(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3798071号
(P3798071)
(45)発行日　平成18年7月19日(2006.7.19)　(24)登録日　平成18年4月28日(2006.4.28)

(51)Int.Cl.　F I
B01D 71/26 (2006.01)　B01D 71/26
C02F 1/44 (2006.01)　C02F 1/44　B

請求項の数 3　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平8-153203
(22)出願日　平成8年5月24日(1996.5.24)
(65)公開番号　特開平9-313904
(43)公開日　平成9年12月9日(1997.12.9)
審査請求日　平成15年5月7日(2003.5.7)

(73)特許権者　000105040
クロリンエンジニアズ株式会社
東京都江東区深川２丁目６番１１号　富岡橋ビル
(74)代理人　100096714
弁理士　本多　一郎
(74)代理人　100101878
弁理士　木下　茂
(72)発明者　豊田　公義
東京都江東区深川２丁目６番１１号　豊岡橋ビル　クロリンエンジニアズ株式会社内
(72)発明者　吉田　寛
岡山県玉野市東高崎２４番地６号　クロリンエンジニアズ株式会社　岡山事業所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】透水濾過膜の親水化方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
多孔性有機系ポリマーの疎水性素材で形成された透水濾過膜を、原料酸素ガスまたは空気を予め乾燥処理してオゾンガス発生器に供給することにより得られる、含有水分が１０ｐｐｍ以下の乾燥オゾンと接触処理して親水化することを特徴とする透水濾過の親水化方法。
【請求項２】
前記疎水性素材が、オレフィン系ポリマーである請求項１記載の透水濾過膜の親水化方法。
【請求項３】
前記オゾンが、酸素を原料にして発生される高濃度である請求項１または２記載の透水濾過膜の親水化方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は透水濾過膜の親水化方法に関し、詳しくは、特に家庭用浄水器に用いられる有機ポリマーの疎水性素材からなる中空糸膜等の透水性を向上させる透水濾過膜の親水化方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】

近年の工場排水や生活排水による湖沼や河川の汚染は著しく、それらを水源とする水道水は浄水場で多量の塩素を消毒剤として用いることから、トリハロメタン等の発癌性物質とされるハロゲン化物の発生のおそれがあると問題にされている。また、特に高温時期の水源での藻類の異常繁殖が原因とされる水道水の異臭味の苦情も多く問題となっている。更に、集合住宅やビル等の受水槽での汚染も問題となり、家庭での水道水を浄化するための浄水器の使用は著しいものがある。現在、市販されている家庭用浄水器の多くは、水道水中の溶存物質等の低減を目的に活性炭または活性炭と多孔性の濾過膜である中空糸膜とを組合わせて水処理するものであり、浄水場で多量に投入された塩素の残留塩素と受水槽や給水管等からの汚濁物の除去を目的としている。

上記家庭用浄水器において、活性炭との組合わせで用いられている中空糸膜の透水濾過膜としては、主に多孔性の有機系ポリマーフィルムが用いられている。これらの有機系ポリマーが疎水性素材であることはよく知られており、透水膜として用いる場合、透水性を高めるために、従来、表面に界面活性剤を塗布する等の処理を行っている。しかしながら、塗布する界面活性剤の臭気に対する苦情や、塗布した界面活性剤は使用により消失し易く、その消失により急激に透水性が低下するための苦情も多い。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、家庭用浄水器に用いられている疎水性素材の多孔性有機系ポリマー、特に、ポリオレフィン系ポリマーで形成される透水濾過膜の透水性を向上させ、界面活性剤の塗布を不要とすることを目的とする。即ち、界面活性剤塗布のような一時的な親水性でなく、中空糸膜表面を改質して親水化させることを目的とする。上記目的のため、発明者らは、先ず、汚染されている河川水や工場排水等の大量の汚染水を多孔性膜を用い処理する方法における類似の問題について検討した。それらの中で、特開平６－３４３８４３号公報提案の多孔性フッ素系ポリマーからなる透水濾過膜のオゾンによる表面親水化法が簡便であることから、家庭用浄水器の多孔性濾過膜への適用を検討した。この提案によれば、従来の汚染水の濾過浄化をオゾンを共存させることにより濾過膜の閉塞を防止できるが、同時に濾過膜が酸化劣化することから耐酸化性のフッ素系ポリマーが主に用いられ、そのフッ素系ポリマーが疎水性であることから親水化して透水量の増大を図るためになされたものである。この親水化方法はフッ素系ポリマー多孔性膜を、予めアルカリ処理してオゾン含有水中に浸漬処理してフッ素原子と水素原子との比率を所定にして親水性をより向上させるというものである。

