(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3849263号
(P3849263)
(45)発行日　平成18年11月22日(2006.11.22)　(24)登録日　平成18年9月8日(2006.9.8)

(51)Int.Cl.　F I
B01D 71/56 (2006.01)　B01D 71/56
B01D 69/12 (2006.01)　B01D 69/12

請求項の数 6　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平9-357165
(22)出願日　平成9年12月25日(1997.12.25)
(65)公開番号　特開平10-235173
(43)公開日　平成10年9月8日(1998.9.8)
審査請求日　平成14年11月20日(2002.11.20)
(31)優先権主張番号　特願平8-349718
(32)優先日　平成8年12月27日(1996.12.27)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号
(72)発明者　南口　尚士
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社滋賀事業場内
(72)発明者　伊藤　明彦
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社滋賀事業場内
(72)発明者　房岡　良成
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社滋賀事業場内
(72)発明者　池田　敏裕
愛媛県伊予郡松前町大字筒井１５１５番地　東レ株式会社愛媛工場内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】複合半透膜及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
多官能アミンと多官能酸ハロゲン化物との界面重縮合によって得られる架橋ポリアミドからなる超薄膜層を微多孔性支持膜上に被覆してなる複合半透膜において、該架橋ポリアミドが、次のi)～iv)からなる群から選ばれる少なくとも１のアミド、またはウレアの存在下で界面重縮合された架橋ポリアミドであり、かつ、前記複合半透膜のｐＨ６．５に調整した１５００ｐｐｍ食塩水を原水とし、７．５ｋｇ／ｃｍ^2、２５℃の条件下での脱塩率が９９．６５％以上、造水量が０．９２ｍ^3／ｍ^2・日以上であることを特徴とする複合半透膜。
i) 炭素数３以上のアルキル基を窒素原子上の置換基として有するＮ－アルキルアミドおよびＮ，Ｎ－ジアルキルアミド
ii)炭素数５以上の環状構造を有する環状アルキルアミドおよびＮ－アルキル環状アルキルアミド
iii)炭素数１以上のアルキル基を窒素原子上の置換基として有するＮ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′－テトラアルキルウレア
iv)炭素数３以上のアルキレン鎖を含む環状構造を１個または２個有するアルキレンウレア
【請求項２】
多官能アミンが多官能芳香族アミンである、請求項１記載の複合半透膜。
【請求項３】

多官能アミンを含有する水溶液と、多官能酸ハロゲン化物を含有する、水と非混和性の有機溶媒溶液を微多孔性支持膜上で界面重縮合させて、複合半透膜を製造する方法であって、界面重縮合が、次のi)～iv)からなる群から選ばれる少なくとも１の化合物の存在下で行われ、かつ、前記界面重縮合後の複合半透膜を塩素含有水溶液に浸漬することを特徴とする複合半透膜の製造方法。

i) 炭素数３以上のアルキル基を窒素原子上の置換基として有するＮ－アルキルアミドおよびＮ，Ｎ－ジアルキルアミド

ii)炭素数５以上の環状構造を有する環状アルキルアミドおよびＮ－アルキル環状アルキルアミド

iii)炭素数１以上のアルキル基を窒素原子上の置換基として有するＮ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′－テトラアルキルウレア

iv)炭素数３以上のアルキレン鎖を含む環状構造を１個または２個有するアルキレンウレア

【請求項４】

前記i) ～iv)からなる群から選ばれる化合物が、前記多官能アミンを含有する水溶液に含有される、請求項３記載の複合半透膜の製造方法。

【請求項５】

前記i) ～iv)からなる群から選ばれる化合物が、前記多官能酸ハロゲン化物を含有する、水と非混和性の有機溶媒溶液に含有される、請求項３記載の複合半透膜の製造方法。

【請求項６】

多官能アミンが多官能芳香族アミンである、請求項３～５いずれかに記載の複合半透膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液状混合物の成分を選択透過分離するための高性能な複合半透膜およびその製造方法に関するものである。本発明によって得られる複合半透膜は特にカン水の脱塩、海水の淡水化、また半導体の製造に利用される超純水の製造に用いることができる。さらには、染色排水、電着塗料排水などから、その中に含まれる汚染物質あるいは有用物質を選択的に除去あるいは回収し、ひいては排水のクローズド化に寄与することができる。

【０００２】

さらに詳しくは、超純水の製造、カン水や海水の脱塩、有害物質の除去、有用物の回収、排水の処理などに好適な架橋ポリアミド系複合半透膜およびその製造方法に関する。

【０００３】

【従来の技術】

混合物の分離に関して、溶媒（例えば水）に溶解した物質（例えば塩類）を除くための技術には様々なものがあるが、近年、省エネルギーおよび省資源のためのプロセスとして膜分離法が利用されてきている。膜分離法のなかには、精密濾過（ＭＦ；Ｍｉｃｒｏｆｉｌｔｒａｔｉｏｎ）法、限外濾過（ＵＦ；Ｕｌｔｒａｆｉｌｔｒａｔｉｏｎ）法、逆浸透（ＲＯ；Ｒｅｖｅｒｓｅ　Ｏｓｍｏｓｉｓ）法がある。さらに近年になって逆浸透と限外濾過の中間に位置する膜分離（ルースＲＯあるいはＮＦ；Ｎａｎｏｆｉｌｔｒａｔｉｏｎ）という概念の膜分離法も現われ使用されるようになってきた。例えば逆浸透法は海水または低濃度の塩水（カン水）を脱塩して工業用、農業用または家庭用の水を提供することに利用されている。逆浸透法によれば、塩分を含んだ水を浸透圧以上の圧力をもって逆浸透膜を透過させることで、脱塩された水を製造することができる。この技術は例えば海水、カン水、有害物を含んだ水から飲料水を得ることも可能であるし、また、工業用超純水の製造、排水処理、有価物の回収などにも用いられてきた。

