

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6347775号
(P6347775)

(45) 発行日 平成30年6月27日 (2018. 6. 27)

(24) 登録日 平成30年6月8日 (2018. 6. 8)

(51) Int. Cl. F I
B O 1 D 63/10 (2006. 01) B O 1 D 63/10
B O 1 D 69/10 (2006. 01) B O 1 D 69/10
B O 1 D 69/12 (2006. 01) B O 1 D 69/12

請求項の数 6 (全 16 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|----------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2015-256511 (P2015-256511) | (73) 特許権者 | 000003964 |
| (22) 出願日 | 平成27年12月28日 (2015. 12. 28) | | 日東電工株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2017-119238 (P2017-119238A) | | 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 |
| (43) 公開日 | 平成29年7月6日 (2017. 7. 6) | (74) 代理人 | 110000729 |
| 審査請求日 | 平成30年4月5日 (2018. 4. 5) | | 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所 |
| 早期審査対象出願 | | (72) 発明者 | 西 美詠子 |
| | | | 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 |
| | | (72) 発明者 | 岡▲崎▼ 友葉 |
| | | | 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 |
| | | (72) 発明者 | 越前 将 |
| | | | 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 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スパイラル型膜エレメント

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔性支持体の表面に分離機能層を有する複合半透膜、供給側流路材及び透過側流路材を含む積層体と、その積層体が巻回された有孔の中心管と、供給側流路と透過側流路との混合を防止する封止部とを備えるスパイラル型膜エレメントにおいて、

前記複合半透膜の多孔性支持体の厚みは、70～120 μmであり、

前記透過側流路材は、縦方向に直線状に繰り返すループにより形成される複数の畝と、それらの畝同士の間が存在する複数の溝とを有するトリコット編物により形成され、

25 mm 当たりの溝数 (w a l e) × { 畝幅 (mm) / 溝幅 (mm) } から計算される膜支持指数が 60～135 であり、

{ 溝幅 (mm) × 溝深さ (mm) × 25 mm 当たりの溝数 (w a l e) } / 25 mm 当たりの畝を形成するループの数 (c o u r s e) から計算される流路指数が、0.018 ~ 0.045 (mm²) であることを特徴とするスパイラル型膜エレメント。

【請求項 2】

前記透過側流路材の厚みは、0.10～0.40 mm である請求項 1 記載のスパイラル型膜エレメント。

【請求項 3】

前記透過側流路材の溝幅は、0.10～0.30 mm である請求項 1 又は 2 記載のスパイラル型膜エレメント。

【請求項 4】

前記多孔性支持体は、厚み50～90μmの不織布層の片面に、厚み10～35μmのポリマー多孔質層を有するものである請求項1～3いずれかに記載のスパイラル型膜エレメント。

【請求項5】

前記透過側流路材は、編物形成後に樹脂補強又は融着処理されたトリコット編物である請求項1～4いずれかに記載のスパイラル型膜エレメント。

【請求項6】

前記透過側流路材は、直線状に連続する溝の方向が周方向に沿った方向で巻回されている請求項1～5のいずれかに記載のスパイラル型膜エレメント。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種液体から特定物質等を分離・濃縮するための複合半透膜を用いたスパイラル型膜エレメント（以下、「膜エレメント」と略称する場合がある）に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、水資源を安定的に確保することが難しい乾燥・半乾燥地域の沿岸部大都市においては海水を脱塩して淡水化することが試みられている。さらに中国やシンガポールなど水資源の乏しい地域では工業排水や家庭排水を浄化し再利用する試みがなされている。さらに最近では、油田プラント等から出る油分まじりの濁質度の高い排水から油分や塩分を除去することで、このような水を再利用するといった取り組みも試みられている。このような水処理にはコストや効率等の面で複合半透膜を用いた膜法が有効であることが分かっている。

20

【0003】

このような水処理方法では、図1に示すように、複合半透膜2、供給側流路材6及び透過側流路材3を含む積層体と、その積層体が巻回された有孔の中心管5と、供給側流路と透過側流路との混合を防止する封止部21とを備えるスパイラル型膜エレメントが使用されることが多い（特許文献1参照）。膜エレメント1を使用する際は、供給液7は膜エレメント1の一方の端面側から供給され、供給された供給液7は、供給側流路材6に沿って中心管5の軸芯方向A1に平行な方向に流れ、膜エレメント1の他方の端面側から濃縮液9として排出される。また、供給液7が供給側流路材6に沿って流れる過程で複合半透膜2を透過した透過液8は、図中破線矢印に示すように透過側流路材3に沿って開口5aから中心管5の内部に流れ込み、この中心管5の端部から膜エレメント1の外へ出る。

30

【0004】

従来、例えば特許文献2に記載されているように、スパイラル型膜エレメントの透過側流路材としては、透過側流路における流路の確保や圧力損失等を考慮して、トリコット編物に樹脂を含浸して剛性を高めたものが使用されてきた。また、この文献には、トリコット編物の表面に形成される溝の幅が0.5～0.9mmであることが、透過側流路の圧力損失を低減する上で好ましいとされている。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平10-137558号公報

