

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-505406

(P2005-505406A)

(43) 公表日 平成17年2月24日(2005.2.24)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
BO1D 71/56	BO1D 71/56	4D006
BO1D 69/10	BO1D 69/10	4F074
BO1D 69/12	BO1D 69/12	
CO8J 9/40	CO8J 9/40	CEZ
// CO8L 81:06	CO8L 81:06	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2003-534060 (P2003-534060)	(71) 出願人	504140358
(86) (22) 出願日	平成14年10月7日 (2002.10.7)		ピーティーアイ アドバンスド フィルト
(85) 翻訳文提出日	平成16年4月8日 (2004.4.8)		レーション, インコーポレイテッド
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/032004		アメリカ合衆国 カリフォルニア 930
(87) 国際公開番号	W02003/031036		30, オクスナード, イーストマン
(87) 国際公開日	平成15年4月17日 (2003.4.17)		アベニュー 2340
(31) 優先権主張番号	09/974, 637	(74) 代理人	100078282
(32) 優先日	平成13年10月9日 (2001.10.9)		弁理士 山本 秀策
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100062409
			弁理士 安村 高明
		(74) 代理人	100113413
			弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合ナノ濾過膜および逆浸透膜ならびにこれを生成するための方法

(57) 【要約】

本発明は、多くの商業的用途（ここで汚染物質（例えば、塩）が供給流体（例えば、汽水）から分離されて、純粋な生成物流体を生じなければならない）において使用され得るナノ濾過膜および逆浸透膜、ならびにこのような膜を製造するための方法に関する。本発明の実施形態に従って、アミン、有機酸（例えば、プロピオン酸）および非アミン塩基を含むアミン水溶液は、多孔性基材表面に適用される。次いで、アシルハライドおよび水中で混合できない有機溶媒を含む第2の溶液は、水溶性アミン溶液に適用されて、界面重合を起こす。得られる膜は、優れた塩排除および流動率特性を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

濾過膜を生成するための方法であって、該方法は、以下の工程：

アミン水溶液を多孔性基材の表面に適用する工程であって、該アミン水溶液は、アミン、プロピオン酸および非アミン塩基を含有する、工程；

アシルハライド溶液を適用して、界面に沿って該アミン水溶液と接触させる工程であって、該アシルハライド溶液は、アシルハライドおよび有機溶媒を含む、工程；ならびに該界面にて重合を生じさせる工程、を包含する、方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、前記アミン水溶液を適用する工程は、前記多孔性基材の一部を、前記アミン水溶液でぬらす工程を包含する、方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の方法であって、前記アミン水溶液は、前記基材と接触した第 1 の表面および第 2 の表面を有する層で適用され、さらに前記アシルハライド溶液は、該第 2 表面と接触するように適用されて、前記界面を形成する、方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の方法であって、前記アミンは、ピペラジンおよび m - ポリ（フェニレンジアミン）のうちの 1 つである、方法。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の方法であって、前記非アミン塩基は、水酸化ナトリウムである、方法。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の方法であって、前記アミン水溶液を、前記アミンおよびプロピオン酸塩から調製する工程をさらに包含する、方法。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の方法であって、前記アシルハライドは、トリメソイルクロリドである、方法。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の方法であって、前記有機溶媒は、水中で混和しない、方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の方法であって、前記有機溶媒はナフサである、方法。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の方法であって、前記多孔性基材は、ポリスルホンから構成される、方法。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の方法であって、前記重合が起こった後に、前記膜を乾燥させる工程をさらに包含する、方法。

【請求項 12】

供給流体から汚染物質を分離して、生成物流体を生成するための濾過膜であって、該膜は、以下：

第 1 の表面を有する多孔性基材；および

該多孔性基材の該第 1 の表面の上にキャストされた生成物流体浸透層、を備え、

該層は、アミン水溶液およびアシルハライド溶液の界面重合反応生成物を含み、該アミン水溶液は、アミン、プロピオン酸および非アミン塩基を含み、該アシルハライド溶液は、アシルハライドおよび有機溶媒を含む、濾過膜。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の濾過膜であって、前記層は、ナノ濾過に適したサイズの孔を有する、濾過膜。

