

明 細 書

発明の名称： フィルター用濾材および該濾材を備える水濾過装置 関連技術

[0001] 本出願は、2011年3月30日出願の特願2011-076026の優先権を主張するものであり、その全体を参照により本願の一部をなすものとして引用する。

技術分野

[0002] 本発明は、エチレンービニルアルコール共重合体ナノファイバー層と親水性繊維とから形成された不織布または織布からなる基材とを積層してなる水フィルター用濾材および該濾材を備える水濾過装置に関する。

背景技術

[0003] 水に含まれる微粒子を除去するための濾材として、静電紡糸法により製造された、単繊維の平均繊維径が10nm以上、500nm未満のナノファイバーからなる極細繊維集合体層と、平均繊維径が0.5μm以上、5μm以下の細繊維集合体層とを積層した濾過材が提案されている（特許文献1）。

また、静電紡糸法により製造された、単繊維の平均繊維径が10～1000nmであるナノファイバーからなる層と、単繊維の平均繊維径が5μmより大きい繊維で構成された不織布または織布からなる基材とが積層されたシートからなるフィルター用濾材が提案されている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-218909号公報

特許文献2：特開2009-6272号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に具体的に開示されている濾過材は、静電紡糸法により形成されるポリアクリロニトリル極細繊維集合体層と静電紡糸法により形成される

ポリアクリロニトリルまたはポリプロピレン細繊維集合体層とからなる濾過材であるが、極細繊維集合体層を支持する細繊維集合体層も静電紡糸法により形成されているため、液体フィルターとして使用するためには、細繊維集合体層からなる支持層の強度的性質が不十分であるという問題があった。

特許文献2に開示されている濾過材においても、ナノファイバー層と基材の両者が、好ましくは、ポリオレフィン、ポリエステルまたはポリアミドなどの疎水性繊維から形成されるため、水フィルターとして使用すると、ナノファイバー層と基材との間で剥離が起こりやすく、また、初期圧力損失が大きく、濾過精度および濾過寿命の点でなお改良の余地があるものであった。

[0006] 本発明が解決しようとする第1の課題は、水に含まれる微粒子を除去するに適した、初期圧力損失が小さく、濾過精度および濾過寿命が改良された水フィルター用濾材を提供することである。

さらにまた、本発明の第2の課題は、上記の濾材を搭載するフィルターカートリッジ、および該カートリッジを具備する水濾過装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の本発明第1の課題は、下記の水フィルター用濾材を得ることにより解決される。

単繊維の平均繊維径が10～1000nmの範囲にある繊維から形成された、以下の(1)～(3)の条件を全て満足するナノファイバー層と、

単繊維の平均繊維径が1μm以上の親水性繊維を含む不織布または織布からなる基材と、が積層されたシートで構成されることを特徴とする水フィルター用濾材。

(1) ナノファイバー層の目付が、0.1～10g/m²であること。

(2) ナノファイバーが連続長繊維であること。

(3) ナノファイバーが、エチレンービニルアルコール共重合体を少なくとも含むポリマーから形成されていること。

[0008] 本発明において、水フィルター用濾材とは、水と接触することにより、水

に含有される粒子を捕集し除去する、または水に含有される粒子を捕集し回収する目的で用いられるフィルター（濾過装置）に搭載されて濾過機能を与える部材をいう。

また、本発明において親水性繊維とは、繊維表面に、ポリマーを構成する繰り返し単位として、親水性基（OH基、COOH基、NH₂基など）を含む繊維をいい、ポリマーは繊維を構成するポリマーだけでなく、繊維表面をコートしているものでもよく、単独ポリマーだけでなく、共重合体でもよい。

[0009] 前記エチレンービニルアルコール共重合体は、エチレン含量が3～70モル%の範囲にあることが好ましい。

[0010] 前記ナノファイバー層は、静電紡糸法により得られた繊維を集積したものであることが好ましく、また、前記基材に含まれる親水性繊維は、ポリビニルアルコール系ポリマーを含むポリマーから形成されていることが好ましい。

[0011] 前記基材の目付が、20～500g/m²の範囲内にあることが好ましい。

[0012] 前記積層シートが、前記基材の上に、静電紡糸法により形成されたナノファイバーを層状に集積したものが好ましく、前記積層シートが、集積後、エンボス処理またはカレンダー処理されたものであることがさらに好ましい。

[0013] 上記の本発明第2の課題は、上記の本発明の水フィルター用濾材を少なくとも一部に含むフィルターカートリッジを得ることにより解決される。

[0014] 本発明において、フィルターカートリッジとは、濾材を平板状または筒状などの所定形状に成形してハウジングに収容したものをいう。

[0015] 本発明において、水濾過装置とは、前記のフィルターカートリッジを備え、水中の微粒子等の不要成分または回収すべき成分を濾過により除去または取り出すことを可能にした装置をいう。

