



(21)申請案號：107147107

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 12 月 26 日

(51)Int. Cl.：

B01D69/12 (2006.01)**B01D63/02 (2006.01)****B01D69/08 (2006.01)****B01D69/10 (2006.01)****B01D67/00 (2006.01)**

(30)優先權：2017/12/27

日本

2017-251938

(71)申請人：日商可樂麗股份有限公司(日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：藪野洋平 YABUNO, YOUHEI (JP)；小松賢作 KOMATSU, KENSAKU (JP)；嶋村

重孝 SHIMAMURA, SHIGETAKA (JP)；濱田健一 HAMADA, KENICHI (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：7 共 57 頁

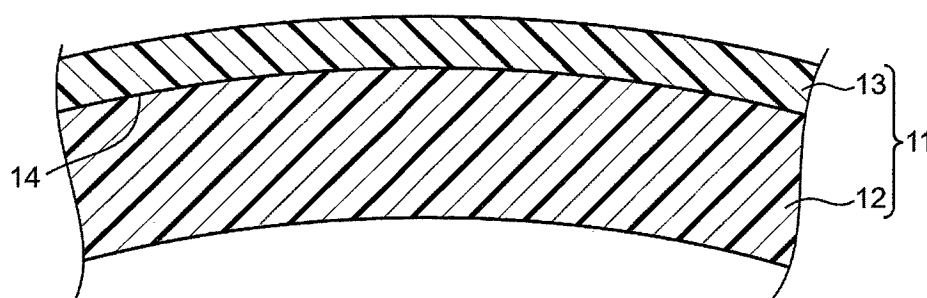
(54)名稱

複合中空絲膜、及複合中空絲膜之製造方法

(57)摘要

本發明之一態樣係一種複合中空絲膜，其具備半透膜層及中空絲狀的多孔質支撐層，其中前述半透膜層包含由多官能胺化合物與多官能酸鹵化合物所構成的交聯聚醯胺聚合物；前述支撐層具有前述支撐層的氣孔從內表面及外表面的一側朝向另一側逐漸變大的傾斜結構，其分級粒徑為 $0.001\sim 0.3\mu\text{m}$ ，前述內表面及前述外表面之中，至少於前述氣孔小的緻密面包含已交聯的親水性樹脂，前述半透膜層與前述支撐層的前述緻密面接觸。

指定代表圖：



符號簡單說明：

11 . . . 複合中空絲膜

12 . . . 支撐層

13 . . . 半透膜層

14 . . . 緻密面

圖 2

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

複合中空絲膜、及複合中空絲膜之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種複合中空絲膜、及複合中空絲膜之製造方法。

【先前技術】

【0002】從省能量、省資源及環境保護等的觀點來看，使用半透膜的膜分離技術備受矚目。該使用半透膜的膜分離技術中，例如係使用奈米過濾(Nano Filtration：NF)膜、逆滲透(Revers Osmosis：RO)膜及正滲透(Forward Osmosis：FO)膜等具備具有半透膜功能之半透膜層的膜。作為用於這種使用半透膜之膜分離技術的膜，可列舉複合膜等，其不僅具備半透膜層，亦具備支撐半透膜層之支撐層。

【0003】作為這種複合膜，可列舉例如：專利文獻1及專利文獻2所記載的膜等。

【0004】專利文獻1中記載了一種具備分離功能層的複合半透膜，其中該分離功能層包含交聯聚醯胺，而該交聯聚醯胺係使多官能胺之水溶液與多官能酸鹵化物之有機溶劑溶液在多孔性支撐膜上接觸，而藉由在既定脂肪族羧酸酯存在下的界面聚縮合所得。根據專利文獻1，其揭示了可得到能夠在更低的操作壓力下運轉的高透水性複合半透膜的主旨。

【0005】又，專利文獻 2 中記載了一種正滲透膜，其係正滲透膜，其包含親水性多孔質支撐層及第 1 聚醯胺屏障層，其中前述支撐層及前述屏障層組裝於薄膜複合膜，且在前述薄膜複合膜內互相鄰接配置。根據專利文獻 2，其揭示了可提升正滲透及滲透壓發電之性能的主旨。

先前技術文獻

專利文獻

【0006】

專利文獻 1 日本特開 2000-15067 號公報

專利文獻 2 日本特表 2013-545593 號公報

【發明內容】

【0007】本發明之目的在於提供一種能夠以半透膜層適當地進行分離、而且耐久性優異的複合中空絲膜、及前述複合中空絲膜之製造方法。

【0008】本發明之一態樣係一種複合中空絲膜，其具備半透膜層及中空絲狀的多孔質支撐層，其中前述半透膜層包含由多官能胺化合物與多官能酸鹵化合物所構成的交聯聚醯胺聚合物；前述支撐層具有前述支撐層的氣孔從內表面及外表面的一側朝向另一側逐漸變大的傾斜結構，其分級粒徑為 $0.001\sim 0.3\mu\text{m}$ ，前述內表面及前述外表面之中，至少於前述氣孔小的緻密面包含已交聯的親水性樹脂，前述半透膜層與前述支撐層的前述緻密面接觸。

【0009】上述以及其他本發明之目的、特徵及優點，可由以下的詳細記載明確得知。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖 1 係顯示本發明之一實施形態之複合中空絲膜的部分斜視圖。

圖 2 係顯示圖 1 所示之複合中空絲膜的層結構之一例的概略圖。

圖 3 係顯示圖 1 所示之複合中空絲膜的層結構之另一例的概略圖。

圖 4 係實施例 1 之複合中空絲膜所具備的支撐層之剖面的掃描式電子顯微鏡照片。

圖 5 係顯示實施例 1 之複合中空絲膜所具備的支撐層之外表面的掃描式電子顯微鏡照片的圖。

圖 6 係顯示實施例 1 之複合中空絲膜所具備的支撐層之內表面的掃描式電子顯微鏡照片的圖。

圖 7 係顯示實施例 1 之複合中空絲膜之外表面的掃描式電子顯微鏡照片的圖。

【實施方式】

用以實施發明之形態

【0011】使用具備半透膜層與支撐層之複合膜的分離技術係使用半透膜層進行分離，比起使溶質透過，該半透膜層更容易使水等的溶劑透過。亦即，在將具備半透膜層與支撐層之複合膜用於分離技術時，有助於其分離的主要是半透膜層。因此，本案發明人等著眼於要求

前述支撐層不僅要支撐前述半透膜層以提高複合膜的強度或耐久性等，而且要求不會妨礙前述半透膜層所進行的分離。

【0012】以將這種複合膜用於例如 FO 法的情況、亦即用作 FO 膜的情況進行說明。

【0013】FO 法係藉由以下方式進行分離的方法：使溶質濃度不同的 2 種溶液隔著半透膜接觸，藉此以由溶質濃度差所產生的滲透壓力差作為驅動力，而使水從溶質濃度低的稀釋溶液透過至溶質濃度高的濃縮溶液。根據本案發明人等的研究，推測在使用具備半透膜層與支撐層之複合膜作為該半透膜的情況下，作為驅動力的滲透壓力差並非由夾住複合膜而存在之溶液的溶質濃度差所產生的滲透壓力差，而是由夾住半透膜層而存在之溶液的溶質濃度差所產生的滲透壓力差。由此認為，若因支撐層內的溶液的流動性低等的理由，導致存在於支撐層內的溶液中發生溶質濃度的偏差、亦即內部濃度分極，則作為驅動力的滲透壓力差變低。因為考量到若發生這種內部濃度分極，則作為驅動力的滲透壓力差變低，故本案發明人等著眼於要求複合膜的支撐層能夠提高溶液在支撐層內的流動性，而難以發生內部濃度分極。接著，本案發明人等著眼於要求具備這種支撐層的複合膜不僅可藉由支撐層而提高強度、耐久性等，而且要求能夠以半透膜層適當地進行分離，例如，充分發揮脫鹽性能。

【0014】由於以上理由，本案發明人等著眼於要求具備半透膜層與支撐層之複合膜，可藉由支撐層來抑制妨礙前述半透膜層所進行的分離，而能夠以半透膜層適當地進行分離。再者，本案發明人等著眼於要求以支撐層提高複合膜的耐久性等，而可長期維持適當的分離。

【0015】又，作為具備半透膜層與支撐層之複合膜，可考量如專利文獻 1 所記載的具備平膜支撐層之複合膜。為了以半透膜層適當地進行分離，本案發明人等著眼於使用中空絲狀的膜作為複合膜所具備的支撐層而非使用平膜，該中空絲狀的膜在單位設置面積中的膜面積大於平膜。又，專利文獻 2 中記載了藉由界面聚合而在支撐膜的面上形成聚醯胺屏障層的中空纖維膜。

【0016】然而，根據本案發明人等的研究，若僅使用中空絲狀的膜作為支撐層，則有未在支撐層上適當形成半透膜層，而無法得到能夠以半透膜層適當地進行分離之複合中空絲膜的情況。又，亦有在半透膜層與支撐層的界面發生剝離等無法得到耐久性充分高之複合中空絲膜的情況。

【0017】本案發明人等進行各種研究的結果，發現藉由以下的本發明可達成上述目的、即提供一種能夠以半透膜層適當地進行分離、而且耐久性優異的複合中空絲膜、及前述複合中空絲膜之製造方法。

【0018】以下，對本發明之實施形態進行說明，但本發明並不限定於此。

【0019】**[複合中空絲膜]**

如圖 1 所示，本發明之實施形態的複合中空絲膜 11 為中空絲狀的膜。又，如圖 2 及圖 3 所示，前述複合中空絲膜 11 具備中空絲狀的多孔質支撐層 12 及半透膜層 13。此外，圖 1 係顯示本發明之實施形態之複合中空絲膜 11 的部分斜視圖。又，圖 2 及圖 3 係將圖 1 所示之複合中空絲膜 11 的一部分 A 放大而顯示複合中空絲膜 11 的層結構。此外，圖 2 及圖 3 係表示層的位置關係、而未特別表示層的厚度關係的概略圖。

