

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4932120号
(P4932120)

(45) 発行日 平成24年5月16日 (2012.5.16)

(24) 登録日 平成24年2月24日 (2012.2.24)

(51) Int. Cl.

F I

CO8J 9/36 (2006.01)
BO1D 65/10 (2006.01)
BO1D 69/10 (2006.01)
BO1D 71/56 (2006.01)
CO8G 69/28 (2006.01)

CO8J 9/36 CER
 CO8J 9/36 CEZ
 BO1D 65/10
 BO1D 69/10
 BO1D 71/56

請求項の数 12 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-576176 (P2001-576176)
 (86) (22) 出願日 平成13年4月9日 (2001.4.9)
 (65) 公表番号 特表2003-531219 (P2003-531219A)
 (43) 公表日 平成15年10月21日 (2003.10.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/011265
 (87) 国際公開番号 W02001/078882
 (87) 国際公開日 平成13年10月25日 (2001.10.25)
 審査請求日 平成20年4月8日 (2008.4.8)
 (31) 優先権主張番号 09/550,527
 (32) 優先日 平成12年4月17日 (2000.4.17)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル
 エルシー
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
 , ミッドランド, ダウ センター 204
 O
 (74) 代理人 100095407
 弁理士 木村 満
 (74) 代理人 100109449
 弁理士 毛受 隆典
 (74) 代理人 100132883
 弁理士 森川 泰司
 (74) 代理人 100123618
 弁理士 雨宮 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合膜及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多官能性アミンと多官能性アシルハライドとを多孔質支持体の表面で界面重合してその上にポリアミド層を形成させることからなる複合膜の製造方法において、多官能性アシルハライドと多官能性アミンとの反応の前及び/又は反応中に、Al、As、Bi、Co、Cr、Fe、P及びSbの元素の少なくとも1から選ばれる結合性コアをもつ錯化剤を多官能性アシルハライドと接触させる工程をもつことを特徴とする複合膜の製造方法。

【請求項 2】

錯化剤と多官能性アシルハライドとの接触工程が、25℃にて24時間で0.5%と25%の間の透過物回収率で膜を介して24 g f dのフラックス速度で純水を供給する条件にて膜を逆浸透モードで操作した後に、そこで得られる検知しうる量の錯化剤の結合性コアを保持しているポリアミド層をもたらし請求項1記載の方法。

【請求項 3】

ポリアミド層がポリアミドのグラム当たりそこで得られる錯化剤の結合性コアを少なくとも25マイクログラム保持している請求項2記載の方法。

【請求項 4】

錯化剤がリンの結合性コアをもちそして錯化剤が次の化合物の種類：リン酸塩、亜リン酸塩、ホスフィン、ホスホン酸塩、及び、ホスフォルアミドの少なくとも1から選ばれるものである請求項1から3のいずれか1項に記載の方法。

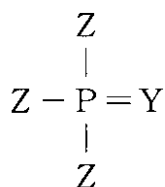
【請求項 5】

10

20

錯化剤が次式：

【化 1】



[ここで Z は同じか又は異なりそして X、 $O - P - (X)_2$ 、 $P(O) - X_2$ 、 $(P(-X))_m - P - X_2$ 、 $(O - P(-X))_m - O - P - X_2$ 、 $(P(O)(-X))_m - P(O) - X_2$ 、及び $(O - P(O)(-X))_m - O - P(O) - X_2$ から選ばれるものであり；P はリン、O は酸素、m は 1 から 5 の整数；Y は O 又は非結合電子対、X は同じか又は異なりそして R 及び 1 以上の酸素及び / 又はアルキル結合を含む R から選ばれるものであり、そして R は同じか又は異なりそして H、及び炭素含有基から選ばれるものである] で示される化合物からなる請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 6】

Z が $C_1 - C_8$ 脂肪族基から選ばれるものである請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

少なくとも 1 の R が芳香族基又はヘテロ環基から選ばれるものである請求項 5 記載の方法。

20

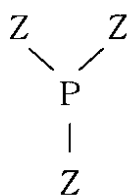
【請求項 8】

Y が酸素であり；Z が同じか又は異なりそして R 及び 1 以上の酸素結合を含む R から選ばれるものであり；そして R は同じか又は異なりそして H、及び $C_1 - C_{12}$ 含有基から選ばれるものである請求項 5 記載の方法。

【請求項 9】

Y が非結合電子対でそしてリン含有化合物が次式：

【化 2】



30

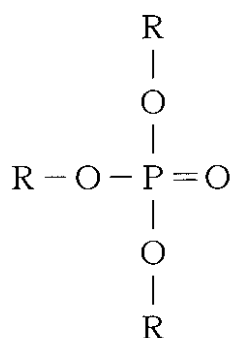
[ここで Z は同じか又は異なりそして R 及び 1 以上の酸素結合及び / 又はアルキル結合を含む R から選ばれるものであり；そして R は同じか又は異なりそして H、及び $C_1 - C_{12}$ 含有基から選ばれるものである] で示される化合物からなる請求項 5 記載の方法。

【請求項 10】

リン含有化合物が次式：

40

【化 3】



10

で示される化合物からなる請求項 8 記載の方法。

【請求項 1 1】

多孔質支持体に多官能性アミンを含む水溶液をコーティングし次いで多官能性アシルハライドを含む有機溶液を引き続きコーティングして多官能性アミンと多官能性アシルハライドがお互いに接触して多孔質支持体上にポリアミド層を形成させる諸工程からなる複合膜の製造方法において、多官能性アシルハライドと多官能性アミンとの反応の前及び／又は反応中に、約 1.5 から約 $2.6 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ の溶解パラメーターをもちそして A l、A s、B i、C o、C r、F e、P 及び S b の元素の少なくとも 1 の少なくとも 1 つ の元素から結合性コアをもつ錯化剤を多官能性アシルハライドと接触させる工程をもつことを特徴とする複合膜の製造方法。

20

【請求項 1 2】

錯化剤がリンの結合性コアをもちそして錯化剤が次の化合物の種類：リン酸塩、亜リン酸塩、ホスフィン、ホスホン酸塩、及び、ホスフォルアミドの少なくとも 1 から選ばれるものである請求項 1 1 記載の膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

30

本発明は多官能性アミンと多官能性アシルハライドとを多孔質支持体の少なくとも 1 の表面上で界面重合しポリアミド層を形成することからなる改良された複合膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

逆浸透膜及びナノろ過膜は供給流れから、溶解している又は分散している物質を分離するために使用されている。分離プロセスには典型的には供給水溶液を加圧下で膜の表面と接触させ、膜を介して溶解している又は分散している物質の透過を妨げ水層のみを透過させることが包含される。

【0003】

40

逆浸透膜及びナノろ過膜の両者には、典型的には、全体として“複合膜”と呼ばれている多孔質に固定されている薄膜識別層が包含される。限外ろ過及び精密ろ過もまた複合形態をもつ。支持体はその多孔性により流れ抵抗が小さく物理的強度を与える。一方、識別層は多孔質ではなく溶解している又は分散している物質の分離のための主要な手段を提供する。それゆえ、一般的に与えられた膜の“拒否率” - 拒否される特定の溶解物質（即ち溶質）の割合、及び“フラックス” - 溶媒が膜を通過する単位面積当たりの流速を決定するのは識別層である。

【0004】

逆浸透膜及びナノろ過膜は異なったイオン及び有機化合物の透過度に関して、お互いに变化する。逆浸透膜は相対的にナトリウム及び塩素イオンを含む実質上全てのイオンに対し

50

て不透過性である。それゆえ、逆浸透膜はナトリウム及び塩素イオンの拒否率が通常 95 から約 100 % であることから工業用、商業用、又は家庭用用途のための比較的塩分を含まない水を提供するために塩水又は海水の淡水化に幅広く使用されている。

【0005】

ナノろ過膜は通常イオンの拒否にはより限定的である。一般的には、ナノろ過膜はラジウム、マグネシウム、カルシウム、硫酸イオン、炭酸イオンを含む 2 価イオンを拒否する。さらに、ナノろ過膜は一般的に分子量約 200 ダルトン以上の有機化合物に対して不透過性である。さらに、ナノろ過膜は一般的に逆浸透膜より同様の圧力でより高いフラックスをもつ。これらの特性はナノろ過膜を水の軟化や水からの農薬の除去のような多様な用途において有用にしている。例えば、ナノろ過膜は一般的に 0 から約 95 % の塩化ナトリウムの拒否率をもつが、硫酸マグネシウムやアトラジン（除草剤）のような有機化合物に対しては比較的高い拒否率をもつ。

10

【0006】

逆浸透やナノろ過用途のために特に有用な膜の中では識別層がポリアミドのものがある。ナノろ過膜のためのポリアミド識別層はしばしば多官能性アミンモノマーと多官能性アシルハライドモノマー（また多官能性酸ハライドとも呼ばれる）との間の界面縮重合反応によって得られ、例えば、米国特許 4,277,344 号に記載されており、ここでは参照として取り込まれている。ナノろ過膜用のポリアミド識別層は典型的にはピペラジン又はアミン置換ピペリジンまたはシクロヘキサンと多官能性アシルハライドとの界面重合によって得られ、米国特許 4,769,148 号及び 4,859,384 号に記載されている。ナノろ過膜用に適したポリアミド識別層を得る別の方法は、例えば、米国特許 4,765,897 号；4,812,270 号；及び 4,824,574 号に記載されている。これらの特許は米国特許 4,277,344 号のように、逆浸透膜をナノろ過膜に変化させることを記載している。

20

【0007】

複合ポリアミド膜は典型的には多孔質支持体を多機能アミンモノマーでコーティングすることによって調製され、最も一般的には水溶液からコーティングされる。水は好ましい溶媒であるが、アセチルニトリルやジメチルホルムアミド（DMF）のような非-水溶媒も使用可能である。多官能性アシルハライドモノマー（また多官能性酸ハライドとも呼ばれる）は典型的には有機溶液から引き続き支持体上にコーティングされる。添加する順序は特に限定はされないが、典型的にはアミン溶液が最初に支持体上にコーティングされ引き続きアシルハライド溶液がコーティングされる。多官能性アミンと多官能性アシルハライドの一方又は両方が溶液から支持体に適用されるが、それらは選択的に蒸着、又はそのままのような他の手段を適用してもよい。

30

【0008】

アミン及び/又はアシルハライド溶液に他の成分を添加することによって膜の性能を改良する手段は文献に記載されている。例えば、チョウによる米国特許 4,950,404 号はアミンとポリカルボン酸ハライドを界面重合する前に、アミン水溶液に極性溶媒及び所望により酸受容体を添加して複合膜のフラックスを増加させる方法が記載されている。同様に、広瀬らによる米国特許 6,024,873 号；5,989,426 号；6,843,351 号；5,733,602 号；5,614,099 号；及び 5,576,057 号は界面重合に先立ってアミン水溶液及び/又は有機酸ハライド溶液に 8 から 14 (cal/cm³)^{1/2} の溶解パラメーターをもつ選ばれたアルコール、エーテル、ケトン、エステル、ハロゲン化された炭化水素、チッソ含有化合物及び硫黄含有化合物の添加について記載している。

40

【0009】

後処理による膜特性の改良方法もまた公知である。例えば、ジョンらによる米国特許 5,876,602 号はフラックスを改良し、塩の通過を少なくし、及び/又は塩基に対する膜安定性を増大させるためにポリアミド複合膜を塩素化剤水溶液で処理することを開示している。ニコルによる米国特許 5,755,964 号はポリアミド識別層をアンモニア又

50

は選ばれたアミン、例えばブチルアミン、シクロヘキシルアミン、及び1, 6ヘキサンジアミンで処理する方法を記載している。カドッテによる米国特許4, 765, 897号は強い鉱酸で膜を後処理し次いで拒否促進剤で処理することを開示している。米国特許4, 765, 897号; 5, 876, 602号及び5, 755, 964号はここでは参照として取り込まれている。

