



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202440217 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 16 日

(21) 申請案號：112149952

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 21 日

(51) Int. Cl. : B01D69/12 (2006.01)

B01D71/56 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

(30) 優先權：2022/12/21 日本

2022-204061

(71) 申請人：日商東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72) 發明人：岡本宜記 OKAMOTO, YOSHIKI (JP)；小川貴史 OGAWA, TAKAFUMI (JP)；花田茂久 HANADA, SHIGEHISA (JP)；譽田剛士 KONDA, TAKESHI (JP)；吉松朋希 YOSHIMATSU, TOMOKI (JP)

(74) 代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 35 頁

(54) 名稱

半透膜的處理方法、半透膜元件的製造方法、半透膜元件的處理裝置、流體處理方法和流體處理裝置

(57) 摘要

對於除去性能未達到期望水平、或除去性能下降的半透膜，提高其除去性能。本發明的處理方法是一種包括含有聚醯胺的分離功能層的半透膜的處理方法，具有：(a) 使多官能胺與所述聚醯胺鍵結的步驟；以及 (b) 使多官能羧酸及多官能醯鹵化物的至少一者與所述聚醯胺鍵結的步驟。

【發明摘要】

【中文發明名稱】聚醯胺半透膜的處理方法、半透膜元件的製造方法和處理裝置以及使用此半透膜元件的流體處理方法和流體處理裝置

【中文】

對於除去性能未達到期望水平、或除去性能下降的半透膜，提高其除去性能。本發明的處理方法是一種包括含有聚醯胺的分離功能層的半透膜的處理方法，具有：（a）使多官能胺與所述聚醯胺鍵結的步驟；以及（b）使多官能羧酸及多官能醯鹵化物的至少一者與所述聚醯胺鍵結的步驟。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】聚醯胺半透膜的處理方法、半透膜元件的製造方法和處理裝置以及使用此半透膜元件的流體處理方法和流體處理裝置

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種有效用於液狀混合物的選擇性分離的半透膜的處理方法，更詳細而言，是有關於一種包括含有聚醯胺的分離功能層的半透膜的處理方法。

【先前技術】

【0002】 用於分離液狀混合物的半透膜有微細濾膜、超濾膜、奈米濾膜、逆滲透膜等，該些膜例如用於自包含鹽分或有害物的水製造飲用水、製造工業用超純水、排水處理或回收有價物等。

【0003】 目前市售的逆滲透膜及奈米濾膜的大部分為複合半透膜。代表性的複合半透膜具有微多孔支撐膜以及分離功能層，具有高透過性及選擇分離性，所述分離功能層包含藉由多官能胺與多官能醯鹵化物的縮聚反應而獲得的交聯芳香族聚醯胺且包覆微多孔支撐膜。

【0004】 但是，在使用半透膜的過程中由於存在於液狀混合物中的有機物質、無機物質、微生物等所引起的有機污垢、無機污垢（水垢）、生物污垢，導致半透膜的透水性能下降。為了恢復因污垢而下降的透水性能，利用包含酸、鹼的藥液進行膜的清洗。另外，

有時為了清洗配管等而供給氯等氧化劑，由於該些氧化劑亦混入供給至半透膜的液體中，半透膜與氧化劑有時會接觸。因此，即使藉由利用酸或鹼的清洗而除去污垢的成因物質，恢復透水性能，半透膜與氧化劑等藥液的接觸的結果，半透膜的除去性能有時亦會下降。

【0005】 在專利文獻 1 中，作為聚醯胺膜因氧化劑而劣化的原因，可列舉由於 C-N 鍵（醯胺鍵）被切斷而使篩網結構崩解的情況。另外，在專利文獻 1 中，作為如此般劣化的膜的阻止率提高方法，揭示了在醯胺鍵的切斷部分產生的羧基上鍵結胺基化合物的方法。專利文獻 1 所記載的阻止率提高方法包括使分子量小於 200 的第一有機化合物、分子量 200 以上且小於 500 的第二有機化合物、分子量 500 以上的第三有機化合物穿過聚醯胺膜的步驟。

作為第一有機化合物及第二有機化合物，可列舉：苯胺、二胺基苯等芳香族胺基化合物，甲胺、1,9-二胺基壬烷等脂肪族胺基化合物等，作為第三有機化合物，可列舉具有羧基、胺基、羥基或環狀結構的化合物，例如單寧酸及肽。

【0006】 根據專利文獻 1，認為低分子量的第一有機化合物及第二有機化合物相對於水的溶解性高，與膜的羧基反應而鍵結於逆滲透膜，形成不溶性的鹽，而堵塞因膜的劣化產生的孔，第三有機化合物堵塞膜的大的劣化部位，均提高膜的阻止率。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 專利文獻 1：日本專利特開 2012-187469 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】 本發明的課題在於提供一種處理方法，對於除去性能未達到期望水平、或除去性能下降的半透膜，可提高其除去性能。

[解決課題之手段]

【0009】 為了解決所述課題，本發明的半透膜的處理方法、半透膜元件的製造方法和處理裝置以及使用半透膜元件的流體處理方法和流體處理裝置包括以下的任一結構。

[1]一種處理方法，為包括含有聚醯胺的分離功能層的半透膜的處理方法，具有：

(a) 使多官能胺與所述聚醯胺鍵結的步驟；以及

(b) 使多官能羧酸及多官能醯鹵化物的至少一者與所述聚醯胺鍵結的步驟。

[2]如所述[1]所述的處理方法，其中在所述步驟(a)之後進行所述步驟(b)。

[3]如所述[1]或[2]所述的處理方法，其中所述步驟(a)中的所述鍵結及所述步驟(b)中的所述鍵結均為共價鍵結。

[4]如所述[1]至[3]中任一項所述的處理方法，其中所述步驟(a)包括藉由縮合劑使所述多官能胺與所述聚醯胺共價鍵結。

[5]如所述[1]至[4]中任一項所述的處理方法，其中所述步驟(b)包括藉由縮合劑使所述多官能羧酸與所述聚醯胺共價鍵結。

[6]如所述[1]至[5]中任一項所述的處理方法，其中將所述步驟（a）及所述步驟（b）交替重覆兩次以上。

[7]如所述[6]所述的處理方法，在所述步驟（b）結束所述步驟（a）及所述步驟（b）的重覆。

[8]如所述[1]至[7]中任一項所述的處理方法，其中所述半透膜組裝於半透膜元件中，針對表現出較初始值高 10%以上的鹽透過率及較初始值高 10%以上的中性分子透過率中的至少一者的所述半透膜元件進行所述步驟（a）及所述步驟（b）。

[9]如所述[1]至[8]中任一項所述的處理方法，其中針對與選自由 pH4 以下的酸、pH10 以上的鹼及氧化劑所組成的群組中的至少一種藥劑接觸的半透膜進行所述步驟（a）及所述步驟（b）。

[10]一種處理方法，是包括含有聚醯胺的分離功能層的半透膜的處理方法，具有：

（A）使包含多官能胺以及縮合劑的水溶液與所述分離功能層接觸的步驟；以及

（B）使包含多官能羧酸的水溶液及包含多官能醯鹵化物的有機溶媒溶液的至少一者與所述分離功能層接觸的步驟。

[11]如所述[10]所述的處理方法，其中在所述步驟（A）之後進行所述步驟（B）。

[12]如所述[4]、[5]、[10]或[11]所述的處理方法，其中所述縮合劑為碳二醯亞胺系縮合劑或三嗪系縮合劑。

[13]一種半透膜元件的製造方法，是組裝有包括含有聚醯胺

的分離功能層的半透膜的半透膜元件的製造方法，具有藉由如所述[1]至[12]中任一項所述的處理方法對所述半透膜進行處理的步驟。

[14]一種半透膜元件的處理裝置，包括：

第一罐，貯存包含多官能胺的水溶液；

第二罐，貯存包含多官能羧酸的水溶液及包含多官能醯鹵化物的有機溶媒溶液的至少一者；

元件裝設部，裝設至少一個組裝有半透膜的半透膜元件，所述半透膜包括含有聚醯胺的分離功能層；

配管，將所述第一罐與所述元件裝設部加以連接；

配管，將所述第二罐與所述元件裝設部加以連接；

第一泵，處於所述第一罐與所述元件裝設部之間；以及

第二泵，處於所述第二罐與所述元件裝設部之間，

所述半透膜元件的處理裝置進行如所述[1]至[12]中任一項所述的處理方法。

[15]一種流體處理裝置，使用藉由如所述[13]所述的半透膜元件的製造方法而獲得的半透膜元件對流體進行處理。

[16]一種流體處理方法，使用藉由如所述[13]所述的半透膜元件的製造方法而獲得的半透膜元件對流體進行處理。

[發明的效果]

【0010】 藉由本發明，可提高除去性能未達到期望水平、或除去性能下降的半透膜的除去性能。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0011】 以下，更詳細地說明本發明。

再者，在本說明書中，「質量」與「重量」為相同含義。

【0012】 <處理方法>

(1) 概要

以下，對一種處理方法進行說明，其為包括含有聚醯胺的分離功能層的半透膜（聚醯胺半透膜）的處理方法，具有：

(a) 使多官能胺與所述聚醯胺鍵結的步驟；以及

(b) 使多官能羧酸及多官能醯鹵化物的至少一者與所述聚醯胺鍵結的步驟。

【0013】 藉由本處理方法，可提高不滿足所期望的性能或因與藥液的接觸而無法滿足所期望的性能的半透膜的性能。

【0014】 本實施形態的半透膜所包括的分離功能層所含的聚醯胺可藉由與混入供給至半透膜的原水中的氧化劑接觸而水解。水解後的部分變成粗大孔，除去對象物質透過。另外，在粗大孔中，由於聚醯胺的水解而使羧基露出。

【0015】 藉由使多官能胺與聚醯胺分離功能層中的羧基等官能基鍵結，可縮小粗大孔。此處，所謂鍵結，是指離子鍵結、共價鍵結、分子間力（凡得瓦力（van der Waals force）、氫鍵結）中的任一種鍵結。

另外，藉由使多官能羧酸及多官能醯鹵化物的至少一者與聚醯胺分離功能層中的胺基等官能基鍵結，亦可縮小粗大孔。

【0016】 在本實施形態的半透膜的處理方法中，藉由使多官能胺、以及多官能羧酸及多官能醯鹵化物的至少一者與聚醯胺鍵結，可縮小粗大孔，提高半透膜的性能。

更具體而言，多官能胺與聚醯胺分離功能層中的末端羧基之間可生成醯胺鍵，多官能羧酸及多官能醯鹵化物與聚醯胺分離功能層中的末端胺基之間可生成醯胺鍵。

進而，藉由重覆進行使多官能胺、多官能羧酸及多官能醯鹵化物中的至少一者鍵結的步驟，可進一步縮小粗大孔。

【0017】 (2) 多官能胺的鍵結步驟 (a)

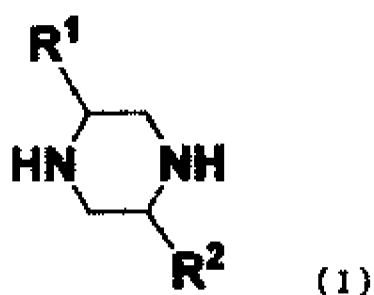
作為多官能胺，可例示多官能芳香族胺及多官能脂肪族胺。

【0018】 所謂多官能芳香族胺是指在一分子中具有兩個以上的一級胺基及二級胺基中的至少一個胺基，並且胺基中的至少一個為一級胺基的芳香族胺。作為多官能芳香族胺，例如可列舉：鄰苯二胺、間苯二胺、對苯二胺、鄰苯二甲胺、間苯二甲胺、對苯二甲胺、鄰二胺基吡啶、間二胺基吡啶、對二胺基吡啶等兩個胺基以鄰位、間位、對位中任一位置關係與芳香環鍵結而成的化合物、1,3,5-三胺基苯、1,2,4-三胺基苯、3,5-二胺基苯甲酸、3-胺基苄胺、4-胺基苄胺等。特別是，就獲得優異的選擇分離性、透過性及耐熱性優異的半透膜的觀點而言，較佳地使用間苯二胺、對苯二胺或者1,3,5-三胺基苯。

【0019】 所謂多官能脂肪族胺，是指在一分子中具有兩個以上的胺基的脂肪族胺。作為多官能脂肪族胺，可例示哌嗪及其衍生物以及乙二胺。

【0020】 哌嗪及其衍生物具體而言由下述通式（I）表示。

【0021】 [化 1]



【0022】 (R^1 、 R^2 分別為 $-H$ 或 $-(CH_2)_n-CH_3$ ， n 為 $0\sim 3$ 的整數)