発明の効果

[0016] 本発明により得られた水フィルター用濾材は、ナノファイバー層と基材との接着性がよく、剥離しにくいため、耐久性が高く、フィルターの長期使用を可能にする。

また、本発明により得られた水フィルター用濾材は、初期圧力損失の少ないフィルターを与えることができるので、フィルターの濾過精度が高く、かつ、濾過寿命が長くなり、この面からもフィルターの長期使用を可能にする。

[0017] 請求の範囲および／または明細書および／または図面に開示された少なくとも2つの構成のどのような組合せも、本発明に含まれる。特に、請求の範囲の各請求項の2つ以上のどのような組合せも、本発明に含まれる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の水フィルター用濾材を、平板型フィルターカートリッジに組み込む態様を示す説明図である。

[図2]本発明の水フィルター用濾材を、プリーツ型フィルターカートリッジに組み込むために、本発明の水フィルター用濾材にプリーツ加工を施した態様を示す説明図である。

[図3]本発明の水フィルター用濾材を組み込んだフィルターユニットを備えるフィルターカートリッジの一例を示す説明図である。

[図4]本発明の水フィルター用濾材（実施例1の濾材にプリーツ加工を施したもの）について、実施例記載の条件で24時間通液、洗浄後、フィルターを取り出し、ナノファイバー層表面の状態を撮影した写真である。

[図5]比較例に示す水フィルター用濾材（比較例3の濾材にプリーツ加工を施したもの）について、実施例記載の条件で24時間通液、洗浄後、フィルターを取り出し、ナノファイバー層表面の状態を撮影した写真である。

発明が実施するための形態

[0019] （フィルター用濾材の基本構成）

本発明の水フィルター用濾材の基本構成は、（A）単繊維の平均繊維径が10～1000nmの範囲にあるエチレンービニルアルコール共重合体を含む繊維から形成されたナノファイバー層と（B）単繊維の平均繊維径が1μm以上の親水性繊維から形成された不織布または織布からなる基材とからなり、（A）と（B）とがシート状に積層されている。平均繊維径が10～1

000 nmの範囲にある繊維から形成されたナノファイバー層の存在により、微粒子でも非常に優れた濾過精度で除去することができるが、これ単独では機械的性質が不十分であるので、親水性不織布または織布からなる基材との積層によりナノファイバー層が保持されている。

[0020] (ナノファイバー層)

本発明の水フィルター用濾材のナノファイバー層は、単繊維の平均繊維径が10～1000 nmの範囲にある繊維から構成されている。平均繊維径が10 nmよりも小さくなると繊維の生産性が低下し、安定した生産が困難となる。一方、平均繊維径が1000 nmよりも大きくなると除去すべき微粒子の捕集効率が低下し、濾過精度が悪くなるので、繊維生産性と濾過精度の両面から、本発明におけるナノファイバー層を構成する単繊維の平均繊維径は、10～1000 nmの範囲にあることが必要であり、100～600 nmの範囲にあることが好ましい。単繊維の平均繊維径が上記の範囲にある繊維の製造方法は、特に限定されないが、後述する公知の静電紡糸法により形成することが可能であり、静電紡糸された繊維を層状に集積することによりナノファイバー層を得ることができる。

[0021] 本発明において、ナノファイバー層は、下記(1)～(3)の条件を満足するように形成することが必要である。

(1) ナノファイバー層の目付が、0.1～10 g/m²であること。

(2) ナノファイバーが連続長繊維であること。

(3) ナノファイバーが、エチレンービニルアルコール共重合体を少なくとも含む成分であること。

ナノファイバー層の目付が、0.1 g/m²未満では除去すべき微粒子の捕集が不十分となり、また、10 g/m²を超えて目付が大きすぎると圧力損失が大きくなるので、本発明の水フィルター用濾材のナノファイバー層の目付は、0.1～10 g/m²の範囲にあることが必要であり、好ましくは、0.3～8 g/m²、さらに好ましくは、0.5～6 g/m²の範囲にあることである。

また、ナノファイバーは、連続長繊維形状であることが必要である。連続長繊維からなるナノファイバーは、静電紡糸法により形成することができる。短繊維状のナノファイバーで濾材を構成すると、濾過中に短繊維が脱落する場合があります、また、短繊維から形成された濾材は、濾材の厚みが大きくなるので、コンパクトなフィルターを形成することができない。ここで、短繊維とは、長さが200mm以下に切断された繊維のことであり、本発明における連続長繊維から形成されたナノファイバー層は、このような意図的な切断が行われた短繊維を実質的に含んでいない。

