

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4618081号
(P4618081)

(45) 発行日 平成23年1月26日 (2011. 1. 26)

(24) 登録日 平成22年11月5日 (2010. 11. 5)

(51) Int. Cl.

F 1

B O 1 D 67/00 (2006. 01)

B O 1 D 67/00

B O 1 D 69/12 (2006. 01)

B O 1 D 69/12

B O 1 D 71/56 (2006. 01)

B O 1 D 71/56

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2005-281320 (P2005-281320)
 (22) 出願日 平成17年9月28日 (2005. 9. 28)
 (65) 公開番号 特開2007-90192 (P2007-90192A)
 (43) 公開日 平成19年4月12日 (2007. 4. 12)
 審査請求日 平成20年6月10日 (2008. 6. 10)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 井上 岳治
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内

審査官 富永 正史

(56) 参考文献 特開昭63-175604 (JP, A)

特開2005-186059 (JP, A)
)

特開平06-182166 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合半透膜の処理方法および製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一級アミノ基を含む分離機能層を有する複合半透膜を、第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する化合物を含む溶液に接触させた後、40 以上 80 以下の水に接触させ、しかる後にジアゾニウム塩との反応性化合物を含む溶液と接触させることを特徴とする複合半透膜の処理方法。

【請求項 2】

前記第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する化合物を含む溶液が、亜硝酸および/またはその塩を含む水溶液である、請求項 1 に記載の複合半透膜の処理方法。

【請求項 3】

前記ジアゾニウム塩との反応性化合物を含む溶液が、亜硫酸イオンまたは亜硫酸水素イオンを含む溶液であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の複合半透膜の処理方法。

【請求項 4】

前記 40 以上 80 以下の水に接触させる時間が、1 分以上 10 分以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の複合半透膜の処理方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の処理方法を用いた処理工程を含む複合半透膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液状混合物の成分を選択透過分離するために用いられる、高性能な改質半透膜（改質された複合半透膜）を得るための複合半透膜の処理方法および製造方法に関するものである。本発明によって得られる改質半透膜は、原水中に含まれる金属多価イオン、汚染物質や微量有害物質およびそれらの前駆物質などを選択的に分離除去する際に好適に用いることができる。

【背景技術】

【0002】

混合物の分離に関して、溶媒（例えば水）に溶解した物質（例えば塩類）を除くための技術には様々なものがあるが、近年、省エネルギーおよび省資源のためのプロセスとして膜分離法が利用されている。膜分離法に使用されている膜には、精密ろ過膜、限外ろ過膜、逆浸透膜などがある。さらに近年、逆浸透膜と限外ろ過膜の境界に位置する膜（ルースRO膜あるいはNF「nanofiltration」膜）も現れ、使用されるようになってきており、これら膜は、例えば海水、カン水、有害物を含んだ水から飲料水を得る場合や、工業用超純水の製造、排水処理、有価物の回収などに用いられてきている。

【0003】

現在市販されている逆浸透膜、ルースRO膜、NF膜の大部分は複合半透膜であり、多孔性支持膜上にゲル層とポリマーを架橋した活性層とを有するものと、多孔性支持膜上でモノマーを重縮合した活性層を有するものの2種類がある。中でも、多官能アミンと多官能酸ハロゲン化物との重縮合反応によって得られる架橋ポリアミドからなる分離機能層を多孔性支持膜上に被覆して得られる複合半透膜は、透過性や選択分離性の高い逆浸透膜として広く用いられている。しかしながら、溶質の酸化除去や殺菌のために付与される過酸化水素、次亜塩素酸、オゾンなどの酸化剤と逆浸透膜とを長時間接触させると膜性能が低下することが知られており、耐久性の向上が望まれている。また、現在では様々な用途で用いられており、それぞれの用途にあった膜を簡易に作り分ける方法が望まれている。

【0004】

簡易に膜の性能を変える方法として、例えば、特許文献1には、第一級アミノ基またはその塩をジアゾニウム塩の前駆体とまたはジアゾニウム塩と反応性の基と反応させることによって、平均して少なくとも1つの第一級アミノ基もしくはその塩と少なくとも1つのジアゾニウム塩と反応性の基を持つポリマーから誘導される識別層を設けることで、ある程度の溶質排除性、透水性とともに、化学的安定性を持つ逆浸透膜が得られることが開示されている。しかしながら、この文献に具体的に記載される膜性能では十分に高いとはいえず、さらなる高性能、とりわけ高い脱塩能が求められている。