【特許文献2】特開昭62-57609号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、スパイラル型膜エレメントを形成する際の有効膜面積を向上させるために、複合半透膜を従来に比べ薄くした場合、低圧用途のスパイラル型膜エレメントに従来から使用されている透過側流路材では、運転を繰り返す際に、複合半透膜の変形量が大き

50

くなり、膜性能である阻止率が低下することが判明した。

【0007】

また、このような阻止率の低下を防止する目的で、単に透過側流路材の溝幅を小さくするだけでは、透過側流路材によって形成される透過側流路を流れる透過液の流量が小さくなることが判明した。

【0008】

そこで、本発明の目的は、複合半透膜の有効膜面積を高めることができ、透過側流路を流れる透過液の流量を十分確保しながら、複合半透膜の変形による阻止率の低下を抑制できるスパイラル型膜エレメントを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、透過液の流量及び阻止率と、透過側流路材の形状及び構造との関係について鋭意検討した結果、複合半透膜を従来に比べ薄くした場合でも、特定の形状及び構造を有するトリコット編物を透過側流路材として使用することで、上記課題が解決できること見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

即ち、本発明のスパイラル型膜エレメントは、多孔性支持体の表面に分離機能層を有する複合半透膜、供給側流路材及び透過側流路材を含む積層体と、その積層体が巻回された有孔の中心管と、供給側流路と透過側流路との混合を防止する封止部とを備えるスパイラル型膜エレメントにおいて、前記複合半透膜の多孔性支持体の厚みは、 $70 \sim 120 \mu\text{m}$ であり、前記透過側流路材は、縦方向に直線状に繰り返すループにより形成される複数の畝と、それらの畝同士の間が存在する複数の溝とを有するトリコット編物により形成され、 25 mm 当たりの溝数 (w a l e) $\times \{ \text{畝幅 (mm)} / \text{溝幅 (mm)} \}$ から計算される膜支持指数が $60 \sim 135$ であり、 $\{ \text{溝幅 (mm)} \times \text{溝深さ (mm)} \times 25 \text{ mm}$ 当たりの溝数 (w a l e) $\} / 25 \text{ mm}$ 当たりの畝を形成するループの数 (c o u r s e) から計算される流路指数が、 $0.018 \sim 0.045 (\text{mm}^2)$ であることを特徴とする。

【0011】

本発明のスパイラル型膜エレメントによると、膜を支持する畝の数と畝幅の比率が反映される前記膜支持指数が 60 以上であるため、複合半透膜を従来より薄くした場合でも、複合半透膜の繰り返し変形により生じる阻止率の低下を抑制できる。また、前記膜支持指数が 135 以下であるため、透過側流路を流れる透過液の流量も十分確保することができる。更に、流路の総断面積とループによる抵抗が反映される前記流路指数が $0.018 (\text{mm}^2)$ 以上であるため、透過液の流量を十分確保することができ、前記流路指数が $0.045 (\text{mm}^2)$ 以下であるため、複合半透膜の繰り返し変形も抑制できる。また、複合半透膜の多孔性支持体の厚みは、 $70 \sim 120 \mu\text{m}$ であるため、複合半透膜の有効膜面積を従来より高めることができる。

【0012】

本発明では、前記透過側流路材の厚みが、 $0.10 \sim 0.40 \text{ mm}$ であることが好ましい。このような透過側流路材の厚みであると、透過側流路を十分確保できると共に、スパイラル型膜エレメントにおける複合半透膜の有効膜面積を十分確保することができる。

【0013】

また、前記透過側流路材の溝幅は、 $0.10 \sim 0.30 \text{ mm}$ であることが好ましい。このような溝幅であると、前記膜支持指数と前記流路指数の範囲内であるトリコット編物が得られ易くなり、前記膜支持指数と前記流路指数と相まって、より確実に、透過液の流量を十分確保しながら、複合半透膜の変形による阻止率の低下を抑制できるようになる。

【0014】

上記において、前記多孔性支持体は、厚み $50 \sim 90 \mu\text{m}$ の不織布層の片面に、厚み $10 \sim 35 \mu\text{m}$ のポリマー多孔質層を有するものであることが好ましい。このような厚みの関係にすることで、多孔性支持体の欠陥による問題を生じにくくしながら、総厚みが一定の範囲内で、複合半透膜に適度な曲げ剛性を付与することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

また、前記透過側流路材は、編物形成後に樹脂補強又は融着処理されたトリコット編物であることが好ましい。このようにトリコット編物の剛性を高めることで、透過側流路材による流路を十分に確保することができる。

【 0 0 1 6 】

前記透過側流路材は、直線状に連続する溝の方向が周方向に沿った方向で巻回されていることが好ましい。このように透過側流路材を配置することで、透過液が中心管へ流動する際の圧力損失をより小さくすることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 7 】

