



(10) 申请公布号 CN 118019574 A

(43) 申请公布日 2024.05.10

(21) 申请号 202280065452.0

(22) 申请日 2022.09.26

(30) 优先权数据

2021-164608 2021.10.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/035684 2022.09.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/058485 JA 2023.04.13

(71) 申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

(72) 发明人 三好泰之 渡部弘康

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 于洁 武肅

(51) Int.Cl.

B01D 65/08 (2006.01)

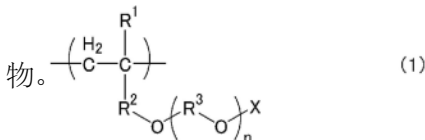
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

水处理药剂和水处理膜

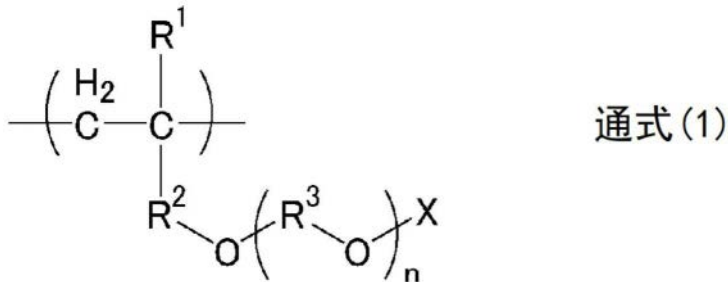
(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种能够对水处理膜赋予良好的透水性、透水保持性的水处理药剂。本发明涉及一种水处理药剂,其包含具有下述通式(1)(式中, R^1 表示氢原子或甲基。 R^2 表示直接键合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 或 $-CO-$ 。 R^3 相同或不同,表示碳原子数1~20的亚烷基。 X 表示 $-CH_2CH(OH)CH_2(OH)$ 或 $-CH(-CH_2OH)_2$ 。 n 为氧化亚烷基的加成摩尔数,表示0~100的数。)所示的结构单元(I)和来自含羧基单体的结构单元(II)的聚合物。



1. 一种水处理药剂,其包含具有下述通式(1)所示的结构单元(I)和来自含羧基单体的结构单元(II)的聚合物,

[化1]



式中, R^1 表示氢原子或甲基; R^2 表示直接键合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CO}-$; R^3 相同或不同,表示碳原子数1~20的亚烷基;X表示 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ 或 $-\text{CH}(-\text{CH}_2\text{OH})_2$;n为氧化亚烷基的加成摩尔数,表示0~100的数。

2. 如权利要求1所述的水处理药剂,其中,所述水处理药剂是结垢抑制能力赋予剂。

3. 一种水处理膜,其包含权利要求1或2所述的水处理药剂。

水处理药剂和水处理膜

技术领域

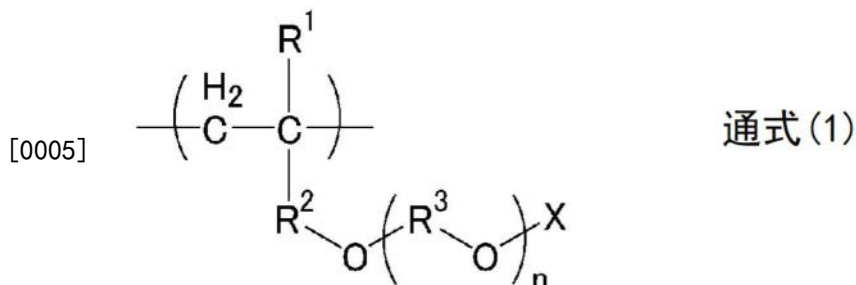
[0001] 本发明涉及水处理药剂和水处理膜。

背景技术

[0002] 以往,为了处理含有杂质的水而使用的水处理膜因使用而导致膜的污染(结垢)进行,因而透水量降低。因此,已知为了抑制结垢,已知有使各种亲水性树脂与水处理膜接触而实施亲水化处理的技术。

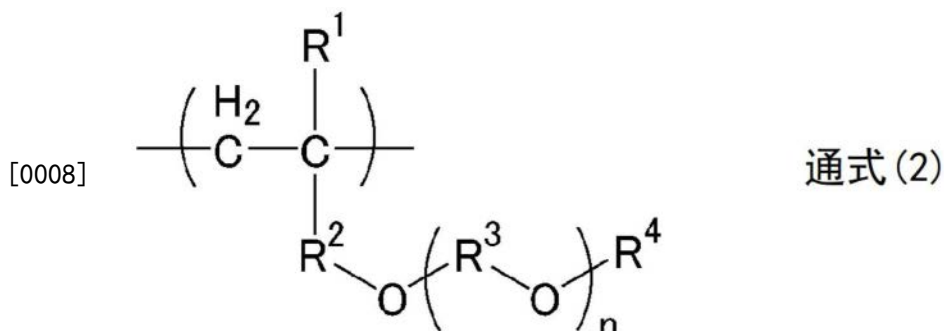
[0003] 例如,专利文献1中公开了含有包含下述通式(1)和/或通式(2)所示的结构单元的聚合物的结垢抑制能力赋予剂。