【０００４】

従来、工業的に利用されている半透膜には非対称膜型の酢酸セルロース膜があった（例えば、米国特許第３，１３３，１３２号明細書、同第３，１３３，１３７号明細書）。これ

は当初ロブ（Ｌｏｅｂ）およびスリラジャン（Sourirajan)によって開発された膜である("Sea Water Demineralization by means of an Osmotic Membrane", in Advances in Chemistry Series #38, American Chem. Soc., Washington D.C. (1963))。この膜は当時としては優れた基本性能と製造が簡便であるという長所を有していたが、より高い純度の水をより多く、より低い圧力で得るためには、塩排除率、造水量の面で充分ではなかった。しかも、膜面で微生物が発生しやすく、微生物による膜の劣化が生じたり、加水分解による膜の劣化が起きやすいなどの欠点を有していた。このため、酢酸セルロース非対称膜は一部の用途には使用されているが広範囲の用途に実用化されるには至っていない。

【０００５】

この酢酸セルロース膜の欠点を補うために合成高分子の新しい非対称型の逆浸透膜、例えば線状芳香族ポリアミドの逆浸透膜も提案された（例えば米国特許第３，５６７，６３２号明細書）。これら合成高分子の非対称膜は、耐微生物性のなどの点では改善がなされたが、その逆浸透性能においては酢酸セルロースと同様の問題があり、基本性能の飛躍的な改善が期待されていた。

【０００６】

これらの欠点を補うべく非対称型膜とは形態を異にする半透膜として微多孔性支持膜上に異なる素材で実質的に膜分離性能を司る超薄膜（活性層）を被覆した複合半透膜が考案された。複合半透膜では、活性層と微多孔性支持膜の各々に最適な素材を選択する事が可能であり、製膜技術も種々の方法を選択できる。

【０００７】

現在市販されている複合半透膜の大部分は微多孔性支持膜上にゲル層とポリマーを架橋した活性層を有するものと、微多孔性支持膜上でモノマーを界面重縮合した活性層を有するものの２種類である。前者の具体例としては、特開昭４９－１３２８２号公報、特公昭５５－３８１６４号公報、ＰＢレポート８０－１８２０９０、特公昭５９－２７２０２号公報、同６１－２７１０２号公報などがある。後者の具体例としては米国特許第３，７４４，６４２号明細書、同第３，９２６，７９８号明細書、同第４，２７７，３４４号明細書、特開昭５５－１４７１０６号公報、特開昭５８－２４３０３号公報、特開昭６２－１２１６０３号公報、特開昭６１－４２３０２号公報、特開昭６３－２１８２０８号公報、特開平６－１５４５６８号公報などがある。

【０００８】

これらの半透性複合膜では酢酸セルロース非対称膜よりも高い脱塩性能が得られている。さらにこれらの膜は殺菌に用いられる塩素、過酸化水素に対する耐久性も向上されつつあり用途が広がってきている段階にある。中でも、多官能芳香族アミンと多官能芳香族酸ハロゲン化物との界面重縮合反応によって得られる架橋芳香族ポリアミドからなる超薄膜層を微多孔性支持膜上に被覆してなる複合半透膜は、透過性や選択分離性の高い逆浸透膜として広く用いられてきた。これらの具体例としては、例えば、上記特開昭５５－１４７１０６号公報、特開昭６２－１２１６０３号公報などである。

【０００９】

しかしながら、実用的な逆浸透用半透膜に対する要求は、年々高まり、省エネルギーという観点から、高い溶質排除性を維持したまま、より低圧運転が可能な水透過性の高い半透膜の出現が望まれている。

【００１０】

架橋ポリアミドからなる超薄膜層を微多孔性支持膜上に被覆してなる複合半透膜の水透過性を向上する方法としては、微多孔性支持膜製膜時にｍ－フェニレンジアミンと極性有機溶媒を含有する水溶液で急冷する方法（特開昭６１－４２３０８号公報，特公平５－３２０９０号公報などに記載）、アシル化触媒を用いて界面反応を行う方法（特開昭６３－１２３１０号公報，特公平３－８００４９号公報などに記載）、多価アルコール化合物を含む芳香族ポリアミン水溶液を用いる方法（特表平４－５０４０７６号公報）、アミン塩の存在下で界面重合を行う方法（特開平２－１８７１３５号公報，特公平６－７３６１７号公報）、極性－非プロトン溶剤を含有するポリアミンまたはビスフェノールの水溶液を用

いる方法（特表平４－５０４０７６号公報）、ポリアシルハライドの脂肪族炭化水素溶液に有機添加剤を添加する方法（特開平６－４７２６０号公報，特公平７－１０２３１１号公報）、多官能アミン水溶液に４級アンモニウム塩を添加し、かつ該水溶液のｐＨを１１以上にする方法（特開平６－２９６８４２号公報）、多官能アミン水溶液と多官能酸ハロゲン化物溶液の溶解度パラメータの差を７～１５（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$にする方法（特開平７－８７７０号公報）などが開示されている。

