(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6202608号
(P6202608)

(45)発行日　平成29年9月27日(2017.9.27)　(24)登録日　平成29年9月8日(2017.9.8)

(51)Int.Cl.		F I		
C02F 1/469	(2006.01)	C02F	1/46	103
B01D 61/44	(2006.01)	B01D	61/44	500
B01D 61/46	(2006.01)	B01D	61/46	500
B01D 71/38	(2006.01)	B01D	71/38	
B01D 61/48	(2006.01)	B01D	61/48	

請求項の数 9　(全 27 頁)

(21)出願番号　特願2013-152033(P2013-152033)
(22)出願日　平成25年7月22日(2013.7.22)
(65)公開番号　特開2015-20137(P2015-20137A)
(43)公開日　平成27年2月2日(2015.2.2)
審査請求日　平成28年6月13日(2016.6.13)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(73)特許権者　304020177
国立大学法人山口大学
山口県山口市吉田１６７７－１
(74)代理人　100087941
弁理士　杉本　修司
(74)代理人　100086793
弁理士　野田　雅士
(74)代理人　100112829
弁理士　堤　健郎
(74)代理人　100142608
弁理士　小林　由佳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フッ素イオンの除去方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

陰極と陽極の間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に配列させた電気透析装置により、フッ素イオンを含む水溶液からフッ素イオンを除去する方法において、

前記陽イオン交換膜として、アニオン性基を有するアニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントを有するビニルアルコール系共重合体を含有し、ドメインサイズ（Ｘ）が、４ｎｍ≦Ｘ≦１５０ｎｍの範囲内にあるミクロ相分離構造を有する陽イオン交換膜を用いることを特徴とし、前記ドメインサイズ（Ｘ）が、前記ビニルアルコール系共重合体のアニオン性重合体セグメントのドメインサイズであって、アニオン性重合体セグメントのドメインが示す粒子形状の最大粒子径の累積頻度が５０％である粒子径である、フッ素イオンの除去方法。

【請求項２】

前記ビニルアルコール重合体セグメントは、アニオン性基を含有しないビニルアルコール重合体から形成されるセグメントであり、該セグメントを有するビニルアルコール系共重合体を含有する陽イオン交換膜を用いて電気透析処理を行うことを特徴とする、請求項１に記載のフッ素イオンの除去方法。

【請求項３】

前記ビニルアルコール系共重合体に架橋構造が導入されている、請求項１または２に記載のフッ素イオンの除去方法。

【請求項４】

前記架橋構造が、前記ビニルアルコール系共重合体をジアルデヒド化合物と反応させて導入されたものである、請求項３に記載のフッ素イオンの除去方法。

【請求項５】

前記ビニルアルコール系共重合体が、ビニルアルコール重合体ブロックとアニオン性基を有するアニオン性重合体ブロックを有するアニオン性ブロック共重合体であることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載のフッ素イオンの除去方法。

【請求項６】

前記ビニルアルコール系共重合体が、ビニルアルコール重合体ブロックとアニオン性基を有するアニオン性重合体ブロックを有するアニオン性グラフト共重合体であることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載のフッ素イオンの除去方法。

【請求項７】

前記陽イオン交換膜のイオン交換容量が、０．３０ｍｅｑ／ｇ以上であることを特徴とする請求項１～６のいずれか１項に記載のフッ素イオンの除去方法。

【請求項８】

前記陽イオン交換膜の膜抵抗が、５０Ωｃｍ^{2}以下であることを特徴とする請求項１～７のいずれか１項に記載のフッ素イオンの除去方法。

【請求項９】

前記電気透析装置が脱塩室にイオン交換体を収容した電気脱塩装置であることを特徴とする請求項１～８のいずれか１項に記載のフッ素イオンの除去方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は電気透析によるフッ素イオンを含む水溶液からフッ素イオンを除去する方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来、半導体、レンズ、液晶等の洗浄用水等の回収水中のフッ素イオンの除去には、電極の間に複数のアニオン交換膜及びカチオン交換膜を交互に配列して濃縮室と脱塩室とを交互に形成した電気脱塩装置が多用されている。電気脱塩装置は効率的な脱塩処理が可能であり、イオン交換樹脂のような再生を必要とせず、完全な連続採水が可能で、極めて高純度の水が得られるという優れた効果を奏する。なお、電気脱塩装置には、脱塩室にアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂とが混合して充填されているものと、脱塩室にイオン交換樹脂が充填されていないものとがあるが、処理水の水質向上の点では、脱塩室にイオン交換樹脂が充填されたものの方が効果的である。

