

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5807547号
(P5807547)

(45) 発行日 平成27年11月10日(2015.11.10)

(24) 登録日 平成27年9月18日(2015.9.18)

(51) Int. Cl.	F I	
BO1D 69/02 (2006.01)	BO1D 69/02	
BO1D 69/12 (2006.01)	BO1D 69/12	
BO1D 71/56 (2006.01)	BO1D 71/56	
BO1D 69/10 (2006.01)	BO1D 69/10	
CO8J 9/36 (2006.01)	CO8J 9/36	CEZ
請求項の数 4 (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2011-504070 (P2011-504070)
 (86) (22) 出願日 平成22年12月20日 (2010.12.20)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2010/072924
 (87) 国際公開番号 W02011/078131
 (87) 国際公開日 平成23年6月30日 (2011.6.30)
 審査請求日 平成25年12月3日 (2013.12.3)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-290218 (P2009-290218)
 (32) 優先日 平成21年12月22日 (2009.12.22)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-3661 (P2010-3661)
 (32) 優先日 平成22年1月12日 (2010.1.12)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(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 高木 健太郎
 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
 (72) 発明者 光畑 智子
 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
 (72) 発明者 佐々木 崇夫
 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
 (72) 発明者 井上 岳治
 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
 東レ株式会社愛媛工場内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半透膜およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも基材と、前記基材上に形成された微多孔性支持膜と、前記微多孔性支持膜上に、多官能芳香族アミンと多官能酸ハロゲン化物との重縮合反応により形成されたポリアミド分離機能層と、を備える複合半透膜であって、

芳香族アゾ化合物が複合半透膜のうち基材を除いた部分に0.05重量%以上0.5重量%以下の範囲で保持されており、該分離機能層の黄色度が10以上40以下である複合半透膜。

【請求項2】

前記芳香族アゾ化合物が、前記複合半透膜のうち基材を除いた部分に、0.065重量%以上0.351重量%以下の範囲で保持されている請求項1に記載の半透膜。

【請求項3】

少なくとも分離機能層を有する半透膜の製造方法であって、メタフェニレンジアミン溶質透過係数が $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-7}$ cm/secの範囲内の半透膜を形成する工程の後に、該半透膜の分離機能層のアミンを0.5重量%以上2.0重量%以下の範囲で保持させる工程を有し、さらにその後に、第一級芳香族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該半透膜を接触させる改質処理工程Aを有する半透膜の製造方法。

【請求項4】

微多孔性支持膜上に多官能芳香族アミンと多官能酸ハロゲン化物との重縮合反応による

ポリアミド分離機能層を形成してなる複合半透膜の製造方法であって、該半透膜の分離機能層のアミンを2.0重量%以下の範囲で保持させる工程を有し、その後、第一級芳香族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該半透膜を接触させる改質処理工程Aを有し、さらにその後、ジアゾニウム塩と反応してジアゾカップリング反応を誘導する化合物を含む溶液に該半透膜を接触させる改質処理工程Bおよび還元剤を含む溶液に該半透膜を接触させる改質処理工程Cを有する複合半透膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、各種混合溶液を選択的に分離するための半透膜およびその製造方法に関するものである。本発明によって得られる半透膜は、高い透水性と耐久性を有し、海水やかん水中に含まれるホウ素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。さらに、複数の塩及び有機物が混合した水溶液の成分を選択透過分離するための高性能な半透膜に関するものである。

【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きている。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。さらに近年になって逆浸透膜と限外ろ過膜の中間に位置する膜（ルースRO膜あるいはNF膜：nanofiltration membrane）も現れ、使用されるようになってきた。この技術は例えば海水、カン水、有害物を含んだ水から飲料水を得ることも可能とし、また、工業用超純水の製造、排水処理、有価物の回収などにも用いられてきた。

20

【0003】

現在市販されている複合半透膜の大部分は、多孔性支持膜上にゲル層とポリマーを架橋した活性層を有するものと、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種類である。

30

【0004】

近年、半透膜を用いた海水の淡水化が試みられ、世界中の水処理プラントで実用化されてきている。半透膜は、一般に微多孔性支持膜上に分離機能層を被覆してなり、その分離機能層を架橋芳香族ポリアミドから形成した場合には、ベンゼン環を含むことによって剛直性に富み、芳香族多官能アミンと芳香族多官能酸ハロゲン化物との界面重縮合により容易に製膜できるという利点があり、さらに高塩除去率、高透過流束であることが知られている。

【0005】

ホウ素は、人体及び動植物に対して神経障害の発症や成長阻害を引き起こすなどの毒性を持つが、海水に多く含まれていることから、海水淡水化においてホウ素除去は重要である。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

上記のとおり海水淡水化においてホウ素除去は重要であり、各種半透膜のホウ素除去性能を向上させる手段が種々提案されてきている（特許文献1、特許文献2）。特許文献1では、界面重合により製膜された複合半透膜を熱処理して性能向上させる方法が開示されている。特許文献2では、界面重合により製膜された複合半透膜を臭素含有遊離塩素水溶液に接触させる方法が開示されている。

【0007】

50

また、逆浸透膜を用いる造水プラントではランニングコストの一層の低減を図るため、より高い透水性能が求められている。このような要求に対し、半透膜を塩素含有水溶液で処理する方法（特許文献3）や、亜硝酸含有水溶液で処理する方法（特許文献4、特許文献5）が開示されている。

【0008】

また、ヨウ素、スルファミン酸などの試薬により処理する方法（特許文献6、7）が開示されている。

【特許文献1】特開平11-19493号公報

【特許文献2】特開2001-259388号公報

【特許文献3】特開昭63-54905号公報

【特許文献4】特開昭63-175604号公報

【特許文献5】特開2005-177741号公報

【特許文献6】特開2006-21094号公報

【特許文献7】特開2008-260009号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献1、特許文献2に記載された膜でも25、pH6.5、ホウ素濃度5ppm、総溶解固形物濃度（以下、TDS濃度）3.5重量%の海水を5.5MPaの操作圧力で透過させたときに、膜透過流束が $0.5\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 以下、ホウ素除去率はせいぜい91～92%程度であり、さらに高いホウ素阻止性能を有する半透膜の開発が望まれていた。

【0010】

特許文献3の塩素含有水溶液で処理を行った膜は、膜の殺菌に用いられる塩素、過酸化水素などで処理した際に塩除去率低下などの劣化が起こるため、耐久性が未だ不十分であり、使用に際しては運転条件の制約が必要となる。また、特許文献4、特許文献5の亜硝酸含有水溶液で処理を行った膜は、ある程度の溶質除去性、透水性とともに耐久性を持つ半透膜が得られることが開示されているが、これらの文献に具体的に記載される膜性能では十分に水質要求を満たすとはいえず、さらなる高い性能を有する半透膜の開発が望まれていた。

【0011】

特許文献6の方法ではイオン除去率を維持したまま中性分子の除去率は向上するものの、透過水量が処理前の複合半透膜より20%以上も低下してしまう問題があり、特許文献7の方法ではイオン除去率を維持したまま透過水量が向上するものの、中性分子の除去率は向上しない問題があった。

【0012】

本発明の課題は、上記問題を解決することにある。すなわち、高い透水性とともに、ホウ酸のような中性領域では非解離の物質にも高い除去性能を有し、かつ高い耐久性を示す半透膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の目的は、次の半透膜で達成される。

【0014】

少なくとも分離機能層を有する半透膜であって、アゾ化合物が該分離機能層に保持されており、かつ、該分離機能層の黄色度が10以上40以下である半透膜。

【0015】

また、本発明の目的は、次の(A)、(B)のいずれかの製造方法で達成される。

【0016】

(A)少なくとも分離機能層を有する半透膜の製造方法であって、メタフェニレンジアミン溶質透過係数が $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-7} \text{cm/sec}$ の範囲内の半透膜を形成する工程の後に、該半透膜の分離機能層のアミンを0.5重量%以上2.0重量%以下の範囲で保持させる工

10

20

30

40

50

程を有し、さらにその後に、第一級芳香族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該半透膜を接触させる改質処理工程 A を有する半透膜の製造方法、

または、

(B) 微多孔性支持膜上に多官能芳香族アミンと多官能酸ハロゲン化物との重縮合反応によるポリアミド分離機能層を形成してなる複合半透膜の製造方法であって、該半透膜の分離機能層のアミンを2.0重量%以下の範囲で保持させる工程を有し、その後に、第一級芳香族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該半透膜を接触させる改質処理工程 A を有し、さらにその後に、ジアゾニウム塩と反応してジアゾカップリング反応を誘導する化合物を含む溶液に該半透膜を接触させる改質処理工程 B および還元剤を含む溶液に該半透膜を接触させる改質処理工程 C を有する複合半透膜の製造方法。

