



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I377979B1

(45)公告日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：099113919

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 30 日

(51)Int. Cl. : **B01D69/10 (2006.01)** **B32B5/26 (2006.01)**
B01D69/12 (2006.01) **B01D67/00 (2006.01)**
B01D71/56 (2006.01) **B01D71/68 (2006.01)**

(30)優先權：2009/04/30 日本 2009-111441

(71)申請人：旭化成纖維股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI FIBERS CORPORATION (JP)

日本

日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：吉田實 YOSHIDA, MINORU (JP)；上野郁雄 UENO, IKUO (JP)；松尾則尚
 MATSUO, NORIHISA (JP)；石塚浩敏 ISHIZUKA, HIROTOSHI (JP)；藤岡宏樹
 FUJIOKA, HIROKI (JP)；西美詠子 NISHI, MIEKO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW I300009

TW 200848570A

CN 101318808A

WO 2009/017086A1

審查人員：曹世力

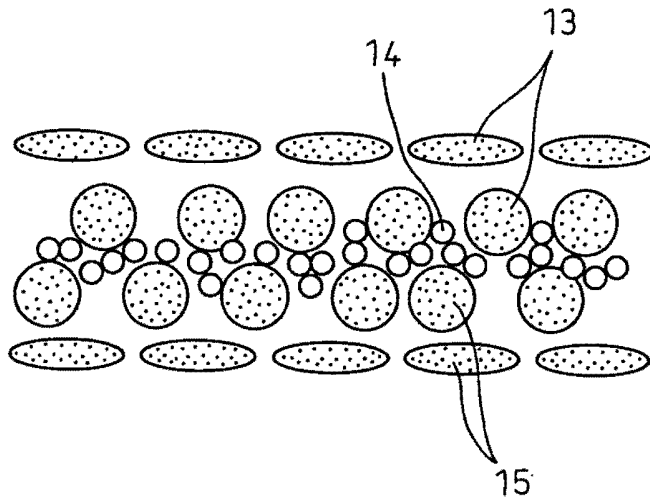
申請專利範圍項數：12 項 圖式數：10 共 54 頁

(54)名稱

複合膜支持體及使用其之複合膜

(57)摘要

本案發明之目的係提供一種具有可形成於製膜時無滲透或針孔等缺陷之多孔質層的極高均勻性、表層形成時不產生表層缺陷、且機械強度或高溫下之尺寸穩定性亦優異的包含乾式熱塑性長纖維不織布之複合膜支持體，以及使用其之高性能之複合膜及複合膜元件；本案發明之複合膜支持體之特徵在於：其係至少於中間層包含熔噴纖維層、及於該中間層之兩側包含紡黏纖維層的三層以上之積層乾式熱塑性長纖維不織布，並且透氣阻力之平均值為 2.0~30.0 kPa·s/m、且透氣阻力之平均值與標準偏差之比為 0.6 以下。



13 . . . 表面紡黏纖維層

14 . . . 熔噴纖維層

15 . . . 背面紡黏纖維層

圖1

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種分離膜支持體及其製造方法、以及使用該分離膜支持體之分離膜及分離膜元件。更詳細而言，本發明係關於特別適合用於逆滲透膜、奈米過濾膜、超濾膜、氣體分離膜等包含表層及保持其之多孔質層以及強化該等層之支持體之複合膜的機械強度或均勻性優異的包含積層乾式熱塑性長纖維不織布之複合膜支持體及其製造方法，以及使用其之複合膜及複合膜元件。

【先前技術】

膜分離技術廣泛應用於河川水或地下水等鹽水之脫鹽、海水之淡水化、半導體製造工業中之超純水之製造、各種工業排水或生活廢水之再利用等，作為逆滲透膜或奈米過濾膜，就性能方面及成本方面而言，通常係使用平膜狀之聚醯胺系複合膜。

作為該聚醯胺系複合膜之支持體，就成本與特性之平衡而言最好使用聚酯製不織布，作為形成於其上之多孔質素材，最普遍使用聚砒。作為聚醯胺複合膜之工業製造方法，首先，藉由將於溶劑中溶解有聚砒之製膜溶液流延於支持體上並利用水使其凝固、脫溶劑的所謂濕式製膜法而形成多孔質層，其次於該聚砒多孔質層上塗佈多官能胺水溶液及多官能醯氯並使其進行界面聚合，藉此形成聚醯胺表層，然後進行固化、乾燥，由此連續地進行製造。

又，上述平膜狀之聚醯胺系複合膜與流道材料積層並藉

由接著樹脂將三邊密封，再捲繞於集水管之周圍而成之螺旋型膜元件係最為普遍地使用。

因此，作為支持體，當然不僅需要強化、支持具有分離功能之膜的機械強度，而且需要元件接著密封部之接著性或密封性(seal performance)、使用時之耐化學品性等特性，且複合膜及複合膜元件製造時亦必須兼具各種特性或功能。

即，於多孔質層製膜時，需要不產生製膜溶液過多滲出之所謂滲透或針孔等缺陷的適度密度或透氣性及該等之均勻性、以及表面平滑性。例如，於支持體密度過低或具有斑點之情形、支持體表面具有起毛或異物等突起物之情形、或表面之凹凸較大之情形時，可能會於多孔質層中大量產生針孔或凹坑狀之凹處、被稱為「切口及裂縫(Cut & Slit)」之如以刀具切割而裂開般之缺陷，或者於支持體表面與多孔質層之界面大量產生作為潛在缺陷之氣泡。於多孔質層中產生該等缺陷或潛在缺陷之情形時，有聚醯胺表層製膜時所塗佈之胺水溶液並不會均勻地保持於多孔質層之表面層附近而產生表層缺陷、或不形成緻密表層之情形。又有即便形成外觀上均勻之表層而於加壓下使用時表層破裂而脫鹽性能明顯下降之情形。

又，於工業上之聚醯胺表層製膜步驟中，一面將形成有多孔質層之支持體以不產生捲縮或皺褶之方式於一定之張力下搬送，一面於多孔質層表面進行界面聚合反應，然後經過通常80~150℃之固化、乾燥步驟而進行捲取，因此需

要高溫下之機械強度。

於高溫下之機械強度不充分之情形時，存在所形成之表層與支持體一併延伸而無法獲得脫鹽性能較高之緻密表層、或由支持體引起之多孔質層之潛在缺陷部上所形成的表層局部地破裂之情形。

進而，複合膜元件製造時，要求接著密封樹脂均勻地含浸至多孔質層為止的適度密度、透氣度及孔徑。

另一方面，由於近年來世界性之水需求增大及水源枯竭所導致的水不足，而日益要求利用膜法之造水及其效率化，從而謀求膜自身之高性能化及膜元件之每單位容積之透水性提昇以及製造成本之下降。特別是支持體於分離膜之材料成本中所佔之比例為約1/2而最高，因此先前以來一直謀求較薄且價廉之支持體。

進而，於本發明者們提出申請之國際公開第2006/068100號手冊中揭示有如下之分離膜支持體不織布，該分離膜支持體不織布係以成為紡黏不織布/熔噴不織布/紡黏不織布之三層構造之方式連續地紡絲積層後，於特定之條件下熱接著後進行壓光處理，藉此分離膜用塗佈樹脂之防滲透性優異，耐熱性充分且機械強度優異。又，該不織布不易產生引起被稱為Cut & Slit之膜缺陷的起毛，可充分地用作精密過濾膜或超濾膜之支持體，但於用作複合膜之支持體之情形時，有容易產生局部之缺陷而脫鹽性能有偏差之問題。

又，作為使用長纖維不織布之支持體，於日本專利特開

2007-275691號公報中，揭示有於形成膜之表面層與鄰近於該表面層的第2層之間配置低熔點之樹脂粉末或接著用不織布作為接著物質的包含至少兩層之分離膜支持體，但於複合膜表層製膜時之固化、乾燥步驟中之高溫下，由於低熔點物質之軟化而可能發生強度下降或尺寸變化。又，可能由於低熔點之樹脂粉末或接著用不織布熔融而妨礙螺旋型膜元件製造時之膜接著密封樹脂之均勻含浸，而有損密封部之可靠性。

同樣，於日本專利特開2009-61373號公報中，提出有使用包含熱塑性連續長絲之長纖維不織布之積層不織布作為分離膜支持體。此處揭示，藉由使用含有低熔點成分之鞘芯型之長纖維不織布或於層間使用低熔點接著物質，而提高機械強度，減少不織布表面之起毛，但由於低熔點成分之熔融樹脂化，而大量產生局部之膜化部位，而無法滿足膜之均勻性。進而，與上述日本專利特開2007-275691號公報相同，於複合膜表層製膜時之固化、乾燥步驟之高溫下，有低熔點物質之軟化或熔融之問題。又，關於不含低熔點成分之由單一成分紡黏所得之積層不織布亦有所揭示，但單一成分不僅容易引起層間剝離而於操作性方面有問題，而且雖然相對於拉伸應力而於初始伸長之階段中表現出相對較高之強度(5%伸長應力)，但於施加該程度以上之應力時，各層容易剝離而由於各層之斷裂應力依序階段性地斷裂，因此結果有由於應力低而不織布整體斷裂之問題。進而，關於與上文所述之本發明者們之申請案即國際

公開第2006/068100號手冊同樣地於紡黏不織布兩層之間配置熔噴不織布的單一成分之積層不織布，亦有所記載，但有與國際公開第2006/068100號手冊相同之問題。又，作為接合方法，為抑制長纖維不織布表面之纖維之熔著而保持纖維之形態，亦揭示有利用通常之加熱金屬輥與包括矽系樹脂輥之非加熱彈性輥的壓光熱壓接。此時，通常係以使加熱輥分別與表背面接觸之方式而實施二階段之熱壓接，但於單一成分之情形時，有無法充分獲得第二階段之壓光機之熱壓接、而層間剝離或表面纖維之接著較弱而容易起毛之問題。可認為其原因在於：由於第一階段之壓光處理而進行不織布之結晶化。

又，於國際公開2007/070688號手冊(日本專利特表2009-519818號公報)中，揭示有包含如下積層不織布之SMS(Spunbond-Meltblown-Spunbond，紡黏-熔噴-紡黏)型之分離膜支持體，上述積層不織布係將鞘部使用低熔點成分、芯部使用高熔點成分之鞘芯構造的紡黏層用於表層，且將熔噴層配置為中間層。然而，因使低熔點成分熔融接著而產生局部之膜化部位，無法滿足塗佈之均勻性，進而缺乏高溫化下之尺寸穩定性。

同樣，於國際公開2009/017086號手冊中，亦提出有將鞘部使用低熔點成分、芯部使用高熔點成分之鞘芯構造之紡黏不織布的積層不織布用於膜支持體，但於低熔點成分之樹脂化或高溫化下之尺寸穩定性方面不充分。又，作為不含低熔點成分、表現出膜支持體所必需之拉伸強度及表

面纖維之接著性的PET(polyethylene terephthalate，聚對苯二甲酸乙二酯)單一成分之支持體不織布，揭示有利用一對鋼輥將單層之紡黏網熱壓接而成之支持體不織布，但由於為單層，故容易產生紡黏之基重偏差所引起之不均勻性以及由局部之基重大之部分的過壓接所引起的膜化，而無法滿足要求。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]國際公開第2006/068100號手冊

[專利文獻2]日本專利特開2007-275691號公報

[專利文獻3]日本專利特開2009-61373號公報

[專利文獻4]國際公開2007/070688號手冊(日本專利特表2009-519818號公報)

[專利文獻5]國際公開2009/017086號手冊

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

因此，本發明之目的在於解決如上所述之先前技術之問題，提供一種具有可形成並無製膜時之滲透或針孔等缺陷之多孔質層的極高均勻性、表層形成時不產生表層缺陷、且機械強度或高溫下之尺寸穩定性亦優異的包含乾式熱塑性長纖維不織布之複合膜支持體及其製造方法，以及使用其之高性能之複合膜及複合膜元件。

本發明者們為查明使用根據上述國際公開第2006/068100號手冊所得之三層構造乾式不織布的複合膜

之局部之缺陷或脫鹽性能的偏差之原因，而利用以下方法對上述三層構造乾式不織布與市售之複合膜元件中所用之濕式不織布之透氣性的偏差進行比較評價。

對於寬1 m(CD方向(Cross Direction, 橫向))×長0.5 m(MD方向(machine direction, 縱向))之面積，於CD方向上等間隔5處、MD方向上等間隔3處之共計15處，利用通常不織布之透氣性評價中使用之Frazir法(測定範圍：直徑70 mm)測定透氣度，並研究偏差。又，為了感度佳地檢測局部之偏差，而使用在 $0.2\pi \text{ cm}^2$ (直徑為8.9 mm)之測定面積內可進行測定之KES法之透氣阻力計，對與Frazir法之情形相同之面積於CD方向上20處、MD方向上10處之共計200點之透氣阻力值進行測定，研究偏差(KES法之詳細內容將於後文中描述)。進而，由Frazir法所得之透氣度及由KES法所得之透氣阻力值可藉由下式進行換算，故將透氣度換算成透氣阻力值而將兩者作為透氣阻力值進行比較。

$$\text{Frazir透氣度}(\text{cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{sec})=12.5/\text{透氣阻力}(\text{kPa}\cdot\text{s}/\text{m})$$

