

(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
2015 年 8 月 13 日(13.08.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/118894 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/JP2015/050135
- (22) 国際出願日: 2015 年 1 月 6 日(06.01.2015)
- (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 2014-022380 2014 年 2 月 7 日(07.02.2014) 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: 井上 真一(INOUE, Shinichi); 〒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). 西山 真哉(NISHIYAMA, Shinya); 〒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). 中野 順子(NAKANO, Junko); 〒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 1 3
ー 9 新大阪MTビル 1 号館 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: METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE SEMIPERMEABLE MEMBRANE

(54) 発明の名称: 複合半透膜の製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a composite semipermeable membrane that has excellent oxidation resistance compared to the prior art; and a method for producing the composite semipermeable membrane. The method for producing a composite semipermeable membrane is characterized by: comprising a step in which an amine solution containing a polyfunctional amine component and an organic solution containing a polyfunctional acid halide component are brought into contact on a porous support body and a skin layer containing a polyamide resin is formed on the surface of the porous support body; the polyfunctional amine component containing N,N'-dimethylmetaphenylenediamine; and by the solvent of the organic solution being an organic solvent that has a boiling point of 130-250 °C.

(57) 要約: 本発明は、従来のものよりも耐酸化剤性に優れる複合半透膜及びその製造方法を提供することを目的とする。本発明の複合半透膜の製造方法は、多官能アミン成分を含むアミン溶液と多官能酸ハライド成分を含む有機溶液とを多孔性支持体上で接触させて、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工程を含み、前記多官能アミン成分は、N, N'-ジメチルメタフェニレンジアミンを含み、前記有機溶液の溶媒が、沸点 130～250 °C の有機溶媒であることを特徴とする。

WO 2015/118894 A1

明 細 書

発明の名称：複合半透膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミド系樹脂を含むスキン層が多孔性支持体の表面に形成されている複合半透膜及びその製造方法に関する。かかる複合半透膜は、超純水の製造、かん水または海水の脱塩などに好適であり、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。

背景技術

[0002] 現在、複合半透膜としては、多官能アミンと多官能酸ハロゲン化物との界面重合によって得られるポリアミド樹脂を含むスキン層が多孔性支持体上に形成されたものが提案されている（特許文献１～４）。

[0003] 複合半透膜を用いた水処理工程においては、水中の微生物が膜に付着して、膜の水透過特性が低下するバイオフィウリングが問題になっている。バイオフィウリングを抑制する方法としては、例えば、酸化剤で水中の微生物を殺菌する処理方法が挙げられる。

[0004] しかし、特許文献１～４の複合半透膜は、微生物の繁殖を抑制できる塩素濃度（遊離塩素濃度として１ppm以上）での長期間連続運転に耐え得る耐酸化剤性（耐塩素性）を有しておらず、酸化剤で水中の微生物を殺菌する処理方法を採用した場合には、前記複合半透膜を使用することができなかった。

[0005] そのため、従来のものよりも耐酸化剤性に優れる複合半透膜の開発が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平8－224452号公報

特許文献2：特開2005－103517号公報

特許文献3：特開2005－205279号公報

特許文献4：特開2006－26484号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、従来のもものよりも耐酸化剤性に優れる複合半透膜及びそ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

[0008] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、下記製造方法により耐酸化剤性に優れる複合半透膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は、多官能アミン成分を含むアミン溶液と多官能酸ハライド成分を含む有機溶液とを多孔性支持体上で接触させて、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工程を含む複合半透膜の製造方法において、

前記多官能アミン成分は、N，N'－ジメチルメタフェニレンジアミンを含み、

前記有機溶液の溶媒が、沸点130～250℃の有機溶媒であることを特徴とする複合半透膜の製造方法、に関する。

[0010] 本発明の複合半透膜の製造方法は、多官能アミン成分としてN，N'－ジメチルメタフェニレンジアミンを使用し、かつ多官能酸ハライド成分を含む有機溶液の溶媒として沸点130～250℃の有機溶媒を使用することを特徴とする。これらを使用することにより耐酸化剤性に優れる複合半透膜が得られる理由は明らかではないが、以下のように考えられる。多官能アミン成分としてN，N'－ジメチルメタフェニレンジアミンを使用することにより

、耐酸化剤性に優れるポリアミド系樹脂が得られると考えられる。また、沸点 130～250℃の有機溶媒は蒸発速度が遅いため、N, N' -ジメチルメタフェニレンジアミンと多官能酸ハライド成分との反応時間が長くなり、ポリアミド系樹脂の生成量が多くなると共に、ポリアミド系樹脂が絡み合った緻密なスキン層が形成されることが考えられる。そのため、酸化剤によってポリアミド系樹脂が劣化し難くなり、また多少劣化しても未劣化のポリアミド系樹脂が緻密に絡み合った状態で存在するため優れた耐酸化剤性が発現すると考えられる。

