

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

*B01D 71/56 (2006.01)*

*B01D 69/10 (2006.01)*

*B01D 69/12 (2006.01)*

专利号 ZL 200580032362.8

[45] 授权公告日 2009年11月11日

[11] 授权公告号 CN 100558451C

[22] 申请日 2005.9.5

[21] 申请号 200580032362.8

[30] 优先权

[32] 2004.10.1 [33] JP [31] 290391/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/016247 2005.9.5

[87] 国际公布 WO2006/038409 日 2006.4.13

[85] 进入国家阶段日期 2007.3.26

[73] 专利权人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 小原知海 原田千秋 井上彻雄

仓田直记 小西贵久 釜田卓

[56] 参考文献

JP2000-153137A 2000.6.6

JP61-046207A 1986.3.6

JP2000-93771A 2000.4.4

EP523295A1 1993.1.20

US3744642A 1973.7.10

审查员 郭彦华

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公  
司

代理人 李香兰

权利要求书1页 说明书14页

[54] 发明名称

复合半透膜的制造方法

[57] 摘要

本发明的目的在于，提供一种水通透性能和盐截留率出色、膜中的未反应多官能胺成分的含量极少、不需要膜清洗处理型的复合半透膜，及其制造方法，所述复合半透膜在多孔性支撑体的表面形成有含有使多官能胺成分与多官能酰基卤成分发生界面聚合而成的聚酰胺系树脂的表层，其特征在于，在形成表层后，不清洗除去未反应多官能胺成分，未反应多官能胺成分的含量为  $200\text{mg}/\text{m}^2$  以下。

1. 一种复合半透膜的制造方法，其是在多孔性支撑体的表面形成含有由多官能胺成分与多官能酰基卤成分发生界面聚合而成的聚酰胺系树脂的表层而成的复合半透膜的制造方法，其特征在于，

包括对多孔性支撑体实施胺不渗透处理的工序；在多孔性支撑体上形成由含有多官能胺成分以及多元醇类的胺水溶液构成的水溶液覆盖层的工序；使水溶液覆盖层与含有多官能酰基卤成分的有机溶液接触，使多官能胺和多官能酰基卤成分界面聚合，由此形成含有聚酰胺系树脂的表层的工序；

该方法省略了在形成表层后除去未反应多官能胺成分的膜清洗处理工序。

2. 根据权利要求1所述的复合半透膜的制造方法，其中，复合半透膜中的未反应多官能胺成分的含量为  $200\text{mg}/\text{m}^2$  以下。

3. 根据权利要求1所述的复合半透膜的制造方法，其中，胺水溶液的粘度为  $7\text{mPa}\cdot\text{s}$  以上。

4. 根据权利要求1所述的复合半透膜的制造方法，其中，胺水溶液是在使其以常压接触多孔性支撑体时，多官能胺成分在多孔性支撑体中的移动速度为  $0.3\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{sec}$  以下的溶液。

5. 根据权利要求1所述的复合半透膜的制造方法，其中，包括向多孔性支撑体上涂布胺水溶液并使向多孔性支撑体上供给的多官能胺成分的量成为  $200\sim 600\text{mg}/\text{m}^2$  的工序。

## 复合半透膜的制造方法

### 技术领域

本发明涉及一种由含有聚酰胺系树脂的表层和支撑该表层的多孔性支撑体构成的复合半透膜、及其制造方法。该复合半透膜适合用于超纯水的制造、盐水或海水的脱盐等，另外还可以从染色排水或电沉积涂料排水等作为公害发生原因的污染等除去·回收其中含有的污染源或有效物质，有助于排水的封闭(close)化。另外，还可以在食品用途等中用于有效成分的浓缩、在净化水或污水用途等中用于有害成分的除去等高度处理。

### 背景技术

目前，作为复合半透膜，提出了很多在多孔性支撑体上形成由利用多官能芳香族胺与多官能芳香族酰基卤的界面聚合得到的聚酰胺构成的表层的复合半透膜(专利文献1~4)。另外，还提出了在多孔性支撑体上形成由利用多官能芳香族胺与多官能脂环式酰基卤的界面聚合得到的聚酰胺构成的表层的复合半透膜(专利文献5)。

但是，使用以往的半透膜，实际上如果想要得到作为通透液或非通透液被浓缩或精制后得到的目标物质，从构成膜或膜组件的构件洗脱·流出的未反应成分会引起目标物质的纯度降低。所以，这些半透膜和膜组件在使用前要进行充分清洗，但这种清洗操作通常需要很长时间或很高能量，或者发生引起膜的通透通量的降低等膜性能降低。

