(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-250192
(P2012-250192A)
(43)公開日　平成24年12月20日(2012.12.20)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
B01D 71/56	***(2006.01)***	B01D	71/56	4D006
B01D 69/12	***(2006.01)***	B01D	69/12	4F100
B01D 71/38	***(2006.01)***	B01D	71/38	
B32B 27/34	***(2006.01)***	B32B	27/34	

審査請求 未請求　請求項の数 10　ＯＬ　（全 10 頁）

(21)出願番号　特願2011-125447 (P2011-125447)
(22)出願日　平成23年6月3日 (2011.6.3)

(71)出願人　000003964
日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号
(74)代理人　110000729
特許業務法人　ユニアス国際特許事務所
(72)発明者　倉田　直記
大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号　日東電工株式会社内

Ｆターム(参考)　4D006 GA03 MA03 MA10 MA31 MB06
MB09 MB18 MC29 MC33X MC36
MC40 MC56X MC58 MC62 MC63
MC90 NA41 NA45 NA46 NA64
PA01 PB02 PB03 PB08 PC02
PC11
4F100 AK01C AK21C AK46A AK46B AT00B
BA03 BA10A BA10C DJ00B GB56

(54)【発明の名称】複合半透膜及びその製造方法

(57)【要約】
【課題】　有機物質に汚染されにくく、また洗浄を繰り返しても長期間膜性能が低下することのない複合半透膜及びその製造方法を提供することを目的とする。
【解決手段】　本発明の複合半透膜は、ポリアミド系樹脂を含むスキン層が多孔性支持体の表面に形成されているものであり、スキン層上に直接又は他の層を介してポリフェノール及びポリマー成分を含有する保護層が形成されていることを特徴とする。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリアミド系樹脂を含むスキン層が多孔性支持体の表面に形成されている複合半透膜において、スキン層上に直接又は他の層を介してポリフェノール及びポリマー成分を含有する保護層が形成されていることを特徴とする複合半透膜。
【請求項２】
ポリフェノールが、タンニン酸である請求項１記載の複合半透膜。
【請求項３】
ポリマー成分が、ポリビニルアルコールである請求項１又は２記載の複合半透膜。
【請求項４】
ポリビニルアルコールは、ケン化度が９９％以上である請求項３記載の複合半透膜。
【請求項５】
保護層は、多価アルデヒドを含有する請求項１～４のいずれかに記載の複合半透膜。
【請求項６】
ポリアミド系樹脂を含むスキン層を多孔性支持体の表面に形成する工程を含む複合半透膜の製造方法において、スキン層を多孔性支持体の表面に形成した後に、スキン層表面にポリフェノール及びポリマー成分を含有する溶液を接触させ、さらに乾燥させて保護層を形成する工程を含むことを特徴とする複合半透膜の製造方法。
【請求項７】
ポリフェノールが、タンニン酸である請求項６記載の複合半透膜の製造方法。
【請求項８】
ポリマー成分が、ポリビニルアルコールである請求項６又は７記載の複合半透膜の製造方法。
【請求項９】
ポリビニルアルコールは、ケン化度が９９％以上である請求項８記載の複合半透膜の製造方法。
【請求項１０】
前記溶液は、多価アルデヒドを含有する請求項６～９のいずれかに記載の複合半透膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリアミド系樹脂を含むスキン層とこれを支持する多孔性支持体とを含む複合半透膜及びその製造方法に関する。かかる複合半透膜は、超純水の製造、かん水または海水の脱塩などに好適であり、また染色排水や電着塗料排水などの公害発生原因である汚れなどから、その中に含まれる汚染源あるいは有効物質を除去・回収し、排水のクローズ化に寄与することができる。また、食品用途などで有効成分の濃縮、浄水や下水用途等での有害成分の除去などの高度処理に用いることができる。
【背景技術】
【０００２】
工業的によく利用される複合半透膜としては、例えば、多官能アミン成分と多官能酸ハライド成分とを反応させてなるポリアミド系樹脂を含むスキン層が多孔性支持体の表面に形成されている複合半透膜が挙げられる。当該複合半透膜のスキン層表面は、一般に、ポリアミド系樹脂中に残存するカルボン酸の影響により負電荷を有している。そのため、界面活性剤等のイオン性有機汚染物質を含む水（例えば、下水）を前記複合半透膜で処理した場合、前記有機汚染物質が静電引力によってスキン層表面に吸着し、次第に透水量が低下するという問題があった。
【０００３】
上記問題を解決するために、例えば、特許文献１では、スキン層の表面ゼータ電位をｐ