【0005】

一方、特許文献2には、透水性を高めるために半透膜を塩素含有水溶液に接触させる技術が開示されている。これは高透水性能の半透膜を得る優れた手段であるが、耐久性、とりわけ耐塩素性に関してさらなる向上が望まれる。

【0006】

特許文献3には、特許文献1と特許文献2を組み合わせることで、耐久性かつ膜性能に優れた膜の製造方法が開示されているが、透過水量がまだ十分ではない。

【特許文献1】特開昭63-175604号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開昭63-54905号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】特開2005-186059号公報（特許請求の範囲）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、高い溶質除去性と高い水透過性を有し、かつ高い耐久性を有する半透膜を提供すると同時に、高い生産性を実現しうる半透膜およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

かかる課題を解決するために、本発明は以下の構成からなる。すなわち、
(1) 第一級アミノ基を含む分離機能層を有する複合半透膜を、第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する化合物を含む溶液に接触させた後、40以上80以下の水に接触させ、しかる後にジアゾニウム塩との反応性化合物を含む溶液と接触させることを特徴とする複合半透膜の処理方法。

【0009】

(2) 前記第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する化合物を含む溶液が、亜硝酸および/またはその塩を含む水溶液である、(1)に記載の複合半透膜の処理方法。

10

【0010】

(3) 前記ジアゾニウム塩との反応性化合物を含む溶液が、亜硫酸イオンまたは亜硫酸水素イオンを含む溶液であることを特徴とする(1)または(2)に記載の複合半透膜の処理方法。

【0011】

(4) 前記40以上80以下の水に接触させる時間が、1分以上10分以下であることを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載の複合半透膜の処理方法。

【0012】

(5) (1)~(4)のいずれかに記載の処理方法を用いた処理工程を含む複合半透膜の製造方法。

20

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、高い水透過性と高い溶質除去性を併せ持ち、さらに高い耐久性を有した半透膜を高い生産性で得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の複合半透膜の一態様としては、実質的に分離性能を有する分離機能層が、実質的に分離性能を有さない多孔性支持膜上に被覆されてなり、好ましくは、該分離機能層は多官能アミンと多官能酸ハロゲン化物との反応によって得られる架橋ポリアミドからなる複合半透膜が用いられるのであって、本発明では、該分離機能層に第一級アミノ基を含んだ複合半透膜が用いられることを必須とするものである。ここで、多官能アミンは芳香族多官能アミンまたは脂肪族多官能アミンの少なくとも1つの成分からなる。

30

【0015】

芳香族多官能アミンとは、一分子中に2個以上のアミノ基を有する芳香族アミンであり、特に限定されるものではないが、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、1,3,5-トリアミノベンゼンなどがあり、そのN-アルキル化物としてN,N-ジメチルメタフェニレンジアミン、N,N-ジエチルメタフェニレンジアミン、N,N-ジメチルパラフェニレンジアミン、N,N-ジエチルパラフェニレンジアミンなどが例示され、性能発現の安定性から、特にメタフェニレンジアミン、1,3,5-トリアミノベンゼンが好ましい。

40

【0016】

また、脂肪族多官能アミンとは、一分子中に2個以上のアミノ基を有する脂肪族アミンである。例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、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、1,3-ビスジピペリジルプロパン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、2-メチルピペラジン、2,6-ジメチルピペラジン、2,3,5-トリメチルピペラジン、2,5-ジエチルピペラジン、2,3,5-トリエチルピペラジン、2-n-プロピルピペラジン、2,5-ジ-n-ブチルピペラジンなどが例示され、性能発現の安定性から、特に、エチレンジアミン、ピペラジンが好ましい。