【0010】

標準操作圧力で高いフラックスをもつ膜、または比較的低い圧力でフラックスを維持できる膜が望まれている。さらに、改良されたフラックス及び/又は低い圧力要求を達成し高い拒否率をもつ膜もまた望まれている。そのような膜の製造方法、特に商業的規模での膜製造に容易に適用できる製造方法もまた望まれている。

10

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は高いフラックス及び/又は意図する膜の最終用途に応じて高い又は低いより好ましい拒否特性をもつ膜を提供することである。本発明の更なる目的は与えられたフラックス及び/又は拒否率を与えながら比較的低い圧力で操作できる膜を提供することである。本発明の別の目的は商業的規模の膜製造に容易に適用できるそのような膜の製造方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は多官能性アミンと多官能性アシルハライドとを多孔質支持体の少なくとも1の表面上で界面重合しその表面にポリアミド層を形成することからなる改良された複合膜及びその製造方法を提供する。その方法は多官能性アシルハライドと多官能性アミンとの反応の前及び/又は反応中に錯化剤を多官能性アシルハライドと接触させる工程をもつことを特徴とする。

20

【0013】

この方法は特にナノろ過膜及び逆浸透膜を製造するのに適している。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の複合膜は多官能性アミンモノマー（またここでは“アミン”、“ポリアミン”及び“多官能性アミン”として呼ばれ - そこではそれぞれの用語はアミンの単一種の使用又は多数種の組み合わせの使用の両方を呼ぶことを意図している）と多官能性アシルハライド（またここでは“アシルハライド”、“酸ハライド”、多官能性酸ハライドとして呼ばれ - そこではそれぞれの用語はアシルハライドの単一種の使用又は多数種の組み合わせの使用の両方を呼ぶことを意図している）とを多孔質支持体の少なくとも1の表面で界面重合させることによって製造される。アミンとアシルハライドは典型的にはコーティング工程によって多孔質支持体に運ばれ、そこではアミンは典型的には水溶液からコーティングされそしてアシルハライドは非水で、有機ベースの溶液からコーティングされる。コーティング工程は“不連続”即ち特定の順序に従わないこともできるが、アミンが最初に支持体上にコーティングされ次いでアシルハライドがコーティングされるのが好ましい。コーティングはスプレー、ロール、浸漬槽の使用等々によって達成されてもよい。過剰溶液は空気及び/又は水ナイフ、ドライヤー、オープン（乾燥器）、等々によって支持体から除去される。

30

40

【0015】

本発明で使用される多官能性アミンモノマーは1級又は2級アミノ基をもちそして芳香族（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、1, 3, 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, 4-ジアミノアニソール、及びキシリレンジアミン）又は脂肪族（例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、及びトリス（2-ジアミノエチル）アミン）であってもよい。好ましいアミン種の例としては2又は3個のアミノ基をもつ1級芳香族アミン、最も好ましくはm-フェニレンジアミン、及び2個のアミノ基をもつ2級脂

50

肪族アミン、最も好ましくはピペリジンを包含する。アミンは典型的には水溶液として細孔支持体に適用される。水溶液は通常 0.1 から 20 wt % としてより好ましくは 0.5 から 6 wt % のアミンを含む。一旦細孔支持体上にコーティングされると、過剰のアミン水溶液は所望により除去される。アミン溶液は水溶液である必要はないが下記の非極性の非 - 水溶媒に不溶性であることが好ましい。

【0016】

前に示したように、モノマー状多官能性アシルハライドは蒸気相（多官能性アシルハライドの場合十分な蒸気圧をもつ）から供給されてもよいが、好ましくは非 - 水溶媒からコーティングされる。多官能性アシルハライドは好ましくは本来芳香族であり分子当たり少なくとも 2 個好ましくは 3 個のアシルハライド基を含む。その低いコストと大きな利便性のために対応する臭素や沃素に対して一般的には塩素が好ましい。好ましい多官能性アシルハライドのひとつはトリメソイルクロライド (TMC) である。多官能性アシルハライドは典型的には非 - 極性有機溶媒に 0.01 から 10.0 wt % (より好ましくは 0.05 から 3 wt %) の範囲で溶解され、そして連続コーティング操作の部分として供給される。好ましい非 - 極性溶媒は多官能性アシルハライドを溶解することができるものでありそして水と混じり合わないものである。好ましい溶媒はオゾン層に脅威を与えないものであり引火点や可燃性の点で十分安全であり特別の注意を払わないでも所定の操作を行えるものである。高沸点炭化水素、例えば、 $C_8 - C_{14}$ 炭化水素のように 90 以上の沸点のものは $C_5 - C_7$ の相似物より好ましい引火点をもち揮発性が少ない。

【0017】

一旦お互いに接触すると、多官能性アシルハライドと多官能性アミンはその界面で反応しポリアミド識別層を形成する。反応時間は典型的には 1 秒以下であるが接触時間はしばしば 1 から 60 秒であり、その後過剰の液体は所望により、例えば、エアナイフ、水浴、乾燥器及びその類似物によって除去される。過剰の水及び/又は有機溶媒は室温での空気乾燥でもよいが、温度を上げて、例えば、40 から約 120 で乾燥するのが最も好都合である。

【0018】

理論で拘束されることは望ましいことではないが、多官能性アシルハライドモノマーのアシルハライド官能基はしばしばアミン官能基と接触する前に加水分解すると信じられている。典型的な製造条件下では、アシルハライド官能基の加水分解は実質上不可逆である。即ち、商業規模の膜製造で使用される典型的な時間、温度及び濃度下では、アミン官能基は実質上加水分解したアシルハライド基と反応するとは信じられない。そのようなアシルハライド基の加水分解は妥協した膜特性を生ずると信じられている。

【0019】

理論で拘束されることは望ましいことではないが、主題の錯化剤は主題の方法に従って使用すれば多官能性アシルハライドモノマーと会合物を形成することができる。そのような会合物の形成は多官能性アシルハライドモノマーの加水分解をかなり減少させることができそして引き続きアシルハライドとアミン官能基とを十分に反応させることができ、それによって前述の膜特性の改良をもたらすことができる。

【0020】

用語“会合”とはアミンとアシルハライド官能基との反応の前に、又はその過程で主題の錯化剤と多官能性アシルハライドとの間に生ずる化学相互作用を記載することを意図している。そのような会合物はまた多官能性アシルハライドと他の溶液成分との間の反発力の除去の意味で記載することができる。

【0021】

アシルハライドと錯化剤との間の相互作用を記載する別の手段はそれらの結合から生ずる“合計エネルギーの変化”の用語にある。レーマンの用語では、これは錯化剤とアシルハライドとの間の会合生成から生ずるエネルギー変化である。より一般的な意味では、合計エネルギー“U”は式 I で定義することができる：

【0022】

【化 4】

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^m u_i * N_i$$

例えば H. Callan の “ Thermodynamics ”、(John Wiley & Son, New York, 1960) を参照されたい。異なる化学種の結合から生ずる合計エネルギーの変化 ()、即ち “ U ” は式 I I で表すことができる：

【 0 0 2 3 】

10

【化 5】

$$\Delta U = \Delta T * S + T * \Delta S - \Delta P * V - P * \Delta V + \sum_{i=1}^m u_i * \Delta(N_i) + \sum_{i=1}^n \Delta(u_i) * N_i$$

ここで u は各化学種 (例えば、TMC 及び錯化剤) の化学ポテンシャル、 N は各化学種のモル数、 T は温度、 S はエントロピー、 P は圧力、 V は系の体積、 i 及び m は 1 で始まる整数であり m は系内の化学種の合計数を示している。合計エネルギーは実験的制限のあるエネルギーの他のいくつかの表現と密接に関係している。例えば、自由エネルギー “ μ ” は通常大気圧で起こる反応に使用されそして式 I I I で示される： $\mu = nG - TS - PV$ ここで n は会合した種 (例えば、アシルハライドモノマーと錯化剤の反応生成物) のモル数、 G はギブスの自由エネルギー、 T は温度、 S はエントロピー、 P は圧力、および V は系の体積である。 G は式 I V によって定義することができる：

$$G = H - TS$$

ここで H は系のエンタルピーである。エネルギー関連用語及び記号は標準化学協定に一致することを意図している。

【 0 0 2 4 】

主題の発明の錯化剤はアシルハライドと結合するときに、好ましくは約 3 . 5 から 20 kcal / mol、より好ましくは 5 から 15 kcal / mol、そしてよりさらに好ましくは 5 から 10 kcal / mol の合計エネルギー変化 (U) を生ずる。本発明の状況では、アシルハライドと錯化剤の結合から生ずる合計エネルギー変化はほぼギブスの自由エネルギー及びエンタルピーの変化に等しく、即ち $U = G = H$ である。このように、熟練した当業者であれば特定のアシルハライド種と一緒に使用するための与えられた錯化剤のふさわしさをそれらの結合から発生するエンタルピー (H) の測定によって典型的に決定することができる。系のエンタルピーを決定するための熱量測定法は公知である。

【 0 0 2 5 】

多くの態様において、与えられた錯化剤とアシルハライドとの相互作用の合計エネルギー及び / 又はエンタルピーは製造条件下で使用される系の合計エネルギー及び / 又はエンタルピーにほぼ等しい。即ち、アシルハライドと錯化剤との間の相互作用の合計エネルギー又はエンタルピー変化は錯化剤を加えた系、例えば、アシルハライドを含むアシルハライドコーティング溶液のエンタルピー変化の測定によって近似できる。錯化剤がアミン溶液からアシルハライドと接触するような態様の場合、適用できる “ 系 ” は添加する化学種、例えば、アミン、水、等々によってさらに複雑になる。最終分析において、最も適切なのはアシルハライドと錯化剤との間の相互作用から生ずる合計エネルギー変化である。反応中間体が系の合計自由エネルギー変化に重要な影響を与えることを理解すべきである。例えば、好ましい態様はアシルハライドと錯化剤がそれらがコーティングされる溶液に共に実質上可溶性であることである。

【 0 0 2 6 】

50

弱すぎる会合（例えば、約 3.5 kcal/mol 以下の合計エネルギー値をもつ）はアシルハライド官能基の加水分解を効果的に防止しない会合を生ずる。下記に述べるように、十分強い会合の一つの尺度は膜の後洗浄后でさえもポリアミド中に“保持されている”錯化剤の“検知可能量”の存在である。一方、強すぎる会合（例えば、約 20 又は好ましくは 15 kcal/mol 以上の合計エネルギー値をもつ）は膜形成の過程でアミンによる十分な置換及び反応を許さず、それゆえに所望のポリアミドの形成を妨げる。強すぎる会合の例は通常の製造条件下で TMC の酸クロライド基の加水分解で約 25 kcal/mol より大きい合計エネルギー値を生ずる。

【0027】

主題の発明の利益をフルに享受するためには、アシルハライドとアミンの反応の前に又はその過程で錯化剤とアシルハライドとの間の既に記載した会合を形成することが重要であると信じられている。このように、錯化剤の添加の時期と方法は重要であると信じられている。例えば、主題の発明の利益はアシルハライドとアミンが実質上反応してしまった後では単にリン酸（例えば、米国特許 $4,765,897$ 号に記載されているような）を添加しただけでは達成されない。さらに、もし錯化剤がアシルハライドとの間で会合の形成を許さないような方法で接触するなら発明の利益は達成されない。例えば、もし特定の錯化剤がアシルハライド溶液に十分に溶解又は分散しないなら、会合の度合いが不十分なために

