

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3967955号  
(P3967955)

(45) 発行日 平成19年8月29日(2007.8.29)

(24) 登録日 平成19年6月8日(2007.6.8)

(51) Int. Cl.		F I
BO1D 71/42	(2006.01)	BO1D 71/42
BO1D 71/56	(2006.01)	BO1D 71/56
BO1D 71/70	(2006.01)	BO1D 71/70
BO1D 69/12	(2006.01)	BO1D 69/12

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2002-127109 (P2002-127109)	(73) 特許権者	591004043
(22) 出願日	平成14年4月26日 (2002.4.26)		コリア リサーチ インスティテュート
(65) 公開番号	特開2003-320225 (P2003-320225A)		オブ ケミカル テクノロジー
(43) 公開日	平成15年11月11日 (2003.11.11)		KOREA RESEARCH INST
審査請求日	平成14年4月26日 (2002.4.26)		TUTE OF CHEMICAL T
			ECHNOLOGY
			大韓民国 テジョン ヨウスン-グ ヤン
			-ドン100
		(74) 代理人	100147485
			弁理士 杉村 憲司
		(74) 代理人	100119530
			弁理士 富田 和幸
		(74) 代理人	100072051
			弁理士 杉村 興作

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン含有耐有機溶媒性ポリアミドナノ複合膜およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔性支持体の表面に、シリコンとポリアミドがブレンドされたスキン層が形成されていることを特徴とする耐有機溶媒性ポリアミドナノ複合膜。

【請求項 2】

前記ナノ複合膜が、有機溶媒に溶けている低分子量化合物（分子量100～1000）の分離に用いられることを特徴とする請求項1記載の耐有機溶媒性ポリアミドナノ複合膜。

【請求項 3】

多孔性支持体をジアミン単量体水溶液に接触させた後、ジカルボン酸単量体及びシリコンを含む溶液に接触させて界面重合させ、前記多孔性支持体の表面にシリコンとポリアミドがブレンドされたスキン層を形成することを特徴とする耐有機溶媒性ポリアミドナノ複合膜の製造方法。

【請求項 4】

前記ジアミン単量体の濃度が0.1～10重量%であり、前記ジカルボン酸単量体の濃度が0.005～5重量%であり、前記シリコンの濃度が0.1～3重量%であることを特徴とする請求項3記載の耐有機溶媒性ポリアミドナノ複合膜の製造方法。

【請求項 5】

前記多孔性支持体が、ポリアクリロニトリル限外濾過膜であることを特徴とする請求項3記載の耐有機溶媒性ポリアミドナノ複合膜の製造方法。

10

20

## 【請求項6】

前記シリコーンが、ポリジメチルシロキサンであることを特徴とする請求項3記載の耐有機溶媒性ポリアミドナノ複合膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコーン含有耐有機溶媒性ポリアミドナノ複合膜およびその製造方法に関し、さらに詳細には、多孔性支持体表面でのポリアミド重合過程中にシリコーンをともにコーティングして製造されるものであって、排除率が優れ、かつ有機溶媒に対する安定性だけでなく透過量も非常に優れたナノ複合膜およびその製造方法に関する。

10

## 【0002】

## 【従来の技術】

現在、有機溶媒に対し耐性のある分離膜の素材としては、セラミックや無機物質と架橋された有機高分子が知られているが、このような素材は値段が非常に高く、分画分子量の範囲が極めて大きい限外濾過膜 (ultrafiltration) や精密濾過膜 (microfiltration) に適用が限られている。また、大部分のナノ複合膜に用いられる高分子素材は有機溶媒中で膨潤し、一定圧力の下で運転する場合、圧密化が起こるため透過量が大いに減少する。それらの素材は疎水性であるので、水処理を目的としてポリアミドナノ複合膜を適用する場合、大部分の有機溶媒は透過量が非常に減少してしまう。すなわち、食品工学、廃棄物処理、化学プロセス及び精油産業で行われる有機溶媒処理過程に、既存のナノ複合膜を適用するのは不適合である。また、有機溶媒に耐性のある疎水性ナノ複合膜は、「Membrane D」(Membrane Osmonics Co.)という製品名で商業化されているものの、シリコーン自体の柔軟性のため排除率が低いという短所がある。

