



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101678285 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 10

(21) 申请号 200880020970. 0

US 5151122 A, 1992. 09. 29,

(22) 申请日 2008. 07. 11

US 3980605 A, 1976. 08. 14, 摘要, 1-13 栏, 权利要求.

(30) 优先权数据

183450/2007 2007. 07. 12 JP

JONG HAK KIM 等. Structure and Coordination Properties of Facilitated Olefin. 《Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics》. 2004, 第 42 卷 (第 4 期), 621-628.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2009. 12. 18

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/JP2008/062565 2008. 07. 11

Seung Yun Lee 等. Silver nanoparticles immobilized on thin film composite. 《POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES》. 2007, 第 2007 卷 (第 18 期),

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02009/008500 JA 2009. 01. 15

Seung Yun Lee 等. Silver nanoparticles immobilized on thin film composite. 《POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES》. 2007, 第 2007 卷 (第 18 期),

(73) 专利权人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 西山真哉 仓田直记 小西贵久

山代祐司 丸山幸治 宇田康弘

原田千秋

Yuan-yuan Duan 等. Preparation of Antimicrobial Poly(ε-caprolactone).

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 蒋亭

《Journal of Applied Polymer Science》. 2007, 第 106 卷 (第 2 期), 1208-1214.

(51) Int. Cl.

B01D 71/40 (2006. 01)

B01D 69/00 (2006. 01)

审查员 闫心齐

(56) 对比文件

JP 5115760 A, 1993. 05. 14,

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

复合半透膜

(57) 摘要

本发明的目的在于提供耐污染特性、特别是耐微生物污染特性优异的复合半透膜以及使用该复合半透膜的水处理方法。本发明涉及一种复合半透膜, 其为在多孔性支撑体的表面形成含有使多官能胺成分与多官能酰卤成分反应而得的聚酰胺系树脂的皮层的复合半透膜, 其特征在于, 在皮层上直接或隔着其他层形成含有银系抗菌剂和聚合物成分的抗菌层, 抗菌层中的银系抗菌剂与聚合物成分的重量比为 55 : 45 ~ 95 : 5 (银系抗菌剂 : 聚合物成分)。

1. 一种复合半透膜,其为在多孔性支撑体的表面形成有含有使多官能胺成分与多官能酰卤成分反应而得的聚酰胺系树脂的皮层的复合半透膜,其特征在于,

在皮层上直接或隔着其他层形成有含有银系抗菌剂和聚合物成分的抗菌层,抗菌层中的银系抗菌剂与聚合物成分的重量比即银系抗菌剂:聚合物成分为 55 : 45 ~ 95 : 5,所述皮层中不含有抗菌剂。

2. 根据权利要求 1 所述的复合半透膜,其中,银系抗菌剂为含有银离子的载体。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合半透膜,其中,银系抗菌剂的平均粒径为 $1.5\mu\text{m}$ 以下。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合半透膜,其中,银系抗菌剂在 700°C 上经过了加热处理。

5. 根据权利要求 1 所述的复合半透膜,其中,抗菌层中的银含量为 $30\text{mg} / \text{m}^2$ 以上。

6. 根据权利要求 1 所述的复合半透膜,其中,聚合物成分为聚乙烯醇。

7. 根据权利要求 6 所述的复合半透膜,其中,聚乙烯醇的皂化度为 99% 以上。

8. 根据权利要求 6 所述的复合半透膜,其中,聚乙烯醇的皂化度为 90% 以上、且交联于所述皮层的聚酰胺系树脂。

9. 使用权利要求 1 所述的复合半透膜的水处理方法。

复合半透膜

技术领域

[0001] 本发明涉及包括含聚酰胺系树脂的皮层与支撑其的多孔性支撑体的复合半透膜及使用了该复合半透膜的水处理方法。所述复合半透膜适于超纯水的制造、咸水或海水的脱盐,另外,可以从作为染色废水、电沉积涂料废水等公害发生原因的污染物等中除去・回收其中含有的污染源或有效物质,有助于废水的封闭(close)化。另外,可以用于食品用途等中将有效成分浓缩、将净水、污水用途等中的有害成分除去等高度处理中。