[0011] 有機溶媒の沸点が 130℃未満の場合には、耐酸化剤性に優れるスキン層が形成されない。一方、250℃を超える場合には、溶媒を蒸発させるために多大な熱エネルギーが必要となるため実用上不適である。

[0012] 前記有機溶媒は、イソパラフィン系溶媒又はナフテン系溶媒であることが好ましい。これらの溶媒を用いることにより、複合半透膜の耐酸化剤性をさらに向上させることができる。

発明の効果

[0013] 本発明の複合半透膜は、耐酸化剤性に優れるため、酸化剤で水中の微生物を殺菌する処理方法を採用した場合においても使用可能である。また、従来は、水中の微生物を除去するために、限外ろ過膜又は精密ろ過膜などを用いて前処理を行っていたが、本発明の複合半透膜を用いることにより、前処理を省略する、あるいは簡素化することが可能になる。そのため、本発明の複合半透膜を用いた水処理方法は、コスト、及びエコロジカル・フットプリントの観点において、従来の水処理方法に比べて有利である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明の複合半透膜の製造方法は、多官能アミン成分を含むアミン溶液と多官能酸ハライド成分を含む有機溶液とを多孔性支持体上で接触させて、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工程を含む。

[0015] 本発明においては、多官能アミン成分としてN, N' -ジメチルメタフェ

ニレンジアミンを使用する。多官能アミン成分としては、N，N'－ジメチルメタフェニレンジアミンのみを使用することが好ましいが、本発明の効果を損なわない範囲で下記のような芳香族、脂肪族、又は脂環式が多官能アミンを併用してもよい。

[0016] 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、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。これらは1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0017] 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－フェニルーエチレンジアミン等が挙げられる。これらは1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0018] 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。これらは1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0019] N，N'－ジメチルメタフェニレンジアミンと前記多官能アミンを併用する場合は、多官能アミン成分全体中にN，N'－ジメチルメタフェニレンジアミンを85重量%以上用いることが好ましく、より好ましくは95重量%以上である。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] 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、クロロスルホニルベンゼンジカルボン酸ジクロライド等が挙げられる。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 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ことが好ましい。

[0026] 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。

[0027] スキン層を支持する多孔性支持体は、スキン層を支持しうるものであれば特に限定されない。多孔性支持体の形成材料としては、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンのようなポリアリールエーテルスルホン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデンなど種々のものをあげることができるが、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、ポリアリールエーテルスルホンが好ましく用いられる。かかる多孔性支持体の厚さは、通常約 $25 \sim 125 \mu\text{m}$ 、好ましくは約 $40 \sim 75 \mu\text{m}$ であるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。なお、多孔性支持体は織布、不織布等の基材による裏打ちにて補強されていてもよい。

[0028] 前記多孔性支持体は、対称構造でも非対称構造でもよいが、スキン層の支持機能と通液性を両立させる観点から、非対称構造が好ましい。なお、多孔性支持体のスキン層形成側面の平均孔径は $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0029] また、多孔性支持体として、エポキシ樹脂多孔シートを用いてもよい。エポキシ樹脂多孔シートの平均孔径は $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0030] 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の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。

[0031] 本発明においては、N, N'-ジメチルメタフェニレンジアミンを含むアミン溶液からなるアミン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アミン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。

[0032] アミン溶液の溶媒としては、例えば、エチレングリコール、イソプロピルアルコール、及びエタノールなどのアルコール、これらアルコールと水との

混合溶媒などが挙げられる。特に、エチレングリコールを用いることが好ましい。

[0033] 前記界面重合法において、アミン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、さらに好ましくは0.5～2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、多官能アミン成分が多孔性支持体中に浸透しやすくなったり、膜厚が厚くなりすぎて透過抵抗が大きくなって透過流束が低下する傾向にある。

[0034] 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、さらに好ましくは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。

[0035] 前記有機溶液に用いられる溶媒としては、沸点130～250℃の有機溶媒を用いる。複合半透膜の耐酸化剤性をより向上させるために、沸点145～250℃の有機溶媒を用いることが好ましく、より好ましくは沸点160～250℃の有機溶媒であり、さらに好ましくは沸点180～250℃の有機溶媒である。

[0036] 前記有機溶媒としては、例えば、炭化水素系溶媒が挙げられ、単体であってもよく、混合物であってもよい。混合物の場合は、蒸留範囲の平均値を沸点と定義する。このような有機溶媒としては、例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、及びトリデカン等の飽和炭化水素；IPソルベント1620、IPクリーンLX、及びIPソルベント2028等のイソパラフィ