10

20

30

40

50

【請求項 14】

請求項 12 に記載の濾過膜であって、前記層は、逆浸透濾過に適したサイズの孔を有する、濾過膜。

【請求項 15】

請求項 12 に記載の濾過膜であって、前記アミンは、ピペラジンおよび m - ポリ（フェニレンジアミン）のうちの 1 つである、濾過膜。

【請求項 16】

請求項 12 に記載の濾過膜であって、前記非アミン塩基は、水酸化ナトリウムである、濾過膜。

【請求項 17】

請求項 12 に記載の濾過膜であって、前記アミン水溶液は、前記アミンおよびプロピオン酸塩を水に溶解することによって調製される、濾過膜。

【請求項 18】

請求項 12 に記載の濾過膜であって、前記アシルハライドは、トリメソイルクロリドである、濾過膜。

【請求項 19】

請求項 12 に記載の濾過膜であって、前記有機溶媒は、水中で混和しない、濾過膜。

【請求項 20】

請求項 19 に記載の濾過膜であって、前記有機溶媒はナフサである、方法。

【請求項 21】

請求項 12 に記載の濾過膜であって、前記多孔性基材は、ポリスルホンから構成される、濾過膜。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

濾過膜は、一般に、流体混合物および溶液を分離するために使用される。例えば、逆浸透膜（RO）およびナノ濾過（NF）膜は、海水または汽水の脱塩、酪農製品の製造、金属仕上げ用途における塗料固体（paint solid）および他の物質の回収などにおいて、塩、鉱物および他の溶解したイオンを除去するために使用される。RO 濾過システムのための代表的操作圧は、200 ~ 1200 psi の範囲である。同様に、NF システムの代表的な操作圧範囲は、150 ~ 300 psi である。

【0002】

このような膜は、支持体材料をキャストリング水溶液の層でコーティングし、第 2 の水溶液層を該キャストリング水溶液層に接触させ、界面重合を起こすことによって、生成され得る。

【0003】

Cadotte に対する米国特許第 4,277,344 号（「Cadotte 文献」）は、少なくとも 2 種類の 1 級アミン置換基を有する芳香族ポリアミンと、少なくとも 3 種類のアシルハライド置換基を有するアシルハライドとの界面反応によって生成される、芳香族ポリアミド膜を記載する。多孔性支持体は、モノマー芳香族ポリアミン反応物質を含む水溶液の層でコーティングされる。次いで、このコーティングされた支持体は、モノマー芳香族アミン反応性多官能性アシルハライド（好ましくは、非極性有機液体中に溶解される）を含む水溶液と接触され、次いで、乾燥される。Cadotte 文献は、トリクロロトリフルオロエタン（一般に、商品名「FREON」として知られる）の使用を記載する。

【0004】

しかし、その環境的特徴に起因して、FREON は、この意味で、もはや市販されていない。膜を作製するための代替りの溶媒または代替的プロセス（例えば、ポリアミン反応物質を、気相中でポリアシルハライドに接触させる）を使用することにより、乏しい流動率（flux）および塩類排除特性を有する膜を生じた。今日まで試みられてきた、この代替り

10

20

30

40

50

の溶媒は、一般に、より高い沸点および蒸気圧により特徴づけられる。従って、このような溶媒の使用は、膜が高温にて乾燥されることを要し、このことにより、膜が所望の流動率および排除特性を損なうことになる。

【0005】

Tomaschkeに対する米国特許第5,246,587号は、多孔性支持体材料を、ポリアミン反応物質およびアミン塩を含むキャストリング溶液で、多孔性支持体材料の上をコーティングすることによって作製される芳香族ポリアミドRO膜を記載する。提供される適切なポリアミン反応物質の例としては、以下が挙げられる：芳香族1級ジアミン（例えば、m-フェニレンジアミンまたはp-フェニレンジアミンもしくはそれらの置換誘導体（ここでこの置換基は、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシ基またはハロゲン原子である）；芳香族2級ジアミン（例えば、N,N'-ジフェニルエチレンジアミン）、シクロ脂肪族1級ジアミン（例えば、シクロヘキサレンジアミン）；シクロ脂肪族2級ジアミン（例えば、ピペラジンまたはトリメチレンジピペリジン）；ならびにキシリレンジアミン（例えば、m-キシリレンジアミン）。支持体材料は、代表的には、ポリアリールエーテルスルホン（例えば、ポリスルホンおよびポリエーテルスルホン）；ポリイミド；またはポリピリデンフルオリドから作製される。キャストリング溶液の層は、次いで、モノマー芳香族アミン反応性反応物質を含有する有機溶媒溶液と接触され、界面重合を発生させる。次いで、生成物を乾燥させて、水透過性膜を形成させる。

