[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B01D 67/00
B01D 71/56
C02F 1/44

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99813762.6

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1195576C

[22] 申请日 1999.9.28 [21] 申请号 99813762.6
[86] 国际申请 PCT/JP1999/005300 1999.9.28
[87] 国际公布 WO2001/023077 日 2001.4.5
[85] 进入国家阶段日期 2001.5.25
[71] 专利权人 东丽株式会社
地址 日本东京
[72] 发明人 河野俊司 伊藤明彦 房冈良成
审查员 董晓静

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 杨宏军

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称 复合半透膜的制造方法

[57] 摘要

提供一种既能维持高排除率、透水性还比过去优良的复合半透膜。其制造方法是，在形成含有交联聚酰胺的分离功能层时，是在 1) 总碳原子数在 8 以上的羧酸酯、或者在 2) 羧酸的存在下进行。

ISSN1008-4274

1. 一种复合半透膜的制造方法，其特征在于，含有交联聚酰胺的分离功能层是在总碳原子数在8以上的羧酸酯的存在下，由多官能胺与多官能酰氯进行界面缩聚形成的。

2. 权利要求1中所述的复合半透膜的制造方法，其特征在于，含有交联聚酰胺的分离功能层进一步在酰基化催化剂的存在下形成。

3. 权利要求2中所述的复合半透膜的制造方法，其特征在于，存在2种以上的酰基化催化剂。

4. 权利要求2中所述的复合半透膜的制造方法，其特征在于，在多孔质支持体上使含有多官能胺的水溶液与含有多官能酰基氯且与水为非混合性的有机溶剂溶液接触，进行界面缩聚而形成含有交联聚酰胺的分离功能层时，使上述水溶液中含有酰基化催化剂。

5. 权利要求1中所述的复合半透膜的制造方法，其中，总碳原子数在8以上的羧酸酯为总碳原子数8～20的脂肪族羧酸酯。

6. 权利要求2中所述的复合半透膜的制造方法，其特征在于，酰基化催化剂为选自下述（1）～（4）中的至少一种化合物:

（1）具有碳原子数在3以上的烷基作为氮原子取代基的N－烷基酰胺或N,N－二烷基酰胺

（2）具有碳原子数在5以上的环状结构的环烷基酰胺或N－烷基环烷基酰胺

（3）具有烷基作为氮原子取代基的N,N,N',N'－四烷基脲

（4）具有碳原子数在3以上的含亚烷基链的环状结构的烯化脲。

7. 权利要求1中所述的复合半透膜的制造方法，其特征在于，交联聚酰胺为交联芳香族聚酰胺。

8. 一种复合半透膜，其特征在于，采用权利要求1中所述的方法来制造。

9. 一种元件，其特征在于，使用权利要求8中所述的复合半透膜进

行制造。

10. 一种装置，其特征在于，使用权利要求 9 中记载的元件。

11. 一种设备，其特征在于，使用权利要求 10 中记载的装置。

12. 一种水处理方法，其特征在于，使用权利要求 10 中所述的装置。

13. 一种水处理方法，其特征在于，使用权利要求 11 中所述的设备。

14. 权利要求 12 或 13 中所述的水处理方法，其特征在于，操作压力为 0.1 MPa～3.0 MPa。

复合半透膜的制造方法

技术领域

本发明涉及一种可以适用于海水和咸水等的淡化、用于半导体洗涤等的超纯水的制造、上水净化、锅炉用水制造、废水和下水等的再利用、汽车等的底涂涂装用电泳涂料的回收、果汁的浓缩、葡萄酒的制造等的复合半透膜、其制造方法和使用它的水处理方法。

背景技术

芳香族聚酰胺类半透膜，具有着由于含有苯环而富于刚性、通过芳香族多官能胺与芳香族多官能酰基氯的界面缩聚可容易地制膜等的优点，得到广泛的普及。作为这种芳香族多官能胺，可以使用例如间苯二胺和三氨基苯，作为芳香族多官能酰基氯，可以使用例如均苯三酰氯等市售的单体，膜的制造也很容易。其制造方法一般是在非织造织物等聚酯基材上形成作为多孔质支持体的聚砜超滤膜，在其上涂布间苯二胺、三氨基苯等多官能性胺的水溶液，接着，涂布均苯三酰氯等溶解在非极性溶剂中的溶液，在该界面处使其进行缩聚反应，由此形成聚酰胺的分离功能层。这种芳香族聚酰胺类半透膜，到目前为止有几篇报告（美国专利 No. 3,744,642 号说明书、美国专利 No. 3,926,798 号说明书）。

上述的芳香族聚酰胺类半透膜在耐压性和耐水解性等方面具有优良的特征，但希望一种能够在比现在的操作压力还要低的低压下操作、且具有高透水性能的半透膜上市。

因此，在采用界面缩聚法形成聚酰胺的分离功能层时，为了提高膜的透水性，到目前为止，曾研究了向胺溶液、酰基氯溶液任一溶液中或者向两者中加入极性溶剂等添加剂的几种方法。例如，有一种方法是向酰基氯溶液中加入乙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃、二噁烷等醚类、丙酮、甲基异丁基酮、2－丁酮等酮类、醋酸甲酯、甲酸乙酯、