10

【0017】

本発明の半透膜は、該分離機能層に保持されるアゾ化合物が0.05重量%以上0.5重量%以下の範囲であることが好ましい。

【0018】

本発明の半透膜は、基材上に分離機能層を設けた半透膜である場合、アゾ化合物が、該半透膜のうち基材を除いた部分に、0.05重量%以上0.5重量%以下の範囲で保持されていることが好ましい。

【0019】

本発明の半透膜は、基材に樹脂をキャストして形成した微多孔性支持膜上に分離機能層を設けた複合半透膜である場合、アゾ化合物が、該半透膜のうち基材を除いた部分に、0.05重量%以上0.5重量%以下の範囲で保持されていることが好ましい。

20

【0020】

本発明の半透膜は、微多孔性支持膜上に多官能第芳香族アミンと多官能酸ハロゲン化物との重縮合反応によるポリアミド分離機能層を形成してなる複合半透膜である場合、該ポリアミド分離機能層中のベンゼン環の数に対するアゾ基の数の割合が0.01~0.1の範囲にあり、かつ、該複合半透膜のうち基材を除いた部分におけるアゾ化合物の含有率が0.05重量%未満であることが好ましい。

【0021】

本発明の半透膜は、分離機能層がポリアクリロニトリル、酢酸セルロース、スルホン化ポリスルホン、カルボキシ化ポリスルホンから選ばれる少なくとも1種以上の素材からなることが好ましい。

30

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、脱塩性能が高く、かつ、従来の半透膜では高度に阻止することが難しかった中性領域で非解離の物質も高い除去率で阻止することができる半透膜を提供することができる。したがってこの半透膜によれば、特に、海水の脱塩において、高度に阻止することが難しかったホウ素を高い除去率で阻止することができるため、逆浸透処理による飲料水製造において好適に用いることができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明に係る半透膜は、少なくとも分離機能層を有する半透膜であって、アゾ化合物が該分離機能層に保持されており、かつ、該分離機能層の黄色度が10以上40以下とするものである。好ましくは、第一級アミノ基またはその塩を含む分離機能層を少なくとも有する半透膜を、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試薬に接触させることにより製造される半透膜であって、該分離機能層の黄色度が10以上40以下である半透膜とするものである。ジアゾニウム塩またはその誘導体はその反応性の高さから、分離機能層内に含まれる有機化合物と結合してアゾ化合物を生成し、半透膜の性質を改良する。

50

【0024】

本発明において、半透膜は、実質的に分離性能を有する分離機能層が、市販の中空系RO膜と同様に自己支持性を持ったもの、実質的に分離性能を有さない微多孔性支持膜上に被覆されているものや、分離機能層を有するポリマー層が基材上に被覆されているものに分類される。これらのうち、実質的に分離性能を有さない微多孔性支持膜上に被覆されているものや、分離機能層を有するポリマー層が基材上に被覆されているものが好ましい。

【0025】

分離機能層は、膜透過流束などの透水性が高く、選択的な分離性能を高くしやすい素材であることが好ましく、たとえば、ポリアミド、ポリエステル、セルロースおよびそのアシルエステル（酢酸セルロース他）、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸およびそのエステル、ポリメタクリル酸およびそのエステル、スルホン化ポリスルホン、ヒドロカルボニル化ポリスルホンなどを用いることができる。特に、ポリアミドは透過流束、溶質除去率とも高くすることができ、さらに、架橋ポリアミドを含む素材であれば同時に酸やアルカリに対して化学的安定性を向上させることができ、より好ましい。

【0026】

分離機能層を構成するポリアミドは多官能アミンと多官能酸ハロゲン化物との界面重合により形成され、多官能アミン成分または多官能酸ハロゲン化物成分の少なくとも一方が3官能以上の化合物を含んでいることが好ましい。ここで、多官能アミンまたは多官能酸ハロゲン化物の少なくとも一方が3官能以上の化合物を含んでいることが好ましい。

【0027】

分離機能層は微多孔性支持膜の両面に設けたり、分離機能層を有するポリマー層として基材上に設けたりしても良く、複数の分離機能層を設けても良いが、通常、片面に1層の分離機能層があれば十分である。

【0028】

ここで多官能アミンは芳香族多官能アミンと脂肪族多官能アミンの少なくとも1つの成分からなる。

【0029】

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、3,5-ジアミノ安息香酸、3-アミノベンジルアミン、4-アミノベンジルアミンなどがあり、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。

【0030】

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り、好ましくはピペラジン系アミンおよびその誘導体である。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、4-アミノピペリジン、ピペラジン、4-アミノエチルピペラジン、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、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジンが好ましい。これらの多官能アミンは、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。

【0031】

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

10

20

30

40

50

ヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、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。

【0032】

本発明において、黄色度とは、日本工業規格JIS K7373に規定されているポリマーの無色または白色から色相が黄方向に離れる度合いを意味し、プラスの量として表される。

10

【0033】

なお、分離機能層の黄色度は、カラーメーターにより測定する。例えば、微多孔性支持膜上に分離機能層が設けられた半透膜において黄色度を測定する場合であれば、半透膜を分離機能層面が下になるようにガラス板に乗せてから、微多孔性支持膜のみを溶解する溶媒にて微多孔性支持膜を溶解・除去し、ガラス板上に残る分離機能層試料の透過測定によって測定する。なお、半透膜をガラス板に乗せる際、後述の微多孔性支持膜を強化するための基材は、あらかじめ剥離しておく。また、実質的に光が透過しない分離機能層を有する半透膜を測定する場合は、反射測定によって黄色度を測定する。カラーメーターは、スガ試験器株式会社製SMカラーコンピュータSM-7などが使用できる。

【0034】

20

そして、本発明は、半透膜における分離機能層の黄色度を10以上40以下とするものである。分離機能層の黄色度を10以上とすることでホウ素除去性能を十分に発揮させることができ、40以下とすることで高透水性の高い半透膜を得ることができる。

【0035】

黄色度10以上の分離機能層とは、分離機能層に芳香環に電子供与基と電子吸引基を有する構造、および/または共役を延長する構造を有する分離機能層である。電子供与基とは、例えば、ヒドロキシ基、アミノ基、アルコキシ基が挙げられる。電子吸引基とは、例えば、カルボキシ基、スルホン酸基、アルデヒド基、アシル基、アミノカルボニル基、アミノスルホニル基、シアノ基、ニトロ基、ニトロソ基が挙げられる。共役を延長する構造とは、例えば、多環芳香環、多環複素環、エチレン基、エチニレン基、アゾ基、イミノ基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基およびこれらの構造の組み合わせが挙げられる。これらの構造を持つことにより、分離機能層は黄色度10以上を呈する。ただし、これらの構造の量を多くした場合、黄色度は40より大きくなる。また、これら構造を多重に組み合わせた場合、その構造部位が大きくなり、赤色を呈し、黄色度が40より大きくなる。黄色度が40より大きくなる程に、その構造の量を多く、構造部位を大きくすると、分離機能層表面・内部の孔を塞ぎ、ホウ素除去率は高くなるものの、透水量が大きく低下する。黄色度が10以上40以下であれば、透水量を低下しすぎることなく、ホウ素除去率を高めることができる。

30

【0036】

分離機能層に上記構造を付与するためには、上記構造を持つ化合物を分離機能層に担持させる方法、および/または分離機能層を化学的に処理し、上記構造を付与させる方法が挙げられる。長期に上記構造を保持させるためには、分離機能層を化学的に処理し、上記構造を付与させる方法が好ましい。

40

【0037】

分離機能層を化学的に処理する方法としては、該分離機能層が第一級アミノ基を有する半透膜を、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試薬に接触させる方法が挙げられる。生成したジアゾニウム塩またはその誘導体は、芳香族化合物と反応してアゾ基を形成する。このアゾ基により共役構造が延長されて長波長側に吸収がシフトするため、分離機能層は黄色～橙色を呈色し、黄色度10以上となる。さらに、黄色度を10以上40以下とするためには、第一級アミノ基を有する化合物を分離機能層

50

に接触させた後において、半透膜内の第一級アミノ基を有する化合物濃度を $30 \times 10^{-6} \sim 160 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ の範囲内とすることが好ましい。

【0038】

本発明におけるアゾ化合物とは、アゾ基(-N=N-)を有する有機化合物であり、第一級アミノ基を含む分離機能層を有する半透膜を、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試薬に接触させた際に、分離機能層内で生成し、保持される。

【0039】

ここで第一級アミノ基を含む分離機能層とは、少なくとも1つの第一級アミノ基(-NH₂)を持つ化合物およびその塩が分離機能層中に存在することをいう。該化合物の種類は特に限定されないが、例えば、芳香族アミンや脂肪族アミン、ポリビニルアミン、末端アミノ基を持つポリアミド、ペプチドなどである。取り扱いの簡便さから第一級アミノ基は芳香族アミンであることが好ましい。これら第一級アミノ基は分離機能層の構成成分であっても良いし、分離機能層と化学結合せずに分離機能層中に第一級アミノ基を持つ化合物が存在することでも良い。

