

(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
2016 年 9 月 15 日(15.09.2016)

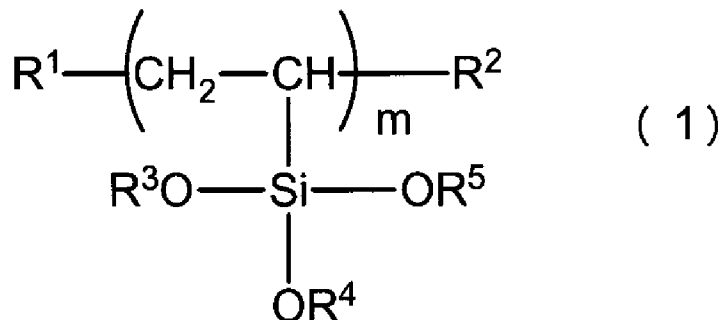


(10) 国際公開番号
WO 2016/143651 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 17/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056543
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 3 日(03.03.2016)
- (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 2015-044666 2015 年 3 月 6 日(06.03.2015) JP
特願 2015-044668 2015 年 3 月 6 日(06.03.2015) JP
特願 2015-044667 2015 年 3 月 6 日(06.03.2015) JP
- (71) 出願人: 日本化学工業株式会社(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP). 国立大学法人弘前大学(HIROSAKI UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0368560 青森県弘前市文京町 1 番地 Aomori (JP).
- (72) 発明者: 澤田 英夫(SAWADA Hideo); 〒0368560 青森県弘前市文京町 1 番地 国立大学法人弘前大学内 Aomori (JP).
- (74) 共通の代表者: 日本化学工業株式会社(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.); 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: OIL-WATER SEPARATING MATERIAL AND OIL-WATER SEPARATION METHOD

(54) 発明の名称: 油水分離材および油水分離方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: an oil-water separating material which is capable of separating water and an oil from a liquid mixture that contains water and the oil; and an oil-water separation method. The present invention is an oil-water separating material which uses composite particles, and which is characterized in that the composite particles contain a condensation product of a fluoroalkyl group-containing oligomer that has an alkoxyisilyl group represented by general formula (1) and one of the components (A)-(C) described below. (A) talc and a crosslinked polystyrene (B) a condensation product of methyltrimethoxysilane (C) polytetrafluoroethylene particles (In the formula, R¹ and R² may be the same as or different from each other, and each represents a -(CF₂)_p-Y group or -CF(CF₃)-[OCF₂CF(CF₃)]_q-OC₃F₇ group; Y in the R¹ and R² moieties represents a hydrogen atom, a fluorine atom or a chlorine atom; each of p and q in the R¹ and R² moieties represents an integer of 0-10; R³, R⁴ and R⁵ may be the same as or different from each other, and each represents a linear or branched alkyl group having 1-5 carbon atoms; and m represents an integer of 2 or 3.)

(57) 要約:

[続葉有]



本発明の目的は、水と油を含む混合液から水と油を分離することが出来る油水分離材及び油水分離方法を提供することにある。本発明は、コンポジット粒子を用いた油水分離材であって、該コンポジット粒子が、下記一般式（１）で表されるアルコキシシリル基を有するフルオロアルキル基含有オリゴマーの縮合物と、下記の（Ａ）～（Ｃ）の何れか１つの成分を含むことを特徴とする油水分離材である。（Ａ）タルク及び架橋ポリスチレン、（Ｂ）メチルトリメトキシシランの縮合物、（Ｃ）ポリテトラフルオロエチレン粒子（式中、 R^1 及び R^2 は、 $-(CF_2)_p-Y$ 基、又は $-CF(CF_3)-[OCF_2CF(CF_3)]_q-OC_3F_7$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^1 及び R^2 中の Y は水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 p 及び q は０～１０の整数である。 R^3 、 R^4 及び R^5 は同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^3 、 R^4 及び R^5 は炭素数１～５の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。 m は２～３の整数である。）

明 細 書

発明の名称：油水分離材および油水分離方法

技術分野

[0001] 本発明は、油水分離材および油水分離方法に関するものである。

背景技術

[0002] フッ素化合物は、撥水・撥油性、酸素透過性、低屈折率などの特徴を活かして塗料や化粧品等への応用が期待できる。しかしながら、フッ素系化合物は撥水・撥油性が高すぎるため非フッ素原料に対して、分散安定性を保持させることが難しい。

[0003] また、空気中で高い撥油性を発現するフッ素化合物は、水中では逆に撥油性が消失し、油が濡れ拡がるという欠点がある。

[0004] また、油分を含んだ廃水は、環境を汚染する大きな原因となり、適切に処理することが求められている。従来、油水分離処理には、比重分離等の静置分離、遠心分離、吸着分離等の方法が用いられている。

[0005] しかし、静置分離は多大な時間を要し、遠心分離は大がかりな装置を必要とし、吸着分離は大量の油水混合液の処理に不向きである。

[0006] 本発明者らは、先にフルオロアルキル基含有オリゴマーを用い、フルオロアルキル基含有オリゴマーに起因した優れた特性を付与した各種の新しい機能性材料を提案している（例えば、特許文献1～3等参照）。

[0007] また、本発明者らは、先にポリテトラフルオロエチレン（「PTFE」とも言われる）粒子を、フルオロアルキル基含有オリゴマーで複合化処理したコンポジット粒子を提案した（非特許文献1参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2010-209300号公報

特許文献2：特開2010-235943号公報

特許文献3：特開2013-185071号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：日本化学会講演予稿集，Vol. 94th，No. 3，Page. 825(2014)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明者らは、下記一般式（１）で表されるアルコキシシリル基を有するフルオロアルキル基含有オリゴマーを縮合させた縮合物と、特定の成分を含有するコンポジット粒子は、水と油を含む混合液から水と油を分離する油水分離材として好適に利用できること。更に水と油のエマルションに対しても、油水分離材として好適に利用することができることを知見し、本発明を完成するに至った。

[0011] 従って、本発明の目的は、水と油を含む混合液から水と油を分離することが出来る油水分離材及び油水分離方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] すなわち、本発明が提供しようとする第一の発明は、コンポジット粒子を用いた油水分離材であって、

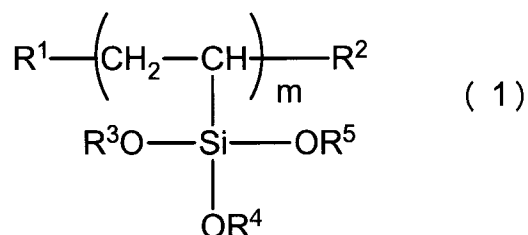
該コンポジット粒子が、下記一般式（１）で表されるアルコキシシリル基を有するフルオロアルキル基含有オリゴマーの縮合物と、下記の（Ａ）～（Ｃ）の何れか１つの成分を含むことを特徴とする油水分離材である。

（Ａ）タルク及び架橋ポリスチレン、

（Ｂ）メチルトリメトキシシランの縮合物、

（Ｃ）ポリテトラフルオロエチレン粒子

[化1]



(式中、 R^1 及び R^2 は、 $-(CF_2)_p-Y$ 基、又は $-CF(CF_3)-[OCF_2CF(CF_3)]_q-OC_3F_7$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^1 及び R^2 中の Y は水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 p 及び q は0～10の整数である。 R^3 、 R^4 及び R^5 は同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^3 、 R^4 及び R^5 は炭素数1～5の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。 m は2～3の整数である。)

[0013] また、本発明が提供しようとする第二の発明は、前記第一の発明の油水分離材に、水と油を含む混合液を接触させることを特徴とする油水分離方法である。

[0014] また、本発明が提供しようとする第三の発明は、前記第一の発明の油水分離材に、水と油を含むエマルジョンを接触させることを特徴とする油水分離方法である。

発明の効果

[0015] 本発明の油水分離材によれば、水と油を含む混合液から水と油を分離することができ、更に水と油を含むエマルジョンから水と油を分離することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の油水分離材を用いて油水分離を行う実施形態の一つを示す概略図。

[図2]本発明の油水分離材を用いて油水分離を行う実施形態の一つを示す概略図。

[図3]実施形態1の評価1で、本発明のコンポジット粒子で改質した濾紙を用いて1, 2-ジクロロエタンと水の混合液を分離処理した際の写真。

[図4]実施形態1の評価2で、実際に分離に用いたクロマトグラフィー用カラムの写真。

[図5]実施形態1の評価2で、濾過材として本発明のコンポジット粒子を用い、処理水1を分離処理した際の写真。

[図6]実施形態1の評価2で、濾過材として本発明のコンポジット粒子(a)

又はW a k o g e l C-500HG (b)を用い、処理水2を分離処理した際の写真。

[図7]実施形態2の実施例6で得られたコンポジット粒子試料のSEM写真。

[図8]実施形態2の実施例7で得られたコンポジット粒子試料のSEM写真。

[図9]実施形態2の実施例8で得られたコンポジット粒子試料のSEM写真。

[図10]実施形態2で濾過材として、実施例7のコンポジット粒子を用い、処理水1を分離処理した際の写真。

[図11]実施形態2で濾過材として、実施例7のコンポジット粒子(a)、SiO₂(b)をそれぞれ用い、処理水2を分離処理した際の写真。

[図12]実施形態2で濾過材として、実施例7のコンポジット粒子(a)、SiO₂(b)をそれぞれ用い、処理水3を分離処理した際の写真。

[図13]実施形態3で濾過材として、実施例12のコンポジット粒子試料を用い、処理水1を分離処理した際の写真。

[図14]実施形態3で濾過材として、実施例13のコンポジット粒子試料(a)、比較例6のシリカ粒子(b)をそれぞれ用い、処理水2を分離処理した際の写真。

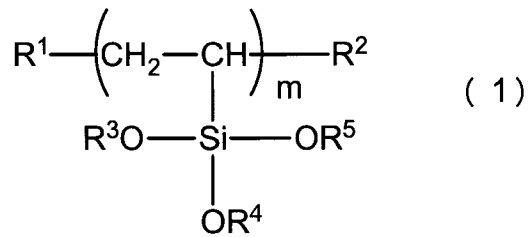
[図15]実施形態3で濾過材として、実施例12のコンポジット粒子試料(a)、比較例7のシリカ粒子(b)をそれぞれ用い、処理水3を分離処理した際の写真。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。