醋酸乙酯等酯类。

但是，存在着这样一个问题：在例如半导体产业中制造半导体洗涤用的超纯水时，要求一种具有较高透水性、同时对有机物等的排除性能也提高的半透膜，即使采用上述的方法也不能完全满足要求。

本发明的目的在于，鉴于上述的现有问题，提供一种既能维持高的排除率、透水性又比过去优良的复合半透膜的制造方法、以及采用该方法制造的复合半透膜。

发明的公开

为了达到上述目的，本发明涉及一种复合半透膜的制造方法，其特征在于，使含有交联聚酰胺的分离功能层在 1）总碳原子数在 8 以上的羧酸酯、或者在 2）羧酸的存在下形成。另外还涉及采用该方法制造的复合半透膜、使用该半透膜的水处理方法等。

实施发明的最佳方案

总碳原子数在 8 以上的羧酸酯，其主链和酯部分的结构没有特别的限定，可以具有直链、支链、环状、饱和、不饱和等任一种化学结构。如果羧酸酯的总碳原子数不足 8，则使分离功能层的透水性提高的效果有减小的倾向，如果总碳原子数超过 20，则沸点提高，难以从复合半透膜中除去，易使出现高透水性变难。因此，总碳原子数优选为 8～20，更优选为 8～12。作为主链和酯部分由直链烷基构成的羧酸酯的例子，可以使用己酸乙酯、庚酸乙酯、辛酸甲酯、辛酸乙酯、壬酸甲酯、壬酸（pelargonic acid）乙酯、壬酸（nonanoic acid）乙酯、癸酸甲酯、癸酸乙酯、十一烷酸甲酯、十一烷酸乙酯、十二烷酸甲酯、十二烷酸乙酯、十三烷酸甲酯、十三烷酸乙酯等，作为环状不饱和羧酸酯，可以使用苯甲酸甲酯、苯甲酸苯酯、醋酸苯酯等，作为环状饱和羧酸酯，可以使用环己酸甲酯、醋酸环己酯等，作为支链饱和烷基羧酸酯，可以使用辛酸异戊酯、异丁酸异丁酯、异戊酸异丁酯、叔丁基醋酸异丙酯、2－乙基庚酸乙酯、3－甲基壬酸甲酯等。进一步地，作为不饱和烷基羧酸酯，可以使用甲基丙烯酸己酯、反式－3－己烯酸乙酯、顺式－2－辛烯酸乙酯、反式－4－壬烯酸乙酯等。为了使

这些羧酸酯存在，可以添加到多官能胺溶液或多官能酰基氯溶液中，或是使其含浸到多孔质支持体中。添加到多官能胺溶液或多官能酰基氯溶液中的场合下，其浓度没有特别的限定，但如果添加量过多，则难以从所形成的复合半透膜除去，如果过少，则难以出现效果，因此，优选为 0.01 重量％～50 重量％，更优选 0.1～10 重量％。

本发明中，优选使酰基化催化剂共存于上述羧酸酯中。作为酰基化催化剂，是指促进水解反应、增加羧基生成量的催化剂。作为它们的例子，可以举出吡啶和二甲基甲酰胺、N－甲基吡咯烷酮、2－吡咯烷酮、2－哌啶酮、N,N－二甲基甲酰胺、N,N－二乙基甲酰胺、N,N'－二甲基亚丙基脲、1,1'－羰基二吡咯烷、六甲基磷酰胺等含氮化合物。其中，具有下述结构的化合物，在提高膜性能方面的效果更好，是优选的。

（1）具有碳原子数在 3 以上的烷基作为氮原子取代基的 N－烷基酰胺或 N,N－二烷基酰胺

（2）具有碳原子数在 5 以上的环状结构的环烷基酰胺或 N－烷基环烷基酰胺

（3）具有烷基作为氮原子取代基的 N,N,N',N'－四烷基脲

（4）具有碳原子数在 3 以上的含亚烷基链的环状结构的烯化脲

作为满足上述条件（1）的化合物，可以使用例如 N－环己基甲酰胺、N,N－二异丙基甲酰胺、N,N－二异丙基乙酰胺、N,N－二丁基甲酰胺。另外，作为满足上述条件（2）的化合物，可以使用 δ－戊内酰胺、N－甲基－δ－戊内酰胺、ε－己内酰胺、N－甲基－ε－己内酰胺、2－氮杂环辛酮、2－氮杂环壬酮。进一步地，作为满足上述条件（3）的化合物，可以使用 1,1,3,3－四甲基脲、1,1,3,3－四乙基脲。另外，作为满足上述条件（4）的化合物，可以使用 N,N'－二甲基亚丙基脲、二（四亚甲基）脲、二（五亚甲基）脲。将上述羧酸酯与酰基化催化剂合并使用而可进一步提高所获得的复合半透膜的溶质分离性和透水性。另外，进一步将 2 种以上的酰基化催化剂合并使用，可以进一步提高该效果。作为在形成分离功能层时使酰基化催化剂存在

的方法，可以是添加到多官能胺溶液或多官能酰基氯溶液中或是使其含浸到多孔质支持体中。添加到多官能胺溶液或多官能酰基氯溶液中的场合下，优选的添加量根据添加入的溶液而不同。在添加到胺溶液中的场合下，添加量优选为 0.01～20 重量%，更优选为 0.1～10 重量%。在添加到酰基氯溶液中的场合下，添加量优选为 0.01～10 重量%，更优选为 0.01～5 重量%。添加到酰基氯溶液中的场合与添加到胺溶液中的场合相比，优选的添加量减少，推测这是由于酰基氯存在于同一溶液中而使作用更有效的缘故。应予说明，如果酰基氯过多，则有可能会使所获得的溶质排除性能降低，如果过少，则有可能会使效果难以出现。