【0020】前述半透膜層 13 包含由多官能胺化合物與多官能酸鹵化合物所構成的交聯聚醯胺聚合物、亦即使多官能胺化合物與多官能酸鹵化合物聚合而成的交聯聚醯胺。

【0021】又，前述支撐層 12 具有前述支撐層 12 的氣孔從內表面及外表面的一側朝向另一側逐漸變大的傾斜結構。作為該傾斜結構，可為從內表面朝向外表面逐漸變大的傾斜結構，亦可為從外表面朝向內表面逐漸變大的傾斜結構。所謂前述支撐層 12 的氣孔從內表面及外表面的一側朝向另一側逐漸變大的傾斜結構，係存在於內表面及外表面的一側面的氣孔小於存在於另一側面的氣孔，而前述支撐層 12 之內部的氣孔與存在於前述一側面的氣孔為同等以上、且與存在於前述另一側面的氣孔為同等以下的結構。

【0022】在前述複合中空絲膜 11 中，使前述半透膜層 13 與前述支撐層 12 的小氣孔側的表面之緻密面 14 接觸而設置。亦即，前述半透膜層 13 只要與前述支撐層 12 的緻密面 14 接觸即可，在外表面為緻密面 14 的情況下，如圖 2 所示，將前述半透膜層 13 設於前述支撐層 12 的外表面上。又，在內表面為緻密面 14 的情況下，如圖 3 所示，將前述半透膜層 13 設於前述支撐層 12 的內表面上。

【0023】

(支撐層)

如上所述，前述支撐層 12 為中空絲狀、且為多孔質。接著，前述支撐層 12 具有前述支撐層 12 的氣孔從內表面及外表面的一側朝向另一側逐漸變大的傾斜結構。

【0024】又，前述支撐層 12 的分級粒徑為 $0.001\sim 0.3\mu\text{m}$ ，較佳為 $0.001\sim 0.2\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.001\sim 0.1\mu\text{m}$ 。亦即，存在於前述緻密面的氣孔，較佳為前述支撐層的分級粒徑在上述範圍內的氣孔。若前述分級粒徑過大，則存在於前述緻密面的氣孔大，而有無法在前述緻密面上適當地形成前述半透膜層的傾向。亦即，有無法以前述半透膜層覆蓋前述緻密面整體而無法以半透膜層適當地進行分離的傾向。若將前述複合中空絲膜用作例如正滲透(FO)膜，則有難以得到充分之脫鹽性能的傾向。另一方面，若前述分級粒徑過小，則雖然能夠以半透膜層適當地進行分離，例如，能充分發揮脫

鹽性能，但有滲透通量(permeate flux)降低的傾向。因此，若前述分級粒徑在上述範圍內，則可兼具半透膜層所進行的分離與透過性。此外，分級粒徑意指支撐層可阻止通過的最小粒子的粒徑，具體而言，可列舉例如：被支撐層阻止透過的比例(支撐層所帶來的截留率)為90%時的粒子徑等。

【0025】前述支撐層 12 係耐壓強度較佳為 0.3MPa 以上且小於 5MPa，更佳為 0.3MPa 以上且小於 4MPa，再佳為 0.3MPa 以上且小於 3MPa。該耐壓強度係從支撐層的外側施加壓力時可維持支撐層形狀的最大壓力及從支撐層的內側施加壓力時可維持支撐層形狀的最大壓力之中較低的壓力。此外，所謂從支撐層的外側施加壓力時可維持支撐層形狀的最大壓力，係例如從支撐層的外側逐漸施加壓力，而將支撐層破壞時的壓力。又，所謂從支撐層的內側施加壓力時可維持支撐層形狀的最大壓力，係例如從支撐層的內側逐漸施加壓力，而支撐層破裂時的壓力。若前述耐壓強度過低，則有在使用複合中空絲膜的實用運轉中，複合中空絲膜的耐久性變得不充分的傾向。雖然前述耐壓強度越高越好，但有時實用上不需要過高的耐壓強度。

【0026】藉由包含親水性樹脂而使前述支撐層 12 親水化。又，前述支撐層 12 所包含之親水性樹脂已進行交聯。因此，前述支撐層 12 係於中空絲狀的多孔質基材上包含已交聯的親水性樹脂。只要至少於前述緻密面 14 包含已交聯之親水性樹脂即可，亦可於前述支撐層 12 的前述緻密面 14 以外的部分包含已交聯之親水性樹脂。

【0027】前述中空絲狀的多孔質基材只要是包含可構成中空絲膜之材料的基材，則並無特別限定。作為前述支撐層 12 所包含的成分(構成中空絲狀的多孔質基材的成分)，可列舉例如：丙烯酸樹脂、聚丙烯腈、聚苯乙烯、聚醯胺、聚縮醛、聚碳酸酯、聚伸苯基醚、聚伸苯硫醚、聚對苯二甲酸乙二酯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚醚醯亞胺、聚醯胺-醯亞胺、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、結晶性纖維素、聚砜、聚苯砜、聚醚砜、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)樹脂及丙烯腈苯乙烯(AS)樹脂等。其中，較佳為聚偏二氟乙烯、聚砜及聚醚砜，更佳為聚偏二氟乙烯及聚砜。該等樹脂更容易利用親水性樹脂賦予親水性，而認為包含該等樹脂的支撐層更容易形成適當的傾斜結構。因此，具備包含該等樹脂之支撐層的複合中空絲膜，能夠以半透膜層更適當地進行分離，而可提供耐久性更加優異的複合中空絲膜。又，作為前述支撐層 12 所包含之成分(構成中空絲狀的多孔質基材的成分)，可單獨使用上述例示的樹脂，亦可組合兩種以上使用。

【0028】前述親水性樹脂只要是可藉由包含於前述中空絲狀的多孔質基材中而使前述支撐層 12 親水化的樹脂，則並無特別限定。作為前述親水性樹脂，可列舉例如：纖維素、乙酸纖維素及三乙酸纖維素等的乙酸纖維素系聚合物、聚乙烯醇及聚乙烯烯醇等的乙烯醇系聚合物、聚乙二醇及聚環氧乙烷等的聚乙二醇系聚合物、聚丙烯酸鈉等的丙烯酸系聚合物及聚乙烯吡咯啉酮

等的聚乙烯吡咯啉酮系聚合物等。其中，較佳為乙烯醇系聚合物或聚乙烯吡咯啉酮系聚合物，更佳為聚乙烯醇或聚乙烯吡咯啉酮。聚乙烯醇及聚乙烯吡咯啉酮被認為更容易交聯，又，可進一步提高與半透膜層的接著性。亦即，認為若使用聚乙烯醇及聚乙烯吡咯啉酮之至少一者作為用於使前述支撐層親水化時的親水性樹脂，則該等樹脂容易交聯，而容易賦予前述支撐層適當的親水性。接著，藉由使前述支撐層包含已交聯之親水性樹脂，被認為可提高與包含前述交聯聚醯胺聚合物之半透膜層的接著性。由該等理由，認為可使前述半透膜層適當地形成於前述支撐層的緻密面上，並可充分抑制所形成之前述半透膜層從前述支撐層剝離。由於該等理由，具備包含該等樹脂作為親水性樹脂之支撐層的複合中空絲膜，能夠以半透膜層更適當地進行分離，而可提供耐久性更加優異的複合中空絲膜。又，作為前述親水性樹脂，可單獨使用上述例示的樹脂，亦可組合兩種以上使用。又，作為前述親水性樹脂，可包含甘油及乙二醇等的親水性單分子，亦可為該等的聚合物，亦可為包含該等作為與上述樹脂的共聚成分者。

【0029】前述親水性樹脂的交聯，只要是使前述親水性樹脂進行交聯，而使前述親水性樹脂對水的溶解性降低即可，可列舉例如：以不溶解於水的方式使其不溶化的交聯等。作為前述親水性樹脂的交聯，使用聚乙烯醇作為前述親水性樹脂的情況下，可列舉例如：使用甲醛的縮醛化反應或使用戊二醛的縮醛化反應等。又，使

用聚乙烯吡咯啉酮作為前述親水性樹脂的情況下，可列舉例如：與過氧化氫水的反應等。茲認為，前述親水性樹脂的交聯，若其交聯度高，則即使長期使用複合中空絲膜，亦可抑制親水性樹脂從前述複合中空絲膜溶出。因此，認為可長期抑制前述半透膜層與前述支撐層的剝離等。

【0030】前述支撐層 12 係，水相對於前述緻密面 14 的接觸角較佳為 90° 以下，更佳為 65° 以下，再佳為 $10\sim 65^\circ$ 。若前述接觸角過大，則前述支撐層的親水化不充分，而有無法在前述支撐層上適當地形成前述半透膜層的傾向。其理由考量如下。形成前述半透膜層時，首先，使構成前述半透膜層之交聯聚醯胺聚合物的原料之多官能胺化合物的水溶液與前述支撐層之前述緻密面側接觸。此時，只要水相對於前述緻密面 14 的接觸角為 90° 以下，則前述多官能胺化合物之水溶液充分滲入前述支撐層之前述緻密面側。此狀態下，使前述交聯聚醯胺聚合物的原料之多官能酸鹵化合物的有機溶劑與前述支撐層之前述緻密面側接觸後，若使其乾燥，則前述多官能胺化合物與前述多官能酸鹵化合物進行界面聚合，而以與前述支撐層之前述緻密面接觸的方式形成包含前述交聯聚醯胺聚合物的半透膜層。另一方面，若水相對於前述緻密面 14 的接觸角過大，則有前述多官能胺化合物之水溶液未充分滲入前述支撐層之前述緻密面側，而無法適當地進行上述界面聚合的傾向。因此，有無法在前述支撐層上適當地形成前述半透膜層的傾向。又，在這