さらに、本発明において重要な点は、ナノファイバー層は、エチレンービニルアルコール共重合体を少なくとも含んでおり、好ましくは、エチレンービニルアルコール共重合体から構成されている。本発明者等は、フィルター濾材を構成するポリマーとして、エチレンービニルアルコール共重合体から得られるナノファイバーは、親水性でありながら、水中においても形態安定性があることから、水中における微粒子除去フィルター用濾材として用いると、濾過精度が高い一方、初期圧力損失が小さい状態で濾過を行うことが出来るという顕著な効果を奏することを見出した。

[0022] (エチレンービニルアルコール共重合体)

本発明において用いられるエチレンービニルアルコール共重合体は、水中における形態安定性と親水性とのバランスから、エチレン含有量が3～70モル%の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは、20～55モル%である。また、ケン化度は80モル%以上であることが好ましく、さらに好ましくは98モル%以上である。ケン化度が80モル%未満では、エチレンービニルアルコール共重合体の結晶化度が低下してナノファイバーの強度的性質にとって好ましくない。また、エチレンービニルアルコール共重合体として、エチレン含有量が20～55モル%の共重合体とエチレン含有量が3～20モル%の共重合体との組合せのような、エチレン含有量の異なる共重合体を混合したものを用いてもよい。

エチレンービニルアルコール共重合体は、エチレンー酢酸ビニル共重合体

をケン化することにより得られるが、エチレンー酢酸ビニル共重合体として、エチレンと酢酸ビニルを共重合する際に、その他の脂肪酸ビニルエステル（プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなど）を少量（酢酸ビニルに対して20モル%以下）併用したものも含まれる。エチレンービニルアルコール共重合体としては、通常、数平均分子量約8000～20000のものを使用するのがよい。また、ナノファイバー形成後に、必要に応じてアルデヒド、ジアルデヒドなどによりアセタール化、架橋処理を行ったものでもよい。

エチレンービニルアルコール系共重合体は、例えば（株）クラレより「エバー」の商品名で、また日本合成化学工業（株）より「ソアノール」の商品名で市販されており、容易に入手可能である。

[0023] 本発明において、ナノファイバーは、エチレンービニルアルコール共重合体を少なくとも含む成分であり、エチレンービニルアルコール共重合体単独で構成される場合だけでなく、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリ乳酸のような水またはジメチルスルホオキシド（DMSO）溶媒に溶解するポリマーをエチレンービニルアルコール共重合体に混合してもよい。これらのポリマーをエチレンービニルアルコール共重合体とともに上記溶媒に溶解した紡糸原液から静電紡糸法によりナノファイバー層を形成することができる。これらのポリマーを混合する場合には、エチレンービニルアルコール共重合体は、少なくとも10質量%以上含んでいることが好ましい。

[0024] （ナノファイバーの製造）

エチレンービニルアルコール共重合体を溶融するか、または溶媒に溶解して紡糸原液を調製し、この紡糸原液からナノファイバーを製造することができる。エチレンービニルアルコール共重合体を溶融する場合には、エチレンービニルアルコール共重合体を押出機や加熱媒体で加熱溶融させることにより紡糸原液を調製できる。エチレンービニルアルコール共重合体を溶媒に溶解する場合には、ジメチルスルホキシドや、メチルアルコールやエチルアルコール、1-プロパノールといった低級アルコールと水との混合物を溶媒と

して、エチレンービニルアルコール共重合体溶液を作製し、これを紡糸原液として用いることができる。

[0025] 上記紡糸原液をノズルから吐出し、静電紡糸法により繊維を形成することによりナノファイバーを得ることができる。紡糸原液を供給する導電性部材に高電圧を印加することで、ノズルから吐出された紡糸原液が帯電分裂され、ついで電場により液滴の一点からファイバーが連続的に引き出され、分割されたナノファイバーが連続した状態で多数拡散し、接地した対極側に堆積して、シート状のナノファイバー層を集積することができる。これにより、溶液中におけるポリマーの濃度が10%以下であっても、溶媒は繊維形成と細化の段階で蒸発しやすく、ノズルより数cm～数十cm離れて設置された捕集ベルトあるいはシート上に堆積する。堆積しながら、溶媒を含む、または熔融状態から完全に固化していないナノファイバーは相互に微膠着し、繊維間の移動を防止し、新たな微細繊維が逐次堆積し、緻密なシートを得ることができる。集積面上に基材である不織布または織布を置いて、この上にナノファイバーを堆積し、積層体とすることもできる。ナノファイバー単繊維の平均繊維径はポリマーの原液濃度、ノズルとシート集積面との間の距離（極間距離）、ノズルに印加される電圧等の条件により所定の平均繊維径に制御することができる。