迄今为止，以从半透膜除去未反应成分为目的，提议有如下所述的方法，即利用0.01~5重量%的亚硫酸氢钠溶液，在约20~100℃的温度下，对膜处理约1~60分钟的方法(专利文献6)；使复合半透膜与有机物水溶液接触，除去未反应的残存物的方法(专利文献7)；及用柠檬酸、漂白剂等后续浴提取基材中残留的过剩成分的方法(专利文献8)。

另一方面，还公开有为了剥离除去附着于膜元的膜面的难以脱落的固

体物质或细孔内的污物，或者为了抑制固体物质附着于膜面，一边用超声波清洗膜元一边过滤被处理水的膜分离方法（专利文献9）。

另外，还公开有用温度 50℃ 以上的清洗液清洗除去未反应的芳香族系单体的流体分离膜的制造方法（专利文献10）。

但是，即使是上述方法，也不能充分地除去未反应成分，不能得到需要的高纯度的通透液等。另外，如果需要充分除去未反应成分，需要长时间的处理，会引起膜性能的降低。进而，专利文献9中记载的方法是在膜分离运转中除去附着于膜元的膜面的污物的方法，不是除去膜元内的未反应残留物的方法。

专利文献1：特开昭55-147106号公报

专利文献2：特开昭62-121603号公报

专利文献3：特开昭63-218208号公报

专利文献4：特开平2-187135号公报

专利文献5：特开昭61-42308号公报

专利文献6：专利第2947291号说明书

专利文献7：特开2000-24470号公报

专利文献8：特表2002-516743号公报

专利文献9：特开平11-319517号公报

专利文献10：专利第3525759号说明书

## 发明内容

本发明的目的在于，提供一种水通透性能和盐截留率出色、膜中的未反应多官能胺成分的含量少、不需膜清洗处理型的复合半透膜，及其制造方法。

本发明涉及一种复合半透膜，是一种在多孔性支撑体的表面形成有包含聚酰胺系树脂的表层的复合半透膜，所述聚酰胺系树脂是由多官能胺成分与多官能酰基卤成分发生界面聚合而成，该复合半透膜的特征在于，在形成表层后，不清洗除去未反应多官能胺成分，未反应多官能胺成分的含量为 200mg/m<sup>2</sup> 以下。

另外，本发明还涉及一种复合半透膜的制造方法，所述复合半透膜是

在多孔性支撑体的表面上形成含有聚酰胺系树脂的表层而成的复合半透膜的制造方法,所述聚酰胺系树脂是由多官能胺成分与多官能酰基卤成分发生界面聚合而成,所述的制造方法的特征在于,包括在将由含有多官能胺成分的胺水溶液构成的水溶液覆盖层形成于多孔性支撑体上之前,对多孔性支撑体实施胺不渗透处理的工序;并省略了在形成表层后除去未反应多官能胺成分的膜清洗处理工序。

如果利用上述复合半透膜的制造方法,通过对多孔性支撑体实施胺不渗透处理,可以有效地防止多官能胺成分向多孔性支撑体中渗透。这样,可以降低形成表层后的多孔性支撑体中未反应多官能胺成分的含量,可以省略其后的膜清洗处理工序。接着,由于可以省略膜清洗处理,可以不引起膜性能的降低,还提高生产效率。

在本发明中,复合半透膜中的未反应多官能胺成分的含量优选为 $200\text{mg}/\text{m}^2$ 以下,更优选为 $150\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、特别优选 $100\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。通过使复合半透膜中的未反应多官能胺成分的含量为 $200\text{mg}/\text{m}^2$ 以下,即使在省略膜清洗处理工序的情况下,也可以有效地抑制通透液或已被浓缩的目标物质的纯度降低。

在本发明中,上述胺不渗透处理优选为将多孔性支撑体中的含水量减至 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下的处理。更优选多孔性支撑体中的含水量为 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下,特别优选为 $1\text{g}/\text{m}^2$ 以下。使多官能胺成分溶解于水并涂布于多孔性支撑体上,因此通过将多孔性支撑体中的含水量减至 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下,可以有效地抑制多官能胺成分向多孔性支撑体中的渗透、扩散。

另外,上述胺水溶液的粘度优选为 $7\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上,更优选为 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上。

另外,就上述胺水溶液而言,优选在使其以常压接触多孔性支撑体时,多官能胺成分在多孔性支撑体中的移动速度为 $0.3\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{sec}$ 以下,更优选为 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{sec}$ 以下。