首題の発明の利益は達成されないであろう。それゆえに、本発明の好ましい態様はアシルハライド溶液に実質上可溶性でアシルハライドと容易に会合物を形成する錯化剤を用いることである。他のところでも述べたように、好ましい錯化剤は約 15 から約 $26 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ の、そしてより好ましくは 18 から $23 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ の溶解パラメーターをもつ。

【0028】

好ましい態様においては、主題の錯化剤はアシルハライドとアミン溶液を接触させる（例えば、コーティングする）前にアシルハライド溶液に直接加えられ、それによってアミンとアシルハライドとの間の反応の前に会合を形成する十分な機会を与えられる。択一的に、アシルハライドと錯化剤は“そのまま”接触し引き続きコーティング溶液に加えられる。

【0029】

好ましくない選択的な態様においては、錯化剤はアシルハライド溶液と接触し（例えば、スプレーによって）、一方アシルハライド溶液は多官能アミン溶液と接触する。この態様においては、錯化剤は本質的にアシルハライド溶液と接触し同時にアシルハライドとアミン溶液と接触するがアミンとアシルハライドとの間の完全な反応の前である段階で接触する。この態様においては、アシルハライドと錯化剤はアミンとアシルハライドとの間の完全な反応の前に錯体を形成する非常に短い期間をもつ。選択的に、錯化剤はアシルハライドとアミン溶液が接触した後だがしかしそれらの間の完全な反応の前にアシルハライド溶液と接触してもよい。前に示したように、この態様はアミンとアシルハライドとの間の完全な反応の前に錯体形成が起こる期間をもっと短くする。

【0030】

さらに好ましくない選択的な態様においては、錯化剤はアミンとアシルハライド溶液との接触前に支持体上にコーティングされるかアミン溶液に加えられる。これらのアプローチはアシルハライドとアミンとの間の反応完結の前に適切な錯体形成を起こす方法で錯化剤をアシルハライドに運搬することが難しいために好ましくない。しかしながら、ひとつの改善策はアミン溶液中の錯化剤の高度の内面層乳化の形成であり、これによってアシルハライドとアミンとの間の反応過程でアシルハライドに錯化剤を比較的均一に運搬することができる。高度の内面層乳化の形成は公知であり米国特許 $5,977,194$ 号に記載されており、ここでは参照として取り込まれている。その他の適切なアプローチはアシルハライドとアミンとの間の反応完結の前に十分な量の錯化剤がアシルハライドに供給されるように、均一に分散するためのアミン溶液に十分な溶解性をもち（例えば、水溶液）、一

10

20

30

40

50

方では同時にアシルハライド溶液に十分溶解性である（例えば、有機溶液）錯化剤の選択である。

【0031】

上記態様は組み合わせで使用することもでき、例えば、主題の錯化剤は溶液と接触させる前にアシルハライドとアミン溶液の両方に加えることもできる。選択的に、錯化剤は溶液に加えるか又は溶液のコーティング過程でスプレー又は蒸着を適用してもよい。

【0032】

主題の方法に従って主題の錯化剤がアシルハライドと十分に接触しているかどうかを決定する一手段はポリアミド膜中に“保持されている”錯化剤の“検知し得る量”の存在である。用語“保持されている”は25にて24時間で0.5%と25%の間の透過物回収率で膜を介して24 g f d（単位面積（f t²）1日当たりの流量（ガロン））のフラックス速度で純水を供給する条件にて膜を逆浸透モードで操作した後でさえもポリアミド膜中に残っている（例えば、会合している、共有結合している、錯体となっている、弱く結合している、等々）錯化剤を意味するために用いられる。これは膜を試験するために通常使用されるテストセルを使用することで達成される。例えば、テストセルは“円板及び棒”形状又は膜に螺旋状に巻きついているものを含む。

【0033】

純水での洗浄、例えば、純水をポリアミド膜を介して25で24時間約70 l b / i n²の圧力で流す。そのような洗浄は初期に存在し主題の発明に寄与しない物質の一時的な滞在源を取り除く。例えば、リン酸はアミン溶液にpH緩衝剤として加えられることは公知である。そのような態様ではリン酸のある程度の量が初期に生ずる膜中に存在する；しかしながら、リン酸がアシルハライドと十分な会合を起こすようにアシルハライドと接触させないと、リン酸は保持されずそして使用時又は洗浄時に膜から洗い流されてしまう。そのような先行技術のリン酸の使用は主題の発明と組み合わせで使用されるが、そのような先行技術の態様は“保持された”リンも、主題の発明に寄与する改良された膜特性も生じない。

【0034】

用語“検知し得る量”は保持された錯化剤の十分な量が定量又は定性分析で測定、同定又は検知しうる量存在することを意味するために用いられる。膜中のそのような錯化剤の検知はいくつかの適切な分析技術によってなされる；しかしながら典型的に使用される錯化剤の量は比較的少ないので、かなり感度のよい分析技術が好ましく、例えば、ガスクロマトグラフィー、蛍光X線（XRF）、二次イオン質量分析、赤外、及びポリアミドを完全に燃焼させたときの熱量分析がある。錯化剤の検知は典型的には錯化剤の結合性コアに焦点を当てる。以下に詳述するように、結合性コアはしばしば金属、例えば、Pb、Fe、Cr、Ni、Co、Cu、Zn、Al、As、Sb、Te、等々を含むが、しかし他の元素、例えば、P、Si、Se、Ge、等々は含まない。特定の蛍光X線検知法は特にリンを含む錯化剤を検知するのに適しておりそして支持体からポリアミドポリマーの一部（例えば、100 mg）を抽出すること、例えば、膜を水中で約30分沸騰させ支持体を適当な溶媒、例えばメチレンクロライドで溶出し、そして引き続きポリアミドを同じ溶媒中で抽出することを含む。ポリアミドはそれから単離されそしてダイと水力プレス（10,000 l b 荷重）を使用して13 mm直径の円板にプレスされる。得られた円板を2層のポリプロピレン試料支持フィルム（6.0ミクロン厚み）の間に置きそして標準支持リングを使用して30 mm直径のケンプレックスXRF試料カップに貼り付ける。試料は鉛でマスクしたプラスチック挿入物中で測定できる。測定は円板の両側で行いお互いに平均化する。一旦調製されると、試料はスカンジウム陰極3 KWのX線管を装備したフィリップスPW1480型波長分散蛍光X線分光計で分析することができる。例えば、リンはKアルファX線強度を使用し以下の操作条件下で測定することができる：50 KV、50 mA、ゲルマニウム結晶（2d = 6.532 オングストローム）、ガス流量比例検知器（アルゴン/メタン）、上限及び下限識別レベル80 / 20、He パージ。リンのKアルファ線ピークは2角141.035で測定され、バックグラウンドは+ - オフセット1.5

10

20

30

40

50

で測定される。ピークとバックグラウンドの測定は通常それぞれ 10 秒かかる。

【0035】

好ましい態様においては、主題のポリアミド複合膜は少なくとも 25 マイクログラム（そして好ましくは少なくとも 50 マイクログラム、より好ましくは 100 マイクログラム）のポリアミド g 当たり “保持している” 錯化剤の結合性コアを含む。主題の錯化剤の結合性コアを構成する元素は典型的には在来の膜製造の過程では存在しない。そのように、これらの元素は主題の錯化剤が膜製造過程で効果的に使用されているかどうかを示す良い指標となる。

【0036】

先に示したように、保持された錯化剤は錯化剤とポリアミド、保持されたモノマー、及び / 又は反応生成物の間の錯体の生成の結果であると信じられている。ポリアミド層の相対密度によるが、主題の発明のたいていの膜は膜の単位面積 m^2 当たり少なくとも 0.02 マイクログラム、より通常的には 1 マイクログラム以上の錯化剤を含む。

【0037】

本発明の錯化剤は特に限定はされず異なった化合物の種類を組み合わせ使用しても良い。しかしながら、好ましい種類は非発火性で、空気や水中で十分安定であり（例えば、主題の方法の時間内で分解したり崩壊したり水や空気と反応したりしない種類）、そして、例えば重大な環境汚染をもたらさない、広範囲の処理要求を必要としない、重大な安全性を阻害しない、等々の工業的に衛生的な物性をもつ。主題の錯化剤はここで記載されるときは好ましくは有機溶液に “実質上可溶性” である。用語 “実質上可溶性” は錯化剤無しで製造された理想的な膜に比較して改良されたフラックス、拒否率及び / 又は低い操作圧力をもつ最終的な膜を生ずるのに十分な量の錯化剤が溶液に溶解することを意味する。錯化剤が “実質上可溶性” である更なる特徴はポリアミド中に保持された錯化剤の検知可能量の存在である。効果的な濃度で使用されるとき、主題の錯化剤は好ましくは既に述べた有機溶液に溶解し単一の均一層を形成する。好ましい錯化剤は約 15 から約 $26 J^{1/2} cm^{-3/2}$ の、そしてより好ましくは 18 から $23 J^{1/2} cm^{-3/2}$ の溶解パラメーターをもつ。錯化剤とアシルハライド溶液との接触手段に拘らず、錯化剤の量は好ましくは多官能性アシルハライド量の化学的当量論量である。錯化剤と多官能性アシルハライド量の好ましい化学的当量論比は約 1 : 5 から約 5 : 1 の範囲であり、1 : 1 から 3 : 1 が最も好ましい。好ましくはあるが、錯化剤の化学的当量論比が必ずしも要求されるわけではない。アシルハライド溶液と直接組み合わせる場合、錯化剤は典型的にはアシルハライド溶液の約 0.001 から約 2 wt % からなる。前述したように選択的態様に従って用いるときは、大量の錯化剤が要求される。

【0038】

アシルハライド種の相対濃度が速度を支配する多官能性アシルハライドと多官能性アミンとの在来の界面重合とは異なり、本発明ではアミン種の相対濃度がより重要な役割を演ずる。熟練した当業者であれば、ルーチンな実験を通して、錯化剤、アシルハライド、及びアミンの性質と濃度、反応条件及び所望の膜特性を与えるための多官能性アミンの最適濃度を見積もることは容易であろう。

【0039】

主題の錯化剤は式 I に従って一般的に記載される広範囲の種々の化合物を包含する： $(L_x)_y$

ここで L は在来の IUPAC 周期律表の (a) I I I A - V I B 族（例えば、I I I A、I V A、V A、V I A、V I I A、V I I I A、I B、I I B、I I I B、I V B、V B、V I B 族）及び (b) 3 - 6 族（例えば、Na、K、Rb、そして Cs で始まる元素群）に属する元素から選ばれる硫黄を含まない結合性コアである。在来の IUPAC 周期律表の I I I A から V I B 族は IUPAC 周期律表の “新版” の 3 - 16 族に対応しそして周期律表の C A S バージョンの I I I B - V I A に対応する。混乱を避けるためにここでの更なる参照は在来の IUPAC 周期律表を使用し、例えば I I I A 族は S c、Y、L a、等々で始まる欄に対応し、そして V I B 族は O、S、S e、T e、P o から始まる欄に

10

20

30

40

50

対応する。特定の例は(1)次の金属：アルミニウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、イットリウム、ジルコン、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、テルル、ランタン、セリウム、プラシオジウム、ネオジウム、プロメシウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホロミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、水銀、タリウム、鉛、ビスマス（ビスマスは典型的には好ましくない）、及びポロニウム；

(2)次の半導体：ケイ素、セレンウム、及びゲルマニウム及び(3)リンを含む。特に好ましい結合性コアはAl、Si、P、Sb、Se及びTeそしてFe、Cr、Co、Ni、Cu、及びZnのような金属を含む。Lは炭素を含む部分、例えば芳香族基、アルカン、アルケン、-O-、-S-、-N-、-H-、-P-、-O-P-、及び-O-P-O-、（それぞれは置換していても置換していなくても良い）から選ばれる同じか又は異なった所望による化学連結基である。は同じか又は異なったそして1から12の炭素原子を含む可溶化基で、置換していても置換していなくてもよくそしてLによって定義される内部結合基を含んでいてもよい。例としては脂肪族及び1から6の炭素原子をもつアレン基、芳香族基、ヘテロ環基、及びアルキル基が包含される。xは0から1の整数そしてyは1から5の整数で、2から4が好ましい。