背景技术

[0002] 目前,在使用了复合半透膜的水处理工序中,会发生随时间经过水通透量或盐截留率等水通透特性降低的现象,即发生污垢,在水处理设施的运营中,污垢所导致的损失处理及防止污垢所用成本最多。因此,需要应对这种污垢的根本防止方法。

[0003] 因此引起污垢的原因物质根据其性状分为无机结晶质污垢、有机物污垢、粒子及溶胶污垢、微生物污垢。为聚酰胺系复合半透膜时,由存在于水中的微生物吸附于分离膜的表面形成薄的生物膜所产生的微生物污垢是主要原因物质。

[0004] 为了减少污垢,广泛使用原水的前处理、分离膜表面的电性质改性、模件(モジュール)工程条件改性、周期性清洁等方法。特别是在为复合半透膜中最频繁发生的微生物所导致的污垢时,已知通过氯等杀菌剂的处理,微生物所导致的污垢显著减少。但是,氯由于会产生致癌物质等副产物,因此直接用于生产饮料水的工序中具有很多问题。

[0005] 最近的抗污垢分离膜的研究基本将焦点聚集在改变表面的电荷特性。例如提出在反渗透复合膜上形成含有具有非离子系亲水性基团的、交联的有机聚合物的表层的方法(专利文献1)。另外,还提出了在聚酰胺薄膜上使用交联有环氧化合物的非水溶性高分子进行亲水性涂布的方法(专利文献2)。另外,还提出了具有在分离膜表面以纳米大小的粒状含有 TiO_2 的构造的纳米构造形反渗透分离膜(专利文献3)。另外,还提出了在分离活性层中配合纳米粒子的方法或者在分离活性层上设置含有纳米粒子的亲水性层的方法(专利文献4)。

[0006] 但是,专利文献1的方法仅将表面改性成电中性,一旦细菌等附着时,由于没有杀灭该菌、抑制其繁殖的功能,因此抑制由于生物来源的污染或者由其引起的次级污染等所导致的膜特性降低的效果差。

[0007] 专利文献2的方法由于也没有杀灭所附着的菌、抑制其繁殖的功能,因此对于生物来源的污染而言,效果很差。

[0008] 专利文献3的方法使用纳米大小的光催化剂,但光催化剂不被光照射则不表现分解有机物的作用。因此,在按照反渗透分离膜能够在实际的水处理工序中使用而加工的螺旋元件以及将该螺旋元件装于水处理装置中的耐压容器中,由于光线无法到达,因此不会发挥催化剂活性,无法分解膜面的附着物,因此对于污染性的效果差。

[0009] 专利文献4的方法中,虽然分离活性层要求分子水平的极高致密性,但可预料当以纳米粒子混存的状态进行制膜时会损害分离活性层的致密性,膜性能显著降低。另外,为

了抑制纳米粒子的凝集添加分散剂等,但当为了保持抗菌持续性提高纳米粒子浓度时,易于发生凝集,难以均匀地形成分离活性层或亲水性层。

[0010] 【专利文献 1】日本专利特开平 11-226367 号公报

[0011] 【专利文献 2】日本专利特开 2004-25102 号公报

[0012] 【专利文献 3】日本专利特开 2003-53163 号公报

[0013] 【专利文献 4】国际公开第 06/098872 号小册子

发明内容

[0014] 本发明的目的在于,提供耐污染特性、特别是耐微生物污染特性优异的复合半透膜以及使用该复合半透膜的水处理方法。

[0015] 本发明人等为了完成上述课题进行了认真地研究,结果发现,通过以下所示复合半透明可以达成上述目的,进而完成了本发明。

[0016] 也就是说,本发明涉及一种复合半透膜,其为在多孔性支撑体的表面形成有含有使多官能胺成分与多官能酰卤成分反应而得的聚酰胺系树脂的皮层的复合半透膜,其特征在于,在皮层上直接或隔着其他层形成含有银系抗菌剂和聚合物成分的抗菌层,抗菌层中的银系抗菌剂与聚合物成分的重量比为 55 : 45 ~ 95 : 5(银系抗菌剂:聚合物成分)。