其結果，對於由Frazir法換算所得之透氣阻力值而言，如圖5A及圖6A所示，上述三層構造乾式不織布與上述濕式不織布表現出同等之偏差，但對於由KES法所得之小面積之透氣阻力值而言，如圖5B及圖6B所示，可確認上述三層構造乾式不織布係局部之偏差極大。

又，為了進一步詳細研究使用上述三層構造乾式不織布之複合膜之缺陷部，而藉由工業製品之非破壞檢查中使用之X射線CT掃描儀觀察缺陷部之斷層構造。其結果如圖7

及表3所示，由斷層照片及圖像分析之空孔率暗示，缺陷部係與多孔質層之界面附近之不織布內部斷層構造較正常部更緻密之構造。

由以上內容表明，透氣阻力值局部地高、密度較高之部分與複合膜之表層缺陷產生有密切關係。

即，可推測：於將多孔質層濕式製膜於不織布上時，於不織布之透氣阻力局部地高之部分，存在於製膜溶液與不織布面之界面附近的氣泡未完全逸出至與塗佈面相反之不織布層側而係滯留於塗佈層表面附近，於該狀態下形成多孔質層，該氣泡上之較薄多孔質層於複合膜之表層形成時之乾燥、固化步驟中受到延伸而破裂，成為表層缺陷。

[解決問題之技術手段]

本發明者們對上述課題進行了潛心研究，結果發現，於先前被認為由於缺乏均勻性而難以用作複合膜用支持體之熱塑性長纖維不織布中，對表背層使用紡黏纖維層且於中央部配置有熔噴纖維層之積層網以達到特定之透氣阻力及透氣阻力分佈之方式，利用具有特定硬度之彈性輥於特定之熱壓接條件下實施壓光加工而獲得之積層不織布，表現出與先前被用作複合膜支持體之濕式不織布同等之均勻性，且可獲得較高之尺寸穩定性及較高之表面纖維之接著性，從而達成了本發明。

本發明之複合膜支持體中使用的熱塑性長纖維不織布之最大特徵為：對於紡黏纖維層、熔噴纖維層、紡黏纖維層之積層網之表面及背面各面，將藉由硬度D60~D95之彈性

輥及加熱金屬輥進行熱壓接之步驟對積層網之單面實施後立即急速冷卻，繼而對另一面進行同樣之壓光處理，藉此可同時滿足先前乾式不織布不可能獲得之(1)透氣阻力之均勻性、(2)高溫下之尺寸穩定性、(3)表面纖維之較高接著性，從而可形成高品質之複合膜。

即，利用特定之高硬度彈性輥及加熱金屬輥對紡黏纖維層、熔噴纖維層、紡黏纖維層之積層網之各單面分別進行熱壓接，藉此即便為熱壓接困難之單一成分，亦可由彈性輥維持較高之壓力並且追隨於乾式不織布特有之基重偏差而變形，而對不織布整面施加均等之壓力，因此可實現不易引起基重大之部分的熔融膜化、且亦不產生基重小之部分之熱壓接不足的極均勻之整面壓接。

更值得一提的是，通常於在不同步驟中對各單面分別進行加熱壓接之情形時，會產生如下問題：若為提高中心部之接著力而將加熱輥設定為高溫，則表層之纖維層熔融而引起膜化，或者若為防止該情況而降低加熱輥之溫度，則施加於中心部之熱量變小，層間之接著力較低而無法獲得充分之強度，然而於本發明中，於利用特定之高硬度彈性輥及加熱金屬輥對該積層網兩面之各單面分別進行熱壓接時，於單面之熱壓接後立即急速冷卻，繼而對另一面進行同樣之熱壓接，藉此可極有效地實施第二階段之利用壓光機的另一面之熱壓接，且表背面均可獲得較高之接著性。可認為其原因在於，第一階段之壓光機之熱歷程所引起的中間熔噴層與未加熱之高硬度彈性輥側之紡黏層的結晶化

受到抑制。

即，藉由(1)中心層之熔噴纖維層之比表面積較大而接著面積較大、(2)中心層之熔噴纖維層與表背之紡黏纖維相比較而結晶性較低故熱接著性較高、(3)利用高硬度彈性輥之均勻且較高壓力下之熱接著、(4)由單面之壓光後立即進行之急速冷卻所得的另一面之紡黏層及中間層即熔噴層之結晶化抑制的協同效果，乾式長纖維不織布方可達成較高之強度及尺寸穩定性及表面纖維接著性、以及微小區域內之透氣阻力均勻化。

圖1中示意性地表示本發明之複合膜支持體所使用的積層不織布之剖面之一例。本發明之複合膜支持體形成如下構造：與加熱輥接觸之最表面之紡黏纖維變形為扁平，另一方面中心部之纖維之變形較少，且內部具有空隙。

該積層不織布構造係塗佈液之含浸性較高而由固著效應所得之與塗佈膜之一體性提昇，與此同時密封用接著劑之含浸性亦優異，故表現出較高之防漏性能。進而，由於極細纖維層存在於中心層，故塗佈液之滲透現象之防止效果亦較高。

即發現，於該積層乾式不織布上形成多孔質層時並無製膜液之滲透，可獲得表面平滑性優異、並無針孔缺陷或凹凸之均勻之膜，進而，若於多孔質層表面形成表層，則可獲得無缺陷之脫鹽性能優異之複合膜，而且，即便於高壓下進行過濾亦無多孔質層之剝離或表層之破損，作為複合膜用支持體而具有極優異之特性，從而達成了本發明。

進而，根據本發明，具有如下優異長處：藉由適當設計表背之紡黏纖維層及中間層即熔噴纖維層之纖維徑或基重，可對各層進行功能之設計。即，對表面層可設計表面平滑性或液體滲透性之功能、對中間層可設計透氣性或塗佈液之阻隔性之功能、對背面層可設計密封用接著劑之含浸性提昇等功能，故可獲得對於複合膜用途而極有效之支持體。

本發明係如下述。

1.一種複合膜支持體，其特徵在於：其係至少於中間層包含熔噴纖維層、及於該中間層之兩側包含紡黏纖維層的三層以上之積層乾式熱塑性長纖維不織布，並且透氣阻力之平均值為 $2.0\sim 30.0\text{ kPa}\cdot\text{s/m}$ ，且透氣阻力之平均值與標準偏差之比為0.6以下。

2.如上述1之複合膜支持體，其中熔噴纖維之纖維徑為 $0.5\sim 10.0\text{ }\mu\text{m}$ 。

3.如上述1或2之複合膜支持體，其中紡黏纖維之纖維徑為 $5\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 。

4.如上述1至3中任一項之複合膜支持體，其中積層乾式熱塑性長纖維不織布之總基重為 $40\sim 130\text{ g/m}^2$ 。

5.如上述1至4中任一項之複合膜支持體，其中積層乾式熱塑性長纖維不織布之厚度為 $50\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ 。

6.如上述1至5中任一項之複合膜支持體，其中熔噴纖維及紡黏纖維包含單一成分纖維。

7.如上述1至6中任一項之複合膜支持體，其中熔噴纖維

及紡黏纖維包含聚酯系樹脂。

8.如上述7之複合膜支持體，其中熔噴纖維及紡黏纖維包含聚對苯二甲酸乙二酯。

9.一種複合膜，其特徵在於：其係於如上述1至8中任一項之複合膜支持體上形成多孔質層及具有分離功能之緻密層(表層)而成者。

10.如上述9之複合膜，其中多孔質層包含聚矽系材料，緻密層包含聚醯胺系材料。

11.一種螺旋型複合膜元件，其係將如上述9或10之複合膜、原水流道材料及透過水流道材料成螺旋狀地捲繞於有孔中空管之外周面而成者。

12.一種複合膜之製造方法，其包含：於如1至8中任一項之複合膜支持體之至少單面形成多孔質層，並於該面進一步形成緻密層。

[發明之效果]

如上所述，可使用乾式不織布製造具有與濕式不織布同等之特性的高性能之複合膜及複合膜元件，且可期待大幅之成本下降。又，本發明之複合膜支持體雖然為積層構造之長纖維不織布，但具有先前並無之極均勻之透氣性及透液性，元件之接著密封樹脂之含浸性良好且密封部之可靠性較高，故不僅可較好地用作逆滲透膜或奈米過濾膜等水處理用複合膜，而且可較好地用作氣體分離膜、滲透蒸發膜或蒸氣滲透膜等之支持體。進而亦可用作通常之微濾膜(Microfiltration Membrane)或超濾膜之支持體。

【實施方式】

以下，對本發明加以詳述。

(複合膜支持體)

本發明中所謂乾式熱塑性長纖維不織布，係指與如抄製法般使短纖維(staple)於液體中分散並堆積之方法不同，藉由將包含熱塑性樹脂之連續長絲於氣體中分散並堆積而獲得之不織布。

本發明之複合膜支持體中所用的熱塑性長纖維不織布係由至少於中間層配置熔噴纖維層、及於該中間層之兩側配置紡黏纖維層作為表背層的三層以上之積層熱塑性長纖維不織布而製作。

藉由在表背層配置由於為長纖維故無纖維末端之紡黏不織布，可消除由短纖維特有之纖維之起毛所引起的塗佈膜缺點。紡黏纖維較好的是使用5~20 μm 之纖維徑，更好的是9~14 μm ，進而好的是10~13 μm 之纖維徑。紡黏纖維之基重係表背分別較好的是10~80 g/m^2 ，更好的是19~46 g/m^2 。中間層中所用的熔噴纖維層可防止多孔層製膜時製膜溶液過多地滲出之所謂滲透現象，與此同時由於極細故可增多纖維間之接著點，因此於進行本發明之壓光處理時，可表現出顯著之接著效果而獲得較高之強度及高溫下之尺寸穩定性。熔噴纖維層之纖維徑較好的是使用0.5~10.0 μm ，更好的是1.0~8.0 μm ，進而好的是於1.0~3.0 μm 之範圍內使用。

作為本發明中使用之熱塑性樹脂，可使用聚酯、聚醯胺

等具有 180°C 以上之熔點的樹脂，就耐熱性、耐化學品性之觀點而言，較好的是使用聚酯系樹脂。其中，就耐熱性、強度之觀點而言，特別好的是使用聚對苯二甲酸乙二酯。又，藉由使含有紡黏層、熔噴層之積層不織布整體為單一成分，與使用低熔點成分作為接著劑之情形相比可獲得較高之耐熱性，就該方面而言可特別好地使用。

本發明中使用的積層不織布例如係藉由對各單面分2個階段實施硬度D60~D95之非加熱彈性輥及 $225\sim 255^{\circ}\text{C}$ 之加熱金屬輥的壓光處理，並於其中一個面之壓光處理後立即進行急速冷卻而極有效地製造。又，本發明中使用的紡黏纖維層與熔噴纖維層之積層網之製造方法並無特別限定，較好的是採用如下方法：將紡黏纖維層/熔噴纖維層/紡黏纖維層於網狀輸送帶上積層後，以在線(on-line)式進行正式壓光處理；或者藉由加熱壓輥而暫時接合積層後，作為其他步驟而實施正式壓光處理。

本發明中所謂之彈性輥之硬度係藉由JIS K6253中之D硬度測定方法而測定者(以下，簡稱為D95等)。當彈性輥之硬度為D60以上時，彈性輥之變形較小而可獲得熱壓接所必需之充分壓力，故可較好地使用。又，關於上限，一般認為大於D95之彈性輥亦可有效地使用，但其係目前並不存在、且現實中偏離金屬輥之範圍者，達成不了本發明之目的、即對應於乾式不織布之基重偏差而變形，對不織布整面施加均等之壓力。亦即，壓力集中於基重大之部分，且對基重小之部分不施加壓力，故會局部地產生密度明顯

較高之熔著部分、及熱壓接不充分之部分。壓力不充分之部位不僅接著強度較低，而且表面容易產生游離絲，亦成為所塗佈之膜之缺點的要因。因此，若為D95以下，則可於較高之壓力下對應於乾式不織布之基重偏差而變形，對不織布整體施加均等之壓力，故可較好地使用。更好的是使用D75~D95，進而好的是使用D80~D95之硬度。

作為彈性輥，可使用樹脂輥或紙輥。至於材質，就耐熱性之觀點而言，較好的是使用熔點或分解點為350℃以上者。其中，較好的是使用利用棉或紙漿之纖維素系或者芳族聚醯胺等聚醯胺系之材料。更好的是聚醯胺系材料，特別是就硬度、耐熱性之觀點而言，更好的是使用芳族聚醯胺系之紙輥。金屬輥之加熱溫度較好的是設定為較複合膜支持體所使用之熱塑性樹脂的熔點低5~40℃之溫度。