10

【図 1】本発明のスパイラル型膜エレメントの一例を示す一部切欠いた斜視図。

【図 2】本発明のスパイラル型膜エレメントの透過側流路材の一例を示す図であり、(a) は底面図、(b) はループと斜め糸との関係を模式的に示す正面図である。

【図 3】本発明のスパイラル型膜エレメントの透過側流路材の他の例を示す底面図であり、(a) はデンビー編物（閉じ目）の例を、(b) はデンビー編物（開き目）の例を示している。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 8 】

（スパイラル型膜エレメント）

本発明のスパイラル型膜エレメントは、図 1 に示すように、複合半透膜 2、供給側流路材 6 及び透過側流路材 3 を含む積層体と、その積層体が巻回された有孔の中心管 5 と、供給側流路と透過側流路との混合を防止する封止部 2 1 とを備えている。本実施形態では、複合半透膜 2、供給側流路材 6 及び透過側流路材 3 を含む複数の分離膜ユニットが、中心管 5 の回りに巻きつけられている巻回体 R の例を示す。

20

【 0 0 1 9 】

供給側流路と透過側流路との混合を防止するための封止部 2 1 は、例えば、透過側流路材 3 の両面に複合半透膜 2 を重ね合わせて 3 辺を接着することにより封筒状膜 4（袋状膜）を形成する場合、外周側端部の封止部 2 1 と上流側端部及び下流側端部とに封止部 2 1 が形成される。また、上流側端部及び下流側端部の内周側端部と中心管 5 との間にも封止部 2 1 を設けるのが好ましい。

30

【 0 0 2 0 】

封筒状膜 4 は、その開口部を中心管 5 に取り付け、ネット状（網状）の供給側流路材 6 とともに中心管 5 の外周面にスパイラル状に巻回することにより、巻回体 R が形成される。この巻回体 R の上流側には、例えば、シールキャリア等の上流側端部材 1 0 が設けられ、下流側には、必要に応じてテレスコープ防止材等の下流側端部材 2 0 が設けられる。

【 0 0 2 1 】

このようなスパイラル型複合膜エレメントにおいては、通常、封筒状膜 4 は 2 0 ～ 3 0 組程度巻回されるが、本発明では複合半透膜の厚みが従来より小さいため、3 0 ～ 4 0 組の封筒状膜 4 を巻回することが可能となる。これにより、複合半透膜の有効膜面積を高めることができ、さらに大量の処理が可能となるため、処理効率が格段に上がることがわかっている。

40

【 0 0 2 2 】

上記膜エレメント 1 を使用する際は、供給液 7 は膜エレメント 1 の一方の端面側から供給される。供給された供給液 7 は、供給側流路材 6 に沿って中心管 5 の軸芯方向 A 1 に平行な方向に流れ、膜エレメント 1 の他方の端面側から濃縮液 9 として排出される。また、供給液 7 が供給側流路材 6 に沿って流れる過程で複合半透膜 2 を透過した透過液 8 は、図中破線矢印に示すように透過側流路材 3 に沿って開孔 5 a から中心管 5 の内部に流れ込み、この中心管 5 の端部から流れ出る。

【 0 0 2 3 】

供給側流路材 6 は一般に、膜面に流体を満遍なく供給するための間隙を確保する役割を

50

有する。このような供給側流路材 6 は、例えばネット、編み物、凹凸加工シートなどを用いることができ、最大厚さが 0.1 ~ 3 mm 程度のものを適宜必要に応じて用いることができる。このような供給側流路材 6 では、圧力損失が低い方が好ましく、さらに適度な乱流効果を生じさせるものが好ましい。また、流路材は分離膜の両面に設置するが、供給液側には供給側流路材 6、透過液側には透過側流路材 3 として、異なる流路材を用いることが一般的である。供給側流路材 6 では目が粗く厚いネット状の流路材を用いる一方で、透過側流路材 3 では目の細かい織物や編物の流路材を用いる。

【0024】

前記供給側流路材 6 は、海水淡水化や排水処理等の用途において、RO 膜や NF 膜を用いる場合に、前記の二つ折りにした複合半透膜 2 の内面側に設けられる。供給側流路材 6 の構造は、一般に線状物を格子状に配列した網目構造のものを好ましく利用することができる。

10

【0025】

構成する材料としては特に限定されるものではないが、ポリエチレンやポリプロピレンなどが用いられる。これらの樹脂は殺菌剤や抗菌剤を含有していてもよい。この供給側流路材 6 の厚さは、一般に 0.2 ~ 2.0 mm であり、0.5 ~ 1.0 mm が好ましい。厚さが厚すぎるとエレメントに収容できる膜の量とともに透過量が減ってしまい、逆に薄すぎると汚染物質が付着しやすくなるため、透過性能の劣化が生じやすくなる。

【0026】

特に本発明では、厚さ 0.9 ~ 1.3 mm の供給側流路材 6 と組み合わせることで、汚染物質が堆積しにくくなるとともに、バイオフィアウリングも生じにくくなるため、連続使用時にも Flux の低下を抑制することができる。

