

(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
2019年7月4日(04.07.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/130686 A1

(51) 国際特許分類:

B01D 71/36 (2006.01) **B01D 69/02** (2006.01)
B01D 17/00 (2006.01) **B01D 69/08** (2006.01)
B01D 17/022 (2006.01) **C02F 1/44** (2006.01)
B01D 63/02 (2006.01)

(72) 発明者: 宮田 大輝(MIYATA Hiroki); 〒5410041
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 中田 元己, 外(NAKATA Motomi et al.);
〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番
3号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/035038

(22) 国際出願日: 2018年9月21日(21.09.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

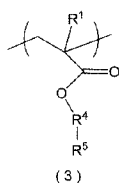
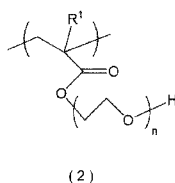
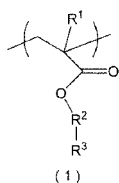
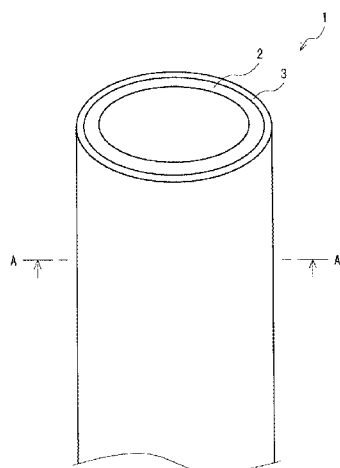
(30) 優先権データ:
特願 2017-250918 2017年12月27日(27.12.2017) JP

(71) 出願人: 住友電気工業株式会社
(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.)
[JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜
四丁目5番33号 Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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.

(54) Title: FILTRATION MEMBRANE FOR USE IN TREATMENT OF OIL-CONTAINING WASTEWATER, AND FILTRATION MODULE FOR USE IN TREATMENT OF OIL-CONTAINING WASTEWATER

(54) 発明の名称: 含油排水処理用濾過膜及び含油排水処理用濾過モジュール



(57) Abstract: A filtration membrane for use in the treatment of oil-containing wastewater according to one embodiment of the present invention is provided with a support layer which contains polytetrafluoroethylene as the main component and has many fibrous skeletons and a filtration layer which is laminated on a surface of the support layer, contains polytetrafluoroethylene as the main component and has many fibrous skeletons, wherein a resin having a first structural unit represented by formula (1), a second structural unit represented by formula (2) and a third structural unit represented by formula (3) is present on outer peripheries of the many fibrous skeletons in the support layer and the filtration layer.

(57) 要約: 本発明の一態様に係る含油排水処理用濾過膜は、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とし、多数の繊維状骨格を有する支持層と、この支持層の表面に積層され、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とし、多数の繊維状骨格を有する濾過層とを備え、上記支持層及び濾過層の多数の繊維状骨格の外周面に下記式(1)で表される第1構造単位、下記式(2)で表される第2構造単位及び下記式(3)で表される第3構造単位を有する樹脂が存在している。

(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：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

含油排水処理用濾過膜及び含油排水処理用濾過モジュール

技術分野

[0001] 本開示は、含油排水処理用濾過膜及び含油排水処理用濾過モジュールに関する。本出願は、2017年12月27日出願の日本出願第2017-250918号に基づく優先権を主張し、前記日本出願に記載された全ての記載内容を援用するものである。

背景技術

[0002] 含油排水から油分を除去するために濾過膜が用いられている。この濾過膜は、含油排水に含まれる油分及びその他の不純物の透過を防ぎつつ、これらの不純物以外を透過させることで濾過処理を行う。この濾過膜としては、優れた油分の除去機能を有し、かつ耐熱性、機械的強度等に優れる点から、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を主成分とする多孔質膜が使用されている（特開2010-36183号公報参照）。

先行技術文献

特許文献

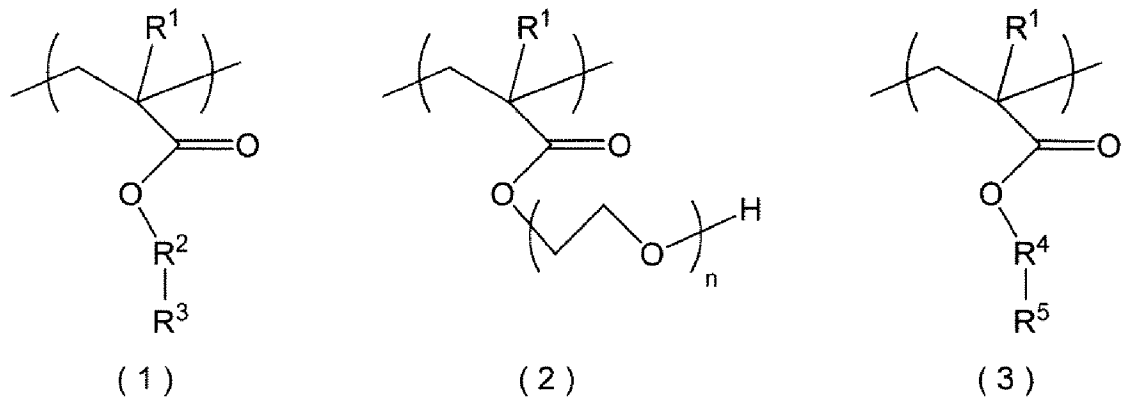
[0003] 特許文献1：特開2010-36183号公報

発明の概要

[0004] 本開示の一態様に係る含油排水処理用濾過膜は、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とし、多数の繊維状骨格を有する支持層と、この支持層の表面に積層され、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とし、多数の繊維状骨格を有する濾過層とを備え、上記支持層及び濾過層の多数の繊維状骨格の外周面に下記式（1）で表される第1構造単位、下記式（2）で表される第2構造単位及び下記式（3）で表される第3構造単位を有する樹脂が存在している。

[0005]

[化1]



[0006] (式(1)～(3)中、R¹は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基である。式(1)中、R²は、単結合又は炭素数1～4のアルカンジイル基である。また、R³は、炭素数1～20のパーフルオロアルキル基又は炭素数3～20のパーフルオロシクロアルキル基である。式(2)中、nは、1～50の整数である。式(3)中、R⁴は、単結合又は炭素数1～10のアルカンジイル基である。また、R⁵は、1価の親水基である。)

[0007] 本開示の他の一態様に係る含油排水処理用濾過モジュールは、一方向に引き揃えられた複数本の中空糸膜である当該含油排水処理用濾過膜と、上記複数本の当該含油排水処理用濾過膜の両端部を固定する一対の保持部材とを備える。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本開示の一実施形態に係る含油排水処理用濾過膜を示す模式的斜視図である。

[図2]図1の含油排水処理用濾過膜のA-A線断面図である。

[図3]図1の含油排水処理用濾過膜のミクロ構造を示す模式図である。

[図4]本開示の一実施形態に係る含油排水処理用濾過モジュールを示す模式的断面図である。

[図5]実施例及び比較例(N o. 1～N o. 3)の濾過モジュールの膜面積当たりの累計濾過流量と濾過流束との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] [本開示が解決しようとする課題]

特許文献 1 に記載の P T F E を主成分とする濾過膜は、継続して使用するうちに油分が膜表面に付着しやすい。そのため、この濾過膜は、油分の付着に起因する目詰まりを防止する点でさらなる改良の余地がある。

[0010] 本開示は、このような事情に基づいてなされたものであり、十分な通水性を維持しつつ油分の付着に起因する目詰まりを抑制することができる含油排水処理用濾過膜及び含油排水処理用濾過モジュールの提供を課題とする。