【０００４】

発明者らは、上記提案の方法に基づき、家庭用浄水器に用いられる多孔性の有機系ポリマーの濾過膜、特に、多孔性オレフィン系ポリマーについて同様のオゾン処理による親水化を試みた。しかし、上記の提案された多孔性フッ素系ポリマーとは異なり、所望の親水性を得ることができないばかりか、アルカリ処理を施すためＯＨラジカルの生成により劣化して脆化することが確認された。発明者らは、このオゾン処理による親水化するという簡便な方法を、家庭用浄水器に使用されている多孔性有機系ポリマーの疎水性素材の濾過膜、特に多孔性オレフィン系ポリマー濾過膜の親水化方法として、新たに確立するべく更に検討した。その結果、多孔性の有機系ポリマー、特にオレフィン系ポリマーの透水濾過膜が、オゾン含有水や湿潤オゾンガスによる処理では親水化が図れないが、乾燥オゾンで処理することにより比較的短時間で劣化もなく優れた親水性となし得ることを見出し、本発明を完成した。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、多孔性有機系ポリマーの疎水性素材で形成された透水濾過膜を、乾燥オゾンと接触処理して親水化することを特徴とする透水濾過膜の親水化方法が提供される。

本発明の透水濾過膜の親水化方法において、有機系疎水性素材がオレフィン系ポリマーであることが好ましく、また、用いるオゾンガスが酸素を原料にして発生される高濃度であることが好ましい。