50

【 0 0 1 7 】

これらのアミンは単独で用いることもできるし、混合して用いても良いが、1級アミンを含有するアミンを少なくとも1つ用いる必要がある。

【 0 0 1 8 】

多官能酸ハロゲン化物とは、一分子中に2個以上のハロゲン化カルボニル基を有する酸ハロゲン化物であり、上記アミンとの反応によりポリアミドを与えるものであれば特に限定されない。多官能酸ハロゲン化物としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,3-ベンゼンジカルボン酸、1,4-ベンゼンジカルボン酸の酸ハロゲン化物を用いることができる。酸ハロゲン化物の中でも、酸塩化物が好ましく、特に経済性、入手の容易さ、取り扱い易さ、反応性の容易さ等の点から、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸の酸ハロゲン化物であるトリメシン酸クロライドが好ましい。上記多官能酸ハロゲン化物は単独で用いることもできるが、混合物として用いてもよい。

10

【 0 0 1 9 】

多官能酸ハロゲン化物を溶解する有機溶媒は、水と非混和性であり、かつ多孔性支持膜を破壊しないことが好ましく、架橋ポリアミドの生成反応を阻害しないものであればいずれであっても良い。代表例としては、液状の炭化水素、トリクロロトリフルオロエタンなどのハロゲン化炭化水素が挙げられるが、オゾン層を破壊しない物質であることや入手のしやすさ、取り扱いの容易さ、取り扱い上の安全性を考慮すると、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ヘプタデカン、ヘキサデカンなど、シクロオクタン、エチルシクロヘキサン、1-オクテン、1-デセンなどの単体あるいはこれらの混合物が好ましく用いられる。

20

【 0 0 2 0 】

次に、本発明に用いられる複合半透膜の好ましい製造方法について説明する。複合半透膜中の実質的に分離性能を有する分離機能層は、例えば、多官能アミンを含有する水溶液と、前述の多官能酸ハロゲン化物を含有する、水とは非混和性の有機溶媒溶液を用い、後述の多孔性支持膜上で反応させることにより形成される。このようにして形成されたポリアミド分離機能層はポリマー末端に1級アミノ基を有する。

30

【 0 0 2 1 】

ここで、多官能アミンを含有する水溶液の濃度は、0.1～20重量%が好ましく、より好ましくは0.5～15重量%である。

【 0 0 2 2 】

多官能アミンを含有する水溶液や多官能酸ハロゲン化物を含有する有機溶媒溶液には、両成分間の反応を妨害しないものであれば、必要に応じて、アシル化触媒や極性溶媒、酸捕捉剤、界面活性剤、酸化防止剤等の化合物が含まれていてもよい。

【 0 0 2 3 】

本発明において、多孔性支持膜は、架橋ポリアミドなどの分離機能層を支持するために使用される。多孔性支持膜の構成は特に限定されないが、好ましい多孔性支持膜としては布帛により強化されたポリスルホン支持膜などを例示することができる。多孔性支持膜の孔径や孔数は特に限定されないが、均一で微細な孔あるいは片面からもう一方の面まで徐々に大きな微細な孔を有していて、その微細孔の大きさは、その片面の表面が100nm以下であるような構造の支持膜が好ましい。

40

【 0 0 2 4 】

本発明に使用する多孔性支持膜は、ミリポア社製"ミリポアフィルターVSWP"(商品名)や、東洋濾紙社製"ウルトラフィルターUK10"(商品名)のような各種市販材料から選択することもできるが、"オフィス・オブ・セイリーン・ウォーター・リサーチ・アンド・ディベロップメント・プログレス・レポート" No. 359(1968)に記載された方法に従って製造することができる。

50

【 0 0 2 5 】

多孔性支持膜に使用する素材は特に限定されず、例えば、ポリスルホン、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリ塩化ビニル等のホモポリマーあるいはブレンドしたもの等が使用できるが、化学的、機械的、熱的に安定性の高い、ポリスルホンを使用するのが好ましい。具体的に例示すると、ポリスルホンのジメチルホルムアミド（以降、DMFと記載）溶液を密に織ったポリエステル布あるいは不織布の上に略一定の厚さに塗布し、DMF 2重量%を含む水溶液中で湿式凝固させることによって、表面の大部分が直径数10nm以下の微細な孔を有した好適な多孔性支持膜を得ることができる。