又，於本發明中，可繼壓光處理之後進行利用加熱處理的不織布之熱定型。作為熱定型溫度，較好的是設定為80℃~230℃，更好的是120℃~200℃。又，特別是一面於複數個加熱輥間施加張力一面進行熱定型於如下方面而言可較好地使用：消除構成不織布之纖維之熱變形而提昇高溫下之尺寸穩定性，控制熱時定荷重伸長率。複數個輥間之拉伸比較好的是設定為0.1~5%，更好的是設定為0.1%~3%，進而好的是設定為0.3%~2%。

關於由本發明所得之複合膜支持體的MD方向之熱時定荷重伸長率，於荷重300 N/m、溫度130℃之條件下較好的是1.7%以下，其原因在於：聚醯胺表層製膜時之固化、乾

燥步驟中所形成的表層與支持體一併延伸或局部地破損之情況不會發生，容易形成脫鹽性能較高之緻密表層。熱時定荷重伸長率之較好範圍為1.1%以下，更好範圍為0.7%以下。當為-5.0%以上時，不易引起由與多孔質層之收縮差所導致的捲縮，而可較好地使用。

進而，本發明之將熔噴纖維層用於中間層並對不織布整體實施均勻之熱壓接而成的複合膜支持體，與濕式不織布同樣地具有均勻之透氣性。即，複合膜支持體之透氣阻力之平均值為2.0~30.0 kPa·s/m，較好的是3.0~30.0 kPa·s/m，且透氣阻力之平均值與標準偏差之比為0.6以下。透氣阻力可藉由所使用之纖維之纖維徑、及壓光處理來調整，而於本發明物中，藉由改變中間層所使用之極細熔噴纖維層之纖維徑及基重，可將支持體不織布之厚度、基重、外觀密度設定為所需構成而且任意地控制透氣阻力，從而極有用地實施。即，可與不織布之厚度或力學物性無關，而獨立地控制僅利用通常之壓光處理條件(溫度、壓力、加熱時間)之密度控制無法達成的廣範圍之透氣阻力。具體而言，藉由減小熔噴纖維徑或增大熔噴基重，可有效地減小透氣阻力，另一方面，藉由增大熔噴纖維徑或減小熔噴基重，可降低透氣阻力。藉由增大壓光處理溫度、壓力、加熱時間，可提高透氣阻力，反之，藉由減小壓光處理溫度、壓力、加熱時間，可降低透氣阻力。本發明中較好的是使用熔噴基重3~27 g/m²、纖維徑0.5~10 μm之範圍。熔噴基重之更好範圍為3~25 g/m²。當透氣阻

力之平均值達到 $2.0 \text{ kPa}\cdot\text{s/m}$ 以上時，於多孔層製膜時於實用之製膜速度下，製膜溶液過多地滲出之滲透現象之發生較少而較好。另一方面，當為 $30.0 \text{ kPa}\cdot\text{s/m}$ 以下時，製膜溶液之塗佈時空氣容易逸出至不織布背面，殘留之氣泡及其所導致之針孔或凹坑狀之缺陷的產生較少而較好。更好範圍為 $23.0 \text{ kPa}\cdot\text{s/m}$ 以下。進而，若為 $9.0 \text{ kPa}\cdot\text{s/m}$ 以下，則複合膜之接著樹脂之含浸性較高，可僅利用接著樹脂而提高製作元件後之氣密性，並且不需要熱密封等用以提高氣密性之步驟，故可較好地使用。更好的是 $3.0\sim 7.5 \text{ kPa}\cdot\text{s/m}$ 。

又，透氣阻力之平均值與標準偏差之比係將平均值除以標準偏差所得之值，表示相對於透氣阻力之平均值的分佈。通常於多孔質膜之製膜步驟中，為避免塗佈液與不織布之界面處作為隨伴流而帶入之空氣不逸出至不織布側而以氣泡形式殘留於塗佈液中，而對透氣阻力較高、隨伴流之空氣不易逸出之不織布降低塗佈速度，使所帶入之空氣量減少。另一方面，對於透氣阻力較低之不織布，藉由提高塗佈速度而縮短塗佈起至多孔質膜凝固之時間，減少塗佈液之滲透現象。該等方法可根據膜性能或生產性能之觀點而任意選擇，但當透氣阻力較低時，塗佈速度較高而以隨伴流之形式所帶入之空氣量較多，故需要更均勻之透氣阻力。即，當透氣阻力之平均值與標準偏差之比為 0.6 以下時，可藉由實用之塗佈速度而減少過多之滲透現象或氣泡混入所導致的針孔缺點、或多孔質膜中之氣泡混入。另

一方面，若超過0.6，則實用之塗佈速度下會產生由透氣阻力之偏差所引起的局部之滲透或針孔所導致之缺陷，就該觀點而言欠佳。較好的是0.5以下。

為了使用熱塑性長纖維不織布而具有作為複合膜支持體的充分力學物性、且使透氣阻力之平均值與標準偏差之比為0.6以下，較好的是對使表背層為紡黏長纖維層且於中心部配置熔噴纖維層的積層不織布藉由硬度D60以上之高硬度彈性輥及加熱金屬輥於單面進行熱壓接後立即急速冷卻，繼而對另一面進行同樣之壓光處理。

即，於中間層配置極細之熔噴纖維層而且不對中心部施加過多之熱的上述方法，可表現出充分之力學物性、且可實現先前之熱塑性紡黏無法達成之阻力之均勻性。另一方面，當彈性輥硬度較低而未施加充分之壓力時，為獲得必要之力學強度而必需提高溫度或加熱時間，即便於將熔噴纖維層用於中間層之情形時，亦由於熔噴纖維之收縮而形成的網眼或熔融膜化而有損透氣阻力之均勻性。若彈性輥之硬度小於D60，則該傾向容易產生，硬度更低之A90以下則無法達成透氣阻力之均勻性。

又，不言而喻，該指標最好的是透氣阻力完全均勻之狀態即零，但考慮到用以使乾式長纖維不織布之基重偏差減少的生產性下降時，較好的是0.05以上，更好的是0.1以上。

又，本發明之複合膜支持體包含不具有纖維末端之長纖維不織布，並且藉由上述製造方法可進行均勻且牢固之熱

壓接，故可實現因摩擦等之外力而起毛的表面游離絲或弱壓接絲明顯較少的高精度之表面平滑化。特別是使用彈性輥之壓光處理中，設定面壓為 $30\sim 200\text{ k/cm}^2$ 可較好地用於減少摩擦起毛根數之目的，藉由提高面壓而可減少摩擦起毛根數。即，於實施例中詳細描述測定方法之摩擦起毛根數變少，於精度較高之多孔質層形成方面效果較高。

本發明之複合膜支持體之基重較好的是 $40\sim 130\text{ g/m}^2$ ，更好的是 $50\sim 100\text{ g/m}^2$ 。複合膜支持體之厚度較好的是 $50\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ ，更好的是 $60\sim 120\text{ }\mu\text{m}$ 。

(複合膜及螺旋型複合膜元件)

作為製造使用上述本發明之複合膜支持體的本發明之複合膜的方法，並無特別限定，可使用先前公知之方法。例如，首先於該支持體表面層上流延將聚合物溶解於溶劑中所得之製膜溶液，藉由利用如水般之非溶劑進行凝固後實施脫溶劑、清洗的所謂非溶劑相分離法而形成多孔質層，繼而於該多孔質層上藉由塗佈法或界面聚合法等而形成具有分離功能之表層，藉此製造逆滲透膜或奈米過濾膜(nanofiltration film)等複合膜。本發明之複合膜幾乎不存在由支持體之透氣阻力偏差所引起的局部之滲透、或針孔所導致的缺陷，係性能極高之複合膜。

作為本發明中使用之多孔質層之素材，並無特別限定，可列舉聚砵、聚醚砵、聚苯砵、聚偏二氟乙烯、聚醯亞胺、聚丙烯腈、乙烯-乙醇共聚物、纖維素乙酸酯等，特別適合使用機械強度、耐化學品性及耐熱性優異之聚砵

或聚醚砜等聚砜系材料，最適合使用聚砜系。

作為本發明之複合膜支持體與形成於該支持體上的多孔質層成為一體所得的膜、例如超濾膜之特性係，截留分子量(molecular weight Cut-off)為1萬~20萬道耳頓，較好的是2萬~10萬道耳頓，透過水量於0.1 MPa下為1~15 m³/m²·日，較好的是3~10 m³/m²·日。再者，截留分子量及透過水量係JIS K 3802(膜術語)所定義之表示膜特性之術語。

又，表層亦無特別限定，可無任何限制地使用先前公知之表層。例如，可如上述般藉由界面聚合法而形成。適合使用藉由多官能醯鹵化物與多官能胺之縮聚合等而獲得之交聯聚醯胺等，典型而言，特別好的是使用由間苯二胺及均苯三甲醯氯形成之交聯聚醯胺，例如可藉由日本專利特開平8-224452號公報或日本專利特開平9-253455號公報所揭示之方法製造聚醯胺複合逆滲透膜。

作為使用上述本發明之複合膜製造本發明之螺旋型複合膜元件的方法，亦無特別限定，可無任何限制地使用先前公知之方法。例如可藉由日本專利特開2006-068644號公報所揭示之方法製造。

即，如圖2(a)~(c)及圖3(a)所示，可藉由如下步驟來製造：將本發明之複合膜1、供給側流道材料2、透過側流道材料3及接著劑4以積層狀態而成螺旋狀地捲繞於有孔之中心管5之周圍，形成圓筒狀捲繞體R；以及為防止上述供給側流體與透過側流體之混合，而於介隔透過側流道材料3而相對向之複合膜的兩端密封部11與外周側密封部12，自

支持體側起塗佈密封樹脂6，使其含浸並進行密封。

本發明之螺旋型複合逆滲透膜元件係支持體之均勻性極高，且密封樹脂之含浸性良好，故係並無來自密封部之微小洩漏的可靠性極高之螺旋型複合逆滲透膜元件。

[實施例]

以下列舉實施例對本發明進行說明，但本發明並非僅限定於該等實施例。

藉由實施例及比較例而評價之特性值係利用以下方法進行測定。

(1)不織布之基重(g/m^2)

依照JIS-L-1906所規定之方法，對於縱(CD方向)20 cm×橫(MD方向)25 cm之試驗片對試樣寬採取3處而測定重量，將其平均值換算成每單位面積之重量而求出。

(2)不織布之厚度(μm)

依照JIS-L-1906所規定之方法，於接壓荷重 $100 \text{ g}/\text{cm}^2$ 下於寬度方向上測定10處，將其平均值作為厚度。厚度計係使用PEACOCK製造之No. 207。由於最小刻度為0.01 mm，故讀取至小數點後第3位並進行平均後，使有效數字為2位而以 μm 表示。

(3)不織布之拉伸強度($\text{N}/3 \text{ cm}$ 寬)

依照JIS-L-1906所規定之方法，對於縱3 cm×橫20 cm之試樣片對試樣寬採取10處，於握持間隔為100 mm、拉伸速度為200 mm/min之條件下測定拉伸強度，將其平均值作為不織布之拉伸強度。

(4)不織布之摩擦起毛根數(根/m²)

使用以550根/cm²之密度而植有纖維徑為200 μm、長度為18 mm、彎曲剛性為0.3 gf·cm²/根之酯單長絲的寬2.5 cm、長7 cm之摩擦刷，將該摩擦刷以0.2~0.3 N/cm²之壓力對不織布垂直按壓，於縱方向上以50~60 cm/s之速度摩擦1次。將摩擦面積設定為1 m²而進行摩擦後，對自表面游離之起毛根數進行目測計量，作為每1 m²之起毛根數。

(5)不織布之透氣度(cm³/cm²·sec)

依照JIS-L-1096記載之Frazir法，於寬1 m×長50 cm之範圍內對寬度方向上等間隔5處、長度方向上等間隔3處共計15處進行測定，將其平均值作為不織布之透氣度(測定面積為38 cm²)。

(6)不織布之透氣阻力(kPa·s/m)

使用透氣性試驗機KES-F8(Kato Tech(股)製造)，於寬1 m×長50 cm之範圍內對寬度方向上等間隔20處、長度方向上等間隔10處共計200處進行測定，將其平均值及標準偏差作為不織布之透氣阻力及透氣阻力之標準偏差(測定面積為0.2π cm²，直徑為8.9 mm)。該評價設備通常係以分別自動測量來自試樣之表面及背面之透氣阻力所得的累計值之形式表示結果，但當透氣阻力較高時，分別手動測量表面、背面後算出累計值。

再者，透氣阻力與上述(5)所列舉之由Frazir法所得的透氣度有下式之關係，並可相互換算。

$$\text{Frazir透氣度 (cm}^3\text{/cm}^2\cdot\text{sec)} = 12.5 / \text{透氣阻力 (kPa}\cdot\text{s/m)}$$

