

3636

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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 2012-106177 A (三菱製紙株式会社) 2012. 06. 07, 文献全体 (ファミリーなし)	1-4