【 0 0 2 6 】

多孔性支持膜表面への多官能アミンを含有する水溶液の被覆は、該水溶液が表面に均一にかつ連続的に被覆されればよく、公知の塗布手段、例えば、該水溶液を多孔性支持膜表面にコーティングする方法、多孔性支持膜を該水溶液に浸漬する方法等で行えばよい。次いで、過剰に塗布された該水溶液を液切り工程により除去する。液切りの方法としては、例えば膜面を垂直方向に保持して自然流下させる方法等がある。液切り後、膜面を乾燥させ、水溶液の水の全部あるいは一部を除去してもよい。その後、多官能アミンを含有する水溶液で被覆した多孔性支持膜に、前述の多官能酸ハロゲン化物を含有する有機溶媒溶液を塗布し、反応により架橋ポリアミドの分離機能層を形成させる。

【 0 0 2 7 】

多官能酸ハロゲン化物の濃度は特に限定されないが、少なすぎると活性層である分離機能層の形成が不十分となり欠点になる可能性があり、多いとコスト面から不利になるため、有機溶媒溶液中で0.01～1.0重量%程度が好ましい。反応後の有機溶媒の除去は、例えば、特開平5-76740号公報記載の方法等で行うことができる。

【 0 0 2 8 】

このようにして得られた複合半透膜は、このままでも使用できるが、使用する前に水洗などによって未反応残存物を取り除くことが好ましい。すなわち、30～100の範囲内にある水で膜を洗浄し、残存するアミノ化合物などを除去することが好ましい。また、洗浄は、上記温度範囲内にある水中に支持膜を浸漬したり、水を吹き付けたりして行うことができる。用いる水の温度が30を下回ると、複合半透膜中にアミノ化合物が残存し透過水量が低くなる傾向にある。また、オートクレーブやスチームなどで100を超える温度で洗浄を行うと、膜が熱収縮を起こすことがあり、やはり透過水量が低くなる傾向にある。さらに、この後、各種後処理を行うことが好ましい。

【 0 0 2 9 】

そして、上述の方法により製造した複合半透膜を、第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する化合物を含む溶液に接触させ、ジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する。そして、かかるジアゾニウム塩またはその誘導体を熱水（常温の水を加熱した水）に接触させ、当該ジアゾニウム塩の一部をフェノール化合物などに変換させた後に、ジアゾニウム塩との反応性化合物を含む溶液と接触させることで、様々な官能基を複合半透膜の分離機能層中に最適導入することが可能となる。複合半透膜に熱水、および反応性化合物を含む溶液を接触させる方法は特に限定されず、たとえば、複合半透膜全体を熱水、および反応性化合物を含む溶液中に浸漬する方法でも良いし、熱水、および反応性化合物を含む溶液をスプレーする方法でも良く、分離機能層と熱水、および反応性化合物を含む溶液が接触するならば、その方法は限定されない。

【 0 0 3 0 】

本発明の、第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する化合物を含む溶液としては、亜硝酸およびその塩、ニトロシル化合物などの水溶液が挙げられる。亜硝酸やニトロシル化合物の水溶液は気体を発生して分解しやすいので、例えば、亜硝酸塩と酸性溶液との反応によって亜硝酸を逐次生成するのが好ましい。一般に、亜硝酸塩は水素イオンと反応して亜硝酸（ HNO_2 ）を生成するが、20で水溶液のpHが7以下、好ましくは5以下、さらに好ましくは4以下で効率よく生成する。中でも、取り扱いの簡便性から水溶液中で塩酸または硫酸と反応させた亜硝酸ナトリウムの水溶液が特に

10

20

30

40

50

好ましい。

【0031】

本発明において、前記第一級アミノ基と反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する化合物を含む溶液中の亜硝酸や亜硝酸塩の濃度は、好ましくは20 において0.01～1重量%の範囲である。0.01%よりも低い濃度では十分な効果が得られず、亜硝酸、亜硝酸塩濃度が1%よりも高いと溶液の取扱いが困難となる。

【0032】

亜硝酸水溶液の温度は15 ～45 が好ましい。これ以下の温度だと反応に時間がかかり、45 以上だと亜硝酸の分解が早く取り扱いが困難である。

【0033】

亜硝酸水溶液との接触時間は、ジアゾニウム塩が生成する時間であればよく、高濃度では短時間で処理が可能であるが、低濃度であると長時間必要である。低濃度で長時間掛けてジアゾニウム塩を生成させるとジアゾニウム塩との反応性化合物を含む溶液と反応させる前にジアゾニウム塩がカップリング反応を起こすため、高濃度で短時間処理を行う方が望ましい。たとえば、2000mg/lの亜硝酸水溶液では30秒から10分が好ましい。