Ｈ６において±１０ｍＶ以内に制御した逆浸透複合膜が提案されている。しかし、当該逆浸透複合膜も、連続使用による経年劣化が生じることは避けられない。

【０００４】

一方、複合半透膜の膜性能または耐久性を向上させる方法として、以下の方法が提案されている。特許文献２では、半透性膜を有機酸を含む水溶液と接触処理する技術が提案されている。また、特許文献３では、架橋ポリアミド分離機能層の表面を架橋重合体で被覆する技術が提案されている。また、特許文献４では、分離膜に、ポリフェノール及び有機物質を含む水を加圧通水する技術が提案されている。

【０００５】

しかし、上記技術では効果の永続性が期待できない。そのため、従来のものよりも耐久性に優れ、長期間膜性能が低下することのない複合半透膜の開発が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】国際公開第９７／３４６８６号パンフレット

【特許文献２】特開２００３－１１７３６０号公報

【特許文献３】特開２００３－２０００２６号公報

【特許文献４】特開２００６－２２３９６３号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明は、有機物質に汚染されにくく、また洗浄を繰り返しても長期間膜性能が低下することのない複合半透膜及びその製造方法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】

【０００８】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下に示す複合半透膜により上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【０００９】

すなわち、本発明は、ポリアミド系樹脂を含むスキン層が多孔性支持体の表面に形成されている複合半透膜において、スキン層上に直接又は他の層を介してポリフェノール及びポリマー成分を含有する保護層が形成されていることを特徴とする複合半透膜、に関する。

【００１０】

前記ポリフェノールは、タンニン酸であることが好ましい。

【００１１】

前記ポリマー成分は、ポリビニルアルコールであることが好ましく、特にケン化度が９９％以上のポリビニルアルコールであることが好ましい。

【００１２】

また、前記保護層は、多価アルデヒドを含有することが好ましい。

【００１３】

また、本発明は、ポリアミド系樹脂を含むスキン層を多孔性支持体の表面に形成する工程を含む複合半透膜の製造方法において、スキン層を多孔性支持体の表面に形成した後に、スキン層表面にポリフェノール及びポリマー成分を含有する溶液を接触させ、さらに乾燥させて保護層を形成する工程を含むことを特徴とする複合半透膜の製造方法、に関する。

【発明の効果】

【００１４】

本発明の複合半透膜は、スキン層上にポリフェノール及びポリマー成分を含有する保護層を有しており、当該保護層によって原水中の有機物質による膜の汚染を抑制できるため、長期間膜性能が低下することがない。また、本発明においては、スキン層上に直接又は

他の層を介して保護層を形成し、スキン層中にポリフェノールを分散させていないためスキン層の緻密性が維持されている。それにより、スキン層の性能の低下を抑制でき、耐汚染性だけでなく水透過性及び塩阻止率を高く維持することができる。本発明の複合半透膜を用いると、洗浄を繰り返しても長期間膜性能を高く維持することができるため、水処理施設の運営コストを削減し、生産性を向上させることができる。

【００１５】

タンニン酸は、塩阻止率の向上効果が高いため、ポリフェノールとして好適に用いられる。また、保護層に多価アルデヒドを添加すると、多価アルデヒドはポリフェノールを架橋するため、水処理操作時におけるポリフェノールの溶出を防止することができる。

【００１６】

ポリビニルアルコールは、スキン層及び多孔性支持体を溶解せず、また水処理操作時に溶出しないため、ポリマー成分として好適に用いられる。特に、ケン化度が９９％以上であるポリビニルアルコールは、分子鎖間水素結合の影響により、熱水（８０℃程度）には可溶であるが常温付近（２５℃程度）では水不溶性であり、水溶液に対する溶解性が低いため好適に用いられる。また、保護層表面に水酸基を多く付与できるため、有機物質に対する耐汚染性が高くなるだけでなく、複合半透膜の親水性の向上（水透過性の向上）の観点からも好ましい。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明の複合半透膜は、ポリアミド系樹脂を含むスキン層が多孔性支持体の表面に形成されており、さらに該スキン層上に直接又は他の層を介して、ポリフェノール及びポリマー成分を含有する保護層が形成されている。