【００１１】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの方法は、添加剤が高価であったり、添加剤を大量に加える必要があるなどの問題があった。これら添加剤の多くは、可燃性液体であり、防災面ならびに半透膜の製造コストの面から、少量で効果の高い添加剤が望まれていた。本発明では、少量で水透過性向上に効果の高い添加剤を用いることにより、低圧操作下でも高い溶質排除性、高い水透過性を有する複合半透膜を得ることを目的とする。

【００１２】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため本発明は下記の構成を有する。すなわち、

１．「多官能アミンと多官能酸ハロゲン化物との界面重縮合によって得られる架橋ポリアミドからなる超薄膜層を微多孔性支持膜上に被覆してなる複合半透膜において、該架橋ポリアミドが、次のi)～iv)からなる群から選ばれる少なくとも１のアミド、またはウレアの存在下で界面重縮合された架橋ポリアミドであり、かつ、前記複合半透膜のｐＨ６．５に調整した１５００ｐｐｍ食塩水を原水とし、７．５ｋｇ／ｃｍ^2、２５℃の条件下での脱塩率が９９．６５％以上、造水量が０．９２ｍ^3／ｍ^2・日以上であることを特徴とする複合半透膜。

i) 炭素数３以上のアルキル基を窒素原子上の置換基として有するＮ－アルキルアミドおよびＮ，Ｎ－ジアルキルアミド

ii)炭素数５以上の環状構造を有する環状アルキルアミドおよびＮ－アルキル環状アルキルアミド

iii)炭素数１以上のアルキル基を窒素原子上の置換基として有するＮ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′－テトラアルキルウレア

iv)炭素数３以上のアルキレン鎖を含む環状構造を１個または２個有するアルキレンウレア」

２．「多官能アミンが多官能芳香族アミンである、前記いずれかの複合半透膜。」

３．「多官能アミンを含有する水溶液と、多官能酸ハロゲン化物を含有する、水と非混和性の有機溶媒溶液を微多孔性支持膜上で界面重縮合させて、複合半透膜を製造する方法であって、界面重縮合が、次のi)～iv)からなる群から選ばれる少なくとも１の化合物の存在下で行われ、かつ、前記界面重縮合後の複合半透膜を塩素含有水溶液に浸漬することを特徴とする複合半透膜の製造方法。

i) 炭素数３以上のアルキル基を窒素原子上の置換基として有するＮ－アルキルアミドおよびＮ，Ｎ－ジアルキルアミド

ii)炭素数５以上の環状構造を有する環状アルキルアミドおよびＮ－アルキル環状アルキルアミド

iii)炭素数１以上のアルキル基を窒素原子上の置換基として有するＮ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′－テトラアルキルウレア

iv)炭素数３以上のアルキレン鎖を含む環状構造を１個または２個有するアルキレンウレア」

４．「前記i) ～iv)からなる群から選ばれる化合物が、前記多官能アミンを含有する水溶液に含有される、前記の複合半透膜の製造方法。」

５．「前記i) ～iv)からなる群から選ばれる化合物が、前記多官能酸ハロゲン化物を含有する、水と非混和性の有機溶媒溶液に含有される、前記の複合半透膜の製造方法。」

６．「多官能アミンが多官能芳香族アミンである、前記いずれかに記載の複合半透膜の

製造方法。」
【００１３】
【発明の実施の形態】
本発明の複合半透膜は、特に限定されるものではないが、好適には、実質的に分離性能を有する超薄膜層が、実質的に分離性能を有さない微多孔性支持膜上に被覆されてなり、該超薄膜層は、多官能アミンと多官能酸ハロゲン化物との界面重縮合によって得られる架橋ポリアミドからなる。
【００１４】
多官能アミンは、一分子中に２個以上の１級または２級アミノ基を有するアミンであり、芳香族、脂肪族、あるいは脂環式多官能アミンを用いることができる。かかる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、１，３，５－トリアミノベンゼン、３，５－ジアミノ安息香酸、２，５－ジアミノベンゼンスルホン酸、パラキシリレンジアミン、２，６－ジアミノピリジンなどの芳香族アミン類、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルエチレンジアミン、ピペラジン、アミノメチルピペリジン、１，３－ビス（４－ピペリジル）プロパンなどの脂肪族アミン類、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリエピハロヒドリンを上記モノマーアミン類で変性したポリマーなどのアミノポリマー類などが用いられる。これらの中では反応性、得られた膜の性能の面から多官能芳香族アミン、特にｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、１，３，５－トリアミノベンゼンが好ましい。これら多官能アミンは単独で、あるいは混合して用いることができる。
【００１５】
多官能酸ハロゲン化物は、上記多官能アミンとの界面重縮合反応によりポリアミドを与えるものであり、一分子中に２個以上のハロゲン化カルボニル基を有する芳香族あるいは脂環式酸ハロゲン化物を用いることができる。該多官能酸ハロゲン化物としては、例えば、トリメシン酸、トリメリト酸、テレフタル酸、イソフタル酸、１，３，５－シクロヘキサントリカルボン酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、シクロペンタントリカルボン酸、シクロブタンテトラカルボン酸等の酸ハロゲン化物を用いることができる。これらの酸ハロゲン化物は、単独で用いることもできるが、他の多官能酸ハロゲン化物との混合物として用いることもできる。多官能アミンとの反応性を考慮すると、多官能酸ハロゲン化物は、多官能酸塩化物であることが好ましい。得られた膜の性能の面から、多官能芳香族酸ハロゲン化物であるトリメシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸の酸ハロゲン化物を用いることが好ましい。
【００１６】
本発明は、上記多官能アミンの水溶液または上記多官能酸ハロゲン化物の有機溶媒溶液のいずれか
一方、あるいは両方が、
i) 炭素数３以上のアルキル基を窒素原子上の置換基として有するＮ－アルキルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアミド、
ii)炭素数５以上の環状構造を有する環状アルキルアミド、Ｎ－アルキル環状アルキルアミド、
iii)炭素数１以上のアルキル基を窒素原子上の置換基として有するＮ，Ｎ，Ｎ´，Ｎ´－テトラアルキルウレア、
iv)炭素数３以上のアルキレン鎖を含む環状構造を１個または２個有するアルキレンウレア、
から選ばれる少なくとも１のアミドまたはウレアを含有することを特徴とするものである。
【００１７】
このようなアミドとしては、上記i)またはii)の要件を満足するものであれば特に限定されるものではないが、入手の容易性、価格、取り扱い容易性、安全性、溶解性などの面から、Ｎ－シクロヘキシルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－

ジイソプロピルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジブチルホルムアミド、またはδ－バレロラクタム、Ｎ－メチル－δ－バレロラクタム、ε－カプロラクタム、Ｎ－メチル－ε－カプロラクタム、２－アザシクロオクタノン、２－アザシクロノナノンが好ましい。

【００１８】

また、ウレアとしては、上記iii)またはiv)の要件を満足するものであれば特に限定されるものではないが、入手の容易性、価格、取り扱い容易性、安全性、溶解性などの面から、１，１，３，３－テトラメチルウレア、またはＮ，Ｎ－ジメチルプロピレンウレア、ビス（テトラメチレン）ウレア、ビス（ペンタメチレン）ウレアが好ましい。

【００２０】

これらのアミド、またはウレアは、多官能酸ハロゲン化物の反応性を活性化する触媒の役割を果たすものと考えられる。したがって、これらの化合物を多官能酸ハロゲン化物の有機溶媒溶液に添加する場合、有機溶媒中にわずかに含まれる水により多官能酸ハロゲン化物が加水分解され、失活する場合があるので注意を要する。そのような場合、製膜に用いる溶液の安定性を考慮すると多官能アミン水溶液に添加するほうが好ましい。

【００２１】

上述の従来の技術の欄で説明した先行技術の中には、半透膜の水透過性を向上する方法として、アミド系溶媒を用いることを教示しているものもあるが、いずれも、例示されているのは、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドンのようなアミド系溶媒であり、炭素数３未満のアルキル基をＮ上の置換基として有するＮ－アルキルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアミド、または、炭素数５未満の環状構造を有する環状アルキルアミド、Ｎ－アルキル環状アルキルアミドである。

【００２２】

このようなアミド系溶媒に比べて、本発明のアミドまたはウレアを用いることにより、少量でも半透膜の水透過性が向上する理由については明らかではないが、以下のように考えられる。

【００２３】

すなわち、ひとつには、窒素原子上のアルキル基による電子押出し効果、あるいは、立体的な要因から、本発明のアミドまたはウレアは触媒としての作用が強く、多官能酸ハロゲン化物を活性化しやすいことが考えられる。また、特開昭６３－１２３１０号公報（特公平３－８００４９号公報）ではアシル化触媒を用いて界面反応を行うことが開示されており、アシル化触媒としてアミド系溶媒が好ましいことを教示している。その作用機構は、アシル化触媒が酸ハライドの反応性を活性化し、酸ハライドと水の反応が活性化され、カルボン酸末端が増加することにより、溶質排除率がわずかに低下し、水透過性が向上するものと考えられている。一方、モーガン(P.W.Morgan,“Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Interscience (1965))によれば、多官能アミンと多官能酸ハロゲン化物の界面重縮合反応は、水相と有機相の界面からわずかに有機相に入ったところで起こるとされている。してみれば、多官能アミン水溶液にアミドまたはウレアを添加することを考えると、これら化合物がアシル化触媒として作用するためには有機相に拡散する必要がある。疎水性の有機相に拡散するためには、疎水性部分、すなわちアルキル基が大きい方が好ましいと考えられる。また、界面での反応であるので、少なからず、溶液の表面張力も反応性に影響を与えるものと考えられる。本発明のアミドまたはウレアは公知例に例示されているアミド系溶媒に比べて、少量でも多官能アミン水溶液の表面張力を低下させることができ、これが、なんらかの作用を及ぼしているものと推察される。

【００２４】

本発明において、好ましい微多孔性支持膜としてはポリエステルまたは芳香族ポリアミドから選ばれる少なくとも一種を主成分とする布帛により強化されたポリスルホン支持膜を例示することができる。

