

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-23017

(P2010-23017A)

(43) 公開日 平成22年2月4日(2010.2.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 71/34 (2006.01)	B O 1 D 71/34	4 D 0 0 6
C O 8 J 9/26 (2006.01)	C O 8 J 9/26 1 O 1	4 F 0 7 4
	C O 8 J 9/26 C E W	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-10855 (P2009-10855)	(71) 出願人	390008442
(22) 出願日	平成21年1月21日 (2009.1.21)		丸尾カルシウム株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2008-161570 (P2008-161570)		兵庫県明石市魚住町西岡 1 4 5 5 番地
(32) 優先日	平成20年6月20日 (2008.6.20)	(74) 代理人	100076820
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 伊丹 健次
		(72) 発明者	瀧山 成生
			兵庫県明石市魚住町西岡 1 4 5 5 番地 丸
			尾カルシウム株式会社内
		(72) 発明者	笠原 英充
			兵庫県明石市魚住町西岡 1 4 5 5 番地 丸
			尾カルシウム株式会社内
		(72) 発明者	永松 誠
			兵庫県明石市魚住町西岡 1 4 5 5 番地 丸
			尾カルシウム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質濾過膜用樹脂組成物及び多孔質濾過膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】微細で均一な孔径を有し、膜強度と透水性能が高く、生産性に優れた濾過用多孔質膜を製造する多孔質濾過膜用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】ポリフッ化ビニリデン樹脂と、B E T比表面積 $5 \sim 75 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、レーザー回折式(マイクロトラック F R A)粒度分布における $11 \mu\text{m}$ 以上の累計が 25% 以下である疎水性炭酸カルシウム微粒子を含有する多孔質濾過膜用樹脂組成物、又は、更に有機液状体を含有する多孔質濾過膜用樹脂組成物である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ポリフッ化ビニリデン樹脂と、BET比表面積 $5 \sim 75 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、レーザー回折式（マイクロトラック FRA）粒度分布における $11 \mu\text{m}$ 以上の累計が 25% 以下である疎水性炭酸カルシウム微粒子を含有することを特徴とする多孔質濾過膜用樹脂組成物。

【請求項 2】

ポリフッ化ビニリデン樹脂と、有機液状体と、BET比表面積 $5 \sim 75 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、レーザー回折式（マイクロトラック FRA）粒度分布における $11 \mu\text{m}$ 以上の累計が 25% 以下である疎水性炭酸カルシウム微粒子を含有することを特徴とする多孔質濾過膜用樹脂組成物。

10

【請求項 3】

レーザー回折式（マイクロトラック FRA）粒度分布における最大粒子径が $65 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の多孔質濾過膜用樹脂組成物。

【請求項 4】

疎水性炭酸カルシウムが、炭酸カルシウム微粒子が疎水性の表面処理剤で被覆されたものであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の多孔質濾過膜用樹脂組成物。

【請求項 5】

有機液状体がフタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニルよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のフタル酸エステルである請求項 2～4 のいずれか 1 項に記載の多孔質濾過膜用樹脂組成物。

20

【請求項 6】

請求項 1、3 又は 4 記載の多孔質濾過膜用樹脂組成物を溶融成形し、次いで、疎水性炭酸カルシウム微粒子を除去することを特徴とする多孔質濾過膜の製造方法。

【請求項 7】

請求項 2、3、4 又は 5 記載の多孔質濾過膜用樹脂組成物を溶融成形し、次いで、疎水性炭酸カルシウム微粒子と有機液状体を除去することを特徴とする多孔質濾過膜の製造方法。

【請求項 8】

疎水性炭酸カルシウム微粒子を酸で除去することを特徴とする請求項 6 又は 7 記載の多孔質濾過膜の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、多孔質濾過膜用樹脂組成物及び多孔質濾過膜の製造方法に関し、さらに詳しくは、凝集物等、粗大粒子が少ない疎水性炭酸カルシウム微粒子を配合した多孔質濾過膜用樹脂組成物、及び該樹脂組成物を用いることにより、微細で均一な孔径を有し、濾過性能、膜強度、生産コストの軽減等、優れた性能を有する濾過用多孔質膜を得る製造方法に関する。

【背景技術】

40

【0002】

ポリフッ化ビニリデン樹脂からなる多孔膜は、ポリフッ化ビニリデン樹脂の優れた機械的性能、耐薬品性から、濾過用途に使用されている。

近年、ポリフッ化ビニリデン樹脂と有機液状体及び無機微粉体を混合した後、溶融成形し、次いでかかる成形物より有機液状体及び無機微粉体を抽出することを特徴とする製造方法において、無機微粉体に疎水性シリカを用いる方法が報告されており、湿式製膜法や親水性無機微粉体を用いたものより機械的強度に優れたものが得られている（例えば、特許文献 1、2 参照）。

【先行技術文献】**【特許文献】**

50

【 0 0 0 3 】

【特許文献 1】特開平 3 - 2 1 5 5 3 5 号公報

【特許文献 2】W O 2 0 0 2 / 0 7 0 1 1 5 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

しかしながら、上記方法においては、最終工程として疎水性シリカを除去する際に、高温高濃度のアルカリ水溶液に長時間膜を浸漬させる必要があり、また、そのシリカ溶解後の廃液処理の問題もあるため、生産能力は低く、コスト負担が大きいという問題があった。