種水相對於前述緻密面 14 的接觸角過大的情況下，即使形成前述半透膜層，亦有該半透膜層容易發生從前述支撐層剝離的傾向。

【0031】如上所述，較佳係使前述支撐層 12 親水化至水相對於前述緻密面 14 的接觸角成為 90° 以下，但更佳係使前述支撐層 12 整體親水化。例如，在 FO 法中使用前述複合中空絲膜進行水處理的情況下，較佳為隔著用作 FO 膜之複合中空絲膜的半透膜層而使作為供給溶液及驅動溶液的 2 種水溶液有效率地接觸。因此，若使前述支撐層整體親水化，則水溶液的供給溶液及驅動溶液在前述支撐層內有效率地擴散，故可抑制所謂的內部濃度分極，而能夠以半透膜層更適當地進行分離。又，使前述支撐層整體親水化，可更適當地進行前述支撐層的親水化。因此，在前述支撐層上更適當地形成前述半透膜層，而成為進一步抑制前述半透膜層與前述支撐層之剝離的高耐久性複合中空絲膜。

【0032】此外，前述支撐層是否親水化，可藉由將支撐層進行 IR(Infrared Spectroscopy)分析及 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)分析等來判斷。例如，藉由分別對前述支撐層的內表面、外表面、及將前述支撐層裁切而成的內部面進行上述分析，可知各位置是否存在親水性樹脂。接著，若支撐層整體存在親水性樹脂，則可知支撐層整體已親水化。亦即，只要可確認在前述支撐層的內表面、外表面及內部全部存在親水性樹脂，則可知支撐層整體已親水化。

【0033】又，亦可從透水性得知前述支撐層整體是否親水化。具體而言，若濕潤狀態下的膜間壓力差 98kPa 及 25℃下的純水之透過速度與乾燥狀態下的膜間壓力差 98kPa 及 25℃下的純水之透過速度為同等程度，則可知前述支撐層整體已親水化。具體而言，較佳係濕潤狀態下的膜間壓力差 98kPa 及 25℃下的純水之透過速度相對於乾燥狀態下的膜間壓力差 98kPa 及 25℃下的純水之透過速度為 0.9~2 倍。

【0034】作為乾燥狀態下的膜間壓力差 98kPa 及 25℃下的純水之透過速度，可列舉例如：藉由以下方法所測量的透過速度等。首先，使測量對象物的支撐層(中空絲膜)乾燥。該乾燥只要可使支撐層乾燥，則並無特別限定，但可列舉例如：以 60℃的送風恆溫乾燥器進行 24 小時以上的乾燥等。將該乾燥狀態的支撐層之一端密封，使用有效長度 20cm 的 1 條中空絲膜組件，利用純水作為原水，在過濾壓力為 98kPa、溫度 25℃的條件下進行外壓過濾，測量 1 分鐘的透水量。從該測量之透水量換算成每單位膜面積、單位時間及單位壓力的透水量，得到純水的透過速度(L/m²/時：LMH)。

【0035】又，作為濕潤狀態下的膜間壓力差 98kPa 及 25℃下的純水之透過速度，可列舉例如：藉由以下方法所測量的透過速度等。首先，使測量對象物的支撐層(中空絲膜)為濕潤狀態。本實施形態之支撐層的情況下，使支撐層所包含之親水性樹脂濕潤。成為該濕潤狀態的濕潤處理，只要可使支撐層適當成為濕潤狀態，則

並無特別限定。具體而言，使支撐層浸漬於乙醇 50 質量 % 水溶液 20 分鐘，之後，實施以純水清洗 20 分鐘等的濕潤處理。除了使用該成為濕潤狀態的中空絲膜代替乾燥狀態的中空絲膜以外，藉由與上述乾燥狀態之透過速度的測量方法相同的方法，得到膜間壓力差 98kPa 及 25℃ 下的純水之透過速度 ($L/m^2/時$: LMH)。

【0036】前述支撐層 12 係，形成於與前述緻密面 14 相反側之面的氣孔之平均徑(相反側細孔徑)，較佳為 1~50 μm ，更佳為 1~30 μm ，較佳為 1~20 μm 。若該平均徑過小，則有前述支撐層的傾斜結構中，前述支撐層的氣孔從內表面及外表面的一側朝向另一側變大的程度過低，而透過性變得不充分的傾向。又，若該平均徑過大，則有前述支撐層的強度變得不充分的傾向。

【0037】此外，前述支撐層 12 之製造方法，只要可製造如上述構成的中空絲膜，則並無特別限定。作為前述中空絲膜之製造方法，可列舉製造多孔性中空絲膜的方法等。作為這種多孔性中空絲膜之製造方法，利用相分離的方法已為人所知。作為該利用相分離的中空絲膜之製造方法，可列舉例如：非溶劑誘導相分離法 (Nonsolvent Induced Phase Separation : NIPS 法)、或熱誘導相分離法 (Thermally Induced Phase Separation : TIPS 法)等。

【0038】所謂 NIPS 法，係藉由使聚合物溶解於溶劑而成的均勻聚合物原液與不會溶解聚合物的非溶劑接觸，而以聚合物原液與非溶劑的濃度差作為驅動力之藉

由聚合物原液的溶劑與非溶劑的置換而引起相分離現象的方法。NIPS 法係，一般而言，形成之細孔的孔徑因溶劑交換速度而變化。具體而言，有溶劑交換速度越慢則細孔越粗大化的傾向。又，在中空絲膜的製造中，溶劑交換速度與非溶劑的接觸面最快，隨著朝向膜內部而變慢。因此，以 NIPS 法所製造的中空絲膜，可得到具有非對稱結構者，其係與非溶劑的接觸面附近緻密、而朝向膜內部則細孔逐漸粗大化。

【0039】又，所謂 TIPS 法，係使聚合物在高溫下溶解於高溫下可溶解但溫度降低則變得無法溶解的不良溶劑中，並藉由冷卻該溶液而引起相分離現象的方法。一般而言，熱交換速度快於 NIPS 法中的溶劑交換速度，而難以控制速度，故 TIPS 法對於膜厚方向容易形成均勻的細孔。

【0040】又，作為前述中空絲膜之製造方法，只要可製造前述中空絲膜，則並無特別限定。具體而言，作為該製造方法，可列舉如以下的製造方法。作為該製造方法，可列舉具備下述步驟的方法等：製備包含構成中空絲膜之樹脂與溶劑的製膜原液的步驟(製備步驟)；將前述製膜原液擠製成中空絲狀的步驟(擠製步驟)；及使擠製之中空絲狀的製膜原液凝固而形成中空絲膜的步驟(形成步驟)。

【0041】
(半透膜層)

前述半透膜層 13 只要是包含由多官能胺化合物與多官能酸鹵化合物所構成之交聯聚醯胺聚合物，而發揮半透膜之功能的層，則並無特別限定。

【0042】前述多官能胺化合物只要是分子內具有 2 個以上胺基的化合物，則並無特別限定。作為前述多官能胺化合物，可列舉例如：芳香族多官能胺化合物、脂肪族多官能胺化合物及脂環族多官能胺化合物等。又，作為前述芳香族多官能胺化合物，可列舉例如：間苯二胺、對苯二胺及鄰苯二胺等的苯二胺、1,3,5-三胺苯及 1,3,4-三胺苯等的三胺苯、2,4-二胺甲苯及 2,6-二胺甲苯等的二胺甲苯、3,5-二胺基苯甲酸、二甲苯二胺及 2,4-二胺酚二鹽酸鹽(阿米酚)等。又，作為前述脂肪族多官能胺化合物，可列舉例如：乙二胺、丙二胺及參(2-胺基乙基)胺等。作為前述脂環族多官能胺化合物，可列舉例如：1,3-二胺基環己烷、1,2-二胺基環己烷、1,4-二胺基環己烷、哌啶、2,5-二甲基哌啶、4-胺基甲基哌啶等。其中，較佳為芳香族多官能胺化合物，更佳為苯二胺。又，作為前述多官能胺化合物，可單獨使用上述例示的化合物，亦可組合兩種以上使用。

【0043】前述多官能酸鹵化合物(多官能酸鹵化物)只要是從分子內具有 2 個以上羧酸等酸的多官能有機酸化合物所包含之酸去除 2 個以上羥基，而使鹵素與去除羥基之酸連結而成的化合物，則並無特別限定。前述多官能酸鹵化合物只要為 2 價以上即可，較佳為 3 價以上。又，作為前述多官能酸鹵化合物，可列舉例如：多官能

酸氟化物、多官能酸氯化物、多官能酸溴化物及多官能酸碘化物等。其中，多官能酸氯化物(多官能酸氯化化合物)最容易得到、且反應性亦較高，故較適合使用，但並不限於此。又，以下例示多官能酸氯化物，但作為多官能酸氯化物以外的多官能酸鹵化物，可列舉將下述例示的氯化物變成其他鹵化物者等。

【0044】作為前述多官能酸氯化化合物，可列舉例如：芳香族多官能酸氯化化合物、脂肪族多官能酸氯化化合物及脂環族多官能氯化化合物等。作為前述芳香族多官能酸氯化化合物，可列舉例如：苯均三酸三氯化物、對苯二甲酸二氯化物、間苯二甲酸二氯化物、聯苯二羧酸二氯化物、萘二羧酸二氯化物、苯三磺酸三氯化物及苯二磺酸二氯化物等。又，作為前述脂肪族多官能酸氯化化合物，可列舉例如：丙烷二羧酸二氯化物、丁烷二羧酸二氯化物、戊烷二羧酸二氯化物、丙烷三羧酸三氯化物、丁烷三羧酸三氯化物、戊烷三羧酸三氯化物、戊二醯氯及己二醯氯等。又，作為脂環族多官能氯化化合物，可列舉例如：環丙烷三羧酸三氯化物、環丁烷四羧酸四氯化物、環戊烷三羧酸三氯化物、環戊烷四羧酸四氯化物、環己烷三羧酸三氯化物、四氫呋喃四羧酸四氯化物、環戊烷二羧酸二氯化物、環丁烷二羧酸二氯化物、環己烷二羧酸二氯化物及四氫呋喃二羧酸二氯化物等。其中，較佳為芳香族多官能酸氯化化合物，更佳為苯均三酸三氯化物。又，作為前述多官能酸鹵化合物，可單獨使用上述例示的化合物，亦可組合兩種以上使用。