[0017] 本发明的复合半透膜具有含有银系抗菌剂和聚合物成分的抗菌层,利用该抗菌层可以长期间持续耐微生物污染特性。特别是通过将抗菌层中的银系抗菌剂与聚合物成分的重量比调整为 55 : 45 ~ 95 : 5(银系抗菌剂:聚合物成分)、相比较于聚合物成分过量地添加银系抗菌剂,可以使银系抗菌剂的一部分露出至抗菌层表面,由此表现优异的耐微生物污染特性。当银系抗菌剂重量比小于 55 时,由于银系抗菌剂难以露出至抗菌层表面,因此无法充分地表现耐微生物污染特性。另一方面,当银系抗菌剂重量比超过 95 时,露出至抗菌层表面的银系抗菌剂易于在水处理工序中脱落·流出,无法长期间持续耐微生物污染特性。另外,本发明中在皮层上直接或隔着其它层形成抗菌层,由于未将抗菌剂分散于皮层中,因此维持了皮层的致密性。由此,可以抑制皮层的性能降低,不仅可以高度维持耐污染性,还可以高度维持水通透性能和盐截留率。

[0018] 本发明中,银系抗菌剂优选为含有银离子的载体。含有银离子的载体由于以致密地分散的状态负载有银离子,因此使用该载体形成抗菌层时,可以增大抗菌层每单位面积的银的总表面积。由此,银与处理水的接触面积增大,表现优异的耐微生物污染特性。

[0019] 银系抗菌剂优选平均粒径为 1.5 μm 以下。银系抗菌剂的平均粒径超过 1.5 μm 时,当将复合半透膜作为螺旋元件卷绕时,由于摩擦等物理损伤,有复合半透膜的性能降低的倾向。

[0020] 银系抗菌剂优选在 700 $^{\circ}\text{C}$ 以上进行加热处理。通过使用在 700 $^{\circ}\text{C}$ 以上进行了加热处理的银系抗菌剂,在通水时可以提高银系抗菌剂所含银成分的保持性。

[0021] 抗菌层中的银含量优选为 30mg/m² 以上。由此,可以维持长期间优异的抗菌特性。

[0022] 聚合物成分优选为不溶解皮层和多孔性支撑体、另外在水处理操作中不会溶出的聚乙烯醇。

[0023] 上述聚乙烯醇的皂化度优选为 99% 以上。皂化度为 99% 以上的聚乙烯醇由于分子链间氢键的影响,可溶于热水(80 $^{\circ}\text{C}$ 左右),但在常温附近(25 $^{\circ}\text{C}$ 左右)为水不溶性,即便

交联度低,相对于水溶液的溶解性也降低,因此优选。另外,由于可以在抗菌层表面大量赋予羟基,因此不仅相对于污染物质的耐性增高,而且从提高复合半透膜的亲水性(水通透性能的提高)的观点出发也优选。

[0024] 另外,也可通过使用皂化度 90%以上的聚乙烯醇、使该聚乙烯醇交联于上述皮层的聚酰胺系树脂,实现水处理操作时的抗菌层的水不溶性。

[0025] 另外,本发明涉及使用上述复合半透膜的水处理方法。使用本发明的复合半透膜时,由于可以长期间抑制微生物污垢的发生,因此可以削减水处理设施的运营成本、提高生产性。

具体实施方式

[0026] 以下,说明本发明的具体实施方式。本发明的复合半透膜为在多孔性支撑体的表面形成了含有使多官能胺成分与多官能酰卤成分反应而得的聚酰胺系树脂的皮层,进而在该皮层上直接或隔着其他层形成抗菌层。

[0027] 多官能胺成分是具有 2 个以上的反应性氨基的多官能胺,可列举如芳香族、脂肪族及脂环式多官能胺。

[0028] 芳香族多官能胺可列举如间苯二胺、对苯二胺、邻苯二胺、1,3,5-三氨基苯、1,2,4-三氨基苯、3,5-二氨基苯甲酸、2,4-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、N,N'-二甲基-间苯二胺、2,4-二氨基苯甲醚、阿米酚、苯二甲基二胺等。

[0029] 脂肪族多官能胺可列举如乙二胺、丙二胺、三(2-氨基乙基)胺、n-苯基-乙二胺等。

[0030] 脂环式多官能胺可列举如 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、4-氨基甲基哌嗪等。