本発明に係る油水分離材は、下記一般式(1)で表されるアルコキシシリル基を有するフルオロアルキル基含有オリゴマー(以下、「フルオロアルキル基含有オリゴマー」ということもある)を縮合させた縮合物と、(A)タルク及び架橋ポリスチレン、(B)メチルトリメトキシシランの縮合物、及び(C)ポリテトラフルオロエチレン粒子から選ばれる1種の成分を含むコンポジット粒子を用いたことを特徴とするものである。

[化2]



(式中、 R^1 及び R^2 は、 $-(\text{CF}_2)_p-\text{Y}$ 基、又は $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_q-\text{OC}_3\text{F}_7$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^1 及び R^2 中の Y は水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 p 及び q は0～10の整数である。 R^3 、 R^4 及び R^5 は同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^3 、 R^4 及び R^5 は炭素数1～5の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。 m は2～3の整数である。)

[0018] 即ち、本発明に係る油水分離材は、下記の三つの実施形態のコンポジット粒子の一つを用いるものである。

実施形態1；フルオロアルキル基含有オリゴマーと、(A)の成分を含有するコンポジット粒子。

実施形態2；フルオルアルキル基含有オリゴマーと、(B)の成分を含有するコンポジット粒子。

実施形態3；フルオルアルキル基含有オリゴマーと、(C)の成分を含有するコンポジット粒子。

[0019] 一般式(1)で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーの縮合物は、本発明の油水分離材に、主に優れた撥水性を付与するために用いられる。

[0020] 一般式(1)中の R^3 、 R^4 及び R^5 で示される炭素数1～5の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。

一般式(1)中の R^1 及び R^2 の $-(\text{CF}_2)_p-\text{Y}$ 基、又は $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_q-\text{OC}_3\text{F}_7$ 基の p 及び q は、0～10、好ましくは0～3である。特に R^1 及び R^2 は、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ であることが好

ましい。

- [0021] 一般式(1)で表されるフルオロアルキル基含有オリゴマーは、例えば、トリメトキシビニルシラン等のトリアルコキシビニルシランを過酸化フルオロアルカノイルと反応させることにより製造される(例えば、特開2002-338691号公報、特開2010-77383号公報参照)。
- [0022] 実施形態1の(A)の成分に係るタルク($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)は、本発明の油水分離材に、主に優れた親油性を付与する成分である。
- [0023] タルクは、微細なコンポジット粒子を製造する観点から微細なものをを用いることが好ましく、動的光散乱法により求められる平均粒子径が5~1000nm、好ましくは20~500nmであることが好ましい。本発明においてタルクは、市販品を好適に用いることが出来る。
- [0024] 実施形態1の(A)の成分に係る架橋ポリスチレンは、本発明の油水分離材に溶剤への耐久性及び優れた油水分離能を付与するために用いられる。
- [0025] 本発明において、架橋ポリスチレンとは、スチレン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、クロロメチルスチレン等のモノビニル芳香族化合物と、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルナフタレン、トリビニルベンゼン等のポリビニル芳香族化合物との架橋共重合体である。
- [0026] 架橋ポリスチレンの物性は、微細なコンポジット粒子を製造する観点から微細なものをを用いることが好ましい。微細な架橋ポリスチレンは、凝集している場合が多く、一次粒子の粒子径を測定することは困難であるが、レーザー光散乱法により求められる二次粒子の平均粒子径が0.1~500 μm 、好ましくは5~200 μm であればよい。本発明において架橋ポリスチレンは、市販品を好適に用いることが出来る。
- [0027] 実施形態1に係るコンポジット粒子は、フルオロアルキル基含有オリゴマー100mgに換算した値で、タルクを1~500mg、好ましくは20~300mg、架橋性ポリスチレンを5~800mg、好ましくは10~500mg含む反応原料溶液を用い、フルオロアルキル基含有オリゴマーのアル

コキシシリル基の加水分解反応を行う反応工程により得られるものであることが、親油性、撥水性に優れ、更に耐久性及び油水分離能が優れたものになる観点から好ましい。

[0028] 実施形態2の(B)成分に係るメチルトリメトキシシランの縮合物において、メチルトリメトキシシラン(b)は、4官能性アルコキシシランであるテトラエトキシシラン(TEOS)とは異なり、 $\equiv Si-O$ 主鎖にメチル基が直接置換しているため、加水分解・縮合反応後においても $\equiv Si-O$ ネットワーク内に有機基の機能を発現させることが出来る。本発明において、メチルトリメトキシシラン(b)は、工業的に入手できるものであれば、特に物性等に制限なく用いることができる。本発明において、メチルトリメトキシシランの縮合物は、フルオロアルキル基含有オリゴマーに起因した優れた撥水性を維持しながら、更に本発明に係る油水分離材に優れた親油性も付与するのに用いられる。

[0029] 実施形態2に係るコンポジット粒子は、フルオロアルキル基含有オリゴマー100mgに換算した値で、メチルトリメトキシシラン(b)が0.01~10ml、好ましくは0.05~5ml含む反応原料溶液を用い、フルオロアルキル基含有オリゴマーとメチルトリメトキシシランの加水分解反応を行う反応工程により得られるものであることが、親油性、撥水性に優れ、更に油水分離能にも優れたものになる観点から好ましい。

[0030] 実施形態3の(C)成分に係るポリテトラフルオロエチレン粒子は、工業的に入手できるものであれば、特に制限されるものではないが、微細なコンポジット粒子(1)を製造する観点から微細なものを用いることが好ましく、動的光散乱法により求められる平均粒子径が10~2000nm、好ましくは50~1000nmであることが好ましい。本発明においては、ポリテトラフルオロエチレン粒子は市販品を好適に用いることが出来る。

[0031] 実施形態3に係るコンポジット粒子は、フルオロアルキル基含有オリゴマー300mgに換算した値で、ポリテトラフルオロエチレン粒子が10~1000mg、好ましくは20~500mg含む反応原料溶液を用い、フルオ

ロアルキル基含有オリゴマーの加水分解反応を行う反応工程により得られるものであることが、親油性、撥水性に優れ、更に油水分離能にも優れたものになる観点から好ましい。

[0032] 本発明の油水分離材において、前記実施形態1～3のコンポジット粒子に、更にシリカ粒子(D)を含有させてコンポジット粒子としたものを用いると、油水分離性能を向上させることができる。特に、本発明において、前記実施形態3のコンポジット粒子に、更にシリカ粒子(D)を含有させてコンポジット粒子としたものを用いると、いっそう油水分離性能が向上したものが得られるという観点から好ましい。

[0033] 用いることができるシリカ粒子(D)は、例えば、珪酸ソーダ又は活性珪酸溶液から粒子成長を行って製造されたものや、有機珪素化合物を原料として製造されたものや、ヒュームドシリカ、或いはシリカゲル等の多孔質シリカ等が挙げられるが、特に制限されない。

[0034] シリカ粒子(D)の平均粒子径は、1～500 μ m、好ましくは3～100 μ mである。シリカ粒子(D)の平均粒子径が、上記範囲内にあることにより、溶媒、樹脂材料又は基材等へのコンポジット粒子の分散性が良好となる。

[0035] (D)シリカ粒子を更に含有するコンポジット粒子は、フルオロアルキル基含有オリゴマー300mgに換算した値で、シリカ粒子(D)を10～1000mg、好ましくは50～500mg含む反応原料溶液を用い、フルオロアルキル基含有オリゴマーの加水分解反応を行う反応工程により得られるものであることが、親油性、撥水性に優れ、更に油水分離能も向上したものになる観点から好ましい。

[0036] また、本発明において、コンポジット粒子の他の好ましい物性としては、動的光散乱法により求められる平均粒子径が好ましくは0.05～500 μ m、好ましくは0.1～300 μ mである。平均粒子径が前記範囲内にあると、種々の分散溶媒、樹脂材料、各種基材等への分散性が良好である点で好ましい。

- [0037] 本発明で用いるコンポジット粒子は、前記一般式（１）で表されるアルコキシシリル基を有するフルオロアルキル基含有オリゴマーと、（Ａ）タルク及び架橋ポリスチレン、（ｂ）メチルトリメトキシシラン、及び（Ｃ）ポリテトラフルオロエチレン粒子から選ばれる成分を含む反応原料溶液中に、酸又はアルカリから選ばれる触媒を添加し、該フルオロアルキル基含有オリゴマーの加水分解反応を行うことにより製造することが出来る。
- [0038] 実施形態１に係るコンポジット粒子は、フルオロアルキル基含有オリゴマー１００ｍｇに換算した値で、タルクを１～５００ｍｇ、好ましくは２０～３００ｍｇ、架橋性ポリスチレンを５～８００ｍｇ、好ましくは１０～５００ｍｇ含む反応原料溶液を用い、フルオロアルキル基含有オリゴマーのアルコキシシリル基の加水分解反応を行うことが、親油性、撥水性に優れ、更に耐久性及び油水分離能が優れたものが得られる観点から好ましい。
- [0039] 実施形態２に係るコンポジット粒子は、フルオロアルキル基含有オリゴマー１００ｍｇに換算した値で、メチルトリメトキシシラン（ｂ）が０．０１～１０ｍｌ、好ましくは０．０５～５ｍｌ含む反応原料溶液を用い、フルオロアルキル基含有オリゴマーとメチルトリメトキシシランの加水分解反応を行うことが、親油性、撥水性に優れ、更に油水分離能にも優れたものが得られる観点から好ましい。
- [0040] 実施形態３に係るコンポジット粒子は、フルオロアルキル基含有オリゴマー３００ｍｇに換算した値で、ポリテトラフルオロエチレン粒子が１０～１０００ｍｇ、好ましくは２０～５００ｍｇ含む反応原料溶液を用い、フルオロアルキル基含有オリゴマーの加水分解反応を行うことが、親油性、撥水性に優れ、更に油水分離能にも優れたものが得られる観点から好ましい。
- [0041] また、更にシリカ粒子（Ｄ）を含有するコンポジット粒子は、フルオロアルキル基含有オリゴマー３００ｍｇに換算した値で、シリカ粒子（Ｄ）を１０～１０００ｍｇ、好ましくは５０～５００ｍｇ含む反応原料溶液を用い、フルオロアルキル基含有オリゴマーの加水分解反応を行うことが、親油性、撥水性に優れ、更に油水分離能も向上したものになる観点から好ましい。