(7)不織布之熱時定荷重伸長率

作為試樣，自寬度方向上等間隔3處採取寬10 cm×長30 cm(CD方向×MD方向)之試驗片。於試樣之中央於長度方向上進行80 mm之標記，利用微型游標卡尺(最小刻度0.01 mm)測量初始長度。繼而，於使握持長為14 cm並於MD方向上施加3 kg之荷重的狀態下進行130℃×3分鐘之熱處理後，迅速取下荷重並放置冷卻至室溫後，利用微型游標卡尺測定標記部分之長度。藉由下式算出熱時定荷重伸長率，求出來自寬度方向3處之平均值。

$$\text{熱時定荷重伸長率(\%)}=[(\text{處理後長度}-\text{初始長度})/\text{初始長度}]\times 100$$

(8)複合膜之接著樹脂含浸性

將作為螺旋型膜元件用之接著密封樹脂而被業者普遍使用的二液混合型聚胺酯接著樹脂(H. B. Fuller公司製造)之多元醇調配樹脂與異氰酸酯調配樹脂，以特定之調配比例於室溫下攪拌混合1分鐘後，將該混合接著樹脂4 g塗佈於10 cm見方之複合膜之支持體側，自其上以支持體側與接著樹脂接觸之方式進一步積層相同尺寸之複合膜。繼而於所積層之複合膜上經由塑膠板而施加400 g之荷重，於該狀態下靜置約12 hr而進行室溫硬化，藉此製作接著樹脂含浸性評價用樣品。所得接著樹脂含浸性評價樣品中，含浸部分表現出半透明之灰色，另一方面，未含浸部分表現出複合膜原本之不透明之白色~淡黃色。

繼而，對所得之接著樹脂含浸性評價樣品利用數位相機以大致呈現樣品整體之方式進行攝影，對所得之圖像利用

市售之圖像處理軟體(例如 Adobe 公司製造之 Photo Shop)進行二值化處理，藉此將樹脂含浸部分識別為黑色，將未含浸部分識別為白色，求出各自之面積，利用下式求出接著樹脂含浸度。

接著樹脂含浸度(%)=[含浸部分面積/(含浸部分面積+未含浸部分面積)]×100

(9)複合逆滲透膜之平膜性能

自寬 1 m 之複合逆滲透膜之左側、中央及右側 3 處採取直徑 75 mm(有效膜面積為 $3.3 \times 10^{-3} \text{ m}^2$)之樣品，藉由循環流通式平膜實驗室(test cell)利用下述條件進行性能評價。

原液：氯化鈉水溶液(pH值 6.5)

原液濃度：1500 ppm

原液溫度：25℃

壓力：1.5 MPa

循環流量：5 L/min

(a)阻止率(Rej.)

藉由電導計測定上述性能評價中採取之原液及透過液之濃度，藉由下式算出阻止率。

阻止率(%)=[(原液濃度-透過液濃度)/原液濃度]×100

(b)透過水量(Flux)

對特定之時間所採取的透過液之液量進行計量，求出每 1 分鐘之透過液量，藉由下式算出透過水量。

透過水量($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$)= $(60 \times 24 \times F \times 10^{-6})/A$

[F：透過液量(ml/min)，A：膜面積(m^2)]

(10)螺旋型複合逆滲透膜元件之性能

藉由元件評價裝置利用下述條件進行性能評價。

原液：氯化鈉水溶液(pH值6.5)

原液濃度：500 ppm

原液溫度：25℃

壓力：0.7 MPa

循環流量：20 L/min

(a)阻止率(Rej.)

藉由電導計測定上述性能評價中採取之原液、濃縮液及透過液之濃度，藉由下式算出阻止率。

$$\text{阻止率}(\%) = [(C_f - C_p) / C_f] \times 100$$

[C_f：(原液濃度-濃縮液濃度)/2，C_p：透過液濃度]

(b)透過水量(Flux)

對每1分鐘之透過液量進行計量，藉由下式算出透過水量。

$$\text{透過水量}(\text{m}^3/\text{日}) = 60 \times 24 \times F \times 10^{-3}$$

[F：透過液量(L/min)]

[實施例1]

(複合膜支持體之製造)

作為表面層(複合膜溶液塗佈面)，使用聚對苯二甲酸乙二酯作為熱塑性樹脂並利用紡黏法於紡絲溫度300℃下將長絲群朝移動之網面擠壓，以4000 m/min之紡速進行紡絲，於捕獲網上製作纖維徑為11 μm、基重為31.3 g/m²之熱塑性長纖維網。繼而，作為中間層，使用聚對苯二甲酸

乙二酯並藉由熔噴法於紡絲溫度為 300°C 、加熱空氣為 $1000\text{ Nm}^3/\text{hr}/\text{m}$ 之條件下進行紡絲，將平均纖維徑為 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 、基重為 $7.4\text{ g}/\text{m}^2$ 之熔噴纖維層噴附於上述由紡黏法所得之熱塑性長纖維網上。進而，於上述所得之積層網上直接利用與最初之熱塑性長纖維網相同之方法積層纖維徑為 $12\text{ }\mu\text{m}$ 、基重為 $31.3\text{ g}/\text{m}^2$ 之紡黏纖維層作為背面層後，利用加熱至 190°C 之平滑壓光輥進行熱壓接，而獲得包含紡黏纖維層/熔噴纖維層/紡黏纖維層之積層網。繼而，對所得之積層網利用包含芳族聚醯胺纖維製之蕭氏硬度為D90之彈性輥及加熱至 245°C 之金屬輥的壓光輥以背面層與加熱輥接觸之方式進行熱壓接，其後立即利用水冷輥急速冷卻之後，利用相同條件之壓光輥以表面層與加熱輥接觸之方式進行熱壓接，藉此自表背面進行熱壓接。繼而，於加熱至 180°C 之金屬輥與加熱至 130°C 之金屬輥間進行1%之熱延伸處理，而獲得複合膜支持體。

將所得之複合膜支持體之各特性示於表1。又，將所得之複合膜支持體之透氣阻力之分佈示於圖4A及4B。

(多孔質膜之製造)

將聚砒(Solvay公司製造，P3500)18重量份於作為溶劑之二甲基甲醯胺82重量份中於 80°C 下加熱溶解後，進行過濾、脫泡，藉此獲得製膜溶液。繼而，利用日本專利特開2000-042384號公報所揭示之濕式製膜法，於寬 1016 mm 之上述本發明之複合膜支持體的表面上以 $120\text{ }\mu\text{m}$ 之厚度塗佈上述製膜溶液後，於 35°C 之凝固水中進行相分離，然後於

水洗層中將殘留於膜中之溶劑清洗去除，藉此形成厚度為40 μm 之多孔質層，而獲得厚度為130 μm 之附有支持體之聚砜多孔質膜。所得之多孔質膜之膜特性為，截留分子量為5萬道耳頓，透過水量於0.1 MPa下為7 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{日}$ 。

(聚醯胺複合逆滲透膜之製造)

依照日本專利特開平9-253455號公報所揭示之方法，按照下述順序製作聚醯胺複合逆滲透膜。

將含有間苯二胺3.0重量%、月桂基硫酸鈉0.15重量%、三乙胺3.0重量%、樟腦磺酸6.0重量%、異丙醇9重量%之水溶液，以40 μm 之厚度塗佈於上述所得之附有支持體之聚砜多孔質層上後，藉由橡膠刮刀將多餘之溶液去除。繼而，與含有均苯三甲醯氯0.15重量%、異丙醇0.05重量%之IP1016(出光化學(股)製造之異構石蠟系烴油)溶液接觸5秒鐘，其後搬送至125 $^{\circ}\text{C}$ 之乾燥爐中進行約1分鐘乾燥、固化，藉此形成聚醯胺薄膜層，而獲得複合逆滲透膜。

對所得之複合逆滲透膜之平膜性能進行測定，結果阻止率為99.4%，透過水量為2.6 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{日}$ 。將該等結果與接著劑樹脂含浸性之評價一併示於表2中。

(螺旋型複合逆滲透膜元件之製造)

使用上述所得之複合逆滲透膜，依照日本專利特開2006-068644號公報所揭示之方法，製作長度為40吋、直徑為4吋及有效膜面積為7.5 m^2 之螺旋型複合逆滲透膜元件。

即，如圖3(a)及(b)所示般製作如下分離膜單元：將長度

為2 m之複合逆滲透膜以膜面為內側之方式彎折，於其間插入供給側流道材料，繼而於彎折之複合逆滲透膜上積層透過側流道材料後，將聚胺酯接著密封樹脂塗佈於三方。繼而，將上述分離膜單元以圖3(c)所示之狀態積層5單元，於中心管之周圍成螺旋狀地捲繞而製作圖3(a)所示之圓筒狀捲繞體。之後，為強化該圓筒狀捲繞體而於外周將環氧樹脂含浸玻璃纖維紡成粗紗(roving)，經硬化後將兩端修邊，最後安裝防疊扇板(防疊扇裝置(antitelescope device))，藉此製作圖3(b)所示之本發明之螺旋型複合逆滲透膜元件。對所得之複合逆滲透膜元件之性能進行測定，結果阻止率為99.6%，透過水量為8.9 m³/日。將該等結果與接著劑樹脂含浸性之評價一併示於表2中。

[實施例2]

除了將熔噴纖維徑設定為1.7 μm、基重設定為8.2 g/m²、表背面層各自之紡黏基重設定為31 g/m²以外，利用與實施例1相同之方法製作複合膜支持體。使用所得之複合膜支持體利用與實施例1相同之方法製作聚醯胺複合逆滲透膜及螺旋型複合逆滲透膜元件。

將所得之複合膜支持體、聚醯胺複合逆滲透膜、及螺旋型複合逆滲透膜元件之性能一併示於表1及表2中。

[實施例3]

除了將熔噴纖維徑設定為1.5 μm以外，利用與實施例1相同之方法製作複合膜支持體。使用所得之複合膜支持體利用與實施例1相同之方法製作聚醯胺複合逆滲透膜及螺

旋型複合逆滲透膜元件。

將所得之複合膜支持體、聚醯胺複合逆滲透膜、及螺旋型複合逆滲透膜元件之性能一併示於表1及表2中。

[實施例4]

除了將熔噴纖維徑設定為 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 、基重設定為 7.0 g/m^2 以外，利用與實施例1相同之方法製作複合膜支持體。使用所得之複合膜支持體利用與實施例1相同之方法製作聚醯胺複合逆滲透膜及螺旋型複合逆滲透膜元件。

將所得之複合膜支持體、聚醯胺複合逆滲透膜、及螺旋型複合逆滲透膜元件之性能一併示於表1及表2中。

[實施例5]

除了將壓光條件中之金屬輥溫度設定為 248°C 以外，利用與實施例2相同之方法製作複合膜支持體。使用所得之複合膜支持體利用與實施例1相同之方法製作聚醯胺複合逆滲透膜及螺旋型複合逆滲透膜元件。

將所得之複合膜支持體、聚醯胺複合逆滲透膜、及螺旋型複合逆滲透膜元件之性能一併示於表1及表2中。

[實施例6]

除了將熔噴纖維徑設定為 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ 、基重設定為 13.5 g/m^2 、表背面層各自之紡黏基重設定為 33.4 g/m^2 以外，利用與實施例1相同之方法製作複合膜支持體。使用所得之複合膜支持體利用與實施例1相同之方法製作聚醯胺複合逆滲透膜及螺旋型複合逆滲透膜元件。

將所得之複合膜支持體、聚醯胺複合逆滲透膜、及螺旋

型複合逆滲透膜元件之性能一併示於表1及表2中。

[實施例7]

除了不實施於加熱至180℃之金屬輥與加熱至130℃之金屬輥間的熱延伸處理以外，利用與實施例1相同之方法製作複合膜支持體。使用所得之複合膜支持體利用與實施例1相同之方法製作聚醯胺複合逆滲透膜及螺旋型複合逆滲透膜元件。

將所得之複合膜支持體、聚醯胺複合逆滲透膜、及螺旋型複合逆滲透膜元件之性能一併示於表1及表2中。

[實施例8]

除了將表面層(複合膜溶液塗佈面)之紡黏纖維徑設定為10 μm 、基重設定為26 g/m^2 ，中間層之熔噴纖維徑設定為7.3 μm 、基重設定為15.0 g/m^2 ，及背面層之紡黏纖維徑設定為14 μm 、基重設定為29 g/m^2 以外，利用與實施例1相同之方法製作複合膜支持體。使用所得之複合膜支持體利用與實施例1相同之方法製作聚醯胺複合逆滲透膜及螺旋型複合逆滲透膜元件。

將所得之複合膜支持體、聚醯胺複合逆滲透膜、及螺旋型複合逆滲透膜元件之性能一併示於表1及表2中。

[實施例9]

除了將表面層(複合膜溶液塗佈面)之紡黏纖維徑設定為9 μm 、基重設定為22.1 g/m^2 ，中間層之熔噴纖維徑設定為1.7 μm 、基重設定為5.9 g/m^2 ，及背面層之紡黏纖維徑設定為10 μm 、基重設定為22.1 g/m^2 以外，利用與實施例1相