20

【0027】

中心管 12 は、管の周囲に開孔 12a を有するものであれば良く、従来のものが何れも使用できる。一般に海水淡水化や排水処理等で用いる場合には、複合半透膜 2 を経た透過液 8 が中心管 12 の開口 5a から中に流れ込む。中心管 12 の長さはエレメントの軸方向長さより長いものが一般的だが、複数に分割するなど連結構造の中心管 12 を用いてもよい。中心管 12 を構成する材料としては特に限定されるものではないが、熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂が用いられる。

【0028】

本発明のスパイラル型膜エレメントは、樹脂封止後の巻回体 R を、軸芯方向 A1 の長さを調整するために、両端部のトリミング等を行ってもよい。更に変形（テレスコープ等）を防止するための有孔の端部材や、シール材、補強材、外装材などを必要に応じて設けることができる。

30

【0029】

本発明のスパイラル型膜エレメントは、以上のようなスパイラル型膜エレメントにおいて、多孔性支持体の表面に分離機能層を有する複合半透膜の多孔性支持体の厚みが、70 ~ 120 μm であり、前記透過側流路材は、膜支持指数及び流路指数が所定の範囲内であるトリコット編物であることを特徴とする。以下、複合半透膜と透過側流路材について、

40

【0030】

（透過側流路材）

透過側流路材は、海水淡水化や排水処理等の用途において、RO 膜や NF 膜を用いる場合に、複合半透膜の透過側（分離機能層の反対側である多孔性支持体の側）に設けられる。この透過側流路材には膜にかかる圧力を膜背面から支えると同時に、透過液の流路を確保することが求められる。

【0031】

本発明では、このような機能を確保するために、トリコット編物により透過側流路材 3 が形成されている。トリコット編物としては、シングルデンビー編物、ダブルデンビー編物、シングルアトラス編物、シングルコード編物、ダブルコード編物（単にコード編物と

50

もいう)、等が挙げられるが、本発明では、図2(a)~(b)に示すような、コード編物もしくはデンビー編物に分類されるトリコット編物が好ましい。なお、図2(a)では、1本の縦系の編み形状を分かり易くするために、黒色で表記している。また、図2(b)では、模式的にループ3aと斜め糸3dとの関係を示している。本発明では、特に、編物形成後に樹脂補強又は融着処理されたトリコット編物であることが好ましい。

【0032】

これらのトリコット編物は、例えば図2(a)~(b)に示すコード編物のように、いずれも縦方向に直線状に繰り返すループ3aにより形成される複数の畝3bと、それらの畝3b同士の間が存在する複数の溝3cとを有している。溝3cの底部には、1つのループ3aから次ぎのループ3aに縦糸を繋げるための斜め糸3dを有している。つまり、1本の縦糸がループ3aの部分と斜め糸3dの部分とで構成されている。

10

また、図3には、透過側流路材の他の例を示してあり、(a)はデンビー編物(閉じ目)の例を、(b)はデンビー編物(開き目)の例を示している。これらの例においても、縦方向に直線状に繰り返すループ3aにより形成される複数の畝3bと、それらの畝3b同士の間が存在する複数の溝3cとを有している。溝3cの底部には、1つのループ3aから次ぎのループ3aに縦糸を繋げるための斜め糸3dを有している。つまり、1本の縦糸がループ3aの部分と斜め糸3dの部分とで構成されている。

【0033】

本発明における透過側流路材3は、25mm当たりの溝数(wale)×{畝幅Wb(mm)/溝幅Wc(mm)}から計算される膜支持指数が60~135であることが特徴であり、膜支持指数が64~133であることが好ましく、70~120がより好ましい。

20

【0034】

なお、トリコット編物における溝幅Wcは、隣接するループ3a同士の最も間隔の広い部分と最も間隔の狭い部分との平均値を指すものとする。実施例においては、光学顕微鏡写真から、隣接するループ3a同士の最も間隔の広い部分と最も間隔の狭い部分との平均値を測定し、これを10組のループ対について測定し、それらの平均値を求めている。なお、トリコット編物が樹脂補強されている場合、ループ3aの表面に存在する樹脂の厚みを加えた形状から求めた寸法とする(以下の各寸法についても同じ)。

【0035】

また、畝幅Wbは、ループ3aの最も広い部分と最も間隔の狭い部分との平均値を指すものとする。実施例においては、光学顕微鏡写真から、ループ3aの最も広い部分と最も間隔の狭い部分との平均値を測定し、これを10組のループ対について測定し、それらの平均値を求めている。

30

【0036】

また、本発明における透過側流路材3は、{溝幅Wc(mm)×溝深さD(mm)×25mm当たりの溝数(wale)}/25mm当たりの畝3bを形成するループ3aの数(course)から計算される流路指数が、 $0.018 \sim 0.045$ (mm²)であることが特徴であり、流路指数が $0.020 \sim 0.040$ (mm²)であることが好ましく、 $0.022 \sim 0.035$ (mm²)であることがより好ましい。

40

【0037】

なお、トリコット編物における溝深さDは、隣接するループ3a同士の間が存在する斜め糸3dの表面から、ループ3aの最も高い部分までの高さを指すものとする。実施例においては、光学顕微鏡写真から、斜め糸3dの表面からループ3aの最も高い部分までの高さを10組のループ対について測定し、それらの平均値を求めている。