[0031] 这些多官能胺可以使用 1 种,也可以将 2 种以上并用。为了得到高盐截留性能的皮层,优选使用芳香族多官能胺。

[0032] 多官能酰卤成分为具有 2 个以上的反应性羰基的多官能酰卤。

[0033] 多官能酰卤可列举如芳香族、脂肪族及脂环式的多官能酰卤。

[0034] 芳香族多官能酰卤可列举如均苯三甲酰三氯、对苯二甲酰二氯、间苯二甲酰二氯、联苯基二甲酰二氯、萘二甲酰二氯、苯三磺酰三氯、苯二磺酰二氯、氯磺酰基苯二甲酰二氯等。

[0035] 脂肪族多官能酰卤可列举如丙烷二甲酰二氯、丁烷二甲酰二氯、戊烷二甲酰二氯、丙烷三甲酰三氯、丁烷三甲酰三氯、戊烷三甲酰三氯、戊二酰卤、己二酰卤等。

[0036] 脂环式多官能酰卤可列举如环丙烷三甲酰三氯、环丁烷四甲酰四氯、环戊烷三甲酰三氯、环戊烷四甲酰四氯、环己烷三甲酰三氯、四氢呋喃四甲酰四氯、环戊烷二甲酰二氯、环丁烷二甲酰二氯、环己烷二甲酰二氯、四氢呋喃二甲酰二氯等。

[0037] 这些多官能酰卤可以使用 1 种,也可以使用 2 种以上。为了得到高盐截留性能的皮层,优选使用芳香族多官能酰卤。另外,多官能酰卤成分的至少一部分使用 3 价以上的多官能酰卤,优选形成交联结构的。

[0038] 另外,为了提高含有聚酰胺系树脂的皮层的性能,也可以使用聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸等聚合物,山梨糖醇、甘油等多元醇等与其进行共聚。

[0039] 支撑皮层的多孔性支撑体只要是可以支撑皮层的即可,没有特别的限定,通常优选使用具有平均孔径 $10 \sim 500 \text{ \AA}$ 左右的微孔的超滤膜。作为多孔性支撑体的形成材料,可列举如聚砜、聚醚砜之类的聚芳醚砜、聚酰亚胺、聚偏氟乙烯等各种材料,从化学的、机械的、热的稳定的角度考虑,特别优选使用聚砜、聚芳醚砜。所述多孔性支撑体的厚度通常为约 $25 \sim 125 \mu\text{m}$ 、优选约 $40 \sim 75 \mu\text{m}$,但不一定受该限制。另外,多孔性支撑体也可以用织布、无纺布等衬里被补强。

[0040] 在多孔性支撑体的表面形成含有聚酰胺系树脂的皮层的方法没有特别限制,可以使用所有公知的手法。例如可以举出界面缩合法、相分离法、薄膜涂布法等。作为界面缩合法,具体来说有如下所述的方法,即,使含有多官能胺成分的胺水溶液与含有多官能酰卤成分的有机溶液接触而使其发生界面聚合,由此形成皮层,在该多孔性支撑体上载置该皮层的方法;或利用在多孔性支撑体上的所述界面聚合,在多孔性支撑体上直接形成聚酰胺系树脂的皮层的方法。该界面缩合法的条件的具体情况在日本专利特开昭 58-24303 号公报、日本专利特开平 1-180208 号公报等中有记载,可以适当采用这些公知技术。

[0041] 对多孔性支撑体上形成的皮层的厚度没有特别限制,通常为 $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 左右,优选 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 。

[0042] 在多孔性支撑体的表面上形成皮层后,在该皮层上直接或隔着其他层形成含有银系抗菌剂和聚合物成分的抗菌层。抗菌层中的银系抗菌剂与聚合物成分的重量比有必要为 $55 : 45 \sim 95 : 5$ (银系抗菌剂:聚合物成分)、优选为 $60 : 40 \sim 90 : 10$ 。

[0043] 本发明使用的银系抗菌剂只要是含有银成分的化合物则无特别限定,例如可举出金属银、氧化银、卤化银、含银离子的载体等。其中特别优选使用含有银离子的载体。作为载体例如可以举出沸石、二氧化硅凝胶、磷酸钙、磷酸锆等。其中优选使用磷酸锆。磷酸锆与其他载体相比疏水性强,在水处理时可以长期间持续银离子的抗菌效果。优选载体为多孔质构造。多孔质构造的载体由于可以将银离子保持于其内部,因此不仅可以增多银成分的含量,还可提高银成分的持续性能(保持性能)。

