

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 61/02 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99122946.0

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1243600C

[22] 申请日 1999.12.21 [21] 申请号 99122946.0

[30] 优先权

[32] 1998.12.21 [33] JP [31] 363069/98

[71] 专利权人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 广濑雅彦

审查员 刘天佐

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

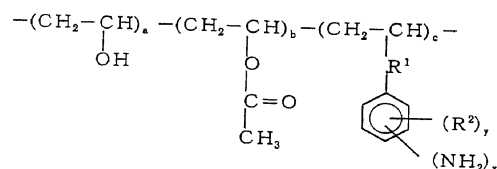
权利要求书 3 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

高透过性复合反渗透膜及其制造方法

[57] 摘要

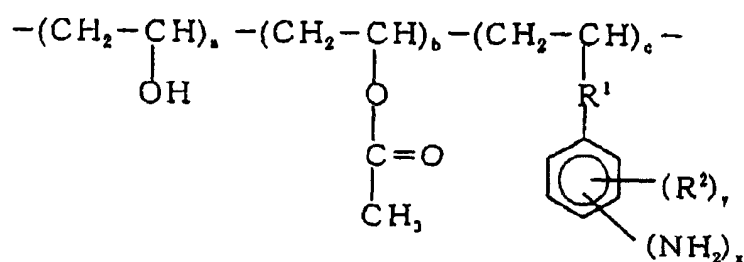
本发明提供的复合反渗透膜在较低的自来水的操作压力运行时也可以除去有机物，并具有经济的透水量，即使以高的回收率，也不易析出不溶成分。将含有式(1)表示的侧链氨基的聚乙烯醇系胺化合物的水溶液涂覆在作为微多孔性支持体的聚砜超滤膜上，接着涂覆苯均三酸氯化物溶液，进行界面缩聚，制备复合反渗透膜。该复合反渗透膜在压力为 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 、温度为 25°C ，采用含有氯化钠 $500\text{mg}/\text{l}$ 的 pH 为 6.5 的水溶液进行评价时，透过流速为 $1.5\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 或以上，盐阻止率为 80% 或以下。式 1 中各符号含义与说明书相同。



1. 一种高透过性复合反渗透膜，它是由薄膜和支持该薄膜的微多孔性支持体构成的复合反渗透膜，其特征在于，上述薄膜是由 (a) 和
- 5 (b) 反应制成，其中，

(a) 是含有至少一种聚乙烯醇系胺化合物的胺成分，所述胺化合物带有至少两个侧链伯或仲氨基，如式 (I) 表示；

式 (I)



- 10 其中 $0 < a$, $0 \leq b$, $2 < c$, $1 \leq x \leq 5$, $0 \leq y \leq 4$, R^1 是选自醚基、亚烷基和酯基的至少一个基团, R^2 是选自烷基和卤基的至少一个基团;

和 (b) 是含有至少一种单体化合物的成分，所述单体化合物具有至少两个可与氨基反应的基团。

2. 权利要求1的高透过性复合反渗透膜，(b) 的化合物是酰基卤化物。
- 15 3. 权利要求2的高透过性复合反渗透膜，(b) 的化合物是选自芳香族、脂肪族和脂环式多官能性酸卤化合物的至少一种的多官能性酰基卤化合物。

4. 权利要求1的高透过性复合反渗透膜，在压力为 5kg/cm^2 、温度为 25°C 下，采用含有氯化钠 500mg/l 的 pH 为 6.5 的水溶液对复合反渗透膜进行评价时，透过流速为 $1.0\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 或以上。
- 20

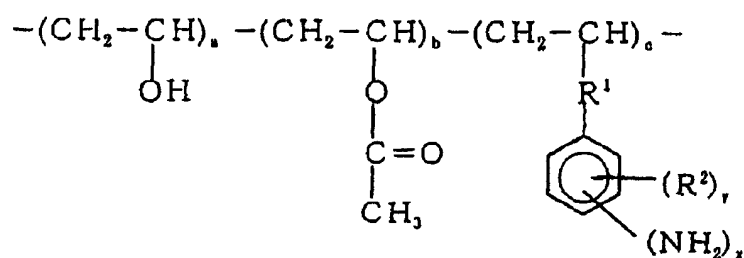
5. 权利要求1的高透过性复合反渗透膜，在压力为 5kg/cm^2 、温度为 25°C 下，采用含有氯化钠 500mg/l 的 pH 为 6.5 的水溶液对复合反渗透膜进行评价时，盐阻止率为 80% 或以下。