【0038】

本発明では、トリコット編物における溝幅Wcが0.05~0.40mmであることが好ましく、0.10~0.28mmがより好ましい。また、25mm当たりの溝数(wale)は、40~60が好ましく、畝幅Wbは、0.2~0.4mmが好ましい。

【0039】

50

トリコット編物における溝深さDは、0.10～0.15mmが好ましく、2.5mm当たりの畝3bを形成するループ3aの数が、40～55が好ましい。

【0040】

透過側流路材の厚みは、0.10～0.40mmが好ましく、0.15～0.35mmがより好ましく、0.20～0.30mmが更に好ましい。厚みが0.10mm未満であると、十分な流路が確保しにくく、透過液の圧力損失が大きくなるという問題がある。また、厚みが0.40mmを超えると、膜エレメントにおける複合半透膜の有効膜面積が小さくなり、透過液の流量が低下するという問題が生じる。透過側流路材の構成系は、上記の厚みのトリコット編物を形成する上で、直径0.1～0.15mmが好ましい。

【0041】

これらの寸法、並びに膜支持指数及び流路指数は、トリコット編物を製造する際の編み形式、w a l e と c o u r s e の設定、糸径、編み込み時の張力、などによって調整することができる。

【0042】

透過側流路材の構成系としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンなどが挙げられる。なかでも、加工性と生産性の観点からポリエチレンテレフタレートが特に好ましく用いられる。

【0043】

編物形成後に樹脂補強を行なう場合、繊維中に樹脂を含浸して硬化させたり、繊維表面に樹脂を被覆して硬化させる方法などが挙げられる。補強に使用する樹脂としては、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、などが挙げられる。

【0044】

透過側流路材の構成系は、モノフィラメントでもマルチフィラメントでもよいが、一定の太さの構成系によって、トリコット編物が形成される。トリコット編物のなかでも、直線状に連続する溝の構造が明確なコード編物が好ましい。

【0045】

膜エレメントにおいて透過側流路材を配置する方向は、いずれでもよいが、連続する溝の方向が周方向に沿った方向で巻回されていることが好ましい。

【0046】

(複合半透膜)

本発明における複合半透膜は、多孔性支持体の表面に分離機能層を有するものであり、多孔性支持体としては、不織布層の片面にポリマー多孔質層を有するものが好ましい。多孔性支持体の厚みは、70～120μmであることが好ましく、80～100μmであることがより好ましい。また、複合半透膜の厚さは70～125μmが好ましく、80～105μmがより好ましい。

【0047】

このような複合半透膜はその濾過性能や処理方法に応じてRO(逆浸透)膜、NF(ナノ濾過)膜、FO(正浸透)膜と呼ばれ、超純水製造や、海水淡水化、かん水の脱塩処理、排水の再利用処理などに用いることができる。

【0048】

分離機能層としては、ポリアミド系、セルロース系、ポリエーテル系、シリコン系、などの分離機能層が挙げられるが、ポリアミド系の分離機能層を有するものが好ましい。ポリアミド系の分離機能層としては、一般に、視認できる孔のない均質膜であって、所望のイオン分離能を有する。この分離機能層としては前記ポリマー多孔質層から剥離しにくいポリアミド系薄膜であれば特に限定されるものではないが、例えば、多官能アミン成分と多官能酸ハライド成分とを多孔性支持膜上で界面重合させてなるポリアミド系分離機能層がよく知られている。

【0049】

このようなポリアミド系分離機能層はひだ状の微細構造を有することが知られており、

10

20

30

40

50

この層の厚さは特に限定されるものではないが、 $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度であって、好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である。この層が薄すぎると膜面欠陥が生じやすくなり、厚すぎると透過性能が悪化することが知られている。

【0050】

前記ポリアミド系分離機能層を前記ポリマー多孔質層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方法を用いることができる。例えば、界面重合法、相分離法、薄膜塗布法などの方法が挙げられるが、本発明では特に界面重合法が好ましく用いられる。界面重合法は例えば、前記ポリマー多孔質層上を多官能アミン成分含有アミン水溶液で被覆した後、このアミン水溶液被覆面に多官能酸ハライド成分を含有する有機溶液を接触させることで界面重合が生じ、スキン層を形成する方法である。この方法では、アミン水溶液及び有機溶液の塗布後、適宜余剰分を除去して進めることが好ましく、この場合の除去方法としては対象膜を傾斜させて流す方法や、気体を吹き付けて飛ばす方法、ゴム等のブレードを接触させて掻き落とす方法などが好ましく用いられている。

10

【0051】

また、前記工程において、前記アミン水溶液と前記有機溶液が接触するまでの時間は、アミン水溶液の組成、粘度及び多孔性支持膜の表面の孔径にもよるが、 $1 \sim 120$ 秒程度であり、好ましくは $2 \sim 40$ 秒程度である。前記の間隔が長すぎる場合には、アミン水溶液が多孔性支持膜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膜中に大量に残留し、不具合が生じる場合がある。前記溶液の塗布間隔が短すぎる場合には、余分なアミン水溶液が残存しすぎるため、膜性能が低下する傾向にある。