本发明中使用的羧酸可以具有直链、支链、环状、饱和、不饱和等任一种化学结构。可以举出例如脂肪族羧酸和芳香族羧酸等。脂肪族羧酸是由分子结构为直链或支链、环状的脂肪族烃基构成的化合物，其烃基可以是饱和或不饱和的。作为直链饱和脂肪族羧酸，可以举出甲酸、醋酸、丙酸、丁酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸（ペラルゴン酸）、壬酸（ノナン酸）、癸酸、十一烷酸、十二烷酸、十三烷酸等。另外，作为支链饱和脂肪族羧酸，可以举出异丁酸、异戊酸、2－乙基庚酸、3－甲基壬酸等。另外，作为不饱和脂肪族羧酸，可以举出甲基丙烯酸、反式－3－己烯酸、顺式－2－辛烯酸、反式－4－壬烯酸等，作为环状饱和脂肪族羧酸，可以举出环己酸等。芳香族羧酸是芳香环用羧酸基直接取代的化合物。作为芳香族羧酸，可以举出苯甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、2－萘甲酸、4－萘甲酸、2,4－萘二甲酸等。这些羧酸可以单独存在，也可以与其他化合物混合存在。

这些羧酸在大气压下的沸点优选在 240℃以下。如果沸点超过 240℃，则在制膜工序中，羧酸的蒸发不能充分进行，残留在膜上而不能实现高透水性，而且还有使溶质排除性能降低的倾向。

羧酸的浓度优选根据所添加的羧酸来决定最适宜的浓度。羧酸的浓度过低、过高都会有透水性降低的倾向。添加到多官能酰基氯溶液中的场合下，上述羧酸的量优选为 0.03～30 重量%，更优选在 0.1～

10 重量％的范围内。添加到胺溶液中的场合下，添加量优选在 0.1～30 重量％的范围。对于多官能酰卤化物来说，优选为 0.5～500 当量的范围，更优选为 1.5～150 当量的范围。

在形成含交联聚酰胺的分离功能层时，也可以使上述化合物以外的其他化合物存在。作为其他的化合物，优选其结构内具有极性官能团的化合物，可以举出具有例如酯基、酮基、醚基、磺酸基、铵基、氨基、亚氨基、羟基、羧基、甲酰基、磺基、硫代基、巯基、亚磺酰基、磺酰基、亚磺基等基团的化合物。将这些化合物添加到多官能酰基氯溶液中的场合下，如果使用与所用有机溶剂的碳原子数相同或相近的化合物，则易从所获得的复合半透膜中除去，是优选的。如果这些化合物的添加量过多，则不仅会发生除去变难，而且会发生获得的复合半透膜的溶质排除性能降低，相反，如果过少，则难以实现膜性能的提高效果，因此，添加量优选为 0.01％～50 重量％，更优选为 0.01％～10 重量％。

交联聚酰胺的交联密度没有特别的限定，但不交联或交联密度过低的场合下，分离性能降低。交联密度可以根据单体结构、共聚组成、形成分离功能层时存在的化合物的种类和用量来控制。

含有上述交联聚酰胺的复合半透膜可以采用界面缩聚法来形成。界面缩聚可以是使多官能胺的溶液与多官能酰基氯的溶液相接触来进行。更具体地说，可以在多孔质支持体上使含有上述多官能胺的溶液接触后，将过剩的溶液除去，接着，使其与上述的含有多官能酰基氯、使用与胺溶液的溶剂为非混合性溶剂的溶液接触，由此进行界面缩聚。

作为上述的多官能胺，可以使用例如 2 个氨基以邻位或间位、对位任一种位置关系结合到苯环上的苯二胺、1,3,5－三氨基苯、1,2,4－三氨基苯、3,5－二氨基苯甲酸、苯二甲胺、2,4－二氨基甲苯、2,4－二氨基甲苯、2,4－二氨基苯甲醚、阿米酚等芳香族多官能胺、乙二胺、丙二胺、三（2－氨乙基）胺等脂肪族胺、1,2－二氨基环己烷、1,4－二氨基环己烷、1,3－二氨基环己烷、哌嗪、4－氨甲基哌嗪、

2,5-二甲基哌嗪等脂环式多官能胺。其中，从易获得、易使用和所获复合半透膜的性能考虑，优选使用间苯二胺（以下称为 m-PDA）、对苯二胺、1,3,5-三氨基苯、乙二胺、哌嗪。这些胺可以单独使用，也可以混合使用。

多官能胺溶液的溶剂没有特别的限定，但要根据多官能胺的溶解性、与酰基氯或其溶液的混合性、毒性、易燃性和成本等来决定。从上述观点考虑，优选使用水。

将上述多官能胺制成水溶液来使用的场合，其浓度优选在 0.1～20 重量％的范围内，更优选在 0.5～10 重量％的范围内。通过使多官能胺的浓度处于上述范围内，可以有效地进行界面缩聚反应，同时还可以控制所形成的分离功能层的膜性能。