【0023】 作為哌嗪及其衍生物，可例示：哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、2-甲基哌嗪、2,6-二甲基哌嗪、2,3,5-三甲基哌嗪、2,5-二乙基哌嗪、2,3,5-三乙基哌嗪、2-正丙基哌嗪、2,5-二正丁基哌嗪等。特佳地使用哌嗪或二甲基哌嗪。

【0024】 在本步驟中，只要使用至少一種多官能胺即可，亦可自多官能芳香族胺及多官能脂肪族胺中選擇兩種以上的化合物來使用。

【0025】 所述步驟（a）可包括藉由縮合劑使多官能胺與聚醯胺共價鍵結。具體而言，本步驟能夠作為使包含多官能胺以及縮合劑的

水溶液與分離功能層接觸的步驟（A）來實施。藉由使水溶液與分離功能層的表面接觸來實施與分離功能層的接觸。

【0026】 關於多官能胺水溶液與分離功能層表面的接觸時間，每一次處理中較佳為 1 分鐘以上且 72 小時以內，更佳為 30 分鐘以上且 48 小時以內，進而佳為 1 小時以上且 24 小時以內。

【0027】 多官能胺水溶液的多官能胺的濃度較佳為 0.005 質量%以上且 0.5 質量%以下，更佳為 0.01 質量%以上且 0.3 質量%以下。

【0028】 多官能胺水溶液的縮合劑的濃度較佳為 0.001 質量%以上且 1.0 質量%以下，更佳為 0.005 質量%以上且 0.3 質量%以下。藉由縮合劑的濃度為 0.001 質量%以上，可使存在於聚醯胺分離功能層中的末端羧基與多官能胺充分鍵結。

【0029】 關於縮合劑的種類將後述。

【0030】 多官能胺水溶液的供給溫度高時容易促進羧基與多官能胺的鍵結，但過高時半透膜受到熱帶來的影響，因此較佳為 10℃以上且 50℃以下，更佳為 20℃以上且 45℃以下。

【0031】 另外，為了促進羧基與多官能胺的鍵結，多官能胺水溶液的 pH 可為 10 以上且 13 以下。

【0032】 （3）多官能羧酸或多官能醯鹵化物的鍵結步驟（b）

所謂多官能羧酸是指在一分子中具有兩個以上的羧基的羧酸。作為多官能羧酸，可列舉：草酸、丙二酸、馬來酸、富馬酸、戊二酸、1,3,5-環己烷三羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、1,3,5-苯三羧酸（以下為「均苯三甲酸」）、1,2,4-苯三羧酸、1,3-苯

二羧酸、1,4-苯二羧酸等。在多官能羧酸中，較佳為 1,3,5-苯三羧酸。作為多官能羧酸，可使用僅一種化合物，亦可組合兩種以上的化合物。

【0033】 所謂多官能醯鹵化物，是指在一分子中具有兩個以上的鹵化羰基的醯鹵化物。多官能醯鹵化物可藉由與末端胺基的反應而形成醯胺鍵。

【0034】 多官能醯鹵化物例如可使用：草酸、丙二酸、馬來酸、富馬酸、戊二酸、1,3,5-環己烷三羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、均苯三甲酸、1,2,4-苯三羧酸、1,3-苯二羧酸、1,4-苯二羧酸等鹵化物。在醯鹵化物中，較佳為醯氯化物。

【0035】 多官能醯鹵化物較佳為多官能芳香族醯鹵化物。所謂多官能芳香族醯鹵化物，具體而言，是指在一分子中具有至少兩個、較佳為 2 個～4 個鹵化羰基的芳香族醯鹵化物（即，多官能芳香族醯氯）。例如，作為三官能醯鹵化物，可列舉均苯三甲醯氯等，作為二官能醯氯，可列舉：聯苯二羧二醯氯、偶氮苯二羧二醯氯、對苯二甲醯氯、間苯二甲醯氯、萘二羧醯氯等。該些多官能芳香族醯鹵化物可使用僅一種化合物，亦可組合兩種以上的化合物。

【0036】 在步驟（b）中，多官能羧酸用作水溶液，多官能醯鹵化物用作有機溶媒溶液。即，本步驟能夠作為使包含多官能羧酸的水溶液及包含多官能醯鹵化物的有機溶媒溶液中的至少一者與分離功能層接觸的步驟（B）來實施。與步驟（A）同樣地，藉由使水溶液或有機溶媒溶液與分離功能層的表面接觸來實施與分離功能

層的接觸。

【0037】 關於多官能羧酸水溶液或者包含多官能醯鹵化物的有機溶媒溶液（以下亦稱為多官能醯鹵化物溶液）與膜面的接觸時間，每一次處理中較佳為 1 分鐘以上且 6 小時以內，更佳為 10 分鐘以上且 3 小時以內。

【0038】 多官能羧酸水溶液的多官能羧酸的濃度較佳為 0.005 質量%以上且 0.5 質量%以下，更佳為 0.01 質量%以上且 0.3 質量%以下。

【0039】 步驟(b)可包括藉由縮合劑使所述多官能羧酸與所述聚醯胺共價鍵結。多官能羧酸水溶液的縮合劑的濃度較佳為 0.001 質量%以上且 1.0 質量%以下，更佳為 0.005 質量%以上且 0.3 質量%以下。藉由縮合劑的濃度為 0.001 質量%以上，可使存在於聚醯胺分離功能層中的末端胺基與多官能羧酸充分鍵結。

【0040】 為了促進胺基與多官能羧酸的鍵結，並且抑制熱對半透膜的影響，多官能羧酸水溶液的溫度較佳為 10°C 以上且 50°C 以下，更佳為 20°C 以上且 45°C 以下。

【0041】 另外，為了促進胺基與多官能羧酸的鍵結，多官能羧酸水溶液的 pH 可為 10 以上且 13 以下。

【0042】 作為溶解多官能醯鹵化物的有機溶媒，使用與水不混溶、溶解性參數（SP（solubility parameter）值）為 15.2（MPa）^{1/2} 以上、且辛醇/水分配係數（logP）為 3.2 以上的有機溶媒。另外，有機溶媒較佳為不破壞支撐體，特別是多孔性支撐層。作為滿足所述

的有機溶媒的代表例，可較佳地使用：辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、異十二烷、十三烷、十四烷、十七烷、十六烷、異癸烷、環辛烷、異辛烷、乙基環己烷、1-辛烯、1-癸烯等單體或該些的混合物。

【0043】 含有多官能醯鹵化物的有機溶媒溶液的多官能醯鹵化物的濃度較佳為 0.005 質量%以上且 0.5 質量%以下，更佳為 0.01 質量%以上且 0.3 質量%以下。

【0044】 含有多官能醯鹵化物的有機溶媒溶液的溫度高時容易促進胺基與多官能醯鹵化物的鍵結，但過高時半透膜受到熱所帶來的影響，因此較佳為 10°C 以上且 50°C 以下，更佳為 20°C 以上且 45°C 以下。

【0045】 步驟 (a) 及步驟 (b) 較佳為在步驟 (a) 之後進行步驟 (b)。在粗大孔中，由於羧基藉由聚醯胺的水解而露出，因此藉由在步驟 (a) 之後進行步驟 (b)，可效率良好地使多官能胺及多官能羧酸、或者多官能醯鹵化物與聚醯胺鍵結。同樣，關於步驟 (A) 及步驟 (B)，較佳為在步驟 (A) 之後進行步驟 (B)。

【0046】 另外，步驟 (a) 及步驟 (b) 藉由交替重覆兩次以上，可使除去性能提高效果變高。步驟 (a) 及步驟 (b) 的重覆較佳為在步驟 (b) 結束。其原因在於藉由利用羧基修飾胺基，可使除去性能及透水性能穩定。同樣，步驟 (A) 及步驟 (B) 亦較佳為交替重覆兩次以上，步驟 (A) 及步驟 (B) 的重覆較佳為在步驟 (B) 結束。

【0047】 多官能胺水溶液、及多官能羧酸水溶液或者多官能醯鹵化物溶液與分離功能層的接觸可在聚醯胺半透膜被組裝至半透膜元件（有時簡稱為「元件」）中的狀態下進行。該些溶液可連續地供給至元件，亦可在向元件供給溶液後靜置而將半透膜浸漬於該些溶液中，亦可使元件浸漬於溶液中。藉由使溶液流過元件中的半透膜的供給側流路，可使溶液與分離功能層接觸。

【0048】 再者，多官能胺水溶液、多官能羧酸水溶液以及縮合劑可同時供給至元件，亦可先將僅包含縮合劑的水溶液供給至半透膜元件，然後供給多官能胺水溶液或多官能羧酸水溶液。

【0049】 另外，多官能胺水溶液與分離功能層表面的接觸時間較佳為較多官能羧酸水溶液或包含多官能醯鹵化物的有機溶媒溶液與分離功能層表面的接觸時間長。藉由使多官能胺水溶液與分離功能層表面的接觸時間較多官能羧酸水溶液或包含多官能醯鹵化物的有機溶媒溶液與分離功能層表面的接觸時間長，可縮短總處理時間。

【0050】 在本實施形態中，較佳為將半透膜組裝於半透膜元件中，針對表現出較初始值高 10%以上的鹽透過率及較初始值高 10%以上的中性分子透過率的至少一者的半透膜元件，進行所述步驟（a）及步驟（b）。對於步驟（A）及步驟（B）亦同樣。

【0051】 此處，「初始值」是根據元件的規格單中記載的標準鹽除去率或標準中性分子除去率計算的鹽透過率或中性分子透過率。藉由下述式計算元件的鹽透過率及中性分子透過率。

鹽透過率 (%) = 100 - 鹽除去率 (%)

中性分子透過率 (%) = 100 - 中性分子除去率 (%)

【0052】 (4) 利用共價鍵結的鍵結

在本實施形態中，步驟 (a) 中的鍵結及步驟 (b) 中的鍵結均較佳為共價鍵結。藉由利用共價鍵結進行鍵結，可形成鍵結力高的鍵，因此即使在長時間進行運轉的情況下或與酸或鹼等藥液接觸之後，亦可更穩定地維持膜性能。為了使步驟 (a) 的鍵結為共價鍵結，例如可使用縮合劑，為了使步驟 (b) 的鍵結為共價鍵結，可使用縮合劑或使用多官能醯鹵化物溶液。對於步驟 (A) 及步驟 (B) 亦同樣。

【0053】 (5) 縮合劑

作為所述步驟 (a) 及步驟 (b)、或者步驟 (A) 及步驟 (B) 中使用的縮合劑，可列舉如下化合物為例：N,N'-二異丙基碳二醯亞胺、N,N'-二環己基碳二醯亞胺、1-(3-二甲基胺基丙基)-3-乙基碳二醯亞胺、1-(3-二甲基胺基丙基)-3-乙基碳二醯亞胺鹽酸鹽（以下稱為「EDC-HCl」）等碳二醯亞胺系縮合劑；N,N'-羰基二咪唑、1,1'-羰基二(1,2,4-三唑)等咪唑系縮合劑；4-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)-4-甲基嗎啉鎘氯化物（以下稱為「DMT-MM」）、3-(二乙氧基磷醯氧基)-1,2,3-苯並三嗪-4(3H)-酮、O-(苯並三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲六氟磷酸鹽、O-(3,4-二氫-4-氧代-1,2,3-苯並三

嗪-3-基)-N,N,N',N'-四甲基脲四氟硼酸鹽、三氟甲磺酸(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)-(2-辛氧基-2-氧代乙基)二甲基銨等三嗪系縮合劑；1H-苯並三唑-1-基氧基三(二甲基胺基)磷六氟磷酸鹽、(7-氮苯並三唑-1-基氧基)三吡咯啉酮磷六氟磷酸鹽、溴三(二甲基胺基)磷六氟磷酸鹽、氯三吡咯啉酮磷六氟磷酸鹽等磷系縮合劑；O-(7-氮雜苯並三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲六氟磷酸鹽、O-(N-琥珀醯亞胺基)-N,N,N',N'-四甲基脲四氟硼酸鹽、O-(N-琥珀醯亞胺基)-N,N,N',N'-四甲基脲六氟磷酸鹽、S-(1-氧化物-2-吡啶基)-N,N,N',N'-四甲基脲四氟硼酸鹽、O-[2-氧代-1(2H)-吡啶基]-N,N,N',N'-四甲基脲四氟硼酸鹽等脲系縮合劑；{[(1-氰基-2-乙氧基-2-氧代亞乙基)胺基]氧基}-4-嗎啉代亞甲基}二甲基銨六氟磷酸鹽、2-氯-1,3-二甲基咪唑鎗六氟磷酸鹽、1-(氯-1-吡咯啉基亞甲基)吡咯啉鎗六氟磷酸鹽、2-氟-1,3-二甲基咪唑鎗六氟磷酸鹽、氟-N,N,N',N'-四甲基甲脒鎗六氟磷酸鹽、硫酸等。