10

【 0 0 0 5 】

本発明は、上記問題を解決し、酸で容易に除去でき、廃液処理の問題もなく、微細で均一な孔径を有し、濾過性能、膜強度、生産コストの軽減等、安価で優れた性能及び特徴を有するポリフッ化ビニリデン樹脂からなる多孔質濾過膜用樹脂組成物及び多孔質濾過膜の製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意研究の結果、凝集物等の粗大粒子が少なく、特定の粉体物性を有する疎水性炭酸カルシウムを添加することにより、微細で均一な孔径を有し、膜強度と透水性能が高く、生産性に優れた多孔質濾過膜を提供することができ、

20

【 0 0 0 7 】

即ち、本発明の第一は、ポリフッ化ビニリデン樹脂と、B E T比表面積 $5 \sim 75 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、レーザー回折式（マイクロトラック F R A）粒度分布における $11 \mu\text{m}$ 以上の累計が 25% 以下である疎水性炭酸カルシウム微粒子を含有することを特徴とする多孔質濾過膜用樹脂組成物である。

【 0 0 0 8 】

本発明の第二は、ポリフッ化ビニリデン樹脂と、有機液状体と、B E T比表面積 $5 \sim 75 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、レーザー回折式（マイクロトラック F R A）粒度分布における $11 \mu\text{m}$ 以上の累計が 25% 以下である疎水性炭酸カルシウム微粒子を含有することを特徴とする多孔質濾過膜用樹脂組成物である。

30

【 0 0 0 9 】

本発明の第三は、上記本発明の第一の多孔質濾過膜用樹脂組成物を溶融成形し、次いで、疎水性炭酸カルシウム微粒子を除去することを特徴とする多孔質濾過膜の製造方法である。

【 0 0 1 0 】

本発明の第四は、上記本発明の第二の多孔質濾過膜用樹脂組成物を溶融成形し、次いで、疎水性炭酸カルシウム微粒子と有機液状体を除去することを特徴とする多孔質濾過膜の製造方法である。

40

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明の多孔質濾過膜用樹脂組成物によれば、微細で均一な孔径を有し、膜強度と透水性能が高く、生産性に優れた濾過用多孔質膜を提供することができる。

また、疎水性炭酸カルシウム微粒子は、硝酸、塩酸等の酸性水溶液中で短時間に膜から除去できるので、廃液処理等の問題もなく、生産性が良好でコスト的にも有利である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

本発明に用いられるポリフッ化ビニリデン樹脂は、フッ化ビニリデン単独重合体及びフッ化ビニリデン共重合体が挙げられる。フッ化ビニリデン共重合体としては、フッ化ビニ

50

リデンと、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化塩化エチレン、エチレン等から選ばれた少なくとも１種との共重合体が挙げられる。これらは単独で、又は必要に応じ、２種以上混合して用いられるが、好ましくはフッ化ビニリデン単独重合体が用いられる。

【００１３】

本発明に用いられる疎水性炭酸カルシウム微粒子は、成形後に酸で除去され、膜を多孔質にするものである。また、有機液状体を配合した場合、疎水性炭酸カルシウム微粒子は有機液状体の担体となり、成形時に有機液状体を微細に分散させる効果がある。

炭酸カルシウム微粒子の合成方法は、炭酸ガス化合法が一般的で、この方法は石灰石を焼成して得た生石灰に水を加えて得られる石灰乳と、焼成時に出る炭酸ガスを反応させて得られる方法であり、得られる粒子が微細で一次粒子の粒径、形状も均一であるので好ましい。

10

【００１４】

炭酸カルシウム微粒子は、反応時の条件や反応後の工程によって粒度調整、粗大粒子除去も可能であり、得られる粒子の経済性や環境への負荷の点でも優れており、多孔質膜製造に用いるには好適である。また、凝集による粗大粒子を少なくするために、乾燥、解砕後に得られた炭酸カルシウム微粒子を再度解砕機に通してショートパスした凝集体の解砕を行ったり、空気分級等の分級操作を行うと、さらに好ましい。

【００１５】

本発明に使用される疎水性炭酸カルシウム微粒子は、粒子の分散性及び、疎水性であるポリフッ化ビニリデン樹脂及び有機液状体との親和性の観点から、炭酸カルシウム微粒子を疎水性の表面処理剤で表面処理（被覆）をしたものである。疎水性の表面処理剤で表面処理する方法に関しては特に制限はないが、疎水性ならびに、粒子の分散性、安定性等をさらに高めるために、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等のカップリング剤、有機酸、例えば脂肪酸、樹脂酸、アクリル酸等の α 、 β モノエチレン性不飽和カルボン酸、及び、そのエステル類、等の表面処理剤が常法に従い表面処理される。特に、脂肪酸及びそのナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩を表面処理したものが、ポリフッ化ビニリデン樹脂中での分散性や有機液状体との親和性が良好である点で好ましい。

20

このような表面処理剤の市販品として、「マルセル石鹸」（日本油脂製商品名、ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸が主成分）、「タンカルパウダー」（ミヨシ油脂製商品名、ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸が主成分）、「ノンサルSK-1」（日本油脂製商品名、ステアリン酸が主成分）、「ノンサルLN-1」（日本油脂製商品名、ラウリン酸が主成分）等が好適に使用できる。表面処理量は、 $0.01 \sim 50$ 重量％が好ましく、 $1 \sim 20$ 重量％がさらに好ましい。 0.01 未満では表面処理効果が充分でなく、一方、 50 重量％を超えると、凝集の原因となり、多孔質膜の機械的物性が低下する傾向にある。