6. 一种高透过性复合反渗透膜，它是由薄膜和支持该薄膜的微多孔

性支持体构成的复合反渗透膜，其特征在于，上述薄膜是由（a）和（b）反应制成，其中，

- （a）是含有至少一种聚乙烯醇系胺化合物的胺成分，所述胺化合物带有至少两个侧链伯或仲氨基，如式（I）表示；和另一种含有至少一种选自可与式（I）的胺化合物并用的芳香族、脂肪族和脂环式多官能胺的胺化合物的胺成分；

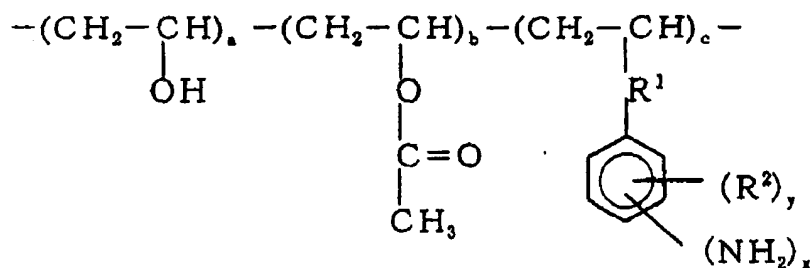
式（I）



- 其中 $0 < a$, $0 \leq b$, $2 < c$, $1 \leq x \leq 5$, $0 \leq y \leq 4$, R^1 是选自醚基、亚烷基和酯基的至少一个基团， R^2 是选自烷基和卤基的至少一个基团；

和（b）含有至少一种单体化合物的成分，所述单体化合物具有至少两个可与上述胺基团反应的基团。

7. 一种高透过性复合反渗透膜的制备方法，其特征在于在微多孔性支持体的表面上，使（a）和（b）接触进行界面聚合反应，制成反渗透膜，其中（a）含有至少一种聚乙烯醇系胺化合物的极性溶剂溶液，所述胺化合物带有至少两个侧链伯或仲氨基，如下式表示：



其中 $0 < a$, $0 \leq b$, $2 < c$, $1 \leq x \leq 5$, $0 \leq y \leq 4$, R^1 是选自醚基、亚烷基和酯基的至少一个基团， R^2 是选自烷基和卤基的至少一个基团；

和 (b) 选自具有至少两个可与氨基反应的基团的单体化合物的至少一种有机溶剂溶液。

高透过性复合反渗透膜及其制造方法

5 本发明涉及用于选择透过分离液体混合物中的成分的复合反渗透膜及其制造方法。特别涉及适用于在净化水中除去三卤代甲烷前体和农药等有害物质，以及除去并回收在食品领域等中的有效物质等的复合反渗透膜及其制造方法。

10 目前，与非对称反渗透膜构造不同的反渗透膜，已知的有在微多孔性支持体上形成实际上具有选择分离性的活性薄膜的复合反渗透膜。

例如，有许多人提出在支持体上形成由多官能芳香族胺和多官能芳香族酸卤化物通过界面聚合制备的聚酰胺制成的薄膜（例如，特开昭55—147106号公报、特开昭62—121603号公报、特开昭63—218208号公报、特开平2—187135号公报）。

15 为了增大透水性，使膜中带有亲水基的方法也是已知的（例如，特开昭57—119928号公报、特开昭59—179103号公报、特开昭62—53703号公报等）。还有人提出再在使膜中带有亲水基之后，用碱水溶液进行后处理，增大透水性的方法（例如，特开昭63—7807号公报）。

20 亲水性强的聚乙烯醇系的聚酰胺系反渗透膜也在特公昭59—27202号公报、特公昭61—17521号公报、特公平2—32009号公报、特开昭61—17521号公报等中提出。

