

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6276590号
(P6276590)

(45) 発行日 平成30年2月7日(2018.2.7)

(24) 登録日 平成30年1月19日(2018.1.19)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 D 71/56 (2006.01)

B O 1 D 71/56

B O 1 D 61/00 (2006.01)

B O 1 D 61/00 5 0 0

B O 1 D 69/06 (2006.01)

B O 1 D 69/06

B O 1 D 69/08 (2006.01)

B O 1 D 69/08

B O 1 D 69/10 (2006.01)

B O 1 D 69/10

請求項の数 14 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-531565 (P2013-531565)
 (86) (22) 出願日 平成23年9月30日 (2011.9.30)
 (65) 公表番号 特表2013-545593 (P2013-545593A)
 (43) 公表日 平成25年12月26日 (2013.12.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/001701
 (87) 国際公開番号 W02012/047282
 (87) 国際公開日 平成24年4月12日 (2012.4.12)
 審査請求日 平成26年9月24日 (2014.9.24)
 審判番号 不服2016-15137 (P2016-15137/J1)
 審判請求日 平成28年10月7日 (2016.10.7)
 (31) 優先権主張番号 61/404,302
 (32) 優先日 平成22年9月30日 (2010.9.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/465,871
 (32) 優先日 平成23年3月25日 (2011.3.25)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 513075179
 ポリフェラ・インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国カリフォルニア州9454
 5・ヘイワード・ブレイクウォーターコー
 ト 3502
 (74) 代理人 110001379
 特許業務法人 大島特許事務所
 (72) 発明者 レバヌア、ラビンドラ
 アメリカ合衆国カリフォルニア州9453
 8・フリーモント・ホームウッドストリー
 ト 42961
 (72) 発明者 ロー、イルジュン
 アメリカ合衆国カリフォルニア州9458
 2・サンラモン・レイクビューサークル
 6046

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正浸透用の薄膜複合膜及びその作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正浸透膜であって、

1 若しくはそれ以上のアラミドポリマーを含む親水性多孔質支持層と、

メッシュ数が70～170数/cmである織物を含み、前記支持層に埋め込まれたメッシュと、

第1のポリアミドバリア層とを含み、

前記支持層及び前記バリア層が、薄膜複合膜に組み込まれており、かつ前記薄膜複合膜内で互いに隣接配置されていることを特徴とする正浸透膜。

【請求項2】

請求項1に記載の正浸透膜であって、

前記薄膜複合膜内に、第2のポリアミドバリア層をさらに含み、

前記支持層が、前記第1のポリアミドバリア層と前記第2のポリアミドバリア層との間に挟まれていることを特徴とする正浸透膜。

【請求項3】

請求項1に記載の正浸透膜であって、

当該膜が、平坦シートとして構成されていることを特徴とする正浸透膜。

【請求項4】

請求項1に記載の正浸透膜であって、

当該膜が、中空ファイバーとして構成されていることを特徴とする正浸透膜。

10

20

【請求項 5】

請求項 4 に記載の正浸透膜であって、
前記第 1 のポリアミドバリア層が、前記中空ファイバーの外側層をなすことを特徴とする正浸透膜。

【請求項 6】

請求項 4 に記載の正浸透膜であって、
前記第 1 のポリアミドバリア層が、前記中空ファイバーの内側層をなすことを特徴とする正浸透膜。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の正浸透膜であって、
前記支持層内に配置された複数のカーボンナノチューブをさらに含むことを特徴とする正浸透膜。

10

【請求項 8】

請求項 1 に記載の正浸透膜であって、
前記薄膜複合膜上に配置された少なくとも 1 つの防汚層をさらに含むことを特徴とする正浸透膜。

【請求項 9】

正浸透膜の作製方法であって、
1 若しくはそれ以上のアラミドポリマーを含む親水性支持層を用意するステップと、
前記支持層に、メッシュ数が 70 ~ 170 数 / cm である織物を含むメッシュを埋め込
むステップと、
薄膜複合膜を形成すべく、界面重合法により前記支持層上にポリアミドバリア層を形成するステップとを含むことを特徴とする方法。

20

【請求項 10】

流体を濾過する方法であって、
1 若しくはそれ以上のアラミドポリマーを含む親水性多孔質支持層、メッシュ数が 70 ~ 170 数 / cm である織物を含んで前記支持層に埋め込まれたメッシュ、及び第 1 のポリアミドバリア層を含み、前記支持層及び前記バリア層が、薄膜複合膜に組み込まれており、かつ前記薄膜複合膜内で互いに隣接配置されている正浸透膜を用意するステップと、
水及び溶質を含むフィード溶液を前記正浸透膜の一方の面に接触させるステップと、
水を含むドロー溶液を前記正浸透膜の他方の面に接触させるステップとを含み、
前記フィード溶液の前記水の少なくとも一部を前記正浸透膜を透過させてドロー溶液へ引き出すことにより、前記フィード溶液中の前記溶質の濃度を増加させるようにしたことを特徴とする方法。

30

【請求項 11】

請求項 10 に記載の方法であって、
前記正浸透膜における水の透過に少なくとも部分的に起因する、圧力変化、エネルギー、またはそれらの組み合わせによって浸透圧発電を実施するステップをさらに含むことを特徴とする方法。

【請求項 12】

請求項 10 に記載の方法であって、
前記フィード溶液中の前記溶質が、産業産物、産業廃棄物、またはそれらの組み合わせであることを特徴とする方法。

40

【請求項 13】

請求項 1 に記載の正浸透膜であって、水和バッグにシールされていることを特徴とする正浸透膜。

【請求項 14】

請求項 1 に記載の正浸透膜であって、厚さが 30 ~ 100 マイクロメートルであることを特徴とする正浸透膜。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、正浸透用の膜に関する。