30

【００１６】

本発明に用いられる疎水性炭酸カルシウム微粒子のBET比表面積は、窒素吸着法によるBET比表面積であり、 $5 \sim 75 \text{ m}^2 / \text{g}$ である必要がある。BET比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満では、炭酸カルシウム微粒子の一次粒子が大きく、微細な孔径を形成することができない。また、 $75 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えると、炭酸カルシウム微粒子の一次粒子が小さいため凝集性が強く、樹脂中で十分に分散できないため、微細な孔径を形成することができない。これらの観点から、 $10 \sim 50 \text{ m}^2 / \text{g}$ が好ましく、 $10 \sim 40 \text{ m}^2 / \text{g}$ がさらに好ましい。尚、表面処理され疎水化される前の炭酸カルシウム微粒子のBET比表面積も僅かに小さい程度で殆ど疎水化炭酸カルシウム微粒子のBET比表面積と変わらない。

40

【００１７】

本発明の多孔質濾過膜用樹脂組成物に用いられる疎水性炭酸カルシウム微粒子は、レーザー回折式（マイクロトラックFRA）粒度分布における $11 \mu\text{m}$ 以上の累計が 25% 以下である必要があり、この値は炭酸カルシウムの二次粒子、三次粒子の凝集体の頻度を表すものである。 25% を超えると、ポリフッ化ビニリデン樹脂と有機液状体と疎水性炭酸

50

カルシウムの混合、混練りの際に未分散物として残り、孔径が不均一になり、多孔質濾過膜の濾過性能を低下させる。好ましくは3%以下、さらに好ましくは1%以下である。レーザー回折式粒度分布を測定する際の試料は、メタノール40gに対して1gの疎水性炭酸カルシウム微粒子のパウダーを添加し、日本精機製作所製Ultrasonic Generator Model US-300T V-LEVEL 300 μ A で1分間分散させることにより調整し、マイクロトラックFRAの測定溶媒としてはメタノールを使用した。

【0018】

本発明に用いられる疎水性炭酸カルシウム微粒子は、レーザー回折式(マイクロトラックFRA)粒度分布における最大粒子径が、65 μ m以下が好ましい。最大粒子径は、疎水性炭酸カルシウム微粒子の二次粒子、三次粒子の凝集体の粒子径を表す。最大粒子径が65 μ mを超えると、ポリフッ化ビニリデン樹脂と有機液状体と疎水性炭酸カルシウムの混合、混練りの際に未分散物として残り、混合時及び製膜時に疎水性炭酸カルシウムの分散が不十分になるため、ピンホールができ、濾過性能はもとより、多孔質濾過膜の機械的強度を低下させる傾向がある。これらの観点から、25 μ m以下が好ましく、15 μ m以下がさらに好ましい。

10

【0019】

前述のように凝集物が残り難いように、炭酸カルシウムを作る工程において、炭酸カルシウムの水スラリーで表面処理を行うのが好ましいが、プレスのような脱水機で脱水し、得られたプレスケーキを熱風で乾燥する際に、炭酸カルシウムが凝集し、二次粒子や、三次粒子ができる。65 μ m以上の凝集粒子、特に11 μ m以上の凝集粒子が一定以上存在すると、ポリフッ化ビニリデン樹脂と疎水性炭酸カルシウム微粒子、及び有機液状体の混合、混練の際に未分散物として残るため孔径が不均一になり、多孔質濾過膜の濾過性能を低下させる傾向がある。

20

【0020】

本発明に用いられる有機液状体は、疎水性炭酸カルシウム微粒子とポリフッ化ビニリデン樹脂との混合をしやすくするとともに、成形後に除去され膜を多孔質にする効果がある。成形後に膜から除去されるため、有機液状体は成形時に液体である必要があり、また成形時に膜に対して不活性である必要がある。これらの観点から、フタル酸ジエチル(DEP)、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ジオクチル(DOP)、フタル酸ジイソノニル(DINP)等のフタル酸エステルやリン酸エステル等が好ましい。これらは単独で、又は必要に応じ、2種以上混合して用いられるが、好ましくは、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソノニル及びこれらの混合物が用いられる。

30

【0021】

上記ポリフッ化ビニリデン樹脂と疎水性炭酸カルシウム微粒子は、混合されて本発明の多孔質濾過膜用樹脂組成物とされる。更に、必要に応じて有機液状体が配合される。ポリフッ化ビニリデン樹脂と疎水性炭酸カルシウム微粒子とからなる場合の配合割合は、ポリフッ化ビニリデン樹脂が10~50重量%、疎水性炭酸カルシウム微粒子が50~90重量%が好ましく、より好ましくはポリフッ化ビニリデン樹脂が10~30重量%、疎水性炭酸カルシウム微粒子が70~90である。また、ポリフッ化ビニリデン樹脂と疎水性炭酸カルシウム微粒子と有機液状体とからなる場合の配合割合は、ポリフッ化ビニリデン樹脂が10~50重量%、疎水性炭酸カルシウム微粒子が20~80重量%、有機液状体が35重量%以下が好ましく、より好ましくは、ポリフッ化ビニリデン樹脂が20~40重量%、疎水性炭酸カルシウム微粒子が45~80重量%、有機液状体が3~20重量%である。尚、上記の二者又は三者の合計で100重量%である。

40

ポリフッ化ビニリデン樹脂が上記より少ないと多孔質濾過膜の強度が十分でなく、また成形性も低下し、一方、上記よりも多くなると空孔率の大きい多孔質濾過膜が得られない傾向がある。また、疎水性炭酸カルシウム微粒子が上記より少ないと、多孔質濾過膜用組成物中に占める疎水性炭酸カルシウム微粒子の体積が小さく、空孔率が低下してしまう傾向があり、一方、上記よりも多くなる場合、溶融時の粘性が高くなりすぎて製膜ができない場合がある。更に、有機液状体が上記よりも多くなると、溶融時の粘性が低くなりすぎて