【0040】

本発明において、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試薬としては、亜硝酸および/またはその塩、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ことが好ましい。

【0041】

また、本発明の半透膜は、該半透膜が基材に樹脂をキャストして形成した微多孔性支持膜上に分離機能層を設けた複合半透膜の態様である場合には、アゾ化合物が、該半透膜のうち基材を除いた部分に、0.05重量%以上0.5重量%以下の範囲で保持されていることが好ましい。また、該半透膜が基材上に分離機能層を設けた半透膜の態様である場合には、アゾ化合物が、該半透膜のうち基材を除いた部分に、0.05重量%以上0.5重量%以下の範囲で保持されていることが好ましい。アゾ化合物含有率をこの範囲内とすることで高溶質除去性と高透水性とを両立した半透膜が得られる。

【0042】

なお、本発明において、半透膜の分離機能層に含まれるアゾ化合物の含有率は、既知のアゾ化合物であるクリソイジン(C₁₂H₁₃ClN₄)で換算した量を表す。アゾ化合物の正確な化学構造を把握することが困難であることと、アゾ化合物の吸収帯は化合物によって多様であるが、本発明においては、半透膜をエタノールに浸漬させて変性させた分離機能層からエタノール中に抽出されるアゾ化合物は、波長450nm付近に吸収が発現し、クリソイジンと同帯域に吸収を有することとを考慮して上記のとおり定義した。

【0043】

アゾ化合物の含有率は具体的には、次のとおり求める。すなわち、半透膜を10cm×10cm切り出して、基材を剥離し、樹脂からなるキャスト形成物と分離機能層の混合物を得る。これを、エタノール50gに8時間浸漬し、エタノールに抽出された成分を紫外・可視・近赤外分光光度計にて分析する。紫外・可視・近赤外分光光度計は、島津製作所製UV-2450などが使用できる。次いで、エタノール中から、樹脂からなるキャスト形成物と分離機能層の混合物を取り出し、120℃で2時間加熱して乾燥させ、デシケータ内で室温まで冷却させた後、重量測定を行う。エタノールに抽出された成分の450nmにおける吸光度と、基準物質であるクリソイジンの波長450nmにおける吸光度の検量線と、乾燥膜重量から、半透膜のうち基材を除いた部分のアゾ化合物含有率を算出する。

【0044】

一方、黄色度由来するアゾ基がポリアミドと化学結合をなす場合は、その構造が安定に保持される点で好ましく、本発明の半透膜は、微多孔性支持膜上に多官能第芳香族アミンと多官能酸ハロゲン化物との重縮合反応によるポリアミド分離機能層を形成してなる複合半透膜である場合には、該ポリアミド分離機能層中のベンゼン環の数に対するアゾ基の

10

20

30

40

50

数の割合が0.01～0.1、より好ましくは0.01～0.05の範囲にあり、かつ、該複合半透膜のうち基材を除いた部分におけるアゾ化合物の含有率が0.05重量%未満であるのが好ましい。上記範囲とすることで、アゾ基がポリアミドと化学結合をなすものと推定でき、高い耐久性と長期運転安定性を具備した複合半透膜とすることができる。

【0045】

なお、本発明においてポリアミド分離機能層中のベンゼン環の数に対するアゾ基の数の割合はNMR法によって測定する。例えば、基材上にポリスルホンをキャストして形成した多孔性支持膜上に、ポリアミド分離機能層を有する液体分離膜について、NMR法によりベンゼン環の数に対するアゾ基の数の割合を測定するにあたっては次のとおり行なう。まず、多孔性支持膜の一部である基材（ポリエステル繊維からなるタフタや不織布）を剥がし、ポリスルホンからなるキャスト形成物と架橋ポリアミドの分離機能層の混合物を得る。これを塩化メチレン中に浸漬し、攪拌してポリスルホン成分のみ溶解した後ろ過を行なってポリアミド分離機能層を得る。このポリアミド分離機能層を乾燥後密封容器に採取し、炭素の固体NMR測定を行なう。アゾ基に隣接した炭素のケミカルシフト値（約152ppm）によりベンゼン環の数に対するアゾ基の数の割合を測定する。

10

【0046】

次に、本発明の半透膜の製造方法について説明する。

【0047】

半透膜を構成する分離機能層は、例えば、上記の多官能アミンを含有する水溶液と、多官能酸ハロゲン化物を含有する、水と非混和性の有機溶媒溶液とを用い、微多孔性支持膜の表面で界面重縮合を行うことによりその骨格を形成できる。

20

【0048】

ここで、多官能アミン水溶液における多官能アミンの濃度は0.1～10重量%の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは0.5～5.0重量%の範囲内である。多官能アミンの濃度をこの範囲内とすることで適度に反応を進行させることができ、一方、分離機能層が過度に厚くならず十分な透水性を確保できる。多官能アミン水溶液には、多官能アミンと多官能酸ハロゲン化物との反応を妨害しないものであれば、界面活性剤や有機溶媒、アルカリ性化合物、酸化防止剤などが含まれていてもよい。界面活性剤は、微多孔性支持膜表面の濡れ性を向上させ、多官能アミン水溶液と有機溶媒との間の界面張力を減少させる効果がある。有機溶媒は界面重縮合反応の触媒として働くことがあり、添加することにより界面重縮合反応を効率よく行える場合がある。

30

【0049】

本発明において、微多孔性支持膜は、実質的にイオン等の分離性能を有さず、実質的に分離性能を有する分離機能層に強度を与えるためのものである。孔のサイズや分布は特に限定されず、例えば、均一で微細な孔、あるいは分離機能層が形成される側の表面からもう一方の面まで徐々に大きな微細孔をもち、かつ、分離機能層が形成される側の表面で微細孔の大きさが0.1nm以上100nm以下の支持膜とするのが好ましい。微多孔性支持膜に使用する材料やその形状は特に限定されず、たとえば支持体（基材）に樹脂をキャストして形成した膜を例示することができる。

【0050】

基材としては、ポリエステルまたは芳香族ポリアミドから選ばれる少なくとも一種を主成分とする布帛が例示される。基材にキャストする樹脂の種類としては、例えばポリスルホンや酢酸セルロースやポリ塩化ビニル、あるいはそれらを混合したものが好ましく使用され、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特に好ましい。

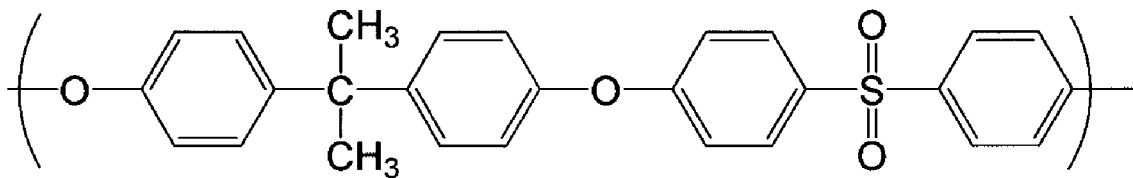
40

【0051】

具体的には、次の化学式に示す繰り返し単位からなるポリスルホンを用いると、孔径が制御しやすく、寸法安定性が高いため好ましい。

【0052】

【化1】



【0053】

たとえば、上記ポリスルホンのN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液を、密に織ったポリエステル織物あるいは不織布の上に一定の厚さに注型し、それを水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微多孔性支持膜を得ることができる。

10

【0054】

上記の微多孔性支持膜の厚みは、半透膜の強度およびそれをエレメントにしたときの充填密度に影響を与える。微多孔性支持膜の厚みは、十分な機械的強度および充填密度を得るためには、50~300 μ mの範囲内にあることが好ましく、より好ましくは75~200 μ mの範囲内である。また、微多孔性支持膜を強化する基材の厚みは、10~200 μ mの範囲内にあることが好ましく、より好ましくは30~100 μ mの範囲内である。

【0055】

微多孔性支持膜の形態は、走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡、原子間顕微鏡により観察できる。例えば走査型電子顕微鏡で観察するのであれば基材からキャストした樹脂を剥離した後、これを凍結切断法で切断して断面観察のサンプルとする。このサンプルに白金または白金-パラジウムまたは四塩化ルテニウム、好ましくは四塩化ルテニウムを薄くコーティングして3~6kVの加速電圧で、高分解能電界放射型走査電子顕微鏡(UHR-FE-SEM)で観察する。高分解能電界放射型走査電子顕微鏡は、日立製S-900型電子顕微鏡などが使用できる。得られた電子顕微鏡写真から微多孔性支持膜の膜厚や表面孔径を決定する。なお、本発明における厚みや孔径は平均値を意味するものである。