另外，还可以向多官能胺溶液中添加它们以外的各种添加剂。可以举出例如上述的羧酸酯、酰基化催化剂、羧酸、具有其他极性基团的化合物等。

另外，作为添加剂，还可以加入表面活性剂。表面活性剂具有提高多孔质支持体表面的润湿性、减少胺水溶液与非极性溶液之间的表面张力的效果。作为这种表面活性剂，可以使用例如十二烷基硫酸钠（以下称为 DSS）和十二烷基苯磺酸钠。添加量没有特别的限定，但如果过多，则表面张力过于降低，有时难以控制分离功能层的膜厚，如果过少，则难以出现该效果，因此，添加量优选为 0.01～10 wt％，更优选为 0.1～5％。

进一步地，作为添加剂，还可以加入相间移动催化剂。相间移动催化剂具有促进水相与有机相之间的反应的效果。作为这种相间移动催化剂，可以使用例如以正庚基三乙基氯化铵、三辛基甲基氯化铵、苄基三乙基氯化铵（Makosza 的催化剂）为代表的季铵盐、以十六烷基三丁基氯化鏻为代表的鏻盐。如果过剩地添加这些催化剂，则会导致溶质排除性能降低，因此，添加量优选为 0.01％～10％，更优选为 0.01％～5％。

以上所述的可以添加到胺溶液中的化合物，也可以加入到后述的

任一个含有酰基氯的有机溶剂溶液中。

为了形成含有交联聚酰胺的分离功能层，可以在多孔质支持体上进行界面缩聚。为此，首先可以使上述胺水溶液与多孔质支持体接触。接触优选在多孔质支持体上均匀且连续地进行。具体地说，可以举出例如将胺水溶液涂布到多孔质支持体上的方法、将多孔质支持体浸渍到胺水溶液中的方法。如果多孔质支持体与胺水溶液的接触时间过长，则制造效率低，如果过短，则难以获得稳定的膜性能，因此，接触时间优选为 10 秒～10 分钟的范围，更优选为 1～3 分钟的范围。

多孔质支持体没有特别的限定，但应具有能够耐受海水淡化等过程中的操作压力的耐压性，优选实际上不具有逆浸透性能的膜。另外，优选这样一种结构的支持膜：具有均匀且微细的孔或者从一个面到另一个面逐渐增大的非对称性的微细孔，在表面上开孔的微细孔径平均在 100 nm 以下。上述的多孔质支持体也可以从 Milipore（株）制“Milipore Filter－VSWP”和东洋滤纸（株）制“Urtrafilter－UK 10”等市售材料中选择，也可以按照“Office of seilin Water Research and Development Progress Report” No. 359（1968）中记载的方法来制造。

作为原材料，可以使用例如聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚砜、聚亚苯基砜、聚酰亚胺、聚偏氟乙烯等均聚物或共混物，优选使用化学稳定、机械稳定和热稳定的聚砜、聚醚砜。

作为多孔质支持体的制造方法，例如，可以将聚砜的二甲基甲酰胺（DMF）溶液以一定厚度涂布到构成基材的密实编织的聚酯织布或非织造织布之上，然后在含有十二烷基硫酸钠 0.5 重量％和 DMF 2 重量％的水溶液中使其湿式凝固，由此获得表面的大部分被直径数十 nm 以下的微细孔覆盖的多孔质支持体。

上述的多孔质支持体和基材的厚度，对复合半透膜的强度和将其制成部件时的填充密度有影响。如果过薄，则机械强度不足，如果过厚，则制成部件时的填充密度减少。因此，其厚度优选处于 50～300 μm 的范围内，更优选为 75～200 μm 的范围内。另外，多孔质支持体的

厚度优选处于 10～200 μm 的范围内，更优选为 30～100 μm 的范围内。

多孔质支持膜的形态可以用扫描型电子显微镜或透射型电子显微镜、原子间显微镜来观察。例如，如果用扫描型电子显微镜观察，从基材上剥离多孔质支持体后，将其用冻结割断法切断，制成用于观察截面的样品。在该样品上薄薄地涂布一层白金或白金－钯或四氧化钌、优选四氧化钌，以 3～6 kV 的加速电压，用高分解能电场放射型扫描电子显微镜（UHR-FE-SEM）进行观察。高分解能电场放射型扫描电子显微镜可以使用日立制 S-900 型电子显微镜等。由获得的电子显微镜照片测定多孔质支持体的膜厚和表面孔径。应予说明，本发明中，厚度和孔径指的是平均值。

使胺水溶液与多孔质支持体接触后，充分地除去液体，以不使膜上残留液滴。如果残留液滴，则在膜形成之后，液滴残留部分容易构成膜缺陷，导致膜性能降低。作为除去液体的方法，可以采用例如将接触胺水溶液后的多孔质支持体把持在垂直方向上，使过剩的水溶液自然流下的方法，或者从喷气嘴吹出氮气等的风，强制除去液体的方法。