50

成形性が低下し、物性の良好な多孔質濾過膜が得られない傾向がある。

【0022】

本発明の多孔質濾過膜用樹脂組成物は、主にポリフッ化ビニリデン樹脂及び疎水性炭酸カルシウム微粒子、又は、ポリフッ化ビニリデン樹脂、疎水性炭酸カルシウム微粒子及び有機液状体で構成されるが、更に、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、成形助剤等を必要に応じて添加することは何ら制限はない。

これらの混合には、ヘンシェルミキサー等の一般的な混合機でよく特に制限されないが、有機液状体を配合する場合は、疎水性炭酸カルシウム微粒子と有機液状体を混合した後、ポリフッ化ビニリデン樹脂を混合するのが好ましい。

この混合物は、溶融混練装置、例えば押出機、2本ロール、ニーダー等で混練され、得られた多孔質濾過膜用樹脂組成物は溶融成形法により成形される。溶融成形法としては、例えばTダイ法、インフレーション法、中空のダイスを用いた方法等の押出成形、カレンダー成形、圧縮成形、射出成形等である。成形物の形状としては、中空系状、チューブ状、平膜状等である。

【0023】

成形物から疎水性炭酸カルシウム微粒子が除去され、また、有機液状体を配合した場合は疎水性炭酸カルシウムと有機液状体が除去される。有機液状体を配合した場合、まず得られた成形物から有機液状体が抽出される。抽出に用いられる溶剤としては、メタノール、アセトン等も用いられるが、特に1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン等のハロゲン系炭化水素が好ましい。次いで、成形物から疎水性炭酸カルシウム微粒子が除去される。疎水性炭酸カルシウム微粒子の除去は硝酸、塩酸等の酸性水溶液中で短時間に容易に行うことができるので、廃液処理等の問題もなく、生産性が良好でコスト的にも有利である。

【0024】

以下に実施例及び比較例をあげて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。尚、以下の記載において、%は特に断らない限り、重量%を意味する。

【0025】

(疎水性炭酸カルシウム微粒子等の調整)

疎水性炭酸カルシウム微粒子A-1

比重1.045の消石灰と、炭酸ガスを反応させて炭酸カルシウム水スラリーを得た。該炭酸カルシウム水スラリーを篩(400メッシュ)で異物、並びに粗大粒子の除去を行った後に、オストワルド熟成により粒子成長を行い、BET比表面積 $12\text{ m}^2/\text{g}$ 、10.1%炭酸カルシウム水スラリーを得た。次に、「マルセル石鹼」(日本油脂製)を炭酸カルシウム固形分に対して3.5%添加して表面処理を行った。その後、脱水、乾燥、解砕し、さらに得られた乾粉を空気分級機で乾式分級を行い、疎水性炭酸カルシウム微粒子A-1を得た。得られた疎水性炭酸カルシウム微粒子A-1の粉体物性は、BET比表面積 $11.2\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $11\text{ }\mu\text{m}$ 以上の累計4.41%、最大粒子径 $44.00\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0026】

疎水性炭酸カルシウム微粒子A-2

疎水性炭酸カルシウム微粒子A-1を再度、解砕、乾式分級し、炭酸カルシウム微粒子A-2を得た。得られた疎水性炭酸カルシウム微粒子A-2の粉体物性は、BET比表面積 $11.5\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $11\text{ }\mu\text{m}$ 以上の累計0%、最大粒子径 $2.313\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0027】

疎水性炭酸カルシウム微粒子B-1

比重1.060の消石灰と、炭酸ガスを反応させて炭酸カルシウム水スラリーを得た。該炭酸カルシウム水スラリーを篩(400メッシュ)で異物、並びに粗大粒子の除去を行った後に、オストワルド熟成により粒子成長を行い、BET比表面積 $27\text{ m}^2/\text{g}$ 、13.0%炭酸カルシウム水スラリーを得た。次に、マルセル石鹼(日本油脂製)を炭酸カル

シウム固形分に対して7%添加して表面処理を行った。その後、脱水、乾燥、解砕し、さらに得られた乾粉を空気分級機で乾式分級を行い、疎水性炭酸カルシウム微粒子B-1を得た。得られた疎水性炭酸カルシウム微粒子Bの粉体物性は、BET比表面積 $21.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $11 \mu\text{m}$ 以上の累計5.76%、最大粒子径 $62.23 \mu\text{m}$ であった。

【0028】

疎水性炭酸カルシウム微粒子B-2

疎水性炭酸カルシウム微粒子B-1を再度、解砕、乾式分級し、疎水性炭酸カルシウム微粒子B-2を得た。得られた疎水性炭酸カルシウム微粒子B-2の粉体物性は、BET比表面積 $21.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $11 \mu\text{m}$ 以上の累計0.35%、最大粒子径 $13.08 \mu\text{m}$ であった。

【0029】

疎水性炭酸カルシウム微粒子C-1

比重1.030の消石灰に、水酸化カルシウムに対して粒子成長抑制剤であるクエン酸を1.5%添加した後、炭酸ガスと反応させて炭酸カルシウム水スラリーを得た。該炭酸カルシウム水スラリーを篩(400メッシュ)で異物、並びに粗大粒子の除去を行った後に、オストワルド熟成により粒子成長を行い、BET比表面積 $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 、6.9%炭酸カルシウム水スラリーを得た。次に、マルセル石鹼(日本油脂製)を炭酸カルシウム固形分に対して7%添加して表面処理を行った。その後、脱水、乾燥、解砕し、さらに得られた乾粉を空気分級機で乾式分級を行い、疎水性炭酸カルシウム微粒子C-1を得た。得られた疎水性炭酸カルシウム微粒子Cの粉体物性は、BET比表面積 $32.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $11 \mu\text{m}$ 以上の累計5.89%、最大粒子径 $22.00 \mu\text{m}$ であった。