【0045】

(複合中空絲膜)

本實施形態之複合中空絲膜，只要是其所具備之支撐層支撐前述半透膜層，而且不會妨礙該半透膜層進行分離的上述支撐層，則並無特別限定。亦即，本實施形態之複合中空絲膜只要是具備包含由多官能胺化合物與多官能酸鹵化合物所構成之交聯聚醯胺聚合物的半透膜層及支撐層，且前述支撐層適當發揮半透膜層之功能這樣的支撐層即可。又，作為前述支撐層，即使並非下述實施例所記載的包含交聯聚醯胺聚合物的半透膜層，只要是適當發揮各種半透膜層之功能這樣的支撐層即可。

【0046】 前述複合中空絲膜的形狀並無特別限定。前述複合中空絲膜為中空絲狀，其長邊方向的一側開放，另一側可開放亦可封閉。作為前述複合中空絲膜之開放側的形狀，可列舉例如圖1所示形狀的情況等。

【0047】 前述複合中空絲膜的外徑R1較佳為0.1~2mm，更佳為0.2~1.5mm，再佳為0.3~1.5mm。若前述外徑過小，則有前述複合中空絲膜的內徑亦變得過小的情況，此情況下，有中空部分的通液阻抗變大，而變得無法確保充分流量的傾向。接著，使用前述複合中空絲膜作為正滲透膜等的情況下，有變得無法以充分的流量使驅動溶液流動的傾向。又，若前述外徑過小，則亦有耐壓強度相對於施加至外側的壓力降低的傾向。再者，若前述外徑過小，則有前述複合中空絲膜的膜厚變得過薄的情況，此情況下，有複合中空絲膜的強度變得

不充分的傾向。亦即，有無法實現適當耐壓強度的傾向。又，若前述外徑過大，則在構成將複數複合中空絲膜收納於框體而成之中空絲膜組件時，收納於框體之中空絲膜的條數變少，故有中空絲膜的膜面積減少，而作為中空絲膜組件，實用上無法確保充分流量的傾向。若前述外徑過大，則有耐壓強度相對於從內側施加之壓力降低的傾向。因此，若前述複合中空絲膜的外徑在上述範圍內，則複合中空絲膜具有充分的強度，且能夠以透過性優異的半透膜適當地進行分離。

【0048】前述複合中空絲膜的內徑 R2 較佳為 0.05~1.5mm，較佳為 0.1~1mm，再佳為 0.2~1mm。若前述內徑過小，則有中空部分的通液阻抗變大，而變得無法確保充分流量的傾向。接著，將前述複合中空絲膜用作正滲透膜等的情況下，有變得無法以充分的流量使驅動溶液流動的傾向。又，若前述內徑過小，則有前述複合中空絲膜的外徑亦變得過小的情況，此情況下，有耐壓強度相對於施加至外側之壓力降低的傾向。又，若前述內徑過大，則有前述複合中空絲膜的外徑亦變得過大的情況，此情況下，在構成將複數複合中空絲膜收納於框體而成之中空絲膜組件時，收納於框體之中空絲膜的條數變少，故有中空絲膜的膜面積減少，而作為中空絲膜組件，實用上無法確保充分流量的傾向。接著，若前述內徑過大，則有前述複合中空絲膜的外徑亦變得過大的情況，此情況下，有耐壓強度相對於從內側施加之壓力降低的傾向。又，若前述內徑過大，則有前述複合中

空絲膜的膜厚變得過薄的情況，此情況下，有複合中空絲膜的強度變得不充分的傾向。亦即，有無法實現適當耐壓強度的傾向。因此，若前述複合中空絲膜的內徑在上述範圍內，則複合中空絲膜具有充分的強度，且能夠以透過性優異的半透膜適當地進行分離。

【0049】又，前述複合中空絲膜的膜厚 T 較佳為 $0.02\sim 0.3\text{mm}$ ，更佳為 $0.05\sim 0.3\text{mm}$ ，再佳為 $0.05\sim 0.28\text{mm}$ 。若前述膜厚過薄，則有複合中空絲膜的強度變得不充分的傾向。亦即，有無法實現適當耐壓強度的傾向。又，若前述膜厚過厚，則有透過性降低的傾向。又，若前述膜厚過厚，則亦有變得容易引起支撐層中的內部濃度分極，而妨礙半透膜進行分離的傾向。亦即，在將前述複合中空絲膜用作正滲透膜等的情況下，驅動溶液與供給溶液的接觸阻抗增大，故有透過性降低的傾向。因此，只要前述複合中空絲膜的膜厚在上述範圍內，則複合中空絲膜具有充分的強度，且透過性優異，亦能夠以半透膜適當地進行分離。

【0050】前述半透膜層 13 的膜厚係以下述界面聚合所形成的厚度。具體而言，前述半透膜層的膜厚為 $1\sim 10000\text{nm}$ ，較佳為 $1\sim 5000\text{nm}$ ，再佳為 $1\sim 3000\text{nm}$ 。若前述膜厚過薄，則有無法以半透膜層適當地進行分離的傾向。將前述複合中空絲膜用作正滲透膜等的情況下，則有無法發揮充分的脫鹽性能，而鹽逆流速度上升等這種無法以半透膜層適當地進行分離的傾向。這被認為是因為，半透膜層過薄，而無法充分發揮半透膜層的功能，

或半透膜層無法充分覆蓋支撐層上等。又，若前述膜厚過厚，則有透過性降低的傾向。這被認為是因為，半透膜層過厚，而透水阻抗變大，故水變得難以透過。

【0051】前述支撐層 12 的膜厚為前述複合中空絲膜之膜厚與前述半透膜層 13 之膜厚的差分，具體而言，為 0.02~0.3mm，更佳為 0.05~0.3mm，再佳為 0.05~0.25mm。此外，相較於支撐層，半透膜層非常薄，故支撐層的膜厚與複合中空絲膜的膜厚幾乎相同。若前述膜厚過薄，則有複合中空絲膜的強度變得不充分的傾向。亦即，有無法實現適當耐壓強度的傾向。又，若前述膜厚過厚，則有透過性降低的傾向。又，若前述膜厚過厚，則亦有變得容易引起支撐層中的內部濃度分極，而妨礙半透膜進行分離的傾向。亦即，在將前述複合中空絲膜用作正滲透膜等的情況下，驅動溶液與供給溶液的接觸阻抗增大，故有透過性降低的傾向。因此，只要前述複合中空絲膜的膜厚在上述範圍內，則複合中空絲膜具有充分的強度，且透過性優異，亦能夠以半透膜適當地進行分離。

【0052】前述複合中空絲膜可應用於使用半透膜的膜分離技術。亦即，前述複合中空絲膜可用作例如 NF 膜、RO 膜、及 FO 膜等。其中，前述複合中空絲膜較佳為用於 FO 法的 FO 膜。

【0053】一般而言，若為 RO 膜，則發揮半透膜的功能，故亦可用作 FO 膜。然而，若將以往的 RO 膜直接用作 FO 膜，則受到內部濃度分極的影響，而有無法以半透膜適當地進行分離的情況。亦即，FO 法係已知 FO

膜所進行的分離容易受到內部濃度分極的影響。若為本實施形態之複合中空絲膜，如上所述，可充分抑制內部濃度分極的發生，故亦適合作為用於 FO 法的 FO 膜使用。

【0054】

[複合中空絲膜之製造方法]

本實施形態之複合中空絲膜之製造方法，只要可製造上述複合中空絲膜，則並無特別限定。作為前述製造方法，可列舉例如以下製造方法。作為前述製造方法，其具備：使前述多官能胺化合物之水溶液與前述支撐層之前述緻密面側接觸的步驟(第 1 接觸步驟)；在已與前述多官能胺化合物之水溶液接觸的前述支撐層之前述緻密面側，再使前述多官能酸鹵化合物之有機溶劑溶液與其接觸的步驟(第 2 接觸步驟)；及使已與前述多官能胺化合物之水溶液及前述多官能酸鹵化合物之有機溶劑溶液接觸的前述支撐層乾燥的步驟(乾燥步驟)。

【0055】前述第 1 接觸步驟係使前述多官能胺化合物之水溶液與前述支撐層之前述緻密面側接觸。藉此，前述多官能胺化合物之水溶液從前述緻密面側滲入前述支撐層。

【0056】前述多官能胺化合物之水溶液係前述多官能胺化合物的濃度較佳為 0.1~5 質量%，更佳為 0.1~3 質量%。若前述多官能胺化合物的濃度過低，則有在所形成之半透膜層上形成針孔等無法形成適當之半透膜層的傾向。因此，有半透膜層所進行的分離變得不充分的傾向。又，若前述多官能胺化合物的濃度過高，則有前述

半透膜層變得過厚的傾向。接著，若前述半透膜層變得過厚，則有所得到之複合中空絲膜的透過性降低的傾向。

【0057】前述多官能胺化合物之水溶液係使前述多官能胺化合物溶解於水而成的溶液，亦可因應需求加入鹽類、界面活性劑及聚合物等的添加劑。

【0058】前述第 2 接觸步驟係在已與前述多官能胺化合物之水溶液接觸的前述支撐層之前述緻密面側，再使前述多官能酸鹵化合物之有機溶劑溶液與其接觸。藉此，在前述支撐層上形成滲入前述緻密面側的前述多官能胺化合物之水溶液與前述多官能酸鹵化合物之有機溶劑溶液的界面。接著，在前述界面中，前述多官能胺化合物與前述多官能酸鹵化合物進行反應。亦即，發生前述多官能胺化合物與前述多官能酸鹵化合物的界面聚合。藉由該界面聚合而形成交聯聚醯胺。