【００２５】

微多孔性支持膜は、実質的には分離性能を有さない層で、実質的に分離性能を有する超薄

膜層に強度を与えるために用いられるものであり、均一な微細な孔あるいは片面からもう一方の面まで徐々に大きな微細な孔をもっていて、その微細孔の大きさはその片面の表面が１００ｎｍ以下であるような構造の支持膜が好ましい。上記の微多孔性支持膜は、ミリポア社製”ミリポアフィルターＶＳＷＰ”（商品名）や、東洋濾紙社製”ウルトラフィルターＵＫ１０”（商品名）のような各種市販材料から選択することもできるが、通常は、”オフィス・オブ・セイリーン・ウォーター・リサーチ・アンド・ディベロップメント・プログレス・レポート”Ｎｏ．３５９（１９６８）に記載された方法に従って製造できる。その素材にはポリスルホンや酢酸セルロース、硝酸セルロースやポリ塩化ビニル等のホモポリマーあるいはブレンドしたものが通常使用されるが、化学的、機械的、熱的に安定性の高い、ポリスルホンを使用するのが好ましい。例えば、上記ポリスルホンのジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）溶液を密に織ったポリエステル布あるいは不織布の上に一定の厚さに注型し、それをドデシル硫酸ソーダ０．５重量％およびＤＭＦ２重量％を含む水溶液中で湿式凝固させることによって、表面の大部分が直径数１０ｎｍ以下の微細な孔を有した微多孔性支持膜が得られる。

【００２６】

次に、本発明の複合半透膜の製造方法について説明する。

【００２７】

複合半透膜中の実質的に分離性能を有する超薄膜層は、前述の多官能アミンを含有する水溶液と、前述の多官能酸ハロゲン化物を含有する水と非混和性の有機溶媒溶液を用い、前述の微多孔性支持膜上で界面重縮合により形成される。

【００２８】

多官能アミン水溶液におけるアミノ化合物の濃度は０．１～２０重量％、好ましくは０．５～５．０重量％であり、該水溶液にはアミノ化合物と多官能酸ハロゲン化物との反応を妨害しないものであれば、必要に応じて、酸捕捉剤や界面活性剤、酸化防止剤等の水溶性化合物が含まれていてもよい。

【００２９】

微多孔性支持膜表面への該アミン水溶液の被覆は、該水溶液が表面に均一にかつ連続的に被覆されればよく、公知の塗布手段例えば、該水溶液を微多孔性支持膜表面にコーティングする方法、微多孔性支持膜を該水溶液に浸漬する方法等で行えばよい。

【００３０】

次いで過剰に塗布された該アミン水溶液を液切り工程により除去する。液切りの方法としては、例えば膜面を垂直方向に保持して自然流下させる方法等がある。液切り後、膜面を乾燥させ、水溶液の水の全部あるいは一部を除去してもよい。

【００３１】

次いで、前述の多官能酸ハロゲン化物の有機溶媒溶液を塗布し、界面重縮合により架橋ポリアミド超薄膜層を形成させる。

【００３２】

該有機溶媒は、水と非混和性であり、かつ多官能酸ハロゲン化物を溶解し多孔性支持膜を破壊しないことが必要であり、界面重縮合あるいは界面反応により架橋ポリマを形成し得るものであればいずれであっても良い。代表例としては液状の炭化水素、トリクロロトリフルオロエタンなどのハロゲン化炭化水素が挙げられるが、オゾン層を破壊しない物質であることや入手のしやすさなどを考慮すると炭化水素系溶媒が好ましい。また、取り扱いの容易さ、常温、常圧で比較的蒸発しにくい溶媒としては炭素数６以上の炭化水素系化合物が好ましい。さらに、取り扱い上の安全性を考慮すると炭素数８以上あるいは引火点が１０℃以上の炭化水素系化合物が好ましい。より好ましくは、炭素数８～２０あるいは引火点が１０～３００℃の炭化水素化合物である。炭素数が８以下あるいは引火点が１０℃以下になると爆発あるいは引火の危険性があり取り扱いが困難である。また、炭素数が２０以上あるいは引火点が３００℃以上になると粘度が高くなる、凝固点が高く固化しやすいなどの問題で取り扱いが困難である。具体的には直鎖状あるいは分枝状の飽和あるいは不飽和の脂肪族が好ましく、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデ

カン、テトラデカン、ヘプタデカン、ヘキサデカンなど、シクロオクタン、エチルシクロヘキサン、１－オクテン、１－デセンなどの単体あるいはこれらの混合物が好ましく用いられる。

【００３３】

多官能酸ハロゲン化物の濃度は特に限定されるものではないが、少なすぎると活性層である超薄膜の形成が不十分となり欠点になる可能性があり、多いとコスト面から不利になるため、０．０１～１．０重量％程度が好ましい。

【００３４】

多官能酸ハロゲン化物のアミノ化合物水溶液相への接触の方法は、アミノ化合物水溶液の微多孔性支持膜への被覆方法と同様に行えばよい。また、反応後の該有機溶媒の除去は、例えば、特開平５－７６７４０号公報記載の方法で行うことができる。

【００３５】

多官能アミン水溶液および／または多官能酸ハロゲン化物の有機溶媒溶液に含まれる本発明のアミドまたはウレアの濃度は、触媒作用の強さによって添加量を決定する事が好ましい。これら化合物の溶液中の濃度が増加するにつれ、水透過性は向上するが、溶質排除性はわずかに低下するため、目的とする膜性能に応じて濃度を調節する必要があるが、通常、多官能アミン水溶液に添加する場合は０．１～１０重量％程度の濃度が好ましく、さらに好ましくは１～６重量％である。一方、多官能酸ハロゲン化物の有機溶媒溶液に添加する場合は１０～５０００ｐｐｍ程度の濃度が好ましく、さらに好ましくは１００～３０００ｐｐｍとすることが、溶質排除性、水透過性の両面から好ましい。