【0040】

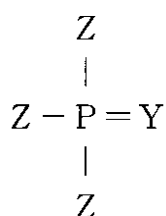
使用される特定の溶媒及びアシルハライド種にもよるが、次の錯化剤が一般的に主題の発明に有用である：リンのトリ-フェニル誘導体（例えば、ホスフィン、ホスフェート）、ビスマス、ヒ素及びアンチモン；リン含有トリブチル及びジブチルホスファイトのアルカンオキシエステル；フェロセンや四エチル鉛のような有機金属錯体、及び鉄(III)、鉄(II)、コバルト(III)およびCr(III)のアセチルアセトネート錯体。

【0041】

リンの結合性コアを含む錯化剤は特に好ましいことが見出されてきた。そのようなリン含有化合物の好ましい種類は次式1によって示される：

【0042】

【化6】

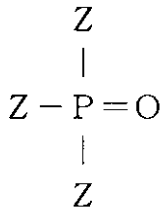


式 1

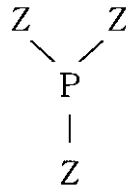
ここでZは同じか又は異なりそしてX、O-P-(X)₂、P(O)-X₂、(P(-X))_m-P-X₂、(O-P(-X))_m-O-P-X₂、(P(O)(-X))_m-P(O)-X₂、及び(O-P(O)(-X))_m-O-P(O)-X₂、ここでPはリン、Oは酸素、mは1から5の整数；そしてYはO（酸素）又は非結合性電子対であり、それぞれ式2及び式3に示される；

【0043】

【化7】



式 2



式 3

ここでXは同じか又は異なりそしてR又は酸素及び/又はアルキル結合、例えば、R - O - R、O - R、等々を含むRから選ばれるものであり；そしてRは同じか又は異なりそしてH（水素）、及び/又は炭素含有基から選ばれるものである。

Z基は好ましくは実質上有機溶液に可溶性であるリン含有化合物を生ずるようなものから選ばれる。

【0044】

語句“同じか又は異なり”は単一の記号によって表されるそれぞれの基は、例えば、“R”は与えられた化合物によって変化することを意味する。例えば、いくつかの与えられた化合物に対して、一方のR基は水素で他方のR基はブチル基であってもよい。

【0045】

用語“炭素含有基”は分岐した及び分岐していないアシル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、2 - ペンチル、3 - ペンチル、t - ブチル、等々でそれらは未置換でも置換されていてもよく（例えば、アミド基、エーテル基、エステル基、スルホン基、カルボニル基、酸無水物、シアナイド、ニトリル、イソシネート、ウレタン、ベータ - ヒドロキシエステル、二重及び三重結合等々で置換されている）、及び環状基、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、芳香族（例えば、フェニル）、ヘテロ環（例えばピリジン）、等々であり、それらは未置換でも置換されていてもよく（例えば、メチル、エチル、プロピル、ヒドロキシル、アミド、エーテル、スルホン、カルボニル、エステル、等々で置換されている）を意味する。環部分は脂肪族連結器、例えば、メチル、エチル、等々によってリン原子に結合していてもよい。

【0046】

好ましい炭素含有基は置換していない、分岐の又は分岐していない $C_1 - C_{12}$ 基、そしてより好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、2 - メチルブチル、3 - メチルブチル、2 - エチルブチル、ペンチル、ヘキシル、等々のような $C_1 - C_8$ 脂肪族基を含む。さらに、好ましい基はフェニル基を含む。

【0047】

好ましい化合物の種類は式4 - 9で表される。

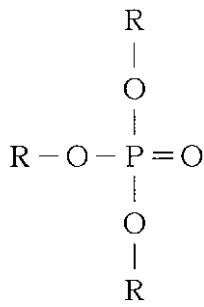
【0048】

【化8】

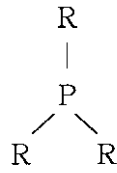
10

20

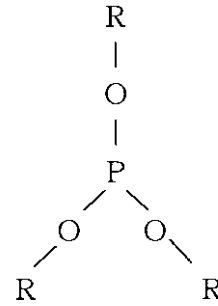
30



式 4

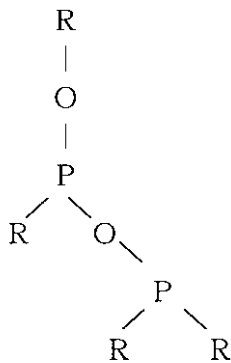


式 5

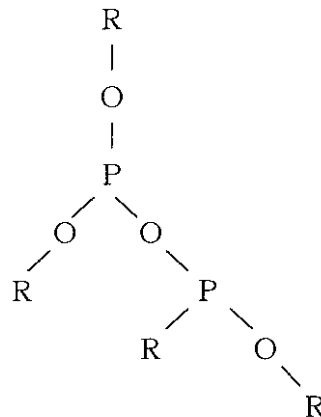


式 6

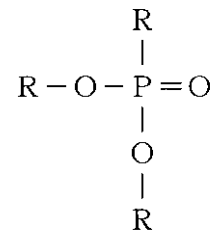
10



式 7



式 8



式 9

20

ここでR、P及びOは既に定義したとおりである。そのようなリン含有化合物は商業的に利用可能であるか又は公知の方法で合成することができ、例えばウェストンの米国特許2,648,696号(ここでは参照として取り込まれている)、及びアハローニらのJournal of Polymer Science, Vol. 22, 2579-2599を参照されたい。

【0049】

ここで用いられるリンの命名法は、Inorganic Chemistry, 6: Phosphorous - An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology, 3版(Elsevier 1985)にあるD. Corbridgeの研究で使用されている命名法に一致することを意図している。適用できるリン含有化合物の種類の例としてはリン酸塩(例えば、リン酸エステル)、亜リン酸塩、ホスフィン、ホスフィン酸化物、ジホスホン酸塩を含むホスホン酸塩、ホスフィネート、ホスフィナイト、ホスフォナイト、ピロリン酸塩、ピロホスフォルアミド、ホスフォルアミド、ホスホロジチオネートを含むホスホロチオネート、ホスホロジチオネート、ホスフォルアミドチオネート、及びジホスホノチオネートを含むホスホノチオネートを包含する。それぞれの種類の特定の例の包括的でないリストを以下に示す。

【0050】

トリホスフェートの特定の例は: トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ-(1-プロピル)ホスフェート、トリ-(2-プロピル)ホスフェート、トリ-(1-ブチル)ホスフェート、トリ-(2-ブチル)ホスフェート、トリ-(1-t-ブチル)ホスフェート、トリ-(2-t-ブチル)ホスフェート、トリ-(1-ペンチル)ホス

30

40

50

10

20

30

40

50

$H_2)_{11})$ ホスフェート、メチルジ - ($3 - CH_3(CH_2)_{11})$ ホスフェート、
 メチルジ - ($4 - CH_3(CH_2)_{11})$ ホスフェート、メチルジ - ($5 - CH_3(CH_2)_{11})$ ホスフェート、
 $H_2)_{11})$ ホスフェート、メチルジ - ($6 - CH_3(CH_2)_{11})$ ホスフェート、
 メチルジ - ($1 - CH_3(CH_2)_{12})$ ホスフェート、メチルジ - ($2 - CH_3(CH_2)_{12})$ ホスフェート、
 $H_2)_{12})$ ホスフェート、メチルジ - ($3 - CH_3(CH_2)_{12})$ ホスフェート、
 メチルジ - ($4 - CH_3(CH_2)_{12})$ ホスフェート、メチルジ - ($5 - CH_3(CH_2)_{12})$ ホスフェート、
 $H_2)_{12})$ ホスフェート、メチルジ - ($6 - CH_3(CH_2)_{12})$ ホスフェート、
 エチルジ (1 - プロピル) ホスフェート、エチルジ (2 - プロピル) ホスフェート、エチ
 ルジ (1 - ブチル) ホスフェート、エチルジ (2 - ブチル) ホスフェート、エチルジ (1
 - t - ブチル) ホスフェート、エチルジ (2 - t - ブチル) ホスフェート、エチルジ (1
 - ペンチル) ホスフェート、エチルジ (2 - ペンチル) ホスフェート、エチルジ (3 - ペ
 ンチル) ホスフェート、

10

【0053】

エチルジ (1 - ヘキシル) ホスフェート、エチルジ (2 - ヘキシル) ホスフェート、エチ
 ルジ (3 - ヘキシル) ホスフェート、エチルジ (1 - ヘプチル) ホスフェート、エチルジ
 (2 - ヘプチル) ホスフェート、エチルジ (3 - ヘプチル) ホスフェート、エチルジ (4
 - ヘプチル) ホスフェート、エチルジ (1 - オクチル) ホスフェート、エチルジ (2 - オ
 クチル) ホスフェート、エチルジ (3 - オクチル) ホスフェート、エチルジ (4 - オクチ
 ル) ホスフェート、エチルジ ($1 - CH_3(CH_2)_8$) ホスフェート、エチルジ ($2 -$
 $CH_3(CH_2)_8$) ホスフェート、

20

エチルジ ($3 - CH_3(CH_2)_8$) ホスフェート、エチルジ ($4 - CH_3(CH_2)_8$
 $)$ ホスフェート、エチルジ ($1 - CH_3(CH_2)_9$) ホスフェート、エチルジ ($2 - CH_3(CH_2)_9$)
 $CH_3(CH_2)_9$) ホスフェート、エチルジ ($3 - CH_3(CH_2)_9$) ホスフェート、
 $CH_3(CH_2)_9$) ホスフェート、エチルジ ($5 - CH_3(CH_2)_9$)
 $CH_3(CH_2)_9$) ホスフェート、エチルジ ($1 - CH_3(CH_2)_{10}$) ホスフェート、エチルジ ($2 -$
 $CH_3(CH_2)_{10}$) ホスフェート、エチルジ ($3 - CH_3(CH_2)_{10}$) ホス
 フェート、エチルジ ($4 - CH_3(CH_2)_{10}$) ホスフェート、エチルジ ($5 - CH_3(CH_2)_{10}$)
 $CH_3(CH_2)_{10}$) ホスフェート、エチルジ ($1 - CH_3(CH_2)_{11}$) ホスフェ
 ート、エチルジ ($2 - CH_3(CH_2)_{11}$) ホスフェート、エチルジ ($3 - CH_3(CH_2)_{11}$)
 $CH_3(CH_2)_{11}$) ホスフェート、エチルジ ($4 - CH_3(CH_2)_{11}$) ホスフェート、エ
 チルジ ($5 - CH_3(CH_2)_{11}$) ホスフェート、エチルジ ($6 - CH_3(CH_2)_{11}$)
 $CH_3(CH_2)_{11}$) ホスフェート、エチルジ ($1 - CH_3(CH_2)_{12}$) ホスフェート、エチルジ
 (2 - $CH_3(CH_2)_{12}$) ホスフェート、エチルジ ($3 - CH_3(CH_2)_{12}$)
 $CH_3(CH_2)_{12}$)
 ホスフェート、エチルジ ($4 - CH_3(CH_2)_{12}$) ホスフェート、エチルジ ($5 -$
 $CH_3(CH_2)_{12}$) ホスフェート、エチルジ ($6 - CH_3(CH_2)_{12}$) ホスフ
 ェート、1 - プロピルジ (2 - プロピル) ホスフェート、1 - プロピルジ (1 - ブチル)
 ホスフェート、1 - プロピルジ (2 - ブチル) ホスフェート、1 - プロピルジ (1 - t -
 ブチル) ホスフェート、