20

【0056】

界面重縮合を微多孔性支持膜上で行うために、まず、上記の多官能アミン水溶液を微多孔性支持膜に接触させる。この接触は、微多孔性支持膜面上に均一にかつ連続的に行うことが好ましい。具体的には、たとえば、多官能アミン水溶液を微多孔性支持膜にコーティングする方法や、微多孔性支持膜を多官能アミン水溶液に浸漬する方法を挙げることができる。微多孔性支持膜と多官能アミン水溶液との接触時間は、1~10分間の範囲内であることが好ましく、1~3分間の範囲内であるとさらに好ましい。

30

【0057】

多官能アミン水溶液を微多孔性支持膜に接触させたあとは、膜上に液滴が残らないように十分に液切りするのが好ましい。膜形成後に膜欠点の原因となる液滴が残らないので膜性能の低下を招きにくい。液切りの方法としては、たとえば、特開平2-78428号公報に記載されているように、多官能アミン水溶液接触後の微多孔性支持膜を垂直方向に把持して過剰の水溶液を自然流下させる方法や、エアノズルから窒素などの風を吹き付け、強制的に液切りする方法などを用いることができる。また、液切り後、膜面を乾燥させ、水溶液の水の一部を除去することもできる。

40

【0058】

次いで、多官能アミン水溶液接触後の微多孔性支持膜に、多官能酸ハロゲン化物を含む有機溶媒溶液を接触させ、界面重縮合により架橋ポリアミド分離機能層の骨格を形成させる。

【0059】

有機溶媒溶液中の多官能酸ハロゲン化物の濃度は、0.01~10重量%の範囲内であると好ましく、0.02~2.0重量%の範囲内であるとさらに好ましい。この範囲内であると反応の

50

進行が遅くならず、副反応が起こりにくい。さらに、この有機溶媒溶液にN,N-ジメチルホルムアミドのようなアシル化触媒を含有させると、界面重縮合が促進され、さらに好ましい。

【0060】

有機溶媒は、水と非混和性であり、かつ多官能酸ハロゲン化物を溶解し、微多孔性支持膜を破壊しないことが好ましい。また、この有機溶媒は多官能アミンおよび多官能酸ハロゲン化物に対して不活性であるものであればいずれであってもよい。好ましい例としては、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などを考慮すると、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。

10

【0061】

多官能酸ハロゲン化物の有機溶媒溶液を、多官能アミン水溶液接触後の微多孔性支持膜と接触させる方法は、前記した多官能アミン水溶液の微多孔性支持膜への被覆方法と同様に行えば良い。

【0062】

上記したように、多官能酸ハロゲン化物の有機溶媒溶液を接触させて界面重縮合を行い、微多孔性支持膜上に架橋ポリアミドからなる分離機能層を形成したあとは、余剰の溶媒を液切りすると良い。液切りの方法は、たとえば、膜を垂直方向に把持して過剰の有機溶媒を自然流下して除去する方法を用いることができる。この場合、垂直方向に把持する時間としては、1~5分間の間にあることが好ましく、1~3分間であるとより好ましい。

20

【0063】

液切りした後は通常は乾燥を行う。乾燥の方法は、たとえば、特開平5-76740号公報にみられるように、膜面での風速が2~20m/sec、特に好ましくは3~10m/sec、温度が10~80、特に好ましくは20~40の気体を膜に吹き付けることが好ましい。上に示した乾燥条件の範囲内であると十分に乾燥できる一方、水分の過度な蒸発による微多孔性支持膜の収縮が起こらず、性能低下が起こりにくい。

【0064】

そして、余剰の多官能酸ハロゲン化物の有機溶媒溶液を乾燥した後は、半透膜を亜硝酸および/またはその塩を含む試薬と接触させ、半透膜の性質を改良する。

30

【0065】

一般に亜硝酸塩は、水素イオンと反応して亜硝酸(HNO_2)を生成し、20近辺の温度で水溶液のpHが7以下、好ましくは5以下、さらに好ましくは4以下で効率よく亜硝酸を生成する。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好ましい。

【0066】

本発明において、膜と接触させる試薬中の亜硝酸や亜硝酸塩の濃度は、0.01~1重量%の範囲とするのが好ましい。亜硝酸や亜硝酸塩濃度が0.01%~1重量%の範囲であれば溶液の取り扱いが容易で、十分な効果を得ることができる。また、溶液温度は15以上が好ましい。この濃度、温度の範囲内であると、十分な改質効果が得られる。

40

【0067】

亜硝酸および/またはその塩を含む試薬の接触は、半透膜面上に均一にかつ連続的に行うことが好ましい。具体的には、たとえば、亜硝酸含有水溶液を半透膜にコーティングする方法や半透膜を亜硝酸および/またはその塩を含む試薬に浸漬する方法を挙げることができる。半透膜と亜硝酸および/またはその塩を含む試薬との接触時間は、ジアゾニウム塩および/またはその誘導体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。そのため、上記濃度の溶液では1~10分間の範囲内であることが好ましく、1~3分間の範囲内であることがさらに好ましい。

50

【 0 0 6 8 】

本発明により得られる半透膜の特徴として、黄色～褐色に着色された分離機能層が挙げられる。これは第一級アミノ基と亜硝酸および/またはその塩を含む試薬の反応により生じたジアゾニウム塩により、分離機能層内にアゾ化合物が生じるためと考えられる。

【 0 0 6 9 】

上記半透膜の分離機能層の黄色度を10以上40以下にするための製造方法は、特に限定されないが、例えば、微多孔性支持膜上に分離機能層を形成した後、亜硝酸および/またはその塩を含む試薬に該分離機能層を接触させる前に、多官能アミンが残存した状態とする方法、および/または、前記反応により生じたジアゾニウム塩との反応性試薬に該分離機能層を接触させる方法が好ましく採用できる。

10

【 0 0 7 0 】

分離機能層を亜硝酸および/またはその塩を含む試薬に接触させる前に、多官能アミンが残存した状態とする方法としては、たとえば微多孔性支持膜上に分離機能層を形成した後、半透膜の洗浄を行わずに亜硝酸および/またはその塩を含む試薬に該分離機能層を接触させる方法や、微多孔性支持膜上に分離機能層を形成した後、再度多官能アミン水溶液に接触させる方法が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

分離機能層を亜硝酸および/またはその塩を含む試薬に接触させる前に、多官能アミンが残存した状態とすることで、第一級アミノ基が分離機能層内に十分に存在するため、亜硝酸および/またはその塩を含む試薬に該分離機能層を接触させた際に、分離機能層内でアゾ化合物が生成する。このアゾ化合物は、多官能アミンの状態に比べて分子量が増加し、分離機能層の孔径よりも大きな構造となり、分離機能層内部に保持されることが好ましい。分離機能層内部にアゾ化合物が保持されることで、分離機能層中の空間を充填する効果から溶質の除去率が向上する。

20

【 0 0 7 2 】

本発明の半透膜の製造方法においては、上記の効果を得るために、分離機能層を形成した後、再度多官能アミン水溶液に該分離機能層を接触させる場合に、多官能アミンがメタフェニレンジアミンである場合は、メタフェニレンジアミンの透過係数を $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-7}$ cm/secの範囲とするものである。なお、メタフェニレンジアミンの透過係数は以下の方法により求めることができる。

30

【 0 0 7 3 】

非平衡熱力学に基づいた逆浸透法の輸送方程式として、以下の式が知られている。

【 0 0 7 4 】

$$J_v = L_p (P - \sigma \cdot \Delta C) \tag{1}$$

$$J_s = P (C_m - C_p) + (1 - \sigma) C \cdot J_v \tag{2}$$

ここで、 J_v は膜透過体積流束 ($m^3 / m^2 / sec$)、 L_p は純水透過係数 ($m^3 / m^2 / sec / Pa$)、 P は膜両側の圧力差 (Pa)、 σ は溶質反射係数、 ΔC は膜両側の浸透圧差 (Pa)、 J_s は溶質の膜透過流束 ($mol / m^2 / sec$)、 P は溶質の透過係数 (m/sec)、 C_m は溶質の膜面濃度 (mol / m^3)、 C_p は透過液濃度 (mol / m^3)、 C は膜両側の濃度 (mol / m^3)、である。膜両側の平均濃度 C は、逆浸透膜のように両側の濃度差が非常に大きな場合には実質的な意味を持たない。そこで(2)式を膜厚について積分した次式がよく用いられる。