【0034】

生成したジアゾニウム塩は水と接触させることでフェノール化合物などに変換される。水の他にも、ジアゾニウム塩との反応性化合物を含む溶液と反応させることでジアゾニウム塩が各種官能基を有する化合物に変換され膜の特性を様々に変えることが可能である。ここで用いる反応性化合物を含む溶液とは、塩化物イオン、臭化物イオン、シアン化物イオン、ヨウ化物イオン、フッ化ホウ素酸、次亜リン酸、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸イオン、芳香族アミン、硫化水素、チオシアン酸を含む溶液等が挙げられる。塩化物イオン、臭化物イオン、シアン化物イオンはそのままでは反応性が低く塩化銅を共存させることが必要である。たとえば、次亜リン酸のような還元剤を用いるとアミノ基を水素に置換することが可能となる。芳香族アミンを用いることでジアゾカップリング反応が起こり膜面にアゾ基を導入することが可能となる。好ましくは亜硫酸水素ナトリウム、および亜硫酸イオンを含む溶液である。亜硫酸水素ナトリウムと反応させると瞬時に置換反応が起こり、ジアゾニウムイオンがスルホ基に置換される。

【0035】

生成したジアゾニウム塩を、水との反応と、反応性化合物を含む溶液との反応を制御することで目的に応じた膜を作ることができる。水との反応は反応速度が遅いため、40 以上80 以下の水と接触させ反応を加速し、ジアゾニウム塩の一部をフェノール化合物などに変換させた後、反応性化合物を含む溶液と接触させることで達成できる。

【0036】

熱水温度が40 未満の時は反応速度が遅く、反応時間が掛かり、フェノール化合物などへの変換反応率を制御することも難しい。40 以上の熱水と接触させることで、短時間でフェノール化合物などへの変換反応を進行させることが可能となる。また、80 より高温ではポリマーの収縮がおこり透過水量が低下してしまう。さらに好ましい熱水温度は50 ～70 である。

【0037】

熱水との接触時間は1分から10分が好ましい。1分以下では反応が不十分であるし、10分以上だとポリマー収縮による造水量低下が起こる。さらに好ましい接触時間は1.5分～5分である。

【0038】

たとえば、反応性化合物を含む溶液に亜硫酸水素ナトリウムを含む溶液を用いた場合、高温もしくは長時間の熱水処理でフェノール化合物などへの変換反応が進行するに伴い、低除去率、高透過水量の膜が得られる。熱水温度、熱水との接触時間を選択することで最適な性能の膜を得ることが出来る。

【0039】

そして、本発明によれば、操作圧力 0.5 MPa 、温度 25°C にて塩化ナトリウム 500 ppm を含有する $\text{pH } 6.5$ の水溶液で評価したときの性能が、塩化ナトリウムの排除率が 99% 以上、透過水量が $1.0 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{日}$ 以上であることを特徴とする複合半透膜を得ることが出来る。

【0040】

本発明の製造方法で得られた複合半透膜を用いて、例えば、操作圧力 $0.1 \sim 3.0 \text{ MPa}$ で原水中に含まれる無機物や有機物などの有害物質およびその前駆物質の除去を行うことができる。

【0041】

ここで、操作圧力を低くすると使用するポンプの容量が少なくなり電力費が低下する反面、膜が目詰まりしやすくなり透過水量が少なくなる傾向がある。逆に、操作圧力を高くすると前記の理由で電力費が増加し、透過水量が多くなる傾向がある一方、透過水量が高すぎると膜面のファウリングによる目詰まりを起こす可能性があり、低いとコスト高となる。したがって、コストを抑えて安定運転を行うためには、操作圧力を $0.1 \sim 3.0 \text{ MPa}$ の範囲とすることが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 2.0 \text{ MPa}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 1.0 \text{ MPa}$ の範囲内である。また、同様の理由から、透過水量の範囲を、 $0.5 \sim 5.0 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{日}$ の範囲とすることが好ましく、より好ましくは $0.6 \sim 3.0 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{日}$ 、さらに好ましくは $0.8 \sim 2.0 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{日}$ の範囲内である。