ン系溶媒；エクソールD30、エクソールD40、エクソールD60、エクソールD80、ナフテゾール160、ナフテゾール200、及びナフテゾール220等のナフテン系溶媒が挙げられる。これらの中で、イソパラフィン系溶媒又はナフテン系溶媒が好ましく、耐塩素性能をより高めるためにはナフテン系溶媒が特に好ましい。

[0037] 前記アミン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 $8 \sim 14 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の化合物などが挙げられる。

[0038] 多孔性支持体上に前記アミン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、アミン溶液の組成、粘度及び多孔性支持体の表面層の孔径にもよるが、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、前記多孔性支持体上に前記アミン溶液を被覆した後、余分な溶液を除去してもよい。

[0039] 本発明においては、アミン溶液からなるアミン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、さらに

好ましくは40秒～7分程度である。

[0040] 多孔性支持体上に形成したスキン層の厚みは特に制限されないが、通常0.01～100 μ m程度であり、好ましくは、0.1～10 μ mである。

[0041] 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。

[0042] また、本発明においては、加工性や保存性に優れているという観点から、乾燥タイプの複合半透膜としてもよい。乾燥処理を行う際に、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状など、考えられるあらゆる膜形状において乾燥処理を施すことが可能である。例えば、複合半透膜をスパイラル状に加工して膜ユニットを作製し、該膜ユニットを乾燥してドライスパイラルエレメントを作製してもよい。

実施例

[0043] 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。

[0044] 〔評価及び測定方法〕

(透過流束及び塩阻止率の測定)

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%のNaClを含みかつNaOHを用いてpH7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透過速度および電導度を測定し、透過流束($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$)および塩阻止率(%)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。また、当該複合半透膜を、塩化カルシウム500ppmを含む水溶液(遊離塩素濃度200ppm)に40℃で7日間浸漬した後、複合半透膜を水溶液から取り出し、前記と同様の方

法で透過流束及び塩阻止率を測定した。また、透過流束変化度は下式により算出した。透過流束変化度が小さいほど、耐酸化剤性に優れる。

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

$$\text{透過流束変化度} = (\text{塩化カルシウム水溶液浸漬後の透過流束 [m}^3\text{/m}^2 \cdot \text{d]}) / (\text{初期透過流束 [m}^3\text{/m}^2 \cdot \text{d]})$$

[0045] 実施例 1

N, N'-ジメチルメタフェニレンジアミン 3 重量%、ラウリル硫酸ナトリウム 0.15 重量%、トリエチルアミン 2.5 重量%、及びカンファースルホン酸 5 重量%をエチレングリコール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 0.2 重量%、及びイソフタル酸クロライド 0.4 重量%をエクソール (Exxsol) D30 (エクソンモービル社製、蒸留範囲 130~160℃、沸点 148℃) に溶解させて酸クロライド溶液を調製した。そして、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酸クロライド溶液を塗布した。その後、余分な溶液を除去し、さらに 100℃の熱風乾燥機中で 5 分間保持し、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。

[0046] 実施例 2

実施例 1 において、エクソール D30 の代わりに、ナフテゾール 160 (JX 日鉱日石エネルギー株式会社製、蒸留範囲 157~179℃、沸点 168℃) を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で複合半透膜を作製した。

[0047] 実施例 3

実施例 1 において、エクソール D30 の代わりに、エクソール (Exxsol) D40 (エクソンモービル社製、蒸留範囲 147~199℃、沸点 173℃) を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で複合半透膜を作製した。

[0048] 実施例 4

実施例 1 において、エクソール D30 の代わりに、ナフテゾール 200 (

J X日鉱日石エネルギー株式会社製、蒸留範囲 201～217℃、沸点 209℃) を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で複合半透膜を作製した。

[0049] 実施例 5

実施例 1 において、エクソール D30 の代わりに、エクソール (Exxsol) D80 (エクソンモービル社製、蒸留範囲 200～250℃、沸点 225℃) を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で複合半透膜を作製した。

[0050] 比較例 1

実施例 1 において、エクソール D30 の代わりに、IP ソルベント 1016 (出光興産株式会社製、蒸留範囲 73～140℃、沸点 107℃) を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で複合半透膜を作製した。

[0051] 比較例 2

実施例 1 において、エクソール D30 の代わりに、エクソール (Exxsol) DSP100/140 (エクソンモービル社製、蒸留範囲 98～140℃、沸点 119℃) を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で複合半透膜を作製した。

[0052] 比較例 3

実施例 1 において、N, N' -ジメチルメタフェニレンジアミンの代わりに、メタフェニレンジアミンを用いた以外は実施例 1 と同様の方法で複合半透膜を作製した。