[0026] （基材）

前記のナノファイバー層とともに、本発明の濾材を構成する基材として、単繊維の平均繊維径が1 μm 以上の親水性繊維から構成される不織布または織布が用いられる。単繊維の平均繊維径が1 μm よりも小さいと、シートの引張強力が低くなり、フィルターに加工する際の加工性が悪くなるばかりか、フィルターとしての耐久性も悪くなる。フィルター用濾材としての除去すべき粒子の捕集性はナノファイバー層で確保し、フィルターの加工性および耐久性は基材で確保するのが好ましい。基材を構成する繊維の単繊維平均繊維径は、上記のように1 μm 以上が必要であるが、好ましくは、5 μm 以上、さらに好ましくは、7 μm 以上であり、上限としては、200 μm 以下が

好ましく、さらに好ましくは、 $100\mu\text{m}$ 以下である。

[0027] 基材を構成する不織布としては、スパンボンド法、メルトブローン法、スパンレース法、サーマルボンド法、ケミカルボンド法、エアレイド法、ニードルパンチ法などの乾式不織布や湿式不織布のいずれの不織布も用いることができる。なかでも、スパンボンド法、メルトブローン法などの紡糸とシート形成とが直結した製法で得られる不織布が、強度があり、コスト面からは有利であるが、湿式不織布が、強度、緻密性、均一性の点から優れているので、とくに、本発明におけるナノファイバー層を支持する基材としては、湿式不織布が好ましく用いられる。

[0028] 湿式法による不織布形成は、後述する不織布を構成する親水性の主体繊維と、主体繊維間を結合する少量のバインダー繊維とを、 $3\sim 20\text{mm}$ のカット長で、水中に分散させ、緩やかな攪拌下で、均一なスラリーとし、このスラリーを丸網、長網、傾斜式などのワイヤーのうち少なくとも1つを有する抄紙用の装置を用いてシート形成する方法により行うことができる。さらに、このような方法によって得られた湿潤した又は乾燥後の不織布に水流を当てて絡合させてもよい。さらに、不織布形成の際には、カットされた繊維は、ビーター又はリファイナーなどで叩解処理を施した後にスラリーとしてもよく、シート形成の際に粘剤や分散剤などを添加してもよい。

[0029] 基材を構成する織布としては、フィラメント糸、あるいは紡績糸などから、平織、綾織、朱子織などの織構成にした織物が用いられ、織布の形態としてはとくに限定されない。

[0030] 上記の不織布または織布の目付は、ナノファイバー層を支持する機能があり、所望の強度を有することと、コンパクト化を充足することとのバランスから適宜選択される。好ましくは、 $20\sim 500\text{g}/\text{m}^2$ の範囲、さらに好ましくは、 $40\sim 300\text{g}/\text{m}^2$ の範囲で選択されるのがよい。

[0031] 本発明において、基材の不織布または織布は、親水性繊維から形成されているが、親水性繊維を形成するポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール系、再生セルロース、セルロースアセテートなどのセルロース系ポリ

マー、ポリエチレンビニルアルコール系ポリマー、ポリアクリロニトリル系ポリマー等が挙げられる。また、通常の疎水性繊維でも、複合紡糸等により、表面層にポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、カルボン酸、スルホン酸などのイオン性基または極性基を有するポリマー等の親水性ポリマーの被覆層を形成したものは、本発明における親水性繊維に含まれる。また、基材層の不織布または織布は、親水性繊維単独で構成されていなくともよく、親水性繊維を、例えば10質量%以上（対全繊維）、好ましくは、20質量%以上含むことにより、不織布または織布が親水性となればよい。

上記ポリマーのなかでも、ポリビニルアルコール系ポリマーから得られた繊維が、親水性を有し、強度的性質が優れていることから、基材の不織布または織布を構成する繊維として好ましい。とくに、ポリビニルアルコール系ポリマー繊維から湿式法により得られた不織布は、強度、緻密性、均一性の点で、ナノファイバー層の支持層として好ましい。この場合、得られる不織布を構成するポリビニルアルコール系繊維の単繊維平均繊維径は、1～500 μm の範囲、好ましくは1～300 μm の範囲、さらに好ましくは3～1000 μm の範囲にある。

[0032] 本発明において用いられるポリビニルアルコール系ポリマー繊維の湿式不織布は、強度的性質および耐水性のあるポリビニルアルコール系ポリマー繊維を主体繊維とし、水溶性のポリビニルアルコール系ポリマー繊維をバインダー繊維として用いて、繊維を3～20mm長にカットし、主体繊維とバインダー繊維との混合比率を、主体繊維70～95質量%、バインダー繊維30～5質量%として、上記の湿式抄造方式により形成することができる。また、バインダー繊維を用いる代わりに、主体繊維を芯層とし、バインダー機能のあるポリマーを鞘層とする複合繊維を用いて、湿式不織布を形成してもよい。また、主体繊維として、ポリビニルアルコール系ポリマー繊維以外の繊維（前記のポリビニルアルコール系ポリマー以外の、セルロースなどの親水性ポリマー繊維）を混合してもよく、さらに、また少量の疎水性繊維（ポ