30

【0054】

1 - プロピルジ (2 - t - ブチル) ホスフェート、1 - プロピルジ (1 - ペンチル) ホス
 フェート、1 - プロピルジ (2 - ペンチル) ホスフェート、1 - プロピルジ (3 - ペンチ
 ル) ホスフェート、1 - プロピルジ (1 - ヘキシル) ホスフェート、1 - プロピルジ (2
 - ヘキシル) ホスフェート、1 - プロピルジ (3 - ヘキシル) ホスフェート、1 - プロピ
 ルジ (1 - ヘプチル) ホスフェート、1 - プロピルジ (2 - ヘプチル) ホスフェート、1
 - プロピルジ (3 - ヘプチル) ホスフェート、
 1 - プロピルジ (4 - ヘプチル) ホスフェート、1 - プロピルジ (1 - オクチル) ホスフ
 ェート、1 - プロピルジ (2 - オクチル) ホスフェート、1 - プロピルジ (3 - オクチル
 $)$ ホスフェート、1 - プロピルジ (4 - オクチル) ホスフェート、
 1 - プロピルジ ($1 - CH_3(CH_2)_8$) ホスフェート、1 - プロピルジ ($2 - CH_3(CH_2)_8$)
 $CH_3(CH_2)_8$) ホスフェート、1 - プロピルジ ($3 - CH_3(CH_2)_8$) ホスフェ

40

50

20

50

【 0 0 5 6 】

30

【 0 0 5 7 】

50

(CH₂)₁₁) フェニルホスフェート、ジ(3-CH₃(CH₂)₁₁) フェニルホスフェート、ジ(4-CH₃(CH₂)₁₁) フェニルホスフェート、ジ(5-CH₃(CH₂)₁₁) フェニルホスフェート、ジ(6-CH₃(CH₂)₁₁) フェニルホスフェート、ジ(1-CH₃(CH₂)₁₂) フェニルホスフェート、ジ(2-CH₃(CH₂)₁₂) フェニルホスフェート、ジ(3-CH₃(CH₂)₁₂) フェニルホスフェート、ジ(4-CH₃(CH₂)₁₂) フェニルホスフェート、ジ(5-CH₃(CH₂)₁₂) フェニルホスフェート、ジ(6-CH₃(CH₂)₁₂) フェニルホスフェート、トリエチレンホスフェート、トリ-(1-プロペン)ホスフェート、トリ-(2-プロペン)ホスフェート、トリ-(3-プロペン)ホスフェート、トリ-(1-(1-ブテン))ホスフェート、トリ-(2-(1-ブテン))ホスフェート、トリ-(3-(1-ブテン))ホスフェート、トリ-(4-(1-ブテン))ホスフェート、トリ-(1-(2-ブテン))ホスフェート、トリ-(2-(2-ブテン))ホスフェート、ト

20

50

ジ - メチルペンチル)) ホスフェート、ジ - (1 - (エチルペンチル)) ホスフェート、ジ - (2 - (エチルペンチル)) ホスフェート、ジ - (3 - (エチルペンチル)) ホスフェート、ジ - (1 - (メチルヘキシル)) ホスフェート、ジ - (2 - (メチルヘキシル)) ホスフェート、ジ - (3 - (メチルヘキシル)) ホスフェート、ジ - (1 - (ジ - メチルヘキシル)) ホスフェート、ジ - (2 - (ジ - メチルヘキシル)) ホスフェート、ジ - (3 - (ジ - メチルヘキシル)) ホスフェート、ジ - (1 - (エチルヘキシル)) ホスフェート、ジ - (2 - (エチルヘキシル)) ホスフェート、ジ - (3 - (エチルヘキシル)) ホスフェート、ジ - (メチルヘプチル) ホスフェート、ジ - (ジ - メチルヘプチル) ホスフェート、

【 0 0 5 9 】

ジ - (エチルヘプチル) ホスフェート、ジ - (メチルオクチル) ホスフェート、ジ - (ジ - メチルオクチル) ホスフェート、ジ - (エチルオクチル) ホスフェート、メチルエチルホスフェート、メチルプロピルホスフェート、メチルブチルホスフェート、メチル t - ブチルホスフェート、メチルペンチルホスフェート、メチルヘキシルホスフェート、メチルヘプチルホスフェート、メチルオクチルホスフェート、メチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$ ホスフェート、メチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$ ホスフェート、メチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$ ホスフェート、メチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$ ホスフェート、メチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$ ホスフェート、エチルプロピルホスフェート、エチルブチルホスフェート、エチル t - ブチルホスフェート、エチルペンチルホスフェート、エチルヘキシルホスフェート、エチルヘプチルホスフェート、

エチルオクチルホスフェート、エチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$ ホスフェート、エチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$ ホスフェート、エチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$ ホスフェート、エチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$ ホスフェート、エチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$ ホスフェート、プロピルブチルホスフェート、プロピル t - ブチルホスフェート、プロピルペンチルホスフェート、プロピルヘキシルホスフェート、プロピルヘプチルホスフェート、プロピルオクチルホスフェート、プロピル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$ ホスフェート、プロピル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$ ホスフェート、プロピル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$ ホスフェート、プロピル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$ ホスフェート、プロピル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$ ホスフェート、ブチル t - ブチルホスフェート、t - ブチルペンチルホスフェート、

【 0 0 6 0 】

t - ブチルヘキシルホスフェート、t - ブチルヘプチルホスフェート、t - ブチルオクチルホスフェート、t - ブチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$ ホスフェート、t - ブチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$ ホスフェート、t - ブチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$ ホスフェート、t - ブチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$ ホスフェート、t - ブチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$ ホスフェート、ペンチルヘキシルホスフェート、ペンチルヘプチルホスフェート、ペンチルオクチルホスフェート、ペンチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$ ホスフェート、ペンチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$ ホスフェート、ペンチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$ ホスフェート、ペンチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$ ホスフェート、ペンチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$ ホスフェート、ヘキシルヘプチルホスフェート、ヘキシルオクチルホスフェート、ヘキシル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$ ホスフェート、ヘキシル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$ ホスフェート、ヘキシル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$ ホスフェート、ヘキシル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$ ホスフェート、ヘキシル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$ ホスフェート、ジ - プテンホスフェート、ジ - ペンテンホスフェート、ジ - ヘキセンホスフェート、ジ - ヘプテンホスフェート、及びジ - オクテンホスフェートを含む。

【 0 0 6 1 】

モノ - ホスフェートの特定の例は：メチルホスフェート、エチルホスフェート、プロピルホスフェート、ブチルホスフェート、ペンチルホスフェート、ヘキシルホスフェート、ヘプチルホスフェート、オクチルホスフェート、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$ ホスフェート、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$ ホスフェート、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$ ホスフェート、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$ ホスフェート、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$ ホスフェート、メチルプロピルホスフェート

、メチルブチルホスフェート、メチルペンチルホスフェート、メチルヘキシルホスフェート、メチルヘプチルホスフェート、メチルオクチルホスフェート、メチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$ ホスフェート、メチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$ ホスフェート、メチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$ ホスフェート、メチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$ ホスフェート、メチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$ ホスフェート、ジ-メチルブチルホスフェート、ジ-メチルペンチルホスフェート、ジ-メチルヘキシルホスフェート、ジ-メチルヘプチルホスフェート、ジ-メチルオクチルホスフェート、

ジ-メチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$ ホスフェート、ジ-メチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$ ホスフェート、ジ-メチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$ ホスフェート、ジ-メチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$ ホスフェート、ジ-メチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$ ホスフェート、エチルブチルホスフェート、エチルペンチルホスフェート、エチルヘキシルホスフェート、エチルヘプチルホスフェート、エチルオクチルホスフェート、エチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$ ホスフェート、エチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$ ホスフェート、エチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$ ホスフェート、エチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$ ホスフェート、エチル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$ ホスフェート、ブテンホスフェート、ペンテンホスフェート、ヘキセンホスフェート、ヘプテンホスフェート、及びオクテンホスフェートが含まれる。

【0062】

簡潔にするために、ホスファイトの完全なリストは提供しない；しかしながら、適用できるホスファイト種は先のパラグラフで提供したトリ、ジ、及びモノホスフェートに対応している。例えば、先のパラグラフで“ホスフェート”の語句を“ホスファイト”に単純に置き換えることによって、主題の発明に適用できる代表的なホスファイト種のリストを速やかに作り出すことができる。

【0063】

ホスフィン化合物の例は：トリ-(1-ヘキシル)ホスフィン、トリ-(2-ヘキシル)ホスフィン、トリ-(3-ヘキシル)ホスフィン、トリ-(1-ヘプチル)ホスフィン、トリ-(2-ヘプチル)ホスフィン、トリ-(3-ヘプチル)ホスフィン、トリ-(4-ヘプチル)ホスフィン、トリ-(1-オクチル)ホスフィン、トリ-(2-オクチル)ホスフィン、トリ-(3-オクチル)ホスフィン、トリ-(4-オクチル)ホスフィン、トリ-(1- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$)ホスフィン、トリ-(2- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$)ホスフィン、トリ-(3- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$)ホスフィン、トリ-(4- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$)ホスフィン、トリ-(1- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$)ホスフィン、トリ-(2- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$)ホスフィン、

【0064】

トリ-(3- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$)ホスフィン、トリ-(4- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$)ホスフィン、トリ-(5- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$)ホスフィン、トリ-(1- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$)ホスフィン、トリ-(2- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$)ホスフィン、トリ-(3- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$)ホスフィン、トリ-(4- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$)ホスフィン、トリ-(5- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$)ホスフィン、トリ-(1- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$)ホスフィン、トリ-(2- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$)ホスフィン、トリ-(3- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$)ホスフィン、トリ-(4- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$)ホスフィン、トリ-(5- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$)ホスフィン、トリ-(6- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$)ホスフィン、トリ-(1- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$)ホスフィン、トリ-(2- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$)ホスフィン、トリ-(3- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$)ホスフィン、トリ-(4- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$)ホスフィン、トリ-(5- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$)ホスフィン、トリ-(6- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$)ホスフィン、メチルジ-(1-ヘキシル)ホスフィン、メチルジ-(2-ヘキシル)ホスフィン、

【0065】

メチルジ-(3-ヘキシル)ホスフィン、メチルジ-(1-ヘプチル)ホスフィン、メチルジ-(2-ヘプチル)ホスフィン、メチルジ-(3-ヘプチル)ホスフィン、メチルジ-(4-ヘプチル)ホスフィン、メチルジ-(1-オクチル)ホスフィン、メチルジ-(

