(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/132892 A1

(51) 国際特許分類:
C02F 5/00 (2006.01) *C02F 5/10* (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01) *C02F 5/12* (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056500

(22) 国際出願日: 2012 年 3 月 14 日(14.03.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-073950 2011 年 3 月 30 日(30.03.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 栗田工業株式会社 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目４番７号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西田 育子 (NISHIDA Ikuko) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目４番７号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 木幡 賢二 (KOWATA Kenji) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目４番７号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 渡邊 薫, 外 (WATANABE Kaoru et al.); 〒1080074 東京都港区高輪２丁目２０番２９号 サクセス泉岳寺ビル３階薫風国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2012/132892 A1

(54) **Title**: SCALE PREVENTING AGENT FOR REVERSE OSMOSIS MEMBRANE AND SCALE PREVENTING METHOD

(54) 発明の名称 : 逆浸透膜用スケール防止剤及びスケール防止方法

(57) **Abstract**: Provided are a scale preventing agent for reverse osmosis membranes and a scale preventing method that can prevent attachment of calcium phosphate scale arising in reverse osmosis membrane processing without increasing the phosphorus concentration in discharged water and which does not give rise to fine sludge such as gelated materials. To a reverse osmosis membrane processing system is added a scale preventing agent having a unit derived from a (meth)acrylate and a structural unit derived from 2-(meth)acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid. The unit derived from 2-(meth)acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid is 10 - 40 mol%, and the main component of the scale preventing agent is a water-soluble copolymer having a mass average molecular weight of 1×10^4 - 5×10^4.

(57) 要約: 排水中のリン濃度を増加させることなく、逆浸透膜処理において生成するリン酸カルシウムスケールの付着を防止することができ、かつゲル化物などの微小な析出物が生成しない逆浸透膜用スケール防止剤及びスケール防止方法を提供する。 逆浸透膜処理水系に、（メタ）アクリル酸に由来する単位と、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する構成単位とを有し、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する単位が１０～４０ｍｏｌ％であり、かつ、質量平均分子量が１×１０^4～５×１０^{4}である水溶性共重合物を主成分とするスケール防止剤を添加する。

明　細　書

発明の名称 ： 逆浸透膜用スケール防止剤及びスケール防止方法

技術分野

[0001] 本発明は、逆浸透膜用スケール防止剤及びスケール防止方法に関する。より詳しくは、膜処理において発生するリン酸カルシウムスケールの付着を防止するスケール防止剤及びスケール防止方法に関する。

背景技術

[0002] 冷却水系、ボイラ水系、膜処理又は地熱発電所の還元井においては、水と接触する伝熱面、配管或いは膜面に、スケール障害が発生する。特に、省資源・省エネルギーの観点から高濃縮運転をしたとき、また、膜の場合は回収率を高くしたときは、水に溶解している塩類が濃縮されて、難溶性の塩となってスケール化する。

[0003] そして、例えば、熱交換部に生成したスケールは伝熱阻害を、配管に付着したスケールは流量低下を、膜に付着したスケールはフラックス低下を、それぞれ引き起こす。また、生成したスケールが剥離すると、系内を循環し、ポンプ、配管及び熱交換部の閉塞を引き起こし、更に、これらの閉塞に伴い、配管及び熱交換部でのスケール化が促進される。同様の現象は、地熱発電所の還元井でも起こり得る。

[0004] これらの水系において生成するスケール種としては、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、リン酸亜鉛、水酸化亜鉛及び塩基性炭酸亜鉛などがある。

[0005] また、一般に、カルシウム系スケールに対しては、ヘキサメタリン酸ソーダやトリポリリン酸ソーダなどの無機ポリリン酸類、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸やホスホノブタントリカルボン酸などのホスホン酸類、マレイン酸、アクリル酸及びイタコン酸などのカルボキシル基含有素材に、必要に応じてビニルスルホン酸、アリルスルホン酸及び３－アリロキシ－２－ヒド

ロキシプロパンスルホン酸などのスルホン酸基を有するビニルモノマーや、アクリルアミドなどのノニオン性ビニルモノマーを、対象水質に応じて組み合わせたコポリマーが、スケール防止剤として使用されている。

[0006] 一方、逆浸透膜（Reverse Osmosis Membrane：ＲＯ膜）処理において生成するスケール種としては、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸ストロンチウム及び水酸化マグネシウムなどがある。また、そのスケール防止剤としては、一般に、分子量が比較的小さく、スケール防止効果が高いことから、ヘキサメタリン酸ソーダやトリポリリン酸ソーダなどの無機ポリリン酸類、アミノメチルホスホン酸、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸やホスホノブタントリカルボン酸などのホスホン酸類といったリンを含む素材が使用されている。