如上所述,通过调整胺水溶液的粘度或在多孔性支撑体中的移动速度,可以有效地抑制多官能胺成分向多孔性支撑体中的渗透。

本发明的复合半透膜的制造方法,优选包括向多孔性支撑体上涂布胺水溶液并使向多孔性支撑体上供给的多官能胺成分的量成为 $200\sim$

600mg/m<sup>2</sup>的工序。多官能胺成分的量更优选为400~600 mg/m<sup>2</sup>。在多官能胺成分的量不到200mg/m<sup>2</sup>的情况下，表层容易产生气泡等缺陷，存在难以均一形成高性能的表层的趋势。另一方面，在超过600 mg/m<sup>2</sup>的情况下，存在多孔性支撑体上的多官能胺成分的量变得过多、多官能胺成分变得容易向多孔性支撑体中渗透或者成膜的水通透性变低或盐截留性变差的趋势。

另外，本发明还涉及利用上述制造方法得到的复合半透膜。

就本发明的复合半透膜而言，在膜中的未反应多官能胺成分少，另外由于不进行膜清洗处理，故而膜性能不会降低，水通透性能和盐截留率出色。

### 具体实施方式

以下对本发明的实施方式进行说明。本发明的复合半透膜，是在多孔性支撑体的表面形成有包含使多官能胺成分与多官能酰基卤成分发生界面聚合而成的聚酰胺系树脂的表层的复合半透膜，在形成表层后，不清洗除去未反应多官能胺成分，未反应多官能胺成分的含量为200mg/m<sup>2</sup>以下。就上述复合半透膜而言，例如可以在将由含有多官能胺成分的胺水溶液构成的水溶液覆盖层形成于多孔性支撑体上之前，对多孔性支撑体实施胺不渗透处理，然后在上述多孔性支撑体上形成表层，由此来制造。

多官能胺成分是具有2个以上的反应性氨基的多官能胺，可以举出芳香族、脂肪族、及脂环式的多官能胺。

作为芳香族多官能胺，例如可以举出间苯二胺、对苯二胺、邻苯二胺、1, 3, 5-三氨基苯、1, 2, 4-三氨基苯、3, 5-二氨基安息香酸、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、苯二甲基二胺等。

作为脂肪族多官能胺，例如可以举出乙二胺、丙二胺、三(2-氨基乙基)胺、正苯基-乙二胺等。

作为脂环式多官能胺，例如可以举出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，也可以并用 2 种以上。为了得到高盐截留性能的表层，优选使用芳香族多官能胺。

多官能酰基卤成分是指具有 2 个以上反应性羰基的多官能酰基卤。

作为多官能酰基卤，可以举出芳香族、脂肪族、以及脂环式的多官能酰基卤。

作为芳香族多官能酰基卤，例如可以举出苯均三酰三氯、对苯二酰二氯、异酞酰二氯、联苯二羰基二氯、萘二羰基二氯、苯三磺酰三氯、苯二磺酰二氯、氯磺酰基苯二羰基二氯等。

作为脂肪族多官能酰基卤，例如可以举出丙烷二羰基二氯、丁烷二羰基二氯、戊烷二羰基二氯、丙烷三羰基三氯、丁烷三羰基三氯、戊烷三羰基三氯、戊二酰二氯、己二酰二氯等。

作为脂环式多官能酰基卤，例如可以举出环丙烷三羰基三氯、环丁烷四羰基四氯、环戊烷三羰基三氯、环戊烷四羰基四氯、环己烷三羰基三氯、四氢呋喃四羰基四氯、环戊烷二羰基二氯、环丁烷二羰基二氯、环己烷二羰基二氯、四氢呋喃二羰基二氯等。

这些多官能酰基卤可以使用 1 种，也可以并用 2 种以上。为了得到高盐截留性能的表层，优选使用芳香族多官能酰基卤。另外，还优选在多官能酰基卤成分的至少一部分使用 3 价以上的多官能酰基卤而形成交联结构。

另外，为了提高含有聚酰胺系树脂的表层的性能，也可以使聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸等聚合物，山梨醇、甘油等多元醇等进行共聚。

支撑表层的多孔性支撑体只要可以支撑表层即可，没有特别限制，通常优选使用具有平均孔径为 10~500Å 左右的微孔的超滤膜。作为多孔性支撑体的形成材料，例如可以举出以聚砜、聚醚砜之类的聚芳基醚砜、聚酰亚胺、聚偏氟乙烯等各种材料，特别是从化学、机械、热的稳定性的角度出发，优选使用聚砜、聚芳基醚砜。该多孔性支撑体的厚度通常约为 25~125μm，优选为约 40~75μm，但不一定限于这些。此外，多孔性支撑体也可以用利用纺布、无纺布等的贴里来加强。