【０００６】
本発明は上記のように構成され、理由は明らかでないが、多孔性有機系ポリマーの疎水性素材、特に多孔性オレフィン系ポリマーで形成された透水濾過膜を乾燥オゾンガスを用いて接触処理することから、劣化されることなくオゾン含有水や湿潤オゾンでは得られない優れた親水性を付与することができる。
【０００７】
【発明の実施の形態】
以下、本発明について具体的に説明する。
本発明において親水化処理される透水濾過膜を形成する多孔性有機系ポリマーの疎水性素材としては、従来から家庭用浄水器の中空糸膜として用いられているものであればよく、特に限定されるものでない。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系ポリマーが一般的であり、それらの外、塩化ビニル系やフッ素系等のポリマーも用いることができる。透水濾過膜としては、その透水性や多孔性の孔構造等は特に限定されず、一般に孔径約０．０５～１μｍの精密濾過に用いられる多孔性膜であり、多孔性疎水性素材と同様に従来から家庭用浄水器に用いられている中空糸膜を適用することができる。
【０００８】
本発明における親水化処理は、上記の透水濾過膜を乾燥オゾンガスと所定時間接触処理させて行うことができる。この場合、処理される透水濾過膜は、フィルム状の平膜状または中空糸膜状のいずれの状態で処理に用いてもよい。接触処理は、乾燥オゾンガスと被処理透水濾過膜とが均一に且つ十分に接触できればよく、特に制限されるものでない。例えば、透水濾過膜を、要すれば広げて、所定の容器等処理域内に配置して、その処理域内に乾燥オゾンガスを流通させて行うことができる。処理温度及び圧力は、通常、常温常圧で行い、反応速度を向上させる等のため、必要であれば８０℃以下に加熱して行うこともできる。この場合オゾンガス濃度は、処理時間により変動するが、通常、約１０～２００ｇ／Ｎｍ3 が好ましい。オゾン濃度が上記の範囲から外れ、オゾン濃度が低すぎると膜の表面に親水性を付与するまでに時間がかかり過ぎ実用的ではない。通常、上記オゾンガス濃度範囲で約１０～２００分処理して行うことができる。
【０００９】
本発明において、透水濾過膜と接触処理するオゾンガスは、水分を含有しない乾燥オゾンガスを用いる。乾燥オゾンガスとしては、含有水分が約１０ｐｐｍ以下であればよく、通常のオゾンガス発生器で得られるオゾンガスを直接用いることができる。必要であれば電気ヒータ等で更に温度を上げて用いることができる。また、オゾンガス発生器に供給する原料酸素ガスまたは空気を予め乾燥処理して供給することにより所望の乾燥オゾンガスとすることができる。本発明において、オゾンガス中の含水量が１０ｐｐｍを超えると、処理された透水濾過膜の親水性が向上しないばかりか、ＯＨラジカルが生成するため濾過膜材の脆化が起こり、透水濾過材としての耐久性が低下するため好ましくない。また、本発明で用いるオゾンガスとしては、原料ガスとして酸素ガスをオゾン発生器に供給して生成されるものが好ましい。原料ガスとして乾燥空気を用いた場合は発生オゾン濃度が低いため長時間の反応時間を必要とするが、オゾンガス発生器に原料ガスとして酸素ガスを供給する場合は、高濃度オゾンが生成され操作時間の短縮を図ることができるためである。また、乾燥オゾンを使用することにより、オゾンの自己分解による濃度減少が少ないため、反応器を著くれるシリーズに配列して処理を行うことができ、更に、オゾン処理反応器から排出されるガス中にオゾンガスが比較的高濃度で残存するため、排出ガスを循環再利用することができ省エネルギー処理ができ好ましい。
【００１０】
前記した大量汚染水の浄水用濾過膜としてのフッ素系ポリマー濾過膜の親水化処理が、アルカリで前処理した後オゾンガス含有水によって行われていたのに対し、本発明の家庭用浄水器用に適用される多孔性の有機系ポリマーの疎水性素材、特に、オレフィン系ポリマーで形成される濾過膜に適用し、同様に処理した場合は、上記の水分含有の湿潤オゾンガスと同様で所定に親水性とすることができず、また、脆化等劣化され好ましくないことが

発明者らにより知見されている。即ち、本発明の家庭用浄水器で用いる主に多孔性オレフィン系ポリマーの透水濾過膜についての親水化処理は、発明者らにより初めて明らかにされたものであり、従来の河川や工場排水の処理としてオゾン共存下で用いられていた多孔性フッ素系ポリマーの透水濾過膜についての前記提案のオゾン溶存水中での親水処理とは全く異なるものである。上記のように、本発明の方法により家庭用浄水器で主に用いられる多孔性オレフィン系ポリマーの疎水性素材で形成される透水濾過膜を親水化処理して得られる親水化された透水濾過膜は、特に、界面活性剤等による前処理を必要とすることなく親水性に優れることから、水道水を高透水量で濾過浄化することができ、界面活性剤による臭気等の発生のおそれがなく、また、透水性が低下することもなく、家庭用浄水器で活性炭と共に用いて、水道水中の溶存物質等を長期間、安定して浄化処理でき、且つ所定の透水量を維持することができる。

【００１１】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明する。但し、本発明は下記実施例により制限されるものでない。