リプロピレン繊維、ポリエステル繊維など）を混合してもよい。

[0033] ポリビニルアルコール系ポリマーからなる主体繊維は、ポリビニルアルコール系ポリマー（平均重合度1200～3000、ケン化度99モル%以上）を水、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミドなどの溶剤に溶解した紡糸原液を、ノズルから押し出し、湿式紡糸法（凝固浴：硫酸ナトリウム、苛性ソーダ水溶液、メタノールなど）、乾式紡糸法、または乾湿式紡糸法などにより形成した紡糸原糸を、湿熱延伸、乾熱延伸等の延伸、熱固定などの処理を行って形成することができる。必要により、さらにアセタール化を行ってもよい。また、断面形状を扁平形状にしたポリビニルアルコール系ポリマー繊維を主体繊維として用いてもよい（特開2004-293027号公報参照）。

[0034] 主体繊維間を結合するバインダー繊維は、ポリビニルアルコール系ポリマー（平均重合度500～1700、ケン化度60～90モル%）を上記と同様に紡糸した繊維を、延伸を行わないかまたは軽度におこなって形成することができる。

[0035] （ナノファイバー層と基材との積層）

ナノファイバー層と基材との積層は、予め別々に形成したナノファイバー層と基材とを積層してもよく、また、予め形成した基材層上にナノファイバー層を集積してもよく、基材層としての不織布をスパンボンド法、メルトブロー法で形成し、集積した不織布を、巻き取ることなく、不織布製造工程と連続して、静電紡糸法でナノファイバーを形成しながら、該不織布上に集積・積層してもよい。また、ナノファイバー層と基材層はそれぞれ1層でなくともよく、繊維径などが異なる複数の層から形成されていてもよい。

上記のようにして積層されたナノファイバー層／基材からなる積層体にさらに、ナノファイバー層／基材層を重ねて、基材層／ナノファイバー層／基材層／ナノファイバー層の4層構造とすることができる。ナノファイバー層と基材とからなる積層体の構成としては、上記の4層構成だけでなく、さらに多層構成にしてもよい。

また、積層体の厚みは、必要に応じて熱プレスまたは冷間プレスによって目的とする厚さに調整することも可能である。

[0036] また、上記の積層体を、エンボス処理やカレンダー処理によるサーマルボンドにより接着させてもよく、この場合、ナノファイバー層と基材との間にホットメルト接着剤、エマルジョン系接着剤などを散布しながらケミカルボンド等により接着させてもよい。

上記におけるエンボス処理は、ナノファイバー層と基材とを重ねて、加熱加圧された彫刻ロールと軟質ロールとの間を通すことにより行う処理である。

カレンダー処理は、ナノファイバー層と基材とを重ねて、一對の加熱加圧されたカレンダーロール間を通すことにより行う処理である。

上記のエンボス処理またはカレンダー処理は、温度20～150℃、圧力10～150Kg/cm、より好ましくは、温度50～120℃、圧力40～100Kg/cmの範囲内で行うのが、ナノファイバー層と基材層との接着性を高める点で好ましい。

[0037] (各種添加剤)

本発明の目的や効果を損なわない範囲で、必要に応じて、可塑剤、酸化防止剤、滑剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、難燃剤、潤滑剤、結晶化速度遅延剤、着色剤等を、ナノファイバー原料のエチレンービニルアルコール共重合体などや基材原料のポリマーに加えてもよく、また上記の添加剤液で、ナノファイバー表面または基材繊維表面を処理してもよい。

[0038] (フィルターカートリッジ)

本発明において用いられるフィルターカートリッジとしては、公知のフィルターカートリッジのいずれでもよく、たとえば、矩形状の濾材2枚を対向配置して形成した平板型フィルターユニットを複数個並設配置した平板型カートリッジや濾材をプリーツ状に折り束ねた構造のプリーツ型カートリッジなどを例示することができる。図1は、平板型カートリッジに組み込むための、ナノファイバー層と基材層とが積層された濾材の一態様を示しており、

ナノファイバー層側から、処理される水が供給され、逆洗時には基材層側から逆洗水が供給されるのが好ましい。図2は、プリーツ型カートリッジに組み込まれた、ナノファイバー層と基材層とが積層され、プリーツ加工が施された濾材の一態様を示している。平板型フィルターユニットでは、ナノファイバー層／基材層からなる2枚の濾材を、被処理水と接する外面をナノファイバー層として対向配置するのが好ましく、この濾材を外周フレームに取り付け、処理水は濾材を通過する過程で濾過されて、外周フレームに取り付けられた取出口から排出される。プリーツ型カートリッジフィルターに搭載される濾材は、前記のナノファイバー層と基材とが積層された積層体を、プリーツ加工をして折りたたみ、折りたたまれた濾材は、芯体に巻き付けられて、円筒状容器に挿入され、水濾過に用いられる。このようなフィルターカートリッジにより水中の粒径 $1\mu\text{m}$ ～数 $100\mu\text{m}$ の微粒子を効率よく捕集することができる。