【背景技術】

【0002】

正浸透は、水濃度が相対的に高い溶液（フィード溶液）から水濃度が相対的に低い溶液（ドロー溶液）へ、水が透過性膜を通過して流れるプロセスである。しなしながら、他の望ましい膜特性（例えば、低い溶質流束、汚染に対する耐性、良好な機械的ハンドリング特性など）と共に、高い水流束を提供するためには、問題が依然として存在する。したがって、正浸透及び浸透圧発電用の改良された膜を提供することは、当技術分野における進歩となるであろう。

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

本発明の薄膜複合膜を使用することにより、正浸透（forward osmosis：F O）及び浸透圧発電（pressure retarded osmosis：P R O）の性能を向上させることができる。本発明の複合膜は、親水性支持層を含み、前記支持層は多孔質であることが好ましい。前記支持層の表面上に少なくとも1つのポリアミドバリア層（polyamide rejection layer）を形成することにより、本発明の薄膜複合膜が構成される。本明細書において用いられる「薄膜複合膜（thin film composite membranes）」は、互いに異なる材料からなる複数の層を互いに接合することにより構成された単一の膜と定義される。この積層構造は、前記膜の性能及び耐久性を最適化する材料の組み合わせの使用を可能にする。本明細書において用いられる「ポリアミド」は、1若しくはそれ以上の二官能性若しくは多官能性アミンと、1若しくはそれ以上の二官能性若しくは多官能性塩化アシルとの重合により形成された $R1-C(=O)-NH-R2$ 結合を有する任意のポリマーと定義される。この重合は、界面重合であることが好ましい（詳細については後述する）。前記二官能性若しくは多官能性アミンは、芳香族化合物及び/または脂肪族化合物であり得る。前記二官能性若しくは多官能性塩化アシルは、芳香族化合物及び/または脂肪族化合物であり得る。

20

【0004】

支持層の材料としての好適な選択には、アラミドポリマー、例えば、メタ型アラミド、または、メタ型アラミド（例えばNomex（登録商標））及びパラ型アラミド（例えばKevlar（登録商標））の混合物が含まれる。支持層の材料としての他の好適な選択には、アクリレートで修飾されたポリ（フッ化ビニリデン）ポリマーが含まれる。

30

【0005】

不織メッシュまたは織メッシュを、支持層に組み込むことにより、本発明の膜のハンドリング特性（handling properties）を向上させることができる。なお、いくつかの場合では、支持層がメッシュを含まないことが好ましい。

【0006】

いくつかの場合では、支持層は、2つのポリアミドバリア層の間に挟まれる。本発明の実施は、薄膜複合膜の全体形状に大きく左右されない。平坦シート構造及び中空ファイバー構造が、薄膜複合膜の全体形状の2つの可能性である。平坦シート膜の場合、ポリアミドバリア層は、支持層の上面、底面、またはその両方の面に形成することができる。中空ファイバー膜の場合、ポリアミドバリア層は、支持層の内面、外面、またはその両方の面に形成することができる。カーボンナノチューブ（CNT）を支持層内に分散配置させることができる。

40

【0007】

ポリアミドバリア層は、親水性支持層上に、界面重合法により形成することが好ましい。界面重合は、多官能化ハロゲン化アシル（例えばトリメソイルクロリド）とジアミン試薬（例えば、m-フェニレンジアミン）との縮合により行われ、前記反応物質を2つの不混和相内にそれぞれ配置するステップを含む方法により実施され、前記重合は前記2つの

50

不混和相の界面でのみ起こる。

【 0 0 0 8 】

本発明の薄膜複合膜の一方の面または両方の面に防汚層を形成することができる。防汚層は、薄膜複合膜をドーパミン (dopamine) 及び防汚ポリマーの混合物に曝すことによって薄膜複合膜上に形成することが好ましい。

【 0 0 0 9 】

本発明のいくつかの例は、上述した F O 膜を含む膜要素である。本明細書で使用される「膜要素 (membrane element)」は、或る用途のための流体またはガスのハンドリングを可能にするハウジング内に所定の形態で配置された単一の膜または複数の膜を含むアセンブリと定義される。前記形態の例には、シェル型 (shell)、プレート・アンド・フレーム型 (plate-and-frame)、渦巻型 (spiral-wound)、中空ファイバー束型 (hollow-fiber bundle) が含まれる。

10

【 0 0 1 0 】

本発明の実施形態による膜及び / または膜要素は、様々な用途を有する。一般的に、用途には、本明細書で説明した 1 若しくはそれ以上の F O 膜を含む正浸透装置を使用して、産業産物及び / または産業廃棄物を濃縮することが含まれる。このような用途は、食品及び飲料産業、バイオ燃料生産産業、石油及びガス産業などにおいて期待される。一例として、水和バッグは、上述した薄膜複合膜を含むことができる。さらなる用途は、本明細書で説明した 1 または複数の F O 膜を含む P R O 装置を使用して圧力及び / またはエネルギーを生成する浸透圧発電に関する。他の用途としては、本明細書で説明した 1 若しくはそれ以上の F O 膜を含む制御放出装置を使用した化学物質の制御放出が挙げられる。このような制御放出用途は、薬剤送達や他の薬学的な用途を対象とする。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1 a】本発明のいくつかの平坦シートの実施形態を示す。