同之方法製作基重為 50 g/m^2 、厚度為 $55 \text{ }\mu\text{m}$ 之複合膜支持體。使用所得之複合膜支持體利用與實施例1相同之方法製作聚醯胺複合逆滲透膜及螺旋型複合逆滲透膜元件。

將所得之複合膜支持體、聚醯胺複合逆滲透膜、及螺旋型複合逆滲透膜元件之性能一併示於表1及表2中。

[實施例10]

除了將熔噴纖維徑設定為 $1.0 \text{ }\mu\text{m}$ 、基重設定為 5.8 g/m^2 ，表背面層各自之紡黏纖維徑設定為 $11 \text{ }\mu\text{m}$ 、基重設定為 32.1 g/m^2 以外，利用與實施例1相同之方法製作複合膜支持體。使用所得之複合膜支持體利用與實施例1相同之方法製作聚醯胺複合逆滲透膜及螺旋型複合逆滲透膜元件。

將所得之複合膜支持體、聚醯胺複合逆滲透膜、及螺旋型複合逆滲透膜元件之性能一併示於表1及表2中。

[實施例11]

除了將表面層(複合膜溶液塗佈面)之紡黏纖維徑設定為 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 、基重設定為 22.5 g/m^2 ，中間層之熔噴纖維徑設定為 $2.1 \text{ }\mu\text{m}$ 、基重設定為 5.9 g/m^2 ，及背面層之紡黏纖維徑設定為 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 、基重設定為 22.0 g/m^2 以外，利用與實施例1相同之方法製作複合膜支持體。使用所得之複合膜支持體利用與實施例1相同之方法製作聚醯胺複合逆滲透膜及螺旋型複合逆滲透膜元件。

將所得之複合膜支持體、聚醯胺複合逆滲透膜、及螺旋型複合逆滲透膜元件之性能一併示於表1及表2中。

[實施例12]

除了將表面層(複合膜溶液塗佈面)之紡黏纖維徑設定為12 μm 、基重設定為45.9 g/m^2 ，中間層之熔噴纖維徑設定為1.7 μm 、基重設定為8.3 g/m^2 ，及背面層之紡黏纖維徑設定為13 μm 、基重設定為45.9 g/m^2 以外，利用與實施例1相同之方法製作複合膜支持體。使用所得之複合膜支持體利用與實施例1相同之方法製作聚醯胺複合逆滲透膜及螺旋型複合逆滲透膜元件。

將所得之複合膜支持體、聚醯胺複合逆滲透膜、及螺旋型複合逆滲透膜元件之性能一併示於表1及表2中。

[比較例1]

利用與實施例1相同之方法製作紡黏纖維層/熔噴纖維層/紡黏纖維層之3層積層網後，代替使用彈性輥之壓光處理而實施利用加熱至235°C之金屬輥與加熱至235°C之金屬輥自表背面一次性進行加熱壓接的壓光處理，而製作複合膜支持體。又，使用該複合膜支持體利用與實施例1相同之方法製作聚醯胺複合逆滲透膜及螺旋型複合逆滲透膜元件。

將所得之複合膜支持體、聚醯胺複合逆滲透膜、及螺旋型複合逆滲透膜元件之性能一併示於表1及表2中。又，將所得之複合膜支持體之透氣阻力之分佈示於圖5A及5B中。

如表1及圖5B所示，所得之複合膜支持體之透氣阻力與圖4B的本發明之實施例1之複合膜支持體或後述圖6B所示

的先前之濕式不織布相比可確認到非常大之偏差。其結果為，平膜及元件性能均係阻止率為97.0%左右而不充分。

為查明其原因，而於元件中進行藍色染料直接藍1(分子量993)之100 ppm水溶液的加壓透水後，將元件拆開而觀察膜，結果於整個膜面確認到大量之染色痕，可確認溶液洩漏至透過側之支持體面。進而可確認，膜元件之接著密封樹脂之含浸度為70%而不充分，接著部之一部分被染色，原液自接著劑之未含浸部分之膜端面而洩漏至透過水側。

進而，藉由X射線CT掃描儀對上述染色痕部分之複合膜進行斷層觀察。將其X射線斷層圖像示於圖7中，將藉由圖像分析而求出之缺陷部及正常部之支持體之空孔率示於表3。由斷層照片(圖7)及圖像分析之空孔率(表3)暗示，缺陷部與正常部相比較，與多孔質層之界面附近的支持體內部之斷層構造較緻密。由此亦可說，不存在透氣阻力之偏差、特別是透氣阻力局部地高之部分於製造無缺陷之複合膜方面係支持體所需求之必不可少之要素。

[比較例2]

除了實施於加熱至240℃之金屬輥間一次性進行加熱壓接的壓光處理以外，利用與實施例1相同之方法製作複合膜支持體。又，使用該複合膜支持體利用與實施例1相同之方法製作聚醯胺複合逆滲透膜及螺旋型複合逆滲透膜元件。

將所得之複合膜支持體、聚醯胺複合逆滲透膜、及螺旋

型複合逆滲透膜元件之性能一併示於表1及表2中。如表1所示，所得之複合膜支持體明顯摩擦起毛特性較差，使用該複合膜支持體而製作之複合逆滲透膜及螺旋型複合逆滲透膜元件之性能均係無法供實用之較低阻止率。

[比較例3]

除了將表背面層各自之紡黏基重設定為 35 g/m^2 、且不使用熔噴纖維以外，利用與實施例1相同之方法製作複合膜支持體。所得之複合膜支持體容易發生表背層之剝離，拉伸強度為 95 N/3 cm 而明顯較低，無法供於多孔膜之塗佈。

[參考例1]

將工業上製造之日東電工(股)製造之複合逆滲透膜ESPA4所用的包含濕式抄製不織布之複合膜支持體之特性一併示於表1中，並將該複合膜支持體之透氣阻力之分佈示於圖6A及6B中。又，將使用該支持體於與實施例1相同之條件下製作的複合逆滲透膜及螺旋型複合逆滲透膜元件之性能一併示於表2中。

表 1

項目 實施例 或比較例	熱加工輥	基重 (g/m ²)	厚度 (μm)	透氣度 (cm ³ ·cm ² ·sec)		換算透氣阻力 (由透氣度之換算值) (kPa·s/m)		透氣阻力 (kPa·s/m)			拉伸強度 (N/3 cm)	摩擦起毛根數 (根/m ²)	熱時定荷重伸長率 (%)
				ave	σ	ave	σ	ave	σ	ave/σ			
實施例1	彈性/金屬	70	90	2.7	0.5	4.8	1.1	4.0	1.2	0.30	184	1	0.57
實施例2	彈性/金屬	70	92	2.1	0.2	6.1	0.7	6.4	2.3	0.36	208	0	0.33
實施例3	彈性/金屬	70	92	1.6	0.4	8.4	1.7	8.1	2.5	0.31	214	1	0.41
實施例4	彈性/金屬	70	96	3	0.4	4.3	0.7	4.2	2	0.48	192	0	0.69
實施例5	彈性/金屬	70	86	2.2	0.3	5.7	0.8	5.9	2.6	0.44	194	0	0.57
實施例6	彈性/金屬	80	100	0.5	0.09	26.9	4.8	19.0	6.3	0.33	218	0	0.22
實施例7	彈性/金屬	70	92	2.3	0.5	4.4	0.8	5.7	2.8	0.49	194	0	1.7
實施例8	彈性/金屬	70	90	3.6	0.84	3.6	0.8	3.9	1.5	0.38	197	0	0.51
實施例9	彈性/金屬	50	55	3.3	0.62	3.9	0.7	3.8	1.7	0.45	166	0	0.73
實施例10	彈性/金屬	70	96	2.1	0.39	6.4	1.6	5.9	2	0.34	194	0	0.43
實施例11	彈性/金屬	50	63	6	1.83	2.3	0.8	2.1	1.1	0.52	173	0	0.66
實施例12	彈性/金屬	100	120	1.3	0.21	9.9	1.6	9.5	2.9	0.31	253	1	0.31
比較例1	金屬/金屬	70	94	2.1	0.4	6.1	1.1	6.9	4.8	0.70	228	1	0.45
比較例2	金屬/金屬	70	92	2.3	0.4	5.8	1.3	6.0	5.2	0.87	200	123	0.43
參考例1 濕式不織布	-	75	90	1.9	0.3	6.3	1.2	4.9	1.2	0.24	218	8	0.14

由表 1 表明，本發明之複合膜支持體表現出與先前之濕式不織布同等的透氣阻力之均勻性，另一方面，關於引起作為複合膜之重大缺陷之一的 Cut & Slit 之起毛之產生容易性，藉由不具有纖維末端之長纖維均勻地整面接著之構造，而較先前之濕式不織布更優異，可謂可靠性極高之複合膜支持體。

表 2

項目 實施例 或比較例	熱加工軋	平膜性能 1500 ppm NaCl at 1.5 MPa, 25°C		元件性能 500 ppm NaCl at 0.7 MPa, 25°C		樹脂之含浸度 (%)
		阻止率 (%)	透過水量 (m ³ /m ² ·日)	Rej. (%)	Flux (m ³ /日)	
實施例1	彈性/金屬	99.4	2.6	99.6	9.3	98
實施例2	彈性/金屬	99.2	2.5	99.4	9.0	89
實施例3	彈性/金屬	99.3	2.5	99.4	8.3	86
實施例4	彈性/金屬	99.3	2.0	99.5	6.9	83
實施例5	彈性/金屬	99.4	2.2	99.6	7.8	97
實施例6	彈性/金屬	99.2	1.9	99.3	6.7	63
實施例7	彈性/金屬	98.9	2.1	99.1	10.3	93
實施例8	彈性/金屬	99.4	2.6	99.6	9.4	98
實施例9	彈性/金屬	99.2	2.3	99.4	8.3	99
實施例10	彈性/金屬	99.3	2.2	99.7	7.9	96
實施例11	彈性/金屬	99.4	2.7	99.5	9.7	100
實施例12	彈性/金屬	99.2	2.0	99.3	6.7	75
比較例1	金屬/金屬	97.2	3.1	97.4	10.9	71
比較例2	金屬/金屬	94.8	3.2	92.4	11.2	69
參考例1	-	99.3	2.4	99.6	8.4	99

如表2所示，無論使用本發明之哪一複合膜支持體，本發明之聚醯胺複合逆滲透膜及螺旋型複合逆滲透膜元件均表現出與先前的使用濕式不織布者同等之優異性能。

[表3]

表3

	缺陷部	正常部
空孔率(%)	22~42	42~51(平均49)

[產業上之可利用性]

根據本發明，可使用乾式不織布製造具有與濕式不織布同等之特性的高性能之複合膜及複合膜元件，且可期待大幅之成本下降。又，本發明之複合膜支持體雖然為積層構造之長纖維不織布，但具有先前並無之極均勻之透氣性及透液性，元件之接著密封樹脂之含浸性良好而密封部之可靠性較高，故不僅適合用作逆滲透膜或奈米過濾膜等水處理用之複合膜，而且適合用作氣體分離膜、滲透蒸發膜或蒸氣滲透膜等之支持體。進而亦可用作通常之微濾膜或超濾膜之支持體。

【圖式簡單說明】

圖1表示本發明之複合膜支持體所使用的積層不織布之剖面圖之一例。

圖2(a)~(c)係表示本發明之螺旋型複合逆滲透膜元件之製造方法之一例的步驟圖。

圖3係表示本發明之螺旋型複合逆滲透膜元件之一例的

圖。(a)係圓筒狀捲繞體之部分斷裂之立體圖，(b)係元件之剖面圖。

圖4A係表示實施例1中所得之複合膜支持體的由Frazir透氣度換算所得之透氣阻力之分佈的圖。

圖4B係表示實施例1中所得之複合膜支持體的由KES法測定所得之透氣阻力之分佈的圖。

圖5A係表示比較例1中所得之複合膜支持體的由Frazir透氣度換算所得之透氣阻力之分佈的圖。

圖5B係表示比較例1中所得之複合膜支持體的由KES法測定所得之透氣阻力之分佈的圖。

圖6A係表示參考例1中所得之複合膜支持體的由Frazir透氣度換算所得之透氣阻力之分佈的圖。

圖6B係表示參考例1中所得之複合膜支持體的由KES法測定所得之透氣阻力之分佈的圖。

圖7係表示利用微型X射線CT掃描儀SKYSCAN 1172(SKYSCAN公司製造)觀察比較例1中所得之複合逆滲透膜之缺陷部所得的X射線斷層圖像。(A)係缺陷部之表面，(B)係缺陷部周邊距離多孔質界面約10 μm 深之支持體內部。