【０００３】

電気脱塩装置では、脱塩室に流入した原水中のフッ素イオンが親和力、濃度及び移動度に基いて電位をかけた電極の方向（被処理水の流れに対して直角方向）に移動し、更に、脱塩室と濃縮室とを仕切るカチオン交換膜又はアニオン交換膜を横切って移動し、すべての室において電荷の中和が保たれるようになる。そして、イオン交換膜の半浸透特性及び電位により、原水のフッ素イオンは脱塩室では減少し、隣りの濃縮室では濃縮されることになる。このため、脱塩室から脱塩水が回収される。

【０００４】

電気脱塩装置では濃縮室の通水差圧の上昇はある程度までは薬品洗浄することなく、バルブ操作で運転圧力を高くして濃縮水量は確保できるが、通水差圧の上昇を放置すると濃縮水の流量分布が不均一になり、難溶性物質の析出、微生物の発生などの原因となり更に圧力上昇を招くことになる。また、脱塩室と濃縮室の圧力バランスが崩れることにより、濃縮水がイオン交換膜を通って脱塩室にリークし、処理水質の変動を引き起こす原因にもなる。このようなトラブルを事前に防止するために、定期的あるいは差圧上昇が一定限度を越えた場合には、電気脱塩装置を薬品で洗浄することが通例であり、薬品洗浄に伴う装置の停止は、運転管理面でも、コスト面でも不都合なことであった。

【０００５】
特許文献１には、イオンを含む水溶液から電気透析によりフッ素イオンを除去するにあたり、陽イオン交換膜として「ＮＥＰＳＥＰＴＡ　ＣＭ－２」、陰イオン交換膜として「ＮＥＯＳＥＰＴＡ　ＡＭ－１」が用いられた例が示されている(実施例1)。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】特開平７－２６５８６４号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
しかしながら、特許文献１に開示のイオン交換膜では、電気脱塩装置の濃縮室での微生物増殖によるスライム発生防止効果が十分でない問題点があった。
【０００８】
本発明者らは、電気脱塩装置によるフッ素イオンの除去を効率的に行うためには、陽イオン交換膜として耐有機汚染性に優れた陽イオン交換膜を用いて電気透析脱フッ素イオン処理を行うことが効果的であると考え、これを解決すべき課題であると設定した。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明者らは、上記課題について鋭意検討の結果、陽イオン交換膜として、アニオン性基を有するアニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントを有するビニルアルコール系共重合体を含有し、ドメインサイズ（Ｘ）が、０ｎｍ＜Ｘ≦１５０ｎｍの範囲内にあるミクロ相分離構造を有する陽イオン交換膜を用いることにより、フッ素イオン除去性に優れるとともに、耐有機汚染性に優れ、長期にわたる電気透析装置の運転が可能になることを見出し、本発明に到達した。
【００１０】
本発明は、陰極と陽極の間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に配列させた電気透析装置により、フッ素イオンを含む水溶液からフッ素イオンを除去する方法において、前記陽イオン交換膜として、アニオン性基を有するアニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントを有するビニルアルコール系共重合体を含有し、ドメインサイズ（Ｘ）が、０ｎｍ＜Ｘ≦１５０ｎｍの範囲内にあるミクロ相分離構造を有する陽イオン交換膜を用いることを特徴とするフッ素イオンの除去方法である。
【００１１】
前記ビニルアルコール重合体セグメントは、アニオン性基を含有しないビニルアルコール重合体から形成されるセグメントであり、該セグメントを有するビニルアルコール系共重合体を含有する陽イオン交換膜を用いて電気透析処理を行うのが好ましい。
【００１２】
前記ビニルアルコール系共重合体に架橋構造が導入されていることが好ましい。
【００１３】
前記架橋構造が、前記ビニルアルコール系共重合体をジアルデヒド化合物と反応させて導入されたものであることが好ましい。
【００１４】
前記ビニルアルコール系共重合体が、ビニルアルコール重合体ブロックとアニオン性基を有するアニオン性重合体ブロックを有するアニオン性ブロック共重合体であってもよい。
【００１５】
前記ビニルアルコール系共重合体が、ビニルアルコール重合体ブロックとアニオン性基を有するアニオン性重合体ブロックを有するアニオン性グラフト共重合体であってもよい。
【００１６】