【００１８】

スキン層は、多官能アミン成分と多官能酸ハライド成分とを反応させてなるポリアミド系樹脂を含む。

【００１９】

多官能アミン成分とは、２以上の反応性アミノ基を有する多官能アミンであり、芳香族、脂肪族及び脂環式の多官能アミンが挙げられる。

【００２０】

芳香族多官能アミンとしては、例えば、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、ｏ－フェニレンジアミン、１，３，５－トリアミノベンゼン、１，２，４－トリアミノベンゼン、３，５－ジアミノ安息香酸、２，４－ジアミノトルエン、２，６－ジアミノトルエン、Ｎ，Ｎ’－ジメチル－ｍ－フェニレンジアミン、２，４－ジアミノアニソール、アミドール、キシリレンジアミン等が挙げられる。

【００２１】

脂肪族多官能アミンとしては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリス（２－アミノエチル）アミン、ｎ－フェニル－エチレンジアミン等が挙げられる。

【００２２】

脂環式多官能アミンとしては、例えば、１，３－ジアミノシクロヘキサン、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、ピペラジン、２，５－ジメチルピペラジン、４－アミノメチルピペラジン等が挙げられる。

【００２３】

これらの多官能アミンは１種で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。高塩阻止性能のスキン層を得るためには、芳香族多官能アミンを用いることが好ましい。

【００２４】

多官能酸ハライド成分とは、反応性カルボニル基を２個以上有する多官能酸ハライドである。

【００２５】

多官能酸ハライドとしては、芳香族、脂肪族及び脂環式の多官能酸ハライドが挙げられ

る。
【００２６】
芳香族多官能酸ハライドとしては、例えば、トリメシン酸トリクロライド、テレフタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド、ビフェニルジカルボン酸ジクロライド、ナフタレンジカルボン酸ジクロライド、ベンゼントリスルホン酸トリクロライド、ベンゼンジスルホン酸ジクロライド、クロロスルホニルベンゼンジカルボン酸ジクロライド等が挙げられる。
【００２７】
脂肪族多官能酸ハライドとしては、例えば、プロパンジカルボン酸ジクロライド、ブタンジカルボン酸ジクロライド、ペンタンジカルボン酸ジクロライド、プロパントリカルボン酸トリクロライド、ブタントリカルボン酸トリクロライド、ペンタントリカルボン酸トリクロライド、グルタリルハライド、アジポイルハライド等が挙げられる。
【００２８】
脂環式多官能酸ハライドとしては、例えば、シクロプロパントリカルボン酸トリクロライド、シクロブタンテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロペンタントリカルボン酸トリクロライド、シクロペンタンテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロヘキサントリカルボン酸トリクロライド、テトラハイドロフランテトラカルボン酸テトラクロライド、シクロペンタンジカルボン酸ジクロライド、シクロブタンジカルボン酸ジクロライド、シクロヘキサンジカルボン酸ジクロライド、テトラハイドロフランジカルボン酸ジクロライド等が挙げられる。
【００２９】
これら多官能酸ハライドは１種で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。高塩阻止性能のスキン層を得るためには、芳香族多官能酸ハライドを用いることが好ましい。また、多官能酸ハライド成分の少なくとも一部に３価以上の多官能酸ハライドを用いて、架橋構造を形成するのが好ましい。
【００３０】
また、ポリアミド系樹脂を含むスキン層の性能を向上させるために、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸などのポリマー、ソルビトール、グリセリンなどの多価アルコールなどを共重合させてもよい。
【００３１】
スキン層を支持する多孔性支持体は、スキン層を支持しうるものであれば特に限定されず、通常平均孔径１０～５００Å程度の微孔を有する限外濾過膜が好ましく用いられる。多孔性支持体の形成材料としては、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンのようなポリアリールエーテルスルホン、ポリイミド、ボリフッ化ビニリデンなど種々のものをあげることができるが、特に化学的、機械的、熱的に安定である点からポリスルホン、ポリアリールエーテルスルホンが好ましく用いられる。かかる多孔性支持体の厚さは、通常約２５～１２５μｍ、好ましくは約４０～７５μｍであるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。なお、多孔性支持体は織布、不織布等の基材による裏打ちにて補強されていている。
【００３２】
ポリアミド系樹脂を含むスキン層を多孔性支持体の表面に形成する方法は特に制限されず、あらゆる公知の手法を用いることができる。例えば、界面縮合法、相分離法、薄膜塗布法などが挙げられる。界面縮合法とは、具体的に、多官能アミン成分を含有するアミン水溶液と、多官能酸ハライド成分を含有する有機溶液とを接触させて界面重合させることによりスキン層を形成し、該スキン層を多孔性支持体上に載置する方法や、多孔性支持体上での前記界面重合によりポリアミド系樹脂のスキン層を多孔性支持体上に直接形成する方法である。かかる界面縮合法の条件等の詳細は、特開昭５８－２４３０３号公報、特開平１－１８０２０８号公報等に記載されており、それらの公知技術を適宜採用することができる。
【００３３】