对多孔性支撑体的表面上形成含有聚酰胺系树脂的表层的方法没有特别限制，可以使用所有公知的手法。例如可以举出界面缩合法、相分

离法、薄膜涂布法等。作为界面缩合法，具体而言有如下所述的方法，即，使含有多官能胺成分的胺水溶液与含有多官能酰基卤成分的有机溶液接触而使其发生界面聚合，由此形成表层，在多孔性支撑体上载置该表层的方法；或利用在多孔性支撑体上的上述界面聚合，在多孔性支撑体上直接形成聚酰胺系树脂的表层的方法。该界面缩合法的条件等的具体情况在特开昭 58-24303 号公报、特开平 1-180208 号公报等中有记载，可以适当采用这些公知技术。

在本发明中，特别优选如下所述的方法，即，在胺水溶液的涂布前对多孔性支撑体实施胺不渗透处理，然后在多孔性支撑体上形成由含有多官能胺成分的胺水溶液构成的水溶液覆盖层，接着使含有多官能酰基卤成分的有机溶液与水溶液覆盖层接触，使其发生界面聚合，由此形成表层。

作为胺不渗透处理，例如可以举出：1) 通过干燥将多孔性支撑体中的含水量减至  $20\text{g}/\text{m}^2$  以下的处理；2) 使用实际上不溶解多官能胺成分且实际上不与胺水溶液混合的烃系溶剂或环烷系溶剂等溶剂，覆盖多孔性支撑体上，或者使其浸渗于多孔性支撑体中的处理；3) 使用无机酸或有机酸水溶液（优选 pH 为 4 以下）覆盖多孔性支撑体上，或者使其浸渗于多孔性支撑体中的处理；4) 用含有甘油、乙二醇、聚乙二醇、或聚乙烯醇等的粘度为  $10\text{mPa}\cdot\text{s}$  以上的水溶液覆盖多孔性支撑体上，或者使其浸渗于多孔性支撑体中的处理等。其中，特别优选实施将多孔性支撑体中的含水量减至  $20\text{g}/\text{m}^2$  以下的处理。

另外，通过将上述胺水溶液的粘度调整到  $7\text{mPa}\cdot\text{s}$  以上，或者调整上述胺水溶液，从而使常压下使其接触所使用的多孔性支撑体时的多官能胺成分在多孔性支撑体中的移动速度成为  $0.3\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{sec}$  以下，可以进一步抑制多官能胺成分向多孔性支撑体中渗透、扩散。作为将胺水溶液的粘度调整到  $7\text{mPa}\cdot\text{s}$  以上的方法，例如可以举出向水溶液中添加甘油、乙二醇、丙二醇等多元醇类的方法。另外，作为调整胺水溶液使多官能胺成分在多孔性支撑体中的移动速度成为  $0.3\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{sec}$  以下的方法，可以举出降低胺水溶液的表面张力的方法，例如不添加界面活性剂等成分、根据胺水溶液的组成将 pH 值调整至中性附近等，但不被这些限制。

在上述界面聚合法中，对胺水溶液中的多官能胺成分的浓度没有特别

限制, 优选为 0.1~5 重量%, 进而优选为 0.5~2 重量%。在多官能胺成分的浓度不到 0.1 重量%的情况下, 表层容易产生气泡等缺陷, 另外还存在盐截留性能降低的趋势。另一方面, 在多官能胺成分的浓度超过 5 重量%的情况下, 存在多官能胺成分容易向多孔性支撑体中渗透、或者膜厚变得过厚通透阻力变大通透通量降低的趋势。

对上述有机溶液中的多官能酰基卤成分的浓度没有特别限制, 优选为 0.01~5 重量%, 进而优选为 0.05~3 重量%。在多官能酰基卤成分的浓度不到 0.01 重量%的情况下, 存在未反应多官能胺成分容易残留、或者表层中容易产生气泡等缺陷、盐截留性能降低的趋势。另一方面, 在多官能酰基卤成分的浓度超过 5 重量%的情况下, 存在未反应多官能酰基卤成分容易残留、或者膜厚变得过厚通透阻力变大通透通量降低的趋势。

作为用于上述有机溶液的有机溶剂, 只要是对水的溶解度低、不使多孔性支撑体劣化、溶解多官能酰基卤成分的有机溶剂即可, 没有特别限定, 例如可以举出环己烷、庚烷、辛烷及壬烷等饱和烃, 1, 1, 2-三氯三氟乙烷等卤素取代烃等。优选沸点 300℃以下、进而优选沸点 200℃以下的饱和烃。