- [0042] 反応工程に係る反応溶媒としては、前記フルオロアルキル基含有オリゴマーが溶解でき、原料成分に対して不活性なものが用いられる。反応工程に係る溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコールが好ましく用いられる。
- [0043] 反応工程において、反応原料溶液に加える酸又はアルカリとしては、アルコキシシランの加水分解を行うことができるものであれば、特に制限されず、例えば、アルカリとしては、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム等が挙げられ、酸としては、硫酸、塩酸、硝酸又は酢酸等が挙げられ、反応性が高い点で、好ましくは水酸化アンモニウム又は塩酸であり、特に好ましくは水酸化アンモニウムである。
- [0044] 反応原料溶液に加える酸又はアルカリの混合量は、特に制限されず、適宜選択される。また、反応原料溶液に、酸又はアルカリを混合して、アルコキシシランの加水分解を行う際の反応温度は、 $-5 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$ である。反応温度が、 -5°C 未満だと、アルコキシシランの加水分解速度が遅くなり過ぎるので、反応効率が悪く、また、 50°C を超えると、コンポジット粒子の分散安定性が低くなり易い。また、反応原料溶液に、酸又はアルカリを混合して、加水分解を行う際の反応時間は、特に制限されず、適宜選択されるが、好ましくは $1 \sim 72$ 時間、特に好ましくは $1 \sim 24$ 時間である。
- [0045] また、前述した実施形態2の場合は、収率を向上させることを目的として、必要により塩基の存在下に、更に加水分解反応を継続して行うことが出来る。
- [0046] 用いることが出来る塩基としては、例えば、アンモニア、エチレンジアミン、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、蟻酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等が挙げられ、反応性が高い点で、好ましくは炭酸アンモニウムである。反応原料溶液に加える塩基の混合量は、特に制限されず、適宜選択される。また、反応原料溶液に、塩基を混合して、加水分解を行う際の反応温度は、 $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましく

は50～100℃である。反応時間は1時間以上、好ましくは1～10時間である。

[0047] なお、本発明において、前記反応終了後のコンポジット粒子を含有する反応液は、後述するように、基材を該コンポジット粒子で改質し、油水分離材として使用するための改質液としてそのまま使用することが出来る。

[0048] 本発明に係る油水分離材は、前記コンポジット粒子を用いたものである。
本発明に係る油水分離材と、水と油を含む混合液を接触させることにより水と油を分離することが出来る。

[0049] 前記コンポジット粒子は、例えば、以下の2つの方法により油水分離材として用いることが出来る。

(1) 水に不溶な基材を前記コンポジット粒子で改質する方法。

(2) 前記コンポジット粒子自体をそのまま濾過材として用いる方法。

[0050] 前記(1)に係る基材としては、水に不溶である無機物や有機物を用いることが出来る。無機物としては、例えば、ガラス繊維、シリカ、シリカゲル、アルミナ、スラグウール、モレキュラーシーブ、ゼオライト、活性炭、珪藻土、砂、石綿等が挙げられる。有機物としては、天然高分子または合成高分子であってもよい。天然高分子としては、例えば、セルロース、羊毛、綿、絹等が挙げられる。合成高分子としては、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリカーボネート等の縮合系または付加系重合高分子重合体や、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等のエチレン系不飽和高分子重合体等が挙げられる。

[0051] また、基材の形状は、特に制限されるものではなく、例えば、細片状、海綿状、リボン状、フィブリル状、ウェブ状、マット状、綿布状、不織布状等が挙げられる。

[0052] また、本発明においては、市販の濾紙等を改質する基材として用いてもよい。この場合、濾紙の孔径は5 μm 以下、好ましくは0.1～3 μm とすることが効率的に油水分離を行う観点から好ましい。

[0053] 前記(1)において、基材を前記コンポジット粒子で改質する方法として

は、前記コンポジット粒子を基材の表面や内部に固定或いは担持することが出来る方法であれば特に制限はなく公知の方法を用いることが出来る。その一例を挙げると、前記コンポジット粒子が0.1～50wt%の濃度で分散した分散液に、基材を接触させた後、乾燥する方法等がある。また、分散液と基材との接触は、基材を分散液へ浸漬する方法、スプレーにより基材に吹き付ける方法、或いは基材へ分散液を塗布する方法等により行うことが出来る。

[0054] なお、コンポジット粒子が分散した分散液は、前記した反応終了後のコンポジット粒子を含む反応液をそのまま用いてもよい。

[0055] 図1は、コンポジット粒子により改質を行った濾紙を用いて、水と油の混合液を分離処理する場合の一つの実施形態を示す概略図である。

[0056] 図1に示す実施形態では、カラム(1b)、改質した濾紙(1a)からなる簡単な分離システム(A)を備え、改質した濾紙(1a)は前記コンポジット粒子で改質したものである。

[0057] カラム(1b)の途中に改質した濾紙(1a)を噛ませることで、カラム(1b)に投入された水と油の混合液(1)は改質した濾紙(1a)と接触する。油(1')は改質した濾紙(1a)を通過し、水は改質した濾紙(1a)を通過することが出来ないので、水と油を分離することが出来る。なお、必要により分離効率を高めるため分離操作は圧力をかけたり、或いは減圧下に行うことができる。この場合、先に油(1')は改質した濾紙(1a)を選択的に通過し、次いで強い外力により水は遅れて改質した濾紙(1a)を通過する場合があるが、水が溶出する前に、油水分離操作を終える等の手段により改質した濾紙(1a)を介して水と油を分離することができる。

[0058] 図2は、前記コンポジット粒子を濾過材として用いて、水と油の混合液を分離処理する場合の一つの実施形態を示す概略図である。

[0059] 図2に示す実施形態では、カラム(2b)、濾過材(2c)を含む濾過材層(2a)からなる簡単な分離システム(B)を備えている。

[0060] カラム(2b)には濾過材(2c)として前記コンポジット粒子が充填さ

れて濾過材層（２ a）が形成されている。カラム（２ b）に水と油の混合液（１）を投入することにより、濾過材（２ c）と混合液を接触させることが出来る。油（１'）は濾過材層（２ a）を通過し、水は濾過材層（２ a）を通過することが出来ないで、水と油を分離することが出来る。なお、必要により分離効率を高めるため分離操作は減圧下に行うことができる。また、目詰まり等を抑制するため、濾過材（２ a）の上部及び／又は下部に濾過助剤を充填した層を必要により設けることが出来る。

[0061] 用いることができる濾過助剤としては、特に制限はなく公知のものを広く用いることができる。例えば、珪藻土、砂粒子、真珠岩、アンスラサイト、セルロース、羊毛、綿、絹、炭素質濾過助剤、酸性白土、ベントナイト、セライト、タルク、マイカ、カオリナイト等が挙げられ、これらは１種又は２種以上で用いることが出来る。

[0062] 本発明に係る油水分離材で処理対象する水と油の混合液は、溶液状態のものであってもエマルションであってよい。

[0063] 本発明に係る油水分離材は、例えば、油を含んだ廃水処理、各種産業分野での生産現場での水と油の分離或いは精製手段等に利用することが出来る。

実施例

[0064] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

<フルオロアルキル基含有オリゴマー試料>

フルオロアルキル基含有オリゴマー（以下、「VM」という）として下記表１のものを使用した。

[表1]

一般式 (1)	R ¹	CF (CF ₃) OC ₃ F ₇
	R ²	CF (CF ₃) OC ₃ F ₇
	R ³	CH ₃
	R ⁴	CH ₃
	R ⁵	CH ₃
分子量		730

表1中、分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC、ポリスチレン換算）による数平均分子量である。

[0065] <実施形態1>

{実施例1～4}

VM（100mg）をメタノール溶液5mlに溶解し、タルク（浅田製粉社製 平均粒子径；131nm）100mg及び表2に示す量の架橋ポリスチレン（東京化成工業社製 平均粒子径；92μm）を添加し、次いで25wt%アンモニア水溶液（2ml）を添加し、マグネチックスターラーにより室温（25℃）で1時間攪拌を行って、反応液試料を得た。

反応終了後、反応液試料から減圧下で溶媒を除去し、得られた粗生成物をメタノール中に一晩分散させた。次いで、遠心分離処理して目的物を固形分として分離し、得られた固形分をメタノールで数回洗浄し、溶媒除去後に、50℃で真空乾燥して目的物（コンポジット粒子試料）を得た。

また、得られたコンポジット粒子試料をFT-IRで測定した。

IR（KBr、cm⁻¹）；1600（ポリスチレン）、1338、1240（C-F）、1016（Si-O-Si）、750（C-C）、1687（C=C）

[0066] {比較例1～2}

タルク又は架橋ポリスチレンを添加しないで反応を行う以外は実施例1と同様な反応条件にて反応を行い、反応液試料及びコンポジット粒子試料を得

た。

[0067] [表2]

	VM (m g)	タルク (m g)	架橋ポリスレン (m g)	収率 (%)
実施例 1	100	100	25	62
実施例 2	100	100	50	63
実施例 3	100	100	100	71
実施例 4	100	100	200	76
比較例 1	100	100	—	36
比較例 2	100	—	25	61

[0068] <物性の評価>

上記で調製したコンポジット粒子について平均粒子径及びドデカンと水の接触角を測定した。

なお、平均粒子径とドデカンと水の接触角は下記のように測定した。

(平均粒子径の評価)

得られたコンポジット粒子を、メタノールに再分散させて粒度分測定計（島津製のSALD-200 V）を用いて測定した。

(ドデカンと水の接触角の評価)

各実施例及び比較例で得られた反応液試料に、ガラス板を1分間、室温（25℃）で浸し、ガラス板を引き上げた後、自然乾燥、さらに一晩真空乾燥を行って改質ガラス板試料を調製した。この改質ガラス板試料の表面のドデカンと水の接触角を協和界面科学製のDrop Master.300を使用して評価した。その結果を表3に示した。

なお、接触角の評価は、水及びドデカンを滴下30分後の値として評価した。

また、VMのみで処理したものをブランク1とし、タルクのみで処理したものをブランク2として評価し、その評価結果を表3に併記した。

[0069]

[表3]

	平均粒子径 (μm)	接触角 ($^{\circ}$)	
		ドデカン	水
実施例1	13.8	0	180
実施例2	20.9	0	180
実施例3	19	0	180
実施例4	73.4	0	180
比較例1	52.4	43	180
比較例2	41.8	102	107
ブランク1	—	48	180
ブランク2	0.131	0	45

[0070] (油水分離材としての評価)

評価 1 ;

