

(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2010-75826

(P2010-75826A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
C O 2 F	1/28	(2006.01)	C O 2 F	1/28	A	4 D 6 2 4	
B O 3 C	1/00	(2006.01)	B O 3 C	1/00	A	4 G O O 2	
B O 1 J	20/26	(2006.01)	B O 1 J	20/26	B	4 G O 6 6	
B O 1 J	20/34	(2006.01)	B O 1 J	20/34	G		
C O 1 G	49/08	(2006.01)	C O 1 G	49/08	A		

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-246132 (P2008-246132)	(71) 出願人	000003078
(22) 出願日	平成20年9月25日 (2008.9.25)		株式会社東芝
			東京都港区芝浦一丁目1番1号
		(74) 代理人	100075812
			弁理士 吉武 賢次
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100094640
			弁理士 紺野 昭男
		(74) 代理人	100107342
			弁理士 横田 修孝
		(72) 発明者	村 井 伸 次
			東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能性粒子およびそれを用いた水処理方法

(57) 【要約】

【課題】水処理において、不純物を効率よく吸着し、磁気で高速分離でき、作業性の良い機能性粒子の提供。

【解決手段】表面に両親媒性基が配置され、さらに両親媒性基の主鎖が共有結合のみで形成された磁性体粒子。ここで両親媒性基は、炭化水素基からなる疎水性部分と、アルキレンオキサイドなどの構造からなる親水性部分を有し、疎水性基は不純物を吸着する機能を、親水性基は機能性粒子を水中に安定に分散するための機能を有する、

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

磁性体粒子と、前記磁性体粒子の表面に担持された両親媒性基とを具備し、前記両親媒性基の主鎖が共有結合のみで形成されていることを特徴とする機能性粒子。

【請求項 2】

前記両親媒性基の疎水性部分が炭化水素基である、請求項 1 項に記載の機能性粒子。

【請求項 3】

前記両親媒性基の親水性部分が、アルキレンオキサイド基、およびポリビニルピロリドン鎖から選ばれるものである、請求項 1 または 2 に記載の機能性粒子。

【請求項 4】

前記磁性体粒子の平均粒子径が $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の機能性粒子。

【請求項 5】

前記両親媒性基が、磁性体粒子表面と共有結合により結合している、請求項 1 ～ 4 に記載の機能性粒子。

【請求項 6】

磁性体粒子がマグネタイトである、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の機能性粒子。

【請求項 7】

不純物を含む水に、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の機能性粒子を分散させ、前記機能性粒子の表面に前記不純物を吸着させ、吸着後の機能性粒子を磁力を利用して前記水から分離することを含むことを特徴とする、水処理方法。

【請求項 8】

前記の不純物を含む水が工業排水である、請求項 6 に記載の水処理方法。

【請求項 9】

前記の吸着後の樹脂複合体を、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、およびそれらの混合物から選ばれるいずれか 1 種類の有機溶媒により洗浄して再生し、さらなる水処理に利用する請求項 6 または 7 に記載の水処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水質浄化や固液分離等を行なうのに有用な機能性粒子に関するものである。特に、本発明は被処理水中で分離すべき物質と結合させ、磁気分離技術により捕捉して、当該物質を被処理水中から分離するのに有用な機能性粒子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

昨今、工業の発達や人口の増加により水資源の有効利用が求められている。そのためには、工業排水などの廃水の再利用が非常に重要である。これらを達成するためには水の浄化、すなわち水中から不純物などを分離することが必要である。液体から不純物などを分離する方法としては、各種の方法が知られており、たとえば膜分離、遠心分離、活性炭吸着、オゾン処理、凝集による浮遊物質の除去などが挙げられる。このような方法によって、水に含まれるリンや窒素などの環境に影響の大きい化学物質を除去したり、水中に分散した油類、クレイなどを除去したりすることができる。これらのうち、膜分離はもっとも一般的に使用されている方法のひとつであるが、水中に分散した油を除去する場合には膜の細孔に油が詰まり易く、膜の寿命が短くなり易いという問題がある。このため、水中の油類を除去するには膜分離は適切でない場合が多い。このため重油等の油類が含まれている水から、それらを除去する手法としては、例えば重油の浮上性を利用して、水上に設置されたオイルフェンスにより水の表面に浮いている重油を集め、表面から吸引および回収する方法、または、重油に対して吸着性をもった疎水性材料を水上に敷設し、重油を吸着させ回収する方法等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0003】