[0044] 银系抗菌剂的平均粒径优选为 $1.5 \mu\text{m}$ 以下、更优选为 $1 \mu\text{m}$ 以下。予以说明,平均粒径的测定方法记载于实施例。

[0045] 银系抗菌剂优选在 700°C 以上经加热处理。通过使用在 700°C 以上进行了加热处理的银系抗菌剂,在通水时可以提高银系抗菌剂所含银成分的保持性。具体地说,通过使用上述银系抗菌剂,可以使通过累积通透水量 $13\text{m}^3/\text{m}^2$ 左右原水后的抗菌层中的银含量相对于通水前含量为 50% 以上,通过加热处理温度还可使其为 90% 以上。加热处理温度更优选为 900°C 以上、特别优选为 1000°C 以上。加热处理温度的上限只要银系抗菌剂可以保持抗菌特性、为了均匀地分散银系抗菌剂粒子不会热分解的温度则无特别限定,通常为 1300°C 左右。

[0046] 聚合物成分只要是不溶解皮层和多孔性支撑体、另外在水处理操作时不会溶出的聚合物则无特别限定,例如可以举出聚乙烯醇、聚乙烯吡咯、聚乙烯吡咯烷酮、羟丙基纤维素、聚乙二醇和皂化聚乙烯-醋酸乙烯酯共聚物等。其中,优选使用聚乙烯醇,特别优选使用皂化度 99% 以上的聚乙烯醇。

[0047] 另外,通过使用皂化度 90% 以上的聚乙烯醇、将该聚乙烯醇交联于上述皮层的聚酰胺系树脂,还可防止水处理操作时的聚乙烯醇的溶出。作为使聚乙烯醇交联的方法,例如

可以举出在皮层上形成抗菌层后浸渍于盐酸酸性的多元醛溶液中的方法。作为多元醛例如可举出戊二醛和对酞叉醛等二醛。另外,作为交联剂还可使用环氧化合物、多元酸等有机交联剂、硼化合物等无机交联剂。

[0048] 抗菌层通过下述方法形成,即,在皮层上直接或隔着其它层(例如含有亲水性树脂的保护层等)涂布含有上述银系抗菌剂和上述聚合物成分的水溶液,之后进行干燥而形成。涂布方法例如可以举出喷雾、涂布、淋浴等。溶剂除了水之外,还可并用不会降低皮层等的性能的有机溶剂。这种有机溶剂例如可举出甲醇、乙醇、丙醇和丁醇等脂肪族醇;甲氧基甲醇和甲氧基乙醇等低级醇。

[0049] 水溶液中的银系抗菌剂的浓度优选为 0.1~10 重量%、更优选为 0.5~5 重量%。水溶液中的聚合物成分的浓度优选为 0.01~1 重量%、更优选为 0.1~0.7 重量%。

[0050] 水溶液的温度只要是该水溶液作为液体存在的温度范围则无特别限定,从防止皮层恶化的观点及处理容易等出发,优选为 10~90℃、更优选为 10~60℃、特别优选为 10~45℃。

[0051] 进行干燥处理时的温度并无特别限定,优选为 20~150℃、更优选为 40~130℃。小于 20℃时,干燥处理所花费的时间过长、干燥变得不足,超过 150℃时,由于热所导致的膜结构变化,有膜性能降低的倾向。

[0052] 抗菌层的厚度并无特别限定,通常为 0.05~5 μm、优选为 0.1~3 μm、进一步优选为 0.1~2 μm。抗菌层的厚度过薄,则抗菌性无法充分地发挥,另外卷绕成螺旋元件时由于划擦易对膜造成损伤、有盐截留率降低的危险。另一方面,如抗菌层的厚度过厚,则水通过通量有降低至实用范围以下的危险。

[0053] 抗菌层中的银含量优选为 30mg/m² 以上、更优选为 35mg/m² 以上。银含量小于 30mg/m² 时,难以维持长期间优异的抗菌特性。另外,抗菌层中的银含量从成本及防膜损伤的观点出发优选为 1000mg/m² 以下、更优选为 500mg/m² 以下。予以说明,抗菌层中的银含量测定方法记载于实施例。