20

【0052】

このアミン水溶液と有機溶液との接触後には、 70 以上の温度で加熱乾燥してスキン層を形成することが好ましい。これにより膜の機械的強度や耐熱性等を高めることができる。加熱温度は $70 \sim 200$ であることがより好ましく、特に好ましくは $80 \sim 130$ 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。

【0053】

前記アミン水溶液に含まれる多官能アミン成分は、 2 以上の反応性アミノ基を有する多官能アミンであり、芳香族、脂肪族、及び脂環式が多官能アミンが挙げられる。前記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、 N,N' -ジメチル- m -フェニレンジアミン、 $2,4$ -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。前記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-エチレンジアミン等が挙げられる。前記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。これらの多官能アミンは 1 種で用いてもよく、 2 種以上を併用してもよい。特に本発明では、逆浸透膜性能において高阻止率を求める場合には緻密性の高い分離機能層が得られる m -フェニレンジアミンを主成分とすることが好ましく、また、 NF 膜性能において高い $Flux$ 保持率を求める場合にはピペラジンを主成分とすることが好ましい。

30

40

【0054】

前記有機溶液に含まれる多官能酸ハライド成分は、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り、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。前記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、ピ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、クロロスルホンルベンゼンジカルボン酸ジクロライド

50

等が挙げられる。前記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。前記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。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。

10

【0055】

前記界面重合法において、アミン水溶液中の多官能アミン成分の濃度は特に限定されるものではないが、0.1～7重量%が好ましく、さらに好ましくは1～5重量%である。多官能アミン成分の濃度が低すぎると、スキン層に欠陥が生じやすくなり、塩阻止性能が低下する傾向にある。一方で多官能アミン成分の濃度が高すぎる場合には、厚くなりすぎて透過流束が低下する傾向にある。

20

【0056】

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%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低すぎると、未反応多官能アミン成分が増加するため、スキン層に欠陥が生じやすくなる。一方、多官能酸ハライド成分の濃度が高すぎると、未反応多官能酸ハライド成分が増加するため、スキン層が厚くなりすぎて透過流束が低下する傾向にある。

【0057】

前記多官能酸ハライドを含有させる有機溶媒としては、水に対する溶解度が低く、多孔性支持膜を劣化させることなく、多官能酸ハライド成分を溶解するものであれば特に限定されず、例えば、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、及びノナン等の飽和炭化水素、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン等のハロゲン置換炭化水素などを挙げることができる。好ましくは沸点が300以下、さらに好ましくは沸点が200以下の飽和炭化水素である。

30

【0058】

前記アミン水溶液や有機溶液には、各種性能や取り扱い性の向上を目的とした添加剤を加えてもよい。前記添加剤としては、例えば、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や、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、アシル化触媒及び、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。

40

【0059】

前記分離機能層の露出表面には、各種ポリマー成分からなるコーティング層を設けてもよい。前記ポリマー成分は、分離機能層及び多孔性支持膜を溶解せず、また水処理操作時に溶出しないポリマーであれば特に限定されるものではなく、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリエチレングリコール、及びケン化ポリエチレン-酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。これらのうち、ポリビニルアルコールを用いることが好ましく、特にケン化度が99%以上のポリビニルアルコールを用いるか、ケン化度90%以上のポリビニルアルコールを前記スキン層のポリア

50

ミド系樹脂と架橋させることで、水処理時に溶出しにくい構成とすることが好ましい。このようなコーティング層を設けることにより、膜表面の電荷状態が調整されるとともに親水性が付与されるため、汚染物質の付着を抑制することができ、さらに本発明との相乗効果によりF l u x 保持効果をより高めることができる。

【0060】

本発明に用いられる不織布層としては、前記複合半透膜の分離性能および透過性能を保持しつつ、適度な機械強度を付与するものであれば特に限定されるものではなく、市販の不織布を用いることができる。この材料としては例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、セルロースなどからなるものが用いられ、複数の素材を混合したものも使用することができる。特に成形性の点ではポリエステルを用いることが好ましい。また適宜、長繊維不織布や短繊維不織布を用いることができるが、ピンホール欠陥の原因となる微細な毛羽立ちや膜面の均一性の点から、長繊維不織布を好ましく用いることができる。また、このときの前記不織布層単体の通気度としては、これに限定されるものではないが、 $0.5 \sim 10 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 程度のものを用いることができ、 $1 \sim 5 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 程度のものが好ましく用いられる。

10

【0061】

不織布層の厚さは $90 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $80 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $70 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。この厚さが厚すぎると透過抵抗が高くなりすぎるためF l u x が低下しやすくなり、逆に薄すぎると複合半透膜支持体としての機械強度が低下し、安定した複合半透膜が得られにくくなるため、 $50 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $55 \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。

20

【0062】

前記ポリマー多孔質層としては、前記ポリアミド系分離機能層を形成しうるものであれば特に限定されないが、通常、 $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 程度の孔径を有する微多孔層である。前記微多孔層の形成材料は、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンに例示される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。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を用いたポリマー多孔質層を形成することが好ましい。