10

【0006】

Kooraに対する米国特許第6,245,234号は、まず、多孔性ポリスルホン支持体を、以下を含有する水溶液でコーティングすることによって作製される複合ポリアミドRO膜を記載する：1)多官能性1級アミンまたは2級アミン；2)多官能性3級アミン；および3)極性溶媒。過剰の水溶液は除去され、次いで、コーティングした支持体は、トリメソイルクロリド(TMC)および8~12個の炭素原子を有するアルカンの混合物を含有する有機溶媒溶液中で浸漬される。次いで、生じた複合膜を、0.2%炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)水溶液中ですすぐ。

20

【0007】

Hachisukaに対する米国特許第6,177,011号は、スポンジ層およびこのスポンジ層上に形成された分離層を含むRO膜を記載する。この分離層は、電気的に中性の有機物質もしくはポリマーを含むか、またはこれらでコーティングされるかのいずれかであり、その結果、その層の表面電位は、pH6にて+/-0.10mVである。

30

【0008】

Wangに対する米国特許第6,183,640号は、恒久性の内面陰イオン電荷を有するポリマー膜を記載する。その膜は、スルホンポリマー、陰イオン電荷改変剤、非溶媒および溶媒を含有する溶液から、多孔性支持体構造の上にキャストされる。

【0009】

しかし、これらの膜のいずれも、本発明の優れた流動率および塩排除特性を有さない。さらに、上記の膜製造のためのプロセスのいくつかは、多量の高価な化学物質を消費し、最終製品を、多くの普及した商業的用途において負担しきれないものにする。

40

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0010】

(詳細な説明)

本発明の実施形態は、高い流体流動率および塩排除特性を有する濾過膜（例えば、RO膜またはNF膜）を製造する方法ならびにこのような方法によって生成された膜に関する。本発明の実施形態に従う膜は、プロピオン酸および非アミン塩基を含有するアミン水溶液を細孔性基材の上に沈積させることによって作製され得る。次いで、アミン水溶液は、アシルハライドおよび有機溶媒を含有する第2の溶液と接触されて、2つの溶液層の間で界面重合を起こす。このアミン水溶液は、プロピオン酸塩を使用して生成され得る。

50

【0011】

本発明の方法の実施形態に従って作製される濾過膜は、細孔性基材の上にキャストされ得る。この基材は、基材材料を含む溶液を、ポリエステル不織布または他の裏打ち材料上にキャストすることにより調製され得る。特定の実施形態において、その基材は、ポリスルホンから作製され得る。キャスト溶液は、ポリスルホンポリマーペレット（例えば、Alpharetta, GeorgiaのBP Amoco Chemicals, Inc. から市販されるUdel-3500）を溶媒（例えば、ジメチルホルムアミド）に溶解させることによって調製され得る。平均分子量10,000を有するポリビニルピロリドン（例えば、Wayne, New JerseyのInternational Specialty Productsから市販されるK-15）は、キャスト溶液に添加され得る。代表的には、キャスト溶液は、17.00重量% ポリスルホン、82.50重量% ジメチルホルムアミドおよび0.50重量% ポリビニルピロリドンを含む。キャスト溶液は、裏打ち材料に適用され得、膜キャスト機械を使用して、固体ポリスルホン基材にゲル化され得る。代替的な基材材料が使用され得、特定の基材材料の選択は、多くの要因（例えば、その膜の商業的用途に関する化学的環境、相互作用される重合溶液など）に依存し得る。

10

【0012】

アミン水溶液は、有機酸（例えば、プロピオン酸）を水に混合することによって作製される。その溶液は、非アミン塩基（すなわち、溶液のpHは、上昇され得る）の添加によって、少なくとも部分的に中和される。水酸化ナトリウムは、この目的で適切かつ費用効果的な塩基であることが見いだされているが、他の塩基もまた使用され得る。本発明の代替的な実施形態において、アミン水溶液は、酸および非アミン塩基から間接的であるよりむしろ、塩（例えば、プロピオン酸ナトリウム）から直接調製され得る。RO膜が生成される場合、アミン（例えば、ピペラジン粉末または）、またはNF膜が生成される場合、m-ポリ（フェニレンジアミン）（MPD）は、この溶液に混合され、溶解される。アミン水溶液の特定のアミン成分の選択は、生成される膜の型に依存して変化し得る。次いで、基材は、アミン水溶液でぬらされる。任意の過剰な溶液は、（例えば、蒸発させることによって、または基材の表面に空気を吹き付けることによって）基材の表面から除去され得る。