[本開示の効果]

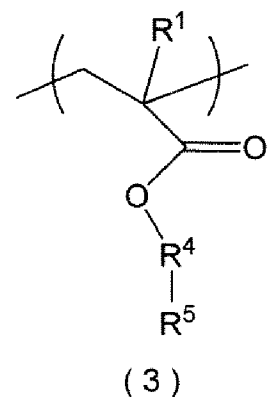
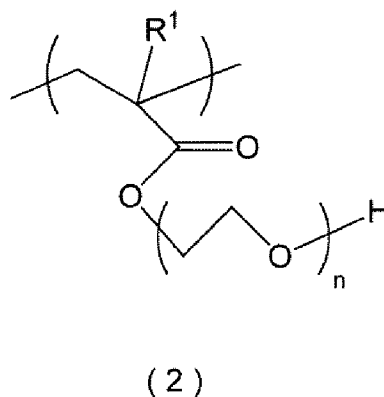
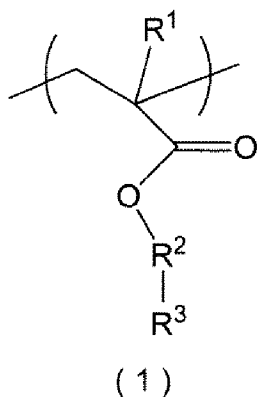
[0011] 本開示に係る含油排水処理用濾過膜及び含油排水処理用濾過モジュールは、十分な通水性を維持しつつ油分の付着に起因する目詰まりを抑制することができる。

[0012] [本開示の実施形態の説明]

最初に本開示の実施態様を列記して説明する。

[0013] 本開示の一態様に係る含油排水処理用濾過膜は、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とし、多数の繊維状骨格を有する支持層と、この支持層の表面に積層され、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とし、多数の繊維状骨格を有する濾過層とを備え、上記支持層及び濾過層の多数の繊維状骨格の外周面に下記式（１）で表される第１構造単位、下記式（２）で表される第２構造単位及び下記式（３）で表される第３構造単位を有する樹脂が存在している。

[0014] [化2]



[0015] (式(1)～(3)中、 R^1 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基である。式(1)中、 R^2 は、単結合又は炭素数1～4のアルカンジイル基である。また、 R^3 は、炭素数1～20のパーフルオロアルキル基又は炭素数3～20のパーフルオロシクロアルキル基である。式(2)中、 n は、1～50の整数である。式(3)中、 R^4 は、単結合又は炭素数1～10のアルカンジイル基である。また、 R^5 は、1価の親水基である。)

[0016] 当該含油排水処理用濾過膜は、互いに積層される支持層及び濾過層が何れもポリテトラフルオロエチレンを主成分とし、多数の繊維状骨格を有するので、耐熱性、機械的強度及び油分除去機能に優れる。また、当該含油排水処理用濾過膜は、上記支持層及び濾過層の多数の繊維状骨格の外周面に上記式(1)で表される第1構造単位、上記式(2)で表される第2構造単位及び上記式(3)で表される第3構造単位を有する樹脂が存在していることで、十分な通水性を維持しつつ油分の付着に起因する目詰まりを抑制することができる。

[0017] 上記樹脂における第2構造単位及び第3構造単位の合計に対する第1構造単位のマール比としては0.10以上0.45以下が好ましい。このように、上記樹脂における第2構造単位及び第3構造単位の合計に対する第1構造単位のマール比が上記範囲内であることによって、通水性の低下を抑えつつ撥油性を高めることができ、油分の付着をより確実に抑制することができる。

[0018] 上記濾過層表面の純水接触角としては40°以上90°以下が好ましく、水中油接触角としては80°以上150°以下が好ましい。このように、上記濾過層表面の純水接触角及び水中油接触角がいずれも上記範囲内であることによって、通水性の低下を抑えつつ撥油性を高めることができ、油分の付着をより確実に抑制することができる。

[0019] 当該含油排水処理用濾過膜は、上記濾過層が外周側に配置された中空糸膜であるとよい。このように、当該含油排水処理用濾過膜が中空糸膜であることによって、油分を含む不純物の上記支持層の内面側への透過を防ぎつつ、これらの不純物以外を上記支持層の内面側に透過させることで、含油排水

の油分を容易かつ確実に除去することができる。

[0020] また、本開示の他の一態様に係る含油排水処理用濾過モジュールは、一方方向に引き揃えられた複数本の中空糸膜である当該含油排水処理用濾過膜と、上記複数本の含油排水処理用濾過膜の両端部を固定する一对の保持部材とを備える。

[0021] 当該含油排水処理用濾過モジュールは、複数本の当該含油排水処理用濾過膜を備えるので、これらの含油排水処理用濾過膜によって十分な通水性を維持しつつ油分の付着に起因する目詰まりを抑制することができる。

[0022] なお、本開示において、「主成分」とは、質量換算で最も含有量の多い成分をいい、例えば含有量が50質量%以上の成分をいう。「純水接触角」とは、JIS-R3257:1999の静滴法に準拠して測定される値をいう。濾過層表面の「水中油接触角」とは、濾過層が下側になるように水中に置き、濾過層の表面にC重油を着滴させて測定される接触角をいう。

[0023] [本開示の実施形態の詳細]

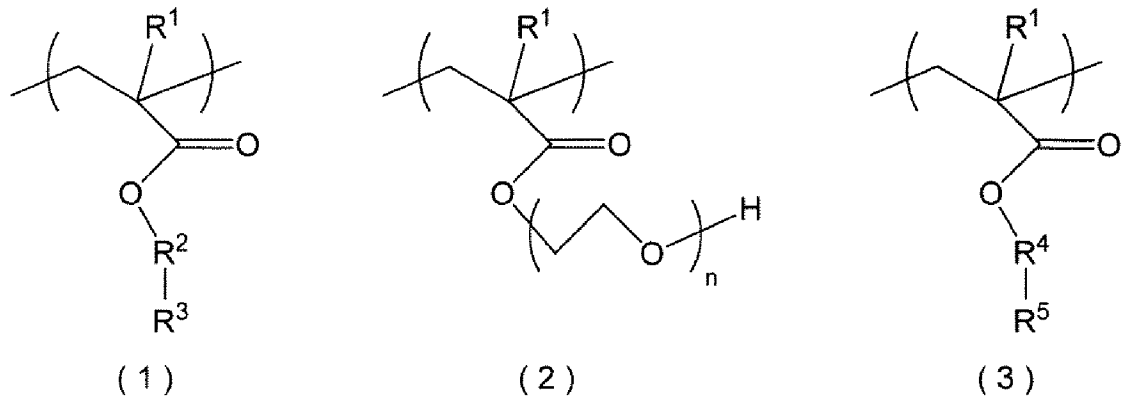
以下、適宜図面を参照しつつ、本開示の一実施形態に係る含油排水処理用濾過膜及び含油排水処理用濾過モジュールについて説明する。

[0024] [含油排水処理用濾過膜]

図1及び図2の含油排水処理用濾過膜1（以下、単に「濾過膜1」ともいう）は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を主成分とし、多数の繊維状骨格を有する支持層2と、支持層2の表面に積層され、PTFEを主成分とし、多数の繊維状骨格を有する濾過層3とを備える。当該濾過膜1は、支持層2及び濾過層3の多数の繊維状骨格の外周面に下記式（1）で表される第1構造単位、下記式（2）で表される第2構造単位及び下記式（3）で表される第3構造単位を有する樹脂が存在している。