为了容易制膜或提高得到的复合半透膜的性能, 可以向上述胺水溶液或有机溶液中加入各种添加剂。作为上述添加剂, 例如可以举出十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、以及月桂基硫酸钠等界面活性剂, 除去聚合产生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, 特开平 8-224452 号公报记载的溶解度参数为  $8\sim 14$  (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> 的化合物等。

从在多孔性支撑体上涂布上述胺水溶液到涂布上述有机溶液的时间, 根据胺水溶液的组成、粘度和多孔性支撑体的表面层的孔径的不同而不同, 但优选为 15 秒以下, 进而优选为 5 秒以下。在上述溶液的涂布间隔超过 15 秒的情况下, 胺水溶液会渗透·扩散深至多孔性支撑体的内部, 未反应多官能胺成分会在多孔性支撑体中大量残留。此外, 也可以在上述多孔性支撑体上覆盖上述胺水溶液, 然后除去多余的胺水溶液。

在本发明中, 优选在由胺水溶液构成的水溶液覆盖层与有机溶液接触之后, 除去多孔性支撑体上的过剩有机溶液, 以 70℃以上的温度加热干

燥多孔性支撑体上的形成膜，形成表层。通过加热处理形成膜，可以提高其机械强度或耐热性等。加热温度更优选为 70~200℃，特别优选为 100~150℃。加热时间优选为 30 秒~10 分钟左右，进而优选为 40 秒~7 分钟左右。

对多孔性支撑体上形成的表层的厚度没有特别限制，通常为 0.05~2μm 左右，优选为 0.1~1μm。

这样制作的复合半透膜，在形成表层之后，不清洗除去未反应多官能胺成分，其未反应多官能胺成分的含量被调整为 200mg/m<sup>2</sup> 以下，不需要另外实施膜清洗处理。

本发明的复合半透膜不会受到任何其形状的限制。即，可以为平膜状或螺旋状等可以考虑到的所有膜形状。另外，为了提高复合半透膜的盐截留性、透水性及耐氧化剂性等，也可以实施以往公知的各种处理。

利用这样的制造方法制作的复合半透膜，未反应多官能胺成分的含量少，使用该复合半透膜分离精制的通透液或被浓缩的目标物质，其杂质极少，为高纯度。

#### 实施例

以下举出实施例，对本发明进行说明，但这些实施例不对本发明有任何限定。

#### [评价和测定方法]

##### (通透通量和盐截留率的测定)

将制作的平膜状复合半透膜切断为规定的形状、尺寸，放置于平膜评价用单元 (cell) 中。对于含有 NaCl 约 1500mg/L 并使用 NaOH 调整至 pH6.5~7.5 的水溶液，在 25℃ 下，向膜的供给侧与通透侧施加 1.5MPa 的差压，使其与膜接触。测定利用该操作得到的通透水的通透速度和电导率，算出通透通量 (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d) 和盐截留率 (%)。就盐截留率而言，事先制作 NaCl 浓度与水溶液电导率的相关 (检量线)，使用这些利用下式算出。

盐截留率 (%) = {1 - (通透液中的 NaCl 浓度 [mg/L]) / (供给液中的 NaCl 浓度 [mg/L])} × 100

(多官能胺成分在多孔性支撑体中的移动速度测定)

使胺水溶液以常压接触使用的多孔性支撑体的一面，使纯水以常压接触其另一面。通过该操作，纯水侧在接触一定时间之后开始检测出胺，然后随着时间的经过其浓度增加。将浓度相对于时间的斜率稳定时的斜率定义为胺成分的移动速度 ( $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{sec}$ )。纯水侧的胺成分的浓度测定使用紫外可见分光光度计“UV-2450”(岛津制作所制)进行。

(胺水溶液的粘度测定)

胺水溶液的粘度测定使用 BL 型粘度计(东京计器制)测定。

(多孔性支撑体中的含水量测定)

就多孔性支撑体的含水量而言，在规定温度下使规定面积的支撑体样品干燥，根据其前后的重量变化而算出。

(未反应多官能胺成分的含量测定)

在含有乙醇 50 重量%的水溶液(25°C)中，浸渍在实施例和比较例中制作的复合半透膜( $\Phi 25\text{mm}$ )，静置约 8 小时，提取复合半透膜中的未反应多官能胺成分。测定得到的提取液在 210nm 下的 UV 吸光度。另一方面，事先制作 50 重量%乙醇水溶液中的多官能胺成分的浓度与该水溶液的 210nm 吸光度之间的相关(检量线)，使用这些，测定复合半透膜中含有的未反应多官能胺成分的量。