但是，由于所有膜的盐阻止率都高于90%，或者透水量在 $0.2 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kg}/\text{cm}^2$ 或以下，并且在自来水压力为 $2 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 时，透水量低至 $0.4 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ ，所以在实际应用时要增大膜面积，或者为了得到合适的透水量而必须
25 须有升压泵。而且，由于盐阻挡率也高，因此在以高回收率运行时，浓缩水中的盐浓度升高，在膜面上析出 CaCO_3 和 SiO_2 等不溶性物质，会发生透水量大幅度降低等问题。

上述复合反渗透膜，通常在操作压力为 $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 或以上的压力下运行时才能发挥膜性能，所以存在设备和运行费用高的问题。因此，近年来一直在
30 寻找从更经济的角度出发，即使在操作压力为 $5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 或以下，例如 $3 \text{ kg}/\text{cm}^2$

的这样更低的自来水的操作压力下运行时,也可以除去有机物质,并同时具有经济的透水量的复合反渗透膜。而且,由于可以将想要得到某一定量的透水量时的供水量和浓缩水量压低,所以提高回收率(=透水量/供水量)具有可以缩小装置,降低运行费用、排水处理费用等许多优点。但是,高回收率在考虑浓缩水的情况下,由于增加了浓缩倍率,容易析出不溶成分,而污染反渗透膜的膜面,容易造成阻塞。因此,一直在寻找即使在例如80%以上这样的高回收率下也不易析出不溶成分的复合反渗透膜。

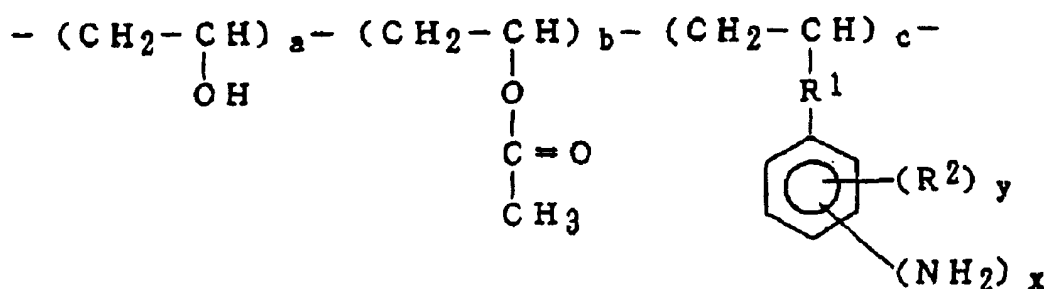
本发明的目的就是解决上述问题,提供即使在例如操作压力为 $3\text{kg}/\text{cm}^2$ 那样低的自来水操作压力下运行时,也可以除去有机物、并且同时具有经济的透水量,即使在高回收率下也不易析出不溶成分的复合反渗透膜及其制造方法。

为了达到上述目的,本发明的复合反渗透膜是由薄膜和支持该薄膜的微多孔性支持体构成的复合反渗透膜,其特征在于上述薄膜是由(a)和(b)制成,其中

(a)是含有至少一种聚乙烯醇系胺化合物的胺成分,该化合物选自带有至少两个侧链伯或仲氨基的化合物,

(b)含有至少一种基本上为单体的化合物成分,该化合物选自具有至少两个或以上可与上述氨基反应的基团的化合物。

上述反渗透膜中,(a)的胺化合物优选用下式表示的化合物:



(其中 $0 < a$, $0 \leq b$, $2 < c$, $1 \leq x \leq 5$, $0 \leq y \leq 4$, R^1 是选自醚基、亚烷基和酯基的至少一个基团, R^2 是选自烷基和卤基的至少一个基团)。