[0025]

[化3]



[0026] 式(1)～(3)中、 R^1 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基である。式(1)中、 R^2 は、単結合又は炭素数1～4のアルカンジイル基である。また、 R^3 は、炭素数1～20のパーフルオロアルキル基又は炭素数3～20のパーフルオロシクロアルキル基である。式(2)中、 n は、1～50の整数である。式(3)中、 R^4 は、単結合又は炭素数1～10のアルカンジイル基である。また、 R^5 は、1価の親水基である。

[0027] 当該濾過膜1は、非水溶性油分を含む含油排水から油分を除去するために用いられる。当該濾過膜1は、例えば含油工場排水や、原油採掘に際して排出される油田随伴水から非水溶性油分を除去するために用いられる。

[0028] 当該濾過膜1は、互いに積層される支持層2及び濾過層3が何れもPTFEを主成分とし、多数の繊維状骨格を有しており、上記多数の繊維状骨格に囲まれる領域に複数の空孔が形成されている。当該濾過膜1は、含油排水中の油分を含む不純物の透過を上記複数の繊維状骨格で防ぎつつ、これらの不純物以外については複数の空孔を透過させることで濾過処理を行う。当該濾過膜1は、支持層2及び濾過層3がPTFEを主成分とするので、耐熱性、機械的強度及び油分除去機能に優れる。

[0029] 当該濾過膜1は、上述のように、支持層2及び濾過層3の多数の繊維状骨格の外周面に上記式(1)で表される第1構造単位、上記式(2)で表される第2構造単位及び上記式(3)で表される第3構造単位を有する樹脂が存在している。上記樹脂は、(メタ)アクリレート骨格を主鎖とし、側鎖にパ

ーフルオロアルキル基又はパーフルオロシクロアルキル基（以下、「パーフルオロ（シクロ）アルキル基」ともいう）と、ポリオキシエチレンアルキルエーテル基と、1価の親水基とを有している。上記パーフルオロ（シクロ）アルキル基は撥水撥油性であり、上記ポリオキシエチレンアルキルエーテル基と1価の親水基とは親水性である。P T F Eを主成分とする多数の繊維状骨格の外周面にパーフルオロ（シクロ）アルキル基を側鎖に有するパーフルオロ基含有化合物が存在する場合、膜表面の表面張力を低下させることができ、撥油性を発現することができる。しかしながら、この場合、撥油性と共に撥水性も高められるため通水性が不十分となる。これに対し、本発明者が鋭意検討したところ、このパーフルオロ基含有化合物にポリオキシエチレンアルキルエーテル基と親水基とを導入することで、水濡れ性を適切に向上し、十分な通水性を維持しつつ油分の付着に起因する目詰まりを抑制することができる。

[0030] 当該濾過膜1は、支持層2及び濾過層3が直接積層された2層構造体である。当該濾過膜1は、支持層2及び濾過層3を備えることで、通水性及び機械的強度を高めることができる。なお、支持層2及び濾過層3は、P T F Eの他、本開示の所望の効果を害しない範囲で他のフッ素樹脂や添加剤を含有していてもよい。上記添加剤としては、例えば着色のための顔料や、耐摩耗性改良、低温流れ防止、空孔生成容易化のための無機充填剤、金属粉、金属酸化物粉、金属硫化物粉等が挙げられる。

[0031] 当該濾過膜1は、濾過層3が外周側に配置された中空糸膜である。当該濾過膜1は、濾過層3が支持層2の外周側に配置された中空糸膜であることによって、油分を含む不純物が支持層2の内面側に透過することを防ぎつつ、これらの不純物以外を支持層2の内面側に透過させることで、含油排水中の油分を容易かつ確実に除去することができる。

[0032] 当該濾過膜1の平均内径の下限としては、0.3mmが好ましく、0.5mmがより好ましい。一方、当該濾過膜1の平均内径の上限としては、12.0mmが好ましく、6.0mmがより好ましい。上記平均内径が上記下限

より小さいと、支持層 2 の内面側に透過した濾過水を排出する時の圧損が大きくなるおそれがある。逆に、上記平均内径が上記上限を超えると、当該濾過膜 1 を用いた濾過モジュールのサイズが大きくなり、単位体積当たりの濾過効率が不十分となるおそれがある。

[0033] 図 3 を参照して、支持層 2 及び濾過層 3 の繊維状骨格について説明する。上記繊維状骨格は、ノード 1 1 と称される粒子塊（2 次粒子）がフィブリル 1 2 と称される繊維状の部分で繋がれた網状構造を有する。支持層 2 及び濾過層 3 は、フィブリル 1 2 間、又はフィブリル 1 2 とノード 1 1 との間の間隙が空孔を形成している。

[0034] 〈樹脂〉

上記樹脂は、上述のように、上記式（1）で表される第 1 構造単位、上記式（2）で表される第 2 構造単位及び上記式（3）で表される第 3 構造単位を有する。上記樹脂は、（メタ）アクリレート骨格からなる主骨格 1 3 と、パーフルオロアルキル基又はパーフルオロシクロアルキル基からなる撥水撥油基 1 4 と、ポリオキシエチレンアルキルエーテル基と 1 価の親水基とからなる親水基 1 5 とを有する。上記樹脂は、パーフルオロ（シクロ）アルキル基と P T F E との物理的相互作用、並びにアンカー効果によって、P T F E の多数の繊維状骨格の外周面に非架橋固着されている。

[0035] 第 1 ～第 3 構造単位における上記式（1）～（3）の R^1 としては、メチル基が好ましい。

[0036] 第 1 構造単位における上記式（1）の R^2 で表される炭素数 1 ～4 のアルカンジイル基としては、例えばメタンジイル基、エタンジイル基、プロパンジイル基、ブタンジイル基等が挙げられる。

[0037] R^2 としては、アルカンジイル基が好ましく、エタンジイル基がより好ましい。

[0038] 第 1 構造単位における上記式（1）の R^3 で表される炭素数 1 ～20 のパーフルオロアルキル基としては、例えば $-C_m F_{2m+1}$ 等が挙げられる。m は、1 ～20 の整数である。

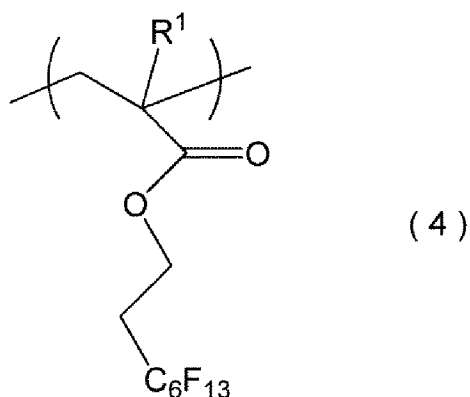
[0039] mの下限としては、2が好ましく、4がより好ましい。mの上限としては、15が好ましく、10がより好ましい。

[0040] 上記式(1)の R^3 で表される炭素数3～20のパーフルオロシクロアルキル基としては、例えばノナフルオロシクロペンチル基、ウンデカフルオロシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0041] R^3 としては、パーフルオロアルキル基が好ましく、炭素数4～10のパーフルオロアルキル基がより好ましく、トリデカフルオロヘキシル基がさらに好ましい。

[0042] 上記第1構造単位の実例としては、例えば下記式(4)で表される構造単位等が挙げられる。

[0043] [化4]