10

20

30

40

50

50

$\text{CH}_2)_9$)ホスフィン、1-プロピルジ-(4- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$)ホスフィン、
 1-プロピルジ-(5- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$)ホスフィン、1-プロピルジ-(1- C
 $\text{H}_3(\text{CH}_2)_{10}$)ホスフィン、1-プロピルジ-(2- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$)ホ
 スフィン、1-プロピルジ-(3- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$)ホスフィン、1-プロピル
 ジ-(4- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$)ホスフィン、1-プロピルジ-(5- $\text{CH}_3(\text{CH}$
 $_2)_{10}$)ホスフィン、1-プロピルジ-(1- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$)ホスフィン、
 1-プロピルジ-(2- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$)ホスフィン、1-プロピルジ-(3-
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$)ホスフィン、1-プロピルジ-(4- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$)
 ホスフィン、1-プロピルジ-(5- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$)ホスフィン、1-プロピ
 ルジ-(6- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$)ホスフィン、1-プロピルジ-(1- $\text{CH}_3(\text{C}$
 $\text{H}_2)_{12}$)ホスフィン、1-プロピルジ-(2- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$)ホスフィン、
 1-プロピルジ-(3- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$)ホスフィン、1-プロピルジ-(4-
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$)ホスフィン、1-プロピルジ-(5- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$
)ホスフィン、1-プロピルジ-(6- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$)ホスフィン、2-プロ
 ピルジ-(1-ヘキシル)ホスフィン、2-プロピルジ-(2-ヘキシル)ホスフィン、
 2-プロピルジ-(3-ヘキシル)ホスフィン、2-プロピルジ-(1-ヘブチル)ホス
 フィン、2-プロピルジ-(2-ヘブチル)ホスフィン、2-プロピルジ-(3-ヘブチ
 ル)ホスフィン、2-プロピルジ-(4-ヘブチル)ホスフィン、2-プロピルジ-(1-
 オクチル)ホスフィン、2-プロピルジ-(2-オクチル)ホスフィン、2-プロピル
 ジ-(3-オクチル)ホスフィン、2-プロピルジ-(4-オクチル)ホスフィン、2-
 プロピルジ-(1- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$)ホスフィン、2-プロピルジ-(2- CH_3
 $(\text{CH}_2)_8$)ホスフィン、2-プロピルジ-(3- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$)ホスフィン
 、2-プロピルジ-(4- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$)ホスフィン、2-プロピルジ-(1-
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$)ホスフィン、2-プロピルジ-(2- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$)ホス
 フィン、2-プロピルジ-(3- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$)ホスフィン、2-プロピルジ-
 (4- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$)ホスフィン、2-プロピルジ-(5- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$
)ホスフィン、2-プロピルジ-(1- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$)ホスフィン、2-プロ
 ピルジ-(2- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$)ホスフィン、2-プロピルジ-(3- $\text{CH}_3(\text{C}$
 $\text{H}_2)_{10}$)ホスフィン、2-プロピルジ-(4- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$)ホスフィ
 ン、2-プロピルジ-(5- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$)ホスフィン、2-プロピルジ-(
 1- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$)ホスフィン、2-プロピルジ-(2- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$
 $)_{11}$)ホスフィン、2-プロピルジ-(3- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$)ホスフィン、2-プロ
 ピルジ-(4- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$)ホスフィン、2-プロピルジ-(5- CH_3
 $(\text{CH}_2)_{11}$)ホスフィン、2-プロピルジ-(6- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$)ホスフ
 イン、2-プロピルジ-(1- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$)ホスフィン、1-プロピルジ-
 (2- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$)ホスフィン、2-プロピルジ-(3- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)$
 $_{12}$)ホスフィン、2-プロピルジ-(4- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$)ホスフィン、2-
 プロピルジ-(5- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$)ホスフィン、2-プロピルジ-(6- CH
 $_3(\text{CH}_2)_{12}$)ホスフィン、ブチルジ-(1-ヘキシル)ホスフィン、ブチルジ-
 (2-ヘキシル)ホスフィン、ブチルジ-(3-ヘキシル)ホスフィン、ブチルジ-(1
 -ヘブチル)ホスフィン、ブチルジ-(2-ヘブチル)ホスフィン、ブチルジ-(3-ヘ
 ブチル)ホスフィン、ブチルジ-(4-ヘブチル)ホスフィン、ブチルジ-(1-オクチ
 ル)ホスフィン、ブチルジ-(2-オクチル)ホスフィン、ブチルジ-(3-オクチル)
 ホスフィン、ブチルジ-(4-オクチル)ホスフィン、ブチルジ-(1- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)$
 $)_8$)ホスフィン、ブチルジ-(2- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$)ホスフィン、ブチルジ-(
 3- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$)ホスフィン、ブチルジ-(4- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$)ホスフ
 イン、ブチルジ-(1- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$)ホスフィン、ブチルジ-(2- $\text{CH}_3(\text{C}$
 $\text{H}_2)_9$)ホスフィン、ブチルジ-(3- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$)ホスフィン、ブチル
 ジ-(4- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$)ホスフィン、ブチルジ-(5- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$)
 ホスフィン、ブチルジ-(1- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$)ホスフィン、ブチルジ-(2-

10

20

30

40

50

50

スフィン、ジ - (4 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$) フェニルホスフィン、ジ - (5 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$) フェニルホスフィン、ジ - (1 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$) フェニルホスフィン、ジ - (2 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$) フェニルホスフィン、ジ - (3 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$) フェニルホスフィン、ジ - (4 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$) フェニルホスフィン、ジ - (5 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$) フェニルホスフィン、ジ - (6 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$) フェニルホスフィン、ジ - (1 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$) フェニルホスフィン、ジ - (2 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$) フェニルホスフィン、ジ - (3 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$) フェニルホスフィン、ジ - (4 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$) フェニルホスフィン、ジ - (5 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$) フェニルホスフィン、ジ - (6 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$) フェニルホスフィン、トリ - (フェニルメチル) ホスフィン、トリ - (2 - メチルフェニル) ホスフィン、トリ - (3 - メチルフェニル) ホスフィン、トリ - (4 - メチルフェニル) ホスフィン、トリ - (2 - エチルフェニル) ホスフィン、トリ - (3 - エチルフェニル) ホスフィン、トリ - (4 - エチルフェニル) ホスフィン、トリ - (ヘキセン) ホスフィン、トリ - (ヘプテン) ホスフィン、トリ - (オクテン) ホスフィン、トリ - (ヘプチル) ホスフィン、トリ - (ヘプチル) ホスフィン、トリ - (ヘプチル) ホスフィン、及びトリ - (ヘプチル) ホスフィンが含まれる。

10

【 0 0 6 6 】

ホスフィン酸化物の例は上にリスト化したホスフィンのそれぞれに対応する。それぞれの酸化物のリスト化は上にリスト化したホスフィン種のそれぞれに“酸化物”の語句を単に加えれば速やかに作ることができる。

20

【 0 0 6 7 】

ジ - ホスフォネートの例は：テトラ - メチルジ - ホスフォネート、テトラ - エチルジ - ホスフォネート、テトラ - (1 - プロピル) ジ - ホスフォネート、テトラ - (2 - プロピル) ジ - ホスフォネート、テトラ - (1 - ブチル) ジ - ホスフォネート、テトラ - (2 - ブチル) ジ - ホスフォネート、テトラ - (1 - t - ブチル) ジ - ホスフォネート、テトラ - (2 - t - ブチル) ジ - ホスフォネート、

【 0 0 6 8 】

テトラ - (1 - ペンチル) ジ - ホスフォネート、テトラ - (2 - ペンチル) ジ - ホスフォネート、テトラ - (3 - ペンチル) ジ - ホスフォネート、テトラ - (1 - ヘキシル) ジ - ホスフォネート、テトラ - (2 - ヘキシル) ジ - ホスフォネート、テトラ - (3 - ヘキシル) ジ - ホスフォネート、テトラ - (1 - ヘプチル) ジ - ホスフォネート、テトラ - (2 - ヘプチル) ジ - ホスフォネート、テトラ - (3 - ヘプチル) ジ - ホスフォネート、テトラ - (4 - ヘプチル) ジ - ホスフォネート、テトラ - (1 - オクチル) ジ - ホスフォネート、テトラ - (2 - オクチル) ジ - ホスフォネート、テトラ - (3 - オクチル) ジ - ホスフォネート、テトラ - (4 - オクチル) ジ - ホスフォネート、テトラ - (1 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$) ジ - ホスフォネート、テトラ - (2 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$) ジ - ホスフォネート、

30

【 0 0 6 9 】

テトラ - (3 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$) ジ - ホスフォネート、テトラ - (4 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$) ジ - ホスフォネート、テトラ - (1 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$) ジ - ホスフォネート、テトラ - (2 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$) ジ - ホスフォネート、テトラ - (3 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$) ジ - ホスフォネート、テトラ - (4 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$) ジ - ホスフォネート、テトラ - (5 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$) ジ - ホスフォネート、テトラ - (1 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$) ジ - ホスフォネート、テトラ - (2 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$) ジ - ホスフォネート、テトラ - (3 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$) ジ - ホスフォネート、テトラ - (4 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$) ジ - ホスフォネート、

40

【 0 0 7 0 】

テトラ - (5 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$) ジ - ホスフォネート、テトラ - (1 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$) ジ - ホスフォネート、テトラ - (2 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$) ジ - ホスフォネート、テトラ - (3 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$) ジ - ホスフォネート、テトラ - (

50

4 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$) ジ - ホスフォネート、テトラ - (5 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_1$
 $_1$) ジ - ホスフォネート、テトラ - (6 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$) ジ - ホスフォネート
 、テトラ - (1 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$) ジ - ホスフォネート、テトラ - (2 - CH_3
 $(\text{CH}_2)_{12}$) ジ - ホスフォネート、テトラ - (3 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$) ジ - ホ
 スフォネート、テトラ - (4 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$) ジ - ホスフォネート、テトラ -
 (5 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$) ジ - ホスフォネート、テトラ - (6 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)$
 $_{12}$) ジ - ホスフォネート、テトラ - フェニルジ - ホスフォネート、ジ - メチル - (ジ
 - エチル) ジ - ホスフォネート、ジ - メチル - (ジ - フェニル) ジ - ホスフォネート、及
 びジ - メチル - (ジ - 4 - ペンテン) ジ - ホスフォネートを含む。

【 0 0 7 1 】

ピロホスフェート化合物の例は：テトラ - メチルピロホスフェート、テトラ - エチルピロ
 ホスフェート、テトラ - (1 - プロピル) ピロホスフェート、テトラ - (2 - プロピル)
 ピロホスフェート、テトラ - (1 - ブチル) ピロホスフェート、テトラ - (2 - ブチル)
 ピロホスフェート、テトラ - (1 - t - ブチル) ピロホスフェート、テトラ - (2 - t -
 ブチル) ピロホスフェート、テトラ - (1 - ペンチル) ピロホスフェート、テトラ - (2
 - ペンチル) ピロホスフェート、テトラ - (3 - ペンチル) ピロホスフェート、テトラ -
 (1 - ヘキシル) ピロホスフェート、テトラ - (2 - ヘキシル) ピロホスフェート、テト
 ラ - (3 - ヘキシル) ピロホスフェート、テトラ - (1 - ヘプチル) ピロホスフェート、
 テトラ - (2 - ヘプチル) ピロホスフェート、テトラ - (3 - ヘプチル) ピロホスフェ
 ート、テトラ - (4 - ヘプチル) ピロホスフェート、テトラ - (1 - オクチル) ピロホスフ
 ェート、テトラ - (2 - オクチル) ピロホスフェート、テトラ - (3 - オクチル) ピロホ
 スフェート、テトラ - (4 - オクチル) ピロホスフェート、テトラ - (1 - $\text{CH}_3(\text{CH}$
 $_2)_8$) ピロホスフェート、テトラ - (2 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$) ピロホスフェート、
 テトラ - (3 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$) ピロホスフェート、テトラ - (4 - $\text{CH}_3(\text{CH}$
 $_2)_8$) ピロホスフェート、テトラ - (1 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$) ピロホスフェート、
 テトラ - (2 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$) ピロホスフェート、テトラ - (3 - $\text{CH}_3(\text{CH}$
 $_2)_9$) ピロホスフェート、テトラ - (4 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$) ピロホスフェート、
 テトラ - (5 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$) ピロホスフェート、テトラ - (1 - $\text{CH}_3(\text{CH}$
 $_2)_{10}$) ピロホスフェート、テトラ - (2 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$) ピロホスフェ
 ート、テトラ - (3 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$) ピロホスフェート、テトラ - (4 - CH_3
 $(\text{CH}_2)_{10}$) ピロホスフェート、テトラ - (5 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$) ピロホス
 フェート、テトラ - (1 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$) ピロホスフェート、テトラ - (2 -
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$) ピロホスフェート、テトラ - (3 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$) ピ
 ロホスフェート、テトラ - (4 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$) ピロホスフェート、テトラ -
 (5 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$) ピロホスフェート、テトラ - (6 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_1$
 $_1$) ピロホスフェート、テトラ - (1 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$) ピロホスフェート、テ
 トラ - (2 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$) ピロホスフェート、テトラ - (3 - $\text{CH}_3(\text{CH}$
 $_2)_{12}$) ピロホスフェート、テトラ - (4 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$) ピロホスフェ
 ート、テトラ - (5 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$) ピロホスフェート、テトラ - (6 - CH_3
 $(\text{CH}_2)_{12}$) ピロホスフェート、テトラ - フェニルピロホスフェート、ジ - メチル
 - (ジ - エチル) ピロホスフェート、ジ - メチル - (ジ - フェニル) ピロホスフェート、
 及びジ - メチル - (ジ - 4 - ペンテン) ピロホスフェートを含む。