実施例 1 で得られた反応液試料に、3 cm 四方にカットした濾紙 (Advantec: 131、孔径 $3\mu\text{m}$) を 1 分間、室温 (25°C) で浸し、濾紙を引き上げた後、自然乾燥、さらに一晩真空乾燥を行って改質濾紙試料を調製した。

この改質濾紙による水—油分離について、1, 2—ジクロロエタンと水の混合液 (1 : 1 vol.) 2 ml により検討を行った。混合液中の水は硫酸銅五水和物により青色に着色した。

また、改質処理を行わない濾紙を用いた場合についても同様に評価を行った。

[0071] (評価 1 の結果)

図 3 に示したように改質濾紙試料を漏斗で挟み、減圧下における混合液の濾過により水—油の分離試験を行った。評価 1 の結果を表 4 に示す。なお表 4 中の記号は下記のことを示す。

○ ; 目視で濾液に水が観察されない。

△ ; 目視で濾液に若干の水の混入が観察される。

× ; 目視で濾液に多くの水の混入が観察される。

[表4]

	濾紙の種類	
	改質濾紙	未改質濾紙
評価1	○	×

また、図3に示すように、改質濾紙試料を用いて減圧下において混合液を濾過することにより、改質濾紙を1，2-ジクロロエタンのみが通過し、水と1，2-ジクロロエタンを分離することができた。

一方、改質処理を行わない濾紙を用いて減圧下において混合液を濾過したところ、水と1，2-ジクロロエタンの両方が濾紙を通過したため、水と1，2-ジクロロエタンを分離することができなかった。

[0072] 評価2；

クロマトグラフィー用カラム（内径10mm）に海砂を層厚が約2mmになるに充填し、次いで実施例1で得られたコンポジット粒子200mg（層厚約4mm）を充填し、更にその上に海砂を層厚が約2mmになるに充填した（図4参照）。なお、図4中の「Rf-(VM-SiO₂)_n-Rf/Talc/Pst」は、コンポジット粒子を示す。

このクロマトグラフィー用カラムを用いて、下記の2種類の処理水について水-油の分離試験を行った。

また、コンポジット粒子に代えてWako Gel C-500HGを用いたものを同様に試験した。

処理水1（混合液）；

1，2-ジクロロエタンと水の混合液（1：1 vol.）2mlを調製した。なお、混合液中の水は硫酸銅五水和物により青色に着色した。

処理水2（エマルション）；

1，2-ジクロロエタン（5ml）と水（0.05ml）及び乳化剤としてSpan 80（20mg）を混合し、エマルションを調製した。

[0073] （評価2の結果）

評価2の結果を表5に示す。なお表5中の記号は下記のことを示す。

○；目視で濾液に水が観察されない。

△；目視で濾液に若干の水の混入が観察される。

×；目視で濾液に多くの水の混入が観察される。又は目視で濾液にエマルションが観察される。

[表5]

		濾過材の種類	
		コンポジット粒子	Wakogel C-500HG
評価2	処理水1	○	△
	処理水2	○	×

また、図5に示すように、本発明のコンポジット粒子を濾過材として用いて減圧下において処理水1を濾過することにより、濾過材層を1，2-ジクロロエタンのみが通過し、水と1，2-ジクロロエタンを分離することができた。

一方、処理水1を濾過材としてWakogel C-500HGを用いて処理した場合は、濾過後の濾液に1，2-ジクロロエタンに加えて若干水が混入していることが目視でも確認できた。

[0074] また、図6(a)に示すように、本発明のコンポジット粒子を濾過材として用いて減圧下において処理水2を濾過することにより、濾過材層を1，2-ジクロロエタンのみが通過し、エマルションから水と1，2-ジクロロエタンを分離することができた。

一方、図6(b)に示すように、処理水2を濾過材としてWakogel C-500HGを用いて処理した場合は、濾過材層をエマルションごと通過し、エマルションから水と1，2-ジクロロエタンを分離することができなかった。

[0075] <実施形態2>

{実施例5～11}

VMをエタノール溶液に溶解し、メチルトリメトキシシランを添加し反応原料溶液を調製した。次いで酢酸を添加し、マグネチックスターラーにより

室温（25℃）で48時間攪拌を行った。次に炭酸アンモニウムを添加し70℃で5時間反応を行い反応液試料を得た。なお、各試薬の仕込み量は、表6に通りにある。

反応終了後、反応液試料から溶媒を減圧下で除去し、次いでメタノール中で再分散を行い、遠心分離させることにより、白色粉末として目的物（コンポジット粒子試料）を得た。

[0076] {比較例3}

反応原料溶液にメチルトリメトキシシランを添加しない以外は実施例7と同様にして反応を行って、反応液試料及びコンポジット粒子試料を得た。

[0077] [表6]

	VM (mg)	エタノール (ml)	MTMS (ml)	酢酸 (ml)	炭酸アンモニウム (mg)	収率(%)
実施例5	200	0.5	0.1	0.2	125	70
実施例6	200	0.5	0.2	0.2	125	78
実施例7	200	1	0.2	0.2	125	78
実施例8	200	1	0.2	0.2	750	78
実施例9	200	1	0.3	0.2	250	78
実施例10	200	0.5	0.2	0.3	125	80
実施例11	200	1	0.2	0.3	125	84
比較例3	200	1	—	0.2	125	64

注) MTMS ; メチルトリメトキシシラン

[0078] <物性の評価>

上記で調製したコンポジット粒子試料について実施例1～4と同様にして平均粒子径を測定した。また、実施例6、実施例7、実施例8及び比較例3で得られたコンポジット粒子試料について実施例1～4と同様にしてドデカンと水の接触角を測定した。また、実施例6、実施例7及び実施例8で得られたコンポジット粒子試料のFE-SEM写真を図7～9にそれぞれ示す。

[0079]

[表7]

	平均粒子径 (μm)	接触角($^{\circ}$)	
		ドデカン	水
実施例5	74.7	—	—
実施例6	27.5	0	180
実施例7	54.0	0	180
実施例8	38.7	0	180
実施例9	58.7	—	—
実施例10	55.2	—	—
実施例11	30.7	—	—
比較例3	41.8	39	180

注) 「—」は未測定を示す。

[0080] (油水分離材としての評価)

クロマトグラフィー用カラム (内径 10 mm) に海砂を層厚が約 1 mm になるに充填し、次いで実施例 7 で得られたコンポジット粒子試料 200 mg (層厚約 4 mm) を充填し、更にその上に海砂を層厚が約 1 mm になるに充填した。

このクロマトグラフィー用カラムを用いて、下記の 3 種類の処理水について水-油の分離試験を行った。

処理水 1 については、実施例 7 のコンポジット粒子に代えて、 SiO_2 (Wako Gel C-500HG) 及び比較例 3 のコンポジット粒子試料を用いたものを同様に試験した。

また、処理水 2 及び処理水 3 については、実施例 7 のコンポジット粒子に代えて、 SiO_2 (Wako Gel C-500HG) (比較例 4) を用いたものを同様に試験した。

処理水 1 (混合液) ;

1, 2-ジクロロエタンと水の混合液 (1 : 1 vol.) 2 ml を調製した。

なお、混合液中の水は硫酸銅五水和物により青色に着色した。

処理水 2 (エマルション) ;

1, 2-ジクロロエタン (5 ml) と水 (0.05 ml) 及び乳化剤として Span 80 (20 mg) を混合し、エマルジョンを調製した。

処理水 3 (エマルジョン) ;

トルエン (5 ml) と水 (0.05 ml) 及び乳化剤として Span 80 (80 mg) を混合し、エマルジョンを調製した。

[0081] (評価結果)

処理水 1 ;

処理水 1 を分離処理した結果を表 8 に示す。なお表 8 中の記号は下記のことを示す。

◎ ; 目視的に濾液に水が観察されなく、また油の回収率も高い。

○ ; 目視的に濾液に水が観察されなく、また油の回収率が低い。

△ ; 目視的に濾液に若干の水の混入が観察される。

× ; 目視的に濾液に多くの水の混入が観察される。

[表8]

	濾過材の種類		
	実施例7	比較例3	比較例4
処理水1	◎	○	△

図 10 に示すように、本発明のコンポジット粒子を濾過材として用いて減圧下において処理水 1 を濾過することにより、濾過材層を 1, 2-ジクロロエタンのみが通過し、水と 1, 2-ジクロロエタンを分離することができた。

一方、処理水 1 を比較例 1 の粒子を濾過材として用いて処理した場合は、僅かに水と 1, 2-ジクロロエタンの分離が行えたが、1, 2-ジクロロエタンの回収率は低かった。処理水 1 を SiO₂ (比較例 4) を用いて処理した場合は、濾過後の濾液に 1, 2-ジクロロエタンに加えて若干水が混入していることが目視でも確認できた。

[0082] 処理水 2 ;

処理水 2 を分離処理した結果を表 9 に示す。なお表 9 中の記号は下記のことを示す。

◎；目視的に濾液に水が観察されなく、また油の回収率も高い。

○；目視的に濾液に水が観察されなく、また油の回収率が低い。

△；目視的に濾液に若干の水の混入が観察される。

×；目視的に濾液にエマルションが観察される。

[表9]

	濾過材の種類		
	実施例7	比較例3	比較例4
処理水2	◎	—	×

注) 表中の「—」は未測定を示す。

図 1 1 (a) に示すように、本発明のコンポジット粒子を濾過材として用いて減圧下において処理水 2 を濾過することにより、濾過材層を 1, 2-ジクロロエタンのみが通過し、エマルションから水と 1, 2-ジクロロエタンを分離することができた。また、濾過後の濾液中に含まれる溶剤の溶剤回収率を濾過前の溶剤の質量に対する濾過後の溶剤の質量として求めた結果、回収率は 90% であった。

一方、図 1 1 (b) に示すように、処理水 2 を SiO_2 を濾過材として用いて処理した場合は、濾過材層をエマルションごと通過し、エマルションから水と 1, 2-ジクロロエタンを分離することができなかった。

[0083] 処理水 3；

処理水 3 を分離処理した結果を表 10 に示す。なお表 10 中の記号は下記のことを示す。

◎；目視的に濾液に水が観察されなく、また油の回収率も高い。

○；目視的に濾液に水が観察されなく、また油の回収率が低い。

△；目視的に濾液に若干の水の混入が観察される。

×；目視的に濾液にエマルションが観察される。

[表10]