【0059】前述多官能酸鹵化合物之有機溶劑溶液係前述多官能酸鹵化合物的濃度較佳為 0.01~5 質量%，更佳為 0.01~3 質量%。若前述多官能酸鹵化合物的濃度過低，則有在所形成之半透膜層上形成針孔等無法形成適當之半透膜層的傾向。因此，有半透膜層所進行的分離，例如脫鹽性能變得不充分的傾向。又，若前述多官能酸鹵化合物的濃度過高，則有前述半透膜層變得過厚的傾向。接著，若前述半透膜層變得過厚，則有所得到之複合中空絲膜的透過性降低的傾向。

【0060】前述多官能酸鹵化合物之有機溶劑溶液係使前述多官能酸鹵化合物溶解於有機溶劑而成的溶液。

作為前述有機溶劑，只要是會溶解前述多官能酸鹵化合物，而不溶解於水的溶劑，則並無特別限定。作為前述有機溶劑，可列舉例如：環己烷、庚烷、辛烷及壬烷等的烷烴系飽和烴等。前述有機溶劑中亦可因應需求加入鹽類、界面活性劑及聚合物等的添加劑。

【0061】前述乾燥步驟係使已與前述多官能胺化合物之水溶液及前述多官能酸鹵化合物之有機溶劑溶液接觸的前述支撐層乾燥。在前述第 2 接觸步驟中，藉由前述多官能胺化合物之水溶液與前述多官能酸鹵化合物之有機溶劑溶液的接觸所進行的界面聚合而得的交聯聚醯胺聚合物，以覆蓋前述支撐層之前述緻密面上的方式形成。藉由使該支撐層乾燥，而使所形成之交聯聚醯胺聚合物乾燥，進而形成包含交聯聚醯胺聚合物的半透膜層。

【0062】前述乾燥只要是可使所形成之交聯聚醯胺聚合物乾燥，其溫度等並無特別限定。作為乾燥溫度，例如，較佳為 50~150℃，較佳為 80~130℃。若前述乾燥溫度過低，則不僅有乾燥變得不充分的傾向，亦有乾燥時間變得過長而生產效率降低的傾向。又，若前述乾燥溫度過高，則有所形成之半透膜層熱劣化，而難以利用半透膜適當地進行分離的傾向。例如，有脫鹽性能降低或透水性降低的傾向。又，作為乾燥時間，例如，較佳為 1~30 分鐘，更佳為 1~20 分鐘。若前述乾燥時間過短，則有乾燥變得不充分的傾向。又，若前述乾燥時間過長，則有生產效率降低的傾向。又，亦有所形成之半透膜層熱劣化，而難以利用半透膜適當地進行分離的傾向。例如，有脫鹽性能降低或透水性降低的傾向。

【0063】根據如上述的製造方法，能夠以半透膜層適當地進行分離，再者，適合製造耐久性優異的複合中空絲膜。

【0064】如上所述，本說明書揭示了各種態樣的技術，將其中主要的技術整理如下。

【0065】本發明之一態樣係一種複合中空絲膜，其具備半透膜層及中空絲狀的多孔質支撐層，其中前述半透膜層包含由多官能胺化合物與多官能酸鹵化合物所構成的交聯聚醯胺聚合物；前述支撐層具有前述支撐層的氣孔從內表面及外表面的一側朝向另一側逐漸變大的傾斜結構，其分級粒徑為 $0.001\sim0.3\mu\text{m}$ ，前述內表面及前述外表面之中，至少於前述氣孔小的緻密面包含已交聯的親水性樹脂，前述半透膜層與前述支撐層的前述緻密面接觸。

【0066】根據這種構成，能夠以半透膜層適當地進行分離，再者，可提供一種耐久性優異的複合中空絲膜。

【0067】其理由考量如下。

【0068】藉由使用中空絲狀的支撐層作為支撐層，比起形成平膜的情況，可使膜面積更廣。接著，認為即使使用中空絲狀的支撐層作為支撐層，亦可在支撐層上形成半透膜層，藉此可得到在支撐層上具備適當之半透膜層的複合中空絲膜。

【0069】作為該中空絲狀的多孔質支撐層，係使用具有傾斜結構的支撐層，該傾斜結構係使一側面為形成有前述支撐層的分級粒徑為 $0.001\sim0.3\mu\text{m}$ 這種小氣孔的

緻密面，且氣孔從該緻密面朝向另一側面逐漸變大。該支撐層至少於緻密面包含已交聯之親水性樹脂。因此，前述支撐層係至少前述緻密面已親水化。接著，使前述半透膜層與該已親水化之前述緻密面接觸。如此一來，在已親水化的前述緻密面上形成前述半透膜層，故認為在前述支撐層的緻密面上適當地形成前述半透膜層。又，前述支撐層具有氣孔從形成有前述半透膜層之前述緻密面的一側面朝向另一側面逐漸變大的傾斜結構。因具有這種傾斜結構，故前述支撐層亦可抑制該支撐層所包含之溶液的流動性的降低。亦即，具備這種支撐層的複合中空絲膜，可抑制內部濃度分極的發生。因此，前述複合中空絲膜係如上所述，不僅可在前述支撐層的緻密面上適當地形成前述半透膜層，而且可抑制內部濃度分極的發生，故認為能夠以半透膜層適當地進行分離。又，前述複合中空絲膜係在前述支撐層的緻密面上適當地形成有前述半透膜層，故認為可充分抑制彎曲等所造成的劣化的發生，而可充分提升耐久性。

【0070】由以上理由認為，能夠以半透膜層適當地進行分離，再者，可得到耐久性優異的複合中空絲膜。

【0071】又，若將前述複合中空絲膜用於例如正滲透法，則可發揮優異的脫鹽性能。接著，例如，即使使該複合中空絲膜彎曲，亦能夠維持以該半透膜層進行之適當的分離。

【0072】又，在前述複合中空絲膜中，水相對於前述緻密面的接觸角較佳為 90° 以下。

【0073】根據這種構成，能夠以半透膜層更適當地進行分離，且可提供耐久性更加優異的複合中空絲膜。這被認為是因為前述緻密面已充分親水化。亦即，認為前述支撐層包含已交聯之親水性樹脂，藉此使其親水化至水相對於前述緻密面的接觸角成為 90° 以下。

【0074】又，在前述複合中空絲膜中，前述支撐層較佳為耐壓強度為 0.3MPa 以上且小於 5MPa 。

【0075】根據這種構成，可得到耐久性更加優異的複合中空絲膜。

【0076】又，在前述複合中空絲膜中，前述親水性樹脂較佳為聚乙烯醇及聚乙烯吡咯啉酮之至少一者。

【0077】根據這種構成，能夠以半透膜層更適當地進行分離，且可提供耐久性更加優異的複合中空絲膜。

【0078】這被認為是因為聚乙烯醇及聚乙烯吡咯啉酮容易進行交聯，又，可提高與半透膜層的接著性。亦即，認為若使用聚乙烯醇及聚乙烯吡咯啉酮之至少一者作為用於使前述支撐層親水化時的親水性樹脂，則該等樹脂容易進行交聯，而可賦予前述支撐層適當的親水性。接著，認為藉由使前述支撐層包含已交聯之親水性樹脂，可提高與包含前述交聯聚醯胺聚合物之半透膜層的接著性。由該等理由，認為可使前述半透膜層適當地形成於前述支撐層的緻密面上，並可充分抑制所形成之前述半透膜層從前述支撐層剝離。因此，認為該複合中空絲膜能夠以半透膜層更適當地進行分離，且耐久性更加優異。

【0079】又，在前述複合中空絲膜中，前述支撐層較佳為包含聚偏二氟乙烯及聚砜之至少一者，更佳為包含聚偏二氟乙烯。

【0080】根據這種構成，能夠以半透膜層更適當地進行分離，且可提供耐久性更加優異的複合中空絲膜。

【0081】這被認為是因為包含該等樹脂的支撐層容易以親水性樹脂賦予親水性，再者，容易使前述支撐層形成適當的傾斜結構。

【0082】又，在前述複合中空絲膜中，較佳為使前述支撐層整體親水化。

【0083】根據這種構成，能夠以半透膜層更適當地進行分離，且可提供耐久性更加優異的複合中空絲膜。這被認為是因為可在前述支撐層上更適當地形成前述半透膜層。

【0084】又，前述複合中空絲膜較佳為用於正滲透法的正滲透膜。

【0085】正滲透法係正滲透膜所進行的分離容易受到內部濃度分極的影響，此已為人所知。若為前述複合中空絲膜，則可充分抑制內部濃度分極的發生，故可適合作為用於正滲透法的正滲透膜使用。

【0086】又，本發明之其他一態樣係前述複合中空絲膜之製造方法，其係包含下述步驟的複合中空絲膜之製造方法：使前述多官能胺化合物之水溶液與前述支撐層之前述緻密面側接觸；在已與前述多官能胺化合物之水溶液接觸的前述支撐層之前述緻密面側，再使前述多

官能酸鹵化合物之有機溶劑溶液與其接觸；及使已與前述多官能胺化合物之水溶液及前述多官能酸鹵化合物之有機溶劑溶液接觸的前述支撐層乾燥。

【0087】根據這種構成，能夠以半透膜層適當地進行分離，再者，適合製造耐久性優異的複合中空絲膜。

【0088】本發明係鑒於該等情況而完成的發明，能夠以半透膜層適當地進行分離，再者，可提供一種耐久性優異的複合中空絲膜、及前述複合中空絲膜之製造方法。

【0089】以下，藉由實施例進一步具體說明本發明，但本發明的範圍並不限定於此。

實施例

【0090】

[實施例 1]

(支撐層的製作)