接着，使这样获得的接触胺水溶液后的支持膜与含有多官能酰基氯的溶液接触。

作为多官能酰基氯，可以使用例如为 3 官能酰基氯的均苯三甲酰氯、1,3,5－环己烷三甲酸三酰氯、1,2,4－环丁烷三甲酸三酰氯，为 2 官能酰基氯的联苯基二甲酸二酰氯、亚联苯基二甲酸二酰氯、偶氮苯二甲酸二酰氯、对苯二酰氯、间苯二酰氯、萘二酰氯等芳香族 2 官能酰基氯、己二酰氯、癸二酰氯等脂肪族 2 官能酰基氯、环戊烷二甲酸二酰氯、环己烷二甲酸二酰氯、四氢呋喃二甲酸二酰氯等脂环式 2 官能酰基氯。其中，从易获得和易使用、所获复合半透膜的性能等观点考虑，优选使用均苯三酰氯、均苯三酰氯、对苯二酰氯。这些酰基氯可以单独使用，也可以混合使用。

进行界面缩聚的场合下，作为含酰基氯溶液的溶剂，优选使用与胺溶液的溶剂为非混合性、且能溶解多官能酰基氯的溶剂。另外，优

选不会以明显的速度与多官能酰基氯发生反应、不会因溶解多孔质支持体等而将其破坏的溶剂。进一步地，在界面缩聚反应中，只要能形成薄膜的就可以使用，可以使用例如戊烷、己烷、庚烷等烃类和三氯三氟乙烷。其中，从保护臭氧层和易获得、易使用等观点考虑，优选使用烃类。烃类中，优选常温、常压下难挥发的物质，优选碳原子数在 6 以上的烃。进一步地，如果是碳原子数在 8 以上的烃，就更优选。另外，如果是闪点在 10℃以上的烃则是优选的，进一步，闪点在 10～300℃范围内的烃，就更优选。如果闪点在 10℃以下，则难以使用，而且，如果闪点超过 300℃，则粘性增强，仍然难以使用。具体地说，可以使用例如正辛烷、正壬烷、正癸烷、正十一烷、正十二烷、正十三烷等直链烃和异辛烷等支链烃。

上述有机溶剂溶液中的多官能酰基氯的浓度，优选为 0.01～5 重量%的范围内，更优选为 0.02～2.0 重量%的范围内。通过使多官能酰基氯的浓度处于上述范围内，可以控制与多官能胺的界面缩聚反应和膜的性能。

含有上述多官能酰基氯的有机溶剂溶液与多孔质膜的接触，与多官能胺水溶液的场合相同，可以采用涂布法或浸渍法来进行。作为接触时间，只要是能使多官能胺与多官能酰基氯发生界面缩聚反应、在多孔质支持体上形成含有交联聚酰胺的分离功能层的充足的时间即可，但如果接触时间过长，则制造效率低，而如果过短，则难以获得稳定的膜性能，因此优选为 10 秒～10 分钟的范围内，更优选为 20 秒～5 分钟的范围内。

如上所述，使其与酰基氯溶液接触进行界面缩聚、在多孔质支持体上形成含有交联聚酰胺的分离功能层之后，最好将多余的溶剂除去。除去液体的方法，可以采用例如将膜把持在垂直方向上，使过剩的有机溶剂溶液自然留下而除去的方法，或者采用从喷气嘴吹出氮气等的风，强制除去液体的方法等。该场合下，采用上述方法的处理时间，优选处于 10 秒～5 分钟的范围内，更优选为 1～3 分钟。

液体除去完毕后，优选对膜面进行干燥。作为干燥的方法，也可

以使其自然干燥，可以以风速优选在 2～20 m/sec 范围、更优选 3～10 m/sec 范围、温度优选在 10～80℃范围、更优选 20～40℃范围的气体对膜面吹气来进行。如果风速在 2 m/sec 以下或是温度在 10℃以下时，则有干燥不充分的倾向，如果风速超过 20 m/sec 或是温度超过 80℃时，则溶剂过度蒸发，使多孔质支持体发生收缩，有形成低透水性膜的倾向。

这样获得的复合半透膜即使其本身也能获得十分好的分离性能，要是再增加使其与碳酸钠等碱水溶液接触从而将残存的酰基氯水解的工序、在 50～150℃、优选 50～130℃下处理 10 秒～10 分钟、优选 30 秒～8 分钟的热处理工序、浸渍到含氯水溶液等的酸化液体中的工序等，还可以进一步提高复合半透膜的排除性能和透水性。

以上举例说明了使用单体的分离功能层的形成，特别是具有以聚酰胺为原材料的分离功能层的复合半透膜，但本发明不限定于此。也可以涂布含有聚酰胺的聚合物来形成分离功能层，也可以先涂布聚合物然后进行交联。从提高耐药品性、耐擦蹭性等的耐久性、排除率的观点考虑，优选进行后交联的方法。

另外，在设置在多孔质支持体上的分离功能层之上，还可以再设置一层涂布层，或是对分离功能层的表面进行改质。涂布层不仅能保护分离功能层，而且还可以控制表面电荷，从而可以控制复合半透膜的溶质排除性能的透水性。涂布层的原材料没有特别的限定，可根据用途适宜地选择，作为其例子，可以举出聚乙烯醇等。对于分离功能层的表面改质，可以控制复合半透膜表面的官能团和它的含量，从而可以控制溶质排除性等。表面改质可采用上述的涂布方法，还可以举出药液处理、等离子体处理、UV 处理等的改变表面化学结构的一般方法。