前記陽イオン交換膜のイオン交換容量が、０．３０ｍｅｑ／ｇ以上であることが好ましい。

【００１７】

前記陽イオン交換膜の膜抵抗が、５０Ωｃｍ^{2}以下であることが好ましい。

【００１８】

前電気透析装置が脱塩室にイオン交換体を収容した電気脱塩装置であることが好ましい。

【発明の効果】

【００１９】

本発明によれば、陰極と陽極の間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に配列させた電気透析装置により、フッ素イオンを含む水溶液からフッ素イオンを除去する方法において、前記陽イオン交換膜として、アニオン性基を有するアニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントを有するビニルアルコール系共重合体を含有し、ドメインサイズ（Ｘ）が、０ｎｍ＜Ｘ≦１５０ｎｍの範囲内にあるミクロ相分離構造を有する陽イオン交換膜を用いることにより、フッ素イオン除去性に優れるとともに、該イオン交換膜は、耐有機汚染性に優れているため、長期に渡る電気透析装置の運転を可能にする。

【図面の簡単な説明】

【００２０】

【図１（ａ）】本発明方法に用いられる陽イオン交換膜の一例である、実施例５で用いられるイオン交換膜（ＣＥＭ－５）の透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）写真である。

【図１（ｂ）】本発明方法に用いられる陽イオン交換膜の一例である、実施例7で用いられるイオン交換膜（ＣＥＭ－７）のＴＥＭ写真である。

【図１（ｃ）】比較例１で用いられるイオン交換膜（ＣＥＭ－８）のＴＥＭ写真である。

【図１（ｄ）】比較例２で用いられるイオン交換膜（ＣＥＭ－９）のＴＥＭ写真である。

【図１（ｅ）】比較例３で用いられるイオン交換膜（ＣＥＭ－１０）のＴＥＭ写真である。

【図２】本発明において用いる陽イオン交換膜の膜抵抗の測定に用いる装置の説明図である。

【発明を実施するための形態】

【００２１】

（フッ素イオンの除去）

本発明は、半導体、レンズ、液晶などの洗浄用水等の回収水中のフッ素イオンの除去に電気透析を用いるにあたり、陽イオン交換膜としてアニオン性基を有するアニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントを有するビニルアルコール系共重合体を含有し、ドメインサイズ（Ｘ）が０ｎｍ＜Ｘ≦１５０ｎｍの範囲内にあるミクロ相分離構造を有する陽イオン交換膜を用いる点にある。そこで、以下、本発明において用いられる陽イオン交換膜について詳述する。

【００２２】

（陽イオン交換膜）

本発明に用いる陽イオン交換膜は、アニオン性基を有するアニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントとを有するビニルアルコール系共重合体とから構成されている。通常、アニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントとは共有結合で結合されて、ビニルアルコール系共重合体を構成している。本発明において、重合体セグメントとは、同一のモノマー単位が２個以上連結した同一の繰り返し単位を含む重合体鎖を意味し、ブロック共重合体における重合体ブロック、グラフト重合体における幹鎖または枝鎖に相当する重合体ブロックを包含する用語として用いられている。また、アニオン性基を有するアニオン性重合体セグメントにおいて、アニオン性基は重合体末端に含まれていてもよいので、アニオン性基を有する単量体が繰り返し単位でなくてもよい。

本発明に用いる陽イオン交換膜は、上記のように、アニオン性基を有するアニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントを有するビニルアルコール系共重合体から構成されるが、この共重合体だけでなく、この共重合体に加えて、アニオン性重合体セグメントと結合していないアニオン性基を有しないビニルアルコール系重合体、ビニルアルコール重合体と結合していないアニオン性重合体を、相分離構造に影響しない程度に含んでいてもよい。