多孔性支持体上に形成したスキン層の厚みは特に制限されないが、通常０．０５～２μｍ程度であり、好ましくは、０．１～１μｍである。

【００３４】

スキン層を多孔性支持体の表面に形成した後、該スキン層上に直接又は他の層を介して、ポリフェノール及びポリマー成分を含有する保護層を形成する。

【００３５】

本発明で用いるポリフェノールとは、分子内に複数のフェノール性水酸基（ベンゼン環、ナフタレン環などの芳香環に結合した水酸基）を有する化合物の総称である。ポリフェノールとしては、例えば、タンニン酸、アントシアニン、カテキン、ルチン、イソフラボン、フラボノイド、フミン類、及びフルボ酸などが挙げられるが、これらに限定されない。これらのうち、タンニン酸は塩阻止率の向上効果が高いため好ましく用いられる。

【００３６】

ポリマー成分は、スキン層及び多孔性支持体を溶解せず、また水処理操作時に溶出しないポリマーであれば特に制限されず、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリエチレングリコール、及びケン化ポリエチレン－酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。これらのうち、ポリビニルアルコールを用いることが好ましく、特にケン化度が９９％以上のポリビニルアルコールを用いることが好ましい。

【００３７】

また、ケン化度９０％以上のポリビニルアルコールを用い、該ポリビニルアルコールを前記スキン層のポリアミド系樹脂に架橋させることにより、水処理操作時におけるポリビニルアルコールの溶出を防止してもよい。ポリビニルアルコールを架橋させる方法としては、例えば、保護層をスキン層上に形成した後に、塩酸酸性の多価アルデヒド溶液中に浸漬する方法が挙げられる。また、ポリフェノール、ポリビニルアルコール、及び多価アルデヒドを含有する溶液をスキン層上に塗布し加熱乾燥して保護層を形成すると同時に、多価アルデヒドによってポリビニルアルコールをスキン層のポリアミド系樹脂に架橋させる方法を採用してもよい。

【００３８】

また、多価アルデヒドはポリフェノールを架橋することができるため、水処理操作時におけるポリフェノールの溶出も防止することができる。

【００３９】

多価アルデヒドは、前記ポリビニルアルコールと架橋構造を形成する化合物であれば特に限定されないが、例えば、グルタルアルデヒド及びテレフタルアルデヒドなどのジアルデヒドが挙げられる。また、架橋剤として、エポキシ化合物、多価カルボン酸などの有機架橋剤、ホウ素化合物などの無機架橋剤を用いてもよい。

【００４０】

保護層は、ポリフェノール及びポリマー成分を含有する溶液をスキン層上に直接又は他の層（例えば、親水性樹脂を含む親水性層など）を介して塗工し、その後乾燥することにより形成する。塗工方法としては、例えば、噴霧、塗布、シャワーなどが挙げられる。溶媒としては、水の他、スキン層等の性能を低下させない有機溶媒を併用してもよい。そのような有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、及びブタノールなどの脂肪族アルコール；メトキシメタノール及びメトキシエタノールなどの低級アルコールが挙げられる。

【００４１】

溶液中のポリフェノールの濃度は、０．０５～２重量％であることが好ましく、より好ましくは０．１～０．５重量％である。また、溶液中のポリマー成分の濃度は、０．０１～１重量％であることが好ましく、より好ましくは０．１～０．７重量％である。また、溶液中の多価アルデヒドの濃度は、０．００３～０．１重量％であることが好ましく、より好ましくは０．０１～０．０５重量％である。