本发明中，复合半透膜的形态，如果具有分离功能层，则没有特别的限定，作为其形态的例子，可以举出平膜、中空丝等。另外，在谋求提高机械强度时，可以与多孔质支持体、进一步与构成基材的物质一起构成，作为其例子，可以举出如上所述的布、非织造织物、纸

等。

本发明中获得的复合半透膜，可以与流道材料等配合形成螺旋状，或是将中空丝捆扎好之后制成元件，将其放入耐压容器中，组装成组件后使用。这样，通过形成元件、组件的形态，使膜的填充密度提高，可以充分发挥出复合半透膜的溶质分离性能和透水性能，因此是优选的。应予说明，上述部件、组件的形态只是一个例子，本发明不受它们的限定。

上述组件可以作为与加压泵或其他部件配合的装置使用，也可以与前处理、后处理装置配合成整套设备。可根据用途、处理液来适宜地选择最佳的前处理装置、后处理装置。可以举出例如砂滤装置、离子交换树脂、混床塔、UV 装置、盒式水处理终端过滤器（カートリッジポリッシャー）、超滤装置、各种药液处理装置等和其他一般的水处理装置。超纯水制造设备中，为了作为一次纯水系统处理原水，按照砂滤、上述组件、离子交换树脂、混床塔、另一个上述组件的顺序组装，而且，也可以进一步组装入上述的组件来代替离子交换树脂和混床塔。另外，用过的超纯水的回收也可以使用上述的组件。此时，由于复合膜容易被处理液污染，优选使用进行过表面改质的复合半透膜。以上示出了装置、设备的例子，但本发明不受这些实例的限定。

将本发明的复合半透膜组装到组件内来使用时，操作压力没有特别的限定，但如果压力过高，则膜发生变形，特性可能会发生变化，另外，如果压力过低，则选择性分离性能有可能降低，因此，操作压力优选为 0.1～10 MPa，更优选为 0.1～3.0 MPa。

另外，选择性分离没有特别的限定，可以举出水溶液、含有有机物的溶液等，其中，对水溶液的效果高，特别是可以用于高浓度咸水、海水的淡化、超纯水的制造、回收、废水处理。

实施例

以下，在实施例、比较例中，作为基材，使用聚酯非织造织物。另外，作为多孔质支持体，使用用分子量处于 22,000～35,000 范围内的聚砜类聚合物形成的 50 μm 厚的聚砜膜。该膜中设置平均孔径处

于 10～30 nm 范围内的微细孔。

另外，获得的复合逆渗透膜中，在操作压力为 0.74 MPa 下，将氯化钠浓度 1,500 ppm、温度 25℃、pH6.5 的水溶液渗透 3 小时后，测定氯化钠排除率（脱盐率）、渗透通量，评价复合半透膜的性能。

进一步地，作为有机物排除性能的指标，测定异丙醇（以下称为 IPA）的排除率（IPA 排除率）。IPA 排除率是在操作压力 0.74 MPa 下，将 IPA 浓度 1,000 ppm、温度 25℃、pH6.5 的水溶液渗透 2 小时后测定而求得。

上述中，氯化钠浓度采用通常的电导率测定，异丙醇浓度采用通常的气相色谱法测定。

此处，排除率是下述公式表示的值。

排除率（%）=（供给水的溶质浓度－渗透水的溶质浓度）×100/（供给水的溶质浓度）

渗透通量（$m^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$）=（一天的渗透液量）/（膜面积）

实施例 1

将聚砜膜在含 1.5 重量%间苯二胺（以下简称为 m-PDA）的多官能胺水溶液中浸渍 2 分钟，使其接触后，垂直地把持膜面，不使液滴残留地除去液体。使这样获得的以 m-PDA 被覆的聚砜膜与含有均苯三酰氯（以下称为 TMC）0.06 重量%、辛酸乙酯（以下称为 CAEE）3 重量%的多官能酰基氯正癸烷溶液中接触 1 分钟。然后，进行 1 分钟除液，用送风器将 20℃的气体以风速 5 m/sec 吹到膜面上，使其干燥。接着，将该被覆膜在含有 Na_2CO_3 1 重量%、十二烷基磺酸钠（以下称为 DSS）0.3 重量%的水溶液中浸渍 2 分钟。

将这样获得的半透膜在 90℃下用热水洗涤 2 分钟，然后在氯浓度 500 ppm、pH 为 7 的次氯酸钠水溶液中浸渍 2 分钟，在 0.1 重量%的亚硫酸氢钠水溶液中浸渍保存。

测定获得的复合半透膜的性能时得知，盐排除率为 99.6%，透水通量为 1.02（$m^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$），IPA 排除率为 93.4%。

实施例 2

向多官能酰基氯溶液中另外添加 N,N－二丁基甲酰胺（以下称为 DBF），以使其浓度为 0.15 重量%，此外，与实施例 1 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 1 中。

实施例 3

使 m-PDA 的浓度为 1.0 重量%，向多官能酰基氯溶液中另外加入二（五亚甲基）脲（以下称为 BPMU），以使其浓度为 0.15 重量%，此外，与实施例 1 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 1 中。

实施例 4

向多官能胺溶液中加入 N－甲基吡咯烷酮（以下称为 NMP），以使其浓度为 1.5 重量%，此外，与实施例 1 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 1 中。

实施例 5

使 CAEE 的浓度为 5 重量%，此外，与实施例 4 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 1 中。