40

【 0 0 7 5 】

$$R = (1 - F) / (1 - \sigma F) \tag{3}$$

ただし、 F は次式で定義され、

$$F = \exp \{ - (1 - \sigma) J_v / P \} \tag{4}$$

R は真の除去率で、次式で定義される。

【 0 0 7 6 】

$$R = 1 - C_p / C_m \tag{5}$$

P を種々変化させることにより(1)式から L_p を算出でき、また J_v を種々変化させて R を測定し、 R と $1 / J_v$ をプロットしたものに対して(3)式、(4)式をカーブ

50

イッティングすることにより、Pと を同時に求めることができる。

【0077】

メタフェニレンジアミンの透過係数を上記の範囲とすることで、分離機能層内部に多官能アミンが浸透でき、かつ、分離機能層内に生成したアゾ化合物を保持可能となる。そのため、あらかじめ系外で生成させたアゾ化合物を分離機能層に接触させた場合は、アゾ化合物が分離機能層内に浸透しないので、本発明の目的とする溶質除去率を向上させる効果を得ることはできない。

【0078】

分離機能層を、亜硝酸および/またはその塩を含む試薬に接触させるにあたり、半透膜には、架橋ポリアミドの生成反応時に残存する多官能アミンや、別途添加したアミンが、半透膜の基材を除いた部分(分離機能層)に、0.5重量%以上2重量%以下の範囲で保持されていることが好ましい。これらの範囲内とすることで分離機能層の黄色度を10以上40以下にでき、高透水性と高溶質除去性を両立する半透膜が得られる。また、多官能アミンや、別途添加したアミンが、半透膜の基材を除いた部分に2重量%以下、好ましくは1重量%以下の範囲で保持されている場合には、後述のジアゾニウム塩と反応してジアゾカップリング反応を誘導する溶液に接触させ、かつ、還元剤を含む溶液に接触させることが好ましい。アミン量が0.5重量%を下回る場合には、前記ジアゾニウム塩と反応してジアゾカップリング反応を誘導する溶液に接触させ、かつ、還元剤を含む溶液に接触させることが必須である。このとき、黄色度を10以上とするためには、アミン量は好ましくは0.001重量%以上、さらに好ましくは0.01重量%以上の範囲で保持することが好ましい。

【0079】

なお、本発明において、半透膜の基材を除いた部分のアミン含有率は、下記の手順で測定する。半透膜を10×10cm切り出して、基材を剥離し、樹脂からなるキャスト形成物と分離機能層の混合物を得る。これを、エタノール50gに8時間浸漬し、エタノールに抽出された成分をクロマトグラフィーおよび質量分析計で測定する。クロマトグラフィーおよび質量分析計は、Agilent Technologies製Agilent1100SeriesおよびApplied Biosystems製API2000などが使用できる。次いで、エタノール中から、樹脂からなるキャスト形成物と分離機能層の混合物を取り出し、120℃で2時間加熱して乾燥させ、デシケータ内で室温まで冷却させた後、重量測定を行い、基材を除いた半透膜中のアミン含有率を算出する。

【0080】

亜硝酸および/またはその塩を含む試薬を半透膜に接触させたあとは、生成したジアゾニウム塩またはその誘導体の一部を、水と接触させることでフェノールに変換することが好ましく採用できる。水の他にも、ジアゾニウム塩との反応性試薬と反応させることで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試薬とは、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十分に高くないので塩化銅を共存させることが好ましい。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。好ましくは亜硫酸水素ナトリウム、および亜硫酸イオンである。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、アミノ基がスルホ基に置換される。生成したジアゾニウム塩を、水との反応と、反応性試薬との反応を制御することで目的に応じた半透膜を作ることができる。

【0081】

上記の方法により得られた半透膜は、30～150の範囲内、好ましくは40～100の範囲内で1～10分間、より好ましくは2～8分間温水処理する工程などを付加することで、半透膜の溶質除去性や透水性をより一層向上させることができる。

【0082】

なお、分離機能層の黄色度やアゾ化合物量は、亜硝酸および/またはその塩を含む試薬での処理条件(濃度、pH、処理時間、温度)によっても変化するため、亜硝酸および/

10

20

30

40

50

またはその塩を含む試薬での処理条件は、本発明の範囲内になるように適宜変更する必要がある。

【0083】

本発明の半透膜の製造方法においてポリアミド分離機能層中にアゾ基を含有させる方法は、上述の方法により製造した複合半透膜に改質処理工程を行なうことが好ましい。

【0084】

上述の方法により得られた複合半透膜は、そのまま次の改質処理工程に供しても良いが、改質処理工程の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。30～100の範囲内にある水で複合半透膜を洗浄し、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複合半透膜を浸漬したり、水を吹き付けたりして行うことができる。用いる水の温度が上記範囲内であると、複合半透膜中にアミノ化合物が残存して透過水量が低くなることはなく、一方、複合半透膜が熱収縮を起こって透過水量が低くなることもない。さらに、この後、各種後処理を行うことが好ましい。

【0085】

本発明の半透膜の製造方法における、ポリアミド分離機能層中にアゾ基を含有させ、かつ、ポリアミド分離機能層中のベンゼン環の数に対するアゾ基の数の割合を0.01～0.1の範囲とするための改質処理工程について以下説明する。この改質処理工程としては、特に限定されないが、上述の方法により製造した複合半透膜を、ポリアミド分離機能層中の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る改質処理工程Aを必須とし、さらにその後、ジアゾニウム塩と反応してジアゾカップリング反応を誘導する溶液に接触させる改質処理工程Bおよび還元剤を含む溶液に接触させる改質処理工程Cを行なうことが好ましい。すなわち改質処理工程Bと改質処理工程Cは、いずれか一方の工程を先に、他方を後にしても良く、または両工程を同時に行っても良い。

【0086】

改質処理工程Aでポリアミド分離機能層中のアミノ基と亜硝酸およびその塩、ニトロシル化合物などが反応してジアゾニウム塩またはその誘導体を生成する。そして、改質処理工程Bでは、改質処理工程Aで生成したジアゾニウム塩とジアゾカップリング反応が起こりポリアミド分離機能層中にアゾ基を導入することが可能となる。そして、改質処理工程Cに還元剤を用い、改質処理工程Aで使用した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亜硝酸などの化合物を不活化させることで、ポリアミド末端の低分子量アゾ化合物の量を少なくすることができる。また、ジアゾニウム塩と反応してジアゾカップリング反応を誘導する化合物と還元剤の混合溶液による改質工程（改質処理工程B+C）や、予め上記改質処理工程Cにより複合半透膜上の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亜硝酸などの化合物を不活化させた後に、生成したジアゾニウム塩に後続の改質処理工程Bのジアゾカップリング反応を誘導する化合物を含む溶液と反応させても良い。

【0087】

改質処理工程A、改質処理工程Bおよび改質処理工程Cにおいて、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、ジアゾニウム塩と反応してジアゾニウムカップリング反応を誘導する化合物を含む溶液や還元剤を含む溶液を、複合半透膜に接触させる方法は特に限定されず、たとえば、複合半透膜全体を該化合物溶液中に浸漬する方法でも良いし、該化合物溶液を複合半透膜にスプレーする方法でも良く、複合半透膜の分離機能層と該化合物が接触する限りいずれの方法でも適用できる。

【0088】

改質処理工程Aにおける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としては、亜硝酸およびその塩、ニトロシル化合物などが挙げられ、本発明に用いる際にはその水溶液であることが好ましい。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

10

20

30

40

50

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) を生成し、20 で水溶液の pH 7 以下、好ましくは pH 5 以下、さらに好ましくは pH 4 以下で亜硝酸を効率よく生成する。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好ましい。

【0089】

改質処理工程 A において、前記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。この範囲内であると十分なジアゾニウム塩またはその誘導体が生成し、一方、濃度が適度で亜硝酸、亜硝酸塩溶液の取扱いも容易である。

【0090】

改質処理工程 A における処理温度は 15 ~ 45 が好ましい。この範囲内であると、反応に時間がかかり過ぎることはなく、一方、亜硝酸の分解速度も適度で取り扱いも容易である。

【0091】

改質処理工程 A における複合半透膜との接触時間は、ジアゾニウム塩が生成するのに十分な時間であればよく、一般に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と反応させる前にジアゾニウム塩が水と反応するため、高濃度で短時間処理を行う方が好ましい。たとえば、2,000mg/Lの亜硝酸水溶液では、接触時間を 30 秒から 10 分とするのが好ましい。

【0092】

改質処理工程 B においては、ジアゾニウム塩と反応してジアゾカップリング反応を誘導する化合物を含む溶液に半透膜を接触させる。このジアゾニウム塩と反応してジアゾカップリング反応を誘導する化合物としては特に限定されるものではないが、レゾルシン、フロログルシノール、ナリンゲニン、ピロガロール、クエルセチン、ヒドロキノン、ピロカテコール、アセトアニリド、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挙げられる。このうち水への溶解性や反応性の点から、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、フロログルシノールが好ましく使用できる。半透膜を接触させる際の溶液としては、それらの水溶液であることが好ましい。