【００２３】

本発明に用いる陽イオン交換膜は、ビニルアルコール系共重合体に含まれる塩類の含有量を低下させて製膜することにより、膜を構成するビニルアルコール系共重合体はミクロ相分離構造を示し、そのドメインサイズを１５０ｎｍ以下にできることを本発明者は見出した。本発明において用いる陽イオン交換膜は、通常、ビニルアルコール重合体セグメントが架橋処理されて実用に供されるが、ドメインサイズ（Ｘ）が、０ｎｍ＜Ｘ≦１５０ｎｍの範囲に特定されることにより、イオンパス構造に変化がなく、膜構造が安定し、荷電密度や膜抵抗などの電気特性が優れた、電気透析用として有用な陽イオン交換膜を得ることができる。上記のドメインサイズ（Ｘ）は、塩類含有量を低下させるほど小さくなり、０ｎｍ＜Ｘ≦１３０ｎｍ、さらには０ｎｍ＜Ｘ≦１００ｎｍとすることができる。

【００２４】

本発明に用いる陽イオン交換膜は、上記のようにビニルアルコール重合体セグメントを有するビニルアルコール系共重合体から構成されているので、親水性のイオン交換膜である。このことにより被処理液中に含まれる有機物質の付着による汚染を抑制できる利点を有する。ここで構成ポリマーが親水性であるとは、上記アニオン性重合体であるために必要な官能基(アニオン性基)がない構造において親水性を有することを意味する。このように、構成重合体が親水性重合体であることにより、親水性度の高い陽イオン交換膜が得られ、被処理液中の有機汚染物質が陽イオン交換膜に付着して膜の性能を低下させる問題を低減できる。また、膜強度が高くなるという利点を有する。

【００２５】

（アニオン性重合体）

本発明で用いられるアニオン性重合体セグメントを構成するアニオン性重合体は、分子鎖中にアニオン性基を含有する重合体である。当該アニオン性基は主鎖、側鎖、末端のいずれに含まれていても構わない。アニオン性基としては、スルホネート基、カルボキシレート基、ホスホネート基などが例示される。また、スルホン酸基、カルボキシル基、ホスホン酸基のように、水中において少なくともその一部が、スルホネート基、カルボキシレート基、ホスホネート基に変換し得る官能基も、アニオン性基に含まれる。この中で、イオン解離定数が大きい点から、スルホネート基が好ましい。アニオン性重合体は、１種類のみのアニオン性基を含有していてもよいし、複数種のアニオン性基を含有していてもよい。また、アニオン性基の対カチオンは特に限定されず、水素イオン、アルカリ金属イオン、などが例示される。この中で、設備の腐蝕問題が少ない点から、アルカリ金属イオンが好ましい。アニオン性重合体は、１種類のみの対カチオンを含有していてもよいし、複数種の対カチオンを含有していてもよい。

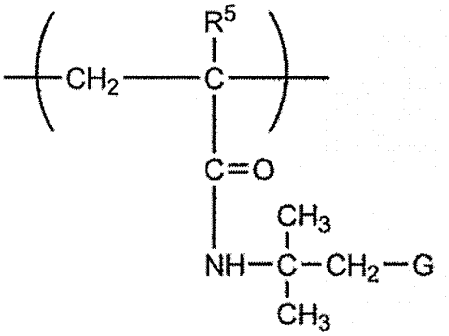
【００２６】

本発明で用いられるアニオン性重合体は、上記アニオン性基を含有する構造単位のみからなる重合体であってもよいし、上記アニオン性基を含有しない構造単位をさらに含む重合体であってもよい。また、これらの重合体は架橋性を有するものであることが好ましい。アニオン性重合体は、１種類のみの重合体からなるものであってもよいし、複数種のアニオン性重合体を含むものであってもよい。また、これらアニオン性重合体と別の重合体との混合物であっても構わない。ここでアニオン性重合体以外の重合体はカチオン性重合体でないことが望ましい。

【００２７】

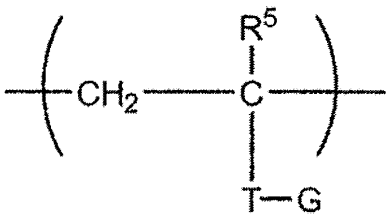
アニオン性重合体としては、以下の一般式（１）および（２）の構造単位を有するものが例示される。

【００２８】
【化１】



（１）

【００２９】
［式中、Ｒ^{5}は水素原子またはメチル基を表す。Ｇは－ＳＯ$_{3}$Ｈ、－ＳＯ$_{3}$－Ｍ$^{+}$、－ＰＯ$_{3}$Ｈ、－ＰＯ$_{3}$－Ｍ$^{+}$、－ＣＯ$_{2}$Ｈまたは－ＣＯ$_{2}$－Ｍ$^{+}$を表す。Ｍ$^{+}$はアンモニウムイオンまたはアルカリ金属イオンを表す。］
【００３０】
一般式（１）で表わされる構造単位を含有するアニオン性重合体としては、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸の単独重合体または共重合体などが例示される。
【００３１】
【化２】