[0007] しかしながら、近年、排水中のリン濃度が規制されたことに伴い、リンの含有量を極力減らしたスケール防止剤が望まれている。また、近年、水資源を有効活用するために、排水をＲＯ膜で回収し、使用する場合が増えているが、リン酸を含む水を回収した場合、ＲＯ膜にリン酸カルシウムスケールが生成される場合がある。具体的には、ＲＯ膜処理の濃縮水のリン酸が、５ｍｇ／ＬａｓＰＯ$_4$以上となる場合、リン酸カルシウムスケールが発生しやすい。

[0008] このようなリン酸カルシウムスケールの析出を抑制する方法としては、例えば、ポリエーテルポリアミノメチレンホスホネートやアクリル酸などのモノマーからなるターポリマーと、ヒドロキシホスホノ酢酸などを組合せて使用する方法がある（特許文献１，２参照）。また、β－ポリアスパラギン酸を使用する方法も提案されている（特許文献３参照）。更に、冷却水系においては、スケール防止剤として、アクリル酸やスルホン酸などのモノマーを重合させた共重合ポリマーが使用されている（特許文献４～６参照）。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平９－１７４０９２号公報

特許文献2：特開平１０－１３７７９０号公報

特許文献3：特許第３３４７３２５号公報

特許文献4：米国特許第３９２８１９６号明細書

特許文献5：特開昭５９－３９１号公報

特許文献6：特開平１０－３１４７９４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、前述した従来の技術には、以下に示す問題点がある。即ち、特許文献１、２に記載のスケール防止剤は、リンを含むターポリマーなどを使用するため、排水にリンが含有されることとなる。また、特許文献３に記載の方法で使用されるβ-ポリアスパラギン酸は、リンは非含有であるが、生分解性が高いため、バクテリアや藻類の栄養源となり、スライムの発生を引き起こす可能性がある。

[0011] 更に、特許文献４～６に記載のスケール防止剤で使用される共重合ポリマーも、リン非含有であるが、これら従来のスケール防止剤はいずれもボイラや冷却水系などでの使用を前提としており、ＲＯ膜処理用として適しているとは言い難い。

[0012] 例えば、冷却水、蒸発濃縮及びボイラなどにおいて生成するスケールは、熱交換機などの表面に一定の厚さとなって付着することにより、伝熱阻害を起こしたり、機器の安定化に影響したりする。その一方で、冷却水系などにおいては、表面に付着したスケールが防食被膜として作用するため、多少のスケール生成は許容される。このため、冷却水系などのスケール防止剤には、生成したスケール成長を抑制する能力が求められ、ある一定の析出抑制効果や耐ゲル化能を有する素材であれば、適用することが可能である。更に、冷却水系などでは、スケール防止剤として適用可能な物性（分子量や組成など）範囲も広い。

[0013] これに対して、ＲＯ膜処理は、通水流路が小さく、スケール及び共存するイオンとスケール防止剤のゲル化物などの微小な析出物が生成すると、膜面

が閉塞し、膜処理性能に影響する。このため、ＲＯ膜処理用のスケール防止剤には、微小な析出物を生成させないことが求められ、冷却水や蒸発濃縮などにおいて適用可能な素材であっても、更に、限られた物性条件を有する必要がある。

[0014] 更に、ＲＯ膜処理は、冷却水系などに比べて、スケールを防止すべき箇所の温度が低く、水の滞留時間も短く、一般にスケール防止剤の添加濃度も低い。具体的には、スケールを防止すべき箇所の温度は、ＲＯ膜処理が１０～４０℃程度であるのに対し、冷却水系などでは５０～９０℃である。また、水の滞留時間は、ＲＯ膜処理が１５分程度であるのに対し、冷却水系などでは２０～１００時間程度である。更に、スケール防止剤の添加濃度は、ＲＯ膜処理が１～１０ｍｇ／Ｌ程度であるのに対して、冷却水系などでは５～５０ｍｇ／Ｌ程度である。

[0015] このように、ＲＯ膜処理用スケール防止剤は、冷却水系などの他の系に用いられるスケール防止剤と、処理条件や求められる特性が異なるため、冷却水系などのスケール防止剤を、ＲＯ膜処理に用いても、同様の効果は得られない。

[0016] そこで、本発明は、排水中のリン濃度を増加させることなく、浸透膜処理において生成するリン酸カルシウムスケールの析出を抑制することができ、かつゲル化物などの微小な析出物が生じない逆浸透膜用スケール防止剤及びスケール防止方法を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明に係る逆浸透膜用スケール防止剤は、逆浸透膜処理においてリン酸カルシウムスケールの析出を抑制するスケール防止剤であり、主成分が、（メタ）アクリル酸に由来する単位と、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する構成単位とを有し、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する単位が１０～４０ｍｏｌ％であり、かつ、質量平均分子量が1×10^{4}～5×10^{4}である水溶性共重合物のものである。