また、固液分離等を目的とし、フィルターを用いて被処理水を濾過して有機物などからなる不純物等（以下、簡単のために不純物という）を分離し除去する浄化装置が知られている。このような浄化装置においては、微細な開口部を有するフィルターを具備し、そのフィルターを被処理水が通過するように構成される。被処理水中の不純物は、その投影面積（または投影直径）が、フィルターの開口部投影面積（または開口部径）よりも大きい場合は通過できずに捕捉分離され、フィルターを透過した水が浄化水として回収される。さらに、同じフィルターで処理を繰り返すと、フィルターの入口側に不純物が順次堆積し圧力損失が増大して通水量が低下するという問題が発生する。このような問題が発生した場合、処理をいったん停止し、フィルターに浄化水などを逆方向から流してフィルターに堆積した不純物を除去しなければならない。

10

【0004】

また、フィルターで分離できない微細な不純物を分離する必要がある場合には、凝縮剤によって、フィルターにより分離できる数百マイクロメートル程度の大きさの凝集体を形成させて、分離する。具体的には、被処理水に硫酸バン土やポリ塩化アルミニウム等の凝集剤を添加し、被処理水中にアルミニウムイオン等が発生させ、攪拌により不純物を凝集させる。相対的に大きい凝集体にすることによりフィルターで汚不純物を除去することができ、水質の高い浄化水を得ることができる。分離された凝集体は、スラッジとしてそのまま、あるいはコンポスト化されて、処分場や焼却場に運搬される。

【0005】

20

しかし、このようにフィルターを用いた分離方法では、いくつかの改良すべき点が存在する。

【0006】

まず、不純物が堆積したフィルターを洗浄水の逆流により洗浄し、その洗浄水と被処理物の混合水をスラッジとして分離部系から排除する構成であるため、一般的にスラッジの含水率が極めて大きくなる。ここでスラッジをトラックで処分場や焼却場に運搬する場合、コンポスト化する場合も含めて、運搬コストを下げるために含水率を小さくすることが好ましい。このためには一般的には遠心脱水機やベルトプレス機等の脱水手段を使用してスラッジの脱水処理が行われる。含水率の大きいスラッジの場合、脱水能力に優れた脱水手段が必要となり、その装置のコストや運転エネルギー費が増大する。

30

【0007】

また、分離処理を継続的に行う場合には、濾過処理、すなわち不純物のフィルターへの堆積、とフィルターに堆積した不純物の洗浄とを交互に行なう必要があり、濾過処理を定期的に中断する必要がある、処理量の低下を招くという課題があった。

【0008】

さらに、大量の被処理水の濾過を行なうには大面積のフィルターを使用しなければならず、浄化装置が大きくなるという問題がある。また、凝集剤を用いて回収する方法は、コストの面で不利となる。

【0009】

以上のように、フィルターを用いて不純物を除去する方法には改良の余地があった。

40

【0010】

一方、特許文献1に示されているように、磁性体粒子の表面に疎水性皮膜を形成させて磁性体粒子に油分吸着性を持たせ、それを水上に散布し、油分、すなわち不純物を吸着した磁性体粒子を水と共に汲み上げ、磁気分離浄化装置によって重油を回収する方法が検討されている。ここで、磁気分離浄化装置は磁気力によって磁性体粒子を集め、回収する装置である。

【0011】

また磁気分離浄化装置は、磁性体粒子に磁気力を作用させ分離回収を行うものであるが、表面に疎水性皮膜が形成されていない磁性体粒子を、凝集剤と共に被処理水中に添加し、被処理水中に含まれる非磁性物質を磁性体粒子と凝集させ、磁性体粒子を核とした凝集

50

体を形成させ、磁気力によってそれを分離回収することもできる。このように、表面に疎水性皮膜を有する磁性体粒子を用いなくても、前処理を施すことによって磁気分離によって分離・回収することができる。

【0012】

しかし、本発明者らの検討によれば、特許文献1に記載されたような表面に疎水性皮膜を有する磁性体粒子は、表面が疎水性であるために被処理水への分散性が不十分であり、改良の余地があることがわかった。分散性が不十分であると、不純物が十分に磁性体粒子に吸着しないために、不純物除去も不十分になってしまう傾向にあった。

【特許文献1】特開2000-176306号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、上記のような課題を解決し、被処理水に含まれる不純物を効率よく、かつ低コストで分離可能な機能性微粒子、およびそれを用いた水処理方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明による機能性粒子は、磁性体粒子と、前記磁性体粒子の表面に担持された両親媒性基とを具備し、前記両親媒性基の主鎖が共有結合のみで形成されていることを特徴とするものである。