【0063】

前記ポリマー多孔質層の厚さは、本発明では $35 \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、 $32 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。厚すぎると、加圧後のF l u x 保持率が低下しやすくなることが分かっている。さらには、 $29 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましく、 $26 \mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。この程度まで薄く形成することでさらにF l u x 保持率の安定性を高めることができる。また、薄すぎると欠陥が生じやすくなるため、 $10 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $15 \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。

30

【0064】

前記ポリマー多孔質層のポリマーがポリスルホンである場合の製造方法について例示する。ポリマー多孔質層は一般に湿式法または乾湿式法と呼ばれる方法により製造できる。まず、ポリスルホンと溶媒及び各種添加剤を溶解した溶液準備工程と、前記溶液で不織布上を被覆する被覆工程と、この溶液中の溶媒を蒸発させてミクロ相分離を生じさせる乾燥工程と、水浴等の凝固浴に浸漬することで固定化する固定化工程を経て、不織布上のポリマー多孔質層を形成することができる。前記ポリマー多孔質層の厚さは、不織布層に含浸される割合も計算の上、前記溶液濃度及び被覆量を調整することで設定することができる。

40

【0065】

(スパイラル型膜エレメントの用途)

本発明のスパイラル型膜エレメントは、海水淡水化や排水処理等の用途に使用できるが、近年、運転時の消費電力を低減する目的で、従来より低い圧力でも十分な透過流束が得られる複合半透膜が開発されている。このような複合半透膜を用いた用途では、膜の供給側と透過側の差圧(運転圧力)として、例えば $0.3 \sim 3.0 \text{ MPa}$ が設定され、好まし

50

くは 0.5 ~ 1.5 MPa が設定される。本発明のスパイラル型膜エレメントは、このような低圧で運転を行なう場合にも、従来より高密度の透過側流路材を用いることで、多孔性支持体の薄型化に対応できるようにしたものである。

【実施例】

【0066】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。各実施例等における物性等の評価は、次のようにして行なった。

【0067】

(厚さ測定)

厚さ測定は市販の厚さ測定器（（株）尾崎製作所製：ダイヤルシックネスゲージ G-7C）を用いて測定を行った。不織布層とポリマー多孔質層の厚さ測定については、あらかじめ不織布層の厚さを測定しておき、その不織布層上にポリマー多孔質層を形成した状態で複合半透膜支持体全体の厚さを測定した。その後、複合半透膜支持体の厚さと不織布の厚さの差を求め、ポリマー多孔質層の厚さとした。各厚さ測定では同一膜面における任意十点測定値の平均値を用いた。

【0068】

(透過側流路材のコース、ウエル、溝幅、畝幅、及び溝深さの測定)

透過側流路材の平面視及び断面の光学顕微鏡写真において、スケールを基準として任意十点で溝幅、畝幅、及び溝深さを測定し、その測定値の平均値を用いた。透過側流路材のウエルとコースについては、光学顕微鏡下で、25mm×25mmの範囲における溝数（w a l e）と、25mm当たりの畝を形成するループの数（c o u r s e）を計測した。

【0069】

(耐久性)

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、各種の透過側流路材と共に平膜評価用のセルにセットする。1500mg/LのNaCl水溶液を供給液として『4MPaまで加圧し、0MPaへ戻す』というOn-Offサイクルを200回繰り返す。

【0070】

この操作とは別に、200回繰り返す前後において、濃度1500mg/LのNaClを含む水溶液を25で膜の供給側に1.05MPa圧力を与えて膜に接触させ、得られた30分経過後の透過液の電導度から膜透過液中のNaCl濃度を測定する。200回加圧後の透塩率（SP）と膜本来（加圧前）の透塩率との比を下記の式で求めることで、耐久性を評価した。なお、透過側流路材は、直線状に連続する溝の形成面が、複合半透膜の多孔性支持体に接するように配置した。

透塩率（SP）（％）＝（膜透過液中のNaCl濃度／供給液中のNaCl濃度）×100

(透水性)

作製した平膜状の複合半透膜の二枚を所定の形状、サイズに切断し、各種の透過側流路材をはさみ込んで平膜評価用のセルにセットする。複合半透膜の上から1MPaの圧力で加圧しながら、透過側流路材の端面から圧力1.0MPaで水を流し、60秒間での水の透過量（H - v a l u e）を測定した。なお、透過側流路材は、直線状に連続する溝が、水を流す方向に平行になるように、複合半透膜の多孔性支持体に接するように配置した。

【0071】

製造例1（複合半透膜の製造）

厚さ65μmの市販の水処理膜支持体用ポリエステル製不織布（幅約1m）を搬送しつつ、その表面に、ポリスルホンとジメチルホルムアミドの混合溶液（ポリマー濃度18.35重量％）を連続的に塗布し、35の水中で凝固処理することで、厚さ25μmのポリマー多孔質層を形成した、長尺の多孔性支持体（厚み90μm）を作製した。