【 0 0 7 2 】

さらなるリン含有化合物の例は A . T o y 及び E . W a l s h による “ P h o s p h o r
 u s C h e m i s t r y i n E v e r y d a y L i v i n g ” (第 2 版、198
 7、ACS, W a s h i n g t o n , D C) に記載されているものを含む。例としては：ピ
 ロホスフェート、ホスフォナイト、ホスホロチオエート、ホスホノチオエート、ホスフォ
 ネート、ホスホロジチオエート、ビス - ホスホロジチオエート、ホスホノジチオエート、
 ホスホルアミドジチオエート、及びピロホスホルアミドが包含される。特定の種類として
 は：テトラ - プロピルジチオノ - ピロホスフェート、テトラ - エチルジチオノ - ピロホス

10

20

30

40

50

、及びプロピルデシル亜ホスフィン酸が包含される。

【 0 0 7 6 】

ホスフォネート（ホスホン酸塩）の例としては：ヘキシルペンチルホスフォネート、ヘプチルペンチルホスフォネート、オクチルペンチルホスフォネート、デシルペンチルホスフォネート、フェニルペンチルホスフォネート、ジブチルペンチルホスフォネート、ジヘキシルホスフォネート、ヘプチルホスフォネート、ペンチルホスフォネート、オクチルホスフォネート、及びフェニルホスフォネートが包含される。

【 0 0 7 7 】

ホスホン酸の例としては：ペンチルホスホン酸、ヘキシルホスホン酸、ヘプチルホスホン酸、オクチルホスホン酸、デシルホスホン酸、フェニルホスホン酸、メチルペンチルホスホン酸、メチルフェニルホスホン酸、ペンチルホスホン酸、オクチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、及びペンチルオクチルホスホン酸が包含される。

10

【 0 0 7 8 】

ホスフォナイトの例としては：エチルペンチルホスフォナイト、エチルヘキシルホスフォナイト、エチルヘプチルホスフォナイト、エチルオクチルホスフォナイト、エチルデシルホスフォナイト、エチルフェニルホスフォナイト、ブチルペンチルホスフォナイト、ブチルヘキシルホスフォナイト、ブチルヘプチルホスフォナイト、ジエチルペンチルホスフォナイト、ジエチルヘキシルホスフォナイト、及びジエチルヘプチルホスフォナイトが包含される。

【 0 0 7 9 】

亜ホスホン酸の例としては：1 - ペンチル亜ホスホン酸、2 - ペンチル亜ホスホン酸、3 - ペンチル亜ホスホン酸、1 - ヘキシル亜ホスホン酸、2 - ヘキシル亜ホスホン酸、3 - ヘキシル亜ホスホン酸、1 - ヘプチル亜ホスホン酸、2 - ヘプチル亜ホスホン酸、3 - ヘプチル亜ホスホン酸、4 - ヘプチル亜ホスホン酸、オクチル亜ホスホン酸、デシル亜ホスホン酸、及びフェニル亜ホスホン酸が包含される。

20

【 0 0 8 0 】

複合膜の多孔質支持体を作成するための材料は本発明では限定しない。識別層に物理的強度を与える多孔質支持体であり、その孔径が生ずる識別層の橋架けに干渉しない大きさで透過物の通過を阻害しない程度に十分大きいものであれば何でも使用可能である。典型的な孔径は10から1,000ナノメートルである。当業者に公知の典型的な支持体材料にはセルロースエステル、ポリスルホン、ポリエーテル、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、塩化ビニリデンフッ化物、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアクリロニトリル、及びポリエステルが包含される。特に好ましい支持体材料の種類はポリスルホンである。そのような支持体の調製方法は米国特許3,926,798号；4,039,440号；及び4,277,344号に記載されており、これらは全て参照として取り込まれている。ミクロ多孔質支持体の厚さは通常25から125 μm 、そしてより好ましくは40から75 μm である。

30

【 0 0 8 1 】

種々の膜形状のものが市販されておりそして本発明に使用できる。これらは螺旋状に巻いたもの、ホローファイバー、管状、又は平らなシート状の膜である。膜の組成に関しては、識別層はしばしば識別層の表面にコーティングされたポリアミドより吸湿性のポリマーを有する。これらのポリマーの中には陰イオン性、陽イオン性、中性及び重合性界面活性剤、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン及びポリアクリル酸のように両性イオンがある。

40

【 0 0 8 2 】

本発明の膜は米国特許4,765,897号；5,876,602号及び5,755,964号（これらは全て参照として取り込まれている）に記載されているように種々の後処理を行ってもよい。そのような後処理はさらに膜の特性を高め、例えば、フラックスを増加させ及び/又は塩の通過を減少させる。

【 0 0 8 3 】

50

例えば、米国特許 5, 876, 602 号に記載されているように、強い塩基に暴露されたときの膜の安定性は（フラックスと塩の通過を維持しながら）、多孔質支持体上に（平面シートに又は元素形態に拘らず）形成された後に、少なくとも 10.5 の pH で次亜塩素酸塩溶液と接触させることで達成される。最適暴露時間は温度や使用する次亜塩素酸塩の濃度による。室温では、上記の目的を達成するための条件は一般的には 10 分から 5 時間そして塩素で測定したとき 200 から 10,000 重量 ppm の次亜塩素酸塩濃度であることが見出されている。好ましい次亜塩素酸塩の濃度は 500 から 7,000 ppm；好ましい暴露時間は 30 分から 3 時間である。好ましい態様においては、膜は前述の塩素処理の前に熱処理を行う。膜は水中で 40 から 100 の温度で 30 秒から 24 時間加熱される。熱処理は塩の通過の低下やさもなければ塩素処理の有益な結果を妨害するかもしれない膜中の不純物の除去を結果として引き起こす。望ましい用途に応じ、どちらかの処理のみでフラックスを維持又は改良しながら塩の通過を改良するような範囲内で二つの処理条件がコントロールされる。実施される二つの処理の順序は膜を熱処理し同時に又は次に塩素処理することは最初に膜を熱処理し引き続き塩素処理することによって得られる結果を改善しないので臨界的である。

【0084】

適用できる後処理の他の例は米国特許 5, 755, 964 号に記載されており、ヒドロキシ、フェニル、又はアミノから選ばれる 1 以上の置換基で所望により置換されていてもよい炭素数 1 から 2 のアルキル基 1 以上と所望により置換されているアンモニア；ブチルアミン；シクロヘキシルアミン；1, 6-ヘキサジアミンおよびそれらの混合物から構成される群から選ばれるアミンと識別層を接触させることからなる。好ましい置換アンモニア物質はジメチルアミン；トリメチルアミン；エチルアミン；トリエタノールアミン；N, N-ジメチルエタノールアミン；エチレンジアミン；及びベンジルアミンのようなものを含む。上記のアミンと識別層を接触させることによって、フラックスが増加しそして特定の物質に対する拒否率が変化することが発見されてきた。膜のフラックスの増加又は促進の程度は採用される特定のアミン、アミンの濃度、接触の温度、アミン溶液の pH，又はそれらの組み合わせを変化させることによって調節される。フラックスが増加するとき、膜の選択性は変化し、例えば、膜はナトリウムのような 1 価イオンは早い速度で膜を通し一方 2 価イオン及び有機化合物は拒否する。

【0085】

ポリアミド識別層を処理するのに使用されるアミンはポリアミドと接触できさえすれば溶液中、そのまま、又は気相中であってもよい。気相は典型的にはアンモニア、メチルアミン、及びジメチルアミンのような低分子量アミンの場合に使用できる。溶媒はフラックスの増大及び膜の特性が溶媒との接触で阻害されない範囲でアミンが溶解できるものであればなんでもよい。典型的な溶媒としては支持体が溶媒によって溶解しない条件付きで水及びアルコールのような有機化合物が包含される。溶媒が要求される場合には、その取り扱いの容易さと利便性により、一般的には、水が使用される。

【0086】

本発明のアミンで処理するとき、膜のフラックスの増大の程度は使用する特定のアミンによって変化する。しかしながら、たいていの場合に一つの傾向が認められる。その傾向はアミン中に存在する官能基、例えば、アルコール及び/又はアミノ基が多くなれば、フラックスも大きくなるということである。即ち、アミンの濃度と接触時間はフラックス増大の程度に関係し影響する。フラックスを増大させるために識別層と接触するために必要な時間の最小値はアミンの濃度に大きく依存する。一般的には、アミン濃度が高くなれば、フラックスを増大させるために識別層と接触するために必要な時間は短くなる。たいていの場合、アミン濃度は少なくとも約 5、好ましくは少なくとも約 20、最も好ましくは少なくとも約 50 から約 100 重量%までである。最小接触時間は常温で接触するときには少なくとも約 15 秒、好ましくは少なくとも約 1 分、より好ましくは少なくとも約 30 分であることができる。

【0087】

一般的には、接触時間が長く、アミンの濃度が高くなれば、フラックスの増加は大きくなる。接触時間を長くするとフラックスはその増大の最大値に達するがそれ以上は増大しない。この時点で、膜は使用されるか又はアミン中で保存し続けることになる。最大増加に達する時間は使用される特定のアミン、アミンの濃度、及び接触温度によるが、熟練した当業者であれば過度の実験をしないで上記の一般的な傾向から確認することができるであろう。たいていのアミン及び濃度の場合、膜のフラックスは識別層がアミンと約5日間接触したところで最大値となる。もし接触時間の最小値をもっと短くしたいと望むなら、ポリアミド識別層の表面温度を上げればよい。この適用は一般的ではあるが、長い接触時間が必要な低いアミン濃度が使用できるなら特に有効である。約0 から30 の温度が最も便利に使用されるが、温度を上げると必要な接触時間を短くできる。温度上昇は膜の特性が減少する温度、例えば約130 以上に高くすべきではない。膜のフラックス効果を早める典型的な温度は少なくとも約30 、好ましくは少なくとも約60 から約130 までである。これらの温度はアミンをポリアミド識別層とオープンや乾燥器のような装置中で接触させることによって達成される。

10

使用される典型的なオープンや乾燥器は対流、赤外、又は強制空気乾燥器を含む。

【0088】

ポリアミドと接触させるアミン溶液のpHは本発明の範囲を限定するものではない。しかしながら、pHは特定のアミンが溶液から沈殿してくるような低いpHであるべきではない。一方、pHはポリアミド識別層が分解したり特性が低下したりするほど高くしてもいけない。好ましくは、7から12のpHが本発明の方法では有効でありそして或るアミンの場合にはより高いpHがフラックス増大の度合いを増加させる。