実施例

[0039] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何等等限定されるものではない。なお以下の実施例において、各物性は以下の方法により測定したものである。なお、実施例中の部及び%はこ

とわりのない限り質量に関するものである。

[0040] (目付の測定)

JIS-L1906「一般長繊維不織布試験方法」に準拠して測定した。

[0041] (平均繊維径の測定)

顕微鏡（走査型電子顕微鏡；日立製作所社製「S-510」）により倍率5000倍で撮影した不織布構成繊維の断面の拡大写真から、無作為に20本の繊維を選び、それらの繊維径を測定し、その平均値を平均繊維径とした。

[0042] (捕集効率の測定)

粒径 $1.0\mu\text{m}$ のシリカ微粒子を水に0.02質量%の割合で混合し、超音波攪拌機中で十分に均一分散させた後、0.05MPaの圧力で濾材を通

過させ、吸光度法により通過前後の液の濃度を測定し、粒子の捕集効率（％）を算出した。

[0043] （圧力損失の測定）

圧力損失（ P_a ）は、上記捕集性能測定時のサンプルの上流と下流の静圧差を圧力計で読み取り求めた。

初期圧力損失は、通液 30 分後に測定した平均初期圧力損失の値であり、24 時間後圧力損失は、通液 24 時間後の平均初期圧力損失の値であり、逆洗後圧力損失は、通液 24 時間後にフィルター洗浄を行った後、30 分通液後に測定した平均初期圧力損失の値である。

[0044] （基材層・ナノファイバー層間の接着性の評価）

通液 24 時間後にフィルター洗浄を行った後、フィルターを取り出し、基材層とナノファイバー層間の接着状態を肉眼で観察して評価した。

[0045] ＜実施例 1～7＞

エチレンービニルアルコール共重合体からなるナノファイバー層（EVOH-NF）とポリビニルアルコール（PVA）繊維からなる湿式不織布とを積層し、表 1 に示す仕様の本発明の水フィルター用濾材を得て、その濾過性能を測定し、表 2 に示す結果を得た。

（1）フィルター用濾材の作製

a）ポリビニルアルコール（PVA）繊維からなる湿式不織布

平均重合度 1700、ケン化度 99.9 モル％のポリビニルアルコール（PVA）の水溶液を飽和硫酸ナトリウム水溶液からなる凝固浴中で湿式紡糸を行い、紡糸後の繊維を湿熱延伸、ついで乾熱延伸し、さらに、公知の方法によりホルマール化を行って、平均 8 μm の単繊維繊維度を有するポリビニルアルコール繊維を得た。この繊維を 10 mm 長にカットして抄紙用主体繊維を作製した。この抄紙用主体繊維 90 質量％と株式会社クラレ製ビニロンバインダー繊維「VPW101」を 10 質量％とを混合して湿式抄造を行うことにより、湿式不織布を作製し、基材層とした。

b）エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）からなるナノファ

イバー層（EVOH-NF）を下記のようにして形成し、表1に示す仕様（単繊維の平均繊維径およびナノファイバー層目付）のナノファイバー層を作製した。

エチレンービニルアルコール共重合体（（株）クラレ製：EVAL-G）を14質量%となるようにDMSO溶媒に投入後、25℃で静置溶解し、紡糸原液を得た。得られた紡糸原液を用いて静電紡糸を行った。口金として内径が0.9mmのニードルを使用し、口金と形成シート引取り装置との間の距離は8cmとした。また、形成シート引取り装置に前記のポリビニルアルコール繊維の湿式不織布を巻き付けて、この不織布上に、集積コンベアの速度0.1m/分、紡糸原液を所定の供給量で口金から押し出し、口金に20kV印加電圧を与えて、表1に示す平均繊維径および目付を有するナノファイバー層を積層させた。ついで、得られたナノファイバー層／基材層からなる積層体に、処理温度120℃、ライン速度1m/min、プレス圧0.1MPaでカレンダー処理を行い、本発明に係るフィルター用濾材を作製した。

（2）平板フィルターカートリッジの作製

本発明に係るフィルター用濾材を備えた平板フィルターカートリッジを作製した。その概要を図3に示す。

本発明に係るフィルター用濾材2（A4サイズの矩形シート状）2枚を、外周フレーム（上部に処理液取出口付き）3を介して対向配置（ナノファイバー層を外側に配置）し、2枚の濾材の間に処理液の流路4を確保し、かつ濾材の変形を防ぐための多孔性サポート（プラスチックネット）5を挿入して、フィルターユニット6を構成した。このユニット3組を並設して、各処理液取出口からの処理された液を集める共通集水管7を取り付けてカートリッジ1を作製し、このカートリッジを用いてテストを行った。したがって、3組の処理水を集めた処理水についての測定結果が示されている。