20

【0013】

次いで、ぬらされた基材は、少量のアシルハライド（例えば、トリメソイルクロリド（TMC）、シクロヘキサン-1,3,5-トリカルボニルクロリド、イソフタロイルクロリド、およびテトラフタロイルクロリド）を含むアシルハライド溶液と接触され得る。このアシルハライドは、ナフサまたは類似の有機溶媒中に溶解され得る。溶媒は、水中で混和しないものが好ましく、アシルハライドと反応せず、選択された基材材料と化学的に適合性である。選択された溶媒の使用により火災被害が引き起こされず、かつその溶媒は、最適な温度範囲内での乾燥工程の間にその膜から容易に除去され得ることもまた好ましい。第2の溶液がぬらされた基材に適用される場合、界面重合は即座に起こり、薄いフィルム状のポリマー膜をその基材の表面上に作り出す。過剰量のアシルハライド溶液は、風乾によって、またはオープン中で高温にてその膜を乾燥させることによって除去され得る。後者は、一般により高い沸点を有するナフサまたは他の有機溶媒について好ましくあり得る。

30

40

【0014】

そのように調製されたNF膜は、連続的に巻かれて、乾燥状態で保存され得る。このような膜は、代表的には、2000 ppmのNaCl水溶液について110 psiおよび77 Fにて45~65%の塩排除を示す。その膜はまた、80~110ガロン/ft²日（gfd）の流動率を示した。比較すると、現在市販されている膜は、25~40 gfdの範囲内の流動率を示す。[利用可能なこのデータを有する場合、（発明された膜および市販されている膜の両方について）硫酸マグネシウム排除特性で置き換えられる]。本発明のより高い流動率の膜は、製品の流動率のより高いスループットおよび同じ生産高を達

50

成するために低いエネルギーの使用を可能にする範囲内で有利である。

【0015】

アミン水溶液およびアシルハライド溶液を適用する際に、その層が膜の表面にわたって、一貫した重合を確実にするために一様に適用されることが重要である。適用される層の厚みは、一般に、重合が界面にて生じ得るように、溶液の各々の正確なモル量が提供される限り、重要ではない。界面重合プロセスの使用によって、高分子量を有するポリマー層を生じる。高分子量ポリマーは、それらのより高い機械的強度および優れた排除特性の両方について好ましい。

【0016】

アミン水溶液が上記に記載されるが、その溶液のアミンおよび他の成分の性質、ならびに基材の性質に依存して、非水溶性アミン溶液を使用することが可能であり得ることに注意のこと。非水溶性アミン溶液が使用される場合、アシルハライド水溶液もまた、使用され得る。しかし、アシルハライド溶液およびアミン水溶液が実質的に混和しないことは重要である。

10

【0017】

上記の説明は、本発明の特定の実施形態に言及しているが、多くの改変が、本発明の趣旨から逸脱することなくなされ得ることは、当業者に容易に明らかであるはずである。添付の請求の範囲は、本発明の真の趣旨および範囲内にあるような改変を包含することが意図される。従って、本明細書中に開示される実施形態は、全ての局面において、例示であって制限されないと解釈されるべきであり、本発明の範囲は、前述の説明ではなく、添付の特許請求の範囲によって示される。請求の範囲の等価物の意味および範囲内にある全ての変化は、請求の範囲内に含まれることが意図される。

20

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
17 April 2003 (17.04.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/031036 A2

- (51) International Patent Classification: B01D 69/00 (81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/US02/32004 (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- (22) International Filing Date: 7 October 2002 (07.10.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/974,637 9 October 2001 (09.10.2001) US
- (71) Applicant: PTI ADVANCED FILTRATION, INC. [US/US]; 2340 Eastman Avenue, Oxnard, CA 93030 (US).
- (72) Inventor: AGARWAL, Ashok, K.; 1904 Golden Sky Circle, Westlake Village, CA 91362 (US).
- (74) Agents: CHEN, Eric, S. et al.; Pillsbury Winthrop LLP, Suite 2800, 725 South Figueroa Street, Los Angeles, CA 90017-5406 (US).
- Published: — without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/031036 A2