本発明においては、（メタ）アクリル酸及び２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸といったリン非含有モノマーを主な構成単位とする水溶性共重合物を主成分としているため、リン酸カルシウムスケールの防止効果が高く、排水中のリン濃度を増加させることもない。また、水溶性共重合物の質量平均分子量が１×１０^{4}～５×１０^{4}であるため、ゲル化物などの析出物を生成しにくい。

このスケール防止剤では、水溶性重合物を非リン含有モノマーの共重合物、すなわち、リンを含有しないものとすることができる。

[0018] 本発明に係る逆浸透膜のスケール防止方法は、（メタ）アクリル酸に由来する単位と、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する構成単位とを有し、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する単位が１０～４０ｍｏｌ％であり、かつ、質量平均分子量が１×１０^{4}～５×１０^{4}である水溶性共重合物を主成分とするスケール防止剤を、逆浸透膜処理水系に添加する。

本発明においては、分子量が特定の範囲内にあり、（メタ）アクリル酸や２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸といったリン非含有モノマーを主な構成単位とする水溶性共重合物を主成分とするスケール防止剤を使用しているため、排水中のリン濃度の増やゲル化物などの析出がなく、更に、リン酸カルシウムスケールの析出抑制効果が高い。

[0019] なお、本発明における「質量平均分子量」は、ポリアクリル酸ナトリウムを標準物質として用い、ゲル浸透クロマトグラフィにより測定した値である。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、スケール防止剤の主成分を、（メタ）アクリル酸に由来する単位と、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する構成単位とを有する水溶性共重合物にしているため、排水中のリン濃度を増加させることなく、逆浸透膜処理において生成するリン酸カルシウムスケールの析出を抑制することができ、更にゲル化物などの微小な析出

物も生成しない。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の実施例のスケール防止剤の平膜試験の結果を示す図である。

[図2]本発明の比較例のスケール防止剤の平膜試験の結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明を実施するための形態について、詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0023] （第１の実施形態）

先ず、本発明の第１の実施形態に係るスケール防止剤について説明する。本実施形態のスケール防止剤は、逆浸透膜処理で発生するリン酸カルシウムスケールの析出を抑制し、ＲＯ膜などにスケールが付着することを防止するものであり、その主成分は、（メタ）アクリル酸に由来する単位と、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する構成単位とを有する水溶性共重合物である。

[0024] 具体的には、本実施形態のスケール防止剤の主成分である水溶性共重合物は、（メタ）アクリル酸と、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸との共重合体又は、これらと他のモノマーとの共重合体である。ここで、「（メタ）アクリル酸」は、メタクリル酸、アクリル酸又はこれらの塩を意味し、これらのモノマーは、単独で使用しても、２種以上を組み合わせて使用してもよい。また、「２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸」は、２－メタクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸又は２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸を意味し、その一方又は両方を使用することができる。

[0025] 更に、（メタ)アクリル酸及び２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸と共重合可能な他のモノマーは、特に限定されないが、リンを含有しないものが好ましい。これにより、リンを含有しない水溶性共重合物が得られるため、水溶性共重合物をスケール防止剤に使用した場合に、リンが排出されず、環境への影響を少なくすることができる。具体的には、

リン非含有モノマーとしては、カルボン酸、モノエチレン性不飽和炭化水素、モノエチレン性不飽和酸のアルキルエステル、モノエチレン性不飽和酸のビニルエステル、置換アクリルアミドなどが挙げられる。

[0026] そして、例えば、カルボン酸には、マレイン酸、エポキシコハク酸でなどを使用することができる。モノエチレン性不飽和炭化水素は、特に限定されず、直鎖、分岐、環状のいずれの構造のものを用いてもよいが、炭素数３～８のものが好ましく、例えば、イソブチレン、スチレンを使用することができる。モノエチレン性不飽和酸のアルキルエステルは、炭素数１～８のものが好ましく、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピルアクリレート、Ｎ－ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレートを使用することができる。

[0027] モノエチレン性不飽和酸のビニルエステルは、炭素数１～８のものが好ましく、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルを使用することができる。置換アクリルアミドは、アクリルアミドが、水素及び／又は炭素数１～４のアルキル基で置換されたものが好ましく、例えば、アクリルアミド、プロピルアクリルアミド、Ｎ－イソプロピルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミドなどを使用することができる。なお、これらのモノマーは、単独で使用しても、複数組み合わせて使用してもよい。

[0028] 本実施形態のスケール防止剤の主成分である水溶性共重合物は、（メタ）アクリル酸に由来する単位と、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する構成単位とを有し、リンの含有量が少ないものであればよいが、他のモノマーを用いず、（メタ）アクリル酸及び２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸のみを共重合して得た水溶性共重合物が、特に好適である。