20

## 【0003】

有機溶媒に対し耐性のある分離膜に係る従来技術は、次の通りである。米国特許第5,030,282号で報告されている分離膜は、有機溶媒に対する耐性は大きいですが、水溶液の透過量が大きく、コーティング層の構造からみると親水性膜と言え、実際に有機溶媒を用いて透過実験を行う場合、有機溶媒の透過量は非常に低い。米国特許第6,113,794号で報告されているキトサンがコーティングされたナノ複合膜の場合、キトサンもまた親水性膜であって、大部分の有機溶媒に対する耐性は優れているが、純水の透過量が他の有機溶媒の透過量より遥かに多いと報告されている。しかも、ヘキサンを用いて透過量を測定した結果、ほとんど透過しないと報告されている。すなわち、米国特許第6,113,794号で報告されている分離膜は、疎水性の有機溶媒の透過には不適合であると言える。

30

## 【0004】

一方、従来の分離膜技術分野においては、排除率測定のための透過実験を、水溶液を用いて行うだけで、有機溶媒に溶けている有機物の排除挙動を全く考慮していない。

これに対し、本発明の分離膜は、既存の特許方法とは異なり、大部分の有機溶媒に対する透過実験を行い、疎水性の有機溶媒の透過量が非常に多いとともに、有機溶媒に溶けている有機物の排除率が非常に高いという長所がある。

40

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明に係るナノ複合膜は、多孔性支持体の表面にシリコーンとポリアミドとがブレンドされたスキン層が形成されており、前記多孔性支持体はスキン層を支持する構造となっており、前記スキン層は反応性ジアミン単量体と反応性ジカルボン酸単量体とを互いに重縮合させるとともに、シロキサン繰返し単位を有する高分子をコーティングすることにより製造される。このようにして製造されたナノ複合膜は大部分の有機溶媒に対して優れた安定性と高い透過量および優れた分離能を示す。

## 【0006】

したがって、本発明は、有機溶媒に含まれた低分子有機物の分離能に優れ、有機溶媒に対

50

する透過速度が優れたポリアミドナノ複合膜とその製造方法を提供することにその目的がある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、多孔性支持体上にポリアミドとシリコンとを含むスキン層が形成されている耐有機溶媒性ポリアミドナノ複合膜をその特徴とする。

また、本発明は、多孔性支持体上において、ジアミン単量体とジカルボン酸単量体とを用いて界面重合させるとともに、シリコンを含ませてコーティングすることによりスキン層を形成する耐有機溶媒性ポリアミドナノ複合膜の製造方法を他の特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明のナノ複合膜を構成する多孔性支持体は、スキン層を支持する構造となっており、通常の複合膜の製造に適用されてきた多孔性支持体のすべてを適用することができる。特に、多孔性支持体として数平均分子量が約50,000のポリアクリロニトリルは、有機溶媒に対する耐性の点からより好ましく、ポリアクリロニトリル支持体の分画分子量は約ポリエチレングリコール(PEG)50,000程度である。

【0009】

ポリアクリロニトリル支持体を製造するためには、ポリアクリロニトリルをN-メチル-2-ピロリドンに溶かして高分子溶液を製造した後、不織布上にキャストしてポリアクリロニトリル限外濾過膜を製造する。前記多孔性支持体の表面には一定の条件でシリコンとポリアミドとを用いてスキン層を形成した後、常温あるいは高温で乾燥過程を経、最終的にエタノール水溶液に浸漬し、気孔サイズをナノ水準に低めて本発明の目的とするナノ複合膜を製造する。スキン層は、ジアミン単量体とジカルボン酸単量体とを界面重合させるとともにポリジメチルシロキサンをコーティングすることにより製造される。

【0010】

ポリアミド合成のための界面重合に用いられるジアミン単量体は、芳香族ジアミン、脂肪族ジアミン、脂肪族シクロジアミンなど通常のポリアミド重合に適用される単量体の中から選ばれ、1種または2種以上の混合物として使用される。芳香族ジアミンとしては、2,4-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノ安息香酸、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1,3,5-トリアミノベンゼン、アミドール(amidol)などが挙げられ、脂肪族ジアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミンなどが挙げられ、脂肪族シクロジアミンとしては、ピペラジン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサンなどが挙げられる。

【0011】

ポリアミド合成のための界面重合に用いられるジカルボン酸単量体は、ジカルボン酸化合物、カルボン酸二無水物、ジアシルハライドなど通常のポリアミド重合に適用される単量体の中から選ばれ、1種または2種以上の混合物として使用される。ジアシルハライドは、2つ以上の反応性アシルハライドを有する芳香族または脂肪族化合物であり、芳香族アシルハライドとしては、トリメゾイルクロリド、テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリドなどが挙げられ、脂肪族アシルハライドとしては、シクロブタンカルボン酸クロリド、シクロペンタンカルボン酸クロリド、シクロヘキサンカルボン酸クロリド、シクロブタントリカルボン酸クロリド、シクロブタンテトラカルボン酸クロリドなどが挙げられる。