【0015】

また、本発明による水処理方法は、不純物を含む水に、前記の機能性粒子を分散させ、前記機能性粒子の表面に前記不純物を吸着させ、吸着後の機能性粒子を磁力を利用して前記水から分離することを含むことを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、水処理において有用な機能性粒子、すなわち被処理水中に含まれる不純物、特に有機系の汚濁物を効率よく吸着し、吸着後には磁気を用いて高速分離できる、作業性のよい機能性粒子が提供される。さらに、本発明によれば、前記の機能性粒子を用いた、効率が良く、低コストの水処理方法が提供される。この水処理方法では、水中に浮遊している物質を吸着した機能性粒子を溶液に均一に分散した状態から磁気をかけることで1点に集中させることが容易であり、水を浄化するだけでなく、水中に浮遊している目的物質を回収することにも用いることができる。

【0017】

なお、本発明における機能性粒子は、表面に両親媒性基が配置されているために、水と油（不純物）との両方に対して親和性が高い。疎水性部分（すなわち親油性部分）により不純物と結合し、親水性部分の作用により水中における分散安定性が高い。この結果、不純物を吸着した機能性粒子は水中に安定に分散して懸濁状態となり、磁気により効率よく不純物を回収することができる。また、両親媒性基の主鎖が共有結合のみで形成されているために化学的に安定であり、処理する水のpHなどの影響を受けにくく、また再生する場合にも壊れにくい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

機能性粒子

本発明の機能性粒子に用いられる磁性体粒子は、磁性体からなるものであれば、特に限定されるものではない。用いられる磁性体は、室温領域において強磁性を示す物質であることが望ましい。しかし、本発明の実施に当ってはこれらに限定されるものではなく、強磁性物質を全般的に用いることができ、例えば鉄、および鉄を含む合金、磁鉄鉱、チタン鉄鉱、磁硫鉄鉱、マグネシアフェライト、コバルトフェライト、ニッケルフェライト、バリウムフェライト、などが挙げられる。これらのうち水中での安定性に優れたフェライト

10

20

30

40

50

系化合物であればより効果的に本発明を達成することができる。例えば磁鉄鉱であるマグネタイト (Fe_3O_4) は安価であるだけでなく、水中でも磁性体として安定し、元素としても安全であるため、水処理に使用しやすいので好ましい。また、磁性体粒子は、球状、多面体、不定形など種々の形状を取り得るが特に限定されない。用いるに当たって望ましい磁性体粒子の粒径や形状は、製造コストなどを鑑みて適宜選択すれば良く、特に球状または角が丸い多面体構造が好ましい。鋭角な角を持つ粒子であると、表面を被覆するポリマー層を傷つけ、樹脂複合体の形状を維持しにくくなってしまうことがあるためである。これらの磁性粉は、必要であれば Cu メッキ、Ni メッキなど、通常メッキ処理が施されているようにもよい。

【0019】

なお、本発明において磁性体粒子とは、その粒子がすべて磁性体で構成される必要はない。すなわち、非常に細かい磁性体粉末が樹脂等のバインダーで結合されたものであってもよい。また、磁性体粒子は、その表面が腐食防止などの目的で表面処理されているようにもよい。すなわち、後述するように、最終的に得られる機能性粒子が、水処理において磁力によって回収される際に、磁力が及ぶだけの磁性体を含むことだけが必要である。

【0020】

また、磁性体粒子の平均粒子径は特に限定されないが、一般に $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ であればよく、好ましくは $0.5 \sim 500 \mu\text{m}$ である。平均粒子径が過度に小さい場合、磁場による力が小さくなるために磁気による回収が困難になる可能性があり、過度に大きい場合は比表面積が小さくなるために不純物の回収率が悪くなる可能性がある。ここで、平均粒子径は、レーザー回折法により測定されたものである。具体的には、株式会社島津製作所製の S A L D - D S 2 1 型測定装置 (商品名) などにより測定することができる。また、そのほか X 線回折測定、透過型電子顕微鏡 (TEM) 測定により測定することもできる。

【0021】

本発明による機能性粒子は、磁性体粒子の表面に両親媒性基が担持されたものである。ここで、両親媒性基とは、疎水性または親油性の部分と、親水性の部分との両方を具備した有機基を意味する。

【0022】

ここで疎水性部分とは、一般的には炭化水素鎖であり、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素のいずれであってもよい。ここで、炭化水素基は極性基により置換されていないことが好ましい。また、親水性部分とは、極性の比較的高い基であり、具体的にはカルボキシル基、水酸基、スルホン酸基、リン酸基などの酸性基、アミノ基などの塩基性基が挙げられる。また、酸基がアルカリ性化合物と、または塩基性基が酸性化合物と反応した塩となってもよい。このような基として、アンモニウム基 ($-\text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3$; $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は水素または炭化水素基であって、少なくともひとつは炭化水素基である)、カルボキシレート基 ($-\text{COO}^-\text{N}^+\text{HR}^4\text{R}^5$; $\text{R}^4 \sim \text{R}^5$ は水素または炭化水素基である) などが挙げられる。