20

【0089】

アミンと識別層を接触させる方法はフラックスを増大させるに十分な時間でポリアミドと会合するのを許容する方法である。例えば、ポリアミドは部分的に又は全体的にアミン又はアミン溶液に浸漬するか漬ける。アミン又はアミン溶液はまたスプレー、又はロールで識別層上に通される。上述の方法はまたアミンがガスのときに有用であるが、ガス状アミンと識別層との接触がアミンの使用量を最小にするために閉じた容器中で実施するのが有利である。

【0090】

改良されたフラックスと拒否特性はまた主題の膜を強酸、例えば、リン酸、ポリリン酸、亜リン酸、硫酸、等々で後処理することによっても達成される。約10から85重量%濃度のリン酸が特に好ましい。米国特許4,765,987号に記載されているように、例えば、酸水溶液を膜にスプレーする、酸水溶液浴に膜を浸漬する等々によって膜を鉱酸と接触させてもよい。いくつかの態様においては、酸溶液は加熱されてもよい。鉱酸で処理した後に、膜をさらに拒否促進剤、例えば、米国特許4,765,897号に記載されているようなコロイド、タンニン酸、ポリアミドアミンで処理してもよい。

30

【0091】

ここで使用されるとき次の用語は以下のような定義をもつ：“拒否率”は膜を通して溶媒に流れ出ない特定の溶解又は分散した物質（例えば、溶質）の割合（%）である。拒否率は100 - 膜を通して流れる溶解又は分散した物質、例えば、通過した溶質、もし溶解物質が塩なら“通過した塩”の%に等しい。“フラックス”は溶媒、典型的には水が、膜を通して流れる単位面積あたりの流速である。“逆浸透膜”はNaClで約95から約100%の拒否率をもつ膜である。“ナノろ過膜”はNaClで約0から約95%の拒否率をもちそして少なくとも1の2価イオン又は有機化合物で約20から約100%の拒否率をもつ膜である。“ポリアミド”はアミド結合（-C(O)NH-）が分子鎖に沿って起こるポリマーである。“錯化剤”、“アミン”及び“アシルハライド”は単一種又は混合した多数種の化合物を意味するために使われる。例えば、用語“アミン”は多官能アミンモノマーの混合物に言及することもある。用語“重量による%”、“%重量”及び“重量%”は $100 \times (\text{g 溶質} / 100 \text{ ml 溶媒})$ を意味するために使われる。

40

【0092】

50

【実施例】

以下の実施例は発明を説明する一助とする意図でなされたものであり本特許請求の範囲をなんら限定するものではない。別に指示した場合を除き、複合膜はDMF中で16.5%のポリスルホン溶液から作られた多孔質ポリスルホン支持体を使用して実験室で作った。支持体は長方形(11in×7in)にカットし、ワイアフレーム(10in×7.5in)に挟みそして2.5重量%のメタフェニレンジアミン(MPD)溶液に約20分間置いた。MPD浸漬支持体はそれからペーパータオル上に置きゴムローラーで背面及び前面の両方から過剰の溶液を取り除いた。支持体をプラスチックシートの上に置きそしてシリコンゴムガasketを端の周りに置いた。プラスチックシートを開口部がガasketの開口部と同じサイズになるように切断した。これを端でリークしないようにシールし締めつけた。それから錯化剤中にトリメシオールクロライド(TMC):錯化剤=1:2量論比を含むTMC(0.09重量%)のアイソパールL溶液50mlを上部に注いだ。それぞれの実施例で使用される特定の錯化剤を下記の表に示す。比較試料は錯化剤を含まない。反応1分後、TMC溶液を流し出しそして膜をヘキサンで洗浄し下記表に示した時間をかけて乾燥した。生成した複合膜をそれから水中に置きそして130psiの圧力で2000ppmNaCl溶液を使用しpH6.5と8で試験した。膜はこれらの試験条件で30分運転しそしてそれから透過物を回収し分析した。結果を下記表に示す。調製法と試験条件を変化させるために、別々の比較膜を調製しそしてそれぞれの調製バッチ毎の膜を下記表にそれぞれ示したように試験した。

【0093】

【表1】

表1

実施例番号	錯化剤	乾燥時間 (sec)	フラックス (gfd)	塩通過 (%)
1 (比較)	なし	60	11.7	0.79
2	トリメチルホスフェート	60	23.3	2.7
3	トリエチルホスフェート	60	13.4	0.46
4	トリブチルホスフェート	60	20.3	0.88

【0094】

【表2】

表2

実施例番号	錯化剤	乾燥時間 (sec)	フラックス (gfd)	塩通過 (%)
5 (比較)	なし	60	12.1	1.2
6	ジブチルホスファイト	60	14.4	0.62

【0095】

【表3】

表 3

実施例番号	錯化剤	乾燥時間 (sec)	フラックス (gfd)	塩通過 (%)
7 (比較)	なし	10	14.7	0.7
8	ビス(2-エチルヘキシル)ホスファイト	10	23.7	1.06

10

【0096】

【表4】

表 4

実施例番号	錯化剤	乾燥時間 (sec)	フラックス (gfd)	塩通過 (%)
9 (比較)	なし	10	13.7	0.69
10	トリフェニルホスフィン	10	22.11	2.6
11	トリエチルホスフェート	10	20.5	1.5

20

【0097】

【表5】

表 5

実施例番号	錯化剤	乾燥時間 (sec)	フラックス (gfd)	塩通過 (%)
12 (比較)	なし	10	16.6	0.26
13	トリフェニルホスフィン	10	31.8	3.32
14	トリフェニルホスフェート	10	22.9	0.34

30

【0098】

【表6】

40

表6

実施例番号	錯化剤	乾燥時間 (sec)	フラックス (gfd)	塩通過 (%)
15 (比較)	なし	10	12.6	0.35
16	トリフェニルホスフィン	10	17.7	0.41
17	トリブチルホスフェート	10	16.2	0.53

10

【0099】

【表7】

表7

実施例番号	錯化剤	乾燥時間 (sec)	フラックス (gfd)	塩通過 (%)
18 (比較)	なし	10	12.0	0.38
19	ジ-tert-ブチルジイソプロピルホスホリアミダイト [(CH ₃) ₂ CH] ₂ NP[OC(CH ₃) ₃] ₂	10	16.0	0.45

20

【0100】

【表8】

表8

実施例番号	錯化剤	乾燥時間 (sec)	フラックス (gfd)	塩通過 (%)
20 (比較)	なし	10	13.8	0.38
21	ジブチルブチルホスフォネート CH ₃ (CH ₂) ₃ P(O)[O(CH ₂) ₃ CH ₃] ₂	10	16.1	0.30
22	*トリ-オクチルホスフィン	10	17.5	0.39

30

* TMC/トリ-オクチルホスフィンの量論比=4:1

【0101】

【表9】

40

表 9

実施例番号	錯化剤	乾燥時間 (sec)	フラックス (gfd)	塩通過 (%)
2 3 (比較)	なし	3 0	1 1. 9	0. 4 9
2 4	5 0 mMフェロセン	3 0	1 4. 7	0. 3 9
2 5	1 0 0 mMフェロセン	3 0	1 6. 5	0. 3 7

10

【 0 1 0 2 】

【表 1 0】

表 1 0

実施例番号	錯化剤	乾燥時間 (sec)	フラックス (gfd)	塩通過 (%)
2 6 (比較)	なし	1 0	1 4. 2	0. 3 4 1
2 7	5 mMトリフェニルビスマス	1 0	1 2. 8	0. 3 4 1

20

【 0 1 0 3 】

【表 1 1】

表 1 1

実施例番号	錯化剤	乾燥時間 (sec)	フラックス (gfd)	塩通過 (%)
2 8 (比較)	なし	1 0	1 6. 6	0. 2 5 9
2 9	2. 5 mMトリフェニルホスフィン	1 0	3 1. 8	3. 3 2
3 0	2. 5 mMトリフェニルホスフェート	1 0	2 2. 9	0. 3 4 3
3 1	2. 5 mMトリフェニルヒ素	1 0	2 9. 9	0. 4 9 8
3 2	2. 5 mMトリフェニルアンチモン	1 0	2 5. 1	0. 4 4 2

30

表 1 0 と 1 1 は種々のトリフェニル金属及び金属を含まない錯化剤に対応する特性の差異を示している。表 1 0 に示されるように、TMCとアイソパールL溶媒からなる系で使用するときは、トリオクチルビスマスは好ましい錯化剤ではない。

【 0 1 0 4 】

【表 1 2】

40

表 1 2

実施例番号	錯化剤	乾燥時間 (sec)	フラックス (gfd)	塩通過 (%)
3 3 (比較)	なし	1 0	1 3 . 7	0 . 3 0
3 4	3 mM, トリオクチルアルミニウム	1 0	4 0 . 9	7 2
3 5	5 mM, トリブチルホスフェート	1 0	1 9 . 4 7	0 . 4 2

10

表 1 2 は T M C とアイソパール L 溶媒を使用した好ましい錯化剤 (実施例 3 5) と予想外の塩通過で証拠付けられるように主題の発明の望ましい範囲を越える合計エネルギーをもつと信じられている錯化剤 (実施例 3 4) との間の特性に及ぼす差異を示したものである。

【 0 1 0 5 】

【表 1 3 】

表 1 3

20

実施例番号	錯化剤	乾燥時間 (sec)	フラックス (gfd)	塩通過 (%)
3 6 (比較)	なし	1 0	1 9 . 0	0 . 4 5
3 7	F e (III) トリス T M H	1 0	1 6 . 7 2	0 . 3 2 6
3 8	F e (II) ビス A c a c	1 0	2 2 . 8	0 . 6 5
3 9	F e (III) トリス A c a c	1 0	2 4 . 0	0 . 7 1

30

【 0 1 0 6 】

【表 1 4 】

表 1 4

実施例番号	錯化剤	乾燥時間 (sec)	フラックス (gfd)	塩通過 (%)
4 0 (比較)	なし	1 0	1 8 . 3	0 . 4 8
4 1	C o (III) トリス A c a c	1 0	1 9 . 5	0 . 9 6
4 2	C r (III) トリス A c a c	1 0	2 2 . 0	0 . 5 0

40

用語 “ A c a c ” はアセチルアセトネート (2 , 4 ペンタン - ジオン) を表しそして “ T M H ” は 2 , 2 , 6 , 6 テトラメチル - 3 , 5 ヘプタンジオネートを表す。実施例 3 6 - 4 2 の試験は 1 5 0 p s i そして 2 0 0 0 p p m の N a C l で実施した。実施例 3 7 の

50

TMC 溶液は 2 . 5 m M の錯化剤濃度で作られ；一方実施例 3 8 , 3 9 , 4 1 及び 4 2 の TMC 溶液は未溶解部分を含まない飽和溶液であった。それゆえ実施例 3 8 , 3 9 , 4 1 及び 4 2 の溶液は 2 . 5 m M より少ない濃度である。

【 0 1 0 7 】

表に示されるように、多官能アシルハライドへの主題の錯化剤の添加は得られる膜のフラックス及び / 又は拒否率を改良することができる。

【 0 1 0 8 】

【発明の効果】

本発明は改良されたフラックス及び / 又は拒否率をもち、且つ低い操作圧力で操作できる複合膜の製造方法であり、特にナノろ過膜及び逆浸透膜等の商業的規模の複合膜の製造に有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 8 G 69/28

(74)代理人 100148633

弁理士 桜田 圭

(74)代理人 100071755

弁理士 斉藤 武彦

(74)代理人 100070530

弁理士 畑 泰之

(72)発明者 ミコルス,ウィリアム イー

アメリカ合衆国ミネソタ州 5 5 3 1 7 チャンハッセン レーク スーザン ヒル ドライブ
7 6 0

審査官 小森 勇

(56)参考文献 米国特許第4 9 8 3 2 9 1 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08J 9/36

C08G 69/28