[0054] 另外,为了提高复合半透膜的盐截留性、透水性、耐氧化剂性等,还可实施以往公知的各种处理。

[0055] 本发明的复合半透膜适用于超纯水的制造、咸水或海水的脱盐、废水处理等公知的水处理方法。

[0056] 实施例

[0057] 以下,例举实施例来说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0058] (评价及测定方法)

[0059] (平均粒径的测定)

[0060] 银系抗菌剂的平均粒径使用激光衍射式粒度分布计通过激光衍射法以体积标准进行测定。

[0061] (抗菌层中的银含量的测定)

[0062] 将所制作的复合半透膜剪切成 6mm Φ 大小、获得样品。将该样品放入容器,在其中加入浓硝酸 4ml 和氢氟酸 1ml 进行密封。之后,向该容器照射微波,然后在容器表面达到最高 230℃ 的条件下进行加热,进行加压氧分解。分解后,向容器内加入超纯水,获得 50ml 的水溶液。之后,使用诱导结合等离子体质量分析装置(ICP-MS)测定该水溶液中的银含量,

求得抗菌层 1m^2 中的银含量 (mg)。

[0063] (通过通量及盐截留率的测定)

[0064] 将制得的平膜状复合半透膜切割成规定的形状、大小,放置于平膜评价用的盒子 (cell) 中。在 25°C 下,向膜的供给侧与通透侧施加 1.5MPa 的差压,使含有 NaCl 约 1500mg/L 并用 NaOH 调整至 $\text{pH}6.5 \sim 7.5$ 的水溶液与膜接触。测定利用该操作得到的通透水的通透速度和电导率,算出通透通量 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$) 及盐截留率 (%)。就盐截留率而言,事先制作 NaCl 浓度与水溶液电导率的相关 (标准曲线),使用它们利用下式算出。另外,将所制得的平膜状复合半透膜加工成螺旋状,制作螺旋元件,利用与上述同样的方法计算其通透通量 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$) 及盐截留率 (%)。

[0065] 盐截留率 (%) = $\{1 - (\text{通透液中的 NaCl 浓度} [\text{mg/L}]) / (\text{供给液中的 NaCl 浓度} [\text{mg/L}])\} \times 100$

[0066] (抗菌性的评价)

[0067] 根据 JIS Z2801:2000 进行评价。以下示出试验概要。用普通肉汤培养基 (NB) 在 35°C 下振动培养,之后使用 $1/500\text{NB}$ 稀释增殖了的大肠菌,制备 $2.5 \sim 10 \times 10^5 \text{cfu/ml}$ 的大肠菌溶液。将该大肠菌溶液滴加于超低压反渗透复合膜 (日东电工制、型号:ES20、没有抗菌层) 和所制得的复合半透膜上,盖上膜后,在 35°C 下培养 24 小时。之后,从超低压反渗透复合膜和复合半透膜回收大肠菌溶液,分别测定存活的菌数。菌数使用大肠菌测定用培替氏膜 (3M 社制) 进行计数。

[0068] 当 (超低压反渗透复合膜的活菌数) / (复合半透膜的活菌数) 为 1×10^4 以上时评价为 \bigcirc (抗菌性优异)、为 1×10^2 以下时评价为 \times (没有抗菌性)。

[0069] 实施例 1

[0070] 将含有平均粒径 $0.9 \mu\text{m}$ 的银系抗菌剂 (东亚合成制、ノバロン AG1100) 0.7 重量%和聚乙烯醇 (皂化度:99%) 0.5 重量%的水溶液涂布于超低压反渗透复合膜 (日东电工制、型号:ES20、皮层:聚酰胺系树脂、性能:以上述测定方法为通过通量 $1.2 (\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、盐截留率 $99.6 (\%)$) 的皮层,之后使用烘箱在 130°C 下干燥 3 分钟形成抗菌层,制作复合半透膜。