	濾過材の種類		
	実施例7	比較例3	比較例4
処理水3	◎	—	×

注) 表中の「—」は未測定を示す。

図12(a)に示すように、本発明のコンポジット粒子を濾過材として用いて減圧下において処理水3を濾過することにより、濾過材層をトルエンのみが通過し、エマルションから水とトルエンを分離することができた。また、濾過後の濾液中に含まれる溶剤の溶剤回収率を濾過前の溶剤の質量に対する濾過後の溶剤の質量として求めた結果、回収率は87%であった。

一方、図12(b)に示すように、処理水3をSiO₂を濾過材として用いて処理した場合は、濾過材層をエマルションごと通過し、エマルションから水とトルエンを分離することができなかった。

[0084] <実施形態3>

{実施例12}

VM(300mg)をメタノール溶液20mlに溶解し、表11に示す量のポリテトラフルオロエチレン粒子((株)喜多村社製 平均粒子径282nm)及びシリカ粒子(粒子径5~20μm Wakogel C-500HG)を添加し、次いで25wt%アンモニア水溶液(4ml)を添加し、マグネチックスターラーにより室温(25℃)で1時間攪拌を行って、反応液試料を得た。

反応終了後、反応液試料から減圧下で溶媒を除去し、得られた粗生成物をメタノール中に一晩分散させた。次いで、遠心分離処理して目的物を固形分として分離し、得られた固形分をメタノールで数回洗浄し、溶媒除去後に、50℃で真空乾燥して目的物(コンポジット粒子試料)を得た。

[0085] {実施例13}

VM(300mg)をメタノール溶液5mlに溶解し、表11に示す量のポリテトラフルオロエチレン粒子((株)喜多村社製 平均粒子径282nm

）を添加し、次いで25wt%アンモニア水溶液（2ml）を添加し、マグネチックスターラーにより室温（25℃）で1時間攪拌を行って、反応液試料を得た。

反応終了後、反応液試料から減圧下で溶媒を除去し、得られた粗生成物をメタノール中に一晩分散させた。次いで、遠心分離処理して目的物を固形分として分離し、得られた固形分をメタノールで数回洗浄し、溶媒除去後に、50℃で真空乾燥して目的物（コンポジット粒子試料）を得た。

[0086] [表11]

	VM(mg)	PTFE (mg)	シリカ粒子 (mg)	収率(%)
実施例12	300	25	100	78
実施例13	300	25	—	58

注) PTFE；ポリテトラフルオロエチレン

[0087] <物性の評価>

上記で調製した実施例12～13のコンポジット粒子試料について実施例1～4と同様にして平均粒子径及びドデカンと水の接触角を測定した。

なお、接触角の評価は、水及びドデカンを滴下30分後の値として評価した。

また、VMのみで処理したものをブランク1とし、ポリテトラフルオロエチレン粒子のみで処理したものをブランク2、無処理のガラス板をブランク3として評価し、その評価結果を表12に併記した。

[0088]

[表12]

	平均粒子径 (μm)	接触角 ($^{\circ}$)	
		ドデカン	水
実施例 1 2	24.1	0	180
実施例 1 3	0.521	0	180
ブランク 1	—	48	180
ブランク 2	0.282	33	90
ブランク 3	—	0	29

[0089] (油水分離材としての評価)

(評価 1)

クロマトグラフィー用カラム（内径 10 mm）に海砂を層厚が約 1 mm になるに充填し、次いで実施例 1 2 で得られたコンポジット粒子試料 200 mg（層厚約 4 mm）を充填し、更にその上に海砂を層厚が約 1 mm になるに充填した。

このクロマトグラフィー用カラムを用いて、重力を利用して下記処理水 1 をろ過した。なお、コンポジット粒子試料に代えてシリカ粒子（Wakogel C-500HG）を充填したものも比較例 5 として同様に評価した。

処理水 1（混合液）；

1, 2-ジクロロエタンと水の混合液（1 : 1 vol.）2 ml を調製した。

なお、混合液中の水は硫酸銅五水和物により青色に着色した。

[0090] (評価結果 1)

処理水 1 を分離処理した結果を表 4 に示す。なお表 1 3 中の記号は下記のことを示す。

○；目視で濾液に水が観察されない。

△；目視で濾液に若干の水の混入が観察される。

×；目視で濾液に多くの水の混入が観察される。

[表13]

	実施例12	比較例5
評価結果1	○	△

また、図13に示すように、実施例12のコンポジット粒子試料を濾過材として用いて処理水1を濾過することにより、濾過材層を1，2-ジクロロエタンのみが通過し、水と1，2-ジクロロエタンを分離することができた。

一方、処理水1をシリカ粒子を濾過材として用いて処理した場合は、濾過後の濾液に1，2-ジクロロエタンに加えて若干水が混入していることが目視でも確認できた。

[0091] (評価2)

クロマトグラフィー用カラム（内径10mm）に海砂を層厚が約1mmになるに充填し、次いで前記で調製した実施例13のコンポジット粒子試料を200mg（層厚約4mm）を充填し、更にその上に海砂を層厚が約1mmになるに充填した。

このクロマトグラフィー用カラムを用いて、減圧下に下記処理水2を濾過した。なお、コンポジット粒子試料に代えてシリカ粒子（Wakogel C-500HG）を充填したものも比較例6として同様に評価した。

処理水2（エマルション）；

1，2-ジクロロエタン（5ml）と水（0.05ml）及び乳化剤としてSpan80（20mg）を混合し、エマルションを調製した。

[0092] (評価結果2)

処理水2を分離処理した結果を表5に示す。なお表5中の記号は下記のことを示す。

○；目視で濾液に水が観察されない。

△；目視で濾液に若干の水の混入が観察される。

×；目視で濾液にエマルションが観察される。

[表14]

	実施例13	比較例6
評価結果2	○	△

また、図14（a）に示すように、実施例13のコンポジット粒子試料を濾過材として用いて減圧下において処理水2を濾過することにより、濾過材層を1，2-ジクロロエタンのみが通過し、エマルションから水と1，2-ジクロロエタンを分離することができた。

一方、図14（b）に示すように、処理水2をシリカ粒子を濾過材として用いて処理した場合は、濾過材層をエマルションごと通過し、エマルションから水と1，2-ジクロロエタンを分離することができなかった。

[0093]（評価3）

クロマトグラフィー用カラム（内径10mm）に海砂を層厚が約1mmになるに充填し、次いで前記で調製した実施例12のコンポジット粒子を200mg（層厚約4mm）を充填し、更にその上に海砂を層厚が約1mmになるに充填した。

このクロマトグラフィー用カラムを用いて、重力を利用して下記処理水3を濾過した。なお、コンポジット粒子試料に代えてシリカ粒子（Wakogel C-500HG）を充填したものも比較例7として同様に評価した。

処理水3（エマルション）；

トルエン（5ml）と水（0.05ml）及び乳化剤としてSpan80（20mg）を混合し、エマルションを調製した。

[0094]（評価結果3）

処理水3を分離処理した結果を表15に示す。なお表15中の記号は下記のことを示す。

○；目視で濾液に水が観察されない。

△；目視で濾液に若干の水の混入が観察される。

×；目視で濾液にエマルションが観察される。

[表15]

	実施例12	比較例7
評価結果3	○	×

図15（a）に示すように、コンボジット粒子試料6を濾過材として用いて処理水3を濾過することにより、濾過材層をトルエンのみが通過し、エマルションから水とトルエンを分離することができた。

一方、図15（b）に示すように、処理水3をシリカ粒子を濾過材として用いて処理した場合は、濾過材層をエマルションごと通過し、エマルションから水とトルエンを分離することができなかった。

請求の範囲

[請求項1]

コンポジット粒子を用いた油水分離材であって、

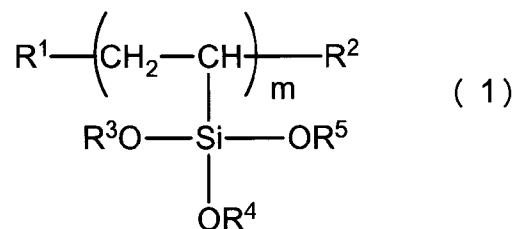
該コンポジット粒子が、下記一般式（１）で表されるアルコキシシリル基を有するフルオロアルキル基含有オリゴマーの縮合物と、下記の（Ａ）～（Ｃ）の何れか１つの成分を含むことを特徴とする油水分離材。

（Ａ）タルク及び架橋ポリスチレン、

（Ｂ）メチルトリメトキシシランの縮合物、

（Ｃ）ポリテトラフルオロエチレン粒子

[化1]



（式中、 R^1 及び R^2 は、 $-(\text{CF}_2)_p-\text{Y}$ 基、又は $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_q-\text{OC}_3\text{F}_7$ 基を示し、 R^1 及び R^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^1 及び R^2 中の Y は水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 p 及び q は $0 \sim 10$ の整数である。 R^3 、 R^4 及び R^5 は同一の基であっても異なる基であってもよく、 R^3 、 R^4 及び R^5 は炭素数 $1 \sim 5$ の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。 m は $2 \sim 3$ の整数である。）

[請求項2]

コンポジット粒子は、更に（Ｄ）シリカ粒子を含むことを特徴とする請求項１記載の油水分離材。

[請求項3]

一般式（１）の式中の R^1 及び R^2 が、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ であることを特徴とする請求項１又は２の何れか１項に記載の油水分離材。

[請求項4]