(54) Title: COMPOSITE NANOFILTRATION AND REVERSE OSMOSIS MEMBRANES AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57) Abstract: The present invention relates to nanofiltration and reverse osmosis membranes that may be used in a number of commercial applications in which a contaminant, such as salt, must be separated from a feed fluid, such as brackish water, to yield a purified product fluid, as well as a method for manufacturing such membranes. According to embodiments of the invention, an aqueous amine solution including an amine, an organic acid (e.g., propionic acid) and a nonamine base is applied to the surface of a porous substrate. A second solution containing an acyl halide and an organic solvent immiscible in water is then applied to the aqueous amine solution to cause interfacial polymerization to occur. The resulting membranes exhibit superior salt rejection and flux properties.

COMPOSITE NANOFILTRATION AND REVERSE OSMOSIS MEMBRANES AND
METHOD FOR PRODUCING THE SAME

BACKGROUND

Filtration membranes are commonly used to separate fluid mixtures and solutions. For example, reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) membranes are commonly used to remove salts, minerals and other dissolved ions in the desalination of seawater or brackish water, the production of dairy products, recovery of paint solids and other substances in metal finishing applications, and the like. Typical operating pressures for RO filtration systems range from 200 – 1200 psi. Similarly, the typical operating pressure range for NF systems is 150-300 psi.

Such membranes may be produced by coating a support material with layer of an aqueous casting solution and contacting a second aqueous solution layer to the aqueous casting solution layer to cause interfacial polymerization.

U.S. Patent No. 4,277,344 to Cadotte (the "Cadotte reference") describes an aromatic polyamide membrane produced by the interfacial reaction of a aromatic polyamine with at least two primary amine substituents and an acyl halide having at least three acyl halide substituents. A porous support is coated with a layer of aqueous solution containing a monomeric aromatic polyamine reactant. The coated support is then contacted with an aqueous solution containing a monomeric, aromatic, amine-reactive polyfunctional acyl halide (preferably dissolved in a nonpolar organic liquid) and then dried. The Cadotte reference describes the use of trichlorotrifluoroethane (commonly known by the trade name "FREON").

However, due to its environmental characteristics, FREON is no longer commercially available for this purpose. Using substitute solvents or alternative processes for making the membrane (such as contacting the polyamine reactant to the polyacyl halide in the vapor phase) produced membranes with inferior flux and salt rejection properties. The substitute solvents that have been tried to date are generally characterized by higher boiling points and vapor pressures. Therefore, use of such solvents requires that the membranes be dried at higher temperatures, causing the membranes to lose the desirable flux and rejection characteristics.

U.S. Patent No. 5,246,587 to Tomaschke describes an aromatic polyamide RO membrane that is made by coating a porous support material with a casting solution containing a polyamine reactant and an amine salt on a porous support material. Examples of suitable polyamine reactants provided include aromatic primary diamines (such as, m-phenylenediamine or p-phenylenediamine or substituted derivatives thereof wherein the substituent is an alkyl group, an alkoxy group, a hydroxy alkyl group, a hydroxy group or a halogen atom); aromatic

WO 03/031036

PCT/US02/32004

- 2 -

secondary diamines (such as, N, N'-diphenylethylene diamine), cycloaliphatic primary diamines (such as, cyclohexane diamine); cycloaliphatic secondary diamines (such as, piperazine or trimethylene dipiperidine); and xylylene diamines (such as m-xylylene diamine). The support material is typically made of a polyarylether sulfone, such as a polysulfone and a polyether sulfone; a polyimide; or a polyvinylidene fluoride. The layer of casting solution is then contacted with a organic solvent solution containing a monomeric, aromatic, amine-reactive reactant, causing interfacial polymerization. The product is then dried to form a water permeable membrane.