【主要元件符號說明】

- | | |
|---|---------|
| 1 | 複合膜 |
| 2 | 供給側流道材料 |
| 3 | 透過側流道材料 |
| 4 | 接著劑 |

5	中 心 管
6	接 著 密 封 樹 脂
11	兩 端 密 封 部
12	外 周 側 密 封 部
13	表 面 紡 黏 纖 維 層
14	熔 噴 纖 維 層
15	背 面 紡 黏 纖 維 層
16	環 氧 樹 脂 含 浸 玻 璃 纖 維
17	防 疊 扇 板
R	圓 筒 狀 捲 繞 體
U	分 離 膜 單 元

發明專利說明書

99 年 8 月 26 日 修正 補充 本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

公告本

※申請案號：99117919

Bol 6% (2006.01)

※申請日：99.4.30

※IPC 分類：B2B 56 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

Bol 6% (2006.01)

複合膜支持體及使用其之複合膜

Bol 6% (2006.01)

Bol 6% (2006.01)

二、中文發明摘要：

Bol 6% (2006.01)

本案發明之目的係提供一種具有可形成於製膜時無滲透或針孔等缺陷之多孔質層的極高均勻性、表層形成時不產生表層缺陷、且機械強度或高溫下之尺寸穩定性亦優異的包含乾式熱塑性長纖維不織布之複合膜支持體，以及使用其之高性能之複合膜及複合膜元件；本案發明之複合膜支持體之特徵在於：其係至少於中間層包含熔噴纖維層、及於該中間層之兩側包含紡黏纖維層的三層以上之積層乾式熱塑性長纖維不織布，並且透氣阻力之平均值為2.0~30.0 kPa·s/m、且透氣阻力之平均值與標準偏差之比為0.6以下。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種複合膜支持體，其特徵在於：其係至少於中間層包含熔噴纖維層、及於該中間層之兩側包含紡黏纖維層的三層以上之積層乾式熱塑性長纖維不織布，並且透氣阻力之平均值為 $2.0\sim 30.0\text{ kPa}\cdot\text{s/m}$ ，且透氣阻力之平均值與標準偏差之比為0.6以下。
2. 如請求項1之複合膜支持體，其中熔噴纖維之纖維徑為 $0.5\sim 10.0\text{ }\mu\text{m}$ 。
3. 如請求項1或2之複合膜支持體，其中紡黏纖維之纖維徑為 $5\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 。
4. 如請求項1或2之複合膜支持體，其中積層乾式熱塑性長纖維不織布之總基重為 $40\sim 130\text{ g/m}^2$ 。
5. 如請求項1或2之複合膜支持體，其中積層乾式熱塑性長纖維不織布之厚度為 $50\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ 。
6. 如請求項1或2之複合膜支持體，其中熔噴纖維及紡黏纖維包含單一成分纖維。
7. 如請求項1或2之複合膜支持體，其中熔噴纖維及紡黏纖維包含聚酯系樹脂。
8. 如請求項7之複合膜支持體，其中熔噴纖維及紡黏纖維包含聚對苯二甲酸乙二酯。
9. 一種複合膜，其特徵在於：其係於如請求項1至8中任一項之複合膜支持體上形成多孔質層及具有分離功能之緻密層(表層)而成者。
10. 如請求項9之複合膜，其中多孔質層包含聚矽系材料，

緻密層包含聚醯胺系材料。

11. 一種螺旋型複合膜元件，其係將如請求項9或10之複合膜、原水流道材料及透過水流道材料成螺旋狀地捲繞於有孔中空管之外周面而成者。
12. 一種複合膜之製造方法，其包含：於如請求項1至8中任一項之複合膜支持體之至少單面形成多孔質層，並於該面進一步形成緻密層。