【0030】

疎水性炭酸カルシウム微粒子C-2

疎水性炭酸カルシウム微粒子C-1を再度、解砕、乾式分級し、疎水性炭酸カルシウム微粒子C-2を得た。得られた疎水性炭酸カルシウム微粒子C-2の粉体物性は、BET比表面積 $32.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $11 \mu\text{m}$ 以上の累計0%、最大粒子径 $11.00 \mu\text{m}$ であった。

【0031】

疎水性炭酸カルシウム微粒子D

クエン酸を2.5%にする以外は、疎水性炭酸カルシウム微粒子C-1と同様の操作を行い、疎水性炭酸カルシウム微粒子Dを得た。得られた疎水性炭酸カルシウム微粒子Dの粉体物性は、BET比表面積 $65.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $11 \mu\text{m}$ 以上の累計22.0%、最大粒子径 $52.33 \mu\text{m}$ であった。

【0032】

疎水性炭酸カルシウム微粒子E

表面処理剤を「ノンサルSK-1」(日本油脂製)に変更した以外は、疎水性炭酸カルシウム微粒子B-1と同様の方法で、疎水性炭酸カルシウム微粒子Eを得た。得られた疎水性炭酸カルシウム微粒子Eの粉体物性は、BET比表面積 $22.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $11 \mu\text{m}$ 以上の累計5.80%、最大粒子径 $62.23 \mu\text{m}$ であった。

【0033】

疎水性炭酸カルシウム微粒子F

表面処理剤を「ノンサルLN-1」(日本油脂製)に変更した以外は、疎水性炭酸カルシウム微粒子B-1と同様の方法で、疎水性炭酸カルシウム微粒子Fを得た。得られた疎水性炭酸カルシウム微粒子Fの粉体物性は、BET比表面積 $22.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $11 \mu\text{m}$ 以上の累計5.20%、最大粒子径 $62.23 \mu\text{m}$ であった。

【0034】

疎水性炭酸カルシウム微粒子G

空気分級機で乾式分級を行わない以外は、疎水性炭酸カルシウム微粒子B-1と同様の操作を行い、疎水性炭酸カルシウム微粒子Gを得た。得られた疎水性炭酸カルシウム微粒子Gの粉体物性は、BET比表面積 $21.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $11 \mu\text{m}$ 以上の累計26.7%、

10

20

30

40

50

最大粒子径 $74.00 \mu\text{m}$ であった。

【0035】

炭酸カルシウム微粒子 H

表面処理を行わない以外は、疎水性炭酸カルシウム微粒子 B - 1 と同様の操作を行い、非疎水性の炭酸カルシウム微粒子 H を得た。得られた非疎水性の炭酸カルシウム微粒子 H の粉体物性は、BET 比表面積 $26.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $11 \mu\text{m}$ 以上の累計 27.0% 、最大粒子径 $74.00 \mu\text{m}$ であった。

【0036】

疎水性炭酸カルシウム微粒子 I

クエン酸を 5% にする以外は、疎水性炭酸カルシウム微粒子 C - 1 と同様の操作を行い、疎水性炭酸カルシウム微粒子 I を得た。得られた疎水性炭酸カルシウム微粒子 I の粉体物性は、BET 比表面積 $90.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $11 \mu\text{m}$ 以上の累計 40.0% 、最大粒子径 $88.00 \mu\text{m}$ であった。

10

【0037】

疎水性炭酸カルシウム微粒子 J

丸尾カルシウム株式会社製「ナノコート S - 25」（重質炭酸カルシウムをステアリン酸を主成分とする飽和脂肪酸 1.8% で表面処理）を準備した。この重質炭酸カルシウムの粉体物性は、BET 比表面積 $3.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $11 \mu\text{m}$ 以上の累計 1.33% 、最大粒子径 $18.50 \mu\text{m}$ であった。

【0038】

疎水性シリカ微粒子 K

日本アエロジル社製「アエロジル R - 972」を準備した。この粉体物性は、BET 比表面積 $110.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

20

【0039】

【表 1】

疎水性炭酸カルシウム	表面処理剤	処理量 (%)	BET比表面積 (m ² /g)	11 μm以上の累計 (%)	最大粒子径 (μm)
A-1	マルセル石鹼 (ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸が主成分)	3.5	11.2	4.41	44.00
A-2	マルセル石鹼 (ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸が主成分)	3.5	11.5	0	2.31
B-1	マルセル石鹼 (ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸が主成分)	7	21.0	5.76	62.23
B-2	マルセル石鹼 (ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸が主成分)	7	21.5	0.35	13.08
C-1	マルセル石鹼 (ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸が主成分)	7	32.0	5.89	22.00
C-2	マルセル石鹼 (ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸が主成分)	7	32.0	0	11.00
D	マルセル石鹼 (ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸が主成分)	7	65.0	22.0	52.33
E	ノンサールSK-1 (ステアリン酸が主成分)	7	22.1	5.80	62.23
F	ノンサールLN-1 (ラウリン酸が主成分)	7	22.3	5.20	62.23
G	マルセル石鹼 (ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸が主成分)	7	21.2	26.7	74.00
H(非疎水性)	—	—	26.2	27.0	74.00
I	マルセル石鹼 (ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸が主成分)	7	90.8	40.0	88.00
J	ステアリン酸が主成分	1.8	3.0	1.33	18.50
K(疎水性シリカ)	—	—	110.0	—	—