[0071] 实施例 2

[0072] 除了将银系抗菌剂从 0.7 重量%改变为 2 重量%之外,利用与实施例 1 同样的方法制作复合半透膜。

[0073] 实施例 3

[0074] 除了将银系抗菌剂从 0.7 重量%改变为 5 重量%之外,利用与实施例 1 同样的方法制作复合半透膜。

[0075] 实施例 4

[0076] 将含有平均粒径 $0.9 \mu\text{m}$ 的银系抗菌剂 (东亚合成制、ノバロン AG1100) 2 重量%和聚乙烯醇 (皂化度:90%) 0.5 重量%的水溶液 (异丙醇:水 = 3:7) 涂布于超低压反渗透复合膜 (日东电工制、型号:ES20) 的皮层上,之后使用烘箱在 130°C 下干燥 3 分钟形成抗菌层。之后将所制得的复合膜浸渍于含有 0.24N 盐酸酸性的戊二醛 0.001 重量%的水溶液中 10 秒钟,再次在 130°C 下干燥 5 分钟制作复合半透膜。

[0077] 实施例 5

[0078] 除了将银系抗菌剂从 0.7 重量%改变为 2 重量%、将聚乙烯醇从 0.5 重量%改变为 0.2 重量%之外,利用与实施例 1 同样的方法制作复合半透膜。

[0079] 实施例 6

[0080] 除了使用在 800℃下加热处理过银系抗菌剂(东亚合成制、ノバロン AG1100)的产物之外,利用与实施例 5 同样的方法制作复合半透膜。之后,将所制得的复合半透膜放于金属制的盒内,作为原水使用 30℃的 RO 水,以膜通过通量 $1.22(\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和线速 $0.33(\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{秒})$ 运行 11 天。之后,取出复合半透膜,利用与上述相同的方法测定抗菌层中的银含量。将其结果示于表 2。

[0081] 实施例 7

[0082] 除了使用在 1000℃下加热处理过银系抗菌剂(东亚合成制、ノバロン AG1100)的产物之外,利用与实施例 5 同样的方法制作复合半透膜。之后,利用与实施例 6 相同的方法测定抗菌层中的银含量。将其结果示于表 2。

[0083] 实施例 8

[0084] 除了使用在 1200℃下加热处理过银系抗菌剂(东亚合成制、ノバロン AG1100)的产物之外,利用与实施例 5 同样的方法制作复合半透膜。之后,利用与实施例 6 相同的方法测定抗菌层中的银含量。将其结果示于表 2。

[0085] 比较例 1

[0086] 将含有聚乙烯醇(皂化度:99%)0.25 重量%的水溶液涂布于超低压反渗透复合膜(日东电工制、型号:ES20)的皮层上,之后使用烘箱在 130℃下干燥 3 分钟形成聚合物层,制作复合半透膜。

[0087] 比较例 2

[0088] 除了将银系抗菌剂从 0.7 重量%改变为 0.04 重量%,利用与实施例 1 同样的方法制作复合半透膜。

[0089]

表 1

	银系抗菌剂/聚合物成分 (重量比)	银含量 (mg/m ²)	平膜状		螺旋状		抗菌性
			盐截留率 (%)	通过通量 (m ³ /m ² ·d)	盐截留率 (%)	通过通量 (m ³ /m ² ·d)	
实施例 1	58.3/41.7	40	99.6	0.5	99.6	0.5	○
实施例 2	80/20	130	99.7	0.6	99.7	0.5	○
实施例 3	91/9	320	99.6	0.8	99.6	0.8	○
实施例 4	80/20	120	99.6	0.8	99.6	0.9	○
实施例 5	91/9	130	99.6	0.8	99.6	0.8	○
比较例 1	-	-	99.7	0.8	99.7	0.8	×
比较例 2	7/93	2.6	99.6	0.7	99.6	0.7	×

[0090]

表 2

	银系抗菌剂/聚合物 成分 (重量比)	银含量		银的保持 量(%)	平膜状		螺旋状		抗菌性
		原水通过前 (mg/m ²)	原水通过后 (mg/m ²)		盐截留率 (%)	通过通量 (m ³ /m ² ·d)	盐截留率 (%)	通过通量 (m ³ /m ² ·d)	
实施例 6	91/9	130	66	51	99.6	0.8	99.6	0.8	○
实施例 7	91/9	130	121	93	99.6	0.8	99.6	0.8	○
实施例 8	91/9	130	124	95	99.6	0.8	99.6	0.8	○