[0029] 本実施形態のスケール防止剤の主成分である水溶性共重合物は、スルホン酸の単位、即ち、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する構成単位が１０～４０ｍｏｌ％である。２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸の含有量が１０ｍｏｌ％未満であ

ると、強電解質（スルホン酸基）が少なくなるため、ゲル化しやすくなる上、リン酸カルシウムのスケール防止効果も低下する。また、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸の含有量が４０ｍｏｌ％を超えると、水溶性共重合物の分子構造の変化により、リン酸カルシウムのスケール防止効果が低下する。なお、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する構成単位のより好適な範囲は、１５～２５ｍｏｌである。

[0030] また、本実施形態のスケール防止剤の主成分である水溶性共重合物は、分子量が1×10^4～5×10^4である。なお、ここで規定する分子量は、ポリアクリル酸ナトリウムを標準物質として用い、ゲル浸透クロマトグラフィにより測定した質量平均分子量であり、以下の説明においても同様である。一般に、水溶性重合物は、分子量が大きいほどゲル化しやすくなるため、分子量を小さくすることにより、耐ゲル化能を向上させることができる。一方、分子量が小さい水溶性共重合物は、リン酸カルシウムの吸着能が弱く、リン酸カルシウムのスケール防止効果が劣る。

[0031] 具体的には、（メタ）アクリル酸に由来する単位と、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する構成単位とを有する水溶性重合物であっても、その分子量が1×10^4未満の場合、リン酸カルシウムスケールの析出抑制効果が十分に得られない。なお、スケール防止効果向上の観点から、水溶性重合物の分子量は1.1×10^4以上であることが好ましい。一方、水溶性重合物の分子量が5×10^4を超えると、カチオンとの結合によりゲル化が生じやすくなり、カチオンの濃度が低い環境下でも、ゲル化して微小な析出物が生じ、ＲＯ膜のフラックス（透過流速）低下を招く。

[0032] また、前述した水溶性重合物の製造方法は、特に限定されるものではなく、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合などの各種重合法を適用することができるが、重合反応の制御しやすさの点で、溶液重合が望ましい。

[0033] 溶液重合は、有機溶剤系又は水系で行われる。例えば、モノマー材料にマレイン酸を含有させる場合は、トルエンやキシレンなどの有機溶剤中で、モ

ノマー材料を重合させる方法がある（英国特許公報１４１１０６３号明細書）。この場合、重合開始剤は、公知の過酸化物から選択して使用することができる。例えば、ジベンゾイルペルオキシド、第三ブチルペルオキシベンゾエート、ジクミルペルオキシド、第三ブチルペルオキドなどがある。重合開始剤は１種類だけを用いてもよいし、２種類以上を用いてもよい。

[0034] 有機溶剤系の重合は、回分式、連続式のいずれでも行うことができ、重合条件は、例えば、加熱温度１００～２００℃、重合時間２～６時間である。重合後、放冷し、水溶性共重合物を得ることができる。有機溶剤系の重合条件は特に限定されず、使用する有機溶剤の種類、重合時間、温度などを適宜変更できる。

[0035] 重合を水系で行う水性重合法は、モノマーの水溶液又は水分散液を作成し、モノマーを重合させる。重合は、例えば、モノマーの水溶液又は水分散液のｐＨを必要に応じて調整し、不活性ガスにより反応雰囲気を置換したのち、５０～１００℃に加熱し、水溶性重合開始剤の存在下で行う。

[0036] 水溶性重合開始剤は特に限定されないが、例えば、２，２－アゾビス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩、アゾビス-Ｎ，Ｎ’－ジメチレンイソブチルアミジン二塩酸塩、４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）－２－ナトリウムなどのアゾ化合物、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩、過酸化水素水、過ヨウ素酸ナトリウムなどの過酸化物である。これらの水溶性重合開始剤は、１種類だけを用いてもよいし、２種類以上を用いてもよい。

[0037] 水系の重合は、例えば、重合時間２～６時間で終了し、放冷することにより、重合体の水溶液又は水分散液を得ることができる。水系の重合は、水溶液又は水分散液に、分散剤、界面活性剤などの添加剤を添加した状態で、行うこともできる。

[0038] 本実施形態のスケール防止剤には、前述した水溶性共重合物に加えて、本発明の目的を阻害しない範囲で、スライムコントロール剤、酵素、殺菌剤、着色剤、香料、水溶性有機溶媒及び消泡剤などが配合されていてもよい。そ

の場合、スライムコントロール剤としては、例えば、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライドなどの四級アンモニウム塩、クロルメチルトリチアゾリン、クロルメチルイソチアゾリン、メチルイソチアゾリン、エチルアミノイソプロピルアミノメチルチアトリアジン、次亜塩素酸、次亜臭素酸、及び次亜塩素酸とスルファミン酸の混合物などを使用することができる。