【図 1 b】本発明のいくつかの平坦シートの実施形態を示す。

【図 1 c】本発明のいくつかの平坦シートの実施形態を示す。

【図 1 d】本発明のいくつかの平坦シートの実施形態を示す。

【図 2 a】防汚層を含む本発明の実施形態の例を示す。

【図 2 b】防汚層を含む本発明の実施形態の例を示す。

30

【図 3 a】本発明のいくつかの中空ファイバーの実施形態を示す。

【図 3 b】本発明のいくつかの中空ファイバーの実施形態を示す。

【図 3 c】本発明のいくつかの中空ファイバーの実施形態を示す。

【図 4 a】本発明の一実施形態による正浸透 (F O) 及び浸透圧発電 (P R O) の動作を示す。

【図 4 b】本発明の一実施形態による正浸透 (F O) 及び浸透圧発電 (P R O) の動作を示す。

【図 5】本発明の一実施形態による膜要素の例を示す。

【図 6】本発明の一実施形態による水和バッグを示す。

【図 7】本発明の実施形態に関する結果の比較を示す。

40

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。目次は次の通りである。

A 節：本発明の一般原理並びに特定の平坦シート形態に関する詳細及び例を提供する。

B 節：中空ファイバー形態に関する。

C 節：本発明の様々な用途を説明する。

例 1：本発明による平坦シート膜の作製及び、本発明の平坦シート膜と市販の F O 膜との性能の比較に関する。

例 2：支持層に組み込まれたカーボンナノチューブを有する構造に関する。

例 3：アクリレートで修飾されたポリ (フッ化ビニリデン) ポリマー支持層に関する (他

50

の例は、メタ型アラミド支持層に関する)。

例4：本発明による中空ファイバーFO膜の作製に関する。

例5：好適な実施形態で実施することができる防汚対策に関する。

例6：水和バッグにおける本発明の実施形態の使用に関するさらなる詳細を提供する。

【0013】

A節：正浸透用膜の一般原理及び正浸透用の平坦シート膜

【0014】

図1aに示す例示的な膜構造は、(好ましくは30~150nmの厚さの)親水性支持層102(例えば多孔質Nomex(登録商標)(ポリ(メタ-フェニレンイソフタル))と、その上面に積層された(好ましくは50~500nmの厚さの)ポリアミドバリア層104とを含む。より具体的には、ポリアミドバリア層104の材料は、1若しくはそれ以上の二官能性または多官能性アミンと、1若しくはそれ以上の二官能性または多官能性塩化アシルとの重合により形成された $R1-C(=O)-NH-R2$ 結合を有するポリマーである。この重合は、界面重合であることが好ましい(詳細については後述する)。二官能性または多官能性アミンは、芳香族化合物及び/または脂肪族化合物であり得る。二官能性または多官能性塩化アシルは、芳香族化合物及び/または脂肪族化合物であり得る。支持層102の材料としての好適な選択としては、アラミドポリマー、例えば、メタ型アラミドまたは、メタ型アラミド(例えばNomex(登録商標))及びパラ型アラミド(例えばKevlar(登録商標))の混合物が挙げられる。支持層の材料としての他の好適な選択としては、アクリレートで修飾されたポリ(フッ化ビニリデン)ポリマーが挙げられる。

【0015】

図1bは、ポリアミド層104、106で親水性支持層102を挟んだサンドイッチ構造を示す。この構造は、正浸透の用途のための強化された性能を提供する。この強化された性能は、位相反転法により形成された親水性高透過性支持層と、界面重合により形成された薄い高バリア性ポリアミド層との組み合わせに由来する。

【0016】

このような正浸透膜は、メタ型アラミド(例えばNomex(登録商標))または他の親水性ポリマーを含む親水性支持層と、該支持層を覆い、膜バリア性能を強化する薄いポリアミド層とを含む薄膜複合材料(thin film composite: TFC)構造を有する。メタ型アラミドまたは同様の親水性膜支持材料は、最新式の材料(例えばポリスルホン)に対して次のようないくつかの利点を提供する。(1)優れた膜形成性及び柔軟性、(2)強化された化学耐性、(3)強化された構造的安定性、(4)いくつかの種類の用途(例えば正浸透)において防汚性の強化及び膜を通過する流束を強化することができる親水性。メタ型アラミドポリマー層はまた、膜性能を強化するために、官能化または非官能化カーボンナノチューブを含み得る。

【0017】

この構造の複合膜は、強化された流束及びバリア特性を示すが、その物理的強度は全ての用途に適切なわけではない。本発明は、支持層内に補強メッシュ構造体を組み込むことによってこの問題を解決する。メッシュ108を支持層102内に組み込んだ一例を図1cに示す。このメッシュ(織または不織であり得る)は、膜の分離性能に大きな影響を与えることなく、膜に物理的安定性及びハンドリング能力(handling capability)を与える。逆浸透膜の作製に用いられる従来の不織支持構造体とは異なり、本発明のFO膜に用いられる不織支持体にはポリマー膜に埋め込まれている。TFC FO膜の作製に用いられる不織支持体の密度は、約5~60g/平方メートル、好ましくは約10~40g/平方メートルであり得る。不織支持体の厚さは、約20~100マイクロメートル、好ましくは約30~70マイクロメートルである。織支持体の場合、メッシュ数が70~170数/cmであり、厚さが30~100マイクロメートルであることが好ましい。

【0018】

一実施形態では、メタ型アラミド支持層及びポリアミドバリア層を有するFO膜は、高pHまたは低pHの流体に対して高い耐性を有するので、様々な用途に好適である。

【 0 0 1 9 】

本明細書では、界面重合法を用いて、超薄型ポリアミド層を、補強された親水性ポリマー支持体（メタ型アラミド（例えばNomex（登録商標））上に形成する方法について説明する。研究及び貿易産業報告書に記載されているこの方法の従来的な使用は、ポリアミド層を疎水性ポリマー支持層（例えばポリスルホン）上に形成する方法しか想定していない。ポリアミド層を親水性支持体上に形成することは、相分離及び膨潤特性の不一致に起因して非常に困難である。本発明はこの問題を、ポリアミドと化学的に類似する表面を提供するポリマー性支持体を用いることにより、または界面重合させた層（IP層）を固定するための親水性粗面を提供することにより、あるいはその両方の組み合わせを提供することにより回避する。親水性支持層は、浸透性を強化するために官能化されたまたは官能化