【0054】 所述中，較佳為碳二醯亞胺系縮合劑或三嗪系縮合劑的縮合劑，就較佳為在含水系的縮合這一點而言，若為碳二醯亞胺系縮合劑，則可較佳地使用 EDC-HCl，若為三嗪系縮合劑，則可較佳地使用 DMT-MM。

【0055】 (6) 其他要素

在多官能胺水溶液、及多官能羧酸水溶液或含有多官能醯鹵化物的有機溶媒中，視需要分別可包含醯化觸媒、極性溶媒、酸補充劑、抗氧化劑等化合物。

【0056】 <清洗>

在進行基於所述步驟（a）及步驟（b）、所述步驟（A）及步驟（B）的處理之前，亦可對聚醯胺半透膜進行使用藥液的清洗。藉由清洗可除去沈積於膜面的物質（污垢）。

【0057】 作為對無機污垢（水垢）的清洗，主要使用酸，可列舉鹽酸、硝酸、硫酸、檸檬酸、草酸等。酸的 pH 越低，清洗效果越大，但半透膜的劣化亦越大，因此 pH 較佳為 0 以上且 4 以下，更佳為 1 以上且 3 以下。

【0058】 作為對有機污垢的清洗，主要使用鹼，可列舉氫氧化鈉、氫氧化鉀等。鹼的 pH 越高清洗效果越大，因此較佳為 10 以上且 14 以下，更佳為 11 以上且 13 以下。

【0059】 另外，在為了清洗生物污垢而使用氯等氧化劑的情況下，作為氧化劑，可列舉次氯酸鹽、氯化異三聚氰酸鹽、過碳酸鹽、臭氧、高錳酸鉀等。

【0060】 用於清洗的藥劑可使用僅一種，亦可使用多種。

【0061】 <半透膜>

所述處理方法可廣泛應用於包括含有聚醯胺的分離功能層的半透膜（聚醯胺半透膜）。半透膜較佳為包括作為逆滲透膜或奈米濾膜的分離性能。

【0062】 半透膜可更包括支撐體而以複合膜的形態使用。支撐體可包括基材及多孔性支撐層，亦可僅由多孔性支撐體構成。

【0063】 基材較佳為不織布（包括長纖維不織布及短纖維不織

布)、或編織物。基材例如由聚酯系聚合物、聚醯胺系聚合物、聚烯烴系聚合物及該些的混合物或共聚物構成。

【0064】 多孔性支撐層是具有較基材更緻密的結構的多孔質的層。分離功能層形成於多孔性支撐層上，多孔性支撐層中的分離功能層側的面的孔徑例如為 0.1 nm 以上且 100 nm 以下。

【0065】 作為構成多孔性支撐層的材料，可列舉：聚砜、聚醚砜、聚醯胺、聚酯、纖維素系聚合物、乙烯基聚合物、聚苯硫醚、聚苯硫醚砜、聚苯砜及聚伸苯基氧化物等。此處，作為纖維素系聚合物，可列舉乙酸纖維素、硝酸纖維素等，作為乙烯基聚合物，可列舉聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚丙烯腈等。

【0066】 分離功能層較佳為含有交聯芳香族聚醯胺作為主要成分。所謂主要成分，是指在分離功能層的成分中佔 50 質量%以上的成分。分離功能層中的交聯芳香族聚醯胺的含有率較佳為 80 質量%以上，更佳為 90 質量%以上。

【0067】 交聯芳香族聚醯胺是指多官能芳香族胺與多官能芳香族醯氯的聚合物。

【0068】 作為多官能芳香族胺及多官能芳香族醯氯，較佳地使用針對所述處理方法的步驟 (a) 及步驟 (b) 而列舉的化合物。

【0069】 分離功能層較佳為藉由使用包含多官能芳香族胺的水溶液、以及包含多官能芳香族醯氯的有機溶媒溶液的界面聚合而形成。界面聚合的步驟具有：(i) 將含有多官能芳香族胺的水溶液塗佈於支撐體（在支撐體具有基材以及多孔性支撐層的情況下為

多孔性支撐層)的步驟;以及(ii)在所述步驟(i)後的支撐體(在支撐體具有基材以及多孔性支撐層的情況下為多孔性支撐層)塗佈含有多官能芳香族醯氯的有機溶媒溶液的步驟。

【0070】 在步驟(i)及步驟(ii)中,作為塗佈方法,可例示:浸漬、噴淋、塗敷。

【0071】 作為步驟(ii)中的有機溶媒,較佳地應用在所述處理方法的步驟(b)中列舉的溶媒。

【0072】 <半透膜元件>

半透膜與塑膠網等供給側流路材料、經編織物等透過側流路材料、視需要用於提高耐壓性的膜一起圍繞穿設有多個孔的筒狀的集水管捲繞,而較佳地用作螺旋型的半透膜元件。進而,亦可形成為將該元件串聯或並聯地連接並收納於壓力容器中的半透膜模組。

【0073】 另外,半透膜或其元件、模組可與向它們供給供給水的泵、對該供給水進行預處理的裝置等組合而構成流體分離裝置。藉由使用該分離裝置,可將供給水分離為飲用水等透過水與未透過膜的濃縮水,而獲得符合目的的水。

【0074】 <處理裝置>

為了進行所述半透膜的處理方法,本實施形態的半透膜元件的處理裝置包括:第一罐,貯存包含多官能胺的水溶液;第二罐,貯存包含多官能羧酸的水溶液及包含多官能醯氯化物的有機溶媒溶液的至少一者;元件裝設部,裝設至少一個組裝有半透膜的半透

膜元件，所述半透膜包括含有聚醯胺的分離功能層；配管，將所述第一罐與所述元件裝設部加以連接；配管，將所述第二罐與所述元件裝設部加以連接；第一泵，處於所述第一罐與所述元件裝設部之間；以及第二泵，處於所述第二罐與所述元件裝設部之間。具體而言，本實施形態的半透膜元件的處理裝置包括如下構件而構成：半透膜單元，包括裝填作為元件裝設部的半透膜元件的容器；配管，將半透膜單元與各罐加以連接；以及泵，連接於所述配管。

將第一罐及第二罐與半透膜元件加以連接的配管較佳為以自半透膜的分離功能層側供給各溶液的方式連接。

【0075】 處理裝置可更包括用於清洗的溶液用的罐、泵、配管系統。

【0076】 藉由本發明的處理方法處理的聚醯胺半透膜是除去性能未達到期望水平、或除去性能下降的半透膜。例如，若對進行了所述清洗處理的半透膜、具體而言為與選自由 pH4 以下的酸、pH10 以上的鹼及氧化劑所組成的群組中的至少一種藥劑接觸的半透膜進行所述步驟 (a) 及步驟 (b)、或者步驟 (A) 及步驟 (B)，則可使除去性能提高。即，根據本發明，亦提供一種聚醯胺半透膜的除去性能提高方法。

【0077】 另外，根據本發明，提供一種半透膜元件的製造方法，所述半透膜元件的製造方法具有利用具有如上所述的步驟 (a) 及步驟 (b)、或者步驟 (A) 及步驟 (B) 的處理方法對聚醯胺半透膜進行處理的步驟。

【0078】 <半透膜元件的利用>

藉由所述製造方法而獲得的半透膜元件串聯或並聯地連接並收納於壓力容器中，從而用作半透膜模組。半透膜元件、半透膜模組可與向它們供給流體的泵、或對該流體進行預處理的裝置等組合而構成流體處理裝置。

【0079】 本發明的流體處理方法是使用藉由所述製造方法而獲得的半透膜元件對流體進行處理的方法，例如，適合處理包含鹽分或有害物的水、工廠廢水、生活廢水等。

[實施例]

【0080】 以下藉由實施例更具體地說明本發明。但是，本發明並不由其限定。

【0081】 （膜透過通量）

針對以操作壓力 5.5 MPa、回收率 8%向元件供給製備成 pH6.5 的海水（溶解固體總量（Total Dissolved Solids，TDS）濃度 3.5%、硼濃度約 5 ppm），實施 24 小時的膜過濾處理後的供給水（海水）的膜透過水流量，以膜面每一平方米、每一日的透水量（立方米）表示膜透過通量（ $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{日}$ ）。

【0082】 （鹽（TDS）除去率、硼除去率）

針對以操作壓力 5.5 MPa、回收率 8%向元件供給製備成 pH6.5 的海水（TDS 濃度 3.5%、硼濃度約 5 ppm），實施 24 小時膜過濾處理的時刻的供給水與透過水，藉由傳導率測定求出鹽（TDS）濃度，藉由電感耦合電漿（inductively coupled plasma，ICP）發光分

析裝置(安捷倫科技(Agilent Technologies)公司製造的 5110 ICP-OES) 求出硼濃度, 根據下述式算出鹽(TDS)除去率及硼除去率。

鹽除去率(%) = $100 \times \{1 - (\text{透過水中的鹽濃度} / \text{供給水中的鹽濃度})\}$

硼除去率(%) = $100 \times \{1 - (\text{透過水中的硼濃度} / \text{供給水中的硼濃度})\}$

【0083】 (酸浸漬試驗)

針對以操作壓力 5.5 MPa、回收率 8%向元件供給製備成 pH6.5 的海水(TDS 濃度 3.5%、硼濃度約 5 ppm), 實施 24 小時膜過濾處理後的元件, 在 25°C 下供給 pH1.0 的包含硫酸的溶液, 並使其靜置浸漬 24 小時。然後利用純水對元件內進行置換。

【0084】 (鹼浸漬試驗)

針對以操作壓力 5.5 MPa、回收率 8%向元件供給製備成 pH6.5 的海水(TDS 濃度 3.5%、硼濃度約 5 ppm), 實施 24 小時膜過濾處理後的元件, 在 25°C 下供給 pH13.0 的包含氫氧化鈉水溶液的溶液, 並使其靜置浸漬 24 小時。然後利用純水對元件內進行置換。

【0085】 (膜透過通量比、鹽(TDS)透過率比、硼透過率比)

膜透過通量比、鹽(TDS)透過率比、硼透過率比分別由下述式算出。

膜透過通量比 = (酸浸漬試驗後、鹼浸漬試驗後或加速劣化處理後的膜透過通量) / (酸浸漬試驗前、鹼浸漬試驗前或加速劣化處理前的膜透過通量)

鹽透過率比 = { 100 - (酸浸漬試驗後、鹼浸漬試驗後或加速劣化處理後的鹽除去率) } / { 100 - (酸浸漬試驗前、鹼浸漬試驗前或加速劣化處理前的鹽除去率) }

硼透過率比 = { 100 - (酸浸漬試驗後、鹼浸漬試驗後或加速劣化處理後的硼除去率) } / { 100 - (酸浸漬試驗前、鹼浸漬試驗前或加速劣化處理前的硼除去率) }

【0086】 [參考例 1]

實施了東麗公司製造的海水淡化用逆滲透膜元件 TM810V 的性能評價 (膜透過通量、鹽除去率及硼除去率測定)。然後，對實施了酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗的元件亦同樣地實施性能評價。

【0087】 [參考例 2]

向東麗公司製造的海水淡化用逆滲透膜元件 TM810V 在 25℃ 下以 24 小時供給 pH13.0 的包含氫氧化鈉水溶液的溶液，接下來，在 25℃ 下以 24 小時供給 pH1.0 的包含硫酸的溶液，藉此進行膜的加速劣化處理。然後，實施該元件的性能評價。

【0088】 [參考例 3]

與參考例 2 同樣地，對東麗公司製造的海水淡化用逆滲透膜元件 TM810V，利用酸及鹼進行膜的加速劣化處理後，進而在 25

°C 下以 24 小時供給氯濃度調整為 100 ppm 的包含次氯酸鈉的水溶液，進而進行膜的加速劣化處理。然後，實施該元件的性能評價。

【0089】 [實施例 1]

對參考例 2 中獲得的加速劣化的半透膜元件進行如下處理：在 25°C 下以 1.5 小時供給包含 0.05 質量%的間苯二胺、0.10 質量%的 DMT-MM 的水溶液，接下來在 25°C 下以 1.5 小時供給包含 0.05 質量%的均苯三甲酸、0.10 質量%的 DMT-MM 的水溶液。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。

【0090】 [實施例 2]

除了分別進行兩次間苯二胺水溶液及均苯三甲酸水溶液的供給以外，與實施例 1 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。藉由重覆兩次處理，處理後的半透膜元件的性能與實施例 1 相比進一步提高。