[0004] [化1]



[0006] (式中, R^1 表示氢原子或甲基。 R^2 表示直接键合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CO}-$ 。 R^3 相同或不同,表示碳原子数1~20的亚烷基。 X 表示 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ 或 $-\text{CH}(-\text{CH}_2\text{OH})_2$ 。 n 为氧化亚烷基的加成摩尔数,表示0~100的数。)

[0007] [化2]



[0009] (式中, R^1 表示氢原子或甲基。 R^2 表示直接键合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CO}-$ 。 R^3 相同或不同,表示碳原子数1~20的亚烷基。 R^4 表示氢原子或碳原子数1~20的烷基。 n 为氧化亚烷基的加成摩尔数,表示1~100的数。)

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开2019-42689号公报

发明内容

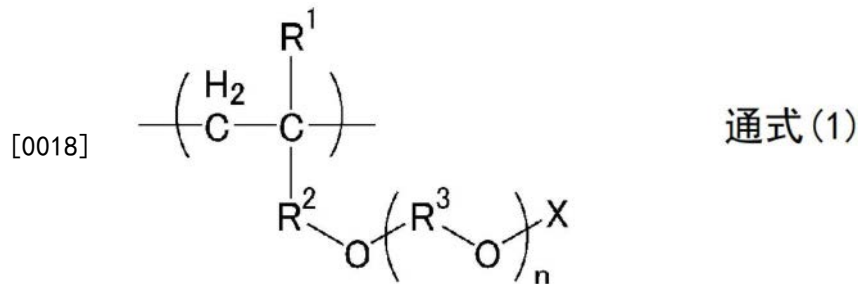
[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 如上所述,已知有效地抑制水处理膜的结垢的水处理药剂,但在透水量方面,还有探讨进一步提高的余地。因此,本公开的目的在于提供一种能够对水处理膜赋予良好的透水性、透水保持性的水处理药剂。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 本发明人为了实现上述目的而进行了各种研究,想到了本发明。即,本公开涉及一种水处理药剂,其包含具有下述通式(1):

[0017] [化3]



[0019] (式中, R^1 表示氢原子或甲基。 R^2 表示直接键合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 或 $-CO-$ 。 R^3 相同或不同,表示碳原子数1~20的亚烷基。 X 表示 $-CH_2CH(OH)CH_2(OH)$ 或 $-CH(-CH_2OH)_2$ 。 n 为氧化亚烷基的加成摩尔数,表示0~100的数。)所示的结构单元(I)和来自含羧基单体的结构单元(II)的聚合物。

[0020] 发明的效果

[0021] 根据本公开的水处理药剂,能够对水处理膜赋予具有良好的透水性、也具有优异的透水保持性的结垢抑制功能。

附图说明

[0022] 图1是表示在实施例及比较例中进行结垢抑制能力评价的试验装置的概略的图。

具体实施方式

[0023] 以下,详细说明本发明。需要说明的是,将以下记载的本发明的各个优选方式组合2个以上而成的方式也是本发明的优选方式。

[0024] [本公开的水处理药剂]

[0025] 本公开的水处理药剂包含具有上述通式(1)所示的结构单元(I)和来自含羧基单体的结构单元的聚合物(以下也称为“本发明的聚合物”)。

[0026] 本发明的聚合物可以分别具有1种与结构单元(I)相符的结构单元、来自含羧基单体的结构单元,也可以具有2种以上。另外,除此以外,也可以具有1种或2种以上的来自含磺酸基单体的结构单元、来自其他单体的结构单元。

[0027] <通式(1)所示的结构单元(I)>

[0028] 本发明的聚合物具有由上述通式(1)所示的结构单元(I)。

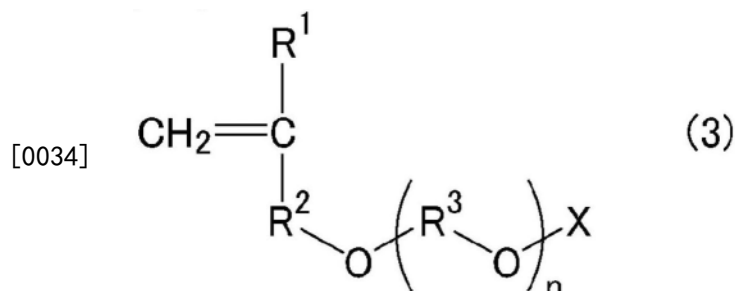
[0029] 上述通式(1)中, R^1 表示氢原子或甲基。 R^2 表示直接键合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 或 $-CO-$,从对水处理膜的亲和性的观点出发,优选为 $-CO-$ 。