实施例 6

向多官能酰基氯溶液中另外加入 BPMU，以使其浓度为 0.15 重量%，此外，与实施例 4 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 1 中。

实施例 7

将 NMP 替换为 ε－己内酰胺（以下称为 ε－CL），此外，与实施例 4 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 1 中。

实施例 8

使 CAEE 的浓度为 5 重量%，此外，与实施例 7 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 1 中。

实施例 9

使 CAEE 的浓度为 50 重量%，此外，与实施例 7 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 1 中。

实施例 10

向多官能酰基氯溶液中另外加入 BPMU，以使其浓度为 0.15 重量%，此外，与实施例 7 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 1 中。

表 1

	多官能胺溶液			多官能酰基氯溶液						脱盐率%	渗透通量 m3m-2d-1	IPA 排除率%
	m-PDA 重量%	酰基化催化剂		TMC 重量%	羧酸或羧酸酯			酰基化催化剂				
		种类	重量%		种类	重量%	总碳原子数	种类	重量%			
实施例 1	1.5	-	-	0.06	CAEE	3	10	-	-	99.6	1.02	93.4
实施例 2	1.5	-	-	0.06	CAEE	3	10	DBF	0.15	99.5	1.24	91.8
实施例 3	1.0	-	-	0.06	CAEE	3	10	BPMU	0.15	99.7	1.20	90.8
实施例 4	1.5	NMP	1.5	0.06	CAEE	3	10	-	-	99.5	1.22	93.0
实施例 5	1.5	NMP	1.5	0.06	CAEE	5	10	-	-	99.6	1.14	93.8
实施例 6	1.5	NMP	1.5	0.06	CAEE	3	10	BPMU	0.15	99.6	1.28	92.3
实施例 7	1.5	ε -CL	1.5	0.06	CAEE	3	10	-	-	99.3	1.17	93.7
实施例 8	1.5	ε -CL	1.5	0.06	CAEE	5	10	-	-	99.3	1.28	94.6
实施例 9	1.5	ε -CL	1.5	0.06	CAEE	50	10	-	-	99.2	0.97	92.7
实施例 10	1.5	ε -CL	1.5	0.06	CAEE	3	10	BPMU	0.15	99.6	1.24	90.0

实施例 11

使 m-PDA 的浓度为 1.0 重量%，此外，与实施例 10 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 2 中。

实施例 12

使 TMC 的浓度为 0.08 重量%，此外，与实施例 10 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 2 中。

实施例 13

向多官能酰基氯溶液中另外加入 DBF，以使其浓度为 0.15 重量%，使 TMC 的浓度为 0.1 重量%，此外，与实施例 7 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 2 中。

实施例 14

使用四乙基脲（以下称为 TEU）代替 BPMU，此外，与实施例 11 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 2 中。

实施例 15

使用甲基丙烯酸己酯（以下称为 MAHE）代替 CAEE，此外，与实施例 7 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 2 中。

实施例 16

使用壬酸甲酯（以下称为 PAME）代替 CAEE，此外，与实施例 7 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 2 中。

实施例 17

使用壬酸乙酯（以下称为 PAEE）代替 CAEE，此外，与实施例 7 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 2 中。

表 2

	多官能胺溶液			多官能酰基氯溶液						脱盐率%	渗透通量 m3m-2d-1	IPA 排除率%
	m-PDA	酰基化催化剂		TMC 重量%	羧酸或羧酸酯			酰基化催化剂				
	重量%	种类	重量%		种类	重量%	总碳原子数	种类	重量%			
实施例 11	1.0	ε-CL	1.5	0.06	CAEE	3	10	BPMU	0.15	99.5	1.40	91.7
实施例 12	1.5	ε-CL	1.5	0.08	CAEE	3	10	BPMU	0.15	99.6	1.37	93.2
实施例 13	1.5	ε-CL	1.5	0.10	CAEE	3	10	DBF	0.15	99.5	1.35	92.4
实施例 14	1.0	ε-CL	1.5	0.06	CAEE	3	10	TEU	0.15	99.5	1.55	88.2
实施例 15	1.5	ε-CL	1.5	0.06	MAHE	3	10	-	-	99.5	1.33	92.6
实施例 16	1.5	ε-CL	1.5	0.06	PAME	3	10	-	-	99.6	1.25	94.2
实施例 17	1.5	ε-CL	1.5	0.06	PAEE	3	11	-	-	99.5	1.14	93.9

实施例 18

使用丙酸（以下简称为 PrA）0.3 重量％代替 CAEE，此外，与实施例 4 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 3 中。

实施例 19

使用丁酸（以下简称为 BA）0.3 重量％代替 CAEE，此外，与实施例 4 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 3 中。

实施例 20

使用异丁酸（以下简称为 isoBA）0.3 重量％代替 CAEE，此外，与实施例 4 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 3 中。

实施例 21

使用戊酸（以下简称为 PA）0.3 重量％代替 CAEE，此外，与实施例 4 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 3 中。

实施例 22

使用异戊酸（以下简称为 isoPA）0.3 重量％代替 CAEE，此外，与实施例 4 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 3 中。

实施例 23

实施例 20 中，除了将催化剂由 NMP 改变为 ε－CL 以外，与实施例 20 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 3 中。

实施例 24

实施例 23 中，除了将异丁酸的浓度由 0.3 重量％改变为 0.03 重量％以外，与实施例 23 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 3 中。