U.S. Patent No. 6,245,234 to Koo et al. describes a composite polyamide RO membrane that is made by first coating a porous polysulfone support with an aqueous solution containing: 1) a polyfunctional primary or secondary amine; 2) a polyfunctional tertiary amine; and 3) a polar solvent. The excess aqueous solution is removed and the coated support is then dipped in an organic solvent solution of trimesoyl chloride (TMC) and a mixture of alkanes having from eight to twelve carbon atoms. The resulting composite membrane is then rinsed in a 0.2% sodium carbonate (Na₂CO₃) aqueous solution.

U.S. Patent No. 6,177,011 to Hachisuka et al. describes a RO membrane comprising a sponge layer and a separation layer formed on the sponge layer. The separation layer either contains or is coated with an electrically-neutral organic substance or polymer, such that the surface zeta potential of the layer is with +/- .10 millivolts at pH 6.

U.S. Patent No. 6,183,640 to Wang describes a polymer membrane having permanent, internal anionic charges. The membrane is cast on a porous support structure from a solution containing a sulfone polymer, an anionic charge-modifying agent, a nonsolvent and a solvent.

However, none of these membranes has the superior flux and salt rejection characteristics of the present invention. Additionally, several of the processes for membrane manufacturing described above consume large quantities of expensive chemicals, making the end product unaffordable in many popular commercial applications.

DETAILED DESCRIPTION

Embodiments of the present invention are directed to methods of manufacturing a filtration membrane, such as a RO or NF membrane, with high fluid flux and salt rejection properties, as well as to membranes produced by such methods. Membranes according to embodiments of the present invention may be made by depositing an aqueous amine solution containing propionic acid and a non-amine base on a microporous substrate. The aqueous amine solution may then be contacted with a second solution containing an acyl halide and an organic

WO 03/031036

PCT/US02/32004

- 3 -

solvent to cause interfacial polymerization to occur between the two solution layers. The aqueous amine solution may be produced using a propionate salt.

Filtration membranes made according to method embodiments of the present invention may be cast upon a microporous substrate. The substrate may be prepared by casting a solution containing the substrate material on a non-woven polyester fabric or other backing material. In a particular embodiment, the substrate may be made of polysulfone. A casting solution may be prepared by dissolving polysulfone polymer pellets (e.g., Udel-3500 available from BP Amoco Chemicals, Inc. of Alpharetta, Georgia) in a solvent, such as dimethyl formamide. Polyvinylpyrrolidone (e.g., K-15 available from International Specialty Products of Wayne, New Jersey) having an average molecular weight of 10,000 may be added to the casting solution. Typically, the casting solution may contain 17.00% polysulfone, 82.50% dimethyl formamide and 0.50% polyvinylpyrrolidone by weight. The casting solution may be applied to the backing material and may be gelled into a solid polysulfone substrate using a membrane casting machine. Alternative substrate materials may be used and the selection of a particular substrate material may depend on many factors (e.g., chemical environment involved in the commercial application of the membrane, polymerization solutions being interacted, etc).

An aqueous amine solution is made by mixing an organic acid, such as propionic acid, into water. The solution is at least partially neutralized by the addition of a non-amine base (i.e., the pH of the solution may be raised). Sodium hydroxide has been found to be a suitable and cost-effective base for this purpose, although other bases may also be used. In an alternative embodiment of the present invention, the aqueous amine solution may be prepared directly from a salt, such as sodium propionate, rather than indirectly from an acid and a non-amine base. An amine such as piperazine powder, if a RO membrane is being produced, or m-poly(phenylenediamine) (MPD), if a NF membrane is being produced, is mixed into this solution and dissolved. The selection of a particular amine component of the aqueous amine solution may vary depending upon the type of membrane being produced. The substrate is then wetted with the aqueous amine solution. Any excess solution may be removed from the surface of the substrate, e.g., by evaporation or by blowing air over the surface of the substrate.

The wetted substrate may then be brought into contact with an acyl halide solution that contains a small quantity of an acyl halide, such as, trimesoyl chloride (TMC), cyclohexane-1,3,5-tricarbonyl chloride, isophthaloylchloride, and tetraphthaloyl chloride. The acyl halide may be dissolved in naphtha or a similar organic solvent. The solvent is preferable one that is immiscible in water, does not react with acyl halides and is chemically compatible with the selected substrate material. It is also preferable that use of the chosen solvent does not pose a

WO 03/031036

PCT/US02/32004

- 4 -

fire hazard and that the solvent can be easily removed from the membrane during a drying process within an optimal temperature range. When the second solution is applied to the wetted substrate, interfacial polymerization instantaneously occurs, creating a thin-film polymeric membrane on the surface of the substrate. The excess quantity of the acyl halide solution may
5 be removed by air-drying or by drying the membrane in an oven at high temperature. The latter may be preferred for naphtha or other organic solvents that generally have higher boiling points.