作為複合中空絲膜的支撐層，係使用藉由下述方法而得的中空絲膜。

【0091】首先，將作為構成中空絲膜(支撐層)之樹脂的聚偏二氟乙烯(PVDF：ARKEMA 股份有限公司製的 Kynar741)、作為溶劑的 γ 丁內酯(GBL：三菱化學股份有限公司製的 GBL)、作為親水性樹脂的聚乙烯吡咯啉酮(PVP：BASF JAPAN 股份有限公司製的 Sokalan K-90P)及作為添加劑的聚乙二醇(三洋化成工業股份有限公司製的 PEG-600)以使質量比成為 30：56：7：7 的方式製備混合物。於 90℃ 的恆溫下使該混合物在溶解槽內溶解，藉此得到製膜原液。

【0092】將所得到的 90℃之製膜原液擠製成中空狀。此時，將作為內部凝固液的 γ 丁內酯 (GBL：三菱化學股份有限公司製的 GBL) 與甘油 (花王股份有限公司製的精製甘油) 於 65℃ 的恆溫下以使質量比成為 15：85 的方式進行混合，並將混合而成的混合物與製膜原液同時吐出。

【0093】使與該內部凝固液一同擠製的製膜原液經由 5cm 的空轉距離，浸漬於作為外部凝固液的 80℃ 之水中。藉此，使製膜原液固化而得到中空絲膜。

【0094】接著，將所得到之中空絲膜在水中進行清洗。藉此，將溶劑與過剩的親水性樹脂從中空絲膜中抽取去除。

【0095】接著，使該中空絲膜浸漬於包含 3 質量% 之過氧化氫的水溶液。藉此，中空絲膜所包含的親水性樹脂進行交聯。之後，使該中空絲膜浸漬於水中。藉此，將交聯不充分的親水性樹脂從中空絲膜中去除。由此可知，存在於中空絲膜中的親水性樹脂係藉由交聯而不溶化的親水性樹脂。如上所述，將以此方式所得到之中空絲膜用作複合中空絲膜的支撐層。

【0096】

(膜結構、相反側細孔徑)

接著，該支撐層具有外表面為緻密面、且內部氣孔從該緻密面往內表面逐漸變大的傾斜結構。亦可由掃描式電子顯微鏡的觀察得知具有該傾斜結構。

【0097】具體而言，使用掃描式電子顯微鏡(日立製作所股份有限公司製的 S-3000N)觀察前述支撐層的膜結構(剖面、內表面及外表面)。其結果顯示於圖 4~6。首先，圖 4 係實施例 1 之複合中空絲膜所具備的支撐層之剖面的掃描式電子顯微鏡照片。又，圖 5 係顯示實施例 1 之複合中空絲膜所具備的支撐層之外表面的掃描式電子顯微鏡照片的圖。又，圖 6 係顯示實施例 1 之複合中空絲膜所具備的支撐層之內表面的掃描式電子顯微鏡照片的圖。由該等所得到之圖像可知，前述支撐層係具有傾斜結構的中空絲膜，其中該傾斜結構係存在於外表面的孔小於存在於內表面的孔。

【0098】又，從以掃描式電子顯微鏡照片觀察中空絲膜的內表面而得之照片，確認所有氣孔的直徑之平均值，並從該平均值可得知存在於緻密面的相反側之面(在實施例 1 中為內表面)的氣孔之直徑(相反側細孔徑)為 $10\mu\text{m}$ 。

【0099】

(分級粒徑)

接著，用以下方法測量所得到之中空絲膜(支撐層)的分級粒徑。

【0100】測量具有不同粒徑的至少兩種粒子(日揮觸媒化成股份有限公司製的 CATALOID SI-550、CATALOID SI-45P、CATALOID SI-80P；Dow Chemical 股份有限公司製的粒徑 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 的聚苯乙烯乳膠等)的截留率，以其測量值為基準，在下述近似式中，求出 R 為 90 時 S 的值，將其作為分級粒徑。

【0101】

$$R=100/(1-m \times \exp(-a \times \log(S)))$$

上述式中的 a 及 m 係由中空絲膜所決定的常數，其係以兩種以上的截留率的測量值為基準所算出。

【0102】又，分級粒徑小於 $0.01\mu\text{m}$ 的情況下，代替上述測量方法，將由以下測量方法所測量的史脫克斯直徑作為分級粒徑，該史脫克斯直徑係以截留率因中空絲膜而成為 90% 之被過濾物的分子量(分級分子量)為基礎。

【0103】其測量方法係使用具有不同分子量的至少兩種聚葡萄糖(例如，東京化成工業股份有限公司製的聚葡萄糖-40 及聚葡萄糖-70 等)代替具有不同粒徑的至少兩種粒子，以相同的方法求出 R 為 90 時的 S ，將其作為分級分子量。使用下述史脫克斯式，從求得之分級分子量算出史脫克斯直徑，將該史脫克斯直徑作為分級粒徑。

【0104】此外，史脫克斯式為下述式。

【0105】

$$R_s=2KT/(6\pi\eta D)$$

上述式中， R_s 表示史脫克斯直徑。 K 表示波茲曼常數，為 1.381×10^{-23} 。又， K 為絕對溫度的 298°C ， η 表示溶劑的黏度，為 $0.00089\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。接著，此處， D 係 $8.76 \times 10^{-9} \times S^{-0.48}$ ，其係被提案作為鏈狀高分子的分子量與擴散係數的相關式。亦即， $D=8.76 \times 10^{-9} \times S^{-0.48}$ 。

【0106】由上述測量方法所得到的分級粒徑為 $0.02\mu\text{m}$ 。

【0107】

(水的接觸角)

水相對於緻密面的接觸角係以下述方式進行測量。

【0108】首先，使支撐層的緻密面露出。此外，實施例 1 中使用的支撐層係外表面為緻密面，故亦可直接露出。此處，內表面為緻密面的情況下，將支撐層沿著長邊方向切斷而使內表面露出。

【0109】接著，於支撐層的緻密面滴下水滴，拍攝此瞬間的圖像。接著，測量水滴表面接觸緻密面處的水滴表面與緻密面所形成的角度。該角度為水的接觸角。使用協和界面科學股份有限公司製的 Drop Master 700 作為測量裝置。

【0110】由上述測量方法所得到的水相對於緻密面的接觸角為 45° 。

【0111】

(耐壓強度)

耐壓強度係以下述方法進行測量。

【0112】首先，製作使用中空絲膜的中空絲膜組件，該中空絲膜係將支撐層的中空絲膜之一端封閉並使另一端開放。以使施加至支撐層外側的壓力逐漸提高的方式對該中空絲膜組件加壓，測量支撐層破壞時的壓力。又，以使施加至支撐層內側的壓力逐漸提高的方式對該中空絲膜組件加壓，測量支撐層破裂時的壓力。將該所測量的 2 個壓力之中較低的壓力作為耐壓強度。

【0113】由上述測量方法所得到之耐壓強度為 0.5MPa。

【0114】

(親水化處理)

由親水性判斷支撐層的中空絲膜整體是否親水化。

【0115】測量對象物的支撐層(中空絲膜)之乾燥狀態下在膜間壓力差 98kPa 及 25℃下的純水之透過速度。具體而言，首先，以 60℃的送風恆溫乾燥器使測量對象物的支撐層(中空絲膜)乾燥 24 小時以上。使用將該經乾燥之支撐層的一端密封且有效長度為 20cm 的 1 條中空絲膜組件，並利用純水作為原水，在過濾壓力為 98kPa、溫度 25℃的條件下進行外壓過濾，測量 1 分鐘的透水量。從該所測量的透水量換算成每單位膜面積、單位時間及單位壓力的透水量，得到純水的透過速度 ($L/m^2/時$ ：LMH)。將該透過速度作為乾燥狀態下在膜間壓力差 98kPa 及 25℃下的純水之透過速度。

【0116】有別於上述乾燥狀態下的透過速度，測量對象物的支撐層(中空絲膜)之濕潤狀態下在膜間壓力差 98kPa 及 25℃下的純水之透過速度。具體而言，首先，使測量對象物的支撐層(中空絲膜)浸漬於乙醇 50 質量% 水溶液 20 分鐘，之後，以純水清洗 20 分鐘，藉此實施濕潤處理。除了使用該成為濕潤狀態的中空絲膜代替乾燥狀態的中空絲膜以外，藉由與上述乾燥狀態之透過速度的測量方法相同的方法得到膜間壓力差 98kPa 及 25℃下的純水之透過速度 ($L/m^2/時$ ：LMH)。將該透過速度作為濕潤狀態下在膜間壓力差 98kPa 及 25℃下的純水之透過速度。

【0117】接著，算出濕潤狀態下在膜間壓力差 98kPa 及 25℃下的純水之透過速度相對於乾燥狀態下在膜間壓力差 98kPa 及 25℃下的純水之透過速度的比值。

【0118】該比值為 1.0 倍。由此可知，乾燥狀態下的透過速度與濕潤狀態下的透過速度幾乎相等。由此可確認支撐層整體已親水化。

【0119】又，分別對支撐層的內表面、外表面及將前述支撐層裁切而成的內部面進行 IR 分析。藉由該分析，確認前述支撐層的內表面、外表面及內部全部存在親水性樹脂。因此，由此亦可確認支撐層整體已親水化。

【0120】

(半透膜層的製作)

在前述支撐層的緻密面(實施例 1 中為外表面)側形成半透膜層。

【0121】具體而言，首先，使前述支撐層浸漬於乙醇 50 質量%水溶液 20 分鐘，之後，以純水清洗 20 分鐘，藉此實施濕潤處理。以不與其他支撐層接觸的方式，將該經實施濕潤處理的濕潤狀態之支撐層固定於框上。接著，以使芳香族多官能胺化合物的間苯二胺之 2 質量%水溶液與支撐層之緻密面側接觸的方式，使該支撐層浸漬於間苯二胺之 2 質量%水溶液 2 分鐘。藉此，使間苯二胺之 2 質量%水溶液從支撐層的緻密面側滲入。之後，將未滲入支撐層的多餘間苯二胺之 2 質量%水溶液去除。