【実施例 1】

【0040】

疎水性炭酸カルシウム微粒子 A - 1 を 69 %、フタル酸ジオクチル 5 % をヘンシェルミキサーで混合した後、ポリフッ化ビニリデン樹脂「クレハ KF ポリマー # 1000」(株式会社クレハの商品名) 26 % を添加して混合し、多孔質濾過膜用樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を二軸押出機で混合し、ペレットにした。このペレットを、中空糸状紡糸口を取り付けた二軸押出機にて中空糸状に成形した。成形された中空糸状物を 60 の 1, 1, 1-トリクロロエタン中に 1 時間入れ、フタル酸ジオクチルを抽出し乾燥した後、50 % のエチルアルコール水溶液に 30 分入れ、水中に移して 30 分入れて中空糸状物を親水化した。続いて 20 % の硝酸水溶液に 30 分入れ疎水性炭酸カルシウム微粒子を溶解、除去し

た後、水洗、乾燥させた。得られた中空系状の多孔質濾過膜は、外径 1.26 mm、内径 0.66 mm、空孔率 70 %、平均孔径 0.30 μm 、最大孔径 0.45 μm 、透水率 5500 $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 、引張破断強度 8.0 MPa、引張破断伸度 130 %であった。

【0041】

得られた中空系状の多孔質濾過膜の物性は、下記の測定方法で測定した。

(1) 空孔率 (%)

空孔率 (%) = $100 \times [\text{湿潤膜重量 (g)} - \text{乾燥膜重量 (g)}] / \text{水比重 (g/cm}^3) / \text{膜体積 (cm}^3)$

膜体積 (cm^3) = $\pi \times \{ [\text{外径 (cm)} / 2]^2 - [\text{内径 (cm)} / 2]^2 \} \times \text{膜長 (cm)}$

(2) 平均孔径 (μm)

ハーフトライ法で測定した。測定条件は、エタノール、25 環境下、昇圧速度 0.001 MPa/秒。

平均孔径 (μm) = $[2860 \times \text{表面張力 (mN/m)}] / \text{ハーフトライ空気圧力 (Pa)}$

エタノール 25 の表面張力 = 21.97 mN/m

(3) 最大孔径 (μm)

バブルポイント法で測定した。ハーフトライ法での膜から気泡が出てくる時の圧力 (気泡発生空気圧力) から求める。

最大孔径 (μm) = $62834.2 / \text{気泡発生空気圧力 (Pa)}$

(4) 透水率 ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)

25 環境下、0.1 MPa の圧力で 25 の純水を内部に注入し、透過してくる透水量を測定した。

透水率 ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$) = $\text{透水量 (L)} / \pi \times \text{膜内径 (m)} \times \text{膜有効長 (m)} \times \text{測定時間 (hr)}$

(5) 引張破断強度 (MPa)、引張破断伸度 (%)

引張試験機 (島津製作所: オートグラフ AG-I 型) を用い、チャック間距離 50 mm、引張速度 200 mm/分、25 環境下で測定した。

引張破断強度 (MPa) = $\text{破断時荷重 (N)} / \text{破断面積 (m}^2)$

引張破断伸度 (%) = $100 \times \text{破断時変位 (mm)} / 50 \text{ (mm)}$

【実施例 2】

【0042】

疎水性炭酸カルシウム微粒子 A-2 を用いる以外は実施例 1 と同様の操作を行い、多孔質濾過膜用樹脂組成物及び中空系状の多孔質濾過膜を得た。得られた中空系状の多孔質濾過膜は、外径 1.25 mm、内径 0.65 mm、空孔率 72 %、平均孔径 0.25 μm 、最大孔径 0.40 μm 、透水率 3700 $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 、引張破断強度 8.5 MPa、引張破断伸度 130 %であった。

【実施例 3】

【0043】

疎水性炭酸カルシウム微粒子 B-1 を用いる以外は実施例 1 と同様の操作を行い、多孔質濾過膜用樹脂組成物及び中空系状の多孔質濾過膜を得た。得られた中空系状の多孔質濾過膜は、外径 1.25 mm、内径 0.65 mm、空孔率 72 %、平均孔径 0.29 μm 、最大孔径 0.40 μm 、透水率 4900 $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 、引張破断強度 8.0 MPa、引張破断伸度 130 %であった。

【実施例 4】

【0044】

疎水性炭酸カルシウム微粒子 B-2 を用いる以外は実施例 1 と同様の操作を行い、多孔質濾過膜用樹脂組成物及び中空系状の多孔質濾過膜を得た。得られた中空系状の多孔質濾過膜は、外径 1.25 mm、内径 0.66 mm、空孔率 72 %、平均孔径 0.26 μm 、最大孔径 0.38 μm 、透水率 4300 $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 、引張破断強度 8.5 MPa、引張破断伸度 130 %であった。

【実施例 5】

【 0 0 4 5 】

疎水性炭酸カルシウム微粒子 C - 1 を用いる以外は実施例 1 と同様の操作を行い、多孔質濾過膜用樹脂組成物及び中空系状の多孔質濾過膜を得た。得られた中空系状の多孔質濾過膜は、外径 1 . 2 6 mm、内径 0 . 6 5 mm、空孔率 7 1 %、平均孔径 0 . 2 8 μm 、最大孔径 0 . 3 8 μm 、透水率 4 9 0 0 $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 、引張破断強度 8 . 5 MPa、引張破断伸度 1 3 0 %であった。