A NF membrane thus prepared may be continuously rolled and stored in dry condition. Such membranes typically exhibit 45-65 % salt rejection for a 2000 ppm aqueous NaCl solution at 110 psi and 77°F. The membranes also exhibited fluxes of 80-110 gallons/ft² □ day (gfd).
10 Comparatively, membranes currently on the market demonstrate fluxes within the range of 25-40 gfd. [Replace with magnesium sulfate rejection characteristics if you have this data available (both for the invented membranes and those on the market)] The higher flux membranes of the present invention are advantageous insofar as they allow for higher throughput of product fluid and use less energy to achieve the same output.

15 In applying the aqueous amine solution and the acyl halide solution, it is important that the layers be applied evenly to ensure consistent polymerization across the surface of the membrane. The thickness of the applied layers is generally not crucial, so long as the correct molar quantities of each of the solutions are provided so that polymerization can take place at the interface. The use of an interfacial polymerization process will yield produce a polymeric
20 layer with high molecular weight. High molecular weight polymers are preferred both for their higher mechanical strength as well as for their superior rejection properties.

Note that although an aqueous amine solution is described above, it may be possible to use non-aqueous amine solutions, depending on the nature of the amine and other components of the solution and the nature of the substrate. If a non-aqueous amine solution is used, an aqueous
25 acyl halide solution may also be used. However, it is important that the acyl halide solution and the aqueous amine solution be substantially immiscible.

While the description above refers to particular embodiments of the present invention, it should be readily apparent to people of ordinary skill in the art that a number of modifications may be made without departing from the spirit thereof. The accompanying claims are intended
30 to cover such modifications as would fall within the true spirit and scope of the invention. The presently disclosed embodiments are, therefore, to be considered in all aspects as illustrative and not restrictive, the scope of the invention being indicated by the appended claims rather than the foregoing description. All changes that come within the meaning and range of equivalency of the claims are intended to be embraced therein.

WO 03/031036

- 5 -

PCT/US02/32004

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A method for producing a filtration membrane, the method comprising:
applying an aqueous amine solution to a surface of said porous substrate, said aqueous amine solution including an amine, propionic acid and a non-amine base;
applying an acyl halide solution to be in contact with said aqueous amine solution along
5 an interface, said acyl halide solution including an acyl halide and an organic solvent; and
causing polymerization to occur at said interface.
2. The method according to claim 1, wherein applying said aqueous amine solution includes wetting a portion of said porous substrate with said aqueous amine solution.
3. The method according to claim 1, wherein said aqueous amine solution is applied in a layer having a first surface in contact with said substrate and a second surface, and further wherein said acyl halide solution is applied to be in contact with said second surface to form said interface.
4. The method according to claim 1, wherein said amine is one of piperazine and m-poly(phenylenediamine).
5. The method according to claim 1, wherein said non-amine base is sodium hydroxide.
6. The method according to claim 1, further including preparing said aqueous amine solution from said amine and a propionate salt.
7. The method according to claim 1, wherein said acyl halide is trimesoyl chloride.
8. The method according to claim 1, wherein said organic solvent is immiscible in water.
9. The method according to claim 8, wherein said organic solvent is naphtha.

WO 03/031036

- 6 -

PCT/US02/32004

10. The method according to claim 1, wherein said porous substrate is comprised of polysulfone.

11. The method according to claim 1, further including drying said membrane after said polymerization has occurred.

12. A filtration membrane for separating a contaminant from a feed fluid to produce a product fluid, said membrane comprising:

a porous substrate having a first surface; and

5 a product fluid-permeable layer cast on said first surface of said porous substrate, said layer comprising the interfacial polymerization reaction product of an aqueous amine solution and an acyl halide solution, wherein

said aqueous amine solution includes an amine, propionic acid and a non-amine base, and

said acyl halide solution includes an acyl halide and an organic solvent.