実施例１～４及び比較例１～５

オゾンガス発生器（クロリンエンジニアズ（株）製、型式ＬＮ１０３、オゾンガス発生能力１０ｇ／時間）で、原料として純度９０容積％の酸素ガスを０．１８Ｎｍ^3／時間で供給してオゾンガスを発生させた。処理材として外径５１０μｍ、内径３５０μｍ、厚み８０μｍ、長さ１５ｃｍで、膜細孔径０．５μｍのポリプロピレンの中空糸膜約０．１５～０．２５ｇを、約３００ｃｍ^{3}のオゾンガス流入出口を有する容器内にランダムに充填してオゾンガスと十分に接触するようにした。次いで、上記で発生したオゾンガスをそのまま、常温常圧下の容器内にその下部から直接連続的に導入し、表１に示した時間で流通して処理した。この場合、オゾンガス濃度は５７±２ｇ／Ｎｍ^{3}で、流量は約０．３Ｎリットル／分であった。また、比較例として上記オゾンガス発生器からのオゾンガスを一旦水中に潜らせウエットオゾンガスとして容器内に導入し、同様に表１に示した時間で流通して湿潤オゾンガスで処理した。

【００１２】

【表１】

		オゾンガスの種類	処理時間（分）	透水量（リットル／分・m^2）
実施例	1	ドライ	130	30
	2	ドライ	90	21.5
	3	ドライ	30	5.3
	4	ドライ	5	3.3
比較例	1	ウエット	5	0
	2	ウエット	90	0 （一部材料脆化）
	3	ウエット	180	0 （かなりの部分で材料脆化）
	4	ウエット	360	0 （使用不可になるまで脆化）
	5	未処理	－	0

【００１３】
（透水試験）
上記のオゾンガス処理で得られた各中空糸膜を用いて、水圧１ｋｇ／ｃｍ^2 Ｇの水道水で透水試験を約３時間実施し、その平均の透水量を得た。また、オゾンガス未処理の中空糸膜を用いて同様に透水試験を行い、それらの結果を併せて表１に示した。
上記実施例及び比較例より明らかなように、ドライの乾燥オゾンガスで処理した中空糸膜の濾過膜は、材料の脆化等の劣化もなく処理時間が増えるにつれて透水性がよくなることが分かる。一方、ウエットオゾンガスにて処理した中空糸膜の透水濾過膜は、未処理のものに比し全く水透過性の改善は見られず材料の脆化が顕著で、逆に透水性が消失して使用できなくなることが明らかである。
なお、家庭用浄水器では約３０リットル／分・m^2 の透水流量があれば、従来の界面活性剤で処理して透水性を得ていたものと同等である。また、実施例１で得られた中空糸膜については、そのまま、透水試験を３０日間継続した結果、３０日後の透水量が２９リットル／分・m^2 であった。このことから継続使用においても透水量の低下率が低く、充分実用性に富むことが分かる。
【００１４】
比較例６
３００ｃｍ^3 容器に苛性ソーダでｐＨ＝１０に調整した約１０ｐｐｍ濃度のオゾン含有水を保持し、実施例１と同一のポリプロピレン中空糸膜を２０時間浸漬して処理した。処理して得られた中空糸膜を用いて同様の透水試験を行った。その結果、透水量は０であった。また、オゾン含水浸漬処理後の中空糸膜は、管理の部分で材質の脆化が観察された。この脆化はＯＨラジカルによるものと推測された。

【００１５】
【発明の効果】
本発明の透水濾過膜の親水化方法は、乾燥オゾンで接触処理するという簡便な処理で、従来の家庭用浄水器に収容される疎水性材である主にオレフィン系ポリマーの中空糸膜を容易に親水化することができ、長期間使用しても透水量が低下することなく安定して水道水を浄化して透水することができる。また、従来の界面活性剤塗布等のような臭気発生もなく、耐用日数も延長でき実用的である。

フロントページの続き

(72)発明者　三好　弘二
岡山県玉野市東高崎２４番地６号　クロリンエンジニアズ株式会社　岡山事業所内

審査官　目代　博茂

(56)参考文献　特開昭６２－０１９２０８（ＪＰ，Ａ）
特開平３－１０３４４８（ＪＰ，Ａ）
特開平６－１４２４６８（ＪＰ，Ａ）
特開平５－２８７６７４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01D61/00-71/82
C02F1/44