【0023】

また、そのほかに、アルキレンオキシド鎖 ($-(\text{O}-(\text{CH}_2)_p)_q-$; p および q はそれぞれ 1 以上の数)、ポリビニルピロリドン鎖など、あるいはカルボキシレート基 ($-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$)、イミノ基 ($-\text{NH}-$)、カルボニルイミド基 ($-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$)、スルホニル基 ($-\text{SO}_2-$) などの 2 価基、も挙げられる。ここで、親水性部分は共有結合のみから形成されていること、言い換えるとイオン結合を含んでいないことが好ましい。これらのうち、特に好ましいのは、アルキレンオキサイド基、およびポリビニルピロリドン鎖である。

【0024】

本発明における両親媒性基は、前記の疎水性部分と親水性部分とを組み合わせたものである。そして、本発明における両親媒性基は、その主鎖が共有結合のみから形成されているものである。ここで、両親媒性基の主鎖とは、磁性体粒子の表面に結合された両親媒性

10

20

30

40

50

基の一端から、他端まで連続して配列した原子群をいう。もし、両親媒性基が分岐鎖構造をとる場合には、もっとも長い鎖をいう。両親媒性基の主鎖が共有結合のみから形成されるとは、言い換えると主鎖の配列中にイオン結合を含まないということである。したがって、前記したアンモニウム基やカルボキシレート基などのイオン性結合を含む親水性部分は、主鎖に含まれてはならない。ただし、これらのイオン結合を含む親水性基は、両親媒性基の側鎖にあってもよい。

【0025】

このように、本発明において両親媒性基が共有結合のみから形成されることによって、機能性粒子は優れた安定性を発揮する。機能性粒子が被処理水中に分散されたときに、両親媒性基の一部が磁性体粒子から脱離すると、被処理水が汚染されてしまう場合がある。これは、両親媒性基の主鎖にイオン結合が含まれていると、被処理水のpHなどによっては主鎖がその部位で切断されてしまい、切断された部分が被処理水中に遊離してしまうことがあるためである。したがって、両親媒性基の分子鎖が切断されないように、両親媒性基の主鎖が共有結合のみで形成されていることが必要である。もっとも好ましくは、両親媒性基のすべてが共有結合で形成されており、側鎖を含めてイオン結合を含んでいないことが好ましい。

【0026】

本発明における両親媒性基において、親水性基の結合箇所は特に限定されないが、磁性体粒子に結合したとき、磁性体粒子に近接した位置に親水性基があることが好ましい。このような構造をとることで、機能性粒子が水中に分散されたときに、機能性粒子から伸びた疎水性基で水中の不純物を捕捉し、機能性粒子の近傍にある親水性基で分散状態を維持することができる。特に、疎水性基が長い場合には、不純物を巻き込むように細くするため、不純物が脱離しにくくなるので好ましい。

【0027】

磁性体粒子の表面に、両親媒性基を担持させる方法は任意の方法を用いることができる。しかしながら、機能性粒子が被処理水中に分散されたときに、両親媒性基が磁性体粒子から脱離すると、両親媒性基が途中で切断された場合と同様に被処理水が汚染されてしまう場合がある。したがって、両親媒性基が磁性体粒子の表面から脱離しないように、両親媒性基が磁性体粒子の表面に共有結合で結合していることが好ましい。すなわち、磁性体粒子の表面に両親媒性基を配置するためのひとつの好ましい方法は、両親媒性基を有する有機物を直接磁性体表面に反応させるものである。

【0028】

磁性体粒子が、マグネタイトなどの磁性体のみからなるものである場合、その表面は酸化物の酸素原子が露出している。したがって、その表面を適当に処理し、表面に水酸基を形成させることで、両親媒性基、またはその前駆体を有する有機物と反応しやすくすることができる。このように磁性体粒子の表面を処理する方法としては、エタノールなどの有機溶媒による洗浄、UV洗浄、プラズマ処理等が挙げられる。

【0029】

また、微細な磁性体粉末と樹脂などのバインダーとからなる組成物から形成された磁性体粒子を用いる場合には、バインダーに有機物と反応しえる官能基を導入しておくことで、両親媒性基を磁性体粒子と化学的に結合させることもできる。