13. The filtration membrane according to claim 12, wherein said layer has pores of a size suitable for nanofiltration.

14. The filtration membrane according to claim 12, wherein said layer has pores of a size suitable for reverse osmosis filtration.

15. The method according to claim 12, wherein said amine is one of piperazine and m-poly(phenylenediamine).

16. The method according to claim 12, wherein said non-amine base is sodium hydroxide.

17. The method according to claim 12, wherein said aqueous amine solution is prepared by dissolving said amine and a propionate salt in water.

18. The method according to claim 12, wherein said acyl halide is trimesoyl chloride.

WO 03/031036

PCT/US02/32004

- 7 -

19. The method according to claim 12, wherein said organic solvent is immiscible in water.
20. The method according to claim 19, wherein said organic solvent is naphtha.
21. The filtration membrane according to claim 12, wherein said porous substrate is comprised of polysulfone.

【 国際公開パンフレット (コレクション) 】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau(43) International Publication Date
17 April 2003 (17.04.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2003/031036 A3

- (51) International Patent Classification: **B01D 69/12**, 67/00, 71/54
- (21) International Application Number: PCT/US2002/032004
- (22) International Filing Date: 7 October 2002 (07.10.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/974.637 9 October 2001 (09.10.2001) US
- (71) Applicant: PTI ADVANCED FILTRATION, INC. [US/US]; 2340 Eastman Avenue, Oxnard, CA 93030 (US).
- (72) Inventor: AGARWAL, Ashok, K.; 1904 Golden Sky Circle, Westlake Village, CA 91362 (US).
- (74) Agents: CHEN, Eric, S. et al.; Pillsbury Winthrop LLP, Suite 2800, 725 South Figueroa Street, Los Angeles, CA 90017-5406 (US).
- (81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published: — with international search report
- (88) Date of publication of the international search report: 22 April 2004
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 2003/031036 A3

(54) Title: COMPOSITE NANOFILTRATION AND REVERSE OSMOSIS MEMBRANES AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57) Abstract: The present invention relates to nanofiltration and reverse osmosis membranes that may be used in a number of commercial applications in which a contaminant, such as salt, must be separated from a feed fluid, such as brackish water, to yield a purified product fluid, as well as a method for manufacturing such membranes. According to embodiments of the invention, an aqueous amine solution including an amine, an organic acid (e.g., propionic acid) and a nonamine base is applied to the surface of a porous substrate. A second solution containing an acyl halide and an organic solvent immiscible in water is then applied to the aqueous amine solution to cause interfacial polymerization to occur. The resulting membranes exhibit superior salt rejection and flux properties.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/32004
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01D69/12 B01D67/00 B01D71/54		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 772 394 A (UOP INC.) 20 September 1988 (1988-09-20) the whole document	1-21
A	US 5 693 227 A (IONICS, INC.) 2 December 1997 (1997-12-02) the whole document	1-21
A	US 4 830 885 A (ALLIED-SIGNAL INC.) 16 May 1989 (1989-05-16) the whole document	1-21
A	US 4 885 091 A (ALLIED-SIGNAL INC.) 5 December 1989 (1989-12-05) the whole document	1-21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 May 2003		Date of mailing of the international search report 28/05/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 540-2440, Tx. St 651 epo nl, Fax: (+31-70) 540-3016		Authorized officer Luethje, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No. PCT/US 02/32004	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
US 4772394	A	20-09-1988	WO	9002602 A1	22-03-1990
			US	4885091 A	05-12-1989
			ZA	8806938 A	30-08-1989
US 5693227	A	02-12-1997	NONE		
US 4830885	A	16-05-1989	AU	634717 B2	04-03-1993
			AU	3966189 A	09-10-1990
			EP	0462967 A1	02-01-1992
			WO	9010494 A1	20-09-1990
			ZA	8902353 A	27-12-1989
US 4885091	A	05-12-1989	US	4772394 A	20-09-1988
			ZA	8806938 A	30-08-1989

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 アガーウォル, アシヨック ケー .

アメリカ合衆国 カリフォルニア 91362, ウェストレイク ビレッジ, ゴールデン ス
カイ サークル 1904

Fターム(参考) 4D006 GA03 GA04 MA09 MC54 NA41 NA49 NA64 PA01 PA04 PB03

PC11

4F074 AA87 AD13 CC45 CD14 CE15 CE35 DA43