八、圖式：

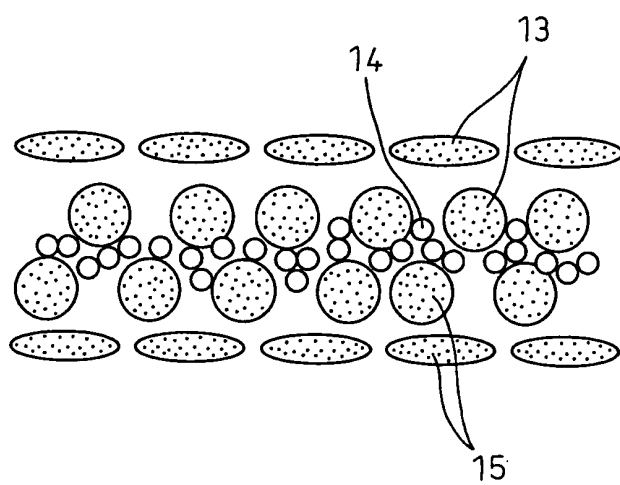


圖1

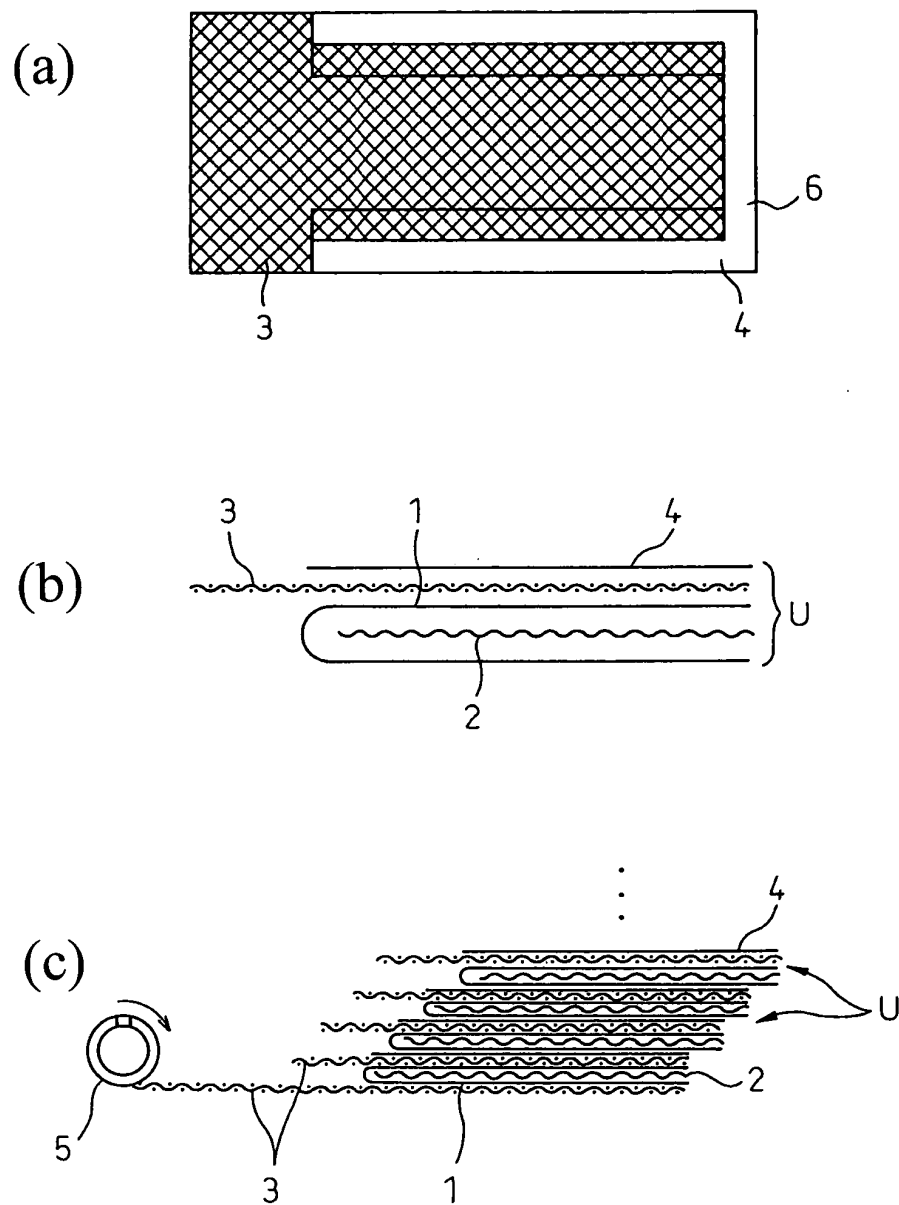


圖2

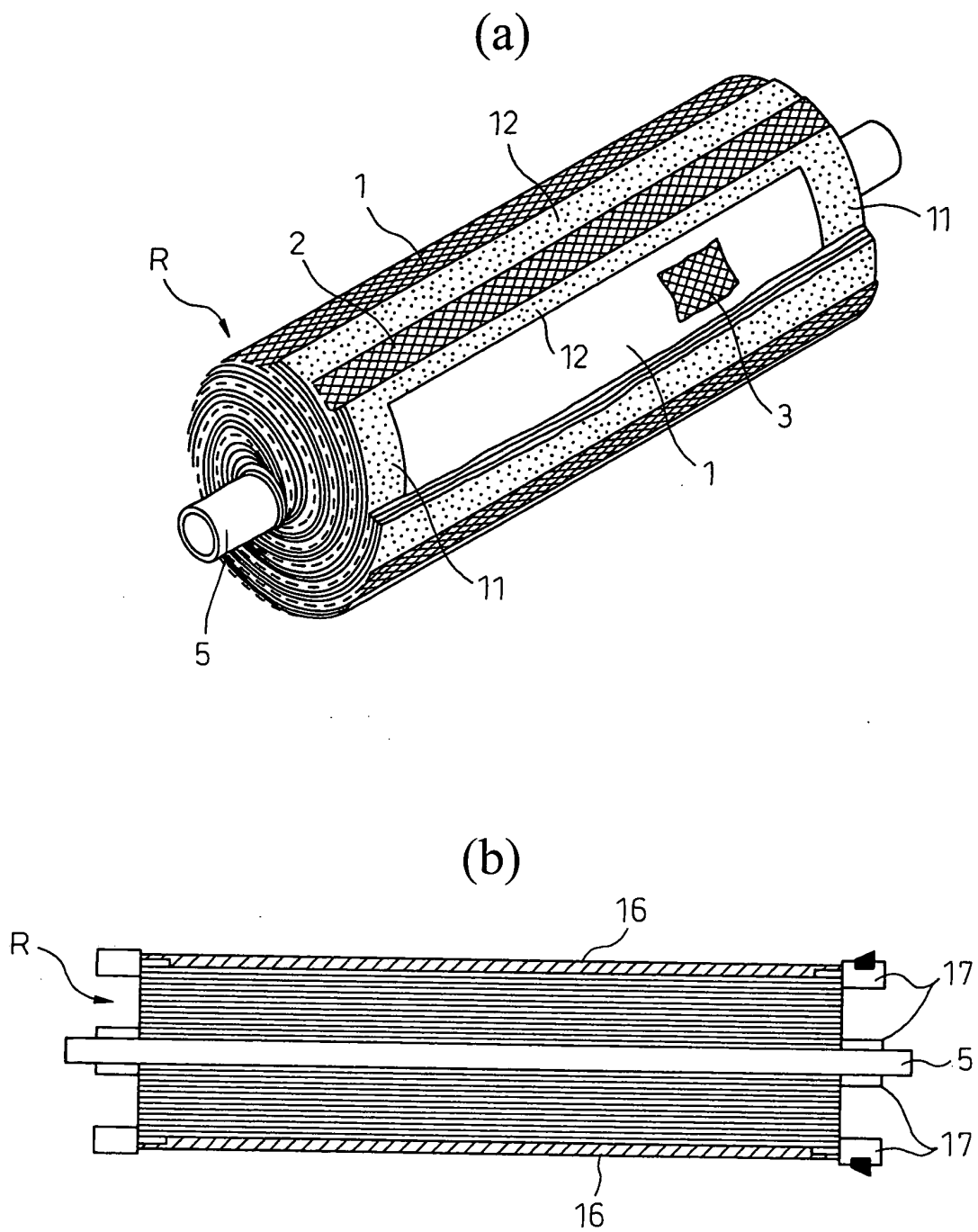


圖 3

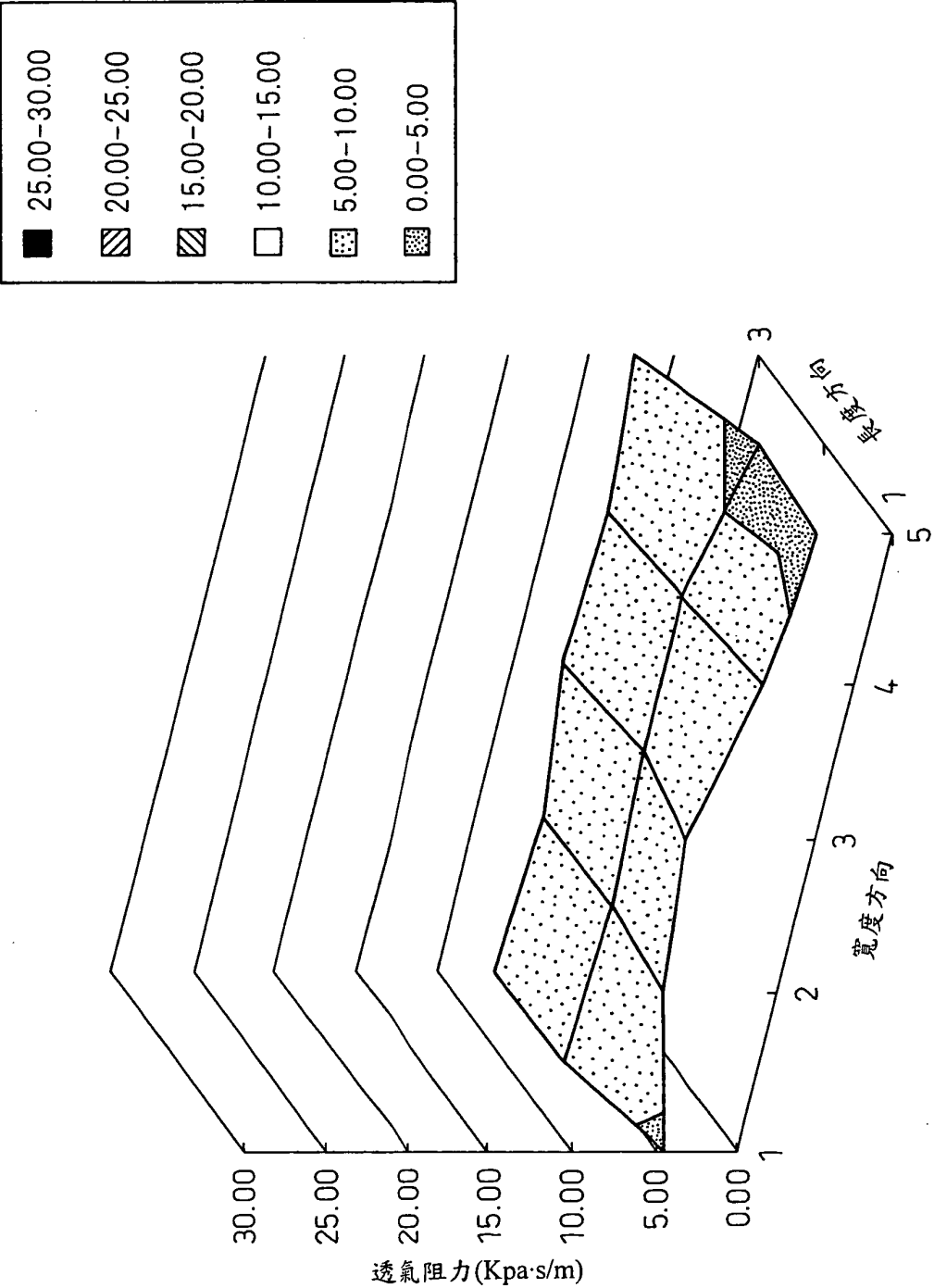


圖4A

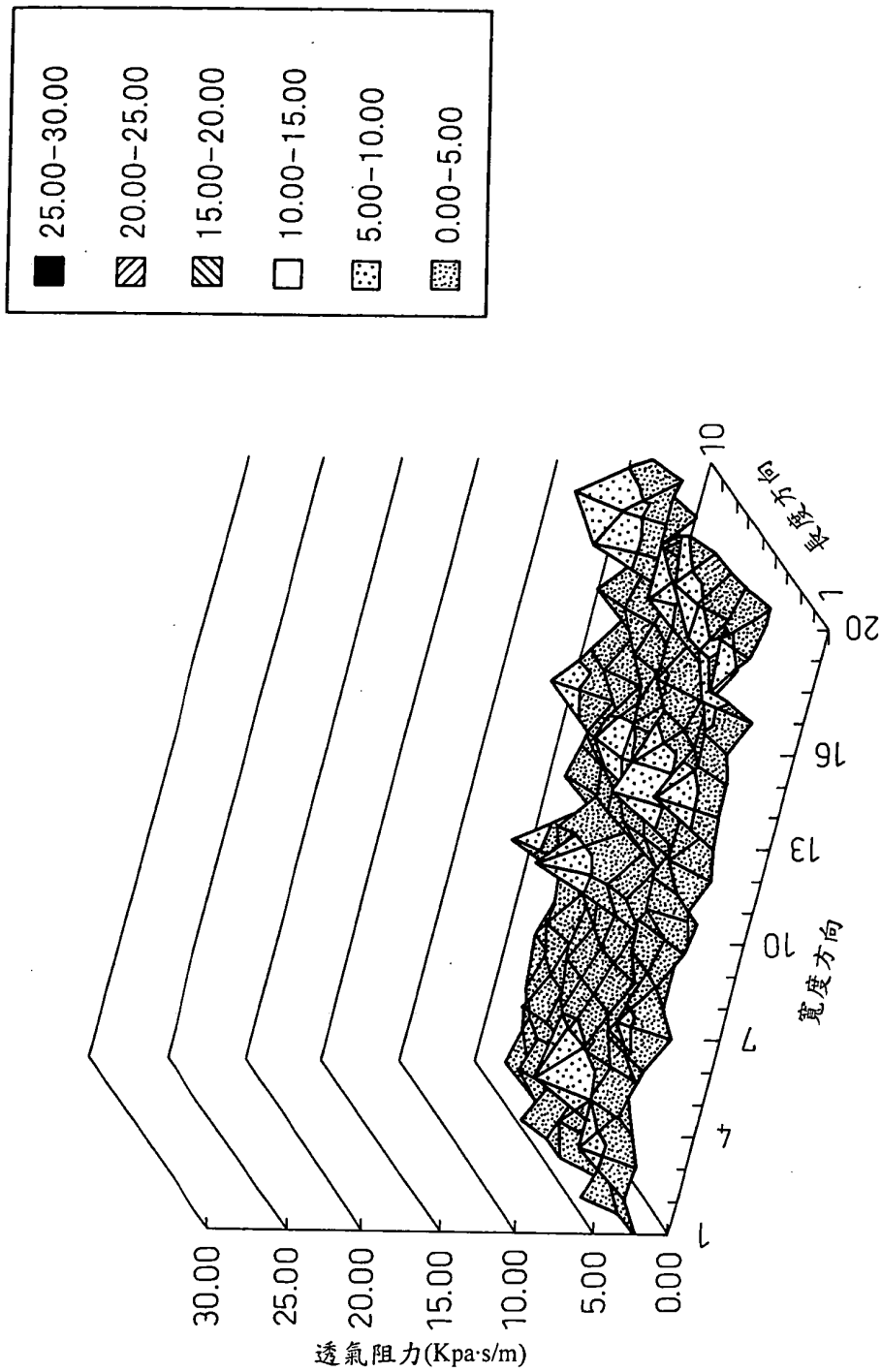


圖4B

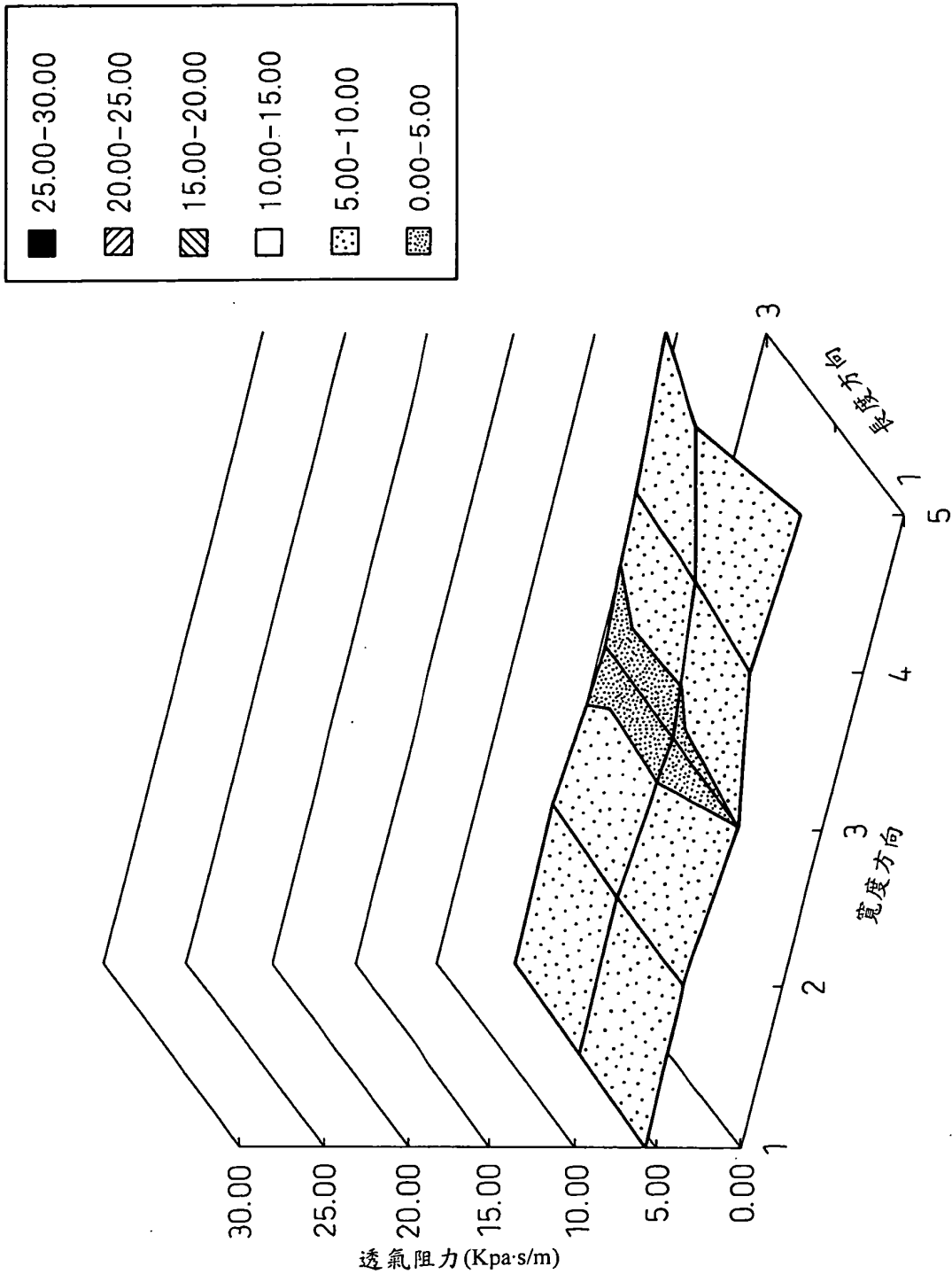


圖5A