【0091】 [實施例 3]

除了分別進行三次間苯二胺水溶液及均苯三甲酸水溶液的供給以外，與實施例 1 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。藉由重覆三次處理，處理後的半透膜元件的性能與實施例 2 相比進一步提高，且提高至接近參考例 1 的性能。

【0092】 [實施例 4]

除了更換間苯二胺水溶液與均苯三甲酸水溶液的供給順序並分別進行三次供給以外，與實施例 1 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。在按照步驟 (b)、步驟 (a) 的順序處理的情況下，與實施例 3 相比性能提高效果低。

【0093】 [實施例 5]

交替進行兩次間苯二胺水溶液與均苯三甲酸水溶液的供給後，供給間苯二胺水溶液，除此以外，與實施例 1 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。藉由處理，半透膜元件的性能充分提高，但由於聚醯胺的末端為胺基，因此與聚醯胺末端為羧基的實施例 2 及實施例 3 相比，酸浸漬、鹼浸漬後的性能劣化大。

【0094】 [實施例 6]

更換間苯二胺與均苯三甲酸水溶液的供給順序而進行兩次供給後，供給均苯三甲酸水溶液，除此以外，與實施例 1 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。與實施例 4 相比性能提高效果低，但由於聚醯胺的末端為羧基，因此與實施例 4 相比酸浸漬、鹼浸漬後的性能劣化低。

【0095】 [實施例 7]

在 25°C 下以 1.5 小時供給包含 0.05 質量%的均苯三甲醯氯的

癸烷溶液代替包含 0.05 質量%的均苯三甲酸、0.10 質量%的 DMT-MM 的水溶液，除此以外，與實施例 3 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。即使使用包含均苯三甲醯氯的癸烷溶液代替包含均苯三甲酸以及 DMT-MM 的水溶液，亦與實施例 3 同樣地處理後的半透膜元件的性能提高。

【0096】 [實施例 8]

除了使用參考例 3 中獲得的加速劣化的半透膜元件以外，與實施例 3 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。對於進一步劣化的半透膜元件，在本處理條件下，性能提高效果不充分。

【0097】 [實施例 9]

除了將間苯二胺、均苯三甲酸、DMT-MM 的濃度增加至 2 倍以外，與實施例 8 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。藉由使各處理的供給濃度為 2 倍，各處理中的反應率變高，與實施例 8 相比處理後的半透膜元件的性能提高。

【0098】 [實施例 10]

除了將各處理的供給時間變更為 4 小時以外，與實施例 8 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。藉由使各

處理的供給時間為 4 小時，各處理中的反應率變高，與實施例 8 相比處理後的半透膜元件的性能提高。

【0099】 [實施例 11]

除了將各處理的供給溫度變更為 40°C 以外，與實施例 8 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。藉由使各處理的供給溫度為 40°C，各處理中的反應率變高，與實施例 8 相比處理後的半透膜元件的性能提高。

【0100】 [實施例 12]

除了將各處理的供給時間變更為 4 小時、將供給溫度變更為 40°C 以外，與實施例 8 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。藉由使各處理的供給濃度為 2 倍、供給時間為 4 小時、供給溫度為 40°C，各處理中的反應率變高，與實施例 8 相比處理後的半透膜元件的性能大幅提高，且提高至接近參考例 1 的性能。

【0101】 [比較例 1]

對參考例 2 中獲得的加速劣化的半透膜元件進行如下處理：在 25°C 下以 1.5 小時供給包含 0.05 質量%的間苯二胺、0.10 質量%的 DMT-MM 的水溶液。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。僅進行步驟 (a)，與實施例 3 相比酸浸漬及鹼浸漬後的性能劣化

大。

【0102】 [比較例 2]

對參考例 2 中記載的加速劣化的半透膜元件進行如下處理：
在 25℃ 下以 1.5 小時供給包含 0.05 質量%的均苯三甲酸、0.10 質量%的 DMT-MM 的水溶液。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。僅進行步驟 (b)，處理後的半透膜元件的性能提高效果低。

【0103】 將實施例 1～實施例 12 及比較例 1～比較例 2 的處理方法示於表 1，將參考例 1～參考例 3 中獲得的半透膜元件的性狀示於表 2，將參考例 1、實施例 1～實施例 12 及比較例 1～比較例 2 中獲得的半透膜元件的性能示於表 3。

如實施例 1～實施例 12 所示，可知應用了本實施形態的處理方法的半透膜元件的性能接近加速劣化前的初始性能，在短時間內具有優異的性能提高效果。

【0104】 [表 1]

表 1

	被處理膜	處理										
		胺水溶液			羧酸溶液			處理 重覆次數	最初的 步驟	最後的 步驟	合計處理 時間	處理溫度
		胺		縮合劑	羧酸或羧醯氯		縮合劑					
		-	種類	質量%	質量%	種類	質量%	質量%	-	-	-	hr
實施例 1	參考例 2	間苯二胺	0.05	0.10	均苯三甲酸	0.05	0.10	1.0	a	b	3.0	25
實施例 2	參考例 2	間苯二胺	0.05	0.10	均苯三甲酸	0.05	0.10	2.0	a	b	6.0	25
實施例 3	參考例 2	間苯二胺	0.05	0.10	均苯三甲酸	0.05	0.10	3.0	a	b	9.0	25
實施例 4	參考例 2	間苯二胺	0.05	0.10	均苯三甲酸	0.05	0.10	3.0	b	a	9.0	25
實施例 5	參考例 2	間苯二胺	0.05	0.10	均苯三甲酸	0.05	0.10	2.5	a	a	7.5	25
實施例 6	參考例 2	間苯二胺	0.05	0.10	均苯三甲酸	0.05	0.10	2.5	b	b	7.5	25
實施例 7	參考例 2	間苯二胺	0.05	0.10	均苯三甲醯氯	0.05	-	3.0	a	b	9.0	25
實施例 8	參考例 3	間苯二胺	0.05	0.10	均苯三甲酸	0.05	0.10	3.0	a	b	9.0	25
實施例 9	參考例 3	間苯二胺	0.10	0.20	均苯三甲酸	0.05	0.10	3.0	a	b	9.0	25
實施例 10	參考例 3	間苯二胺	0.05	0.10	均苯三甲酸	0.05	0.10	3.0	a	b	24.0	25
實施例 11	參考例 3	間苯二胺	0.05	0.10	均苯三甲酸	0.05	0.10	3.0	a	b	9.0	40
實施例 12	參考例 3	間苯二胺	0.10	0.20	均苯三甲酸	0.10	0.20	3.0	a	b	24.0	40
比較例 1	參考例 2	間苯二胺	0.05	0.10	-	-	-	0.5	a	-	1.5	25
比較例 2	參考例 2	-	-	-	均苯三甲酸	0.05	0.10	0.5	b	-	1.5	25

【0105】 [表 2]

表 2

	性能					
	膜透過通量	鹽除去率	硼除去率	膜透過通量比	鹽透過率比	硼透過率比
	m ³ /m ² /d	%	%	-	-	-
參考例 1	0.87	99.73	93.77	-	-	-
參考例 2	1.17	99.57	89.64	1.34	1.59	1.66
參考例 3	1.72	99.25	68.57	1.98	2.78	5.04

【0106】 [表 3]

表 3

	處理後的性能						酸浸漬試驗後的性能						鹼浸漬試驗後的性能					
	膜透過通量	鹽除去率	硼除去率	膜透過通量比	鹽透過率比	硼透過率比	膜透過通量	鹽除去率	硼除去率	膜透過通量比	鹽透過率比	硼透過率比	膜透過通量	鹽除去率	硼除去率	膜透過通量比	鹽透過率比	硼透過率比
	m ³ /m ² /d	%	%	-	-	-	m ³ /m ² /d	%	%	-	-	-	m ³ /m ² /d	%	%	-	-	-
參考例 1	0.87	99.73	93.77	-	-	-	1.05	99.63	91.10	1.21	1.37	1.43	1.02	99.67	91.46	0.74	1.22	1.37
實施例 1	1.11	99.62	90.33	1.28	1.41	1.55	1.35	99.47	85.79	1.22	1.40	1.47	1.32	99.53	86.08	1.19	1.25	1.44
實施例 2	1.00	99.69	91.34	1.15	1.15	1.39	1.23	99.57	87.44	1.23	1.39	1.45	1.20	99.61	87.79	1.20	1.27	1.41
實施例 3	0.83	99.72	92.56	0.95	1.04	1.19	1.00	99.62	89.51	1.20	1.35	1.41	0.98	99.65	89.73	1.18	1.24	1.38
實施例 4	0.90	99.66	92.19	1.03	1.26	1.25	1.14	99.52	87.89	1.27	1.42	1.55	1.16	99.56	88.13	1.29	1.30	1.52
實施例 5	0.91	99.65	92.22	1.05	1.30	1.25	1.15	99.51	87.94	1.26	1.41	1.55	1.18	99.54	87.94	1.30	1.31	1.55
實施例 6	0.89	99.62	92.02	1.02	1.41	1.28	1.07	99.48	88.67	1.20	1.36	1.42	1.04	99.53	88.99	1.17	1.23	1.38
實施例 7	0.85	99.73	92.98	0.98	1.00	1.13	1.04	99.64	89.96	1.22	1.35	1.43	1.00	99.66	90.24	1.18	1.25	1.39
實施例 8	1.44	99.41	75.96	1.66	2.19	3.86	1.71	99.21	66.10	1.19	1.34	1.41	1.73	99.26	66.34	1.20	1.25	1.40
實施例 9	1.38	99.46	78.37	1.59	2.00	3.47	1.64	99.28	69.50	1.19	1.34	1.41	1.66	99.33	69.72	1.20	1.24	1.40
實施例 10	1.21	99.56	83.25	1.39	1.63	2.69	1.44	99.40	76.05	1.19	1.36	1.43	1.44	99.45	76.72	1.19	1.24	1.39
實施例 11	1.13	99.63	86.49	1.30	1.37	2.17	1.34	99.50	80.95	1.19	1.35	1.41	1.33	99.55	81.63	1.18	1.22	1.36
實施例 12	0.89	99.73	92.39	1.02	1.00	1.22	1.07	99.63	89.35	1.20	1.37	1.40	1.04	99.67	89.50	1.17	1.22	1.38
比較例 1	0.98	99.60	90.01	1.13	1.48	1.60	1.24	99.44	84.32	1.27	1.41	1.57	1.27	99.48	84.62	1.30	1.31	1.54
比較例 2	1.04	99.59	89.92	1.20	1.52	1.62	1.26	99.44	85.48	1.21	1.36	1.44	1.24	99.49	85.99	1.19	1.24	1.39

【0107】 雖然已使用特定的形態詳細說明了本發明，但是對於本領域技術人員而言明確的是能夠在不脫離本發明的意圖與範圍的情況下進行各種變更及變形。再者，本申請案基於在 2022 年 12 月 21 日提出申請的日本專利申請案（日本專利特願 2022-204061），藉由引用而援引其全文。

【符號說明】

【0108】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種處理方法，為包括含有聚醯胺的分離功能層的半透膜的處理方法，具有：

(a) 使多官能胺與所述聚醯胺鍵結的步驟；以及

(b) 使多官能羧酸及多官能醯鹵化物的至少一者與所述聚醯胺鍵結的步驟。

【請求項2】 如請求項 1 所述的處理方法，其中在所述步驟 (a) 之後進行所述步驟 (b)。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述的處理方法，其中所述步驟(a) 中的所述鍵結及所述步驟 (b) 中的所述鍵結均為共價鍵結。

【請求項4】 如請求項 1 或 2 所述的處理方法，其中所述步驟(a) 包括藉由縮合劑使所述多官能胺與所述聚醯胺共價鍵結。

【請求項5】 如請求項 1 或 2 所述的處理方法，其中所述步驟(b) 包括藉由縮合劑使所述多官能羧酸與所述聚醯胺共價鍵結。

【請求項6】 如請求項 1 或 2 所述的處理方法，其中將所述步驟 (a) 及所述步驟 (b) 交替重覆兩次以上。

【請求項7】 如請求項 6 所述的處理方法，其中在所述步驟 (b) 結束所述步驟 (a) 及所述步驟 (b) 的重覆。

【請求項8】 如請求項 1 或 2 所述的處理方法，其中所述半透膜組裝於半透膜元件中，

針對表現出較初始值高 10%以上的鹽透過率及較初始值高 10%以上的中性分子透過率中的至少一者的所述半透膜元件進行

所述步驟 (a) 及所述步驟 (b)。

【請求項9】 如請求項 1 或 2 所述的處理方法，其中針對與選自由 pH4 以下的酸、pH10 以上的鹼及氧化劑所組成的群組中的至少一種藥劑接觸的半透膜進行所述步驟 (a) 及所述步驟 (b)。