【0122】接著，以使芳香族酸鹵化合物的苯均三酸三氯化物之 0.2 質量%己烷溶液與支撐層的緻密面側接

觸的方式，使該支撐層浸漬於苯均三酸三氯化物之 0.2 質量%己烷溶液 1 分鐘。藉此，形成滲入前述支撐層之緻密面側的間苯二胺水溶液與苯均三酸三氯化物之己烷溶液的界面。接著，在該界面上，間苯二胺與苯均三酸三氯化物的界面聚合會進行，而形成交聯聚醯胺聚合物。

【0123】之後，以 90℃的乾燥機使形成有交聯聚醯胺聚合物的支撐層乾燥。藉此，以與前述緻密面接觸的方式，在前述支撐層的緻密面側形成半透膜層。由掃描式電子顯微鏡的觀察亦可知形成有該半透膜層。具體而言，使用掃描式電子顯微鏡(日立製作所股份有限公司製的 S-3000N)觀察在前述支撐層形成有半透膜層之複合中空絲膜的外表面。其結果顯示於圖 7。此外，圖 7 係顯示實施例 1 的複合中空絲膜之外表面的掃描式電子顯微鏡照片的圖。由該所得之圖像可知，在前述複合中空絲膜的外表面側適當地形成半透膜層。此外，所形成之半透膜層係厚度為 200nm。又，支撐層的厚度為 0.2mm。

【0124】

(複合中空絲膜)

由上述製造方法得到具備支撐層與半透膜層的複合中空絲膜。該複合中空絲膜係外徑為 1.0mm，內徑為 0.6mm，膜厚為 0.2mm。此外，複合中空絲膜的膜厚與支撐層的膜厚幾乎相同。這是因為相較於支撐層，半透膜層非常薄，故其厚度在誤差範圍內。

【0125】

[評價]

藉由以下所示的方法，對以上述方式所得到之複合中空絲膜進行評價。

【0126】

(逆滲透 RO 模式下的性能評價)

使用逆滲透(RO)法測量所得到之複合中空絲膜的透水性及脫鹽率。

【0127】具體而言，於所得到之複合中空絲膜，對作為模擬海水的 500mg/L 之 NaCl 水溶液施加 0.3MPa 的壓力，進行過濾。測量此時的透水量與所得到之水的 NaCl 含量。從該所測量之透水量換算成每單位膜面積、單位時間及單位壓力的透水量，得到純水的透過速度 ($L/m^2/時$: LMH)。將該透過速度作為透水性進行評價。又，由所得到之水的 NaCl 含量算出脫鹽率(%)。

【0128】

(正滲透 FO 模式下的性能評價)

使用正滲透(FO)法測量所得到之複合中空絲膜的透水性及鹽逆流速度。

【0129】具體而言，隔著所得到之複合中空絲膜配置作為模擬驅動溶液(模擬 DS)的 0.5M 之 NaCl 水溶液與作為模擬供給溶液(模擬 FS)的離子交換水，進行過濾。此時，於複合中空絲膜的半透膜層側流動模擬 FS，於複合中空絲膜的支撐層側流動模擬 DS。由模擬 FS 與模擬 DS 的各重量變化算出水從模擬 FS 往模擬 DS 的透水量。接著，從該所算出之透水量換算成每單位膜面積、單位

時間及單位壓力的透水量，得到純水的透過速度 ($L/m^2/$ 時：LMH)。將該透過速度作為透水性進行評價。又，測量模擬 FS 的鹽濃度變化。由該鹽濃度的變化得到鹽逆流速度 ($g/m^2/$ 時：gMH)。

【0130】

(耐久性：彎曲 10 次後的 RO 模式)

使所得到之複合中空絲膜彎曲 10 次後，藉由與上述逆滲透 RO 模式下的性能評價相同的方法求出脫鹽率。由該脫鹽率相對於上述逆滲透 RO 模式下之脫鹽率的降低程度可知複合中空絲膜的耐久性。

【0131】又，與上述評價不同，進行以下評價。首先，使離子交換水透過所得到之複合中空絲膜 4 週。將已使該離子交換水透過的複合中空絲膜彎曲 10 次後，藉由與上述逆滲透 RO 模式下的性能評價相同的方法求出脫鹽率。由該脫鹽率相對於上述逆滲透 RO 模式下之脫鹽率的降低程度可知親水性樹脂從複合中空絲膜溶出的程度。

【0132】該等評價結果與複合中空絲膜的製造條件等一併顯示於表 1。

【0133】

[實施例 2]

除了替換內部凝固液與外部凝固液以外，與實施例 1 相同地製造複合中空絲膜。具體而言，使用水作為內部凝固液，使用 γ 丁內酯 (GBL：三菱化學股份有限公司製的 GBL) 與甘油 (花王股份有限公司製的精製甘油) 的混

合液作為外部凝固液，除此以外，與實施例 1 相同地製造複合中空絲膜。藉由替換內部凝固液與外部凝固液，該複合中空絲膜係支撐層的內表面成為緻密面、而在內表面上形成有半透膜層的複合中空絲膜。其他的支撐層之性狀及複合中空絲膜之評價結果等顯示於表 1。

【0134】

[實施例 3]

除了將擠製成中空絲狀時製膜溶液的溫度從 90℃變更成 120℃，並將外部凝固液的溫度從 80℃變更成 90℃以外，與實施例 1 相同地製造複合中空絲膜。其他的支撐層之性狀及複合中空絲膜之評價結果等顯示於表 1。

【0135】

[實施例 4]

作為親水性樹脂，使用聚乙稀醇(PVA：KURARAY 股份有限公司製的 PVA-505)代替聚乙稀吡咯啉酮(PVP)，作為其交聯，使用包含 1 質量%之甲醛且包含 3 質量%之硫酸的水溶液代替過氧化氫水溶液進行交聯，除此以外，與實施例 1 相同地製造複合中空絲膜。其他的支撐層之性狀及複合中空絲膜之評價結果等顯示於表 1。

【0136】

[實施例 5]

除了使用下述支撐層作為支撐層以外，與實施例 1 相同地製造複合中空絲膜。其他的支撐層之性狀及複合中空絲膜之評價結果等顯示於表 1。

【 0137 】

(支撐層的製作)

作為複合中空絲膜的支撐層，使用由下述方法所得到的中空絲膜。

【 0138 】 首先，以使作為構成中空絲膜(支撐層)之樹脂的聚砜(PSF：BASF JAPAN 股份有限公司製的 Ultrason S3010)、作為溶劑的二甲基甲醯胺(DMF：三菱瓦斯化學股份有限公司製的 DMF)、作為添加劑的聚乙二醇(三洋化成工業股份有限公司製的 PEG-600)、作為親水性樹脂的聚乙烯吡咯啉酮(PVP：BASF JAPAN 股份有限公司製的 Sokalan K-90P)成為質量比 20：48：30：2 的方式製備混合物。於 25℃的恆溫下使該混合物在溶解槽內溶解，藉此得到製膜原液。

【 0139 】 將所得到的 25℃之製膜原液擠製成中空狀。此時，將作為內部凝固液的 25℃之水與製膜原液同時吐出。

【 0140 】 使與該內部凝固液一同擠製的製膜原液經由 5cm 的空轉距離，浸漬於作為外部凝固液的 60℃之水中。藉此，使製膜原液固化而得到中空絲膜。

【 0141 】 接著，使該中空絲膜浸漬於包含 3 質量%之過氧化氫的水溶液中。藉此，中空絲膜所包含之親水性樹脂進行交聯。之後，使該中空絲膜浸漬於水中。藉此，將交聯不充分的親水性樹脂從中空絲膜去除。由此可知，存在於中空絲膜中的親水性樹脂係藉由交聯而不溶化的親水性樹脂。

【0142】接著，該支撐層具有內表面為緻密面、且內部氣孔從該緻密面往外表面逐漸變大的傾斜結構。亦可由掃描式電子顯微鏡的觀察得知具有該傾斜結構。

【0143】具體而言，使用掃描式電子顯微鏡(日立製作所股份有限公司製的 S-3000N)觀察前述支撐層的膜結構(剖面、內表面及外表面)。由所得之圖像可知，前述支撐層係具有傾斜結構的中空絲膜，其中該傾斜結構係存在於內表面的孔小於存在於外表面的孔。

【0144】

[比較例 1]

除了不進行使親水性樹脂交聯的交聯處理以外，與實施例 1 相同地製造複合中空絲膜。其他的支撐層之性狀及複合中空絲膜之評價結果等顯示於表 1。

【0145】

[比較例 2]

除了使用中空絲膜(KURARAY 股份有限公司製的 LP 膜)作為支撐層以外，與實施例 1 相同地製造複合中空絲膜。該 LP 膜具有外表面為緻密面的傾斜結構，其分級粒徑為 $2.0\mu\text{m}$ ，相反側細孔徑為 $10\mu\text{m}$ 。接著，該 LP 膜包含聚乙烯醇(PVA：KURARAY 股份有限公司製的 PVA-505)的交聯體。其他的支撐層之性狀及複合中空絲膜之評價結果等顯示於表 1。

【0146】

[比較例 3]

不進行使親水性樹脂交聯的交聯處理，而使支撐層浸漬於水中，直到不會從所得到之支撐層溶出親水性樹脂為止，除此以外，與實施例 1 相同地製造複合中空絲膜。其他的支撐層之性狀及複合中空絲膜之評價結果等顯示於表 1。

【0147】

[比較例 4]

除了將形成半透膜層的面從支撐層的外表面(緻密面)變更成支撐層的內表面(與緻密面相反側的面)以外，與實施例 1 相同地製造複合中空絲膜。亦即，除了在前述支撐層的內表面進行界面聚合以外，與實施例 1 相同地製造複合中空絲膜。