【 実施例 6 】

【 0 0 4 6 】

疎水性炭酸カルシウム微粒子 C - 2 を用いる以外は実施例 1 と同様の操作を行い、多孔質濾過膜用樹脂組成物及び中空系状の多孔質濾過膜を得た。得られた中空系状の多孔質濾過膜は、外径 1 . 2 5 mm、内径 0 . 6 6 mm、空孔率 7 2 %、平均孔径 0 . 2 5 μm 、最大孔径 0 . 3 5 μm 、透水率 3 7 0 0 $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 、引張破断強度 9 . 0 MPa、引張破断伸度 1 2 5 %であった。

【 実施例 7 】

【 0 0 4 7 】

疎水性炭酸カルシウム微粒子 D を用いる以外は実施例 1 と同様の操作を行い、多孔質濾過膜用樹脂組成物及び中空系状の多孔質濾過膜を得た。得られた中空系状の多孔質濾過膜は、外径 1 . 2 5 mm、内径 0 . 6 6 mm、空孔率 7 2 %、平均孔径 0 . 4 0 μm 、最大孔径 0 . 7 0 μm 、透水率 9 8 0 0 $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 、引張破断強度 6 . 5 MPa、引張破断伸度 1 3 5 %であった。

【 実施例 8 】

【 0 0 4 8 】

疎水性炭酸カルシウム微粒子 E を用いる以外は実施例 1 と同様の操作を行い、多孔質濾過膜用樹脂組成物及び中空系状の多孔質濾過膜を得た。得られた中空系状の多孔質濾過膜は、外径 1 . 2 6 mm、内径 0 . 6 5 mm、空孔率 7 1 %、平均孔径 0 . 2 7 μm 、最大孔径 0 . 3 8 μm 、透水率 4 3 0 0 $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 、引張破断強度 8 . 5 MPa、引張破断伸度 1 3 0 %であった。

【 実施例 9 】

【 0 0 4 9 】

疎水性炭酸カルシウム微粒子 F を用いる以外は実施例 1 と同様の操作を行い、多孔質濾過膜用樹脂組成物及び中空系状の多孔質濾過膜を得た。得られた中空系状の多孔質濾過膜は、外径 1 . 2 5 mm、内径 0 . 6 6 mm、空孔率 7 2 %、平均孔径 0 . 2 5 μm 、最大孔径 0 . 3 7 μm 、透水率 3 7 0 0 $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 、引張破断強度 8 . 5 MPa、引張破断伸度 1 3 0 %であった。

【 実施例 1 0 】

【 0 0 5 0 】

疎水性炭酸カルシウム微粒子 A - 1 を 4 5 %、フタル酸ジオクチル 3 0 %、ポリフッ化ビニリデン樹脂（クレハ K F ポリマー # 1 0 0 0 ） 2 5 %にする以外は実施例 1 と同様の操作を行い、多孔質濾過膜用樹脂組成物及び中空系状の多孔質濾過膜を得た。得られた中空系状の多孔質濾過膜は、外径 1 . 2 5 mm、内径 0 . 6 5 mm、空孔率 7 2 %、平均孔径 0 . 4 0 μm 、最大孔径 0 . 7 0 μm 、透水率 9 8 0 0 $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 、引張破断強度 6 . 5 MPa、引張破断伸度 1 3 5 %であった。

【 実施例 1 1 】

【 0 0 5 1 】

疎水性炭酸カルシウム微粒子 A - 1 を 7 7 %、ポリフッ化ビニリデン樹脂（クレハ K F ポリマー # 1 0 0 0 ） 2 3 %にする以外は実施例 1 と同様の操作を行い、多孔質濾過膜用樹脂組成物及び中空系状の多孔質濾過膜を得た。得られた中空系状の多孔質濾過膜は、外径 1 . 2 6 mm、内径 0 . 6 6 mm、空孔率 7 1 %、平均孔径 0 . 3 9 μm 、最大孔径 0 . 6 5 μm 、透水率 9 2 0 0 $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 、引張破断強度 6 . 8 MPa、引張破断伸度 1 3 5 %であった。

【比較例 1】

【0052】

疎水性炭酸カルシウム微粒子 G を用いる以外は実施例 1 と同様の操作を行い、多孔質濾過膜用樹脂組成物及び中空系状の多孔質濾過膜を得た。得られた中空系状の多孔質濾過膜は、外径 1.22 mm、内径 0.64 mm、空孔率 71 %、平均孔径 0.58 μm 、最大孔径 0.90 μm 、透水率 21000 $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 、引張破断強度 5.2 MPa、引張破断伸度 140 %であった。

【比較例 2】

【0053】

非疎水性炭酸カルシウム微粒子 H を用いる以外は実施例 1 と同様の操作を行い、多孔質濾過膜用樹脂組成物及び中空系状の多孔質濾過膜を得た。得られた中空系多孔質濾過膜は、外径 1.25 mm、内径 0.65 mm、空孔率 70 %、平均孔径 0.82 μm 、最大孔径 1.22 μm 、透水率 40000 $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 、引張破断強度 4.1 MPa、引張破断伸度 145 %であった。

10

【比較例 3】

【0054】

疎水性炭酸カルシウム微粒子 I を用いる以外は実施例 1 と同様の操作を行い、多孔質濾過膜用樹脂組成物及び中空系状の多孔質濾過膜を得た。得られた中空系多孔質濾過膜は、外径 1.26 mm、内径 0.66 mm、空孔率 71 %、平均孔径 0.91 μm 、最大孔径 1.50 μm 、透水率 51000 $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 、引張破断強度 3.8 MPa、引張破断伸度 150 %であった。