【請求項10】 一種處理方法，是包括含有聚醯胺的分離功能層的半透膜的處理方法，具有：

(A) 使包含多官能胺以及縮合劑的水溶液與所述分離功能層接觸的步驟；以及

(B) 使包含多官能羧酸的水溶液及包含多官能醯鹵化物的有機溶媒溶液的至少一者與所述分離功能層接觸的步驟。

【請求項11】 如請求項 10 所述的處理方法，其中在所述步驟 (A) 之後進行所述步驟 (B)。

【請求項12】 如請求項 4 所述的處理方法，其中所述縮合劑為碳二醯亞胺系縮合劑或三嗪系縮合劑。

【請求項13】 如請求項 5 所述的處理方法，其中所述縮合劑為碳二醯亞胺系縮合劑或三嗪系縮合劑。

【請求項14】 如請求項 10 或 11 所述的處理方法，其中所述縮合劑為碳二醯亞胺系縮合劑或三嗪系縮合劑。

【請求項15】 一種半透膜元件的製造方法，是組裝有包括含有聚醯胺的分離功能層的半透膜的半透膜元件的製造方法，具有藉由如請求項 1 或 10 所述的處理方法對所述半透膜進行處理的步驟。

【請求項16】 一種半透膜元件的處理裝置，包括：

第一罐，貯存包含多官能胺的水溶液；

第二罐，貯存包含多官能羧酸的水溶液及包含多官能醯鹵化物的有機溶媒溶液的至少一者；

元件裝設部，裝設至少一個組裝有半透膜的半透膜元件，所述半透膜包括含有聚醯胺的分離功能層；

配管，將所述第一罐與所述元件裝設部加以連接；

配管，將所述第二罐與所述元件裝設部加以連接；

第一泵，處於所述第一罐與所述元件裝設部之間；以及

第二泵，處於所述第二罐與所述元件裝設部之間，

所述半透膜元件的處理裝置進行如請求項 1 或 2 所述的處理方法。

【請求項17】 一種流體處理裝置，使用藉由如請求項 15 所述的半透膜元件的製造方法而獲得的半透膜元件對流體進行處理。

【請求項18】 一種流體處理方法，使用藉由如請求項15所述的半透膜元件的製造方法而獲得的半透膜元件對流體進行處理。



【發明摘要】

【中文發明名稱】半透膜的處理方法、半透膜元件的製造方法、半透膜元件的處理裝置、流體處理方法和流體處理裝置

【中文】

本發明提供一種半透膜的處理方法、半透膜元件的製造方法、半透膜元件的處理裝置、流體處理方法和流體處理裝置，對於除去性能未達到期望水平、或除去性能下降的半透膜，提高其除去性能。本發明的處理方法是一種包括含有聚醯胺的分離功能層的半透膜的處理方法，具有：(a)使多官能胺與所述聚醯胺鍵結的步驟；以及(b)使多官能羧酸及多官能醯鹵化物的至少一者與所述聚醯胺鍵結的步驟。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】半透膜的處理方法、半透膜元件的製造方法、半透膜元件的處理裝置、流體處理方法和流體處理裝置

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種有效用於液狀混合物的選擇性分離的半透膜的處理方法，更詳細而言，是有關於一種包括含有聚醯胺的分離功能層的半透膜的處理方法。

【先前技術】

【0002】 用於分離液狀混合物的半透膜有微細濾膜、超濾膜、奈米濾膜、逆滲透膜等，該些膜例如用於自包含鹽分或有害物的水製造飲用水、製造工業用超純水、排水處理或回收有價物等。

【0003】 目前市售的逆滲透膜及奈米濾膜的大部分為複合半透膜。代表性的複合半透膜具有微多孔支撐膜以及分離功能層，具有高透過性及選擇分離性，所述分離功能層包含藉由多官能胺與多官能醯鹵化物的縮聚反應而獲得的交聯芳香族聚醯胺且包覆微多孔支撐膜。

【0004】 但是，在使用半透膜的過程中由於存在於液狀混合物中的有機物質、無機物質、微生物等所引起的有機污垢、無機污垢（水垢）、生物污垢，導致半透膜的透水性能下降。為了恢復因污垢而下降的透水性能，利用包含酸、鹼的藥液進行膜的清洗。另外，有時為了清洗配管等而供給氯等氧化劑，由於該些氧化劑亦混入

供給至半透膜的液體中，半透膜與氧化劑有時會接觸。因此，即使藉由利用酸或鹼的清洗而除去污垢的成因物質，恢復透水性能，半透膜與氧化劑等藥液的接觸的結果，半透膜的除去性能有時亦會下降。

【0005】 在專利文獻 1 中，作為聚醯胺膜因氧化劑而劣化的原因，可列舉由於 C-N 鍵（醯胺鍵）被切斷而使篩網結構崩解的情況。另外，在專利文獻 1 中，作為如此般劣化的膜的阻止率提高方法，揭示了在醯胺鍵的切斷部分產生的羧基上鍵結胺基化合物的方法。專利文獻 1 所記載的阻止率提高方法包括使分子量小於 200 的第一有機化合物、分子量 200 以上且小於 500 的第二有機化合物、分子量 500 以上的第三有機化合物穿過聚醯胺膜的步驟。

作為第一有機化合物及第二有機化合物，可列舉：苯胺、二胺基苯等芳香族胺基化合物，甲胺、1,9-二胺基壬烷等脂肪族胺基化合物等，作為第三有機化合物，可列舉具有羧基、胺基、羥基或環狀結構的化合物，例如單寧酸及肽。

【0006】 根據專利文獻 1，認為低分子量的第一有機化合物及第二有機化合物相對於水的溶解性高，與膜的羧基反應而鍵結於逆滲透膜，形成不溶性的鹽，而堵塞因膜的劣化產生的孔，第三有機化合物堵塞膜的大的劣化部位，均提高膜的阻止率。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 專利文獻 1：日本專利特開 2012-187469 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】 本發明的課題在於提供一種處理方法，對於除去性能未達到期望水平、或除去性能下降的半透膜，可提高其除去性能。

[解決課題之手段]

【0009】 為了解決所述課題，本發明的半透膜的處理方法、半透膜元件的製造方法和處理裝置以及使用半透膜元件的流體處理方法和流體處理裝置包括以下的任一結構。

[1]一種處理方法，為包括含有聚醯胺的分離功能層的半透膜的處理方法，具有：

(a) 使多官能胺與所述聚醯胺鍵結的步驟；以及

(b)使多官能羧酸及多官能醯鹵化物的至少一者與所述聚醯胺鍵結的步驟。

[2]如所述[1]所述的處理方法，其中在所述步驟(a)之後進行所述步驟(b)。

[3]如所述[1]或[2]所述的處理方法，其中所述步驟(a)中的所述鍵結及所述步驟(b)中的所述鍵結均為共價鍵結。

[4]如所述[1]至[3]中任一項所述的處理方法，其中所述步驟(a)包括藉由縮合劑使所述多官能胺與所述聚醯胺共價鍵結。

[5]如所述[1]至[4]中任一項所述的處理方法，其中所述步驟(b)包括藉由縮合劑使所述多官能羧酸與所述聚醯胺共價鍵結。

[6]如所述[1]至[5]中任一項所述的處理方法，其中將所述步

驟 (a) 及所述步驟 (b) 交替重覆兩次以上。

[7]如所述[6]所述的處理方法，在所述步驟 (b) 結束所述步驟 (a) 及所述步驟 (b) 的重覆。

[8]如所述[1]至[7]中任一項所述的處理方法，其中所述半透膜組裝於半透膜元件中，針對表現出較初始值高 10%以上的鹽透過率及較初始值高 10%以上的中性分子透過率中的至少一者的所述半透膜元件進行所述步驟 (a) 及所述步驟 (b)。

[9]如所述[1]至[8]中任一項所述的處理方法，其中針對與選自由 pH4 以下的酸、pH10 以上的鹼及氧化劑所組成的群組中的至少一種藥劑接觸的半透膜進行所述步驟 (a) 及所述步驟 (b)。

[10]一種處理方法，是包括含有聚醯胺的分離功能層的半透膜的處理方法，具有：

(A) 使包含多官能胺以及縮合劑的水溶液與所述分離功能層接觸的步驟；以及

(B) 使包含多官能羧酸的水溶液及包含多官能醯鹵化物的有機溶媒溶液的至少一者與所述分離功能層接觸的步驟。

[11]如所述[10]所述的處理方法，其中在所述步驟 (A) 之後進行所述步驟 (B)。

[12]如所述[4]、[5]、[10]或[11]所述的處理方法，其中所述縮合劑為碳二醯亞胺系縮合劑或三嗪系縮合劑。

[13]一種半透膜元件的製造方法，是組裝有包括含有聚醯胺的分離功能層的半透膜的半透膜元件的製造方法，具有藉由如所

述[1]至[12]中任一項所述的處理方法對所述半透膜進行處理的步驟。

[14]一種半透膜元件的處理裝置，包括：

第一罐，貯存包含多官能胺的水溶液；

第二罐，貯存包含多官能羧酸的水溶液及包含多官能醯鹵化物的有機溶媒溶液的至少一者；

元件裝設部，裝設至少一個組裝有半透膜的半透膜元件，所述半透膜包括含有聚醯胺的分離功能層；

配管，將所述第一罐與所述元件裝設部加以連接；

配管，將所述第二罐與所述元件裝設部加以連接；

第一泵，處於所述第一罐與所述元件裝設部之間；以及

第二泵，處於所述第二罐與所述元件裝設部之間，

所述半透膜元件的處理裝置進行如所述[1]至[12]中任一項所述的處理方法。

[15]一種流體處理裝置，使用藉由如所述[13]所述的半透膜元件的製造方法而獲得的半透膜元件對流體進行處理。

[16]一種流體處理方法，使用藉由如所述[13]所述的半透膜元件的製造方法而獲得的半透膜元件對流體進行處理。

[發明的效果]

【0010】 藉由本發明，可提高除去性能未達到期望水平、或除去性能下降的半透膜的除去性能。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0011】 以下，更詳細地說明本發明。

再者，在本說明書中，「質量」與「重量」為相同含義。

【0012】 <處理方法>

(1) 概要

以下，對一種處理方法進行說明，其為包括含有聚醯胺的分離功能層的半透膜（聚醯胺半透膜）的處理方法，具有：

(a) 使多官能胺與所述聚醯胺鍵結的步驟；以及

(b) 使多官能羧酸及多官能醯鹵化物的至少一者與所述聚醯胺鍵結的步驟。

【0013】 藉由本處理方法，可提高不滿足所期望的性能或因與藥液的接觸而無法滿足所期望的性能的半透膜的性能。

【0014】 本實施形態的半透膜所包括的分離功能層所含的聚醯胺可藉由與混入供給至半透膜的原水中的氧化劑接觸而水解。水解後的部分變成粗大孔，除去對象物質透過。另外，在粗大孔中，由於聚醯胺的水解而使羧基露出。

【0015】 藉由使多官能胺與聚醯胺分離功能層中的羧基等官能基鍵結，可縮小粗大孔。此處，所謂鍵結，是指離子鍵結、共價鍵結、分子間力（凡得瓦力（van der Waals force）、氫鍵結）中的任一種鍵結。

另外，藉由使多官能羧酸及多官能醯鹵化物的至少一者與聚

醯胺分離功能層中的胺基等官能基鍵結，亦可縮小粗大孔。

【0016】 在本實施形態的半透膜的處理方法中，藉由使多官能胺、以及多官能羧酸及多官能醯鹵化物的至少一者與聚醯胺鍵結，可縮小粗大孔，提高半透膜的性能。

更具體而言，多官能胺與聚醯胺分離功能層中的末端羧基之間可生成醯胺鍵，多官能羧酸及多官能醯鹵化物與聚醯胺分離功能層中的末端胺基之間可生成醯胺鍵。

進而，藉由重覆進行使多官能胺、多官能羧酸及多官能醯鹵化物中的至少一者鍵結的步驟，可進一步縮小粗大孔。

【0017】 (2) 多官能胺的鍵結步驟 (a)