【0148】所得到之複合中空絲膜無法適當地形成半透膜層。又，如上所述，使用正滲透(FO)法測量所得到之複合中空絲膜的透水性及鹽逆流速度。其結果，純水的透過速度(透水性)超過 $100\text{L}/\text{m}^2/\text{小時}$ (LMH)，脫鹽率亦為 0%。由此認為，與緻密面相反側的面(支撐層的內表面)中，細孔過大，故無法適當地形成半透膜層。亦即，可確認在非緻密面、與緻密面相反側的面中無法適當地形成半透膜層。

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4		
支撐層	緻密面	外表面	內表面	外表面	外表面	內表面	外表面	外表面	外表面	外表面		
	分級粒徑(μm)	0.02	0.02	0.1	0.01	0.002	0.02	2	0.02	0.02		
	耐壓強度(MPa)	0.5	0.5	0.3	0.5	2.9	0.5	0.5	0.5	0.5		
	親水性樹脂	PVP	PVP	PVP	PVA	PVP	PVP	PVA	PVP	PVP		
	交聯處理	有	有	有	有	有	無	有	無	有		
	水的接觸角(°)	45	47	45	60	63	42	50	91	45		
	親水化處理	膜整體	膜整體	膜整體	膜整體	膜整體	膜整體	膜整體	無	膜整體		
	膜結構	傾斜結構	傾斜結構	傾斜結構	傾斜結構	傾斜結構	傾斜結構	傾斜結構	傾斜結構	傾斜結構		
	相反側細孔徑(μm)	10	10	20	5	1	10	10	10	10		
	膜材料	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF	PSF	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF		
半透膜層	多官能胺化合物的水溶液		半透膜層的形成面		外表面	內表面	外表面	外表面	外表面	內表面		
			種類	芳香族	芳香族	芳香族	芳香族	芳香族	芳香族			
	多官能酸鹵化化合物的有機溶劑溶液		濃度(質量%)	2	2	2	2	2	2	2		
			濃度(質量%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
	乾燥溫度(°C)		有機溶劑	己烷	己烷	己烷	己烷	己烷	己烷	己烷		
			90	90	90	90	90	90	90			
	複合中空絲膜	外徑(mm)		1.0	1.0	1.3	1.0	0.5	1.0	1.3	1.0	
		內徑(mm)		0.6	0.6	0.75	0.6	0.2	0.6	0.75	0.6	
		膜厚(mm)		0.2	0.2	0.275	0.2	0.15	0.2	0.275	0.2	
	評價	RO	透水性(LMH)		0.25	0.21	0.46	0.11	0.07	0.27	0.38	>100
脫鹽率(%)			93.2	95.8	90.3	96.6	98.8	91.5	-	90.8	0	
FO		透水性(LMH)		4.67	4.22	7.67	2.67	0.88	4.55	-	0.97	-
		鹽逆流速(gMH)		0.27	0.21	1.12	0.16	0.11	0.34	-	2.23	-
彎曲 10 次後的 RO		脫鹽率(%)		92.6	95.2	88.6	96.3	92.8	87.8	-	34.1	-
		水浸漬後的脫鹽率(%)		92.8	94.6	85.1	94.1	89.8	65.2	-	-	-

【0150】此外，表 1 中的評價顯示為「-」處，表示複合中空絲膜無法作為正滲透膜或逆滲透膜發揮功能。又，在表 1 中，「>100」表示大於 100。

【0151】由表 1 可知，具備包含使多官能胺化合物與多官能酸鹵化合物聚合而成之交聯聚醯胺聚合物的半透膜層及中空絲狀的多孔質支撐層，前述支撐層具有分級粒徑為 $0.001\sim 0.3\mu\text{m}$ 的傾斜結構並包含已交聯之親水性樹脂，前述半透膜層與前述緻密面接觸的複合中空絲膜的情況(實施例 1~5)下，在用作逆滲透膜時，其透水性優異，脫鹽性能亦為優異。又，實施例 1~5 之複合中空絲膜在用作正滲透膜時，其透水性亦為優異，且鹽逆流速度低。由該等可知，實施例 1~5 之複合中空絲膜能夠以半透膜層適當地進行分離。這被認為是因為可在支撐層上適當地形成半透膜層，再者，不易妨礙該所形成之半透膜層進行分離。

【0152】再者，可知實施例 1~5 之複合中空絲膜，即便使其彎曲 10 次後，或使其長期通水並彎曲 10 次後，亦可抑制脫鹽率的降低，且耐久性亦為優異。這被認為是因為適當形成的半透膜層不易因彎曲等而發生從支撐層剝離等的損傷。

【0153】相對於此，未進行交聯處理的比較例 1 之複合中空絲膜係支撐層中包含親水性樹脂，故認為可在其支撐層上適當地形成半透膜層，即便使其彎曲 10 次後，亦可抑制脫鹽率的降低。然而，長期使其通水並彎曲 10 次後，則無法充分抑制脫鹽率的降低。這被認為是

因爲未將親水性樹脂進行交聯處理，故親水性樹脂因通水而從支撐層溶出，由此所形成之半透膜層因彎曲等而發生從支撐層剝離等的損傷。

【0154】又，支撐層的分級粒徑超過 $0.3\mu\text{m}$ 的情況(比較例 2)下，認爲位於緻密面之氣孔的直徑過大，而無法適當地形成半透膜層，進而無法以半透膜層適當地進行分離。此外，表 1 中的比較例 2 的評價顯示爲「-」，表示複合中空絲膜無法作爲正滲透膜或逆滲透膜發揮功能。

【0155】又，未進行交聯處理而且使親水性樹脂溶出的比較例 3 之複合中空絲膜係支撐層爲疏水性，故認爲半透膜層發生從支撐層剝離等的損傷，使其彎曲 10 次後，則無法充分抑制脫鹽率的降低。此外，使其長期通水並彎曲 10 次後，結果其脫鹽率當然不佳，故未進行測量，而其評價顯示爲「-」。

【0156】又，使半透膜層形成於與支撐層的緻密層相反側之面的情況(比較例 4)下，如上所述，認爲位於形成有半透膜層之面的氣孔之直徑過大，而無法適當地形成半透膜層，進而無法以半透膜層適當地進行分離。此外，表 1 中的比較例 4 的評價顯示爲「-」，表示複合中空絲膜無法作爲逆滲透膜發揮功能。

【0157】本申請係以 2017 年 12 月 27 日提出申請的日本專利申請特願 2017-251938 爲基礎者，其內容包含於本申請案。

【0158】爲了表達本發明，通過上述的實施形態適當且充分地說明本發明，但應意識到只要是本發明所屬技術領域中具有通常知識者，則可容易將上述實施形態進行變更及/或改良。因此，本發明所屬技術領域中具有通常知識者所實施的變更形態或改良形態，只要在不脫離申請專利範圍所記載的請求項之權利範圍的級別，則應理解爲該變更形態或該改良形態包含於該請求項之權利範圍內。

產業上的可利用性

【0159】根據本發明，能夠以半透膜層適當地進行分離，再者，可提供一種耐久性優異的複合中空絲膜、及前述複合中空絲膜之製造方法。

【符號說明】

【0160】

R1	外徑
R2	內徑
A	複合中空絲膜 11 的一部分
T	膜厚
11	複合中空絲膜
12	支撐層
13	半透膜層
14	緻密面

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

複合中空絲膜、及複合中空絲膜之製造方法

【中文】

本發明之一態樣係一種複合中空絲膜，其具備半透膜層及中空絲狀的多孔質支撐層，其中前述半透膜層包含由多官能胺化合物與多官能酸鹵化合物所構成的交聯聚醯胺聚合物；前述支撐層具有前述支撐層的氣孔從內表面及外表面的一側朝向另一側逐漸變大的傾斜結構，其分級粒徑為 $0.001\sim 0.3\mu\text{m}$ ，前述內表面及前述外表面之中，至少於前述氣孔小的緻密面包含已交聯的親水性樹脂，前述半透膜層與前述支撐層的前述緻密面接觸。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 2。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 11 複 合 中 空 絲 膜
- 12 支 撐 層
- 13 半 透 膜 層
- 14 緻 密 面

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

- 1.一種複合中空絲膜，其具備半透膜層及中空絲狀的多孔質支撐層，其中，

該半透膜層包含由多官能胺化合物與多官能酸鹵化合物所構成的交聯聚醯胺聚合物；

該支撐層具有該支撐層的氣孔從內表面及外表面的一側朝向另一側逐漸變大的傾斜結構，其分級粒徑為 $0.001\sim 0.3\mu\text{m}$ ，該內表面及該外表面之中，至少於該氣孔小的緻密面包含已交聯的親水性樹脂，該半透膜層與該支撐層的該緻密面接觸。
- 2.如請求項 1 之複合中空絲膜，其中水相對於該緻密面的接觸角為 90° 以下。
- 3.如請求項 1 之複合中空絲膜，其中該支撐層係耐壓強度為 0.3MPa 以上且小於 5MPa 。
- 4.如請求項 1 之複合中空絲膜，其中該親水性樹脂為聚乙烯醇及聚乙烯吡咯啉酮之至少一者。
- 5.如請求項 1 之複合中空絲膜，其中該支撐層包含聚偏二氟乙烯及聚砜之至少一者。
- 6.如請求項 5 之複合中空絲膜，其中該支撐層包含聚偏二氟乙烯。
- 7.如請求項 1 之複合中空絲膜，其中使該支撐層整體親水化。
- 8.如請求項 1 之複合中空絲膜，其係用於正滲透法的正滲透膜。

9.一種複合中空絲膜之製造方法，其係如請求項 1 之複合中空絲膜的製造方法，其包含：

使該多官能胺化合物之水溶液與該支撐層之該緻密面側接觸，

在已與該多官能胺化合物之水溶液接觸的該支撐層之該緻密面側，再使該多官能酸鹵化合物之有機溶劑溶液與其接觸，及

使已與該多官能胺化合物之水溶液及該多官能酸鹵化合物之有機溶劑溶液接觸的該支撐層乾燥。