【００３６】

また、微多孔性支持膜上に界面重縮合により架橋ポリアミドの超薄膜を形成した後、該超薄膜をアルカリ水溶液と接触させ、該超薄膜上に過剰に残存する未反応の多官能酸ハロゲン化物を加水分解して除去することが好ましい。かかるアルカリ水溶液には、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウムなどの水溶液が好適に用いられるが、これに限定されるものではない。

【００３７】

このようにして得られた複合半透膜は、さらに該超薄膜を特開昭６３－５４９０５号公報（特公平５－１０５１号公報）記載の方法、すなわち、ｐＨ２～１３の塩素含有水溶液、より好ましくはｐＨ６～１３の塩素含有水溶液に浸漬することにより膜性能、特に、脱塩率、透水量を飛躍的に向上することができる。

【００３８】

塩素発生試薬としては、塩素ガス、サラシ粉、次亜塩素酸ナトリウム、二酸化塩素、クロラミンＢ、クロラミンＴ、ハラゾーン、ジクロロジメチルヒダントイン、塩素化イソシアヌル酸およびその塩などを代表例として挙げることができ、酸化力の強さによって濃度を決定することが好ましい。上記の塩素発生試薬の中で、次亜塩素酸ナトリウム水溶液が、取扱い性の点から好ましい。

【００３９】

【実施例】

以下に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

【００４０】

なお、実施例において排除（脱塩）率は次式により求めた。

【００４１】

排除率(%)={1-(透過液中の溶質濃度)/(供給液中の溶質濃度)}×100

また、造水量は単位時間（日）に単位面積（m^2）当たりの膜を透過する透過水量（m^3／m^2・日）で求めた。

【００４２】

参考例１

本発明において使用した繊維補強ポリスルホン支持膜は、以下の手法により製造した。

【００４３】
タテ３０cmヨコ２０cmの大きさのポリエステル繊維からなるタフタ（タテ糸、ヨコ糸とも１５０デニールのマルチフィラメント糸、織密度タテ９０本／インチ、ヨコ６７本／インチ、厚さ１６０μm）をガラス板上に固定し、その上にポリスルホン（ユニオン・カーバイト社製のＵｄｅｌ－Ｐ３５００）の１５重量％ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）溶液を２００μmの厚みで室温（２０℃）でキャストし、ただちに純水中に浸漬して５分間放置することによって繊維補強ポリスルホン支持膜（以下ＦＲ－ＰＳ支持膜と略す）を作製する。このようにして得られたＦＲ－ＰＳ支持膜（厚さ２１０～２１５μm）の純水透過係数は、圧力１kg／cm^2、温度２５℃で測定して０．００５～０．０１g／cm^2・sec・atmであった。

【００４４】
参考実施例１
参考例１に従って製造したＦＲ－ＰＳ支持膜をm－フェニレンジアミン２重量％、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルホルムアミド１重量％を含む水溶液中に１分間浸漬した。該支持膜を垂直方向にゆっくりと引上げ、支持膜表面から余分な水溶液を取除いた後、トリメシン酸クロライド０．０５重量％を含んだデカン溶液を表面が完全に濡れるように塗布して１分間静置した。次に膜を垂直にして余分な溶液を液切りして除去した後、膜面に残った溶媒を蒸発させるために膜表面での風速が８m／ｓ、温度２５℃の空気を１分間吹き付けた。この膜を炭酸ナトリウムの１重量％水溶液に５分間浸漬した。

【００４５】
このようにして得られた複合半透膜をｐＨ６．５に調整した１５００ppm食塩水を原水とし、７．５kg／cm^2、２５℃の条件下で逆浸透テストした結果、表１に示した膜性能が得られた。さらに、１０００ppmイソプロピルアルコール水溶液を原水とし、７．５kg／cm^2、２５℃の条件下で逆浸透テストした結果、表１に示した膜性能が得られた。

【００４６】
参考実施例２～１７、比較例１～４
多官能アミン水溶液に添加するアミドおよびホスホルアミドの種類と濃度を表１に示したような条件に変えた以外は参考実施例１と同様にして複合半透膜を作製した。このようにして得られた複合半透膜を参考実施例１と同様の条件下で逆浸透テストした結果、表１に示した膜性能が得られた。

【００４７】
参考実施例１８
参考例１に従って製造したＦＲ－ＰＳ支持膜をm－フェニレンジアミン１重量％、１，３，５－トリアミノベンゼン１重量％、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルホルムアミド１重量％を含む水溶液中に１分間浸漬した。該支持膜を垂直方向にゆっくりと引上げ、支持膜表面から余分な水溶液を取除いた後、トリメシン酸クロライド０．０２５重量％、テレフタル酸クロライド０．０２５重量％を含んだデカン溶液を表面が完全に濡れるように塗布して１分間静置した。次に膜を垂直にして余分な溶液を液切りして除去した後、膜面に残った溶媒を蒸発させるために膜表面での風速が８m／ｓ、温度２５℃の空気を１分間吹き付けた。この膜を炭酸ナトリウムの１重量％水溶液に５分間浸漬した。このようにして得られた複合半透膜を参考実施例１と同様の条件下で逆浸透テストした結果、表２に示した膜性能が得られた。

【００４８】
参考実施例１９～２８、比較例５～７
多官能アミン水溶液に添加するアミドまたはホスホルアミドの種類と濃度を表２に示したような条件に変えた以外は参考実施例１８と同様にして複合半透膜を作製した。このようにして得られた複合半透膜を参考実施例１と同様の条件下で逆浸透テストした結果、表２に示した膜性能が得られた。