10

【 0 0 2 0 】

本発明はまた、TFCO膜をドーパミン及び防汚ポリマーの混合物でコーティングすることにより、該FO膜の防汚性を高める方法を含む。防汚ポリマーはIP層への結合性が弱いため、前記膜に単独で使用する場合には問題がある。前記反応混合物にドーパミン（dopamine）を加えることにより、より安定したコーティングの作製が可能となる。従来技術では、ドーパミンは、防汚ポリマーの結合を助けるために用いているが、そのような研究では、膜は2つの連続的なステップによって被覆されている（まず、ドーパミン接着層で被覆し、その後、防汚ポリマーグラフトで被覆する）。本発明は、それを1つのス

20

【 0 0 2 1 】

図2a～図2bは、この方法の例を示す。これらの例では、親水性支持層102及びポリアミドバリア層104を含む薄膜複合膜の両面に、防汚層202及び204が形成されている。図2aは平坦シート構造に関し、図2bは後述する中空ファイバー構造に関する。防汚層の追加は、薄膜複合膜の詳細に大きく左右されない。例えば、防汚層は、図1a～図1b及び図3a～図3cの例において、複合膜の一方の面または両方の面に形成することができる。

【 0 0 2 2 】

B節：中空ファイバー膜

30

【 0 0 2 3 】

本発明の別の実施形態は、中空ファイバー複合膜である。この膜は、支持層と、その表面に形成された薄いバリア層とを含む複合構造を有する。前記支持膜層は、位相反転法により、カーボンナノチューブを用いてまたは用いないで、親水性ポリマー、例えばメタ型アラミド（例えばNomex（登録商標））などにより作製することができる。前記薄いバリア層は、支持膜の一方の面（例えば内面または外面）または両方の面に、界面重合により合成することもできる。図3aは、支持層102の外面にポリアミドバリア層104を設けた例を示す。図3bは、支持層102の内面にポリアミドバリア層106を設けた例を示す。図3bは、支持層102の両方の面にポリアミドバリア層104、106を設けた例を示す。親水性中空ファイバー支持体の表面に安定的なポリアミド層を形成することは、層間剥離及び膨潤特性の不一致に起因して非常に困難である。本発明はこの困難を、ポリアミドと化学的に類似する表面を提供するポリマー支持体を用いることにより、または界面重合させた層を固定するための微孔性粗面構造を提供することにより、あるいはそれらの組み合わせにより回避する。任意選択で、前記膜の流動特性を変更するために、前記支持層のポリマー中にカーボンナノチューブを組み込むことができる。

40

【 0 0 2 4 】

C節：用途

【 0 0 2 5 】

一般的に、本発明の実施形態による膜は、正浸透（forward osmosis：FO）または浸透圧発電（pressure retarded osmosis：PRO）の用途における使用に好適である。図

50

4 a は、正浸透の一例を示す。この例では、ドロース溶液 4 0 4（例えば高濃度塩水）が、F O 膜 4 0 6（例えば本明細書で説明したような膜）によって、フィード溶液 4 0 2（例えば真水または低濃度廃水）から互いに分離されている。膜 4 0 6 は水に対して透過性があり、かつフィード溶液 4 0 2 の水濃度はドロース溶液の水濃度よりも高いので、前記両溶液間の浸透圧の差に起因して、正浸透により水が膜 4 0 6 を通って流れる。

【0026】

図 4 b は、浸透圧発電の一例を示す。この例は、ドロース溶液側にピストン 4 0 8 が配置されており、浸透流を押す圧力 P_{rev} がピストン 4 0 8 に加えられることを除けば、図 4 a の例と同様である。この圧力は、膜 4 0 6 を通過する水の流動を止めたり逆転させたりするほどは大きくない。ピストン 4 0 8 を図示したような P_{rev} の方向と逆の方向に動かす代わりに、この構成により同様の力学的作用を行うこともできる。同じように、P R O 装置で発生した圧力を用いてエネルギーを生成することができる。

【0027】

一般的に、F O 膜は、その用途における十分な流体流動及び機械的支持を提供するように、適切に取り付けることが必要である。F O 膜とそのようなマウント (mount) の組み合わせを「膜要素」と呼ぶことが便利である。図 5 は、膜要素の一般的な例を示す。この例では、フィード側 5 0 2 は、F O 膜 4 0 6 によって、ドロース側 5 0 4 から互いに分離されている。フィード側では、入口 5 0 6 及び出口 5 0 8 によりフィード溶液の流動を制御する。同様に、ドロース側では、入口 5 1 0 及び出口 5 1 2 によりドロース溶液の流動を制御する。本発明の実施は、膜要素の詳細に大きく左右されない。様々な膜取り付け方法が当分野で公知であり、本明細書で説明した薄膜複合膜と共に使用するのに適している。

【0028】

上述した膜は、様々な特殊な用途を有する。例えば、図 6 は、水和バッグの例を示す。この例では、バッグ 6 0 2 は、水和バッグ用途のための適切な膜要素 6 0 4 に含まれる F O 膜 4 0 6 を有する。一実施形態では、F O 膜 4 0 6 は、接着剤、熱溶接または超音波溶接を用いて、プラスチックシートまたは他の膜シートに対してシールされており、1 回分の高濃度ドロース溶液がバッグ 6 0 2 内に収容されている。一例では、ドロース溶液は、濃縮された栄養ドリンク混合物であり、バッグ 6 0 2 内に最初から入れられている。その後、このバッグを未処理の水源中に入れ、水源とバッグ内の前記溶液との間の浸透勾配を用いて水をバッグ内に引き込むことにより、すぐに消費することができる状態となった栄養ドリンクを作り出す。別の実施形態は、保証されたまたはきれいな水源を利用することができるかまたは使用するのが不経済である場所で適切に希釈されたドリンクを作製するために、製造時点または販売時点で、カートリッジ内にシールされた膜を用いて、収容されている濃縮物溶液（栄養ドリンクまたは他の濃縮物）を希釈する。大規模では、この用途は、廃水を処理するため及び／またはボトリングされた飲料製品を作製するために、飲料ボトリング工場で用いることができる。飲料シロップをドロース溶液として用いて水を処理し、その後、前記飲料をデイス Pens する飲料デイス Pens ーを作製することができる。