[0039] 以上詳述したように、本実施形態のスケール防止剤は、（メタ）アクリル酸に由来する単位と、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する構成単位とを有し、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する単位が１０～４０ｍｏｌ％の水溶性共重合物を主成分としているため、リン酸カルシウムスケールの析出抑制効果が優れている。

[0040] また、この水溶性共重合物は、リン非含有か、リンを含有していてもわずかであるため、排水中のリン濃度にはほとんど影響がない。更に、本実施形態のスケール防止剤の主成分である水溶性共重合物は、分子量が１×１０^{4}～５×１０^{4}であるため、ゲル化物などの微小な析出物を生成しにくい。このため、本実施形態のスケール防止剤は、逆浸透膜処理に好適である。なお、本実施形態のスケール防止剤を適用する場合の水質条件及び水系の運転条件には、特に制限はない。

[0041] （第２の実施形態）

次に、本発明の第２の実施形態に係るスケール防止方法について説明する。本実施形態のスケール防止方法は、前述した第１の実施形態のスケール防止剤を使用して、逆浸透膜処理においてリン酸カルシウムスケールの析出を抑制する方法である。即ち、本実施形態のスケール防止方法は、（メタ）アクリル酸に由来する単位と、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する構成単位とを有し、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する単位が１０～４０ｍｏｌ％であり、かつ、質量平均分子量が１×１０^{4}～５×１０^{4}である水溶性共重合物を主成分とするスケール防止剤を、逆浸透膜処理水系に添加する。

[0042] 本実施形態のスケール防止方法においては、スケール防止剤の添加方法は、特に限定されるものではなく、スケールの付着を防止したい場所やその直前などで添加すればよい。また、その添加量も、特に限定されるものではなく、水系の水質に応じて適宜選択することができるが、上述した水溶性共重合物の濃度が、０．０１～１００ｍｇ／Ｌとなるように添加することが好ましく、特に、膜面の閉塞防止の観点から、０．１～１０ｍｇ／Ｌとなるように添加することがより好ましい。

[0043] また、本実施形態のスケール防止方法は、前述した第１の実施形態のスケール防止剤と、他のスケール防止剤とを併用することもできる。併用するスケール防止剤としては、例えば、ポリマレイン酸、ポリアクリル酸、マレイン酸とアクリル酸の共重合体、マレイン酸とイソブチレンの共重合体、マレイン酸とスルホン酸の共重合体、その他のマレイン酸共重合体、アクリル酸とスルホン酸の共重合体、アクリル酸とノニオン基含有モノマーの共重合体、アクリル酸とスルホン酸とノニオン基含有モノマーの共重合体（ターポリマー）などがある。

[0044] 前述した共重合体などを構成するスルホン酸としては、例えば、スルホン酸は、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、イソプレンスルホン酸、３－アリロキシ－２－ヒドロキシプロパンスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、２－メタクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、メタクリル酸－４－スルホブチル、アリルオキシベンゼンスルホン酸、メタリルオキシベンゼンスルホン酸及びそれらの金属塩などが挙げられる。これらのスルホン酸は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。

[0045] また、ノニオン基含有モノマーとしては、例えば、炭素数１～５のアルキルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート、付加モル数が１～３０の（ポリ）エチレン／プロピレンオキサイドのモノ（メタ）アクリレート及び付加モル数が１～３０のモノビニルエーテルエチレン／プロピレンオキサイドなどが挙げられる。これらのノニオン基含有モノマーは、１種のみを用いても

よいし、２種以上を用いてもよい。

[0046] 前述した共重合体のうち、マレイン酸の重合体（ホモポリマー及び／又はコポリマー）は特に限定されないが、マレイン酸の単位を、５０～１００ｍｏｌ％含むものが好ましい。マレイン酸の共重合体の場合、マレイン酸と共重合させる他のモノマーは、ノニオン性のモノマーであればよい。ノニオン性モノマーとしては、例えば、モノエチレン性不飽和炭化水素、モノエチレン性不飽和酸のアルキルエステル、モノエチレン性不飽和酸のビニルエステル、置換アクリルアミドなどがあり、これらのモノマーのうち、１～２種を、マレイン酸と共重合させることができる。

[0047] モノエチレン性不飽和炭化水素は、炭素数３～８の直鎖、分岐、又は環状のものが好ましく、例えばイソブチレン、スチレンなどである。モノエチレン性不飽和酸のアルキルエステルは、炭素数１～８のものが好ましく、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピルアクリレート、Ｎ－ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレートなどである。モノエチレン性不飽和酸のビニルエステルは、炭素数１～８のものが好ましく、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルである。置換アクリルアミドは、水素及び／又は炭素数１～４のアルキル基で置換されたものが好ましく、例えば、アクリルアミド、プロピルアクリルアミド、Ｎ－イソプロピルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド及びジエチルアクリルアミドである。