【００４２】

溶液の温度は、該溶液が液体として存在する温度範囲であれば特に制限されないが、スキン層の劣化防止の観点、及び取り扱いの容易さ等から１０～９０℃であることが好ましく、より好ましくは１０～６０℃、特に好ましくは１０～４５℃である。

【００４３】

前記溶液をスキン層上に塗工した後、乾燥処理を行う際の温度は特に制限されないが、２０～１６０℃程度であり、好ましくは４０～１３０℃であり、より好ましくは６０～１２０℃である。温度が低すぎると乾燥処理に時間がかかりすぎたり、乾燥及び架橋状態が不十分となって膜性能が低下しやすくなる。一方、温度が高すぎると熱による膜の構造変化により膜性能が低下しやすくなる。

【００４４】

保護層の厚さは特に制限されないが、通常０．０１～５μｍであり、好ましくは０．０５～３μｍ、より好ましくは０．０５～２μｍである。保護層の厚さが薄すぎると水処理操作時にポリマー成分が溶出やすくなって膜性能が低下しやすくなる。一方、保護層の厚さが厚すぎると透過流束が低下しやすくなる。

【００４５】

また、保護層表面での微生物の繁殖を防止するために、保護層に銀系抗菌剤を添加してもよい。

【００４６】

また、複合半透膜の塩阻止性、透水性、及び耐酸化剤性等を向上させるために、従来公知の各種処理を施してもよい。

【００４７】

本発明の複合半透膜は、超純水の製造、かん水または海水の脱塩、排水処理などの公知の水処理方法に好適に用いられる。

【実施例】

【００４８】

以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例によりなんら限定されるものではない。

【００４９】

〔評価及び測定方法〕

（塩阻止率の測定）

作製した平膜状の複合半透膜から直径７５ｍｍのサンプルを切り取り、それを平膜評価用の金属製セル（日東電工（株）製、Ｃ４０－Ｂ）にセットした。１５００ｍｇ／ＬのＮａＣｌを含みかつｐＨ調整剤を用いてｐＨ６．５～７．０に調整した水溶液を２５℃で膜の供給側と透過側に１．５ＭＰａの差圧を与えて膜に接触させた。この操作によって得られた透過液と供給液の電気伝導度を測定し、塩阻止率（％）を算出した。塩阻止率は、標準水溶液のＮａＣｌ濃度と水溶液の電気伝導度の相関(検量線)を事前に作成し、そこから導いたＮａＣｌ濃度を用いて下式（１）により算出した。また、NH_4NO_3水溶液（１５００ｍｇ／Ｌ）、ＮａＣｌ（１５００ｍｇ／Ｌ）と$CaCl_2$（１５００ｍｇ／Ｌ）の混合水溶液についても、上記と同様にして塩阻止率を算出した。なお、前記混合水溶液については検量線を作成できないため、下式（２）により塩阻止率を算出した。結果を表１に示す。

式（１）：塩阻止率（％）＝{１－（透過液中のＮａＣｌ濃度［ｍｇ／Ｌ］）／（供給液中のＮａＣｌ濃度［ｍｇ／Ｌ］）}×１００

式（２）：塩阻止率（％）＝{１－（透過液の電気伝導度）／（供給液の電気伝導度）}×１００

【００５０】

（アルカリ水溶液循環後の塩阻止率の測定）

実施例１、比較例３及び４の複合半透膜から直径７５ｍｍのサンプルを切り取り、それを平膜評価用の金属製セル（日東電工（株）製、Ｃ４０－Ｂ）にセットした。ｐＨ１２．０の水酸化ナトリウム水溶液２０Ｌを無加圧で３０分間セル内に循環させて、水酸化ナト

リウム水溶液をサンプルに接触させた後、水酸化ナトリウム水溶液を廃棄した。セル内を純水で十分に洗浄した後、１５００ｍｇ／ＬのＮａＣｌを含みかつｐＨ調整剤を用いてｐＨ６．５～７．０に調整した水溶液を用いて上記と同様の方法で塩阻止率を算出した。結果を表１に示す。