上述反渗透膜中,也可以进一步含有胺成分,它含至少一种胺化合物,该胺化合物选自可以与(a)的胺化合物同时使用的芳香族、脂肪族和脂环式的多官能胺。

上述反渗透膜中,(b)的化合物优选酰基卤化合物。

上述反渗透膜中，(b)的化合物优选是至少一种选自芳香族、脂肪族和脂环式的多官能性酰基卤化合物。

上述反渗透膜中，微多孔性支持体优选是表面上有孔径为10~500埃(1~50纳米)的孔的超滤膜。

- 5 上述反渗透膜，在操作压力为 5kg/cm^2 、温度为 25°C 下，采用含有氯化钠 500mg/l 的、 pH 为6.5的水溶液对复合反渗透膜进行评价时，优选透过流速为 $1.0\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 或以上。

- 上述反渗透膜，在操作压力为 5kg/cm^2 、温度为 25°C 下，采用含有氯化钠 500mg/l 的、 pH 为6.5的水溶液对复合反渗透膜进行评价时，优选盐阻止率为
10 80%或以下。

- 下面是本发明的高透过性复合反渗透膜的制造方法，其特征在于在微多孔性支持体的表面上将(a)和(b)接触进行界面聚合，制成反渗透膜，其中(a)含有至少一种胺化合物和极性溶剂的溶液，该胺化合物选自具有至少两个伯或者仲侧链氨基的聚乙烯醇系胺化合物，和(b)含有至少一种化
15 合物和有机溶剂的溶液，该化合物选自具有至少两个或以上可与上述氨基反应的基团的基本上为单体的化合物。

上述方法中，(a)的胺化合物优选式(1)表示的化合物。

- 在本发明中，采用至少一种胺化合物作为薄膜的原料，该胺化合物选自带有至少两个侧链伯或者仲氨基的聚乙烯醇系胺化合物。在与上述胺化合物
20 反应的基团是酰基卤时，通过界面缩聚可以制备聚酰胺膜。

在采用这些胺化合物的同时可以采用芳香族、脂肪族和脂环式的多官能胺等。

- 作为这些芳香族多官能胺化合物可以举出例如间一苯二胺、对一苯二胺、1, 3, 5-三氨基苯、1, 2, 4-三氨基苯、3, 5-二氨基苯甲酸、2, 6
25 一二氨基甲苯、2, 4-二氨基甲氧基苯和二甲苯二胺等。

脂肪族多官能胺化合物可以举出例如乙二胺、丙二胺和三(2-氨基乙基)胺等。

- 脂环式多官能胺化合物可以举出例如1, 3-二氨基环己烷、1, 2-二氨基环己烷、1, 4-二氨基环己烷、哌嗪、2, 5-二甲基哌嗪和4-氨基甲基
30 哌嗪等。

在本发明中采用的可与氨基反应的基团，它含有至少一种选自具有至少两个或以上可与氨基反应的，基本上为单体化合物的成分，可以举出酰基卤基、异氰酸酯基和羧酸基等。其中，从反应性方面考虑，优选酰基卤基。特别优选酰基氯基。

- 5 在本发明中所采用的多官能性酰基卤化物没有特别限定，可举出芳香族、脂肪族和脂环式等多官能性酰基卤化物。

这些芳香族多官能性酰基卤化物可以举出例如苯均三酸氯化物、对苯二酸氯化物、间苯二酸氯化物、联苯二羧酸氯化物、萘二羧酸氯化物、苯三磺酸氯化物、苯二磺酸氯化物和氯硫苯二羧酸氯化物等。

- 10 脂肪族多官能性酰基卤化物可以举出例如，丙三羧酸氯化物、丁三羧酸氯化物、戊三羧酸氯化物、戊二酰卤化物和己二酰二卤化物等。

脂环式多官能性酰基卤化物可以举出例如环丙烷三羧酸氯化物、环丁烷四羧酸氯化物、环戊烷三羧酸氯化物、环戊烷四羧酸氯化物、环己烷三羧酸氯化物、四氢呋喃四羧酸氯化物、环戊烷二羧酸氯化物、环丁烷二羧酸氯化物、环己烷二羧酸氯化物和四氢呋喃二羧酸氯化物等。