【0030】

さらに、磁性体粒子の表面をカップリング剤により処理することも可能である。この方法では、磁性体粒子の表面にカップリング剤を反応させ、磁性体表面に化学結合したカップリング剤を介して両親媒性基を有する有機物を反応させたり、カップリング剤を両親媒性基の前駆体とし、それに別の有機物を反応させて両親媒性基を形成させたりするものである。これら方法によれば、磁性体粒子の表面に両親媒性基をより堅牢に固定することができ、被処理水の逆汚染を防げるので好ましい。

【0031】

なお、このようにカップリング剤を反応させて両親媒性基を磁性体粒子の表面に配置す

る場合には、カップリング剤の反応に先立って、前記したように磁性体粒子の表面に洗浄などの処理により水酸基を形成させることが好ましい。このとき、磁性体粒子の表面に水酸基を形成させるために行う処理は、簡便であることからアルコール洗浄が好ましい。

【0032】

好ましいカップリング剤としては、磁性体表面への反応性や結合強度の観点から、磁性体粒子の表面に存在する水酸基などと、両親媒性基を有する化合物または両親媒性基の前駆体化合物との両方に対して反応性の基を有するカップリング剤が好ましい。このような反応性の基としてはアルコキシ基やカルボニルハライド基（ $-\text{C}(=\text{O})\text{X}$ ：Xはハロゲン原子）が挙げられる。特に、両親媒性基を構成する有機物との反応性として、共有結合によって結合させるという観点から、カルボニルハライド基を有するカップリング剤が好ましい。具体的には、テレフタロイルジクロライド、フタロイルジクロライド、マロニルジクロライド、などが挙げられる。

10

【0033】

これらの反応性基を有するカップリング剤で磁性体粒子表面を処理して、その表面に反応性基を配置し、この反応性基に両親媒性基を有する化合物または両親媒性基の前駆体化合物を反応させることにより、両親媒性基を磁性体粒子表面に配置することができる。このような反応により、形成される両親媒性基は、磁性体粒子に近接した位置に親水性基を有し、それを介して炭化水素基を有するものである。

【0034】

このような両親媒性基を有する化合物としては、親水性部分として、アルキレンオキシド基（例えばエチレンオキシド、プロピレオンオキシドなど）、またはポリビニルピロリドン鎖を有し、その一端に疎水性基として炭化水素基を有する化合物が挙げられる。このような化合物は、疎水性基が結合した末端とは反対側に水酸基を有しており、その水酸基が前記のカップリング剤と反応することにより、磁性体粒子の表面に担持される。

20

【0035】

なお、一般に疎水性基としては炭素数が4以上30以下、好ましくは10以上18以下の脂肪族基、炭素数6以上、好ましくは8以上、の芳香族基などが挙げられる。なお、ここでいう脂肪族基または芳香族基の炭素数は、それを有する有機物がカルボン酸である場合にはカルボキシル基の炭素数を含めたものである。

【0036】

また、カップリング剤として水酸基を有するカップリング剤を用い、その水酸基の一部に、疎水性基である炭化水素基を有するハロゲン化炭化水素を反応させることによって、磁性体粒子表面に疎水性基および親水性基を配置することができる。この場合、ハロゲン化炭化水素と反応せずに残っている水酸基は、そのまま機能性粒子の表面に配置された親水性基として作用しえる。

30

【0037】

水処理方法

本発明による水処理方法は、不純物を含む水から、不純物を分離するものである。ここで、不純物とは、処理しようとする水に含まれており、その水を利用するに当たって除去すべきものを意味する。また、このように被処理水から分離する有機物を便宜的に不純物と呼んでいるが、その有機物を再利用するために分離するものであってもよい。

40

【0038】

本発明においては、機能性粒子の表面に配置された両親媒性基の疎水性部分によって、被処理水中の油類などの有機物を吸着する。したがって、本発明における水処理方法は、不純物として有機物、特に油類を含む水を処理するものであることが好ましい。ここで油類とは、一般に常温において液体であり、水に難溶性であり、粘性が比較的高く、水よりも比重が低いものをいう。より具体的には、動植物性油脂、炭化水素、芳香油などである。これらは、脂肪酸グリセリド、石油、高級アルコールなどに代表される。これらの油類はそれぞれ有する官能基などに特徴があるので、それに応じて樹脂複合体を構成するポリマーを選択することがこのましい。

50

【0039】

本発明による水処理方法は、まず、前記の不純物を含む水に、前記の機能性粒子を分散させる。機能性粒子の表面には両親媒性が配置されており、その疎水性部分と不純物との親和性により、不純物が機能性粒子に吸着される。本発明による機能性粒子の吸着率は、不純物濃度や分散させる機能性粒子の添加量にも依存するが、非常に高いものである。具体的には、十分な量の樹脂複合体を添加した場合には、一般に80%以上、好ましくは97%以上、より好ましくは98%以上、最も好ましくは99%以上の不純物が樹脂複合体の表面に吸着される。