[0030] R^3 相同或不同,表示碳原子数1~20的亚烷基,从对水处理膜的亲和性的观点出发,亚烷基的碳原子数优选为1~10。更优选为1~5,进一步优选为2~3。

[0031] n为氧化亚烷基的加成摩尔数,表示0~100的数,从对水处理膜的亲和性的观点出发,优选为0~50的数。更优选为0~20的数,进一步优选为0~5的数。

[0032] 作为形成上述结构单元(I)的单体,优选下述通式(3)的单体。

[0033] [化4]



[0035] (式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 X 和 n 全部与通式(1)相同。)

[0036] 作为上述通式(1)所示的单体,可以举出甘油单(甲基)丙烯酸酯等。

[0037] 上述聚合物中,相对于全部结构单元100摩尔%,通式(1)所示的结构单元(I)的比例优选为5~99摩尔%。更优选为10~90摩尔%,进一步优选为15~85摩尔%,特别优选为20~50摩尔%。

[0038] <来自含羧基单体的结构单元(II)>

[0039] 本发明的聚合物具有来自含羧基单体的结构单元。本公开中,“来自含羧基单体的结构单元”表示具有含羧基单体中所含的至少1个碳-碳双键被替换为碳-碳单键的结构的结构单元。例如含羧基单体为丙烯酸 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ 时,来自丙烯酸的结构单元可以由 $-\text{CH}_2-\text{CH}(-\text{COOH})-$ 表示。

[0040] 需要说明的是,本公开中,来自含羧基单体的结构单元并不限于实际将含羧基单体聚合而形成的结构单元,只要具有与具有含羧基单体中所含的至少1个碳-碳双键被替换为碳-碳单键的结构的结构单元相同的结构,则即使是通过其他方法形成的结构单元,也包含在来自含羧基单体的结构单元中。后述的“来自含磺酸基单体的结构单元”、“来自其他单体的结构单元”也同样地,分别表示具有含磺酸基单体中所含的至少1个碳-碳双键被替换为碳-碳单键的结构的结构单元、具有其他单体中所含的至少1个碳-碳双键被替换为碳-碳单键的结构的结构单元。

[0041] 上述含羧基单体的碳原子数没有特别限制,优选为3~10。更优选为3~6,进一步优选为3~4。

[0042] 作为上述含羧基单体,只要是具有聚合性不饱和键(碳-碳双键)和羧基的结构单体就没有特别限定。例如,可以例示丙烯酸、甲基丙烯酸、 α -羟基丙烯酸、 α -羟基甲基丙烯酸、巴豆酸等不饱和单羧酸;马来酸、富马酸、衣康酸、2-亚甲基戊二酸等不饱和二羧酸;以及它们的盐等不饱和羧酸系单体。

[0043] 作为上述盐,没有特别限制,例如可以举出羧酸的金属盐、铵盐、有机胺盐等。作为羧酸的盐,优选羧酸钾、羧酸钠等羧酸的碱金属盐;羧酸铵;或羧酸的季铵盐。

[0044] 这些可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0045] 上述聚合物中,来自含羧基单体的结构单元的比例相对于全部结构单元100摩尔%优选为1~95摩尔%。更优选为30~90摩尔%,进一步优选为50~85摩尔%,特别优选为60~80摩尔%。

[0046] <来自含磺酸基单体的结构单元>

[0047] 作为含磺酸基单体,只要是具有聚合性不饱和键(碳-碳双键)和磺酸基的结构的单体就没有特别限定,优选碳原子数为2~10。更优选为2~7,进一步优选为3~6。

[0048] 作为含磺酸基单体,例如可以例示3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸等具有磺酸基的单体及它们的盐等不饱和磺酸系单体。

[0049] 作为上述盐,没有特别限制,例如可以举出磺酸的金属盐、铵盐、有机胺盐等。作为磺酸的盐,优选为硫酸钾、硫酸钠等磺酸的碱金属盐;硫酸铵;或磺酸的季铵盐。

[0050] 这些可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0051] 上述聚合物中,来自含磺酸基单体的结构单元的比例相对于全部结构单元100摩尔%优选为1~50摩尔%。更优选为1~40摩尔%,进一步优选为1~30摩尔%。通过变更种类、量,可以适当调整聚合物对膜的赋予量。