- 15 在本发明中，上述胺成分和可与上述胺成分反应的成分通过界面聚合反应，可以得到在微多孔性支持体上形成以交联聚合物为主要成分的薄膜的复合反渗透膜。

- 20 通常，界面聚合反应是在含有胺成分和极性溶剂的溶液、与含有具有可与胺成分反应的基团的化合物和有机溶剂的溶液在界面上进行的反应。

- 25 在操作压力为 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 25°C 下，采用氯化钠含量为 $500\text{mg}/\text{l}$ 的 pH 为 6.5 的水溶液对上述复合反渗透膜进行评价时，优选透过流速为 $1.5\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 或以上。如果透过流速不到 $1.0\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ ，例如在 $3\text{kg}/\text{cm}^2$ 这样低的自来水的操作压力下运行时，不能得到足够的透过流速。为此，更优选透过流速为 $1.5\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 或以上。

在操作压力为 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 25°C 下，采用氯化钠含量为 $500\text{mg}/\text{l}$ 的 pH 为 6.5 的水溶液对上述复合反渗透膜进行评价时，优选盐阻止率在 80% 或以下。如果盐阻止率超过 80%，在高回收率条件下，容易析出不溶成分，使反渗透膜的膜面污染，容易发生阻塞。更优选的盐阻止率在 70% 或以下。

- 30 本发明采用的微多孔支持体只要是可支持薄膜的物质就可以，没有特别

的限制，通常可以采用表面上有孔径为10~500埃（1~50纳米）的超滤膜。例如可以举出聚砜、聚醚砜、聚亚胺、聚酰胺、聚偏氟乙烯、亚乙基-乙烯基醇共聚物和醋酸纤维素等各种材料，特别是从化学、机械和热稳定的角度考虑，优选采用由聚砜、聚醚砜等制成的超滤膜。这种超滤膜也可以用纺

5 布和无纺布等增强的超滤膜。

特开平2-187135号公报中记载的胺盐，例如四烷基卤化铵或者三烷基胺与有机酸制成的盐等，从容易制膜、胺溶液在支持膜上的吸收性良好和促进缩合反应等方面考虑是非常合适的。

特开平8-224452号公报中记载的在交联反应时存在溶解度参数为8到14
10 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的物质，也有提高透水量的效果。

也可以含有十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠和月桂基硫酸钠等表面活性剂。这些表面活性剂具有改善含有胺成分的含极性溶剂的溶液在微多孔性支持体上的湿润性的效果。进而，为了促进在上述界面上的缩聚反应，可以采用氢氧化钠和磷酸钠以除去由界面反应生成的卤化氢，或者作为催化
15 剂，采用酰化作用的催化剂等。

在含有上述胺成分的含极性溶剂的溶液中，对胺化合物的浓度没有特别限定，通常是0.01~20重量%，优选为0.1~10重量%。

含有胺成分的极性溶剂只要是可以很好地溶解所采用的胺成分并且不能溶解所采用的微多孔性支持体的极性溶剂就可以，例如可以举出水等。

20 在含有具有可与上述氨基成分反应的基团的化合物的有机溶剂的溶液中，对该化合物的浓度没有特别的限定，通常为0.001~10重量%，优选0.01~5重量%。

含有酰基卤化物成分的有机溶剂只要可以很好地溶解所采用的酰基卤化物成分、并且不与所采用的极性溶剂混合就可以，例如可以采用碳原子数为
25 5到10的脂肪族和脂环式烃，具体地说，可以列举戊烷、己烷、庚烷、辛烷和环戊烷等。

如上所述，在微多孔性支持体上涂敷含有胺成分的含极性溶剂溶液，除去多余溶液之后，在其上涂敷含有酰基卤化物的含有机溶剂的溶液，除去多余溶液，这时进行界面聚合，制成薄膜。