【0093】

改質処理工程 B において、ジアゾニウム塩と反応してジアゾカップリング反応を誘導する化合物を含む溶液中の当該化合物濃度は、好ましくは 0.0005~0.05 重量%の範囲が好ましい。また、溶液温度は 15 以上が好ましい。この濃度、温度の範囲内とすると、十分なジアゾカップリング反応が起こり、一方、十分な透水量が得られる。

【0094】

ジアゾニウム塩と反応してジアゾカップリング反応を誘導する化合物を含む溶液の温度は 15 ~ 50 が好ましい。この温度範囲内とすると、反応に時間がかかり過ぎることはなく、一方、改質処理工程 A で生成したジアゾニウム塩の分解速度が適度で、ジアゾカップリング反応が十分に進む。また、この改質処理工程 B においては、ジアゾカップリング反応を十分に進行させるために上記溶液に半透膜を 30 秒以上接触させることが好ましい。

【0095】

改質処理工程 C における還元剤としては特に限定されるものではないが、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸イオン、スルファミン酸、尿素、塩化アンモニウムを含む溶液が好ましい。半透膜と接触させる際の溶液としては、それらの水溶液であることが好ましい。

【0096】

改質処理工程 C において、還元剤を含む溶液中の還元剤濃度は、0.01 重量%以上が好ましい。また、溶液温度は 15 以上が好ましい。この濃度、温度の範囲内であると、十分な改質効果が得られる。また、十分に還元反応させるために、上記溶液に半透膜を 30 秒

10

20

30

40

50

以上接触させることが好ましい。

【0097】

改質処理工程Aを行なった後に、改質処理工程Bおよび改質処理工程Cの反応を制御することで、ポリアミド分離機能層中に残存する亜硝酸など、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不活性化して、ジアゾニウム塩のみにジアゾカップリング反応を進行させることで、ポリアミド分離機能層中にアゾ基を有し、ベンゼン環の数に対するアゾ基の数の割合が0.01~0.1の範囲にあり、かつ、複合半透膜のうち基材を除いた部分におけるアゾ化合物の含有率が0.05重量%未満である、本発明における好ましい態様の複合半透膜を得ることが容易となる。

【0098】

このように製造される本発明の半透膜は、プラスチックネットなどの原水流路材と、トリコットなどの透過水流路材と、必要に応じて耐圧性を高めるためのフィルムと共に、多数の孔を穿設した筒状の集水管の周りに巻回され、スパイラル型の半透膜エレメントに加工されて好適に用いられる。さらに、このエレメントを直列または並列に接続して圧力容器に収納した半透膜モジュールとすることもできる。

【0099】

また、上記の半透膜やそのエレメント、モジュールは、それらに原水を供給するポンプや、その原水を前処理する装置などと組み合わせて、流体分離装置を構成することができる。この分離装置を用いることにより、原水から飲料水などの透過水と、膜を透過しなかった濃縮水を分離して、目的にあった水を得ることができる。

【0100】

流体分離装置の操作圧力は高い方が脱塩率は向上するが、運転に必要なエネルギーも上昇すること、また、半透膜の耐久性を考慮すると、半透膜に被処理水を透過する際の操作圧力は、海水脱塩条件では1MPa以上、10MPa以下が好ましい。またかん水脱塩条件では0.3MPa以上、5MPa以下が好ましい。供給水温度は、高くなると脱塩率が低下するが、低くなるにしたがい膜透過流束も減少するので、5以上、45以下が好ましい。また、供給水pHは、高くなると、海水などの高塩濃度の供給水の場合、マグネシウムなどのスケールが発生する恐れがあり、低くなると膜の劣化が懸念されるため、中性領域での運転が好ましい。

【実施例】

【0101】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。実施例および比較例における測定は次のとおり行った。

(脱塩率)

半透膜に、温度25、pH6.5に調整した海水(TDS濃度3.5%、ホウ素濃度約5ppm)を操作圧力5.5MPaで供給するときの透過水塩濃度を測定することにより、次の式から求めた。

【0102】

$$\text{脱塩率} = 100 \times \{ 1 - (\text{透過水中の塩濃度} / \text{供給水中の塩濃度}) \}$$

(膜透過流束)

供給水として海水を使用し、膜面1平方メートル当たり、1日の透水量(立方メートル)から膜透過流束($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$)を求めた。

(ホウ素除去率)

供給水と透過水のホウ素濃度をICP発光分析装置で分析し、次の式から求めた。

【0103】

$$\text{ホウ素除去率} = 100 \times \{ 1 - (\text{透過水中のホウ素濃度} / \text{供給水中のホウ素濃度}) \}$$

(分離機能層黄色度)

基材を剥離した半透膜を分離機能層面が下になるようにガラス板に乗せてから、ジクロロメタンで微多孔性支持膜を溶解・除去した。ガラス板上に残る分離機能層試料をカラーメーターで透過測定し、黄色度を求めた。

10

20

30

40

50

(半透膜のうち基材を除いた部分の多官能アミン含有率)

半透膜を10×10cm切り出して、基材を剥離し、ポリスルホンからなるキャスト形成物と分離機能層の混合物を得た。これを、エタノール50gに8時間浸漬し、エタノールに抽出された成分をクロマトグラフィーおよび質量分析装置で測定した。次いで、エタノール中から、ポリスルホンからなるキャスト形成物と分離機能層の混合物を取り出し、120で2時間加熱して乾燥させ、デシケータ内で室温まで冷却させた後、重量測定を行い、次の式から、半透膜のうち基材を除いた部分の多官能アミン含有率を求めた。

【0104】

半透膜のうち基材を除いた部分の多官能アミン含有率 = $100 \times (\text{多官能アミン重量} / \text{乾燥膜重量})$

10

(半透膜のうち基材を除いた部分のアゾ化合物含有率)

半透膜を10×10cm切り出して、基材を剥離し、ポリスルホンからなるキャスト形成物と分離機能層の混合物を得た。これを、エタノール50gに8時間浸漬し、エタノールに抽出された成分を紫外・可視・近赤外分光光度計にて分析した。次いで、エタノール中から、ポリスルホンからなるキャスト形成物と分離機能層の混合物を取り出し、120で2時間加熱して乾燥させ、デシケータ内で室温まで冷却させた後、重量測定を行った。エタノールに抽出された成分の450nmにおける吸光度と、基準物質であるクリソイジンの波長450nmにおける吸光度の検量線と、乾燥膜重量から、次の式により、半透膜のうち基材を除いた部分のアゾ化合物含有率を求めた。

【0105】

半透膜のうち基材を除いた部分のアゾ化合物含有率 = $100 \times (\text{クリソイジン換算アゾ化合物重量} / \text{乾燥膜重量})$

20

これらの膜性能を相対的に評価するために、本実施例においては透過水量比と除去率比を用いて性能比較を行った。透過水量比と除去率比は具体的には次式によって求めた。

【0106】

透過水量比 = 各実施例および各比較例の透過水量 / 参考例の透過水量

除去率比 = $(100 - \text{実施例および各比較例の除去率}) / (100 - \text{参考例の除去率})$

透過水量比は、未処理の複合半透膜に各処理を行った時の透過水量変化を比で表したもので、透過水量比が1以上を示すと透過水量が増加していることを表す。除去率比は、未処理の複合半透膜に各処理を行った時の除去率変化を比で表したもので、除去率比が1以下を示すと除去率が増加していることを表す。

30

(ベンゼン環の数に対するアゾ基の数の割合)

複合半透膜を900cm²切り出して、支持体の一部である基材(ポリエステル繊維からなるタフタや不織布)を剥がし、これを塩化メチレン2Lに溶解した後ろ過を行なってポリアミド分離機能層を得る。このポリアミド分離機能層を乾燥後密封容器に採取し、固体NMR装置(Chemagnetics社 CMX-300)にて以下の条件で測定を行なった。

【0107】

測定雰囲気：乾燥空気

温度：室温(～22)

化学シフト基準：Siゴム(内部標準：1.56ppm)

観測周波数：¹³C：75.4976MHz

プローブ：7.5mm CP/MAS用プローブ

観測幅：30.03kHz

パルス幅：90°パルス：4.5μs

パルス繰り返し時間：ACQTM = 0.0341sec、

PD = 5 s (CP/MAS)、300 s (DD/MAS)

パルスモード：CP/MAS法、DD/MAS法

コンタクトタイム：2ms

試料回転速度：6kHz

データ点：POINT = 8192、SAMPO = 1024

40

50

ポリアミド機能層については、1024ポイントを測定データとして取り込み、8192ポイントにゼロフィリングしてフーリエ変換する。フーリエ変換後のスペクトルの各ピークについてローレンツ波形及びガウス波形或いは両者の混合により作成したピーク形状の中心位置、高さ、半値幅を可変パラメータとして、非線形最小二乗法により最適化計算を行なう。