[0044] 式(4)中、 R^1 は水素原子又はメチル基である。

[0045] 第2構造単位における上記式(2)のnの下限としては、2が好ましく、5がより好ましい。nの上限としては、40が好ましく、30がより好ましい。

[0046] 第3構造単位における上記式(3)の R^4 で表される炭素数1～10のアルカンジイル基としては、例えばメタンジイル基、エタンジイル基、ブタンジイル基、ヘキサンジイル基、オクタンジイル基、デカンジイル基等が挙げられる。

[0047] R^4 としては、アルカンジイル基が好ましく、炭素数1～4のアルカンジイル基がより好ましく、エタンジイル基がさらに好ましい。

- [0048] 上記 R^5 で表される1価の親水基としては、例えばアミノ基（置換アミノ基を含む）、アミド基、ヒドロキシ基等が挙げられる。
- [0049] 置換アミノ基としては、例えばメチルアミノ基、エチルアミノ基等のアルキルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基などが挙げられる。
- [0050] アミド基としては、例えば $-CONR_2$ （ R は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基）、 $-N(R')COR'$ （ R' は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基）等が挙げられる。
- [0051] R^5 としては、（置換）アミノ基が好ましく、ジアルキルアミノ基がより好ましく、ジメチルアミノ基がさらに好ましい。
- [0052] 上記樹脂における第2構造単位及び第3構造単位の合計に対する第1構造単位のマール比の下限としては、0.10が好ましく、0.15がより好ましい。一方、上記マール比の上限としては、0.45が好ましく、0.25がより好ましい。上記マール比が上記下限に満たないと、撥油性が不十分となり、油分の付着を十分に抑制できなくなるおそれがある。逆に、上記マール比が上記上限を超えると、水濡れ性が不足して、通水性が不十分となるおそれがある。
- [0053] 上記樹脂における第2構造単位に対する第3構造単位のマール比の下限としては、0.50が好ましく、0.65がより好ましい。一方、上記マール比の上限としては、0.85が好ましく、0.80がより好ましい。上記マール比が上記範囲外であると、上記樹脂の親水性の制御が容易でなくなるおそれがある。
- [0054] 上記樹脂は、支持層2及び濾過層3の多数の繊維状骨格の外周面の全面に略均一に存在している。つまり、上記樹脂は、支持層2及び濾過層3の表面及び内部に存在している。支持層2及び濾過層3の全体における上記樹脂の固着量の下限としては、 $4.0 \mu g/mm^3$ が好ましく、 $5.0 \mu g/mm^3$ がより好ましい。一方、支持層2及び濾過層3の全体における上記樹脂の固

着量の上限としては、 $10.0 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ が好ましく、 $8.0 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ がより好ましい。上記固着量が上記下限に満たないと、撥油性を十分に高め難くなるおそれがある。逆に、上記固着量が上記上限を超えると、上記樹脂の存在割合が不要に高くなり、当該濾過膜1の製造コストが不要に高くなるおそれがある。

[0055] 上記樹脂は、支持層2及び濾過層3の多数の繊維状骨格の外周面上に層状に積層されていることが好ましい。この場合、上記多数の繊維状骨格の外周面上に積層される樹脂層の平均厚さの下限としては、 5 nm が好ましく、 10 nm がより好ましい。一方、上記樹脂層の平均厚さの上限としては、 50 nm が好ましく、 30 nm がより好ましい。上記平均厚さが上記下限より小さいと、撥油性を十分に高め難くなるおそれがある。逆に、上記平均厚さが上記上限を超えると、上記樹脂層が不要に厚くなり、当該濾過膜1の製造コストが不要に高くなるおそれがある。なお、「樹脂層の厚さ」とは、透過型電子顕微鏡（TEM）により撮影される支持層及び濾過層の厚さ方向の断面画像において、エネルギー分散型X線分析（EDX）を用いることで特定される上記樹脂の厚さをいう。また、「平均厚さ」とは、任意の10点の厚さの平均値をいう。

[0056] （支持層）

支持層2は、例えばPTFEを含む支持層形成用材料を押出成形して得られるチューブ体である。このように、支持層2を押出成形によって形成することで、支持層2の機械的強度を高めると共に、空孔を容易に形成することができる。支持層2は、押出後、軸方向及び周方向に延伸して形成されることが好ましい。軸方向における延伸率としては例えば50%以上700%以下とすることができ、周方向における延伸率としては例えば5%以上100%以下とすることができ、支持層2は、延伸温度、延伸率等の延伸条件を調節することで、空孔の大きさや形状を調節することができる。

[0057] 支持層2の平均厚さの下限としては、 0.1 mm が好ましく、 0.3 mm がより好ましい。一方、支持層2の平均厚さの上限としては、 3.0 mm が

好ましく、1.0 mmがより好ましい。上記平均厚さが上記下限より小さいと、支持層2の機械的強度が不十分となるおそれがある。逆に、上記平均厚さが上記上限を超えると、支持層2の通水性が低下するおそれがある。

[0058] 支持層2の平均孔径の下限としては、0.5 μm が好ましく、1.0 μm がより好ましい。一方、支持層2の平均孔径の上限としては、5.0 μm が好ましく、3.0 μm がより好ましい。上記平均孔径が上記下限より小さいと、濾過水を透過する時の圧損が大きくなるおそれがある。逆に、上記平均孔径が上記上限を超えると、油分の透過を確実に抑制することができないおそれがある。なお、支持層の「平均孔径」とは、支持層の表面の空孔の平均径を意味し、細孔直径分布測定装置（例えばPMI社のパームポロメーター「CFP-1200A」）によって測定することができる。

[0059] 支持層2の気孔率の下限としては、40体積%が好ましく、50体積%がより好ましい。一方、支持層2の気孔率の上限としては、90体積%が好ましく、85体積%がより好ましい。上記気孔率が上記下限に満たないと、通水性が低下し、濾過効率が不十分となるおそれがある。逆に、上記気孔率が上記上限を超えると、支持層2の機械的強度が不十分となるおそれがある。なお、支持層の「気孔率」とは、支持層の体積に対する空孔の総体積の割合をいい、ASTM-D-792に準拠して支持層の密度を測定することで求めることができる。

[0060] （濾過層）

濾過層3は、例えばPTFEを主成分とし、多数の繊維状骨格を有するシート体を支持層2の外周面に巻き付けて焼結することで形成される。このように、上記シート体を用いて濾過層3を形成することで、延伸条件を調節したうえで上記シート体を延伸することで、空孔の大きさ、形状や、濾過層3の厚さを容易に調節することができる。また、上記シート体を支持層2の外周面に巻き付けて焼結することで、支持層2及び濾過層3を一体化し、両者の空孔を連通させて通水性を高めることができる。上記シート体の長手方向における延伸倍率としては例えば50%以上1000%以下とすることができる。

き、短手方向における延伸倍率としては50%以上2500%以下とすることができ。

[0061] 濾過層3の厚さは支持層2の厚さより小さいことが好ましい。濾過層3の平均厚さの下限としては、5 μm が好ましく、10 μm がより好ましい。一方、濾過層3の平均厚さの上限としては、100 μm が好ましく、50 μm がより好ましい。上記平均厚さが上記下限より小さいと、濾過層3の機械的強度が不十分となるおそれがある。逆に、上記平均厚さが上記上限を超えると、濾過層3の通水性が低下するおそれがある。