【0029】

食品産業における用途では、食品製品の製造中に、本発明の膜を水の除去または再生に用いることができる。本発明の膜は、ジュース濃縮物を作製するのに、またはジャガイモやトマトなどの水分含有量が高い食品を脱水するのに用いることができる。

【0030】

別の実施形態では、電解液ドロース溶液が充填された予め作製されたバッグを使用して、野外医療分野用の滅菌食塩水バッグを作製する。

【0031】

他の用途には、廃水処理用途、浸透圧発電を用いたエネルギー生成、加熱または磁石等により除去することができるドロース溶液を用いた直接的脱塩、水リサイクル、及び生産廃水の用途が含まれる。例えば、膜及び膜モジュールをドロース溶液と共に使用することにより、浸透勾配を駆動力として用いて、膜を通じて廃水を引き出すことができる。この浸透液を、その後、製造プロセスまたは合成プロセスの一部としてリサイクルすることにより

、必要とされる水の総量を減少させることができる。

【0032】

これらの膜及び膜カートリッジはまた、逆浸透用の事前処理システムの一部として使用することができ、高い汚れ耐性を有する分離媒体を提供することにより、処理される水と生成された水との間に、ホウ素などの除去が困難な汚染物質の濃度を減少させることが可能な二重の強固な膜バリアを形成することができる。

【0033】

例1：複合FO膜の作製及びその性能

【0034】

この例は、本発明の膜の作製、並びに、本発明の膜の浸透性及び逆塩流束特性の調節を可能にする変形例を説明する。また、本発明の膜といくつかの市販のFO膜との性能の比較を示す。用いられる3つの市販の膜は、HTI社(Hydration Technology Innovations)から販売されている膜モデルHTI-NW、HTI-ES、及びHTI-HydroWellである。用いられる本発明による3つの膜は、Porifera-IP-1、Porifera-IP-2、及びPorifera-IP-3と名付ける。

10

【0035】

概略的な膜作製方法

【0036】

一般性を失うことなく、本発明は、膜Porifera-IP-2の作製に用いられる方法を提供する。この方法に用いられる溶液の正確な組成の差異によって、膜のいくつかの特性は異なるが、そのことは本発明の実施には重要ではない。

20

【0037】

ステップ1：支持体の作製

【0038】

ジメチルアセトアミド/塩化リチウム(DMAc-LiCl)塩溶液中にNomex(登録商標)ポリマーを、摂氏100度で、攪拌しながら4時間溶解させることにより、7~15wt%のNomex(登録商標)(Red SealまたはDupont)溶液を調製した。DMAc中の塩の濃度は、2.5~5.0wt%に維持した。その後、前記ポリマー溶液をキャストする前に、デシケータ(乾燥器)内に少なくとも10時間保管した。ポリマー溶液の調整に使用することができる別の溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、及びジメチルホルムアミド(DMF)がある。

30

【0039】

前記ポリマー溶液を、きれいなガラス板上、または約40マイクロメートルの厚さの織または不織ポリマー支持体上に、50~150マイクロメートルの厚さでキャストし、70で0~5分間乾燥させた。相分離を開始させるべく、前記膜を室温で水沈殿槽内に即座に浸漬させた。前記膜は、前記水沈殿槽内に、1時間またはポリマー溶液内に存在する塩が除去されるまで浸漬させた。湿潤膜支持体の厚さは約30~100マイクロメートルであった。

【0040】

ステップ2：界面重合によるバリア層の作製

40

【0041】

支持膜を、3~8分間部分乾燥させた後、フレーム支持体上に載置した。その上に少量の水相溶液を広げた。水相溶液組成物は、水中に、1.5wt%の1,3フェニレンジアミン(MPDA)、1.5wt%のDABA(ジアミノ安息香酸)、1wt%のトリエチルアミン(TEA)、1wt%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)、及び6wt%のショウノウ-10-スルホン酸(CSA)を含む。2~5分後、前記溶液を排出し、残りの余分を絞り出した。次に、前記膜を、10体積%アイソパー(Isopar)、10体積%のクロロホルム、80%のヘキサン溶液中で、0.1wt/体積のベンゼントリカルボニルトリクロリド(TMC)から構成される過度の有機相溶液により1~2分間湿潤させた。前記過度の有機溶液を排出した後、オープン内で膜を硬化させた(90~

50

135、1～5分間)。水槽内に浸漬させ、残留化学物質を除去した。

【0042】

有機相溶液の溶液組成物が10体積%アイソパー及び90体積%ヘキサンからなること以外は支持体の作製と同じ方法及び界面重合を用いて、Porifera-IP-1膜を作製した。この膜は、Porifera-IP-2膜と比べて、より低い逆塩流束及びより低い水透過性を示す。

【0043】

有機相溶液の溶液組成物が5体積%のアイソパー、15体積%のクロロホルム、及び80体積%のヘキサンからなること以外は、支持体の作製と同じ方法及び界面重合を用いて、Porifera-IP-3膜を作製した。この膜は、Porifera-IP-2膜と比べて、より高い逆塩フラックス及びより高い水透過性を示す。

10

【0044】

図7は、正浸透試験におけるPorifera-IP-1、Porifera-IP-2、Porifera-IP-3膜の性能と、同一のテストにおける市販F O膜の性能との比較を示す。

【0045】

この例で説明したこの方法のさらなる変形例は、膜性能特性のさらなる向上/変更を提供するために実施することができる。

【0046】

1) 0～5wt%のポリビニルピロリドン(PVP)を、支持膜の形成に使用される前記ポリマー溶液に加えることができる。この追加により、一般的に、膜の水流量(water flux)が20～30%高まる。作製後の支持体膜を、イソプロパノールで1時間処理してもよい。この処理により、膜Porifera-IP-4を作製することができる。