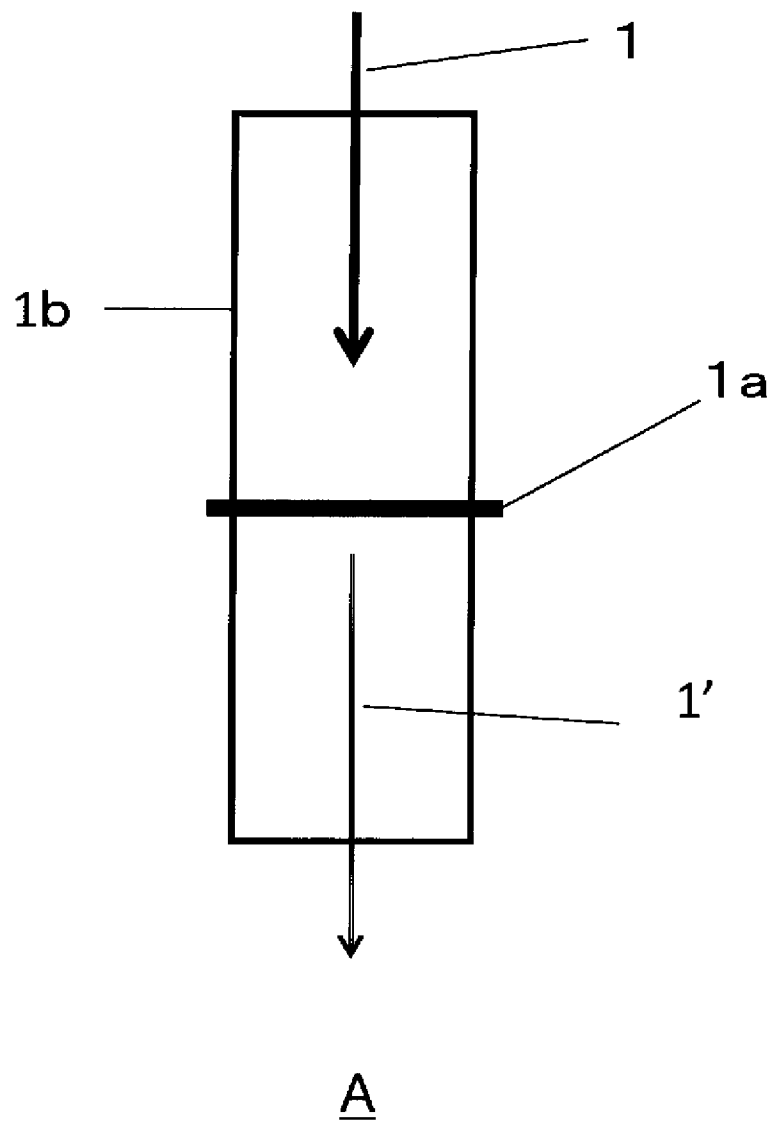
コンポジット粒子の平均粒子径が $0.05 \sim 500 \mu\text{m}$ であること

を特徴する請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の油水分離材。

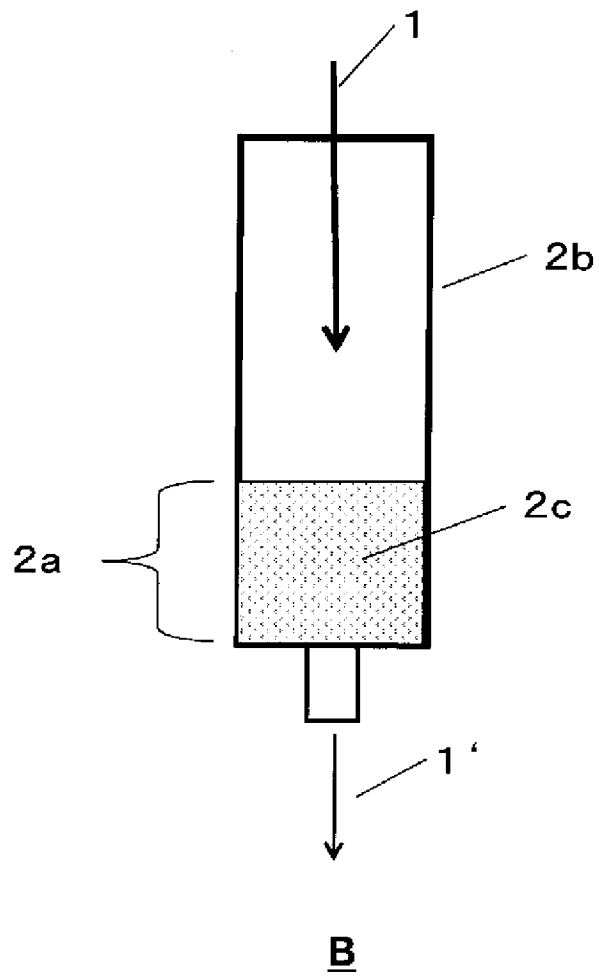
[請求項5] 請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載の油水分離材に、水と油を含む混合液を接触させることを特徴とする油水分離方法。

[請求項6] 請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載の油水分離材に、水と油を含むエマルションを接触させることを特徴とする油水分離方法。

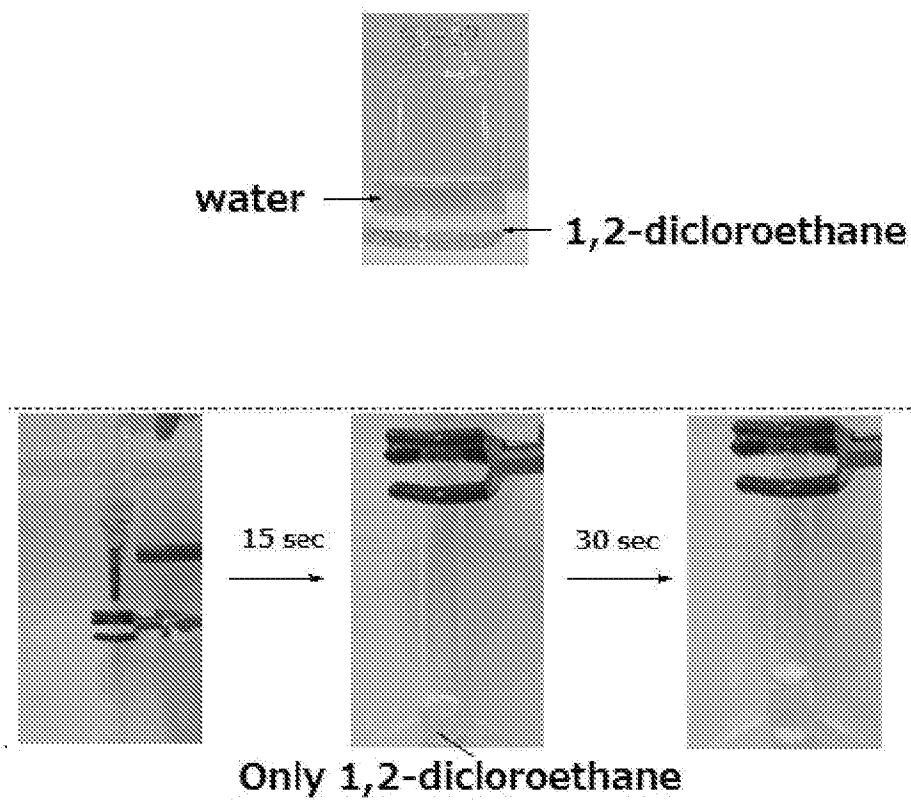
[図1]



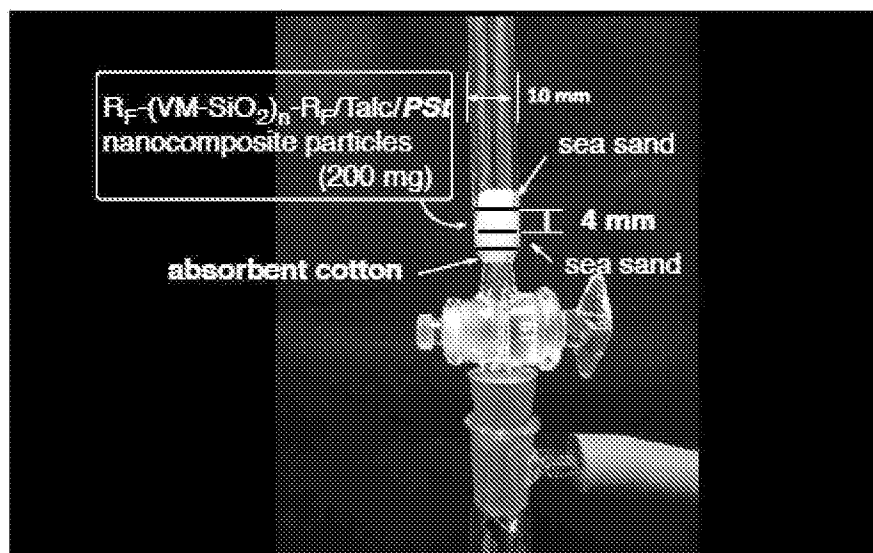
[図2]



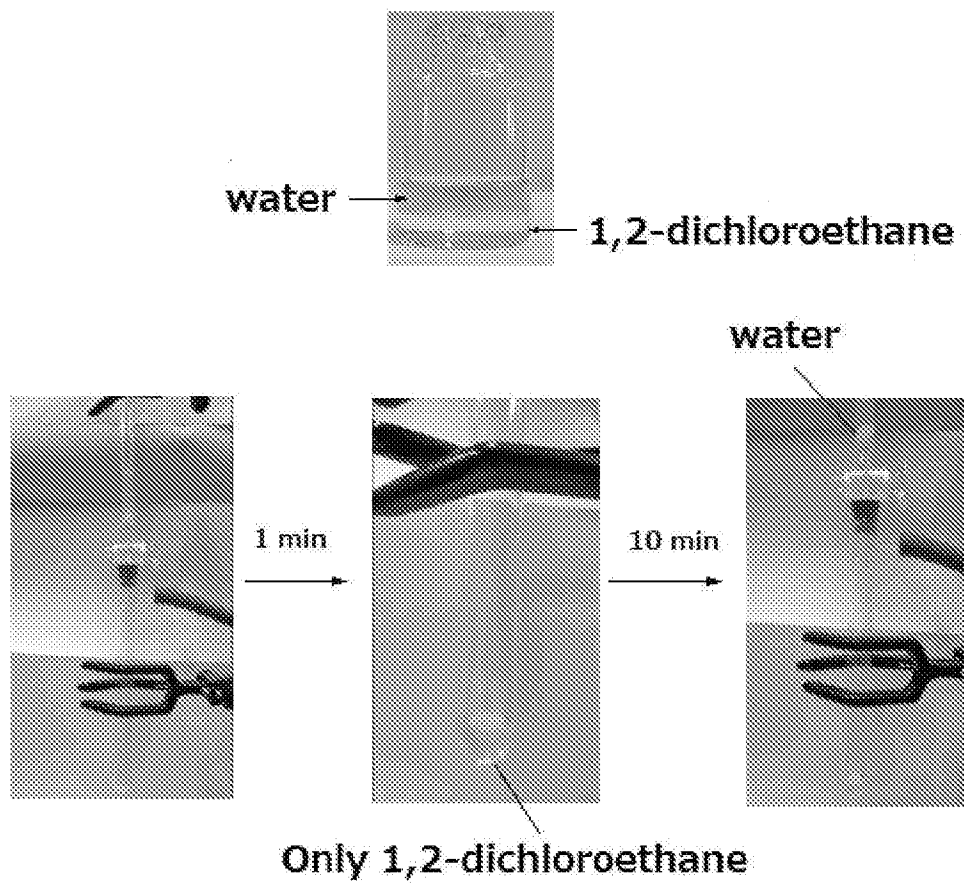
[図3]