[0052] <来自其他单体的结构单元>

[0053] 本公开的聚合物中可以含有1种或2种以上的来自上述通式(1)所示的结构单元(I)、来自含羧基单体的结构单元(II)和来自含磺酸基单体的结构单元以外的单体的结构单元(以下也称为“来自其他单体的结构单元”)。

[0054] 来自其他单体的结构单元是这些烯键式不饱和单体的碳-碳双键(C=C)被替换为碳-碳单键(C-C)而与相邻的结构单元形成键的结构单元。但是,只要是相当于这样的结构单元的结构,也可以不是实际将单体的碳-碳双键替换为碳-碳单键而形成的结构。

[0055] 作为其他单体,具体而言,可以举出(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸 α -羟基甲基乙酯等含羟基的(甲基)丙烯酸烷基酯类;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯等作为(甲基)丙烯酸的碳原子数1~18的烷基的酯的(甲基)丙烯酸烷基酯类;(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯及其季铵化物等含氨基的丙烯酸酯;(甲基)丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺、异丙基丙烯酰胺等含酰胺基单体类;乙酸乙烯酯等乙烯基酯类;乙烯、丙烯等烯炔类;苯乙烯等芳香族乙烯基系单体类;马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺、环己基马来酰亚胺等马来酰亚胺衍生物;(甲基)丙烯腈等含腈基的乙烯基系单体类;(甲基)丙烯醛等含醛基的乙烯基系单体类;甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚等烷基乙烯基醚类;氯乙烯、偏二氯乙烯、烯丙醇、乙烯基吡咯烷酮等其他含官能团单体类;聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、单烷氧基聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、乙烯醇、(甲基)烯丙醇、具有在异戊烯醇等不饱和醇上加成了1~300摩尔环氧烷的结构的单体等含聚亚烷基二醇链的单体等。

[0056] 这些其他单体可以仅单独使用1种,也可以合用2种以上。

[0057] 上述聚合物中的来自其他单体的结构单元的比例相对于全部结构单元100摩尔%优选为40摩尔%以下。更优选为30摩尔%以下,进一步优选为20摩尔%以下。通过变更种类、量,可以适当调整聚合物对膜的赋予量。

[0058] 上述聚合物的重均分子量优选为3,000~1,000,000。通过设为这样的分子量,能够赋予高的结垢抑制能力。更优选为4,000~200,000,进一步优选为5,000~100,000,进一步更优选为7,000~60,000。

[0059] 聚合物的重均分子量可以使用凝胶渗透色谱(GPC),通过后述的实施例中记载的

方法进行测定。

[0060] <水处理药剂的制造方法>

[0061] 制造上述聚合物的方法只要可由上述通式(3)所示的单体、含羧基单体、以及根据需要使用的含磺酸基单体、其他单体制造上述聚合物就没有特别限制,可以使用自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合中的任一聚合反应。另外,聚合反应可以为光聚合、热聚合中的任一种。

[0062] 制造上述聚合物时的聚合反应优选使用聚合引发剂进行,聚合引发剂可以从自由基聚合引发剂、阳离子聚合引发剂、阴离子聚合引发剂中根据聚合反应的种类来使用。作为这些聚合引发剂,可以使用通常使用的聚合引发剂。

[0063] 聚合引发剂的合计用量只要是能够引发单体的共聚的量就没有特别限制,相对于全部单体成分的总量1摩尔,优选为15g以下。更优选为1~12g。

[0064] 作为聚合温度,可根据所使用的聚合方法、溶剂、聚合引发剂等适当确定,优选为25~200℃。更优选为50~150℃,进一步优选为60~120℃,特别优选为70~100℃。聚合温度低于25℃时,所得聚合物的重均分子量可能变得过高,或者杂质的生成量可能增加。

[0065] 作为聚合时间,没有特别限制,优选为30~420分钟,更优选为45~390分钟,进一步优选为60~360分钟,特别优选为90~300分钟。

[0066] 本发明的水处理药剂只要包含上述聚合物,也可以包含其他成分。

[0067] 作为其他成分,例如可以举出磷酸盐等pH稳定剂、次氯酸钠等抗菌成分;溶剂等。

[0068] 作为溶剂,例如优选水溶性的溶剂,具体而言,可举出甲醇、乙醇、丙醇等低级醇、丙酮、水等。

[0069] 本发明的水处理药剂可以含有1种其他成分,也可以含有2种以上。

[0070] 本发明的水处理药剂中的上述其他成分的含量没有特别限制,相对于水处理药剂中所含的上述聚合物100质量%,优选为40质量%以下。更优选为20质量%以下。