[0062] 濾過層3の平均孔径の下限としては、0.01 μm が好ましく、0.05 μm がより好ましい。一方、濾過層3の平均孔径の上限としては、0.45 μm が好ましく、0.20 μm がより好ましい。上記平均孔径が上記下限より小さいと、濾過水を透過する時の圧損が大きくなるおそれがある。逆に、上記平均孔径が上記上限を超えると、油分の透過を確実に抑制することができないおそれがある。

[0063] 濾過層3の気孔率としては、上述の支持層2の気孔率と同様の範囲とすることができ。

[0064] 濾過層3表面の純水接触角の下限としては、40°が好ましく、50°がより好ましい。一方、濾過層3の表面の純水接触角の上限としては、90°が好ましく、80°がより好ましい。上記純水接触角が上記下限に満たないと、濾過層3の撥油性を十分に向上し難くなるおそれがある。逆に、上記純水接触角が上記上限を超えると、濾過層3の通水性が不十分となるおそれがある。

[0065] 濾過層3表面の水中油接触角の下限としては、80°が好ましく、120°がより好ましい。一方、濾過層3表面の水中油接触角の上限としては、150°が好ましく、140°がより好ましい。上記水中油接触角が上記下限に満たないと、濾過層3の撥油性が不十分となり、油分の付着による目詰まりを十分に抑制することができないおそれがある。逆に、上記水中油接触角が上記上限を超えると、濾過層3の通水性を十分に向上し難くなるおそれがある。

ある。

[0066] 濾過層 3 表面の水中油接触角は純水接触角よりも大きい方が好ましい。濾過層 3 表面の水中油接触角と純水接触角との差の下限としては、 20° が好ましく、 40° がより好ましい。一方、上記差の上限としては、 100° が好ましく、 80° がより好ましい。上記差が上記下限より小さいと、通水性の低下を抑えつつ撥油性を十分に高めることが困難になるおそれがある。逆に、上記差が上記上限を超えると、濾過層 3 の形成が困難となり、製造コストが高くなるおそれがある。

[0067] <製造方法>

当該濾過膜 1 の製造方法は、支持層 2 及び濾過層 3 が積層された積層体を形成する積層体形成工程と、上記積層体形成工程で積層された支持層 2 及び濾過層 3 の多数の繊維状骨格の外周面に上記式 (1) で表される第 1 構造単位、上記式 (2) で表される第 2 構造単位及び上記式 (3) で表される第 3 構造単位を有する樹脂を固着させる固着工程とを備える。

[0068] (積層体形成工程)

上記積層体形成工程では、例えばファインパウダーにナフサ等の液状潤滑剤をブレンドした支持層形成用材料をチューブ状に押出成形して得られる支持層形成用チューブの外周面に、上記支持層形成用材料と同様の材料からなる濾過層形成用材料をシート状に押し出して成形された濾過層形成用シートを積層する。この積層方法としては、例えば上記濾過層形成用シートを上記支持層形成用チューブの外周面に巻き付ける方法が挙げられる。上記支持層形成用チューブ及び濾過層形成用シートは、未焼成であってもよく、焼成したものであってもよい。なお、濾過層形成用シートの巻き付け回数はシートの厚さによって調整することが可能であり、1 回又は複数回とすることができる。

[0069] 続いて、上記積層体形成工程では、上記濾過層形成用シートを上記支持層形成用チューブに積層した状態で上記支持層形成用チューブ及び上記濾過層形成用シートを焼結する。このように、上記支持層形成用チューブ及び上記

濾過層形成用シートを互いに積層された状態で焼結することで、支持層 2 及び濾過層 3 が一体化され、両者の空孔を連通させて透水性を向上することができる。

[0070] (固着工程)

上記固着工程は、上記積層体形成工程で形成された積層体を溶剤で濡らすプリウエット処理工程と、上記プリウエット処理後の積層体に上記樹脂を塗布する塗布工程と、上記塗布工程後に上記樹脂を乾燥させる乾燥工程とを備える。上記固着工程によって、上記樹脂がパーフルオロアルキル基又はパーフルオロシクロアルキル基と P T F E との物理的相互作用、並びにアンカー効果によって、P T F E の多数の繊維状骨格の外周面に非架橋固着される。上記溶剤としては、例えばアルコール、界面活性剤溶液等が挙げられる。上記塗布方法としては、例えば上記樹脂が水中に分散された水分散液に上記積層体を浸漬する方法が挙げられる。このように、上記樹脂が水中に分散された水分散液に上記積層体を浸漬することで、P T F E の多数の繊維状骨格の外周面の全領域に上記樹脂を略均一に固着させることができる。

[0071] 当該濾過膜の製造方法は、当該濾過膜 1 を容易かつ確実に製造することができる。

[0072] [濾過モジュール]

次に、図 4 を参照して、図 1 及び図 2 の濾過膜 1 を有する含油排水処理用濾過モジュール 2 1 (以下、単に「濾過モジュール 2 1」ともいう) について説明する。当該濾過モジュール 2 1 は、一方向に引き揃えられた複数本の濾過膜 1 と、複数本の濾過膜 1 の両端部を固定する一对の保持部材 (上側保持部材 2 2 及び下側保持部材 2 3) とを備える。

[0073] 当該濾過モジュール 2 1 は、非水溶性油分を含む含油排水から油分を除去するために用いられる。当該濾過モジュール 2 1 は、濾過膜 1 の外周面側を高圧にして濾過水を濾過膜 1 の内周面側に透過させる外圧式、及び濾過膜 1 の内周面側の負圧により濾過水を濾過膜の内周面側に透過させる浸漬式 (吸引式ともいう) の濾過装置に好適に用いられる。

[0074] 当該濾過モジュール 2 1 は、複数本の当該濾過膜 1 を備えるので、十分な通水性を維持しつつ油分の付着に起因する目詰まりを抑制することができる。

[0075] 上側保持部材 2 2 は棒状かつ中空状に形成されている。上側保持部材 2 2 は、複数本の濾過膜 1 の上端部を固定する。上側保持部材 2 2 は、複数本の濾過膜 1 の内腔と連通する内部空間 2 2 a と、この内部空間 2 2 a の一端（本実施形態では上端）に形成され、複数本の濾過膜 1 によって濾過された濾過水を排出可能な排出口 2 2 b とを有する。

[0076] 下側保持部材 2 3 は棒状に形成されている。下側保持部材 2 3 は、上側保持部材 2 2 と同様に内部空間を有していてもよく、複数本の濾過膜 1 の下部開口を閉塞するような方法で複数本の濾過膜 1 の下端部を保持してもよい。

[0077] [その他の実施形態]

今回開示された実施の形態は全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記実施形態の構成に限定されるものではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味及び範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

[0078] 当該濾過膜の形状は、適用される濾過装置の構成に応じて設計可能であり、例えば平膜状であってもよい。また、当該濾過膜は、支持層及濾過層の 2 層構造体であることが好ましいが、支持層及び濾過層以外の他の層を有していてもよい。

実施例

[0079] 以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0080] [実施例]

[No. 1]

(濾過膜)

P T F E を主成分とし、多数の繊維状骨格を有する支持層の外周面に、P T F E を主成分とし、多数の繊維状骨格を有する濾過層が積層された 2 層構

造の中空糸膜（住友電気工業社製の「ポアフロン（登録商標）WTB-2311-020」）を用意した。この中空糸膜の支持層の平均厚さは $0.6\mu\text{m}$ 、平均孔径は $2.0\mu\text{m}$ 、気孔率は80体積％であり、濾過層の平均厚さは $15\mu\text{m}$ 、平均孔径は $0.2\mu\text{m}$ 、気孔率は60体積％であった。