【0040】

機能性粒子の表面に不純物を吸着させた後、機能性粒子が分離され、水から不純物が除去される。ここで、機能性粒子を分離する際には、磁力が利用される。すなわち、コアに用いられている磁性体粒子が磁石により吸引されるので、機能性粒子を簡便に回収することができる。ここで、重力による沈降や、サイクロンを用いた遠心力による分離を、磁気による分離と併用することも可能であり、それらの併用により、作業性を改善し、さらに迅速に回収をすることが可能となる。

【0041】

水処理の対象とされる水は特に限定されない。具体的には工業排水、下水、生活排水などに用いることができる。処理しようとする水に含まれる不純物濃度も特に限定されないが、過度に不純物濃度が高い場合には、機能性粒子が多量に必要となるため、別の手段により不純物濃度を下げてから本発明による水処理方法に付すほうが効率的である。具体的には、本発明による水処理方法は、不純物濃度が1%以下の水に用いることが好ましく、0.1%以下の水に用いることがより好ましい。

【0042】

また、水処理の対象とされる水のpHも特に限定されない。両親媒性基の主鎖がイオン結合を含んでいる場合には、水が強酸性または強アルカリ性であると分解されてしまう可能性もある。しかし、本発明においては両親媒性基の主鎖が共有結合のみから形成されているので分解されにくい、両親媒性基の分解による水の汚染や、水処理能力の低下は起こりにくい。

【0043】

処理後に回収された機能性粒子は、再生して再利用することも可能である。再生するためには吸着された不純物を機能性粒子表面から除去することが必要である。このような不純物除去を行うためには、溶媒による洗浄を用いることが好ましい。この場合に用いられる溶媒は、粒子表面の両親媒性基を破壊せず、不純物を溶解しえる溶媒、たとえばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、n-ヘキサン、シクロヘキサンおよびそれらの混合物を用いることが好ましい。また、それ以外の溶媒であっても、不純物の種類などに応じて利用が可能である。なお、本発明における機能性粒子に担持されている両親媒性基は、主鎖が共有結合のみで形成されているために化学的に安定であり、再生に用いられる溶媒に対する制限が少なく、より簡便に、かつ機能性粒子を破壊することなく再生が可能である。

【0044】

本発明を諸例を用いて説明すると以下の通りである。本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0045】

実施例 1

磁性体粒子（平均粒子径5 μm ）を準備し、その表面を洗浄することにより粒子表面に水酸基を形成させた。具体的には、エタノール中に磁性体粒子を添加し、室温で攪拌した後、5,000rpmで3分間遠心分離を行って上澄みを除去し、さらに超純水を用いて同様の操作により3回洗浄を行った。その後、100℃で30分乾燥させ、完全に水分を除去した。これにより表面に水酸基が形成された磁性体粒子（1）を得た。