[0071] 本发明的水处理药剂可以以水溶液的形态使用。此时,该水溶液中的上述聚合物的浓度没有特别限制,优选为0.1~50,000mg/L。若为这样的浓度,则水溶液具有容易处理的粘度,并且不存在用于对水处理膜赋予结垢抑制能力的处理时间过长而导致低效率的情况。该水溶液的浓度更优选为0.1~20,000mg/L,进一步优选为0.1~10,000mg/L。

[0072] 制备本发明的水处理药剂的水溶液时使用的水没有特别限制,优选为脱盐水等离子负荷低的水。

[0073] 在用本发明的水处理药剂处理水处理膜的情况下,可以添加到待处理的水中而制备水溶液,并且利用该水溶液处理水处理膜。

[0074] 本发明的水处理药剂可以作为絮凝剂、防腐剂、消泡剂、结垢抑制能力赋予剂等进行水处理。

[0075] 本发明的水处理药剂能够表现出抑制污垢吸附于水处理膜的功能(有时也称为结垢抑制能力)。

[0076] 在此,污垢是指污染水处理膜而使其产生结垢的透水阻碍成分。污垢没有特别限定,可以举出有机物(多糖类、蛋白质、腐殖质、富里酸等)、微生物、无机盐类、胶体、微小固体物等。

[0077] 本发明的水处理药剂即使在污垢中也具有容易抑制有机物、微生物吸附于水处理

膜的倾向。

[0078] 本公开的水处理药剂能够对水处理膜赋予优异的结垢抑制能力。

[0079] [本公开的水处理膜]

[0080] <水处理膜>

[0081] 本公开的水处理膜只要是包含水处理药剂的膜即可。作为本公开的水处理膜,例如可以举出包含能够用于各种水处理的膜和水处理药剂的水处理膜。

[0082] 能够用于水处理的膜没有特别限定,优选举出精密过滤膜、超滤膜、纳滤膜、反渗透膜(RO膜)等多孔质过滤膜。

[0083] 作为多孔质过滤膜,对多孔质过滤膜的材料没有限定,例如可以举出聚砜(PS)、聚醚砜(PES)、醋酸纤维素(CA)、聚丙烯腈(PAN)、聚烯烃(例如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP))、氟系(例如聚偏二氟乙烯(PVDF)、四氟乙烯(PTFE))、聚酰亚胺(PI)、聚酰胺(PA)等。更优选为PS、PES、PVDF、PA,进一步优选为PA。具有与本公开的水处理药剂的亲水性变高的倾向,能够稳定地保持水处理药剂。

[0084] 本公开的水处理膜可以仅由上述多孔质过滤膜的材料中的1种和水处理药剂构成,也可以由上述多孔质过滤膜的材料中的2种以上构成的多层结构的膜和水处理药剂构成。在为多层结构的膜的情况下,优选构成该膜的表面的表层由PS、PES、PVDF、PA中的任一种形成。更优选该膜的表层由PA形成。

[0085] 本公开的水处理膜从减少吸附于水处理膜的污垢的方面出发,优选在水处理膜的表面具有至少一部分水处理药剂。

[0086] 在本公开的水处理膜中,优选水处理药剂在水处理膜的表面形成层。水处理膜为多层结构的情况下,优选水处理药剂在多层结构的膜的表层上形成层。水处理药剂可以形成单层也可以形成多层结构。

[0087] 在本公开的水处理膜为多层结构的膜的情况下,附着于水处理膜的表层的水处理药剂相对于水处理膜表层的总量优选为1质量%以上,进一步优选为5质量%以上,进一步优选为8质量%以上。另一方面,优选为90质量%以下,更优选为70质量%以下,进一步优选为50质量%以下。若相对于水处理膜表层的总量的水处理药剂的附着比例过低,则结垢抑制能力不足,若水处理药剂附着比例过高,则透水量有可能降低。

[0088] 在本公开的水处理膜为单层膜的情况下,优选相对于该单层水处理膜的总量的水处理药剂的附着比例与上述相同。

[0089] 本公开的水处理膜为单层结构的膜的情况下的附着于水处理膜的水处理药剂量、以及水处理膜为多层结构的膜的情况下的附着于水处理膜的表层的水处理药剂量可以通过公知的方法算出。例如,可以通过X射线光电子能谱法(ESCA)求出。

[0090] 在通过ESCA求出附着于本公开的水处理膜的表层的水处理药剂量的情况下,可以根据通过ESCA在水处理膜的表层中检测出的元素的比例和在水处理中能够使用的膜的表层中检测出的元素的比例来计算。