作為多官能胺，可例示多官能芳香族胺及多官能脂肪族胺。

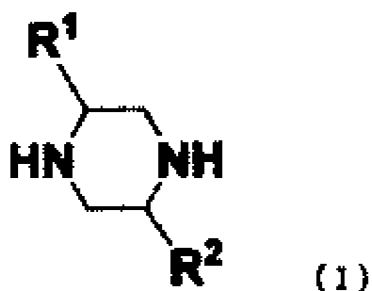
【0018】 所謂多官能芳香族胺是指在一分子中具有兩個以上的一級胺基及二級胺基中的至少一個胺基，並且胺基中的至少一個為一級胺基的芳香族胺。作為多官能芳香族胺，例如可列舉：鄰苯二胺、間苯二胺、對苯二胺、鄰苯二甲胺、間苯二甲胺、對苯二甲胺、鄰二胺基吡啶、間二胺基吡啶、對二胺基吡啶等兩個胺基以鄰位、間位、對位中任一位置關係與芳香環鍵結而成的化合物、1,3,5-三胺基苯、1,2,4-三胺基苯、3,5-二胺基苯甲酸、3-胺基苄胺、4-胺基苄胺等。特別是，就獲得選擇分離性、透過性及耐熱性優異的半透膜的觀點而言，較佳地使用間苯二胺、對苯二胺或者 1,3,5-三胺基苯。

【0019】 所謂多官能脂肪族胺，是指在一分子中具有兩個以上的

胺基的脂肪族胺。作為多官能脂肪族胺，可例示哌嗪及其衍生物以及乙二胺。

【0020】 哌嗪及其衍生物具體而言由下述通式 (I) 表示。

【0021】 [化 1]



【0022】 (R^1 、 R^2 分別為 -H 或 $-(CH_2)_n-CH_3$ ， n 為 0~3 的整數)

【0023】 作為哌嗪及其衍生物，可例示：哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、2-甲基哌嗪、2,6-二甲基哌嗪、2,3,5-三甲基哌嗪、2,5-二乙基哌嗪、2,3,5-三乙基哌嗪、2-正丙基哌嗪、2,5-二正丁基哌嗪等。特佳地使用哌嗪或二甲基哌嗪。

【0024】 在本步驟中，只要使用至少一種多官能胺即可，亦可自多官能芳香族胺及多官能脂肪族胺中選擇兩種以上的化合物來使用。

【0025】 所述步驟 (a) 可包括藉由縮合劑使多官能胺與聚醯胺共價鍵結。具體而言，本步驟能夠作為使包含多官能胺以及縮合劑的水溶液與分離功能層接觸的步驟 (A) 來實施。藉由使水溶液與分

離功能層的表面接觸來實施與分離功能層的接觸。

【0026】 關於多官能胺水溶液與分離功能層表面的接觸時間，每一次處理中較佳為 1 分鐘以上且 72 小時以內，更佳為 30 分鐘以上且 48 小時以內，進而佳為 1 小時以上且 24 小時以內。

【0027】 多官能胺水溶液的多官能胺的濃度較佳為 0.005 質量%以上且 0.5 質量%以下，更佳為 0.01 質量%以上且 0.3 質量%以下。

【0028】 多官能胺水溶液的縮合劑的濃度較佳為 0.001 質量%以上且 1.0 質量%以下，更佳為 0.005 質量%以上且 0.3 質量%以下。藉由縮合劑的濃度為 0.001 質量%以上，可使存在於聚醯胺分離功能層中的末端羧基與多官能胺充分鍵結。

【0029】 關於縮合劑的種類將後述。

【0030】 多官能胺水溶液的供給溫度高時容易促進羧基與多官能胺的鍵結，但過高時半透膜受到熱帶來的影響，因此較佳為 10℃以上且 50℃以下，更佳為 20℃以上且 45℃以下。

【0031】 另外，為了促進羧基與多官能胺的鍵結，多官能胺水溶液的 pH 可為 10 以上且 13 以下。

【0032】 (3) 多官能羧酸或多官能醯鹵化物的鍵結步驟 (b)

所謂多官能羧酸是指在一分子中具有兩個以上的羧基的羧酸。作為多官能羧酸，可列舉：草酸、丙二酸、馬來酸、富馬酸、戊二酸、1,3,5-環己烷三羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、1,3,5-苯三羧酸（以下為「均苯三甲酸」）、1,2,4-苯三羧酸、1,3-苯二羧酸、1,4-苯二羧酸等。在多官能羧酸中，較佳為 1,3,5-苯三羧

酸。作為多官能羧酸，可使用僅一種化合物，亦可組合兩種以上的化合物。

【0033】 所謂多官能醯鹵化物，是指在一分子中具有兩個以上的鹵化羰基的醯鹵化物。多官能醯鹵化物可藉由與末端胺基的反應而形成醯胺鍵。

【0034】 多官能醯鹵化物例如可使用：草酸、丙二酸、馬來酸、富馬酸、戊二酸、1,3,5-環己烷三羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、均苯三甲酸、1,2,4-苯三羧酸、1,3-苯二羧酸、1,4-苯二羧酸等鹵化物。在醯鹵化物中，較佳為醯氯化物。

【0035】 多官能醯鹵化物較佳為多官能芳香族醯鹵化物。所謂多官能芳香族醯鹵化物，具體而言，是指在一分子中具有至少兩個、較佳為 2 個～4 個鹵化羰基的芳香族醯鹵化物（即，多官能芳香族醯鹵化物）。例如，作為三官能醯鹵化物，可列舉均苯三甲醯氯等，作為二官能醯鹵化物，可列舉：聯苯二羧二醯氯、偶氮苯二羧二醯氯、對苯二甲醯氯、間苯二甲醯氯、萘二羧醯氯等。該些多官能芳香族醯鹵化物可使用僅一種化合物，亦可組合兩種以上的化合物。

【0036】 在步驟（b）中，多官能羧酸用作水溶液，多官能醯鹵化物用作有機溶媒溶液。即，本步驟能夠作為使包含多官能羧酸的水溶液及包含多官能醯鹵化物的有機溶媒溶液中的至少一者與分離功能層接觸的步驟（B）來實施。與步驟（A）同樣地，藉由使水溶液或有機溶媒溶液與分離功能層的表面接觸來實施與分離功能層的接觸。

【0037】 關於多官能羧酸水溶液或者包含多官能醯鹵化物的有機溶媒溶液（以下亦稱為多官能醯鹵化物溶液）與膜面的接觸時間，每一次處理中較佳為 1 分鐘以上且 6 小時以內，更佳為 10 分鐘以上且 3 小時以內。

【0038】 多官能羧酸水溶液的多官能羧酸的濃度較佳為 0.005 質量%以上且 0.5 質量%以下，更佳為 0.01 質量%以上且 0.3 質量%以下。

【0039】 步驟(b)可包括藉由縮合劑使所述多官能羧酸與所述聚醯胺共價鍵結。多官能羧酸水溶液的縮合劑的濃度較佳為 0.001 質量%以上且 1.0 質量%以下，更佳為 0.005 質量%以上且 0.3 質量%以下。藉由縮合劑的濃度為 0.001 質量%以上，可使存在於聚醯胺分離功能層中的末端胺基與多官能羧酸充分鍵結。

【0040】 為了促進胺基與多官能羧酸的鍵結，並且抑制熱對半透膜的影響，多官能羧酸水溶液的溫度較佳為 10°C 以上且 50°C 以下，更佳為 20°C 以上且 45°C 以下。

【0041】 另外，為了促進胺基與多官能羧酸的鍵結，多官能羧酸水溶液的 pH 可為 10 以上且 13 以下。

【0042】 作為溶解多官能醯鹵化物的有機溶媒，使用與水不混溶、溶解性參數（SP（solubility parameter）值）為 15.2（MPa）^{1/2} 以上、且辛醇/水分配係數（logP）為 3.2 以上的有機溶媒。另外，有機溶媒較佳為不破壞支撐體，特別是多孔性支撐層。作為滿足所述的有機溶媒的代表例，可較佳地使用：辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、

十二烷、異十二烷、十三烷、十四烷、十七烷、十六烷、異癸烷、環辛烷、異辛烷、乙基環己烷、1-辛烯、1-癸烯等單體或該些的混合物。

【0043】 含有多官能醯鹵化物的有機溶媒溶液的多官能醯鹵化物的濃度較佳為 0.005 質量%以上且 0.5 質量%以下，更佳為 0.01 質量%以上且 0.3 質量%以下。

【0044】 含有多官能醯鹵化物的有機溶媒溶液的溫度高時容易促進胺基與多官能醯鹵化物的鍵結，但過高時半透膜受到熱所帶來的影響，因此較佳為 10°C 以上且 50°C 以下，更佳為 20°C 以上且 45°C 以下。

【0045】 步驟 (a) 及步驟 (b) 較佳為在步驟 (a) 之後進行步驟 (b)。在粗大孔中，由於羧基藉由聚醯胺的水解而露出，因此藉由在步驟 (a) 之後進行步驟 (b)，可效率良好地使多官能胺及多官能羧酸、或者多官能醯鹵化物與聚醯胺鍵結。同樣，關於步驟 (A) 及步驟 (B)，較佳為在步驟 (A) 之後進行步驟 (B)。

【0046】 另外，步驟 (a) 及步驟 (b) 藉由交替重覆兩次以上，可使除去性能提高效果變高。步驟 (a) 及步驟 (b) 的重覆較佳為在步驟 (b) 結束。其原因在於藉由利用羧基修飾胺基，可使除去性能及透水性能穩定。同樣，步驟 (A) 及步驟 (B) 亦較佳為交替重覆兩次以上，步驟 (A) 及步驟 (B) 的重覆較佳為在步驟 (B) 結束。

【0047】 多官能胺水溶液、及多官能羧酸水溶液或者多官能醯鹵

化物溶液與分離功能層的接觸可在聚醯胺半透膜被組裝至半透膜元件（有時簡稱為「元件」）中的狀態下進行。該些溶液可連續地供給至元件，亦可在向元件供給溶液後靜置而將半透膜浸漬於該些溶液中，亦可使元件浸漬於溶液中。藉由使溶液流過元件中的半透膜的供給側流路，可使溶液與分離功能層接觸。

【0048】 再者，多官能胺水溶液、多官能羧酸水溶液以及縮合劑可同時供給至元件，亦可先將僅包含縮合劑的水溶液供給至半透膜元件，然後供給多官能胺水溶液或多官能羧酸水溶液。

【0049】 另外，多官能胺水溶液與分離功能層表面的接觸時間較佳為較多官能羧酸水溶液或包含多官能醯鹵化物的有機溶媒溶液與分離功能層表面的接觸時間長。藉由使多官能胺水溶液與分離功能層表面的接觸時間較多官能羧酸水溶液或包含多官能醯鹵化物的有機溶媒溶液與分離功能層表面的接觸時間長，可縮短總處理時間。

【0050】 在本實施形態中，較佳為將半透膜組裝於半透膜元件中，針對表現出較初始值高 10% 以上的鹽透過率及較初始值高 10% 以上的中性分子透過率的至少一者的半透膜元件，進行所述步驟（a）及步驟（b）。對於步驟（A）及步驟（B）亦同樣。

【0051】 此處，「初始值」是根據元件的規格單中記載的標準鹽除去率或標準中性分子除去率計算的鹽透過率或中性分子透過率。藉由下述式計算元件的鹽透過率及中性分子透過率。

鹽透過率 (%) = 100 - 鹽除去率 (%)

中性分子透過率 (%) = 100 - 中性分子除去率 (%)

【0052】 (4) 利用共價鍵結的鍵結

在本實施形態中，步驟 (a) 中的鍵結及步驟 (b) 中的鍵結均較佳為共價鍵結。藉由利用共價鍵結進行鍵結，可形成鍵結力高的鍵，因此即使在長時間進行運轉的情況下或與酸或鹼等藥液接觸之後，亦可更穩定地維持膜性能。為了使步驟 (a) 的鍵結為共價鍵結，例如可使用縮合劑，為了使步驟 (b) 的鍵結為共價鍵結，可使用縮合劑或使用多官能醯鹵化物溶液。對於步驟 (A) 及步驟 (B) 亦同樣。

【0053】 (5) 縮合劑

作為所述步驟 (a) 及步驟 (b)、或者步驟 (A) 及步驟 (B) 中使用的縮合劑，可列舉如下化合物為例：N,N'-二異丙基碳二醯亞胺、N,N'-二環己基碳二醯亞胺、1-(3-二甲基胺基丙基)-3-乙基碳二醯亞胺、1-(3-二甲基胺基丙基)-3-乙基碳二醯亞胺鹽酸鹽（以下稱為「EDC-HCl」）等碳二醯亞胺系縮合劑；N,N'-羰基二咪唑、1,1'-羰基二(1,2,4-三唑)等咪唑系縮合劑；4-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)-4-甲基嗎啉鎊氯化物（以下稱為「DMT-MM」）、3-(二乙氧基磷醯氧基)-1,2,3-苯並三嗪-4(3H)-酮、O-(苯並三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲六氟磷酸鹽、O-(3,4-二氫-4-氧代-1,2,3-苯並三嗪-3-基)-N,N,N',N'-四甲基脲四氟硼酸鹽、三氟甲磺酸(4,6-二甲氧