[0048] 本実施形態のスケール防止方法では、分子量が特定の範囲内にあり、（メタ）アクリル酸に由来する単位と、特定量の２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する構成単位とを有する水溶性共重合物を主成分とするスケール防止剤を使用しているため、排水中のリン濃度に影響を与えずに、逆浸透膜処理において生成するリン酸カルシウムスケールの析出を抑制することができ、更にゲル化物などの微小な析出物も生成しない。また、本実施形態のスケール防止方法は、水系にスケール防止剤を少量添加するだけで、安定してスケールの析出を抑制することが可能である。

[0049] なお、本実施形態のスケール防止方法は、適用する水系の水質条件及び運転条件は、特に限定されない。また、本実施形態のスケール防止方法における上記以外の構成及び効果は、前述した第１の実施形態と同様である。

実施例

[0050] 以下、本発明の実施例及び比較例を挙げて、本発明の効果について具体的に説明する。本実施例においては、以下に示す方法で、本発明の範囲内の実施例１～３のスケール防止剤及び本発明の範囲から外れる比較例１～４のスケール防止剤について、その性能を評価した。実施例１～３のスケール防止剤の詳細を下記表１に、比較例１～４のスケール防止剤の詳細を下記表２にそれぞれ示す。なお、下記表１及び表２に示す各モノマーは、ＡＡ：アクリル酸、ＡＭＰＳ：２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸である。

[0051] [表1]

実施例	スケール防止剤（重合物）		
	モノマーの種類	各モノマーの含有比 (mol%)	分子量 (Mw)
1	ＡＡ／ＡＭＰＳ	８０／２０	１１，０００
2	ＡＡ／ＡＭＰＳ	６０／４０	１５，０００
3	ＡＡ／ＡＭＰＳ	９０／１０	１６，０００

[0052] [表2]

比較例	スケール防止剤（重合物）		
	モノマーの種類	各モノマーの含有比 (mol%)	分子量 (Mw)
1	ＡＡ／ＡＭＰＳ	８０／２０	５，０００
2	ＡＡ／ＡＭＰＳ	８０／２０	６０，０００
3	ＡＡ／ＡＭＰＳ	５０／５０	１４，０００
4	ＡＡ	１００	１２，０００

[0053] ＜平膜試験＞

先ず、膜の初期性能を測定するため、５００ｍｇ／ＬのＮａＣｌ水溶液を

、ポリアミド逆浸透膜（日東電工社製　ＥＳ２０）に、操作圧を０．７５ＭＰａ、回収率を５０％として通水し、フラックス（Ｆｌｕｘ）を所定時間測定した。

[0054] 次に、塩化カルシウム：５００ｍｇ$_{CaCO3}$／Ｌ、実施例１～３及び比較例１～８のスケール防止剤（重合物）：１ｍｇ／Ｌ、リン酸水素２ナトリウム：３０ｍｇ$_{CaCO3}$／Ｌを含有する水溶液を調整し、更に、少量の水酸化ナトリウム水溶液と硫酸水溶液でｐＨを７．０に調製して試験溶液とした。そして、各試験溶液を、ポリアミド逆浸透膜（日東電工社製　ＥＳ２０）に、操作圧を０．７５ＭＰａ、回収率を５０％として通水し、フラックス（Ｆｌｕｘ）を所定時間測定した。

[0055] その結果を、図１及び図２に示す。なお、図１及び図２は、５００ｍｇ／ＬのＮａＣｌ水溶液におけるフラックスを１とし、試験溶液で測定したフラックスとの比（フラックス比）の経時変化を示す図である。また、図１及び図２に示すブランク（Ｂｌａｎｋ）は、薬品未添加のときのフラックス比である。

[0056] 図１に示すように、薬品未添加のＢｌａｎｋでは、フラックスの低下が見られたが、実施例１～３のスケール防止剤を添加したものでは、いずれもフラックスの低下が抑制されていた。これにより、実施例１～３のスケール防止剤を添加した系では、スケールの析出が抑制され、安定した膜処理が可能であることがわかった。

[0057] また、実施例１～３のフラックスの低下速度を比較すると、実施例１＜実施例２＜実施例３の順であり、実施例１が最もフラックス低下を抑制できていることがわかる。特に、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する単位が１５～２５ｍｏｌ％の範囲内にある水溶性共重合物を使用している実施例１のスケール防止剤は、フラックス低下が大幅に抑制されていた。