制造例 1

(多孔性支撑体的制作)

在无纺织基材上均一地涂布将聚砜(Solvay 公司制，P-3500) 18 重量%溶解于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中得到的制膜涂料，且湿厚为  $200\mu\text{m}$ 。然后，立即将其浸渍于  $40\sim 50^\circ\text{C}$  的水中使其凝固，而且完全地提取清洗作为溶剂的 DMF，制作在无纺织基材上具有聚砜微多孔层的多孔性支撑体。

实施例 1

以  $40^\circ\text{C}$  加热干燥制作的多孔性支撑体。加热干燥后的多孔性支撑体中的含水量为  $1\text{g}/\text{m}^2$ 。

在上述多孔性支撑体上涂布含有间苯二胺 1 重量%、三乙胺 3 重量%、以及樟脑磺酸 6 重量%的胺水溶液(胺成分的移动速度:  $0.02\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{sec}$ )，然后通过擦拭除去多余的胺水溶液，由此形成水溶液覆盖层。接着，在上

述水溶液覆盖层的表面涂布含有苯均三酰氯 0.2 重量%的异辛烷溶液。然后除去多余的溶液，进而在 120℃的热风干燥机中保持 3 分钟，在多孔性支撑体上形成含有聚酰胺系树脂的表层，得到复合半透膜。使用制作的复合半透膜进行通透试验。通透试验的结果见表 1。

#### 实施例 2~15

如表 1 所记载，除了改变多孔性支撑体的干燥温度、胺水溶液的组成以外，用与实施例 1 相同的方法制作复合半透膜，进行通透试验。通透试验的结果见表 1。

#### 比较例 1、2

不对多孔性支撑体进行干燥处理，改变胺水溶液的组成，除此之外，用与实施例 1 相同的方法制作复合半透膜，进行通透试验。通透试验的结果见表 1。由于未反应多官能胺成分的含量多，所以不满足实用性。

#### 实施例 16

室温下风干制作的多孔性支撑体。干燥后的多孔性支撑体中的含水量为  $1\text{g}/\text{m}^2$ 。

在上述多孔性支撑体上涂布含有间苯二胺 1.5 重量%、三乙胺 3 重量%、以及樟脑磺酸 6 重量%的胺水溶液（胺成分的移动速度： $0.02\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{sec}$ ），然后通过擦拭除去多余的胺水溶液，形成水溶液覆盖层。接着，在上述水溶液覆盖层的表面涂布含有苯均三酰氯 0.25 重量%的异辛烷溶液。然后除去多余的溶液，进而在 120℃的热风干燥机中保持 3 分钟，在多孔性支撑体上形成含有聚酰胺系树脂的表层，得到复合半透膜。使用制作的复合半透膜进行通透试验。通透试验的结果见表 1。

#### 实施例 17

除了使用含有间苯二胺 1.5 重量%、三乙胺 4 重量%、以及樟脑磺酸 8 重量%的胺水溶液（胺成分的移动速度： $0.03\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{sec}$ ）以外，用与实施例 16 相同的方法制作复合半透膜，进行通透试验。通透试验的结果见表 1。

#### 比较例 3

多孔性支撑体的含水量为  $30\text{g}/\text{m}^2$ ，使用含有间苯二胺 3 重量%、三乙胺 3 重量%、樟脑磺酸 6 重量%、以及月桂基硫酸钠 0.15 重量%的胺

水溶液（胺成分的移动速度： $2.7\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{sec}$ ），除此以外，用与实施例 16 相同的方法制作复合半透膜，进行通透试验。通透试验的结果见表 1。由于未反应多官能胺成分的含量极多，所以不满足实用性。

#### 实施例 18

以  $60^\circ\text{C}$  加热干燥制作的多孔性支撑体。加热干燥后的多孔性支撑体中的含水量为  $1\text{g}/\text{m}^2$ 。

在上述多孔性支撑体上以  $60\text{g}/\text{m}^2$ （间苯二胺： $600\text{mg}/\text{m}^2$ ）涂布含有间苯二胺 1 重量%、三乙胺 3 重量%、以及樟脑磺酸 6 重量%的胺水溶液，然后通过擦拭除去多余的胺水溶液，由此形成水溶液覆盖层。接着，在上述水溶液覆盖层的表面涂布含有苯均三酰氯 0.25 重量%的异辛烷溶液。然后除去多余的溶液，进而在  $120^\circ\text{C}$  的热风干燥机中保持 3 分钟，在多孔性支撑体上形成含有聚酰胺系树脂的表层，得到复合半透膜。使用制作的复合半透膜进行通透试验。通透试验的结果见表 2。