【0072】

この多孔性支持体を搬送しつつ、そのポリマー多孔質層表面に、*m*-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%を混合した溶液 A を接触させた後、余分の溶液 A を除去して、溶液 A の被覆層を形成した。次いで、溶液 A 被覆層の表面に、ヘキサン溶媒中にトリメシン酸クロライド 0.3 重量%を含有する溶液 B を接触させた。その後、120 の環境下で乾燥することで分離機能層を形成し、長尺の複合半透膜とした。

【0073】

製造例 2 (複合半透膜の製造)

製造例 1 において、厚さ 90 μm の不織布を用いて厚さ 40 μm のポリマー多孔質層を形成し、厚み 130 μm の多孔性支持体を得たこと以外は、製造例 1 と全く同じ条件で、

10

長尺の複合半透膜を作製した。

【0074】

実施例 1 ~ 3

製造例 1 で得られた複合半透膜と表 1 に示す透過側流路材 E ~ G とを使用して、耐久性と透水性を評価した。その結果を併せて表 1 に示す。

【0075】

比較例 1 ~ 4

製造例 1 で得られた複合半透膜と表 1 に示す透過側流路材 A ~ D とを使用して、耐久性と透水性を評価した。その結果を併せて表 1 に示す。

【0076】

20

【表 1】

| 指標 目標値 | 膜支持指数 | | | | | 流路抵抗指数 | | 耐久性 | | 透水性 | |
|------------|---------------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|---|-------------|-------------------------|--|----|
| | Course (ルーブ) (25mm) | Wale (25mm) | 畝幅 (μm) | 溝幅 (μm) | 溝深さ (μm) | Wale × 畝 幅／溝幅 (-) | wale × 溝幅 × 溝 深さ／Course (mm^2) | 膜厚み (mm) | 200 回 繰 り返し前 後の比率 | H-value ($\text{ml}/60\text{s}$ ec) | 判断 |
| すべてトリコット編地 | | | | | | | | | | | |
| 比較例1 | A | 60 | 61 | 311 | 136 | 131 | 0.018 | 90 | 1.8 | 18.5 | × |
| 比較例2 | B | 43 | 35 | 364 | 490 | 117 | 0.047 | 90 | 11.1 | 28 | ○ |
| 比較例3 | C | 68 | 47 | 296 | 255 | 111 | 0.02 | 90 | 7 | 25.5 | ○ |
| 比較例4 | D | 67 | 54 | 289 | 189 | 112 | 0.017 | 90 | 2.9 | 22.5 | × |
| 比較例5 | E | 51 | 56 | 344 | 145 | 128 | 0.02 | 130 | 2.1 | - | - |
| 実施例1 | 比較例1に近い溝幅 | 51 | 56 | 344 | 145 | 128 | 0.02 | 90 | 3.9 | 24 | ○ |
| 実施例2 | 比較例3に近い溝幅 | 40 | 51 | 293 | 232 | 131 | 0.039 | 90 | 2.9 | 41 | ○ |
| 実施例3 | 比較例4に近い溝幅 | 49 | 55 | 340 | 174 | 122 | 0.024 | 90 | 2.9 | 29.5 | ○ |

表 1 に示す通り、膜支持指数及び流路指数が所定の範囲内である透過側流路材を用いた実施例 1 ～ 3 では、いずれも耐久性が 4 . 5 (-) 以下、透水性が 2 4 (m l / 6 0 s e c) 以上であった。これに対して、膜支持指数及び流路指数の少なくとも一方が所定の範囲外である透過側流路材を用いた比較例 1 ～ 4 では、耐久性又は透水性が悪化することが分かった。

【 0 0 7 8 】

比較例 5

実施例 1 において、製造例 1 で得られた複合半透膜の代わりに、製造例 2 で得られた複合半透膜（多孔性支持体の厚み 1 3 0 μ m）を使用すること以外は、実施例 1 と全く同じ条件で耐久性を評価した。その結果、耐久性が 2 . 1 となり、実施例 1 と比較して膜厚が厚くなる分耐圧性は良化するものの、スパイラル型膜エレメントに複合半透膜を充填した際の有効膜面積が、実施例 1 と比較して 1 6 % 減少するため、膜エレメントの流量が低下するため望ましくない。

【符号の説明】

【 0 0 7 9 】

- 2 複合半透膜
- 3 透過側流路材
- 3 a ループ
- 3 b 畝
- 3 c 溝
- 4 封筒状膜
- 5 中心管
- 6 供給側流路材
- 7 供給液
- 8 透過液
- 9 濃縮液
- 2 1 封止部
- W b 畝幅
- W c 溝幅
- D 溝深さ

10

20

30

フロントページの続き

審査官 池田 周士郎

- (56)参考文献 特開2010-131483(JP,A)
特開2000-051668(JP,A)
特開平09-276671(JP,A)
特開2007-167783(JP,A)
特開2015-205269(JP,A)
国際公開第2007/114069(WO,A1)
国際公開第2013/125583(WO,A1)
特開2000-342941(JP,A)
特開2017-000939(JP,A)
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01D 61/00-71/82
C02F 1/44
DWPI(Derwent Innovation)