【００５１】

実施例１

ポリアミド系複合半透膜（日東電工製、型式：ＥＳ２０）のスキン層表面に、タンニン酸（和光純薬工業）０．５重量％、ポリビニルアルコール（ケン化度：９９％）０．１重量％、及びグルタルアルデヒド（和光純薬工業）０．０２重量％を含む水溶液（イソプロパノール：水＝３：７）を１７０ｍｌ／$ｍ^2$の割合で塗布し、その後オーブンにて１３０℃で３分間乾燥させて保護層を形成して複合半透膜を作製した。

【００５２】

実施例２

水溶液中のグルタルアルデヒドを０．０２重量％から０．０１重量％に変更した以外は実施例１と同様の方法で複合半透膜を作製した。

【００５３】

実施例３

水溶液中のグルタルアルデヒドを０．０２重量％から０．００５重量％に変更した以外は実施例１と同様の方法で複合半透膜を作製した。

【００５４】

実施例４

水溶液中にグルタルアルデヒドを添加しなかった以外は実施例１と同様の方法で複合半透膜を作製した。

【００５５】

比較例１

水溶液中にタンニン酸及びグルタルアルデヒドを添加しなかった以外は実施例１と同様の方法で複合半透膜を作製した。

【００５６】

比較例２

水溶液中にタンニン酸を添加しなかった以外は実施例１と同様の方法で複合半透膜を作製した。

【００５７】

比較例３

ポリアミド系複合半透膜（日東電工製、型式：ＥＳ２０）を平膜評価用の金属製セル（日東電工（株）製、Ｃ４０－Ｂ）にセットした。タンニン酸水溶液（１００ｍｇ／Ｌ、ｐＨ５．０、２５℃）２０Ｌを、透過流束が１（$ｍ^3$／$ｍ^2$・ｄ）になるように圧力を調整して１００分間セル内に循環させ、その後、膜を純水で洗浄して複合半透膜を作製した。

【００５８】

比較例４

ポリアミド系複合半透膜（日東電工製、型式：ＥＳ２０）の代わりに、比較例２で作製した複合半透膜を用いた以外は比較例３と同様の方法で複合半透膜を作製した。

【００５９】

【表１】

	保護層成分（重量%）		NaCl	NaCl／$CaCl_2$	NH_4NO_3	アルカリ水溶液循環後、NaCl
	タンニン酸	グルタルアルデヒド	ポリビニルアルコール	塩阻止率（%）	塩阻止率（%）	塩阻止率（%）	塩阻止率（%）
実施例1	0.5	0.020	0.1	99.68	99.58	97.54	99.66
実施例2	0.5	0.010	0.1	99.67	99.47	97.31	—
実施例3	0.5	0.005	0.1	99.72	99.46	97.18	—
実施例4	0.5	—	0.1	99.73	99.36	97.18	—
比較例1	—	—	0.1	99.50	99.20	95.20	—
比較例2	—	0.020	0.1	99.40	99.10	95.00	—
比較例3	加圧通水	—	—	99.81	—	—	99.57
比較例4	加圧通水	0.020	0.1	99.62	—	—	99.35

【００６０】

表１から、タンニン酸を含有する保護層を有する実施例１～４の複合半透膜は、タンニン酸を含有しない保護層を有する比較例１及び２の複合半透膜と比較して塩阻止率が高い

ことがわかる。また、比較例３及び４の複合半透膜は、一時的な塩阻止率の向上効果が見られるが、アルカリ水溶液循環後には塩阻止率が大きく低下している。一方、実施例１の複合半透膜は、アルカリ水溶液循環後であっても塩阻止率がほとんど低下しておらず、膜性能が高く維持されていることがわかる。また、実施例１～４を比較すると、グルタルアルデヒドを添加することにより、NH_4NO_3、NaCl／$CaCl_2$の阻止率がより向上していることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【００６１】

本発明の複合半透膜は、超純水の製造、かん水または海水の脱塩などに好適に用いられ、また染色排水や電着塗料排水などの公害発生原因である汚れなどから、その中に含まれる汚染源あるいは有効物質を除去・回収し、排水のクローズ化にも好適に用いられる。さらに、食品用途などで有効成分の濃縮、浄水や下水用途等での有害成分の除去などの高度処理にも好適に用いられる。