[0091] 作为基于ESCA的分析方法,具体而言,可以举出以下的方法。

[0092] 使用X射线光电子能谱装置AXIS-NOVA(岛津制作所制),以X射线源:单色化Al-K α 、输出功率:10mA10kV、分光系统:通能40eV的条件对在宽光谱中检测出的元素、例如C1s、O1s、N1s、F1s、S2p、Cl2p测定窄光谱。使用所得到的各元素的光电子峰,通过Shirley法去除

背景。在背景去除光谱中,求出各元素的光电子峰的面积。将所求出的各元素的峰面积乘以由装置制造商提供的相对灵敏度校正系数。使用乘以相对灵敏度校正系数后的各元素的峰面积的总和与乘以相对灵敏度校正系数后的各元素的峰面积,可以算出赋予水处理药剂之前和之后的各元素的浓度之差。需要说明的是,作为用于计算的元素,只要是通过ESCA检测出的多孔质过滤膜和/或水处理药剂中包含的元素即可。作为用于计算的优先顺序,可以举出氮(N)、硫(S)、碳(C)、氧(O)、氯(Cl)、氟(F)的顺序。

[0093] 例如,在检测出的元素为氮(N)的情况下,可以通过以下的计算式(1)和(2)算出。

[0094] [式(1)]

[0095] 氮原子浓度(%) =

[0096] $100 \times$ 乘以相对灵敏度校正系数后的N1s的峰面积

[0097] \div 乘以相对灵敏度校正系数后的各元素的峰面积的总和

[0098] [式(2)]

[0099] 水处理药剂含有率(%) =

[0100] $100 \times$ (多孔质过滤膜的氮原子浓度(%) - 水处理膜的氮原子浓度(%))

[0101] \div (多孔质过滤膜的氮原子浓度(%) - 水处理药剂的氮原子浓度(%))

[0102] 本公开的水处理膜中也可以包含其他成分。

[0103] <水处理膜的制造方法>

[0104] 本公开的水处理膜通过包含水处理药剂能够表现出结垢抑制能力。

[0105] 作为本发明的水处理膜,可以使用在多孔质过滤膜等能够用于水处理的膜中含有水处理药剂的水处理膜。

[0106] 使多孔质过滤膜等能够用于水处理的膜中含有水处理药剂的方法没有特别限制,可以通过公知的方法进行。例如,可以举出在能够用于水处理的膜的原料中混合本发明的水处理药剂后,使用该原料形成水处理膜的方法;通过接枝聚合等使本发明的水处理药剂中所含的聚合物结合在能够用于水处理的膜的原料树脂表面的方法;将能够用于水处理的膜利用本发明的水处理药剂进行涂布的方法;使本发明的水处理药剂的水溶液与能够用于水处理的膜接触的方法;等。

[0107] 在利用上述水处理药剂对水处理膜进行处理的各种方法中,优选的是,通过使本发明的水处理药剂的水溶液与能够用于水处理的膜接触而使水处理膜中含有水处理药剂的方法。若使用该方法,则能够在通过水处理装置进行水处理的同时赋予结垢抑制能力,能够最简便地制造本发明的水处理膜。

[0108] 使本发明的水处理药剂的水溶液与能够用于水处理的膜接触的方法只要可赋予结垢抑制能力就没有特别限制,优选将水处理药剂的水溶液加压通水至能够用于水处理的膜的方法。

[0109] 在将水处理药剂的水溶液加压通水至能够用于水处理的膜的情况下,可以将水处理药剂的水溶液加压通水至设置于水处理装置内的能够用于水处理的膜,也可以将水处理药剂的水溶液加压通水至与水处理装置分开设置的能够用于水处理的膜。在对设置于水处理装置内的能够用于水处理的膜进行结垢抑制能力赋予处理的情况下,可以在水处理装置的运转中向被处理水中添加本发明的水处理药剂而同时进行水处理和结垢抑制能力赋予处理,也可以不进行水处理而仅进行结垢抑制能力赋予处理。

[0110] 将水处理药剂的水溶液加压通水至能够用于水处理的膜时的压力只要可赋予结垢抑制能力就没有特别限制,优选为0.1~12MPa。另外,通水时的通量没有特别限制,优选为0.1~15m³/m²/天左右。

[0111] 通过在这样的通水条件下进行,能够在不会使通量的降低过大的同时充分地赋予结垢抑制能力。

[0112] 将水处理药剂的水溶液加压通水至能够用于水处理的膜而进行处理的时间没有特别限制,考虑到在不会使通量的降低过大的同时充分地赋予结垢抑制能力,优选为0.5~1,000小时。更优选为1~300小时。

[0113] 将水处理药剂的水溶液加压通水至能够用于水处理的膜而进行处理时的处理温度没有特别限制,考虑到不会使通量的降低过大、且抑制水处理膜的变性,优选为5~60℃。更优选为10~50℃。