30 此外，可以根据需要进行加热处理。加热温度可以为40~180℃，优选

50~150℃，加热时间为10秒~60分钟，优选1~30分钟。

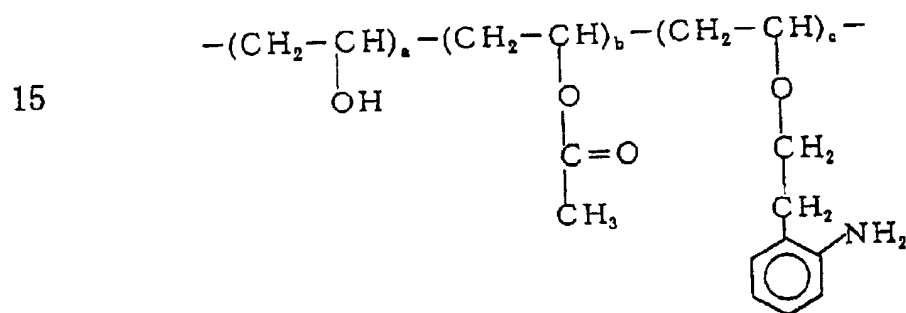
下面举出实施例对本发明作进一步的具体说明，但是本发明并不受这些实施例的任何限制。

又，作为微多孔性支持体采用聚砒系超滤膜。制成的复合反渗透膜的性能是在操作压力为 5kgf/cm²、温度为25℃下，用含有浓度为500mg/l 的氯化钠的pH为6.5的水溶液渗透1个小时后，测定复合反渗透膜的氯化钠阻止率和透过流速。氯化钠的阻止率按通常的导电率测定。

(实施例1)

将含有具有式(1)表示的侧链氨基的聚乙烯醇系胺化合物2重量%、月桂基硫酸钠0.5重量%、氢氧化钠0.5重量%的水溶液涂敷在作为微多孔性支持体的聚砒系超滤膜上然后，除去多余的水溶液，在上述支持体上形成上述水溶液层。

式 2



(其中，a=8，b=10，c=500)

接着，在该支持体上，使上述不溶液层与含有1重量%的苯均三酸氯化物的异辛烷溶液接触，进行界面缩聚，然后，在120℃的干燥器内保持3分钟，在微多孔性支持体上形成聚合物薄膜，得到复合反渗透膜。

评价所得到的复合反渗透膜的性能，盐的阻止率为50%，透过流速为 3.2m³/m²·d。将该膜用 pH为12的碱液进行通水3天之后，在同样条件下评价性能，盐的阻止率为48%，透过流速为3.3m³/m²·d，对碱有足够的耐受性。

(实施例2~4)

除了改变实施例1中的苯均三酸氯化物的浓度之外，采用与实施例1同样的操作制备复合反渗透膜。得到的复合反渗透膜的性能如表1所示。

表 1

	苯均三酸氯化物 (重量%)	盐阻止率 (%)	透 过 流 速 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$)
实施例2	0.1	34	3.7
实施例3	0.25	50	2.5
实施例4	3	38	5.3

由表1 可见, 本发明的实施例产品在 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 的较低压下也具有高的透过流速, 在 $3\text{kg}/\text{cm}^2$ 这样低的自来水的操作压力下运行时, 也可获得足够高的
5 透过流速。

(比较例1)

除了采用间一苯二胺代替聚乙烯醇系胺化合物之外, 与实施例1同样进行试验, 制备复合反渗透膜。

评价所得到的复合反渗透膜的性能, 盐的阻止率为99%, 透过流速为
10 $0.05\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$, 透过流速明显地大大降低。

通过以上的说明, 本发明的复合反渗透膜是由薄膜和支持该薄膜的微多孔性支持体构成的复合反渗透膜, 上述薄膜是由 (a) 和 (b) 制成的, 其中
(a) 是含有至少一种聚乙烯醇系胺化合物的胺成分, 该化合物选自带有至少两个侧链伯或仲氨基的化合物, (b) 含有至少一种基本上为单体的化合物成分, 该化合物选自具有至少两个或以上可与上述氨基反应的基团的化合物,
15 可以提供即使在例如操作压力为 $3\text{kg}/\text{cm}^2$ 这样低的自来水的操作压力下运行时, 也可以除去有机物, 并具有经济性的透水量, 即使以高的回收率, 也不易析出不溶成分的复合反渗透膜。

根据本发明的制造方法, 可以以良好的效果合理地制备上述本发明的复
20 合反渗透膜。