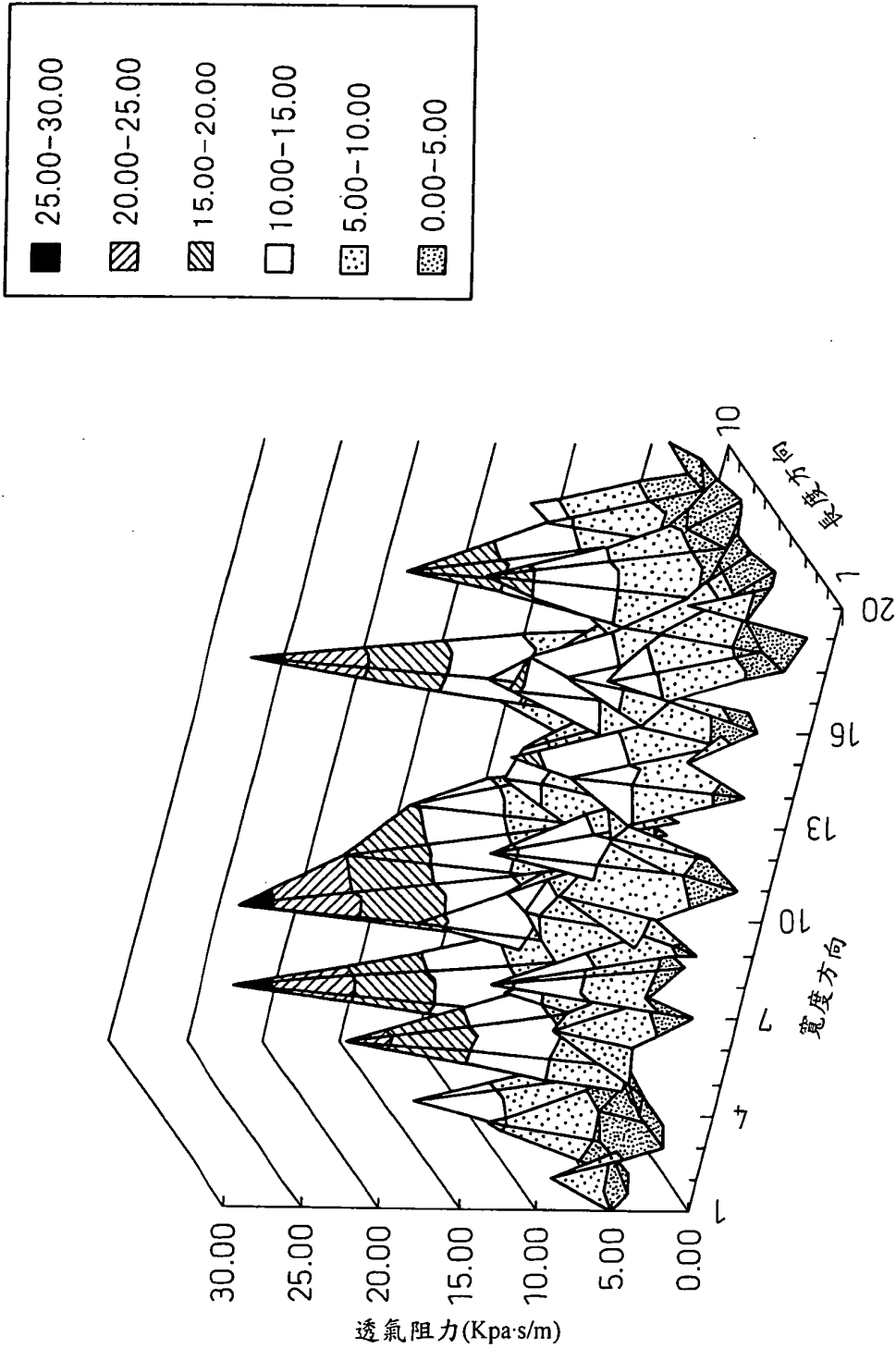


圖5B

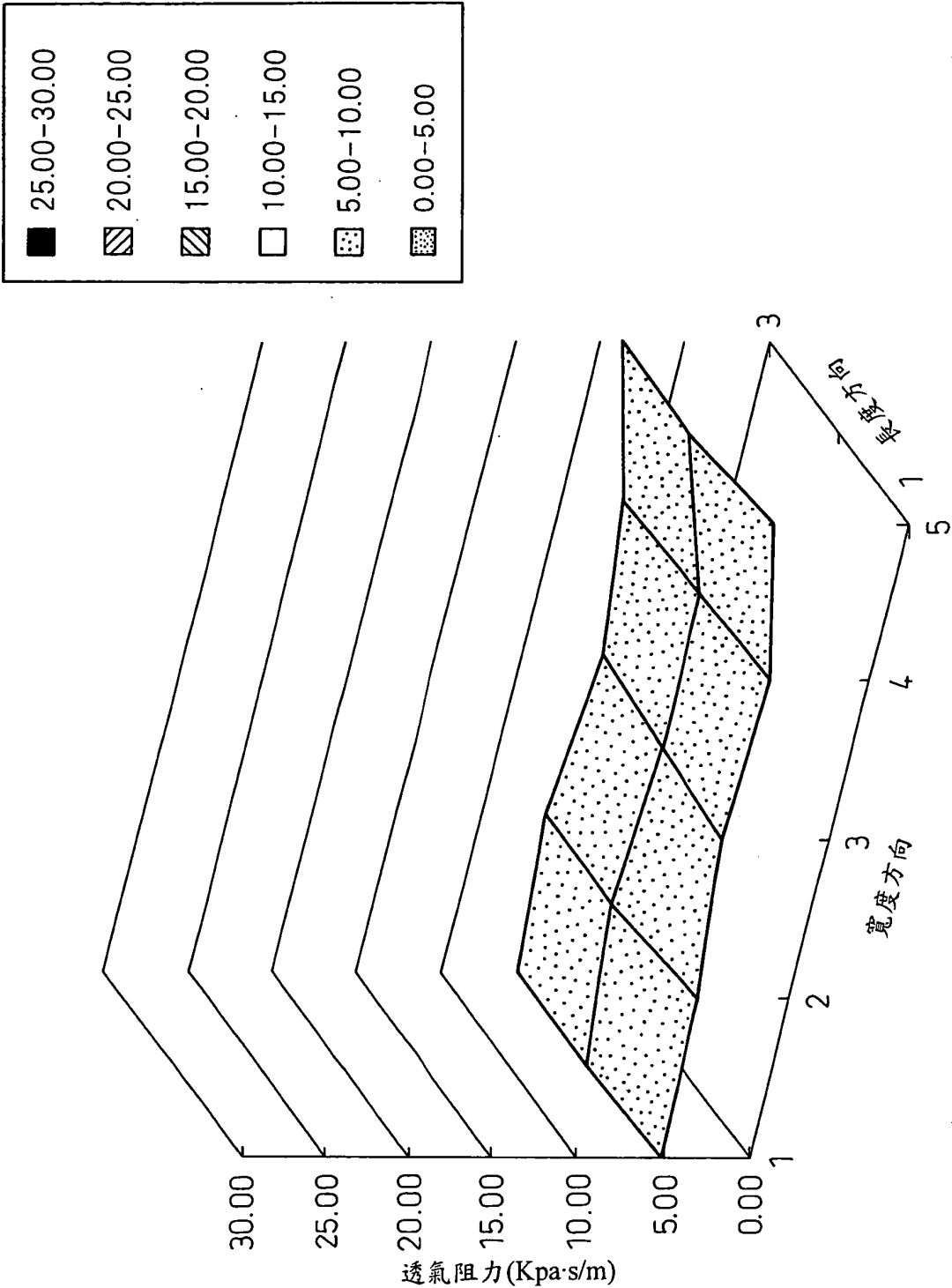


圖6A

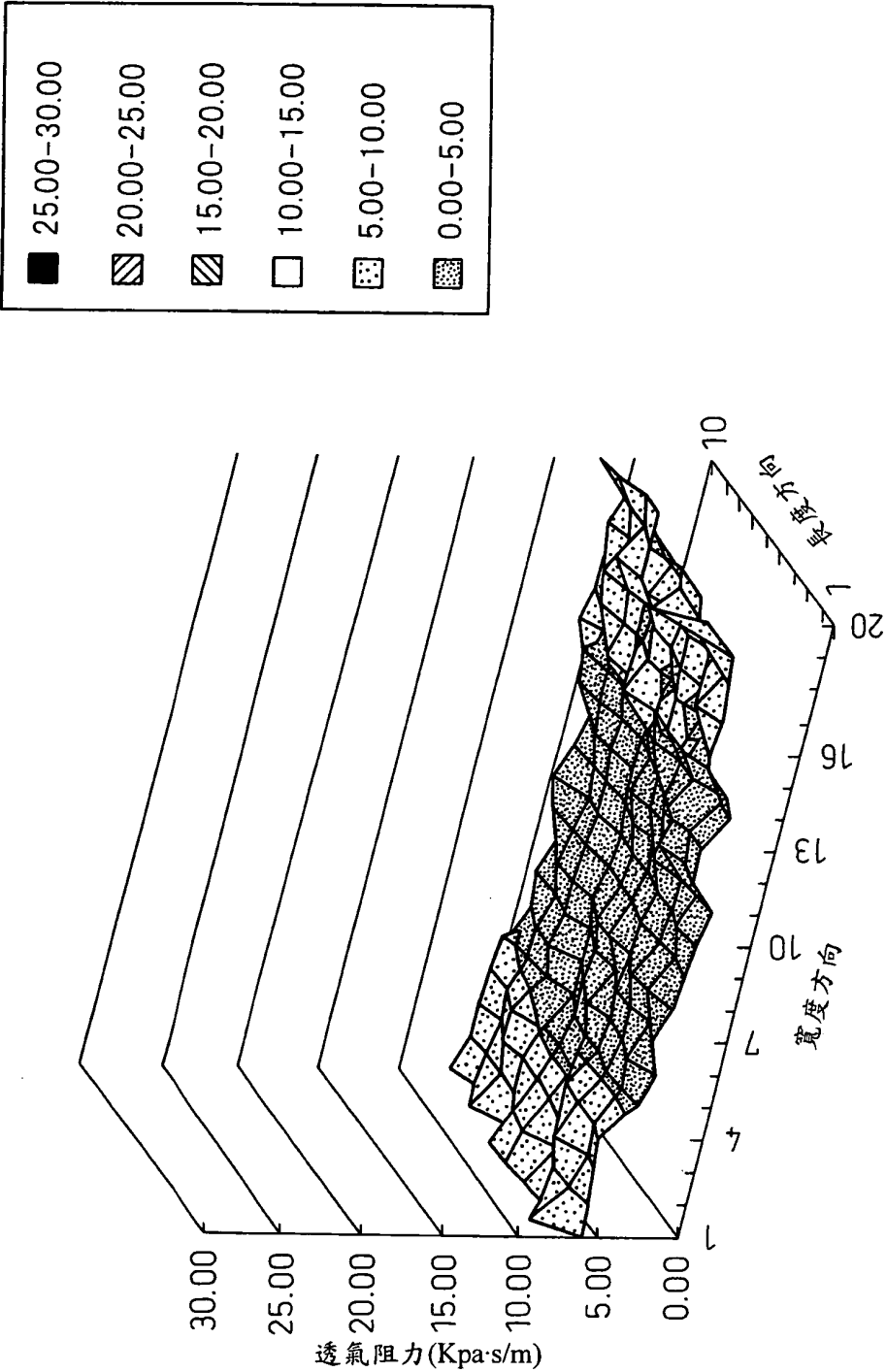


圖6B

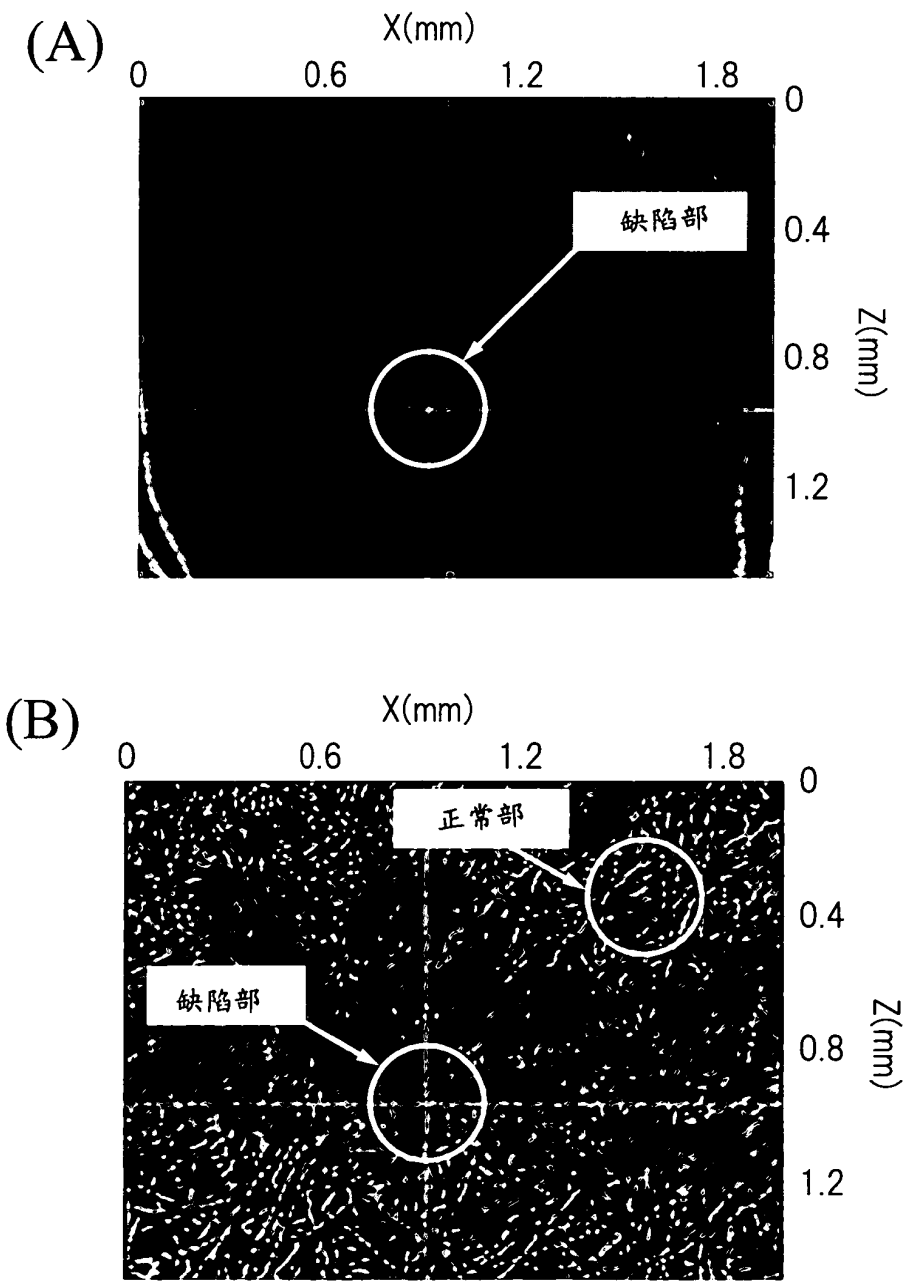


圖7

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

13	表面紡黏纖維層
14	熔噴纖維層
15	背面紡黏纖維層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)