【0108】

以上の方法により、アゾ基に隣接した炭素のケミカルシフト値（約152ppm）によりベンゼン環の数に対するアゾ基の数の割合を算出した。

（参考例 A）

ポリエステル繊維からなる不織布（通気度 $0.5 \sim 1 \text{cc/cm}^2/\text{sec}$ ）上にポリスルホンの15.0重量%ジメチルホルムアミド（DMF）溶液を $180 \mu\text{m}$ の厚みで室温（25）でキャストし、ただちに純水中に浸漬して5分間放置することによって繊維補強ポリスルホン支持膜からなる微多孔性支持膜（厚さ $150 \sim 160 \mu\text{m}$ ）を作製した。

【0109】

このようにして得られた微多孔性支持膜を、多官能アミン全体として3.5重量%で、メタフェニレンジアミン/1, 3, 5-トリアミノベンゼン = 70/30（モル比）となるように調製した多官能アミン水溶液中に2分間浸漬し、該支持膜を垂直方向にゆっくりと引き上げ、エアーノズルから窒素を吹き付け支持膜表面から余分な水溶液を取り除いた後、トリメシン酸クロリド0.15重量%を含むn-デカン溶液を表面が完全に濡れるように塗布して1分間静置した。次に膜から余分な溶液を除去するために、膜を2分間垂直に把持して液切りを行って、送風機を使い20の気体を吹き付けて乾燥させた。

【0110】

この半透膜の分離機能層の黄色度は6.3であり、半透膜のうち基材を除いた部分にアゾ化合物は検出されなかった。この半透膜の膜性能評価を行ったところ、塩除去率が99.5%、膜透過流束は $0.71 \text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 、ホウ素除去率は90.8%であった。

（参考例 B）

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、単糸繊維度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 $0.7 \text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ 、平均孔径 $7 \mu\text{m}$ 以下であって、縦30cm、横20cm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、総厚さ $200 \mu\text{m}$ 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。

【0111】

次に、このポリスルホン多孔性支持膜をメタフェニレンジアミンの6.5重量%に10秒間浸漬した後、デカンにトリメシン酸クロリドを0.165重量%になるように溶解した溶液を $160 \text{ml}/\text{m}^2$ 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 $8 \text{m}/\text{sec}$ となるように、温度25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の熱水に2分間浸漬し複合半透膜を得た。得られた複合半透膜の透過水量は $0.74 \text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 、ホウ素除去率は92%、ベンゼン環の数に対するアゾ基の数の割合、アゾ化合物の含有率はいずれも0であった。

（実施例 1 および 2 ~ 12、比較例 1、2）

参考例 A で得られた半透膜を、硫酸により pH 3 に調整した0.2重量%の亜硝酸ナトリウム水溶液により室温（20）で処理した。ここで、生成反応する亜硝酸の濃度は、存在する亜硝酸塩が亜硝酸に転化するものとして決定できる。処理時間は1分で、半透膜を亜硝酸水溶液から取り除いた後、20の水に2分間浸漬したところ半透膜は白色から褐色に変化した。

【0112】

この半透膜の分離機能層の黄色度は14.8、半透膜のうち基材を除いた部分のアゾ化合物含有率は0.065重量%であった。半透膜の膜性能評価を行ったところ、塩除去率が99.

10

20

30

40

50

85%、膜透過流束は $0.92\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 、ホウ素除去率は93.8%であり、溶質除去率、膜透過流束のいずれも向上した（実施例1）。

【0113】

さらに、亜硝酸ナトリウム濃度、処理時間、pH、亜硝酸処理前の半透膜のうち基材を除いた部分に含まれるメタフェニレンジアミン含有率、分離機能層の黄色度、亜硝酸処理後の半透膜のうち基材を除いた部分のアゾ化合物含有率、亜硝酸処理後の温水処理温度を種々変化して半透膜を得た（実施例2～12、比較例1、2）。これらの膜性能を表1に併せて示す。

【0114】

【表 1】

【表 1】

	改質処理A		アミン含有率 (重量%)	分離機能層 黄色度	ベンゼン環の数に對する アゾ基の数の割合	アゾ化合物含有率 (重量%)	温水処理温度 (°C)	塩除去率 (%)	膜透過流速 (m ³ /m ² /day)	ホウ素除去率 (%)	除去率比	透過水量比
	NaNO ₂ (重量%)	pH										
参考例A	—	—	0.56	6.3	検出せず	検出せず	20	99.55	0.71	90.8	—	—
実施例1	0.2	3	0.56	14.8	0.04	0.065	20	99.85	0.92	93.8	0.67	1.30
実施例2	0.2	3	1.51	23.4	0.07	0.303	20	99.89	0.89	94.4	0.61	1.25
実施例3	0.2	3	1.95	32.7	0.08	0.351	20	99.88	0.76	94.6	0.59	1.07
実施例4	0.2	2	1.51	20.6	0.07	0.259	20	99.81	1.01	92.6	0.80	1.42
実施例5	0.05	3	1.51	17.0	0.06	0.162	20	99.72	0.76	92.8	0.78	1.07
実施例6	2	3	1.51	20.8	0.07	0.265	20	99.85	0.99	93.3	0.73	1.39
実施例7	0.2	3	1.51	21.8	0.08	0.297	20	99.79	0.84	94.4	0.61	1.18
実施例8	0.2	3	1.51	21.4	0.08	0.303	20	99.80	1.04	91.8	0.89	1.46
実施例9	0.2	3	1.51	19.9	0.07	0.238	20	99.76	1.13	91.0	0.98	1.59
実施例10	0.2	3	1.51	23.0	0.07	0.299	30	99.87	0.88	94.2	0.63	1.24
実施例11	0.2	3	1.51	20.5	0.06	0.268	50	99.88	0.93	94.7	0.58	1.31
実施例12	0.2	3	1.51	16.7	0.06	0.204	95	99.80	1.04	93.3	0.73	1.46
実施例13	0.2	3	0.56	15.1	0.05	0.081	20	99.85	0.83	94.7	0.58	1.17
比較例1	0.2	3	0.21	8.2	0.02	0.032	20	99.75	1.21	86.4	1.48	1.70
比較例2	0.2	3	2.51	43.5	0.16	0.578	20	99.88	0.65	94.2	0.63	0.92
比較例3	—	—	0.56	9.0	0.01	0.038	20	99.60	0.70	90.7	1.01	1.99
比較例4	—	—	0.56	7.2	0.007	検出せず	20	99.80	0.98	89.2	1.17	1.38

【 0 1 1 5 】

10

20

30

40

50

実施例 1 ~ 3 および比較例 1、2 の結果から、分離機能層の黄色度が 10 を下回るとホウ素除去率を向上させることができず、40 を上回ると膜透過流束が低下するため、処理が効果的でないことがわかる。また、亜硝酸処理後の半透膜のうち基材を除いた部分のアゾ化合物含有率が、黄色度が 10 を下回り、かつ、0.05 重量% を下回る場合や、0.5 重量% を上回る場合も、同様に膜性能が低下するため処理が効果的でないことがわかる。

【0116】

実施例 2 および 4 の結果から、亜硝酸水溶液の pH が低下すると膜透過流束がさらに向上するものの、ホウ素除去率の向上効果は低下することがわかる。

【0117】

実施例 2、5、6 の結果から、亜硝酸水溶液の濃度が 0.2 重量% より低い場合や 1 重量% より高い場合は、膜性能を向上させることができるものの、その効果が低くなること

10

【0118】

実施例 2 および 7 ~ 9 の結果から、亜硝酸処理時間が 1 分より短い場合や 3 分より長い場合は、膜性能を向上させることができるものの、その効果が低くなること

【0119】

実施例 2 および 10 ~ 12 の結果から、亜硝酸処理後の温水処理温度を高くした場合も膜性能が向上することがわかる。

(実施例 13)

参考例 A で得られた半透膜を、硫酸により pH 3 に調整した 0.2 重量% の亜硝酸ナトリウム水溶液により室温 (20) で 1 分間処理した。半透膜を亜硝酸水溶液から取り除いた後、0.1 重量% の亜硫酸ナトリウム水溶液に浸漬し、室温にて保存したところ半透膜は白色から褐色に変化した。この半透膜の分離機能層の黄色度は 15.1、半透膜のうち基材を除いた部分のアゾ化合物含有率は 0.081 重量% であった。半透膜の膜性能評価を行ったところ、塩除去率が 99.85%、膜透過流束は $0.83\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 、ホウ素除去率は 94.7% であり、溶質除去率、膜透過流束のいずれも向上した。

20

(比較例 3)