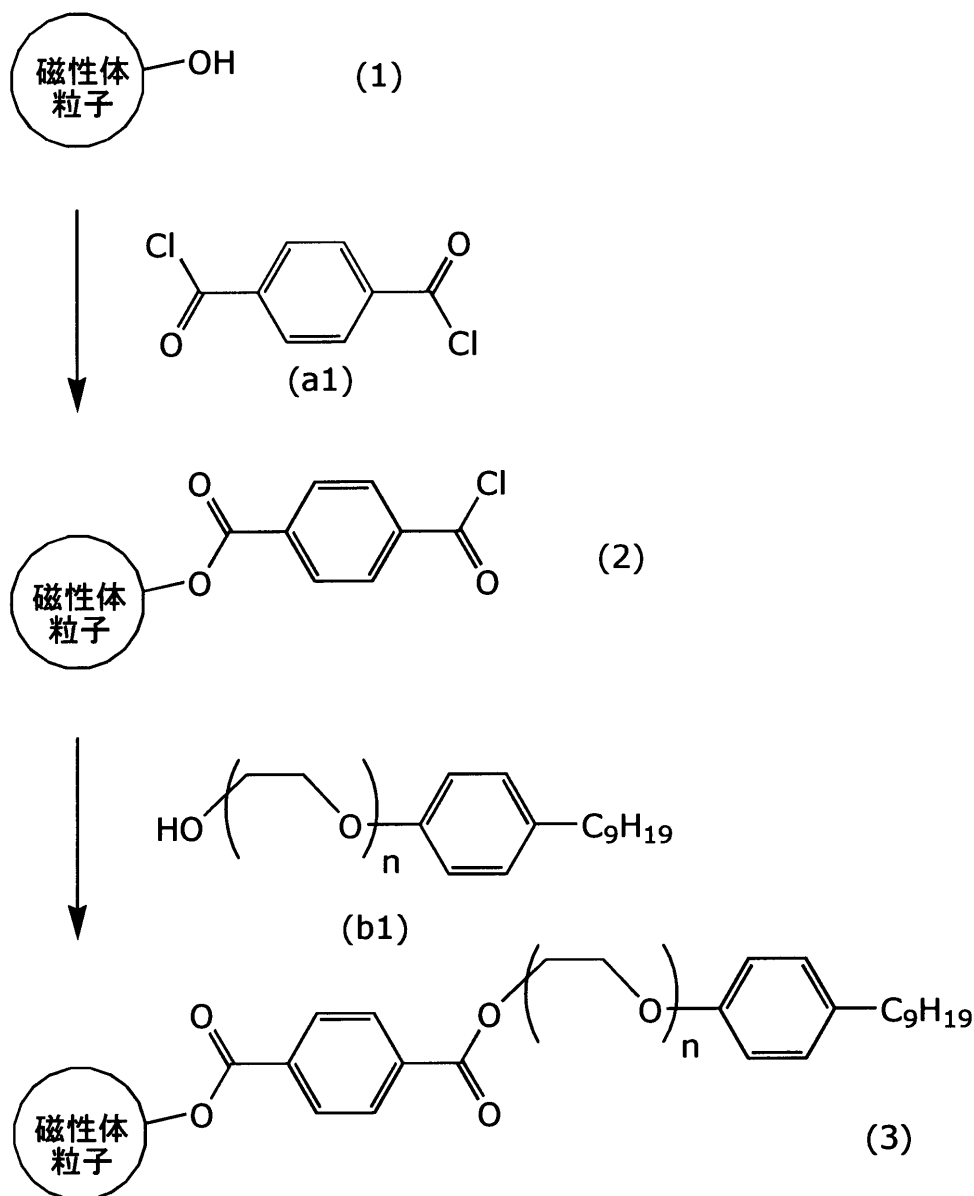
【0046】

次に磁性体粒子（１）に、テレフタロイルクロライド（a１）を反応させた。すなわち、上記の処理を行った磁性体粒子 3 g を乾燥したテトラヒドロフラン（THF）30 ml に分散させ、これに大過剰のテレフタロイルクロライド 0.2 g を加え、さらに乾燥したピリジン 0.16 g を加えて、70℃で２時間反応させた。これにより、表面にテレフタロイルクロライドが配置された磁性体粒子（２）を得た。得られた磁性体粒子（２）は単離せず、次の反応に付した。

【００４７】

表面処理後の磁性体粒子（２）を含む、THFを母液とする分散液中に、大過剰のポリオキシエチレン（１００）ノニルフェニルエーテル（b１）4.6 g（シグマ・アルドリッチ社より I G E P A L（登録商標名）CO-990として市販：n＝約１００）を加え、２時間攪拌した。反応後、未反応の原料をTHFと超純水を用いてそれぞれ３回洗浄して、粒子の表面にテレフタロイル骨格を介して親油性基が結合した機能性粒子（３）を得た。

【化１】



【００４８】

表面処理後の磁性体粒子のIRを測定したところ、テレフタロイルジクロライド由来のカルボニル基のピークが観察された。この結果から、磁気微粒子表面にテレフタロイルモ

ノクロライド基が配置されたことが確認された。

【0049】

得られた機能性微粒子の平均粒子径は、X線回折測定、透過型電子顕微鏡（TEM）測定のいずれにおいても $4\mu\text{m}$ と測定された。また表面処理の前後で粒子の形状が変化していないことが確認された。

【0050】

50mlの比色管に、水20ml、および油40 μl を導入し、さらに得られた機能性粒子0.1gを加え、1分間振とうさせて油を機能性粒子に吸着させた。

【0051】

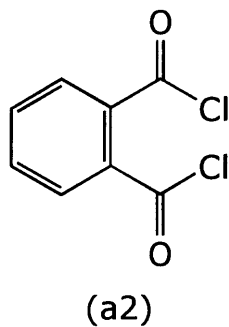
比色管中の試料から磁石を用いて機能性粒子を除去し、代替フルオロカーボン溶媒H-997（商品名：堀場製作所株式会社製）を10ml加えて未吸着の油を抽出し、油分濃度計OCMA-305（商品名：堀場製作所株式会社製）で未吸着の油の濃度を測定した。その結果、未吸着の油の濃度は5ppm以下であった。