[0081] 次に、上記中空糸膜をアルコールでプリウエット処理した。続いて、上記式（4）で表される第1構造単位、上記式（2）で表される第2構造単位及び上記式（3）で表される第3構造単位を有し、上記式（2）中の $n=10$ であり、上記式（3）中の R^4 がエタンジイル基、 R^5 がジメチルアミノ基であり、上記式（2）～（4）中の R^1 がメチル基である樹脂を水中に均一に分散させた水分散液に上記プリウエット後の中空糸膜を浸漬した。続いて、上記樹脂を乾燥させ、上記樹脂を上記中空糸膜に固着させることで濾過膜を製造した。なお、上記第1構造単位、第2構造単位及び第3構造単位のモル比は、3：4：3であった。

[0082] （濾過モジュール）

一方向に引き揃えられた複数本の上記濾過膜の上端部をこれらの濾過膜の内腔と連通する内部空間及びこの内部空間の上端に形成される排出口を有する上側保持部材に固定し、かつこれらの濾過膜の下端部を下側保持部材に固定した膜有効面積 18cm^2 の濾過モジュールを製造した。下側保持部材としては複数本の濾過膜の下部開口を閉塞する構成のものを用いた。

[0083] [比較例]

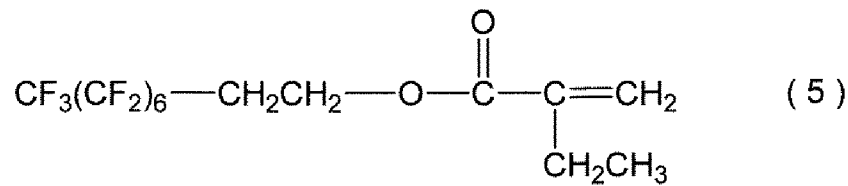
[No. 2]

（濾過膜）

No. 1と同様の中空糸膜を用意した。次に、この中空糸膜をアルコールでプリウエット処理した後、下記式（5）で表される単量体から形成された樹脂をNo. 1と同様の手順で上記中空糸膜に固着させることで濾過膜を製造した。

[0084]

[化5]



[0085] (濾過モジュール)

複数本の上記濾過膜をN o. 1と同様の上側保持部材及び下側保持部材に固定することで膜有効面積18cm²の濾過モジュールを製造した。

[0086] [N o. 3]

N o. 1の中空糸膜からなる濾過膜を用意した。また、複数本の上記濾過膜をN o. 1と同様の上側保持部材及び下側保持部材に固定することで膜有効面積18cm²の濾過モジュールを製造した。

[0087] <品質>

(透過流束)

N o. 1～N o. 3の濾過モジュールを100質量ppmの含油水に浸漬し、外圧50kPaでデッドエンド濾過した。各濾過モジュールの膜面積当たりの累計濾過流量と濾過流束との関係を図5に示す。

[0088] (純水接触角)

N o. 1～N o. 3の濾過膜の平膜状のサンプルを用い、これらのサンプルの濾過層表面の純水接触角をJIS-R3257:1999の静滴法に準拠して、協和界面科学社製の「CONTACT ANGLE METER C A-D」を用いて測定した。この測定結果を表1に示す。

[0089] (水中油接触角)

N o. 1～N o. 3の濾過膜の平膜状のサンプルを用い、これらのサンプルを濾過層が下側になるように水中に置き、濾過層の表面にC重油を着滴させ、協和界面科学社製の「CONTACT ANGLE METER C A-D」を用いて水中油接触角を測定した。この測定結果を表1に示す。

[0090]

[表1]

	純水接触角 [°]	水中油接触角 [°]
No.1	40	128
No.2	126	124
No.3	120	50

[0091] <評価結果>

図5に示すように、No. 1の濾過モジュールは、膜面積当たりの累計濾過流量が $2.0 \text{ m}^3/\text{m}^2$ となった時点での濾過流束が $0.065 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$ であるのに対し、No. 2の濾過モジュールは $0.030 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$ 、No. 3の濾過モジュールは $0.017 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$ である。つまり、No. 1の濾過モジュールは、累計濾過流量が $2.0 \text{ m}^3/\text{m}^2$ となった時点での濾過流束が、No. 2の濾過モジュールの2.17倍、No. 3の濾過モジュールの3.82倍である。このことから、No. 1の濾過モジュールは、No. 2及びNo. 3の濾過モジュールに比べて通水性を維持しつつ油分の付着に起因する目詰まりが防止できることが分かる。

[0092] また、表1に示すように、No. 1の濾過膜は、濾過層表面の純水接触角が 40° 、水中油接触角が 128° で通水性及び撥油性に共に優れることが分かる。これに対し、No. 2の濾過膜は、純水接触角が 126° と大きく通水性が低い。また、No. 3の濾過膜は、純水接触角が 120° 、水中油接触角が 50° で、通水性及び撥油性が共に低い。

符号の説明

[0093] 1 含油排水処理用濾過膜

2 支持層

3 濾過層

11 ノード

12 フィブリル

13 主骨格

14 撥水撥油基

15 親水基

2 1 含油排水処理用濾過モジュール

2 2 上側保持部材

2 2 a 内部空間

2 2 b 排出口

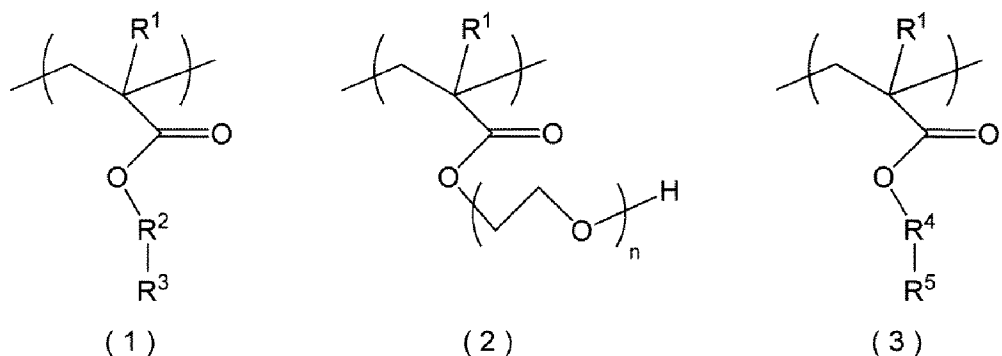
2 3 下側保持部材

請求の範囲

[請求項1] ポリテトラフルオロエチレンを主成分とし、多数の繊維状骨格を有する支持層と、この支持層の表面に積層され、ポリテトラフルオロエチレンを主成分とし、多数の繊維状骨格を有する濾過層とを備え、

上記支持層及び濾過層の多数の繊維状骨格の外周面に下記式（１）で表される第１構造単位、下記式（２）で表される第２構造単位及び下記式（３）で表される第３構造単位を有する樹脂が存在している含油排水処理用濾過膜。

[化1]



（式（１）～（３）中、 R^1 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基である。式（１）中、 R^2 は、単結合又は炭素数１～４のアルカンジイル基である。また、 R^3 は、炭素数１～２０のパーフルオロアルキル基又は炭素数３～２０のパーフルオロシクロアルキル基である。式（２）中、 n は、１～５０の整数である。式（３）中、 R^4 は、単結合又は炭素数１～１０のアルカンジイル基である。また、 R^5 は、１価の親水基である。）

[請求項2] 上記樹脂における第２構造単位及び第３構造単位の合計に対する第１構造単位のマール比が０．１０以上０．４５以下である請求項１に記載の含油排水処理用濾過膜。