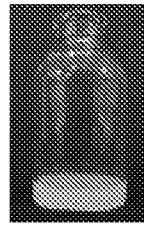
[図4]



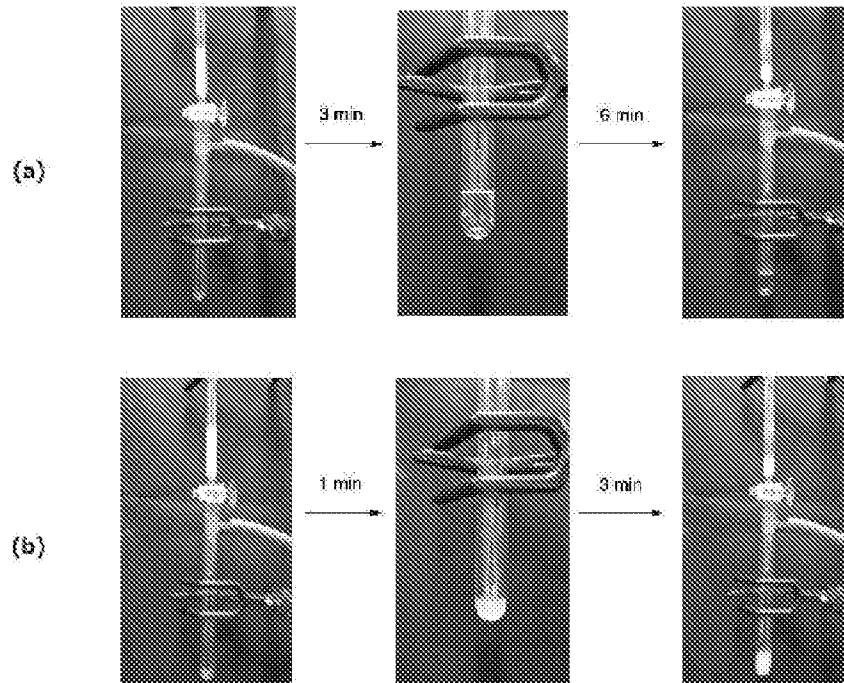
[図5]



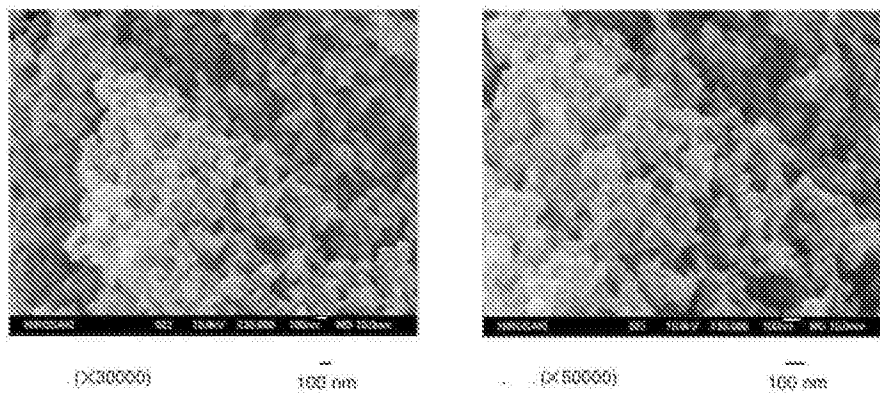
[図6]



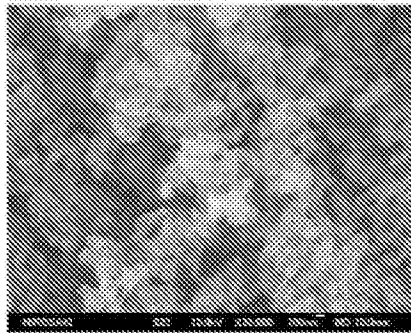
W/O emulsion stabilized by span 80



[図7]

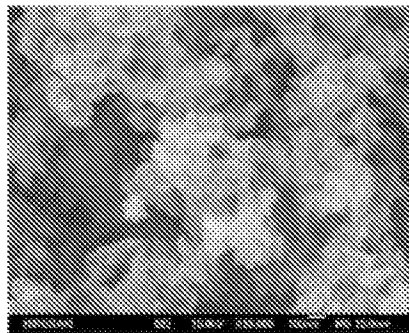


[図8]



(X30000)

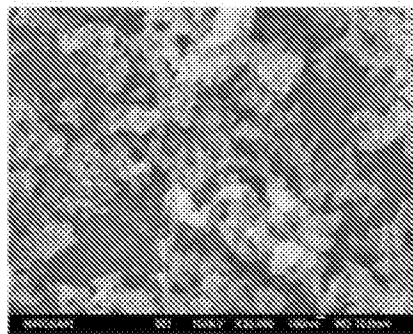
100 nm



(X50000)

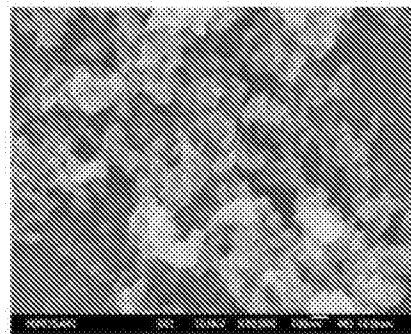
100 nm

[図9]



(X30000)

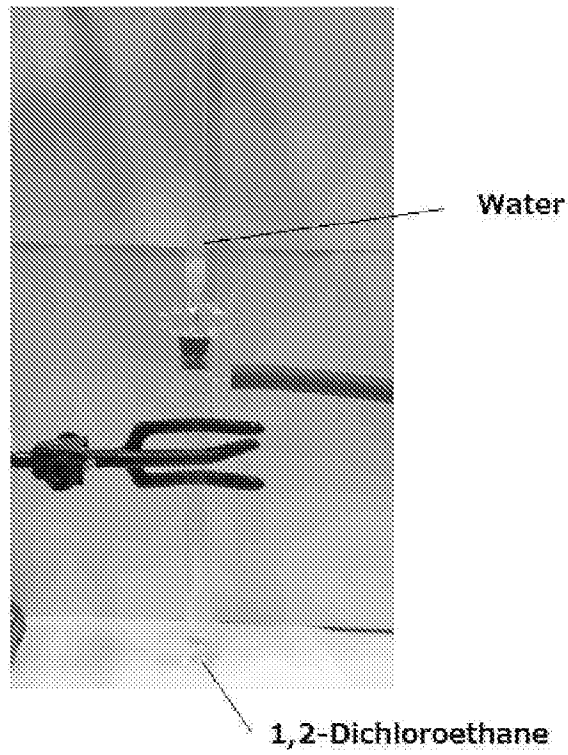
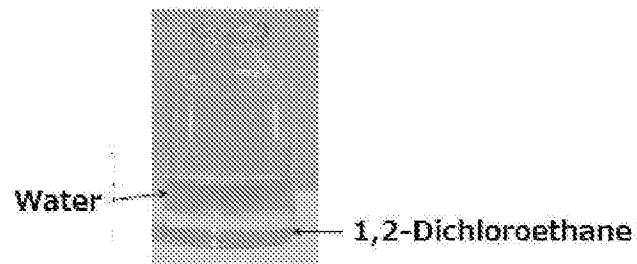
100 nm



(X50000)

100 nm

[図10]

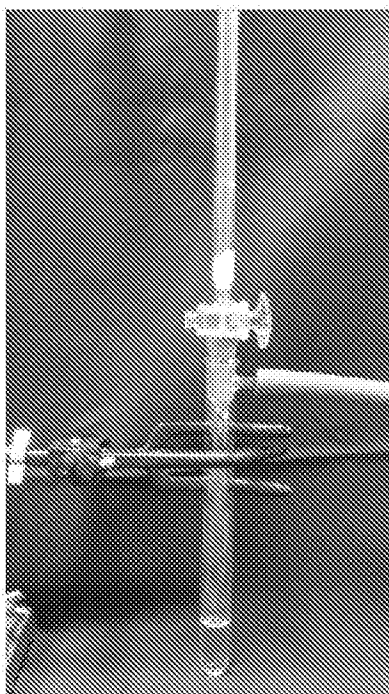


[図11]

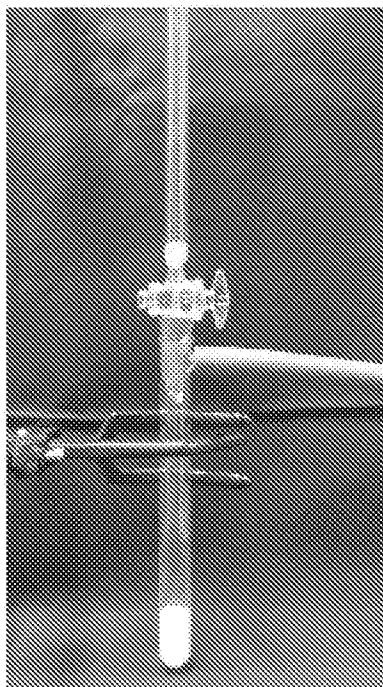


W/O emulsion

1,2-Dichloroethane + Water

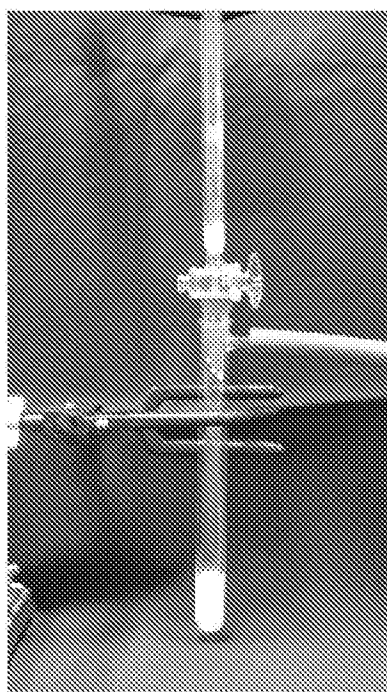
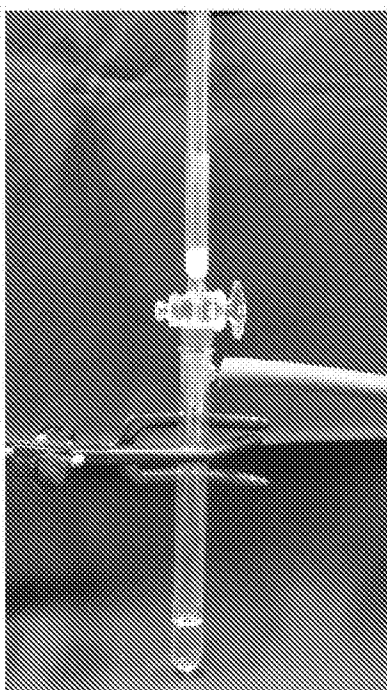
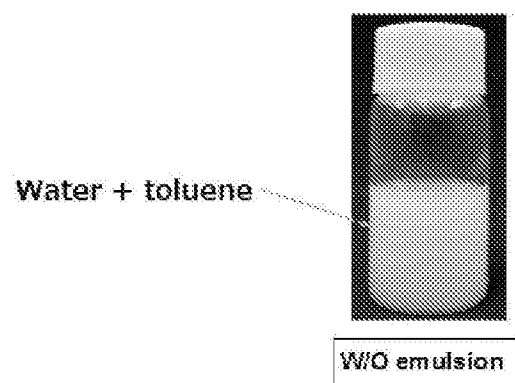