【0052】

実施例 2

テレフタロイルクロライド（a1）をフタロイルジクロライド（a2）に変更した以外は実施例1と同様にして機能性粒子を合成し、同様の方法で評価した。

【化2】

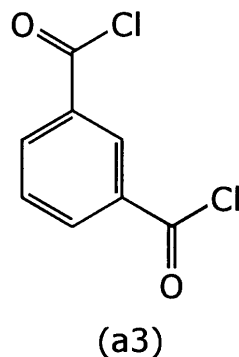


【0053】

実施例 3

テレフタルクロライドをイソフタルクロライド（a3）に変更した以外は実施例2と同様にして機能性粒子を合成し、同様の方法で評価した。

【化3】

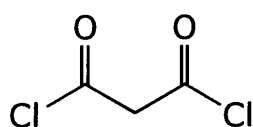


【0054】

実施例 4

テレフタロイルクロライド（a1）をマロニルジクロライド（a4）に変更した以外は実施例1と同様にして機能性粒子を合成し、同様の方法で評価した。

【化 4】



(a4)

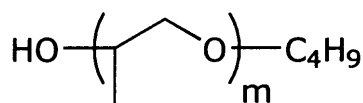
【 0 0 5 5 】

10

実施例 5

ポリオキシエチレン（100）ノニルフェニルエーテル（b1）をポリ（プロピレングリコール）モノブチルエーテル（b2）（ $m = 100$ ）に変更した以外は実施例1と同様にして機能性粒子を合成し、同様の方法で評価した。

【化 5】



(b2)

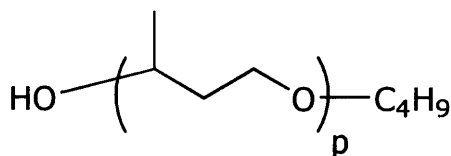
20

【 0 0 5 6 】

実施例 6

ポリオキシエチレン（100）ノニルフェニルエーテル（b1）をポリ（ブチレングリコール）モノブチルエーテル（b3）（ $p = 100$ ）に変更した以外は実施例5と同様にして機能性粒子を合成し、同様の方法で評価した。

【化 6】



(b3)

30

【 0 0 5 7 】

比較例 1

磁性体粒子（1）に γ -アミノプロピルシリルトリメトキシシランを反応させた。すなわち、磁性体粒子（1）3 g を水 30 ml に分散させ、これに大過剰の γ -アミノプロピルシリルトリメトキシシラン 0.1 g を加え、室温で 3 時間反応させた。反応後、未反応の γ -アミノプロピルシリルトリメトキシシランを、エタノールを用いて 3 回、超純水を用いて 3 回洗浄して除去した。これを水 30 ml とエタノール 30 ml の混合溶液に分散させて、安息香酸 0.3 g を含むエタノール水溶液 10 ml を加えて、70℃で 1 時間攪拌した。反応後、未反応の安息香酸を、エタノールを用いて 3 回、超純水を用いて 3 回洗浄した。得られた機能性粒子を実施例1と同様の方法で評価した。

40

【 0 0 5 8 】

得られた結果は表1に示すとおりであった。

【 0 0 5 9 】

50

両親媒性基が共有結合のみで構成されている実施例 1～6 は、油の吸着能が優れていること、分散性と回収性についても優れていたことが判明した。

【0060】

一方、両親媒性基の主鎖がイオン結合を含む機能性粒子（比較例 1）は、分散性と回収性は良好なものの油の吸着能が本発明による機能性粒子に比較して劣ることがわかる。これは機能性粒子の表面がイオンで覆われているために極性が強く、疎水性である油との親和性が低いため意図考えられる。

【0061】

【表 1】

表1

	未吸着油濃度割合(%)	分散性	回収性
実施例1	0.2	良	良
実施例2	0.3	良	良
実施例3	0.3	良	良
実施例4	0.5	良	良
実施例5	1.3	良	良
実施例6	0.9	良	良
比較例1	48.8	良	良

フロントページの続き

(72)発明者 河 野 龍 興
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 藤 枝 新 悦
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 深 谷 太 郎
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 辻 秀 之
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 鈴 木 昭 子
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 足 利 伸 行
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

Fターム(参考) 4D624 AA04 AB06 BA17 BB01 BC04 DA07 DB11

4G002 AA04 AB02 AE05

4G066 AB01D AB02D AB03D AB05D AB06D AB21D AC12B AC22A AC22B AC33B

AE04B AE05B AE19C AE20C BA09 BA20 BA50 CA05 DA08 GA11