[請求項3] 上記濾過層表面の純水接触角が４０°以上９０°以下、水中油接触角が８０°以上１５０°以下である請求項１又は請求項２に記載の含油排水処理用濾過膜。

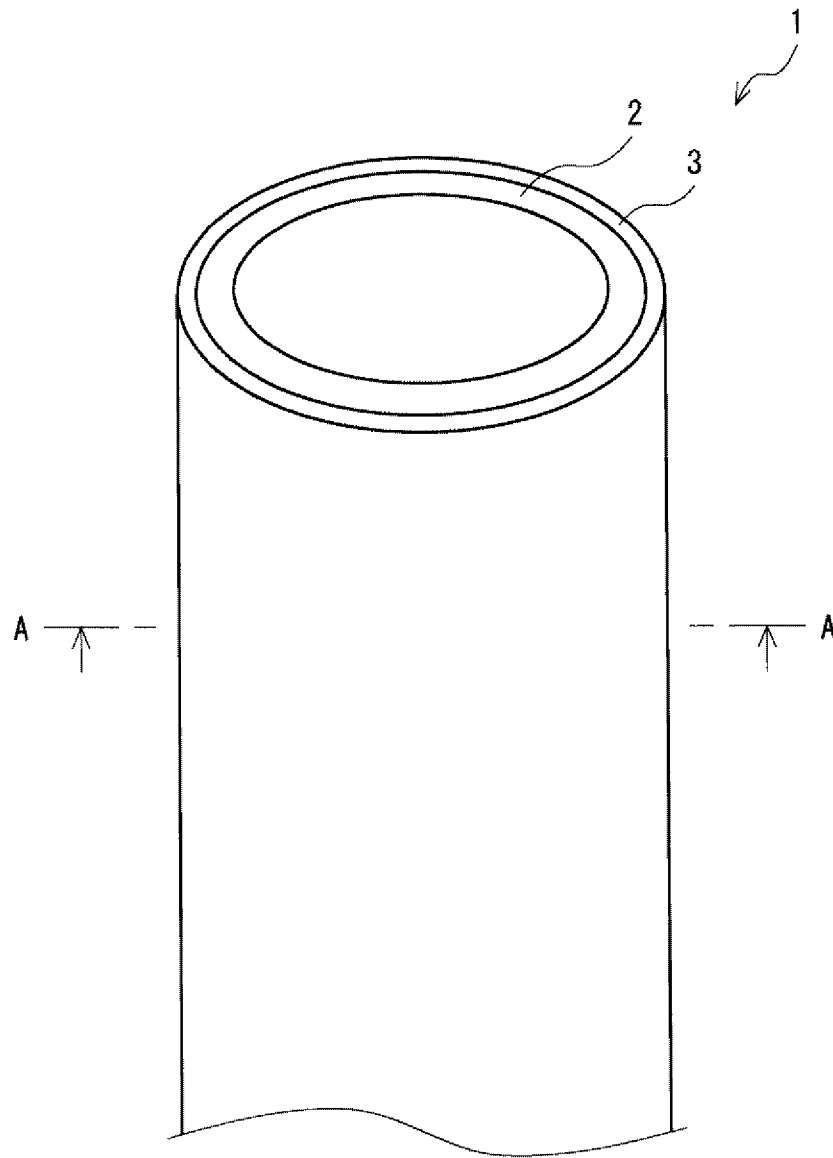
[請求項4] 上記濾過層が外周側に配置された中空糸膜である請求項1、請求項2又は請求項3に記載の含油排水処理用濾過膜。

[請求項5] 一方向に引き揃えられた複数本の請求項4に記載の含油排水処理用濾過膜と、

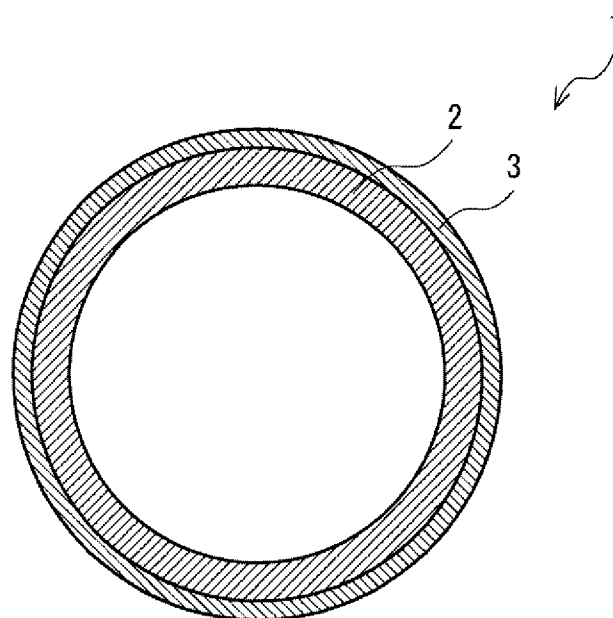
 上記複数本の含油排水処理用濾過膜の両端部を固定する一对の保持部材と

 を備える含油排水処理用濾過モジュール。

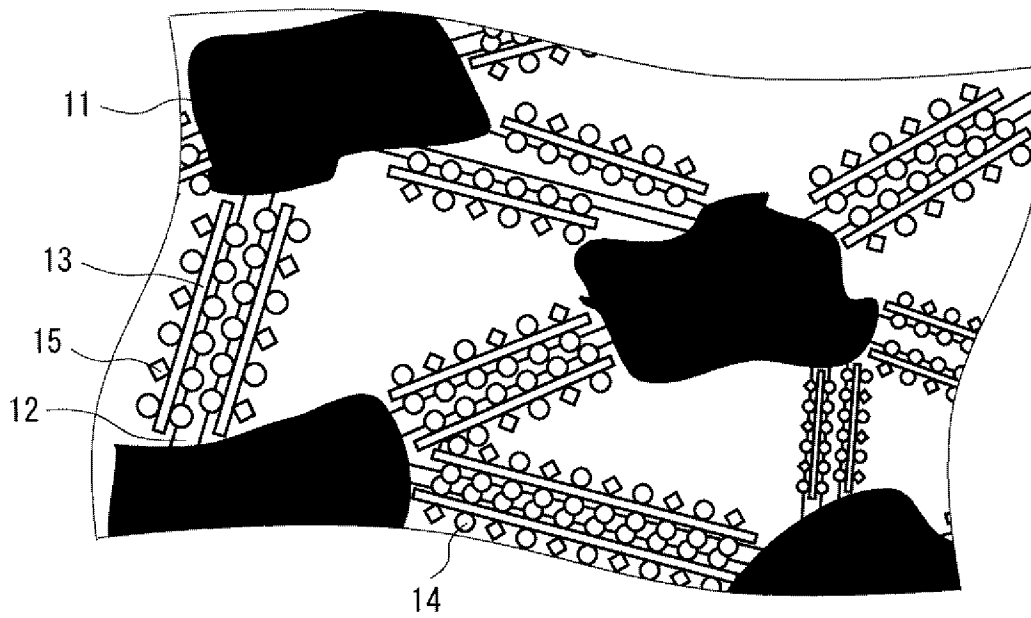
[図1]