参考例 A で得られた半透膜を、0.1 重量% のクリソイジン溶液 (アゾ染料) に 2 分間浸漬した。この半透膜の分離機能層の黄色度は 9.0、亜硝酸処理後処理後の半透膜のうち基材を除いた部分のアゾ化合物含有率は 0.038 重量% であった。半透膜の膜性能評価を行ったところ、塩除去率が 99.60%、膜透過流束は $0.70\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 、ホウ素除去率は 90.7% であり、クリソイジン溶液に浸漬しない条件 (参考例 A) とほぼ同等であった。

30

(比較例 4)

参考例 A で得られた、半透膜を、pH 7 に調整した 0.02 重量% の次亜塩素酸ナトリウム水溶液により室温 (20) で処理した。処理時間は 1 分で、半透膜を次亜塩素酸ナトリウム水溶液から取り除いた後、水洗した。この半透膜の分離機能層の黄色度は 7.2 であり、分離機能層内にアゾ化合物は検出されなかった。この半透膜の膜性能評価を行ったところ、塩除去率が 99.80%、膜透過流束は $0.98\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ 、ホウ素除去率は 89.2% であ

(実施例 14)

40

参考例 B の複合半透膜を、硫酸により pH を 3 に調整した 2750mg/L の亜硝酸ナトリウム水溶液に 35 で 45 秒浸漬した (改質処理工程 A)。その後、0.001 重量% メタフェニレンジアミンと 0.1 重量% 亜硫酸ナトリウムの混合溶液に 2 分間浸漬した (改質処理工程 B + C) 膜性能と、ベンゼン環の数に対するアゾ基の数の割合と、アゾ化合物の含有率を表 2 に、1.0 重量% の過酸化水素水溶液に 5 日間浸漬した膜性能と過酸化水素水溶液浸漬前の膜性能との除去率比、透水量比を表 3 に示す。

(実施例 15)

改質処理工程 (B + C) において、メタフェニレンジアミンの濃度を 0.002 重量% にした以外は、実施例 14 と同様に複合半透膜を作製した。膜性能と、ベンゼン環の数に対するアゾ基の数の割合と、アゾ化合物の含有率を表 2 に示す。

50

(実施例 16)

改質処理工程 (B + C) において、メタフェニレンジアミンの濃度を0.01重量%にした以外は、実施例 14 と同様に複合半透膜を作製した。膜性能と、ベンゼン環の数に対するアゾ基の数の割合と、アゾ化合物の含有率を表 2 に示す。

(比較例 5)

参考例 14 の複合半透膜を、0.1重量%クリソイジン水溶液に 1 時間浸漬した膜性能と、ベンゼン環の数に対するアゾ基の数の割合と、アゾ化合物の含有率を表 2 に示す。

(比較例 6)

参考例 14 の複合半透膜を、硫酸により pH を 3 に調整した2750mg/Lの亜硝酸ナトリウム水溶液に 35 で 45 秒浸漬した (改質処理工程 A)。その後、0.1重量%亜硫酸ナトリウムの混合溶液に 2 分間浸漬した (改質処理工程 C) 膜性能と、ベンゼン環の数に対するアゾ基の数の割合と、アゾ化合物の含有率を表 2 に示す。

10

(比較例 7)

実施例 14 において、改質処理工程 (B + C) の、メタフェニレンジアミンの濃度を0.0002重量%にした以外は同様に複合半透膜を作製した。膜性能と、ベンゼン環の数に対するアゾ基の数の割合と、アゾ化合物の含有率を表 2 に示す。

(比較例 8)

実施例 14 において、改質処理工程 (B + C) の、メタフェニレンジアミンの濃度を0.05重量%にした以外は同様に複合半透膜を作製した。膜性能と、ベンゼン環の数に対するアゾ基の数の割合と、アゾ化合物の含有率を表 2 に、1.0重量%の過酸化水素水溶液に 5 日間浸漬した膜性能と過酸化水素水溶液浸漬前の膜性能との除去率比、透水量比を表 3 に示す。

20

(比較例 9)

実施例 14 において、改質処理工程 (B + C) の、メタフェニレンジアミンの濃度を 0.1 重量%にした以外は同様に複合半透膜を作製した。膜性能と、ベンゼン環の数に対するアゾ基の数の割合と、アゾ化合物の含有率を表 2 に併せて示す。

【 0 1 2 0 】

【表 2】

	改質処理A		アミン含有率 (重量%)	分離機能層 黄色度	ベンゼン環の数に対す るアゾ基の数の割合	アゾ化合物含有率 (重量%)	温水処理温度 (°C)	塩除去率 (%)	膜透過流速 (m ³ /m ² /day)	ホウ素除去率 (%)	除去率比	透過水量比
	NaNO ₂ (重量%)	pH										
参考例B	—	—	0.23	5.2	—	—	20	99.67	0.74	92.0	—	—
実施例 1 4	0.275	3	0.23	12.6	0.02	0.018	20	99.86	0.91	94.5	0.69	1.23
実施例 1 5	0.275	3	0.23	15.5	0.03	0.031	20	99.86	0.84	94.8	0.65	1.14
実施例 1 6	0.275	3	0.23	17.3	0.06	0.045	20	99.86	0.75	95.8	0.53	1.01
比較例 5	—	—	0.23	42.8	0.03	0.219	20	99.65	0.70	91.8	1.03	0.95
比較例 6	0.275	3	0.23	7.3	0.002	0.008	20	99.83	1.06	90.5	1.19	1.43
比較例 7	0.275	3	0.23	9.3	0.005	0.014	20	99.85	1.03	90.9	1.14	1.39
比較例 8	0.275	3	0.23	40.9	0.05	0.108	20	99.87	0.61	95.9	0.51	0.82
比較例 9	0.275	3	0.23	43.9	0.12	0.198	20	99.88	0.31	96.9	0.39	0.42

【 0 1 2 1 】

10

20

30

40

50

【表 3】

【表 3】

過酸化水素 5日間浸漬	ベンゼン環の数に対する アゾ基の数の割合	アゾ化合物含有率 (重量%)	ホウ素除去率 (%)	膜透過流束 (m ³ /m ² /day)	初期値との 除去率比	初期値との 透過水量比
実施例 1 4	0.02	0.018	92.5	0.99	1.36	1.09
比較例 8	0.05	0.108	93.0	0.68	1.71	1.11

【 0 1 2 2 】

表 2 から読みとれる通り、ポリアミド分離機能層中におけるベンゼン環の数に対するアゾ基の数の割合が0.01未満、あるいは0.1を超える比較例 5、比較例 6、比較例 7、比較例 9 において、高い透過水量と高い中性分子除去性の両立が難しいことが読みとれる。一方、実施例 1 4、実施例 1 5、実施例 1 6、特にポリアミド分離機能層中におけるベンゼン環の数に対するアゾ基の数の割合が0.01~0.05の範囲である実施例 1 4、実施例 1 5 において、高い透過水量と高い中性分子除去性を両立したことが読みとれる。

10

【 0 1 2 3 】

また、黄色度が 4 0 を超え、かつ、複合半透膜のうち基材を除いた部分におけるアゾ化合物の含有率が0.05重量%以上である比較例 8、比較例 9 では、高い中性分子除去性を示したが、透水性能は低下し、かつ、比較例 8 では表 3 より 5 日間の過酸化水素浸漬で膜性能が低下したことが読みとれる。

20

【 0 1 2 4 】

このことから、ポリアミド分離機能層中におけるベンゼン環の数に対するアゾ基の数の割合が0.01~0.1であり、かつ、複合半透膜のうち基材を除いた部分におけるアゾ化合物の含有率が0.05重量%未満の実施例において、高い透過水量と高い中性分子除去性と耐久性が向上することが示された。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 2 5 】

本発明の半透膜は、脱塩性能が高く、かつ、従来の半透膜では高度に阻止することが難しかった中性領域で非解離の物質も高い除去率で阻止できる半透膜を製造できる。したがってこの半透膜によれば、特に、海水の脱塩において、高度に阻止することが難しかったホウ素を高い除去率で阻止することができるため、逆浸透処理による飲料水製造において好適に用いることができる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 G 69/26 (2006.01) C 0 8 G 69/26

(72)発明者 吉野 孝
愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社愛媛工場内

(72)発明者 高谷 清彦
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

(72)発明者 鈴木 祐太郎
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 中村 泰三

(56)参考文献 特開2009-255075(JP,A)
特開2005-186059(JP,A)
特開2007-090192(JP,A)
特開昭63-175604(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 D 5 3 / 2 2
B 0 1 D 6 1 / 0 0 - 7 1 / 8 2
C 0 2 F 1 / 4 4
C 0 8 J 9 / 3 6
C 0 8 K 3 / 4 4 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 G 6 9 / 2 6