【0042】

また、効率的に供給水を処理して造水コストを下げるため、原水供給量に対する透過水量の割合、すなわち回収率は 80% 以上が好ましく、より好ましくは 85% 以上、さらには 90% 以上が良い。ただし、供給水中の溶解物によっては回収率を上げるとスケールが発生するため、スケール防止剤を添加したり、 pH を調整することが必要となり、最も経済的な回収率で運転することが望ましい。

【0043】

なお、本発明において、複合半透膜の形態は限定されるものではなく、中空糸膜でも平膜でもよい。また、本発明により得られる改質複合半透膜は液体分離に用いる場合エレメント、モジュールを形成するが、その形態もモジュール型、スパイラル型など特に限定されるものではない。

【実施例】

【0044】

以下に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。実施例および比較例において膜評価は、温度 25°C 、 $\text{pH } 6.5$ 、濃度が 500 mg/l の塩化ナトリウム水溶液を用い操作圧力 0.5 MPa の条件で3時間ろ過したときの透過水量を評価した。

透過水量は、単位時間（日）に単位面積（ m^2 ）当たりの膜を透過する水量で求めた。

なお、実施例において除去率は次式により求めた。

【0045】

除去率（％）＝ $\{1 - (\text{透過液中の溶質濃度}) / (\text{供給液中の溶質濃度})\} \times 100$ 。

【0046】

また、透過する水量は単位時間（日）に単位面積（ m^2 ）当たりの膜を透過する透過水量（ $\text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{日}$ ）として求めた。

【0047】

< 実施例 1 >

多孔性支持膜である布帛補強ポリスルホン支持膜（限外濾過膜）は、次の手法により製造した。すなわち、単糸繊度 0.5 および 1.5 デシテックスのポリエステル繊維の混織で、通気度 $0.7 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 、平均孔径 $7 \mu\text{m}$ 以下の、縦 30 cm 、横 20 cm の大きさの湿式不織布をガラス板上に固定し、その上に、ジメチルホルムアミド（DMF）溶媒のポリスルホン濃度 15 重量％の溶液（ 2.5 ポアズ： 20 ）を、総厚み 200

μm になるようにキャストし、直ちに水に浸漬してポリスルホンの多孔性支持膜を得た（これをPS支持膜と記す）。

【0048】

次に、この多孔性支持膜をm-フェニレンジアミンの1.5重量%、 ϵ -カプロラクタム1.5wt%水溶液に2分間浸漬した後、デカンにトリメシン酸クロライドを0.06重量%になるように溶解した溶液を $160\text{cm}^3/\text{m}^2$ の割合になるように塗布した。次に、膜を垂直にして余分な溶液を液切りして除去した後、膜面に残った溶媒を蒸発させるために、膜表面での風速が 8m/s となるように、温度 30°C の空気を1分間吹き付けた後、1% Na_2CO_3 水溶液で残存している酸ハライド基を加水分解させた。その後 90°C の熱水に2分間浸漬し複合半透膜を得た。

10

【0049】

この膜を、硫酸によりpHを3に調整した 2000mg/l の亜硝酸ナトリウム水溶液に 30°C で60秒浸漬した。その後 50°C の熱水に2分間浸漬した後、 1000mg/l の亜硫酸水素ナトリウム水溶液に浸漬した。膜性能を表1に示す。

【0050】

<実施例2～5>

熱水温度を表1記載の温度に変えた以外は、実施例1と同様に膜を作成した。

【0051】

<比較例1、2>

熱水温度を 90°C 、 30°C に変えた以外は、実施例1と同様に膜を作成した。

20

【0052】

<比較例3>

熱水に浸漬しない以外は、実施例1と同様に膜を作成した。

【0053】

<比較例4>

熱水に浸漬後、水に浸漬した以外は、実施例1と同様に膜を作成した。

【0054】

【表 1】

	熱水温度(°C)	除去率(%)	透過水量(m ³ /m ² d)
実施例1	50	99.3	1.05
実施例2	40	99.3	0.97
実施例3	60	99.2	1.05
実施例4	70	99.0	1.07
実施例5	80	99.0	1.01
比較例1	90	98.9	0.80
比較例2	30	99.4	0.88
比較例3	なし	99.4	0.87
比較例4	50	98.5	1.10

10

20

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 0 1 D 6 1 / 0 0 - 7 1 / 8 2