#### 实施例 19~22 和比较例 4~6

如表 2 所记载，除了改变多孔性支撑体的含水量、胺水溶液的组成以外，用与实施例 18 相同的方法制作复合半透膜，进行通透试验。通透试验的结果见表 2。

#### 实施例 23

室温下风干制作的多孔性支撑体。干燥后的多孔性支撑体中的含水量为  $1\text{g}/\text{m}^2$ 。

在上述多孔性支撑体上涂布含有间苯二胺 1.5 重量%、三乙胺 3 重量%、樟脑磺酸 6 重量%、以及乙二醇 50 重量%的胺水溶液（粘度： $7\text{mPa}\cdot\text{s}$ ），然后通过擦拭除去多余的胺水溶液，由此形成水溶液覆盖层。接着，在上述水溶液覆盖层的表面涂布含有苯均三酰氯 0.2 重量%的异辛烷溶液。然后除去多余的溶液，进而在  $120^\circ\text{C}$  的热风干燥机中保持 3 分钟，在多孔性支撑体上形成含有聚酰胺系树脂的表层，得到复合半透膜。使用制作的复合半透膜进行通透试验。通透试验的结果见表 3。

#### 实施例 24、25

如表 3 所记载的那样，除了改变乙二醇的添加量以外，用与实施例 23 相同的方法制作复合半透膜，进行通透试验。通透试验的结果见表 3。

[表 1]

|       | 多孔性支撑体       |                            | 胺水溶液          |              |               |                     |                                  | 通透试验        |   |     | 未反应多官能胺的量<br>(mg/m <sup>2</sup> ) |
|-------|--------------|----------------------------|---------------|--------------|---------------|---------------------|----------------------------------|-------------|---|-----|-----------------------------------|
|       | 干燥温度<br>(°C) | 含水量<br>(g/m <sup>2</sup> ) | 间苯二胺<br>(重量%) | 三乙胺<br>(重量%) | 樟脑磺酸<br>(重量%) | 月桂基<br>硫酸钠<br>(重量%) | 移动速度<br>(mg/m <sup>2</sup> ·sec) | 盐截留率<br>(%) | 通透通量<br>(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·d) |     |                                   |
|       |              |                            |               |              |               |                     |                                  |             |   |     |                                   |
| 实施例1  | 40           | 1                          | 1             | 3            | 6             | —                   | 0.02                             | 98.0        | 1.2   | 67  |                                   |
| 实施例2  | 40           | 1                          | 1.25          | 3            | 6             | —                   | 0.02                             | 99.1        | 1.5   | 119 |                                   |
| 实施例3  | 40           | 1                          | 1.5           | 3            | 6             | —                   | 0.02                             | 99.4        | 1.6   | 164 |                                   |
| 实施例4  | 50           | 1                          | 1             | 3            | 6             | —                   | 0.02                             | 95.2        | 1.0   | 75  |                                   |
| 实施例5  | 50           | 1                          | 1.25          | 3            | 6             | —                   | 0.02                             | 99.0        | 1.4   | 117 |                                   |
| 实施例6  | 50           | 1                          | 1.5           | 3            | 6             | —                   | 0.02                             | 99.4        | 1.4   | 172 |                                   |
| 实施例7  | 60           | 1                          | 1.5           | 3            | 6             | —                   | 0.02                             | 98.9        | 1.0   | 145 |                                   |
| 实施例8  | 80           | 1                          | 1.5           | 3            | 6             | —                   | 0.02                             | 99.0        | 1.1   | 78  |                                   |
| 实施例9  | 室温           | 1                          | 1             | 3            | 6             | —                   | 0.03                             | 97.6        | 0.7   | 49  |                                   |
| 实施例10 | 室温           | 1                          | 1.25          | 3            | 6             | —                   | 0.03                             | 98.5        | 1.2   | 112 |                                   |
| 实施例11 | 室温           | 1                          | 1.5           | 3            | 6             | —                   | 0.03                             | 97.5        | 1.1   | 137 |                                   |
| 实施例12 | 室温           | 10                         | 1             | 3            | 6             | —                   | 0.11                             | 97.7        | 0.8   | 182 |                                   |
| 实施例13 | 室温           | 10                         | 1.25          | 3            | 6             | —                   | 0.15                             | 98.3        | 1.1   | 181 |                                   |
| 实施例14 | 室温           | 20                         | 1             | 3            | 6             | —                   | 0.23                             | 98.2        | 0.9   | 181 |                                   |
| 实施例15 | 室温           | 20                         | 1.25          | 3            | 6             | —                   | 0.24                             | 98.1        | 1.1   | 185 |                                   |
| 比较例1  | -            | 60                         | 1.25          | 3            | 6             | —                   | 1.8                              | 98.7        | 0.7   | 208 |                                   |
| 比较例2  | -            | 60                         | 1.5           | 3            | 6             | —                   | 2.0                              | 97.4        | 0.7   | 227 |                                   |
| 实施例16 | 室温           | 1                          | 1.5           | 3            | 6             | —                   | 0.02                             | 98.4        | 1.3   | 61  |                                   |
| 实施例17 | 室温           | 1                          | 1.5           | 4            | 8             | —                   | 0.03                             | 98.7        | 1.0   | 117 |                                   |
| 比较例3  | 室温           | 30                         | 3             | 3            | 6             | 0.15                | 2.7                              | 97.6        | 0.7   | 336 |                                   |