(a)

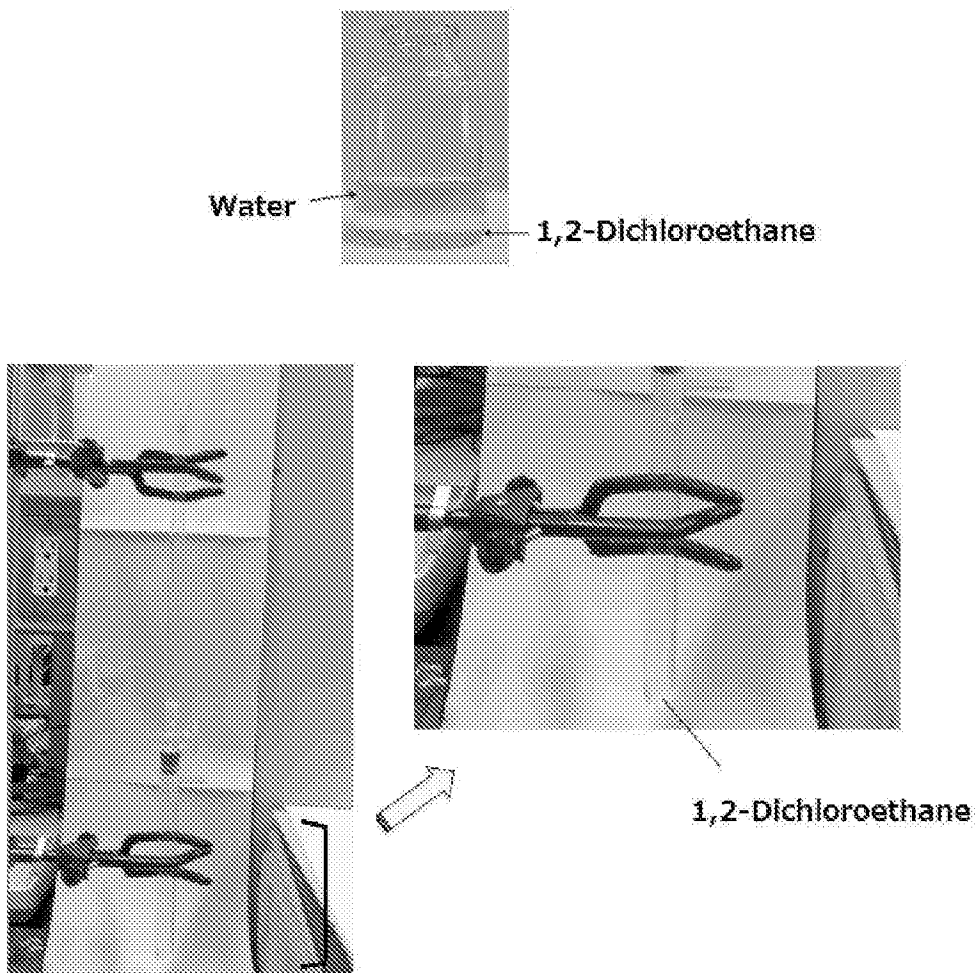


(b)

[図12]



[図13]



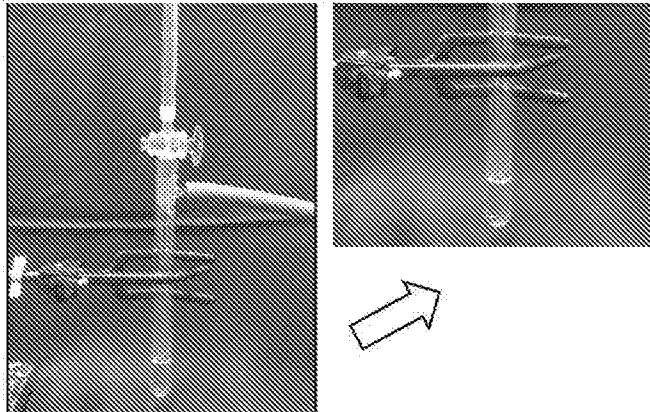
[図14]



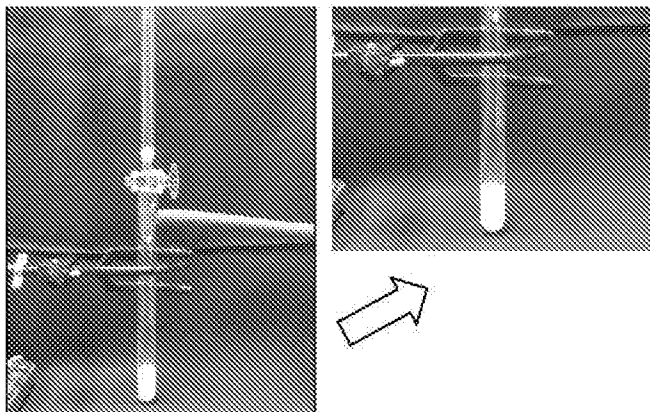
W/O emulsion

1,2-Dichloroethane + Water

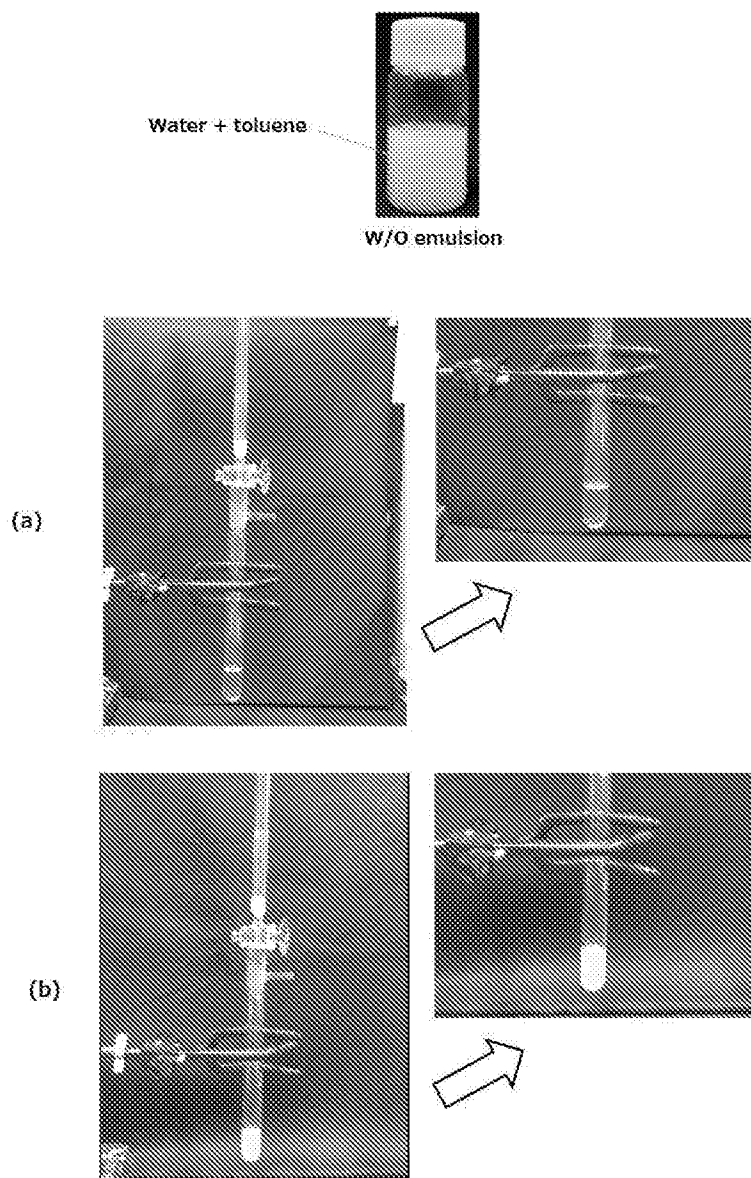
(a)



(b)



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D17/05(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)

B01D17/05, B01D17/04, C02F1/00, C09K3/32, C10G33/08, C08G77/442

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-209300 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 24 September 2010 (24.09.2010), claims 1 to 7; paragraphs [0060] to [0071] (Family: none)	1-6
A	JP 2012-091168 A (Kagawa University), 17 May 2012 (17.05.2012), claim 8 (Family: none)	1-6
A	JP 2000-000401 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 07 January 2000 (07.01.2000), claims 1 to 3 (Family: none)	1-6

☒ 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
09 May 2016 (09.05.16)

Date of mailing of the international search report
17 May 2016 (17.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056543

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-077383 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2010-235943 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D17/05 (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. B01D17/05, B01D17/04, C02F1/00, C09K3/32, C10G33/08, C08G77/442

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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
A	JP 2010-209300 A (日本化学工業株式会社) 2010.09.24, 請求項 1-7, 段落[0060]-[0071] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2012-091168 A (国立大学法人 香川大学) 2012.05.17, 請求項 8 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-000401 A (工業技術院長) 2000.01.07, 請求項 1-3 (ファミリーなし)	1-6

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

09.05.2016

国際調査報告の発送日

17.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

関根 崇

4 Q

3838

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

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
A	JP 2010-077383 A (日本化学工業株式会社) 2010. 04. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2010-235943 A (日本化学工業株式会社) 2010. 10. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-6