[0114] <水处理膜的使用方法>

[0115] 本公开的水处理膜在长时间用于水处理时,污垢逐渐吸附到水处理膜上,水的透过率有时会降低。该情况下,可以进行将吸附在膜上的污垢除去的工序。

[0116] 将吸附在本公开的水处理膜上的污垢除去的方法没有特别限制,可以通过机械剥离清洗和/或药洗而有效地除去。

[0117] 本公开的水处理膜能够长期发挥优异的结垢抑制能力,具有良好的透水性、透水保持性。

[0118] 本公开的水处理膜可以在各种水处理中使用。例如,对RO膜赋予结垢抑制能力而得到的水处理膜能够适用于以超纯水制造系统、排水回收系统为代表的各种水处理系统。

[0119] 实施例

[0120] 以下,举出实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不仅限于这些实施例。需要说明的是,只要没有特别说明,“份”表示“重量份”,“%”表示“质量%”。

[0121] [水处理药剂的制造]

[0122] <实施例1>

[0123] 将纯水222质量份、甘油单甲基丙烯酸酯(以下也称为GLMM)4.8质量份、80质量%丙烯酸水溶液(以下也称为80质量%AA)10.8质量份收容于玻璃制反应容器中并密闭,在搅拌下升温至80℃。接着,在搅拌下,在80℃向一定状态的聚合反应体系中依次添加0.057质量%莫尔盐水溶液10.0质量份、7.5质量%亚硫酸氢钠水溶液(以下也称为7.5质量%SBS)10.0质量份、4.5质量%过硫酸钠水溶液(以下称为4.5质量%NaPS)10.0质量份并密闭,进行3小时溶液聚合。这样,得到包含具有通式(1)所示的结构单元(I)和来自含羧基单体的结构单元(II)的聚合物的水处理药剂(1)。通过下述方法测定的聚合物的重均分子量(Mw)为10,000。

[0124] <比较例1>

[0125] 将纯水223质量份、GLMM 12.8质量份收容于玻璃制反应容器中并密闭,在搅拌下升温至80℃。接着,在搅拌下,在80℃向一定状态的聚合反应体系中依次添加4.0质量%亚硫酸氢钠水溶液(以下也称为4.0质量%SBS)10.0质量份、2.4质量%过硫酸钠水溶液(以下称为2.0质量%NaPS)10.0质量份并密闭,进行3小时溶液聚合。这样,得到包含聚合物的水处理药剂(2)。通过下述方法测定的聚合物的重均分子量(Mw)为30,000。

[0126] <实施例2>

[0127] 将纯水249质量份、GLMM 12.8质量份、80质量%AA 1.8质量份收容于玻璃制反应容器中并密闭,在搅拌下升温至80℃。接着,在搅拌下,在80℃向一定状态的聚合反应体系中依次添加5.0质量%亚硫酸氢钠水溶液(以下也称为5.0质量%SBS)10.0质量份、3.0质量%过硫酸钠水溶液(以下称为3.0质量%NaPS)10.0质量份并密闭,进行3小时溶液聚合。这样,得到包含具有通式(1)所示的结构单元(I)和来自含羧基单体的结构单元(II)的聚合物的水处理药剂(3)。通过下述方法测定的聚合物的重均分子量(Mw)为30,000。

[0128] <重均分子量>

[0129] 装置:HLC-8320GPC(东曹株式会社制)

[0130] 检测器:RI

[0131] 柱:TSKgel α -M、 α -2500、PWXL(东曹株式会社制)

[0132] 柱温:40℃

[0133] 流速:0.5ml/min

[0134] 校正曲线:聚乙二醇标准品(创和科学株式会社制)

[0135] 洗脱液:0.2M硝酸钠水溶液/乙腈=80/20Vol%

[0136] [表1]

[0137]	水处理 药剂	聚合物		
		组成(摩尔%)		Mw
		GLMM	AA	
实施例 1	(1)	20	80	10,000
比较例 1	(2)	100	0	30,000
实施例 2	(3)	80	20	30,000

[0138] [水处理膜的制造]

[0139] <实施例3>

[0140] 将实施例1中合成的水处理药剂(1)用纯水稀释,制成含有1wt%的聚合物的水溶液,对反渗透膜(日东电工制,ESPA2)进行16小时浸渍,由此将膜表面用聚合物修饰,制成水处理膜(1)。对于经修饰的水处理膜(1),通过以下的方法进行结垢抑制能力评价。将结果示于表2。

[0141] [水处理膜的评价]

[0142] <结垢抑制能力评价>

[0143] (初始透水性)