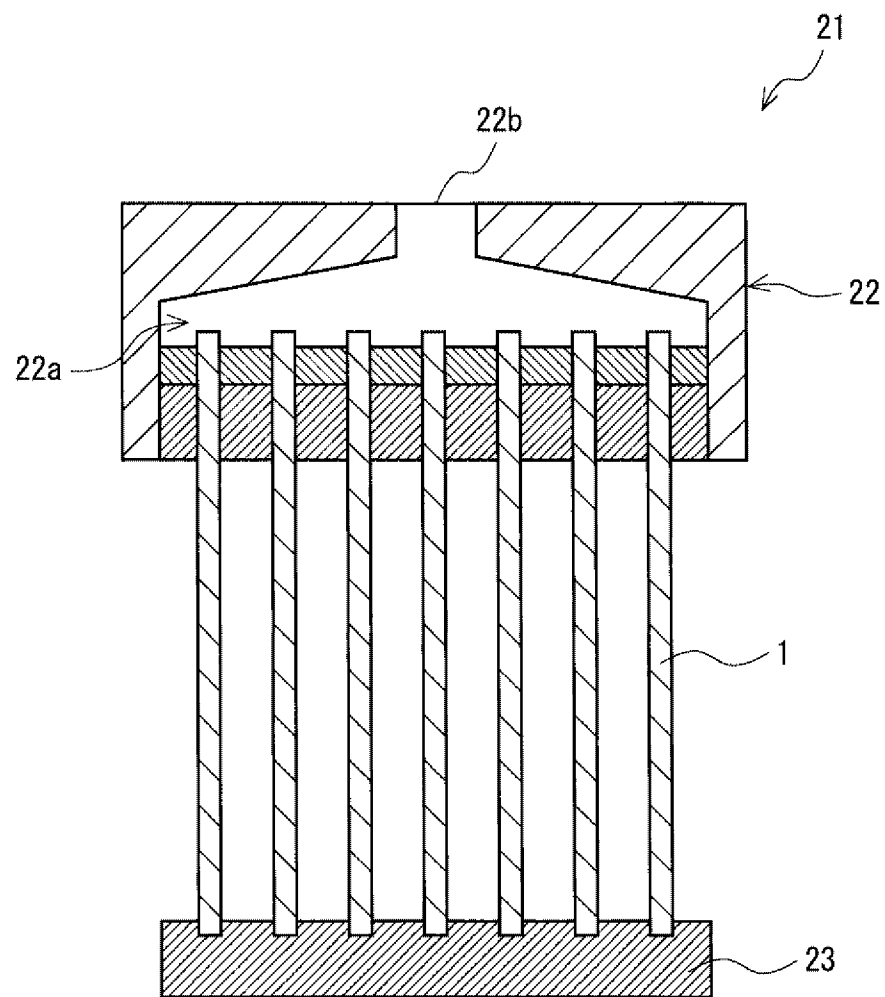
[図2]



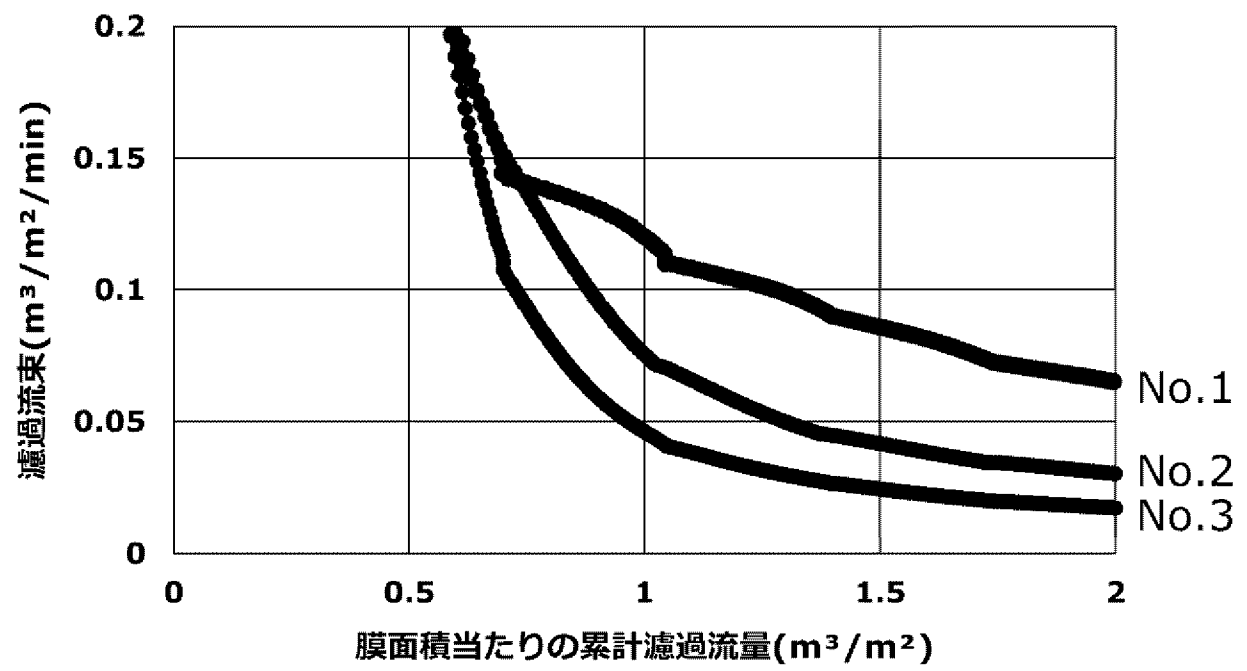
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/035038

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01D71/36 (2006.01) i, B01D17/00 (2006.01) i, B01D17/022 (2006.01) i, B01D63/02 (2006.01) i, B01D69/02 (2006.01) i, B01D69/08 (2006.01) i, C02F1/44 (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)

Int.Cl. B01D71/36, B01D17/00, B01D17/022, B01D63/02, B01D69/02, B01D69/08, C02F1/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CPlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 04-249548 A (JAPAN GORE TEX INC.) 04 September 1992, entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2015-100777 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 04 June 2015, entire text & US 2016/0038879 A1, entire text & WO 2015/080125 A1	1-5
A	JP 2010-36183 A (SUMITOMO ELECTRIC FINE POLYMER INC.) 18 February 2010, entire text & TW 201038489 A	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 16.10.2018	Date of mailing of the international search report 30.10.2018
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/JP2018/035038

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/110288 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 29 June 2017, entire text & US 2018/0029907 A1 & CN 107250051 A	1-5
A	JP 02-160026 A (DAICEL CHEM IND LTD.) 20 June 1990, entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D71/36(2006.01)i, B01D17/00(2006.01)i, B01D17/022(2006.01)i, B01D63/02(2006.01)i,
B01D69/02(2006.01)i, B01D69/08(2006.01)i, C02F1/44(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. B01D71/36, B01D17/00, B01D17/022, B01D63/02, B01D69/02, B01D69/08, C02F1/44

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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)

CAlus/REGISTRY (STN)

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 04-249548 A (ジャパングアテックス株式会社) 1992.09.04, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2015-100777 A (住友電気工業株式会社) 2015.06.04, 全文 & US 2016/0038879 A1, 全文 & WO 2015/080125 A1	1-5
A	JP 2010-36183 A (住友電工ファインポリマー株式会社) 2010.02.18, 全文 & TW 201038489 A	1-5

☑ 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

16.10.2018

国際調査報告の発送日

30.10.2018

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)

▲高▼ 美葉子

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4D

9839

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	WO 2017/110288 A1 (住友電気工業株式会社) 2017. 06. 29, 全文 & US 2018/0029907 A1 & CN 107250051 A	1-5
A	JP 02-160026 A (ダイセル化学工業株式会社) 1990. 06. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-5