20

【0047】

2) 0.5wt%のグリセリンを、支持膜の形成に使用される前記ポリマー溶液に加えることができる。この追加により、一般的に、逆塩流束(reverse salt flux)を20～30%減少させ、かつ水浸透率を10～30%増加させることができる。この方法を用いることにより、膜Porifera-IP-5を作製することができる。

【0048】

下記の表1は、正浸透試験におけるPorifera-IP-1、Porifera-IP-2、Porifera-IP-3、Porifera-IP-4、及びPorifera-IP-5膜の性能を、同一試験における市販のF O膜の性能と比較した結果を示す。

30

【0049】

【表 1】

表1:正浸透試験における膜性能

	膜	流束 (LMH)		逆塩流束 (g/L)	
		膜の ドロ側	膜の水側	膜のドロ側	膜の水側
1	市販膜 1 (HTI-NW)	4.8	5	0.63	0.525
2	市販膜 2 (HTI-ES)	11.2	5.1	1.48	1.37
3	市販膜 3 (HTI-Hydrowell)	20.5	11.7	0.4	0.37
4	Porifera-IP-1	40.2	30.4	0.08	0.08
5	Porifera-IP-2	60.1	40	0.14	0.12
6	Porifera-IP-3	75	55	0.25	0.2
7	Porifera-IP-2の 方法を用いて 作製した15個の 膜の平均	60±2	40±1.5	0.12±0.03	0.1±0.02
8	Porifera-IP-4	80	60	0.5	0.4
9	Porifera-IP-5	55	35	0.06	0.06

【0050】

全てのFO試験は、1.5M NaClのドロ側溶液及び、フィード溶液としての純水を使用して行った。この試験は、フローセル及び、膜クーポンを通過する低速断面流動を開始するための循環ポンプを備えた実験装置で実施した。

【0051】

例2：膜支持体内にカーボンナノチューブを組み込んだ複合FO膜の作製

【0052】

作製方法は、ポリマー混合物が、0.1～3wt%のカーボンナノチューブを含むことを除いては例1と同様である。カーボンナノチューブは、ナノチューブの溶解度及び分散安定度を向上させるために、追加的な化合物により官能化してもよいしなくてもよい。

【0053】

例3：PVDF支持膜

【0054】

8～20wt%の親水性ポリ(フッ化ビニリデン)(PVDF)ポリマーを、ジメチルホルムアミド(DMF)及び/またはジメチルアセトアミド溶媒混合物中で、50～70

、一定攪拌下で、透明な P V D F 溶液が形成されるまで、2 ～ 4 時間溶解させた。

【 0 0 5 5 】

透明で泡が入っていない P V D F 溶液を、約 4 0 ～ 1 0 0 マイクロメートルの厚さの P E T / ナイロンメッシュまたは不織ポリマー支持体または透明ガラス板上に、5 0 ～ 1 5 0 マイクロメートルの厚さでキャストした。前記キャスト膜をその後、相分離を開始させるために、室温で水沈殿槽内に即座に浸漬させた。前記支持膜は、溶媒を除去するために、前記水沈殿槽内に 1 ～ 5 時間浸した。その後、前記支持膜をイソプロパノール槽に移し、そこで保管した。湿潤膜支持体の厚さは、約 3 0 ～ 1 0 0 マイクロメートルであった。その後、例 1 で説明した方法に従って、前記支持体上にポリアミドバリア層を形成した。

【 0 0 5 6 】

例 4 : 中空ファイバー F O 膜の作製

【 0 0 5 7 】

中空ファイバー複合膜の作製方法は下記のステップを含む。

【 0 0 5 8 】

(1) 親水性ポリマー、無機塩及び溶媒を含むポリマードープ溶液と、ポリマー用の非溶媒または非溶媒及び溶媒の混合物を含むボア溶液 (bore solution) を作製した。ポリマードープ溶液は、親水性ポリマー、ポリマー添加物、塩及び溶媒を含むことができる。親水性ポリマーの例は、線形 1 , 3 芳香族ポリアミド (Nomex (登録商標))、1 , 4 - 芳香族ポリアミド (Kevlar (登録商標))、またはアクリレートで修飾されたポリ (フッ化ビニリデン) である。親水性ポリマーの濃度は、約 3 ～ 3 0 w t %、好ましくは約 5 ～ 2 5 w t % である。ドープ溶液の粘度を調節するため、及び多孔性支持膜の微細構造を制御するために、ドープ溶液に添加物を加えることができる。添加物の例は、ポリ - ビニルピロリドンである。添加物ポリマーの濃度は、約 0 ～ 3 0 w t %、好ましくは約 0 ～ 2 0 w t % である。約 0 ～ 1 0 w t % の無機塩 (例えば L i C l) を、好ましくは約 1 ～ 7 w t % のドープ溶液に加えることもできる。均質なドープ溶液を作製するための溶媒は、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P)、N - メチルアセトアミド (D M A c)、ジメチルスルホキシド (D M S O)、及びジメチルホルムアミド (D M F) である。ボア溶液の組成の例は、ポリマー用の溶媒と、ポリマーの溶媒及び非溶媒の混合物である。非溶媒の例は、水、アルコール、グリセリン、及びこれらの混合物である。

【 0 0 5 9 】

(2) チューブインオリフィス型スピナレットを使用し、ドープ溶液を外側チューブから押し出し、ボア溶液をスピナレットチューブの孔から押し出し、その後、新生中空ファイバーを水槽中に入れることにより、中空ファイバーをスピニング加工した。

【 0 0 6 0 】

(3) 例 1 の一般的な方法に従ってポリアミドバリア層を形成した。空気で加圧することにより、または重力流、または機械的に絞り出すことにより、支持体膜の表面から過度の水溶液を除去することができる。