【００４９】
参考実施例２９

参考例１に従って製造したＦＲ－ＰＳ支持膜をｍ－フェニレンジアミン２重量％を含む水溶液中に１分間浸漬した。該支持膜を垂直方向にゆっくりと引上げ、支持膜表面から余分な水溶液を取除いた後、トリメシン酸クロライド０．０５重量％、１，１，３，３－テトラメチルウレア０．１重量％を含んだデカン溶液を表面が完全に濡れるように塗布して１分間静置した。次に膜を垂直にして余分な溶液を液切りして除去した後、膜面に残った溶媒を蒸発させるために膜表面での風速が８ｍ／ｓ、温度２５℃の空気を１分間吹き付けた。この膜を炭酸ナトリウムの１重量％水溶液に５分間浸漬した。

【００５０】

このようにして得られた複合半透膜を参考実施例１と同様の条件下で逆浸透テストした結果、表３に示した膜性能が得られた。

【００５１】

参考実施例３０～３２、比較例８～９

酸クロライドを含有するデカン溶液に添加するウレアおよびアミドの種類を表３に示したような条件に変えた以外は参考実施例２９と同様にして複合半透膜を作製した。このようにして得られた複合半透膜を参考実施例１と同様の条件下で逆浸透テストした結果、表３に示した膜性能が得られた。

【００５２】

参考実施例３３

参考例１に従って製造したＦＲ－ＰＳ支持膜をｍ－フェニレンジアミン２重量％、ε－カプロラクタム１重量％を含む水溶液中に１分間浸漬した。該支持膜を垂直方向にゆっくりと引上げ、支持膜表面から余分な水溶液を取除いた後、トリメシン酸クロライド０．０５重量％、ビス（ペンタメチレン）ウレア０．１重量％を含んだデカン溶液を表面が完全に濡れるように塗布して１分間静置した。次に膜を垂直にして余分な溶液を液切りして除去した後、膜面に残った溶媒を蒸発させるために膜表面での風速が８ｍ／ｓ、温度２５℃の空気を１分間吹き付けた。この膜を炭酸ナトリウムの１重量％水溶液に５分間浸漬した。

【００５３】

このようにして得られた複合半透膜を参考実施例１と同様の条件下で逆浸透テストした結果、脱塩率９９．２４％、造水量０．９８m^3／m^2・日という膜性能が得られた。

【００５４】

実施例１

参考実施例８で得られた複合半透膜を、遊離塩素濃度６００ｐｐｍを含有し、ｐＨ７に調製した水溶液に５分間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。このようにして得られた複合半透膜を参考実施例１と同様の条件下で逆浸透テストした結果、脱塩率９９．７２％、造水量１．２１m^3／m^2・日という高い膜性能が得られた。

【００５５】

実施例２

参考実施例２２で得られた複合半透膜を、遊離塩素濃度６００ｐｐｍを含有し、ｐＨ７に調製した水溶液に５分間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。このようにして得られた複合半透膜を参考実施例１と同様の条件下で逆浸透テストした結果、脱塩率９９．７８％、造水量０．９２m^3／m^2・日という高い膜性能が得られた。

【００５６】

実施例３

参考実施例３３で得られた複合半透膜を、遊離塩素濃度６００ｐｐｍ含有し、ｐＨ７に調製した水溶液に５分間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。このようにして得られた複合半透膜を参考実施例１と同様の条件下で逆浸透テストした結果、脱塩率９９．６５％、造水量１．３７m^3／m^2・日という高い膜性能が得られた。

【００５７】

比較例１０

比較例１で得られた複合半透膜を、遊離塩素濃度６００ｐｐｍを含有し、ｐＨ７に調製

した水溶液に５分間浸漬した後、蒸留水で洗浄した。このようにして得られた複合半透膜を参考実施例１と同様の条件下で逆浸透テストした結果、脱塩率９９．７４％、造水量１．０３m^3／m^2・日という膜性能が得られ、参考実施例３２と比較して脱塩率はほぼ同じであるにもかかわらず、造水量は約２割低いものであった。

【００５８】

【表１】

表１

	添加剤		1500ppm ＮａＣｌ		1000ppm ＩＰＡ	
	種類	濃度［重量％］	排除率［％］	造水量［m^3/m^2・d］	排除率［％］	造水量［m^3/m^2・d］
実施例１	ＤＩＰＦ	１	９８．５８	０．９２	９１．３	０．９６
実施例２	ＤＩＰＦ	０．５	９８．６４	０．８８	９２．５	０．９１
実施例３	ＤＩＰＦ	２	９８．３０	０．９８	９０．９	１．０４
実施例４	ＤＩＰＡ	１	９８．５２	０．９２	９１．２	０．９５
実施例５	ＤＢＦ	１	９８．６３	０．８９	９０．８	０．９３
実施例６	ＣＨＦ	１	９８．９７	０．８６	９１．６	０．９２
実施例７	εＣＬ	０．５	９９．１５	０．７４	９２．８	０．８３
実施例８	εＣＬ	１	９９．１５	０．８６	９２．６	０．９３
実施例９	εＣＬ	２	９８．６７	０．８８	９１．８	０．９６
実施例10	εＣＬ	４	９８．２７	０．９４	９０．７	１．０４
実施例11	εＣＬ	６	９８．３０	１．００	９０．５	１．１２
実施例12	ＭεＣＬ	１	９９．１３	０．９６	９２．４	１．０３
実施例13	δＶＬ	１	９９．１８	０．８４	９２．５	０．９０
実施例14	ＭδＶＬ	１	９９．２１	０．９２	９２．２	０．９９
実施例15	ＡＣＯ	１	９９．０３	０．８５	９０．８	０．９０
実施例16	ＡＣＮ	１	９８．８９	０．８６	９０．６	０．９２
実施例17	ＨＭＰＡ	１	９８．６５	０．９７	９１．３	１．０３
比較例１	なし	０	９９．２１	０．７２	９２．６	０．７７
比較例２	ＤＭＦ	１	９９．００	０．７６	９２．０	０．８２
比較例３	ＤＥＦ	１	９８．９１	０．８０	９０．９	０．８９
比較例４	ＮＭＰ	１	９８．９８	０．８０	９０．５	０．８４