（２）

【００３２】
［式中、Ｒ５は水素原子またはメチル基を表わし、Ｔは水素原子がメチル基で置換されていてもよいフェニレン基またはナフチレン基を表わす。Ｇは一般式（１）と同義である。］
【００３３】
一般式（２）で表わされる構造単位を含有するアニオン性重合体としては、ｐ－スチレンスルホン酸ナトリウムなどｐ－スチレンスルホン酸塩の単独重合体または共重合体などが例示される。
【００３４】
また、アニオン性重合体としては、ビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸などのスルホン酸またはその塩の単独重合体または共重合体、フマール酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のジカルボン酸、その誘導体またはその塩の単独重合体または共重合体なども例示される。
【００３５】
一般式（１）または（２）において、Ｇは、より高い荷電密度を与えるスルホネート基、スルホン酸基、ホスホネート基、またはホスホン酸基であることが好ましい。また一般式（１）および一般式（２）中、Ｍ$^{+}$で表わされるアルカリ金属イオンとしてはナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等が挙げられる。
【００３６】
（ビニルアルコール重合体セグメント）

本発明において、ビニルアルコール重合体セグメントを構成するポリビニルアルコールとしては、ビニルエステル系モノマーを重合して得られたビニルエステル系重合体をけん化し、ビニルエステル単位をビニルアルコール単位としたものが用いられる。前記ビニルエステル系モノマーとしては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサティック酸ビニル等を挙げることができ、これらのなかでも酢酸ビニルを用いるのが好ましい。

ビニルエステル系モノマーを共重合させる際には、必要に応じて共重合可能なモノマーを、発明の効果を損なわない範囲内（好ましくは５０モル％以下、より好ましくは３０モル％以下の割合）で共重合させても良い。

このようなビニルエステル系モノマーと共重合可能なモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン、イソブテン等の炭素数３～３０のオレフィン類；アクリル酸およびその塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸ｉ－プロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸ｉ－ブチル、アクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸およびその塩；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸ｉ－プロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸ｉ－ブチル、メタクリル酸ｔ－ブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類；アクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩、Ｎ－メチロールアクリルアミドおよびその誘導体等のアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ－エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩、Ｎ－メチロールメタクリルアミドおよびその誘導体等のメタクリルアミド誘導体；Ｎ－ビニルホルムアミド、Ｎ－ビニルアセトアミド、Ｎ－ビニルピロリドン等のＮ－ビニルアミド類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、ｉ－プロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、ｉ－ブチルビニルエーテル、ｔ－ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等のビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類；酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸およびその塩またはそのエステル；イタコン酸およびその塩またはそのエステル；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニル等を挙げることができる。

【００３７】

ビニルアルコール系共重合体におけるアニオン性基以外の部分の構造単位は、それぞれ独立に選択することができるが、前記共重合体は、同一の構造単位を有する単量体から構成されることが好ましい。これにより、ドメイン同士の間の親和性が高くなるため、陽イオン交換膜の機械的強度が増大する。ビニルアルコール系共重合体は、同一の構造単位を５０モル％以上有していることが好ましく、７０モル％以上有していることがより好ましい。

【００３８】

また、親水性であることが望ましいことから、同一の構造単位がビニルアルコール単位であることが特に好ましい。ビニルアルコール単位を有することにより、グルタルアルデヒドなどの架橋処理剤によりドメイン同士の間を化学的に架橋することができるので、陽イオン交換膜の機械的強度をさらに高くすることもできる。

【００３９】

上記のように、本発明において、アニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントとを有するビニルアルコール系共重合体は、アニオン性重合体セグメントと

ビニルアルコール重合体セグメントとが結合している構造が好ましい。

【００４０】

本発明に用いる陽イオン交換膜は、上記のようにアニオン性重合体セグメントにビニルアルコール重合体セグメントを有するビニルアルコール系共重合体から構成されているが、ビニルアルコール系共重合体は、アニオン性基を含有しないビニルアルコール重合体を含む混合物から構成されていてもよい。