[0046] <比較例1～11>

下記のそれぞれの濾材について、その仕様を表1に示し、その濾過性能を

表 2 に示した。

(1) 半芳香族ポリアミド (テレフタル酸単位と、1, 9-ノナンジアミン単位及び2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位とからなるポリアミド繊維 (クラレ社製ポリアミド 9MT 繊維) 湿式不織布 (比較例 1)、ポリビニルアルコール (PVA) 繊維湿式不織布 (比較例 2) のそれぞれについて、ナノファイバー層を積層することなく、上記のカレンダー処理を行って製造した濾材。

(2) ポリフッ化ビニリデンからなるナノファイバー層 (PVDF-NF) とポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維湿式不織布からなる基材層とが積層された濾材 (比較例 3~7)。

(3) ポリアクリロニトリルからなるナノファイバー層 (PAN-NF) とポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維湿式不織布とが積層された濾材 (比較例 8)。

(4) ナイロン 66 からなるナノファイバー層 (PA66-NF) とナイロン 66 (PA66) 繊維湿式不織布とが積層された濾材 (比較例 9)。

(5) エチレン-ビニルアルコールからなるナノファイバー層 (EVOH-NF) とポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維湿式不織布とが積層された濾材 (比較例 10)。

(6) ポリビニルアルコールからなるナノファイバー層 (PVA-NF) とポリビニルアルコール (PVA) 繊維湿式不織布とが積層された濾材 (比較例 11)。

[0047]

[表1]

	構 成	基 材		ナノファイバー層	
		基材目付 (g/m^2)	平均繊維径 (μm)	N F 層 目 付 (g/m^2)	平均繊維径 (nm)
実施例 1	EVOH-NF/P VA不織布	60	8	3.0	200
実施例 2	同上	60	8	8.0	200
実施例 3	同上	60	8	0.3	200
実施例 4	同上	60	8	3.0	80
実施例 5	同上	60	8	3.0	40
実施例 6	同上	60	8	3.0	500
実施例 7	同上	60	8	3.0	800
比較例 1	9MT不織布カレン ダー処理	60	8.8	-----	-----
比較例 2	PVA不織布カレン ダー処理	60	8	-----	-----
比較例 3	PVDF-NF/P ET不織布	60	8	3.0	200
比較例 4	同上	60	8	8.0	200
比較例 5	同上	60	8	0.3	200
比較例 6	同上	60	8	3.0	100
比較例 7	同上	60	8	3.0	500
比較例 8	PAN-NF/PE T不織布	60	8.8	3.0	170
比較例 9	PA66-NF/P A66不織布	60	8	3.0	200
比較例 10	EVOH-NF/P ET不織布	60	8	3.0	200
比較例 11	PVA-NF/PV A不織布	60	8	3.0	200

[0048]

[表2]

	構成	捕集効率(%)	初期圧力損失(k/Pa)	24h後捕集効率(%)	24h後圧力損失(k/Pa)	逆洗後圧力損失(k/Pa)	基材／NF層間接着性
実施例1	EVOH-NF／PVA不織布	99	2	99	30	4	接着維持
実施例2	同上	99	3	99	32	5	接着維持
実施例3	同上	98	1	99	28	3	接着維持
実施例4	同上	99	3	99	36	3	接着維持
実施例5	同上	99	3	99	38	3	接着維持
実施例6	同上	95	1	99	48	4	接着維持
実施例7	同上	94	1	99	53	5	接着維持
比較例1	9MT不織布 カレンダー処理	82	300	85	-----	-----	-----
比較例2	PVA不織布 カレンダー処理	85	200	88	-----	-----	-----
比較例3	PVDF-NF／PET不織布	99	20	99	48	31	剥離
比較例4	同上	99	35	99	67	46	剥離
比較例5	同上	95	15	95	42	24	剥離
比較例6	同上	99	45	99	79	52	剥離
比較例7	同上	94	4	94	54	21	剥離
比較例8	PAN-NF／PET不織布	99	4	99	35	13	剥離
比較例9	PA66-NF／PA66不織布	99	5	99	37	15	接着維持
比較例10	EVOH-NF／PET不織布	99	2	99	32	6	剥離
比較例11	PVA-NF／PVA不織布	99	3	87	49	7	接着維持

[0049] 上記の結果から、下記の点が認められた。

(1) 9MT不織布のカレンダー処理、PVA不織布のカレンダー処理の場合(比較例1、比較例2)では、ナノファイバー層がないため、基材層中に微粒子が入りこむため初期圧力損失が非常に大きく、捕集効率が非常に低い結果であった。また、逆洗により基材層中の微粒子を除くことが出来なかった。