[0053]

[表1]

	ジアミン	有機溶媒	沸点(°C)	塩阻止率(%)		透過流束($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$)		透過流束変化度
				浸漬前	浸漬後	浸漬前	浸漬後	
実施例1	N,N'-ジメチルメタフェニレンジアミン	エクスールD30	148	97.6	93.7	0.48	0.56	1.2
実施例2	N,N'-ジメチルメタフェニレンジアミン	ナフテゾール160	188	97.5	89.0	0.44	0.36	0.8
実施例3	N,N'-ジメチルメタフェニレンジアミン	エクスールD40	173	97.6	89.4	0.37	0.34	0.9
実施例4	N,N'-ジメチルメタフェニレンジアミン	ナフテゾール200	209	96.9	91.2	0.38	0.41	1.1
実施例5	N,N'-ジメチルメタフェニレンジアミン	エクスールD80	225	95.3	85.8	0.49	0.44	0.9
比較例1	N,N'-ジメチルメタフェニレンジアミン	IPソルベント1016	107	95.3	82.0	0.36	1.12	3.1
比較例2	N,N'-ジメチルメタフェニレンジアミン	エクスールDSP100/140	119	96.4	88.3	0.36	0.83	2.3
比較例3	メタフェニレンジアミン	エクスールD30	148	99.7	67.8	0.59	8.47	14.4

[0054] 表 1 から、多官能アミン成分として N, N' -ジメチルメタフェニレンジアミンを用い、かつ有機溶液の溶媒として沸点 130～250℃の有機溶媒を用いて作製された実施例 1～5 の複合半透膜は、酸化剤水溶液浸漬前後の透過流束変化度が小さく、耐酸化剤性に優れることがわかる。

産業上の利用可能性

[0055] 本発明の複合半透膜は、超純水の製造、かん水または海水の脱塩などに好適であり、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] 多官能アミン成分を含むアミン溶液と多官能酸ハライド成分を含む有機溶液とを多孔性支持体上で接触させて、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工程を含む複合半透膜の製造方法において、
前記多官能アミン成分は、N，N'－ジメチルメタフェニレンジアミンを含み、
前記有機溶液の溶媒が、沸点130～250℃の有機溶媒であることを特徴とする複合半透膜の製造方法。
- [請求項2] 前記有機溶媒が、イソパラフィン系溶媒又はナフテン系溶媒である請求項1記載の複合半透膜の製造方法。
- [請求項3] 請求項1又は2記載の製造方法により得られる複合半透膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/050135

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

B01D71/56, B01D69/12, C08G69/26

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	JP 8-500279 A (Fluid Systems Corp.),	1-3
Y	16 January 1996 (16.01.1996), claims; page 5, lines 7 to 20; example 3 & US 5234598 A & EP 640008 A1 & WO 1993/023155 A1 & CN 1080206 A	1-3
Y	JP 2010-201303 A (Toray Industries, Inc.), 16 September 2010 (16.09.2010), claims; paragraph [0008]; examples (Family: none)	1-3
Y	JP 2009-195827 A (Nitto Denko Corp.), 03 September 2009 (03.09.2009), claims; paragraphs [0020], [0046]; examples (Family: none)	1-3

☒ 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
12 March 2015 (12.03.15)

Date of mailing of the international search report
31 March 2015 (31.03.15)

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/JP2015/050135

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-103517 A (Nitto Denko Corp.), 21 April 2005 (21.04.2005), claims; paragraph [0006]; examples (Family: none)	1-3
Y	JP 2006-26484 A (Nitto Denko Corp.), 02 February 2006 (02.02.2006), claims; paragraphs [0013], [0016] (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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（I P C））

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	JP 8-500279 A（フルイド・システムズ・コーポレーション）	1-3
Y	1996.01.16, 特許請求の範囲、第5頁第7-20行、実施例3 & US 5234598 A & EP 640008 A1 & WO 1993/023155 A1 & CN 1080206 A	1-3
Y	JP 2010-201303 A（東レ株式会社）2010.09.16, 特許請求の範囲、[0008]、実施例（ファミリーなし）	1-3
Y	JP 2009-195827 A（日東電工株式会社）2009.09.03, 特許請求の範囲、[0020]、[0046]、実施例（ファミリーなし）	1-3

☒ 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

1 2 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

手島 理

4 D

5 0 8 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

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
Y	JP 2005-103517 A (日東電工株式会社) 2005. 04. 21, 特許請求の範囲、[0 0 0 6]、実施例 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2006-26484 A (日東電工株式会社) 2006. 02. 02, 特許請求の範囲、[0 0 1 3]、[0 0 1 6] (ファミリーなし)	1-3