实施例 25

实施例 23 中，除了将异丁酸的浓度由 0.3 重量％改变为 0.1 重量％以外，与实施例 23 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 3 中。

实施例 26

实施例 23 中，除了将异丁酸的浓度由 0.3 重量％改变为 0.6 重量％以外，与实施例 23 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 3 中。

实施例 27

实施例 22 中，除了将催化剂由 NMP 改变为 ε－CL 以外，与实施

例 22 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 3 中。

实施例 28

实施例 22 中，将催化剂由 NMP 改变为 ε - CL，向多官能酰基氯溶液中另外添加 DBF 0.15%，此外，与实施例 22 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 3 中。

实施例 29

实施例 6 中，将 NMP 改为 ε - CL，将 BPMU 改为 DBF，此外，与实施例 6 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 3 中。

实施例 30

实施例 29 中，另外加入作为多官能胺的 1,3,5 - 三氨基苯（以下简称为 TAB）1 重量%，另外加入作为多官能酰基氯的对苯二酰氯（以下简称为 TPC）0.05 重量%，此外，与实施例 29 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 3 中。

表 3

	多官能胺溶液			多官能酰基氯溶液						脱盐率%	渗透通量 m3m-2d-1	IPA 排除率%
	m-PDA 重量%	酰基化催化剂		TMC 重量%	羧酸或羧酸酯			酰基化催化剂				
		种类	重量%		种类	重量%	总碳原子数	种类	重量%			
实施例 18	1.5	NMP	1.5	0.06	PrA	0.3	3	-	-	99.6	1.14	91.7
实施例 19	1.5	NMP	1.5	0.06	BA	0.3	4	-	-	99.6	1.08	91.5
实施例 20	1.5	NMP	1.5	0.06	isoBA	0.3	4	-	-	99.6	1.07	91.0
实施例 21	1.5	NMP	1.5	0.06	PA	0.3	5	-	-	99.5	1.02	92.0
实施例 22	1.5	NMP	1.5	0.06	isoPA	0.3	5	-	-	99.6	1.33	90.0
实施例 23	1.5	ε -CL	1.5	0.06	isoBA	0.3	4	-	-	99.5	1.08	91.6
实施例 24	1.5	ε -CL	1.5	0.06	isoBA	0.03	4	-	-	99.5	1.20	90.2
实施例 25	1.5	ε -CL	1.5	0.06	isoBA	0.1	4	-	-	99.5	1.15	91.1
实施例 26	1.5	ε -CL	1.5	0.06	isoBA	0.6	4	-	-	99.8	1.06	91.5
实施例 27	1.5	ε -CL	1.5	0.06	isoPA	0.3	5	-	-	99.3	1.20	91.5
实施例 28	1.5	ε -CL	1.5	0.06	isoPA	0.3	5	DBF	0.15	99.6	1.39	90.0
实施例 29	1.5	ε -CL	1.5	0.06	CAEE	3	10	DBF	0.15	99.6	1.36	94.2
实施例 30	1.5 TAB1.0	ε -CL	1.5	0.06 TPC0.05	CAEE	3	10	DBF	0.15	99.6	0.92	95.0

比较例 1

除了不加入 CAEE 以外，与实施例 1 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 4 中。

比较例 2

除了不加入 CAEE 以外，与实施例 4 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 4 中。

比较例 3

使用丙酸异丁酯（以下简称为 PrAlBuE）代替 CAEE，此外，与实施例 7 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 4 中。

比较例 4

使用 2－丁酮（以下简称为 2－BuCO）代替 CAEE，此外，与实施例 7 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 4 中。

比较例 5

除了不添加 ε －己内酰胺和辛酸乙酯、二丁基甲酰胺以外，与实施例 30 同样地获得复合半透膜。评价结果示于表 4 中。

表 4

	多官能胺溶液			多官能酰基氯溶液						脱盐率%	渗透通量 m3m-2d-1	IPA 排除率%
	m-PDA 重量%	酰基化催化剂		TMC 重量%	羧酸或羧酸酯			酰基化催化剂				
		种类	重量%		种类	重量%	总碳原子数	种类	重量%			
比较例 1	1.5	-	-	0.06	-	-	-	-	-	99.6	0.73	93.4
比较例 2	1.5	NMP	1.5	0.06	-	-	-	-	-	99.6	0.87	92.6
比较例 3	1.5	ε-CL	1.5	0.06	PrAlBuE*	3	7	-	-	99.6	0.87	95.8
比较例 4	1.5	ε-CL	1.5	0.06	2-BuCO**	3	4	-	-	99.6	0.85	95.0
比较例 5	1.5 TAB1.0	ε-CL	1.5	0.06 TPC0.05	-	-	-	-	-	99.6	0.50	92.8

*: 碳原子数: 7　　**: 酮

如表1~表4所示，添加碳原子数8以上的羧酸酯的体系中，与不添加的体系相比，作为渗透性指标的渗透通量提高。而且，通过将羧酸酯与酰基化催化剂组合使用，可以进一步提高渗透通量。

产业上的利用可能性

根据本发明，可以制造能在较低的操作压力下操作的高透水性复合半透膜，可以用于咸水的淡化、半导体洗涤用超纯水的制造等广泛的领域，可以实现节能、低成本、省空间。