[0058] これに対して、図２に示すように、比較例１～４のスケール防止剤を使用した系では、フラックスの低下が見られた。その低下速度を比較すると、実

施例１～３＜比較例１＜比較例３、４＜Ｂｌａｎｋ＜比較例２の順であった。

[0059] 比較例１、２のスケール防止剤は、実施例１のスケール防止剤とモノマー（ＡＡ／ＡＭＰＳ）の組成は同じであるが、フラックスが低下していた。これは、比較例１のスケール防止剤は、水溶性共重合物の分子量が１×１０^{4}未満であったため、スケールの析出抑制効果が低く、また、比較例２のスケール防止剤は、水溶性共重合物の分子量が５×１０^{4}を超えていたため、ゲル化物が生成したものと考えられる。特に、比較例２のスケール防止剤では、生成した微小な析出物により膜閉塞が生じ、Ｂｌａｎｋよりもフラックス低下が早くなったと考えられる。

[0060] また、比較例３、４のスケール防止剤は、水溶性共重合物の分子量は１×１０^4～５×１０^{4}あるが、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する単位が１０ｍｏｌ％未満又は４０ｍｏｌ％を超えていたため、フラックスが低下した。

[0061] 以上の結果から、本発明によれば、排水中のリン濃度を増加させることなく、逆浸透膜処理において生成するリン酸カルシウムスケールの析出を抑制することができ、かつゲル化物などの微小な析出物が生成しない逆浸透膜用スケール防止剤を実現できることが確認された。

請求の範囲

［請求項1］ 逆浸透膜処理においてリン酸カルシウムスケールの析出を抑制するスケール防止剤であって、

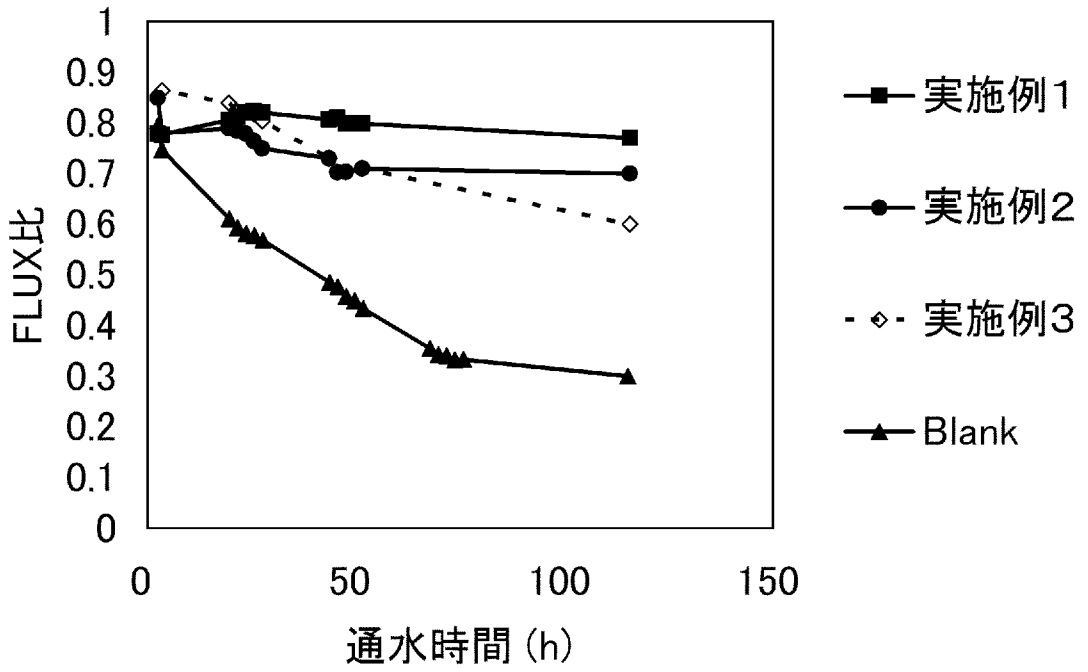
主成分が、（メタ）アクリル酸に由来する単位と、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する構成単位とを有し、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する単位が１０～４０ｍｏｌ％であり、かつ、質量平均分子量が1×10^4～5×10^4である水溶性共重合物である逆浸透膜用スケール防止剤。