[0144] 使用包含由合成的聚合物进行了修饰的膜的图1的装置,在0.75MPa的压力下将离子交换水通水至膜中,然后在0.75MPa的压力下将0.05质量%氯化钠水溶液通水至膜中,测定其通量作为初始透水量。

[0145] (透水保持性)

[0146] 进而,在0.75MPa的压力下对膜通入含有0.01质量%牛血清白蛋白的0.05质量%氯化钠水溶液作为污垢,测定4小时后的通量,算出透水性保持率。此时,透水性保持率通过下式计算。透水性保持率(%)=100×4小时后透水量÷初始透水量

[0147] <实施例4>

[0148] 将实施例1中合成的水处理药剂(1)用纯水稀释,制成含有0.1wt%的聚合物的水溶液,除此以外,通过与实施例3同样的操作制作水处理膜(2),进行与实施例3同样的结垢抑制能力评价。将结果示于表2。

[0149] <比较例2>

[0150] 对于未经聚合物修饰的水处理膜(3),进行与实施例3同样的结垢抑制能力评价。将结果示于表2。

[0151] <比较例3>

[0152] 除了使用比较例1中合成的水处理药剂(2)以外,通过与实施例3同样的操作制作水处理膜(4),进行与实施例3同样的结垢抑制能力评价。将结果示于表2。

[0153] <实施例5>

[0154] 将实施例2中合成的水处理药剂(3)用纯水稀释,制成含有0.1wt%的聚合物的水溶液,对反渗透膜(日东电工制,ESPA2)进行16小时浸渍,由此将膜表面用聚合物修饰,制成水处理膜(5)。对经修饰的水处理膜(5)进行与实施例3同样的结垢抑制能力评价。将结果示于表2。

[0155] [表2]

	水处理膜	水处理药剂	初始透水性 (LMH)	透水保持性 (%)
[0156] 实施例 3	(1)	(1)	31	>99
实施例 4	(2)	(1)	39	93
比较例 2	(3)	-	45	77
比较例 3	(4)	(2)	26	>99
实施例 5	(5)	(3)	36	90

[0157] 由表2的结果可知,本公开的水处理药剂能够对水处理膜赋予具有高透水性、透水保持性也优异的结垢抑制功能。

[0158] 附图标记说明

[0159] 1:泵

[0160] 2:进料液

[0161] 3:压力调整器

[0162] 4:压力计

[0163] 5:反渗透膜(RO膜)

[0164] 6:压力计

[0165] 7:膜透过液(纯水)

[0166] 8:天平

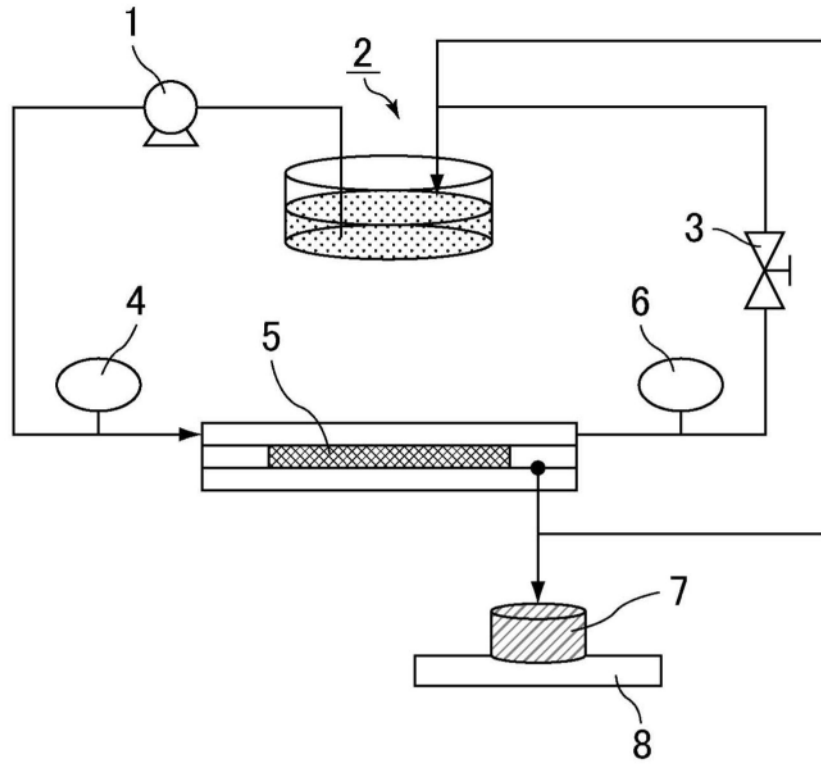


图1