【0012】

前記ポリアミド界面重合反応には、ポリイソシアネートまたはシリカ系統の架橋剤も添加してもよい。

【0013】

一方、本発明は、スキン層形成のためのポリアミド界面重合と同時にシリコンを添加してコーティングすることによる特徴があるが、シリコンの数平均分子量は400~20

10

20

30

40

50

0,000の範囲が好ましく、特に好ましくは、シクロまたは広げられた構造のポリジメチルシロキサンを使用する。

#### 【0014】

前述のスキン層形成過程をより具体的に説明すると次の通りである。まず、多孔性支持体をジアミン単量体が0.1~10重量%の濃度で含有されたジアミン水溶液に浸漬した後、ジカルボン酸単量体を0.005~5重量%およびシリコンを0.1~3重量%の濃度で含んだイソパラフィン溶液に浸漬する。次に、常温~70の温度で乾燥し、最後に10~80重量%のエタノール水溶液に浸漬してナノ複合膜を製造する。ナノ複合膜のモジュールは、渦巻型(spiral wound)、浸漬型平板状、回転型平板状、及び板枠型(plate and frame)からなる群から選択される。前記のような製造方法で製造されたナノ複合膜は、排除率が優れ、かつ有機溶媒に対する耐性だけでなく、透過量も非常に優れている。

10

#### 【0015】

##### 【実施例】

以上、述べたような本発明を次の実施例および実験例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

#### 【0016】

##### 実施例 1

0.25重量%濃度のm-フェニレンジアミン(MPD)、0.25重量%濃度のトリエチルアミン、0.5重量%濃度のジエチレングリコールジメチルエーテル、及び0.001重量%濃度のドデシル硫酸ナトリウムを含んだジアミン水溶液を製造した。製造したジアミン水溶液を多孔性ポリアクリロニトリル支持体膜上に数分間接触させた後、過度に残っている溶液を除去した。その後、0.0125重量%濃度のトリメゾイルクロリド(TMC)と2重量%濃度のポリジメチルシロキサン(PDMS)とを含んだイソパラフィン溶液を製造し、該イソパラフィン溶液に支持体を数分間接触させた。界面重合された膜を取出して、90の乾燥オープンで数時間乾燥した。こうして、支持体の表面にポリアミドとシリコンとがともに含まれた複合膜を製造した。製造された複合膜を50重量%エタノール水溶液に数秒間浸漬した。

20

#### 【0017】

##### 実施例 2

ジアミン単量体としてm-フェニレンジアミン(MPD)の代わりに0.25重量%濃度のピペラジンをを用いたことを除いては、前記実施例1と同様な方法で複合膜を製造した。

30

#### 【0018】

##### 比較例 1

PDMSを添加しなかったことを除いては、前記実施例1と同様な方法で複合膜を製造した。

#### 【0019】

##### 比較例 2

ジアミン水溶液とアシルハライドとを加えなかったことを除いては、前記実施例1と同様な方法で複合膜を製造した。

#### 【0020】

##### 実験例 1: オレイン酸/ヘキサン溶液の透過速度と排除率の測定

分離膜に対するオレイン酸/ヘキサン溶液の透過速度と排除率を測定するために、1000ppmのオレイン酸(oleic acid)が含まれたヘキサン溶液を製造して、200psiの圧力と25の温度条件で透過装置によって透過速度および溶質排除率を測定し、次式1および2によって計算した。

40

#### 【数 1】

$$\text{排除率 (\%)} = \frac{(\text{供給液の濃度} - \text{透過液の濃度})}{\text{供給液の濃度}} \times 100$$

【数 2】

$$\text{透過速度 (m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day)} = \frac{\text{透過量 (m}^3\text{)}}{\text{膜面積 (m}^2\text{)} \cdot \text{単位時間 (day)}}$$

10

【0021】

次の表 1 に、実施例 1、比較例 1 および比較例 2 で各々製造した非対称分離膜に対するオレイン酸 / ヘキサン溶液の透過速度と排除率とを測定した結果を示す。

【表 1】

分離膜	透過速度 (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · day)	排除率 (%)
実施例 1	3.0	93
実施例 2	4.1	76
比較例 1	0.2	68
比較例 2	5.0	13