[表 2]

|       | 多孔性支撑体       |                            | 胺水溶液          |              |               |                             | 供给量                            |             | 通透试验  |     | 未反应多官能胺成分的量<br>(mg/m <sup>2</sup> ) |
|-------|--------------|----------------------------|---------------|--------------|---------------|-----------------------------|--------------------------------|-------------|---|-----|-------------------------------------|
|       | 干燥温度<br>(°C) | 含水量<br>(g/m <sup>2</sup> ) | 间苯二胺<br>(重量%) | 三乙胺<br>(重量%) | 樟脑磺酸<br>(重量%) | 胺水溶液<br>(g/m <sup>2</sup> ) | 多官能胺成分<br>(mg/m <sup>2</sup> ) | 盐截留率<br>(%) | 通透通量<br>(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·d) |     |                                     |
|       |              |                            | 1             | 3            | 6             |                             |                                |             |   |     |                                     |
| 实施例18 | 60           | 1                          | 1             | 3            | 6             | 60                          | 600                            | 98.5        | 1.3   | 23  |                                     |
| 实施例19 | 60           | 1                          | 1             | 3            | 6             | 40                          | 400                            | 98.2        | 1.1   | 19  |                                     |
| 实施例20 | 60           | 1                          | 1.5           | 2            | 4             | 40                          | 600                            | 95.8        | 0.7   | 3   |                                     |
| 实施例21 | 60           | 1                          | 1.5           | 3            | 6             | 40                          | 600                            | 98.4        | 1.3   | 38  |                                     |
| 实施例22 | 60           | 1                          | 1.5           | 4            | 8             | 40                          | 600                            | 98.7        | 1.0   | 110 |                                     |
| 比较例4  | 60           | 30                         | 4             | 3            | 6             | 20                          | 800                            | 96.1        | 0.8   | 278 |                                     |
| 比较例5  | 60           | 30                         | 4             | 3            | 6             | 30                          | 1200                           | 95.1        | 0.8   | 325 |                                     |
| 比较例6  | 60           | 30                         | 4             | 3            | 6             | 40                          | 1600                           | 95.7        | 0.7   | 315 |                                     |

[表 3]

|       | 多孔性支撑体       |                            | 胺水溶液          |              |               |              |               | 通透试验        |   | 未反应多官能胺成分的量<br>(mg/m <sup>2</sup> ) |
|-------|--------------|----------------------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|-------------|---|-------------------------------------|
|       | 干燥温度<br>(°C) | 含水量<br>(g/m <sup>2</sup> ) | 间苯二胺<br>(重量%) | 三乙胺<br>(重量%) | 樟脑磺酸<br>(重量%) | 乙二醇<br>(重量%) | 粘度<br>(mPa·s) | 盐截留率<br>(%) | 通透通量<br>(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·d) |                                     |
|       |              |                            | 1.5           | 3            | 6             | 50           | 7             |             |   |                                     |
| 实施例23 | 室温           | 1                          | 1.5           | 3            | 6             | 50           | 7             | 98.7        | 0.5   | 125                                 |
| 实施例24 | 室温           | 1                          | 1.5           | 3            | 6             | 70           | 10            | 97.9        | 1.3   | 121                                 |
| 实施例25 | 室温           | 1                          | 1.5           | 3            | 6             | 80           | 15            | 96.0        | 1.6   | 142                                 |

从表 1~3 可知，通过对多孔性支撑体实施胺不渗透处理，可以有效防止多官能胺成分向多孔性支撑体中的渗透。这样，可以降低在形成表层后多孔性支撑体中未反应多官能胺成分的含量，可以省略其后的膜清洗处理工序。接着，由于可以省略膜清洗处理，膜性能可以不降低，还可以提高生产效率。