(2) 実施例1と比較例3、実施例2と比較例4、実施例3と比較例5、実施例6と比較例7とをそれぞれ対比すると、比較例はいずれも、初期圧力損失、24時間後の圧力損失、逆洗後の圧力損失のいずれも劣っており、層間接着性もよくない結果であった。

(3) ナノファイバーの平均繊維径の異なる実施例5、実施例4、実施例1～3、実施例6および実施例7を比較すると、平均繊維径が大きい方が初期圧力損失は小さいが、平均繊維径が小さい方が逆洗後の圧力損失は小さくなる傾向にあるものの、平均繊維径の大小にかかわらず、層間接着性は維持されており、いずれも実用性がある。

(4) PVDF-NF/PET不織布からなる濾材(比較例3～7)は、ナノファイバー層の平均繊維径が変わっても、層間接着性が良くなく、初期圧力損失、24時間後の圧力損失、逆洗後の圧力損失も大きい結果であった。本発明に係るEVOH-NF/PVA不織布からなる濾材の層間接着性は優れているが、EVOH-NF/PET不織布からなる濾材(比較例10)の層間接着性はよくない。

(5) PAN-NF/PET不織布からなる濾材は(比較例8)、層間接着性が良くなく、初期圧力損失、逆洗後の圧力損失も大きい。

(6) PA66-NF/PA66不織布からなる疎水性濾材(比較例9)は、初期圧力損失、逆洗後圧力損失が大きい。

(7) 本発明に係るEVOH-NF/PVA不織布からなる濾材の層間接着性は優れているが、EVOH-NF/PET不織布からなる濾材(比較例10)の層間接着性はよくない。

(8) EVOH-NFの代わりに、PVA-NFを用いた場合には(比較例11)、層間接着は維持されているが、24時間後の捕集効率、逆洗後の圧力損失が良くない。

(9) 層間接着が維持されている一例(実施例1)を図4に示し、剥離を起こしている一例(比較例3)を図5に示した。図4のサンプルでは、表面のナノファイバー層が維持されているのに対して、図5のサンプルでは、表面のナノファイバー層が剥離して、その下にある基材層が露出しているのが見える。

産業上の利用可能性

[0050] 本発明の水フィルター用濾材は、初期圧力抵抗の少ないことにより高寿命の濾材として、各種の水フィルターとして好適に使用できる。具体的な用途分野としては、製薬工業分野、電子工業分野、食品工業分野、自動車工業分野などの分野が挙げられる。

[0051] 以上の通り、本発明の好適な実施形態を説明したが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、種々の追加、変更または削除が可能である。従って、そのようなものも本発明の範囲に含まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 単繊維の平均繊維径が10～1000nmの範囲にある繊維から形成された、以下の(1)～(3)の条件を全て満足するナノファイバー層と、
- 単繊維の平均繊維径が1μm以上の親水性繊維を含む不織布または織布からなる基材と、が積層されたシートで構成されることを特徴とする水フィルター用濾材。
- (1) ナノファイバー層の目付が、0.1～10g/m²であること。
- (2) ナノファイバーが連続長繊維であること。
- (3) ナノファイバーが、エチレンービニルアルコール共重合体を少なくとも含む成分であること。
- [請求項2] エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン含有量が3～70モル%の範囲である請求項1に記載の水フィルター用濾材。
- [請求項3] 前記ナノファイバー層が静電紡糸法により形成された繊維を集積したものである請求項1または2に記載の水フィルター用濾材。
- [請求項4] 不織布を構成する親水性繊維が、ポリビニルアルコール系ポリマーを含むものである請求項3に記載の水フィルター用濾材。
- [請求項5] 前記基材の目付が、20～500g/m²である請求項1に記載の水フィルター用濾材。
- [請求項6] 前記積層シートが、前記基材の上に、静電紡糸法により形成されたナノファイバーを層状に集積したものである請求項5に記載の水フィルター用基材。
- [請求項7] 前記積層シートが、前記集積後、エンボス処理またはカレンダー処理されたものである請求項6に記載の水フィルター用濾材。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の水フィルター用濾材を少なくとも一部に含むフィルターカートリッジ。
- [請求項9] 単繊維の平均繊維径が10～1000nmの範囲にある繊維から形

成された、以下の（１）～（３）の条件を全て満足するナノファイバー層と、

単繊維の平均繊維径が $1\ \mu\text{m}$ 以上の親水性繊維を含む不織布または織布からなる基材と、が積層されたシートを少なくとも一部に含むフィルターカートリッジを備えた水濾過装置。

（１）ナノファイバー層の目付が、 $0.1\sim 10\ \text{g}/\text{m}^2$ であること。

（２）ナノファイバーが連続長繊維であること。

（３）ナノファイバーが、エチレンービニルアルコール共重合体を少なくとも含む成分であること。