20

【比較例 4】

【0055】

疎水性炭酸カルシウム微粒子 J を用いる以外は実施例 1 と同様の操作を行い、多孔質濾過膜用樹脂組成物及び中空系状の多孔質濾過膜を得た。得られた中空系多孔質濾過膜は、外径 1.26 mm、内径 0.66 mm、空孔率 70 %、平均孔径 0.82 μm 、最大孔径 1.21 μm 、透水率 41000 $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 、引張破断強度 4.0 MPa、引張破断伸度 160 %であった。

【比較例 5】

【0056】

疎水性シリカ微粒子 K 27 %、フタル酸ジオクチル 39 %をヘンシェルミキサーで混合した後、ポリフッ化ビニリデン樹脂（クレハ KF ポリマー # 1000）34 %を添加して混合した。この混合物を二軸押出機で混合し、ペレットにした。このペレットを、中空系状紡糸口を取り付けた二軸押出機にて中空系状に成形した。成形された中空系状成形物を 60 の 1,1,1-トリクロロエタン中に 1 時間入れ、フタル酸ジオクチルを抽出し乾燥した後、50 %のエチルアルコール水溶液に 30 分入れ、水中に移して 30 分入れて中空系状成形物を親水化した。続いて、親水化した中空系状成形物を 20 %の苛性ソーダ水溶液に 1 時間入れ疎水性シリカを溶解、除去した後、水洗、乾燥させた。得られた中空系状の多孔質濾過膜は、外径 1.25 mm、内径 0.66 mm、空孔率 72 %、平均孔径 0.30 μm 、最大孔径 0.40 μm 、透水率 5800 $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 、引張破断強度 8.5 MPa、引張破断伸度 130 %であった。

30

40

【0057】

【表 2】

	多孔質濾過膜用樹脂組成物					多孔質濾過膜の物性							
	ポリフッ化ビニ リデン (%)	有機液状体		疎水性炭酸カルシウム		外径 (mm)	内径 (mm)	空孔率 (%)	平均孔径 (μm)	最大孔径 (μm)	透水性 L/m ² ・hr	引張破断強度 (MPa)	引張破断伸度 (%)
		種類	量 (%)	種類	量 (%)								
実施例1	26	DOP	5	A-1	69	1.26	0.66	70	0.30	0.45	5500	8.0	130
実施例2	26	DOP	5	A-2	69	1.25	0.65	72	0.25	0.40	3700	8.5	130
実施例3	26	DOP	5	B-1	69	1.25	0.65	72	0.29	0.40	4900	8.0	130
実施例4	26	DOP	5	B-2	69	1.25	0.66	72	0.26	0.38	4300	8.5	130
実施例5	26	DOP	5	C-1	69	1.26	0.65	71	0.28	0.38	4900	8.5	130
実施例6	26	DOP	5	C-2	69	1.25	0.66	72	0.25	0.35	3700	9.0	125
実施例7	26	DOP	5	D	69	1.25	0.66	72	0.40	0.70	9800	6.5	135
実施例8	26	DOP	5	E	69	1.26	0.65	71	0.27	0.38	4300	8.5	130
実施例9	26	DOP	5	F	69	1.25	0.66	72	0.25	0.37	3700	8.5	130
実施例10	25	DOP	30	A-1	45	1.25	0.65	72	0.40	0.70	9800	6.5	135
実施例11	23	—	0	A-1	77	1.26	0.66	71	0.39	0.65	9200	6.8	135
比較例1	26	DOP	5	G	69	1.22	0.64	71	0.58	0.90	21000	5.2	140
比較例2	26	DOP	5	H(非疎水性)	69	1.25	0.65	70	0.82	1.22	40000	4.1	145
比較例3	26	DOP	5	I	69	1.26	0.66	71	0.91	1.50	51000	3.8	150
比較例4	26	DOP	5	J	69	1.26	0.66	70	0.82	1.21	41000	4.0	160
比較例5	34	DOP	39	K(疎水性シリカ)	27	1.25	0.66	72	0.30	0.40	5800	8.5	130

註: DOP: フタル酸ジオクチル

【0058】

上記表 1 及び表 2 から明らかなように、比較例 1～4 では炭酸カルシウム微粒子の粗大

10

20

30

40

50

粒子が多いため、多孔質濾過膜の孔径は不均一であり、また、平均孔径が大きくなり透水率は大きくなっているが、引張強度が低下している（引張破断強度が小さく、引張破断伸度が大きい）。

また、比較例 5 では、良好な物性を有する多孔質濾過膜が得られているが、疎水性シリカの除去に苛性ソーダ水溶液が使用されているので、疎水性シリカ溶解後の廃水処理に問題があり、生産性及びコストの面で問題がある。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 9 】

叙上のとおり、本発明の多孔質濾過膜用樹脂組成物によれば、微細で均一な孔径を有し、膜強度と透水性能が高く、生産性に優れた濾過用多孔質膜を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 久藤 誉

兵庫県明石市魚住町西岡 1 4 5 5 番地 丸尾カルシウム株式会社内

F ターム(参考) 4D006 GA02 MA01 MB02 MB16 MC22 MC26 MC28 MC29X NA22 NA51
NA54 NA58
4F074 AA38 AC26 AD11 AE01 AE08 AF03 CB14 DA02 DA03 DA08
DA43