【 0 0 6 1 】

例 5 : 膜表面に防汚コーティングを形成する方法

【 0 0 6 2 】

次の材料が、この例の防汚コーティングの作製に用いられる。

【 0 0 6 3 】

(1) ポリマー A : ポリウレタン (商標名 JEFFAMINE) (1 0 0 0 ～ 5 0 0 0 D a の適切な分子量を有するポリエチレングリコール (P E G) から構成される Jeffamine モノアミン、Jeffamine ジアミン、Jeffamine トリアミン。JEFFAMINE モノアミンは、Huntsman Corporation 社 (米国) から得ることができる) 。

【 0 0 6 4 】

(2) ポリマー B : メトキシ P E G アミン (メトキシ P E G アミン、5 0 0 ～ 5 0 0 0 の P E G 分子量を有する P E G ジアミンは、JenKem Technology Corporation Limited 社 (USA) から得ることができる) 。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

(3) ポリマー C : ポリ (シクロオクテン - グラフト - ホスホリルコリン) は、マサチューセッツ大学高分子化学部門のTodd Emrickから (米国マサチューセッツ州アマースト) から得ることができる) 。

【 0 0 6 6 】

1 ~ 2 0 m g / m L のポリマー A、B、C を 1 0 ~ 5 0 m M トリス - H C L 緩衝溶液 (8 ~ 1 0 p H 範囲) に溶解させた。この溶液に 1 ~ 4 m g / m L のドーパミンを加えた後、その溶液を、フレームに取り付けた F O 膜に注ぎ、前記フレームを 5 ~ 3 0 分攪拌して、均一なポリマーコーティングを形成した。この方法の変形例では、正浸透 T F C 膜は、ポリマードーパミン溶液中に緩やかな攪拌下で 5 ~ 3 0 分間浸漬させることができる。後者の方法により、両面が防汚ポリマーで被覆された F O 膜を作製することができる。前記膜を過剰水で洗浄し、その後イソプロパノール内に 1 ~ 4 時間浸漬させることにより、過剰成分及び未反応成分を除去した。

10

【 0 0 6 7 】

F O 膜の不可逆的な汚れ耐性を評価するために、F O 膜をポリマー性防汚溶液に 3 時間曝露した。この曝露の前後の F O 膜の性能を、1 . 5 N a C l ドロー溶液及び D I 水フィード溶液を用いた正浸透試験で評価した (表 2) 。

【 0 0 6 8 】

【 表 2 】

20

表2:防汚コーティングの性能

膜	汚れに曝す前		汚れに曝した後		不可逆的汚染に 起因する 流束の減少
	流束 (LMH)	逆塩流束 (g/L)	流束	逆塩流束	
ポリマーAで 修飾された Porifera	32.5- 35.4	0.12- 0.16	31.5- 28.3	0.17-0.3	3-25 %
修飾されていない Porifera	33.4- 38.4	0.15- 0.25	13.5- 9.7	0.3-0.6	>60 %
HTI	12.2- 13.2	0.3-0.4	4.7- 6.1	0.7-0.9	>55 %

30

40

【 0 0 6 9 】

例 6 : F O 膜に基づいた飲用 / 水和バッグの作製

【 0 0 7 0 】

50

この例は、飲料栄養ドリンクを野外で迅速に生成するために使用することができる飲用ポーチの作製及び使用を説明する。このポーチは、電解質及び栄養化学物質（例えば砂糖）を含む密閉された高浸透圧ドロ―溶液を収容している。本明細書で説明したように膜から作製したウインドウが組み込まれたこのような種類のポーチの利点の1つは、バッグを迅速に充填することが可能なことである（一般的な個人サイズの飲料量の場合は30分未満）。このポーチはまた、従来の飲料またはスポーツ飲料を模倣した形態で作製し、パッケージ化することができるので、消費者売上にとってより魅力的なものにすることができる。

【0071】

このようなFOバッグは、熱溶解シーリング、または接着剤シーリング、または超音波溶接により作製することができる。2つのFO膜または透明プラスチックフィルムを有する1つのFO膜に、保護ポリエステルまたはポリアミドメッシュ、繊維または不織繊維を積層させる。この積層体を、ホットメルト装置を使用して、縁部で圧力シールする。加熱装置の温度は、約300～500、好ましくは350～420である。加熱時間は、約1～50秒、好ましくは約3～20秒である。最後の縁部をシールする前に、砂糖及び他の栄養化学物質の粉末形態混合物をバッグ内に入れる。この粉末混合物は、高濃度シロップ溶液と置き換えることができる。

【0072】

接着剤シーリングを用いてバッグを作製するためには、FO膜の3つの縁部に接着剤を塗布した後、別のFO膜シートまたは透明プラスチックフィルムを、FO膜の上側に追加する。強固なかつ均一なシールを確実にするために前記接着領域を加圧した後、オープン内で、室温～100の温度で1～3時間硬化させる。粉末または液体の形態の栄養化学物質を、熱溶解シーリングについて説明したのと同様の方法を用いて、バッグの最終的なシーリングを行う前にバッグ内に入れる。

【0073】

独立気泡フォーム（closed cell foam）のストリップまたは他の物質をバッグの縁部に接着することにより、前記縁部の防汚性を向上させ、かつ、膜領域の完全な利用を確実にするためにバッグを適切な方向に保持することができる。表3は、PoriferaFO膜を使用したバッグの性能を、HTI社（Hydration Technology Innovations）製の市販のFO膜を使用したバッグの性能と比較した結果を示す。

【0074】

10

20

30

【表 3】

表3: 本発明の実施形態による膜バッグと市販FO膜バッグとのFO性能の比較

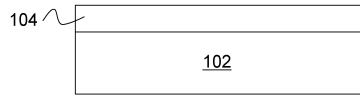
		PoriferaFO膜バッグ	HTI FO膜バッグ (HydroPack™)
膜面積		10.0 X 16.5 cm ²	10.5 X 16.5 cm ²
粉末		30gの電解質及び 栄養粉末	30gの電解質及び 栄養粉末
水		水道水	水道水
水温度		21 °C	21 °C
水取り込み	水中に10分間浸漬	38.7 g	10.7 g
	水中に20分間浸漬	75.1 g	19.0 g
	水中に30分間浸漬	110.8 g	27.1 g
	水中に40分間浸漬	134.7 g	33.6 g