基-1,3,5-三嗪-2-基)-(2-辛氧基-2-氧代乙基)二甲基銨等三嗪系縮合劑；1H-苯並三唑-1-基氧基三(二甲基胺基)磷六氟磷酸鹽、(7-氮苯並三唑-1-基氧基)三吡咯啉酮磷六氟磷酸鹽、溴三(二甲基胺基)磷六氟磷酸鹽、氯三吡咯啉酮磷六氟磷酸鹽等磷系縮合劑；O-(7-氮雜苯並三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲六氟磷酸鹽、O-(N-琥珀醯亞胺基)-N,N,N',N'-四甲基脲四氟硼酸鹽、O-(N-琥珀醯亞胺基)-N,N,N',N'-四甲基脲六氟磷酸鹽、S-(1-氧化物-2-吡啶基)-N,N,N',N'-四甲基脲四氟硼酸鹽、O-[2-氧代-1(2H)-吡啶基]-N,N,N',N'-四甲基脲四氟硼酸鹽等脲系縮合劑；{[(1-氰基-2-乙氧基-2-氧代亞乙基)胺基]氧基}-4-嗎啉代亞甲基}二甲基銨六氟磷酸鹽、2-氯-1,3-二甲基咪唑鎊六氟磷酸鹽、1-(氯-1-吡咯啉基亞甲基)吡咯啉鎊六氟磷酸鹽、2-氟-1,3-二甲基咪唑鎊六氟磷酸鹽、氟-N,N,N',N'-四甲基甲脒鎊六氟磷酸鹽、硫酸等。

【0054】 所述中，較佳為碳二醯亞胺系縮合劑或三嗪系縮合劑的縮合劑，就較佳為在含水系的縮合這一點而言，若為碳二醯亞胺系縮合劑，則可較佳地使用 EDC-HCl，若為三嗪系縮合劑，則可較佳地使用 DMT-MM。

【0055】 (6) 其他要素

在多官能胺水溶液、及多官能羧酸水溶液或含有多官能醯鹵化物的有機溶媒中，視需要分別可包含醯化觸媒、極性溶媒、酸補充劑、抗氧化劑等化合物。

【0056】 < 清洗 >

在進行基於所述步驟 (a) 及步驟 (b)、所述步驟 (A) 及步驟 (B) 的處理之前，亦可對聚醯胺半透膜進行使用藥液的清洗。藉由清洗可除去沈積於膜面的物質 (污垢)。

【0057】 作為對無機污垢 (水垢) 的清洗，主要使用酸，可列舉鹽酸、硝酸、硫酸、檸檬酸、草酸等。酸的 pH 越低，清洗效果越大，但半透膜的劣化亦越大，因此 pH 較佳為 0 以上且 4 以下，更佳為 1 以上且 3 以下。

【0058】 作為對有機污垢的清洗，主要使用鹼，可列舉氫氧化鈉、氫氧化鉀等。鹼的 pH 越高清洗效果越大，因此較佳為 10 以上且 14 以下，更佳為 11 以上且 13 以下。

【0059】 另外，在為了清洗生物污垢而使用氯等氧化劑的情況下，作為氧化劑，可列舉次氯酸鹽、氯化異三聚氰酸鹽、過碳酸鹽、臭氧、高錳酸鉀等。

【0060】 用於清洗的藥劑可使用僅一種，亦可使用多種。

【0061】 < 半透膜 >

所述處理方法可廣泛應用於包括含有聚醯胺的分離功能層的半透膜 (聚醯胺半透膜)。半透膜較佳為包括作為逆滲透膜或奈米濾膜的分離性能。

【0062】 半透膜可更包括支撐體而以複合膜的形態使用。支撐體可包括基材及多孔性支撐層，亦可僅由多孔性支撐體構成。

【0063】 基材較佳為不織布 (包括長纖維不織布及短纖維不織布)、或編織物。基材例如由聚酯系聚合物、聚醯胺系聚合物、聚

烯烴系聚合物及該些的混合物或共聚物構成。

【0064】 多孔性支撐層是具有較基材更緻密的結構的多孔質的層。分離功能層形成於多孔性支撐層上，多孔性支撐層中的分離功能層側的面的孔徑例如為 0.1 nm 以上且 100 nm 以下。

【0065】 作為構成多孔性支撐層的材料，可列舉：聚砜、聚醚砜、聚醯胺、聚酯、纖維素系聚合物、乙烯基聚合物、聚苯硫醚、聚苯硫醚砜、聚苯砜及聚伸苯基氧化物等。此處，作為纖維素系聚合物，可列舉乙酸纖維素、硝酸纖維素等，作為乙烯基聚合物，可列舉聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚丙烯腈等。

【0066】 分離功能層較佳為含有交聯芳香族聚醯胺作為主要成分。所謂主要成分，是指在分離功能層的成分中佔 50 質量%以上的成分。分離功能層中的交聯芳香族聚醯胺的含有率較佳為 80 質量%以上，更佳為 90 質量%以上。

【0067】 交聯芳香族聚醯胺是指多官能芳香族胺與多官能芳香族醯氯的聚合物。

【0068】 作為多官能芳香族胺及多官能芳香族醯氯，較佳地使用針對所述處理方法的步驟（a）及步驟（b）而列舉的化合物。

【0069】 分離功能層較佳為藉由使用包含多官能芳香族胺的水溶液、以及包含多官能芳香族醯氯的有機溶媒溶液的界面聚合而形成。界面聚合的步驟具有：(i) 將含有多官能芳香族胺的水溶液塗佈於支撐體（在支撐體具有基材以及多孔性支撐層的情況下為多孔性支撐層）的步驟；以及 (ii) 在所述步驟（i）後的支撐體（在

支撐體具有基材以及多孔性支撐層的情況下為多孔性支撐層)塗佈含有多官能芳香族醯氯的有機溶媒溶液的步驟。

【0070】 在步驟(i)及步驟(ii)中，作為塗佈方法，可例示：浸漬、噴淋、塗敷。

【0071】 作為步驟(ii)中的有機溶媒，較佳地應用在所述處理方法的步驟(b)中列舉的溶媒。

【0072】 <半透膜元件>

半透膜與塑膠網等供給側流路材料、經編織物等透過側流路材料、視需要用於提高耐壓性的膜一起圍繞穿設有多個孔的筒狀的集水管捲繞，而較佳地用作螺旋型的半透膜元件。進而，亦可形成為將該元件串聯或並聯地連接並收納於壓力容器中的半透膜模組。

【0073】 另外，半透膜或其元件、模組可與向它們供給供給水的泵、對該供給水進行預處理的裝置等組合而構成流體分離裝置。藉由使用該分離裝置，可將供給水分離為飲用水等透過水與未透過膜的濃縮水，而獲得符合目的的水。

【0074】 <處理裝置>

為了進行所述半透膜的處理方法，本實施形態的半透膜元件的處理裝置包括：第一罐，貯存包含多官能胺的水溶液；第二罐，貯存包含多官能羧酸的水溶液及包含多官能醯氯化物的有機溶媒溶液的至少一者；元件裝設部，裝設至少一個組裝有半透膜的半透膜元件，所述半透膜包括含有聚醯胺的分離功能層；配管，將所述

第一罐與所述元件裝設部加以連接；配管，將所述第二罐與所述元件裝設部加以連接；第一泵，處於所述第一罐與所述元件裝設部之間；以及第二泵，處於所述第二罐與所述元件裝設部之間。具體而言，本實施形態的半透膜元件的處理裝置包括如下構件而構成：半透膜單元，包括裝填作為元件裝設部的半透膜元件的容器；配管，將半透膜單元與各罐加以連接；以及泵，連接於所述配管。

將第一罐及第二罐與半透膜元件加以連接的配管較佳為以自半透膜的分離功能層側供給各溶液的方式連接。

【0075】 處理裝置可更包括用於清洗的溶液用的罐、泵、配管系統。

【0076】 藉由本發明的處理方法處理的聚醯胺半透膜是除去性能未達到期望水平、或除去性能下降的半透膜。例如，若對進行了所述清洗處理的半透膜、具體而言為與選自由 pH4 以下的酸、pH10 以上的鹼及氧化劑所組成的群組中的至少一種藥劑接觸的半透膜進行所述步驟 (a) 及步驟 (b)、或者步驟 (A) 及步驟 (B)，則可使除去性能提高。即，根據本發明，亦提供一種聚醯胺半透膜的除去性能提高方法。

【0077】 另外，根據本發明，提供一種半透膜元件的製造方法，所述半透膜元件的製造方法具有利用具有如上所述的步驟 (a) 及步驟 (b)、或者步驟 (A) 及步驟 (B) 的處理方法對聚醯胺半透膜進行處理的步驟。

【0078】 < 半透膜元件的利用 >

藉由所述製造方法而獲得的半透膜元件串聯或並聯地連接並收納於壓力容器中，從而用作半透膜模組。半透膜元件、半透膜模組可與向它們供給流體的泵、或對該流體進行預處理的裝置等組合而構成流體處理裝置。

【0079】 本發明的流體處理方法是使用藉由所述製造方法而獲得的半透膜元件對流體進行處理的方法，例如，適合處理包含鹽分或有害物的水、工廠廢水、生活廢水等。

[實施例]

【0080】 以下藉由實施例更具體地說明本發明。但是，本發明並不由其限定。

【0081】 （膜透過通量）

針對以操作壓力 5.5 MPa、回收率 8%向元件供給製備成 pH6.5 的海水（溶解固體總量（Total Dissolved Solids, TDS）濃度 3.5%、硼濃度約 5 ppm），實施 24 小時的膜過濾處理後的供給水（海水）的膜透過水流量，以膜面每一平方米、每一日的透水量（立方米）表示膜透過通量（ $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{日}$ ）。

【0082】 （鹽（TDS）除去率、硼除去率）

針對以操作壓力 5.5 MPa、回收率 8%向元件供給製備成 pH6.5 的海水（TDS 濃度 3.5%、硼濃度約 5 ppm），實施 24 小時膜過濾處理的時刻的供給水與透過水，藉由傳導率測定求出鹽（TDS）濃度，藉由電感耦合電漿（inductively coupled plasma, ICP）發光分析裝置（安捷倫科技（Agilent Technologies）公司製造的 5110 ICP-

OES) 求出硼濃度，根據下述式算出鹽 (TDS) 除去率及硼除去率。

鹽除去率 (%) = $100 \times \{1 - (\text{透過水中的鹽濃度} / \text{供給水中的鹽濃度})\}$

硼除去率 (%) = $100 \times \{1 - (\text{透過水中的硼濃度} / \text{供給水中的硼濃度})\}$

【0083】 (酸浸漬試驗)

針對以操作壓力 5.5 MPa、回收率 8% 向元件供給製備成 pH6.5 的海水 (TDS 濃度 3.5%、硼濃度約 5 ppm)，實施 24 小時膜過濾處理後的元件，在 25°C 下供給 pH1.0 的包含硫酸的溶液，並使其靜置浸漬 24 小時。然後利用純水對元件內進行置換。

【0084】 (鹼浸漬試驗)

針對以操作壓力 5.5 MPa、回收率 8% 向元件供給製備成 pH6.5 的海水 (TDS 濃度 3.5%、硼濃度約 5 ppm)，實施 24 小時膜過濾處理後的元件，在 25°C 下供給 pH13.0 的包含氫氧化鈉水溶液的溶液，並使其靜置浸漬 24 小時。然後利用純水對元件內進行置換。

【0085】 (膜透過通量比、鹽 (TDS) 透過率比、硼透過率比)

膜透過通量比、鹽 (TDS) 透過率比、硼透過率比分別由下述式算出。

膜透過通量比 = (酸浸漬試驗後、鹼浸漬試驗後或加速劣化處

理後的膜透過通量) / (酸浸漬試驗前、鹼浸漬試驗前或加速劣化處理前的膜透過通量)

鹽透過率比={100- (酸浸漬試驗後、鹼浸漬試驗後或加速劣化處理後的鹽除去率)} / {100- (酸浸漬試驗前、鹼浸漬試驗前或加速劣化處理前的鹽除去率)}

硼透過率比={100- (酸浸漬試驗後、鹼浸漬試驗後或加速劣化處理後的硼除去率)} / {100- (酸浸漬試驗前、鹼浸漬試驗前或加速劣化處理前的硼除去率)}

【0086】 [參考例 1]

實施了東麗公司製造的海水淡化用逆滲透膜元件 TM810V 的性能評價 (膜透過通量、鹽除去率及硼除去率測定)。然後，對實施了酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗的元件亦同樣地實施性能評價。