【００５９】

【表２】

表２

	添加剤		1500ppm ＮａＣｌ		1000ppm ＩＰＡ	
	種類	濃度［重量％］	排除率［％］	造水量［$m^3/m^2 \cdot d$］	排除率［％］	造水量［$m^3/m^2 \cdot d$］
実施例18	ＤＩＰＦ	1	９８．９５	０．８１	９２．６	０．８７
実施例19	ＤＩＰＡ	1	９９．０１	０．７８	９２．１	０．８６
実施例20	ＤＢＦ	1	９９．０３	０．７７	９２．９	０．７９
実施例21	ＣＨＦ	1	９９．２１	０．７４	９３．４	０．７７
実施例22	εＣＬ	1	９９．２４	０．７６	９３．９	０．８２
実施例23	ＭεＣＬ	1	９９．１２	０．８５	９３．５	０．９０
実施例24	δＶＬ	1	９９．２５	０．７２	９３．２	０．７８
実施例25	ＭδＶＬ	1	９９．１１	０．８３	９２．３	０．８６
実施例26	ＡＣＯ	1	９９．１４	０．８１	９２．２	０．８４
実施例27	ＡＣＮ	1	９９．０２	０．７８	９２．５	０．８３
実施例28	ＨＭＰＡ	1	９８．７８	０．８５	９３．０	０．８８
比較例５	なし	0	９９．３２	０．６１	９４．１	０．６７
比較例６	ＤＭＦ	1	９９．１６	０．６４	９３．１	０．６９
比較例７	ＮＭＰ	1	９９．０３	０．６８	９２．２	０．７３

【００６０】
【表３】

表３

	添加剤		1500ppm ＮａＣｌ		1000ppm ＩＰＡ	
	種類	濃度［重量％］	排除率［％］	造水量［$m^3/m^2 \cdot d$］	排除率［％］	造水量［$m^3/m^2 \cdot d$］
実施例29	ＴＭＵ	０．１	９９．１１	０．８４	９０．６	０．９４
実施例30	ＤＭＰＵ	０．１	９９．０４	０．８６	９０．８	０．９７
実施例31	ＢＴＭＵ	０．１	９８．９６	０．９２	９０．２	１．０３
実施例32	ＢＰＭＵ	０．１	９８．８９	０．９４	９０．０	１．０３
比較例１	なし	0	９９．２１	０．７２	９２．６	０．７７
比較例８	ＤＭＦ	０．１	９８．９８	０．７８	９１．５	０．８６
比較例９	ＮＭＰ	０．１	９８．８６	０．８１	９０．２	０．８９

【００６１】
なお、表１～３中の略記号は次のとおりである。但し、表１～３での実施例１～３２は、参考実施例１～３２のテスト結果を示している。
ＩＰＡ：イソプロピルアルコール

ＤＩＰＦ：Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルホルムアミド
ＤＩＰＡ：Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルアセトアミド
ＤＢＦ　：Ｎ，Ｎ－ジブチルホルムアミド
ＣＨＦ　：Ｎ－シクロヘキシルホルムアミド
εＣＬ　：ε－カプロラクタム
ＭεＣＬ：Ｎ－メチル－ε－カプロラクタム
δＶＬ　：δ－バレロラクタム
ＭδＶＬ：Ｎ－メチル－δ－バレロラクタム
ＡＣＯ　：２－アザシクロオクタノン
ＡＣＮ　：２－アザシクロノナノン
ＨＭＰＡ：ヘキサメチルホスホルアミド
ＴＭＵ　：１，１，３，３－テトラメチルウレア
ＤＭＰＵ：Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピレンウレア
ＢＴＭＵ：ビス（テトラメチレン）ウレア
ＢＰＭＵ：ビス（ペンタメチレン）ウレア
ＤＭＦ　：Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド
ＤＥＦ　：Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド
ＮＭＰ　：Ｎ－メチルピロリドン。

【００６２】

【発明の効果】

以上の結果から、本発明によって得られる複合半透膜は、従来のアミド系溶媒を用いる方法に比べて、少量のアミドまたはウレアを添加することで、膜の水透過性を向上させることができることがわかる。さらに、本発明によって得られる複合半透膜は、水透過性の向上にともなう有機物排除性能の低下が従来のアミド系溶媒を用いる方法に比べて小さいことがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者　小嶋　定雄
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社滋賀事業場内

審査官　星野　紹英

(56)参考文献　特表平０４－５０７２１６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01D 71/00
B01D 69/00