［請求項2］ 前記水溶性共重合物は、リンを含有しない請求項１記載の逆浸透膜用スケール防止剤。

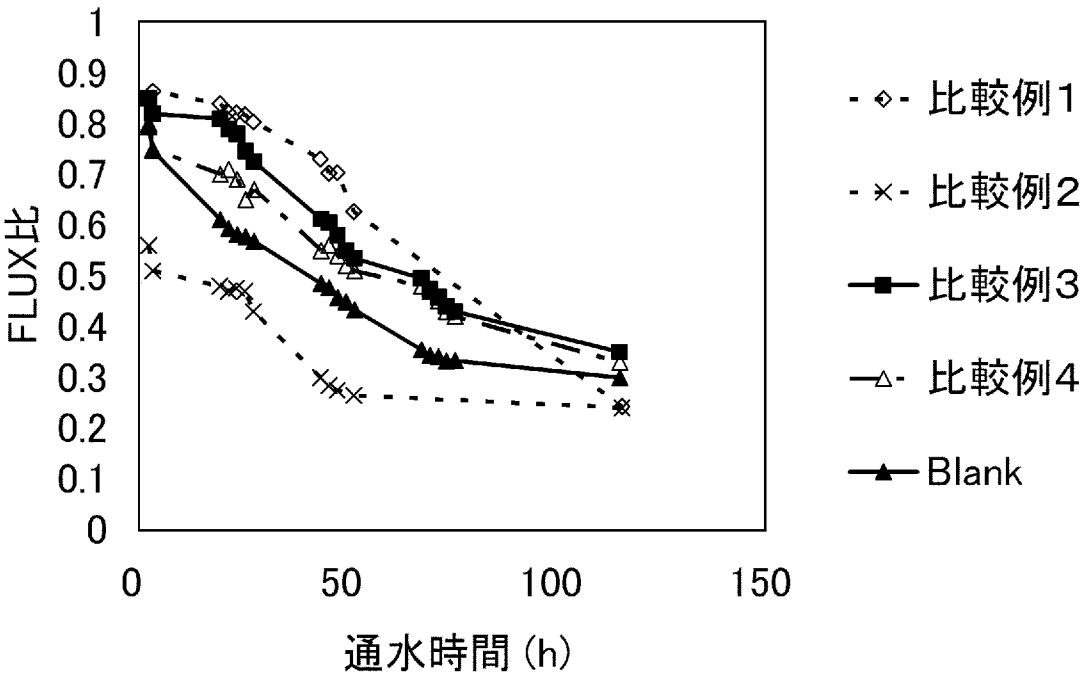
［請求項3］ 前記水溶性重合物は、（メタ）アクリル酸と、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸との共重合体である請求項１又は２に記載の逆浸透膜用スケール防止剤。

［請求項4］ （メタ）アクリル酸に由来する単位と、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する構成単位とを有し、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸に由来する単位が１０～４０ｍｏｌ％であり、かつ、質量平均分子量が1×10^4～5×10^4である水溶性共重合物を主成分とするスケール防止剤を、逆浸透膜処理水系に添加するスケール防止方法。

[図1]


1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
FLUX比
0
50
100
150
通水時間 (h)
実施例1
実施例2
実施例3
Blank

[図2]


1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
FLUX比
0
50
100
150
通水時間 (h)
比較例1
比較例2
比較例3
比較例4
Blank

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/056500

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C02F5/00(2006.01)i, *B01D61/02*(2006.01)i, *C02F1/44*(2006.01)i, *C02F5/10*(2006.01)i, *C02F5/12*(2006.01)i

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)
C02F5/00, B01D61/02, C02F1/44, C02F5/10, C02F5/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/028196 A1 (NALCO CO.), 11 March 2010 (11.03.2010), claims 1 to 14; page 1, lines 11 to 29 & US 2010/0051559 A1 & EP 2331471 A1 & CN 102143918 A & KR 10-2011-0056287 A & JP 2012-501833 A	1-4
X	JP 63-107800 A (Kurita Water Industries Ltd.), 12 May 1988 (12.05.1988), entire text (Family: none)	1-4
X	JP 2001-224933 A (Hakuto Co., Ltd.), 21 August 2001 (21.08.2001), entire text; all drawings (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family 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 application or patent 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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 April, 2012 (13.04.12)	24 April, 2012 (24.04.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/056500

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 59-162999 A (Calgon Corp.), 13 September 1984 (13.09.1984), table 3; examples 37 to 55 & US 4936987 A & EP 122013 A1	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５６５００

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C02F5/00(2006.01)i, B01D61/02(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, C02F5/10(2006.01)i, C02F5/12(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C02F5/00, B01D61/02, C02F1/44, C02F5/10, C02F5/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2010/028196 A1 (NALCO COMPANY) 2010.03.11, 請求項１－１４, １頁１１－２９行 & US 2010/0051559 A1 & EP 2331471 A1 & CN 102143918 A & KR 10-2011-0056287 A & JP 2012-501833 A	１－４
X	JP 63-107800 A (栗田工業株式会社) 1988.05.12, 全文 (ファミリーなし)	１－４
X	JP 2001-224933 A (伯東株式会社) 2001.08.21, 全文、全図 (ファミリーなし)	１－４

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １３．０４．２０１２	国際調査報告の発送日 ２４．０４．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｄ　８６１６ 富永　正史 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｘ	JP 59-162999 A（カルゴン・コーポレーション）1984.09.13, 第３表、実施例３７－５５ & US 4936987 A & EP 122013 A1	１－４