【0087】 [參考例 2]

向東麗公司製造的海水淡化用逆滲透膜元件 TM810V 在 25℃ 下以 24 小時供給 pH13.0 的包含氫氧化鈉水溶液的溶液，接下來，在 25℃ 下以 24 小時供給 pH1.0 的包含硫酸的溶液，藉此進行膜的加速劣化處理。然後，實施該元件的性能評價。

【0088】 [參考例 3]

與參考例 2 同樣地，對東麗公司製造的海水淡化用逆滲透膜元件 TM810V，利用酸及鹼進行膜的加速劣化處理後，進而在 25℃ 下以 24 小時供給氯濃度調整為 100 ppm 的包含次氯酸鈉的水溶

液，進而進行膜的加速劣化處理。然後，實施該元件的性能評價。

【0089】 [實施例 1]

對參考例 2 中獲得的加速劣化的半透膜元件進行如下處理：在 25℃ 下以 1.5 小時供給包含 0.05 質量%的間苯二胺、0.10 質量%的 DMT-MM 的水溶液，接下來在 25℃ 下以 1.5 小時供給包含 0.05 質量%的均苯三甲酸、0.10 質量%的 DMT-MM 的水溶液。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。

【0090】 [實施例 2]

除了分別進行兩次間苯二胺水溶液及均苯三甲酸水溶液的供給以外，與實施例 1 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。藉由重覆兩次處理，處理後的半透膜元件的性能與實施例 1 相比進一步提高。

【0091】 [實施例 3]

除了分別進行三次間苯二胺水溶液及均苯三甲酸水溶液的供給以外，與實施例 1 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。藉由重覆三次處理，處理後的半透膜元件的性能與實施例 2 相比進一步提高，且提高至接近參考例 1 的性能。

【0092】 [實施例 4]

除了更換間苯二胺水溶液與均苯三甲酸水溶液的供給順序並

分別進行三次供給以外，與實施例 1 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。在按照步驟 (b)、步驟 (a) 的順序處理的情況下，與實施例 3 相比性能提高效果低。

【0093】 [實施例 5]

交替進行兩次間苯二胺水溶液與均苯三甲酸水溶液的供給後，供給間苯二胺水溶液，除此以外，與實施例 1 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。藉由處理，半透膜元件的性能充分提高，但由於聚醯胺的末端為胺基，因此與聚醯胺末端為羧基的實施例 2 及實施例 3 相比，酸浸漬、鹼浸漬後的性能劣化大。

【0094】 [實施例 6]

更換間苯二胺與均苯三甲酸水溶液的供給順序而進行兩次供給後，供給均苯三甲酸水溶液，除此以外，與實施例 1 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。與實施例 4 相比性能提高效果低，但由於聚醯胺的末端為羧基，因此與實施例 4 相比酸浸漬、鹼浸漬後的性能劣化低。

【0095】 [實施例 7]

在 25°C 下以 1.5 小時供給包含 0.05 質量%的均苯三甲醯氯的癸烷溶液代替包含 0.05 質量%的均苯三甲酸、0.10 質量%的 DMT-

MM 的水溶液，除此以外，與實施例 3 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。即使使用包含均苯三甲醯氯的癸烷溶液代替包含均苯三甲酸以及 DMT-MM 的水溶液，亦與實施例 3 同樣地處理後的半透膜元件的性能提高。

【0096】 [實施例 8]

除了使用參考例 3 中獲得的加速劣化的半透膜元件以外，與實施例 3 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。對於進一步劣化的半透膜元件，在本處理條件下，性能提高效果不充分。

【0097】 [實施例 9]

除了將間苯二胺、均苯三甲酸、DMT-MM 的濃度增加至 2 倍以外，與實施例 8 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。藉由使各處理的供給濃度為 2 倍，各處理中的反應率變高，與實施例 8 相比處理後的半透膜元件的性能提高。

【0098】 [實施例 10]

除了將各處理的供給時間變更為 4 小時以外，與實施例 8 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。藉由使各處理的供給時間為 4 小時，各處理中的反應率變高，與實施例 8 相

比處理後的半透膜元件的性能提高。

【0099】 [實施例 11]

除了將各處理的供給溫度變更為 40°C 以外，與實施例 8 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。藉由使各處理的供給溫度為 40°C，各處理中的反應率變高，與實施例 8 相比處理後的半透膜元件的性能提高。

【0100】 [實施例 12]

除了將各處理的供給時間變更為 4 小時、將供給溫度變更為 40°C 以外，與實施例 8 同樣地進行處理。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。藉由使各處理的供給濃度為 2 倍、供給時間為 4 小時、供給溫度為 40°C，各處理中的反應率變高，與實施例 8 相比處理後的半透膜元件的性能大幅提高，且提高至接近參考例 1 的性能。

【0101】 [比較例 1]

對參考例 2 中獲得的加速劣化的半透膜元件進行如下處理：在 25°C 下以 1.5 小時供給包含 0.05 質量%的間苯二胺、0.10 質量%的 DMT-MM 的水溶液。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。僅進行步驟 (a)，與實施例 3 相比酸浸漬及鹼浸漬後的性能劣化大。

【0102】 [比較例 2]

對參考例 2 中記載的加速劣化的半透膜元件進行如下處理：在 25℃ 下以 1.5 小時供給包含 0.05 質量%的均苯三甲酸、0.10 質量%的 DMT-MM 的水溶液。對處理後的半透膜元件實施性能評價後，實施酸浸漬試驗或鹼浸漬試驗，再次對半透膜元件實施性能評價。僅進行步驟 (b)，處理後的半透膜元件的性能提高效果低。

【0103】 將實施例 1～實施例 12 及比較例 1～比較例 2 的處理方法示於表 1，將參考例 1～參考例 3 中獲得的半透膜元件的性狀示於表 2，將參考例 1、實施例 1～實施例 12 及比較例 1～比較例 2 中獲得的半透膜元件的性能示於表 3。

如實施例 1～實施例 12 所示，可知應用了本實施形態的處理方法的半透膜元件的性能接近加速劣化前的初始性能，在短時間內具有優異的性能提高效果。

【0104】 [表 1]

表 1

	被處理膜	處理										
		胺水溶液			羧酸溶液			處理 重覆次數	最初的 步驟	最後的 步驟	合計處理 時間	處理溫度
		胺		縮合劑	羧酸或羧醯氯		縮合劑					
		-	種類	質量%	質量%	種類	質量%	質量%	-	-	-	hr
實施例 1	參考例 2	間苯二胺	0.05	0.10	均苯三甲酸	0.05	0.10	1.0	a	b	3.0	25
實施例 2	參考例 2	間苯二胺	0.05	0.10	均苯三甲酸	0.05	0.10	2.0	a	b	6.0	25
實施例 3	參考例 2	間苯二胺	0.05	0.10	均苯三甲酸	0.05	0.10	3.0	a	b	9.0	25
實施例 4	參考例 2	間苯二胺	0.05	0.10	均苯三甲酸	0.05	0.10	3.0	b	a	9.0	25
實施例 5	參考例 2	間苯二胺	0.05	0.10	均苯三甲酸	0.05	0.10	2.5	a	a	7.5	25
實施例 6	參考例 2	間苯二胺	0.05	0.10	均苯三甲酸	0.05	0.10	2.5	b	b	7.5	25
實施例 7	參考例 2	間苯二胺	0.05	0.10	均苯三甲醯氯	0.05	-	3.0	a	b	9.0	25
實施例 8	參考例 3	間苯二胺	0.05	0.10	均苯三甲酸	0.05	0.10	3.0	a	b	9.0	25
實施例 9	參考例 3	間苯二胺	0.10	0.20	均苯三甲酸	0.05	0.10	3.0	a	b	9.0	25
實施例 10	參考例 3	間苯二胺	0.05	0.10	均苯三甲酸	0.05	0.10	3.0	a	b	24.0	25
實施例 11	參考例 3	間苯二胺	0.05	0.10	均苯三甲酸	0.05	0.10	3.0	a	b	9.0	40
實施例 12	參考例 3	間苯二胺	0.10	0.20	均苯三甲酸	0.10	0.20	3.0	a	b	24.0	40
比較例 1	參考例 2	間苯二胺	0.05	0.10	-	-	-	0.5	a	-	1.5	25
比較例 2	參考例 2	-	-	-	均苯三甲酸	0.05	0.10	0.5	b	-	1.5	25

【0105】 [表 2]

表 2

	性能					
	膜透過通量	鹽除去率	硼除去率	膜透過通量比	鹽透過率比	硼透過率比
	m ³ /m ² /d	%	%	-	-	-
參考例 1	0.87	99.73	93.77	-	-	-
參考例 2	1.17	99.57	89.64	1.34	1.59	1.66
參考例 3	1.72	99.25	68.57	1.98	2.78	5.04

【0106】 [表 3]

表 3

	處理後的性能						酸浸漬試驗後的性能						鹼浸漬試驗後的性能					
	膜透過通量	鹽除去率	硼除去率	膜透過通量比	鹽透過率比	硼透過率比	膜透過通量	鹽除去率	硼除去率	膜透過通量比	鹽透過率比	硼透過率比	膜透過通量	鹽除去率	硼除去率	膜透過通量比	鹽透過率比	硼透過率比
	m ³ /m ² /d	%	%	-	-	-	m ³ /m ² /d	%	%	-	-	-	m ³ /m ² /d	%	%	-	-	-
參考例 1	0.87	99.73	93.77	-	-	-	1.05	99.63	91.10	1.21	1.37	1.43	1.02	99.67	91.46	0.74	1.22	1.37
實施例 1	1.11	99.62	90.33	1.28	1.41	1.55	1.35	99.47	85.79	1.22	1.40	1.47	1.32	99.53	86.08	1.19	1.25	1.44
實施例 2	1.00	99.69	91.34	1.15	1.15	1.39	1.23	99.57	87.44	1.23	1.39	1.45	1.20	99.61	87.79	1.20	1.27	1.41
實施例 3	0.83	99.72	92.56	0.95	1.04	1.19	1.00	99.62	89.51	1.20	1.35	1.41	0.98	99.65	89.73	1.18	1.24	1.38
實施例 4	0.90	99.66	92.19	1.03	1.26	1.25	1.14	99.52	87.89	1.27	1.42	1.55	1.16	99.56	88.13	1.29	1.30	1.52
實施例 5	0.91	99.65	92.22	1.05	1.30	1.25	1.15	99.51	87.94	1.26	1.41	1.55	1.18	99.54	87.94	1.30	1.31	1.55
實施例 6	0.89	99.62	92.02	1.02	1.41	1.28	1.07	99.48	88.67	1.20	1.36	1.42	1.04	99.53	88.99	1.17	1.23	1.38
實施例 7	0.85	99.73	92.98	0.98	1.00	1.13	1.04	99.64	89.96	1.22	1.35	1.43	1.00	99.66	90.24	1.18	1.25	1.39
實施例 8	1.44	99.41	75.96	1.66	2.19	3.86	1.71	99.21	66.10	1.19	1.34	1.41	1.73	99.26	66.34	1.20	1.25	1.40
實施例 9	1.38	99.46	78.37	1.59	2.00	3.47	1.64	99.28	69.50	1.19	1.34	1.41	1.66	99.33	69.72	1.20	1.24	1.40
實施例 10	1.21	99.56	83.25	1.39	1.63	2.69	1.44	99.40	76.05	1.19	1.36	1.43	1.44	99.45	76.72	1.19	1.24	1.39
實施例 11	1.13	99.63	86.49	1.30	1.37	2.17	1.34	99.50	80.95	1.19	1.35	1.41	1.33	99.55	81.63	1.18	1.22	1.36
實施例 12	0.89	99.73	92.39	1.02	1.00	1.22	1.07	99.63	89.35	1.20	1.37	1.40	1.04	99.67	89.50	1.17	1.22	1.38
比較例 1	0.98	99.60	90.01	1.13	1.48	1.60	1.24	99.44	84.32	1.27	1.41	1.57	1.27	99.48	84.62	1.30	1.31	1.54
比較例 2	1.04	99.59	89.92	1.20	1.52	1.62	1.26	99.44	85.48	1.21	1.36	1.44	1.24	99.49	85.99	1.19	1.24	1.39

【0107】 雖然已使用特定的形態詳細說明了本發明，但是對於本領域技術人員而言明確的是能夠在不脫離本發明的意圖與範圍的情況下進行各種變更及變形。再者，本申請案基於在 2022 年 12 月 21 日提出申請的日本專利申請案（日本專利特願 2022-204061），藉由引用而援引其全文。

【符號說明】

【0108】

無