20

【0022】

実験例 2 : オレイン酸 / ヘキサン溶液の透過速度と排除率の測定

前記実施例 1 において、ポリジメチルシロキサン (PDMS) の濃度を 2 重量 % に固定し、但し、m - フェニレンジアミン (MPD) の濃度を 0.5 重量 %、1 重量 % および 2 重量 % に各々増加させ、トリメゾイルクロリド (TMC) の濃度を 0.025 重量 %、0.05 重量 % および 0.1 重量 % に各々増加させたことを除いては、前記実施例 1 と同様な方法で複合膜を製造した。そして、製造した非対称分離膜に対して前記実験例 1 と同様な方法でオレイン酸 / ヘキサン溶液の透過速度と排除率を測定し、その結果を次の表 2 に示す。

30

【0023】

【表 2】

PDMS 濃度: 2 重量 % に固定			
MPD 濃度 (重量 %)	TMC 濃度 (重量 %)	透過速度 (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · day)	排除率 (%)
0.5	0.025	1.23	94
1.0	0.05	0.53	94
2.0	0.1	0.31	96

40

【0024】

実験例 3 : オレイン酸 / ヘキサン溶液の透過速度と排除率の測定

50

前記実施例 1 において、m - フェニレンジアミン (MPD) の濃度を 0.25 重量%、トリメゾイルクロリド (TMC) の濃度を 0.0125 重量%に固定し、但し、ポリジメチルシロキサン (PDMS) の濃度を 0.2 重量%、0.5 重量%および 1 重量%に増加させたことを除いては、前記実施例 1 と同様な方法で複合膜を製造した。そして、製造した非対称分離膜に対して前記実験例 1 と同様な方法でオレイン酸 / ヘキサン溶液の透過速度と排除率を測定し、その結果を次の表 3 に示す。

【0025】

【表 3】

MPD 濃度:0.25 重量%に固定、TMC 濃度:0.0125 重量%に固定		
PDMS 濃度(重量%)	透過速度 (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·day)	排除率 (%)
0.2	0.5	76
0.5	1.1	87
1.0	2.5	93

10

【0026】

実験例 4 : 染料およびオイルの透過速度と排除率の測定

前記実施例 1 で製造した分離膜に対して、Sudan IV 染料およびワックスが除去されたオイルの各々に対する溶質透過速度と排除率を前記実験例 1 と同様な方法で測定し、その結果を次の表 4 に示す。

【0027】

【表 4】

測定溶質	透過速度 (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·day)	排除率 (%)
Sudan IV 染料	3.0	95
ワックスが除去されたオイル	3.0	93

30

【0028】

実験例 5 : 溶媒の透過速度と排除率の測定

前記実施例 1 で製造した分離膜に対して、水 (H<sub>2</sub>O)、メタノール (MeOH)、エタノール (EtOH)、イソプロパノール (IPA)、アセトン (acetone)、メチルエチルケトン (MEK)、メチル t - ブチルエーテル (MTBE)、酢酸エチル (EA)、ジエチルエーテル (DEE)、ヘキサン (hexane) 溶媒の各々に対する透過速度と排除率を前記

40

【0029】

【表 5】

溶媒	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	IPA	acetone	MRK	MTBE	EA	DEE	hexane
透過速度 (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·day)	0.09	1.75	1.29	0.88	2.58	1.95	2.92	2.81	4.55	3.00
排除率(%)	-	95	90	87	95	95	95	93	91	93

## 【 0 0 3 0 】

## 【 発明の効果 】

以上、詳しく述べたように、本発明のポリアミドナノ複合膜は透過率と排除率が優れた透過特性を有しており、種々の有機溶媒に対して非常に安定であり、透過量と分離能が非常に優れている。特に、本発明のナノ複合膜は、混合有機溶媒の精製および有機溶媒廃水処理をはじめ、有機溶媒に溶けている低分子量有機化合物（分子量100～1000）の回収に有効である。したがって、本発明のナノ複合膜は精油産業におけるオイルの分離、高価な触媒の分離回収、薬の分離および濃縮、毒性物質の分離などに広く適用できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 イ ケウホ

大韓民国 テジョン 305-333 ユソン-ク ウフン-ドン ハンビット アpartment  
133-205

(72)発明者 キム インチョル

大韓民国 テジョン 302-756 ソー-ク ガルマ-2ドン キョンソンクンマウル アバ  
artment 106-306

(72)発明者 ユン ヒュング

大韓民国 500-080 クワンジュ ブク-ク ウーサン-ドン 507-6

審査官 齊藤 光子

(56)参考文献 特開昭61-293224(JP,A)

特開昭62-027022(JP,A)

特開平05-230216(JP,A)

特開昭58-095539(JP,A)

特開2001-079372(JP,A)

特開平11-319524(JP,A)

特開昭61-004507(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D71/00-71/82