10

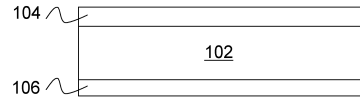
20

30

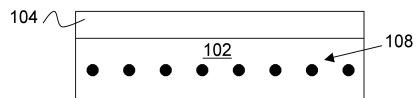
【図 1 a】



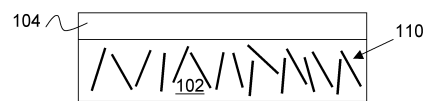
【図 1 b】



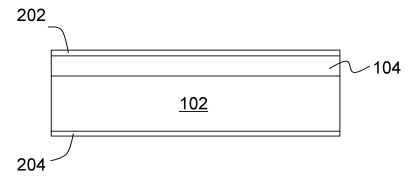
【図 1 c】



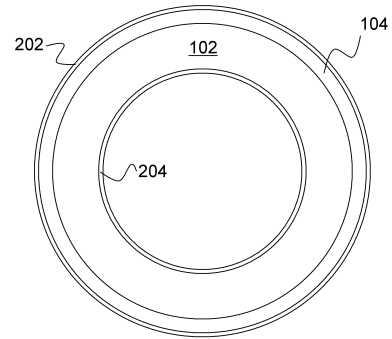
【図 1 d】



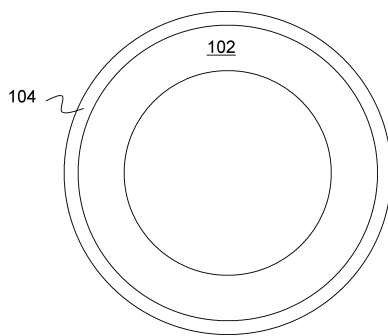
【図 2 a】



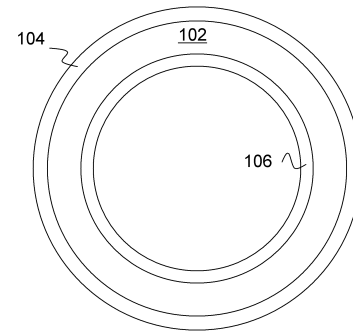
【図 2 b】



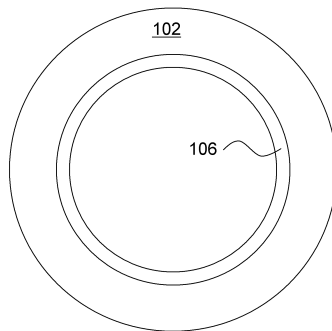
【図 3 a】



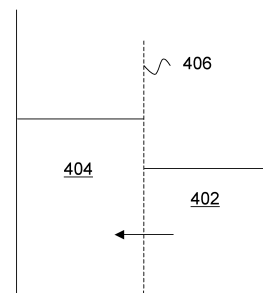
【図 3 c】



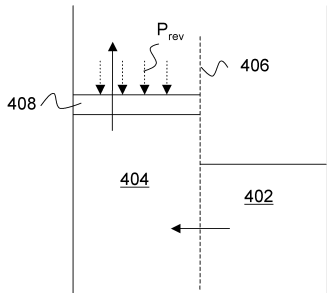
【図 3 b】



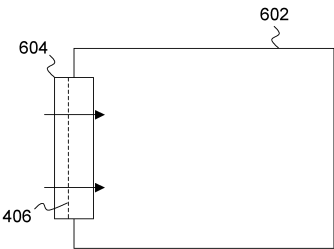
【図 4 a】



【図 4 b】

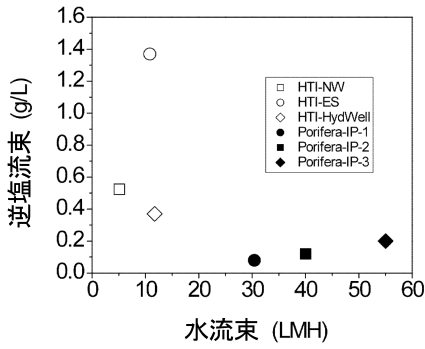
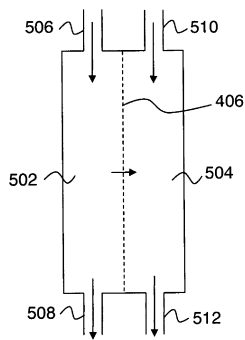


【図 6】



【図 7】

【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
B 0 1 D 69/12 (2006.01)		B 0 1 D 69/12
B 0 1 D 71/34 (2006.01)		B 0 1 D 71/34
C 0 1 B 32/152 (2017.01)		C 0 1 B 32/152

(72)発明者 クレア、ジェニファー・イー
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 4 7 0 3 ・パークレー・マッキンリーアベニュー ナンバー 1
5 ・ 2 1 2 4

(72)発明者 ノイ、アレクサンドル
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 4 0 7 0 ・サンカルロス・クレストビュードライブ 1 0 8 0

(72)発明者 バカージン、オルジカ
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 4 5 7 8 ・サンレアンドロ・グラマーシードライブ 1 6 0 9
1

合議体

審判長 豊永 茂弘

審判官 中澤 登

審判官 山本 雄一

(56)参考文献 特開昭 5 9 - 5 9 2 1 3 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 0 6 2 1 5 6 (U S , A 1)
特表 2 0 0 0 - 5 0 6 4 3 9 (J P , A)
特表 2 0 1 2 - 5 1 2 7 4 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B01D53/22,61/00-71/82
C02F 1/44
C01B32/00-32/991