【００４１】

（ブロックまたはグラフト共重合体）

本発明において、前記ビニルアルコール系共重合体は、アニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントとがブロック共重合体またはグラフト共重合体を形成しているのが好ましい。なかでも、ブロック共重合体がより好適に用いられる。こうすることにより、陽イオン交換膜全体の強度の向上、膜の膨潤度の抑制、および形状保持についての機能を担うビニルアルコール重合体ブロックと、陽イオンを透過させる機能を担うアニオン性基単量体を重合してなるアニオン性重合体ブロックと、が役割分担でき、陽イオン交換膜のイオン透過機能と寸法安定性とを両立することができる。アニオン性基単量体を重合してなる重合体ブロックの構造単位は特に限定されないが、前記一般式（１）～（２）で表わされるものなどが例示される。この中で、入手容易である点から、アニオン性重合体を構成する単量体としては、ｐ－スチレンスルホン酸塩または２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸塩を用いて、ｐ－スチレンスルホン酸塩を重合してなるアニオン性重合体ブロックとビニルアルコール重合体ブロックとを含有するアニオン性ブロック共重合体、または２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸塩を重合してなるアニオン性重合体ブロックとビニルアルコール重合体ブロックとからなるブロック共重合体が好ましく用いられる。

また、グラフト共重合体としては、アニオン性重合体セグメントを幹鎖として、ビニルアルコール重合体性セグメントを枝鎖とする場合と、ビニルアルコール重合体セグメントを幹鎖として、アニオン性重合体セグメントを枝鎖とする場合とがある。本発明においては特に限定されないが、強度的性質を得やすい点から、ビニルアルコールを幹鎖として、アニオン性重合体セグメントを枝鎖とするグラフト共重合体が好ましい。グラフト共重合方法としては、公知の方法が適用される。

【００４２】

（ブロック共重合体の製造方法）

本発明で用いられるアニオン性単量体を重合してなるアニオン性重合体ブロックとビニルアルコール重合体ブロックとを含有するブロック共重合体の製造方法は主に次の２つの方法に大別される。すなわち、（１）所望のブロック共重合体を製造した後、特定のブロックにアニオン性基を結合させる方法、および（２）少なくとも１種類のアニオン性基単量体を重合させて所望のブロック共重合体を製造する方法である。このうち、（１）については、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールの存在下、１種類または複数種の単量体をブロック共重合させ、次いでブロック共重合体中の１種類または複数種の重合体成分にイオン基を導入する方法、（２）については、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールの存在下、少なくとも１種類のアニオン性基単量体をラジカル重合させることによりブロック共重合体を製造する方法が挙げられるが、これらの方法は、工業的な容易さから好ましい。特に、ブロック共重合体中のビニルアルコールブロックとアニオン性基単量体を重合してなるアニオン性重合体ブロックの各ブロックにおける構成単量体の種類や量を容易に制御できることから、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールの存在下、少なくとも１種類のアニオン性基単量体をラジカル重合させてブロック共重合体を製造する方法が好ましい。こうして得られるアニオン性基単量体を重合してなる重合体ブロックとビニルアルコール重合体ブロックとを含有するブロック共重合体には、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールが未反応のまま含まれていても構わない。

【００４３】

これらのブロック共重合体の製造に用いられる、末端にメルカプト基を有するビニルアルコール系重合体は、例えば、特開昭５９－１８７００３号公報などに記載されている方法により得ることができる。すなわち、チオール酸の存在下にビニルエステル系単量体、例えば酢酸ビニルをラジカル重合して得られるビニルエステル系重合体をけん化する方法が挙げられる。このようにして得られる末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールと、アニオン性基単量体とを用いてブロック共重合体を得る方法としては、例えば、特開昭５９－１８９１１３号公報などに記載された方法が挙げられる。すなわち、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールの存在下にアニオン性基単量体をラジカル重合させることによりブロック共重合体を得ることができる。このラジカル重合は公知の方法、例えばバルク重合、溶液重合、パール重合、乳化重合などによって行うことができるが、末端にメルカプト基を含有するポリビニルアルコールを溶解し得る溶剤、例えば水やジメチルスルホキシドを主体とする媒体中で行うのが好ましい。また、重合プロセスとしては、回分法、半回分法、連続法のいずれをも採用することができる。

【００４４】

上記ラジカル重合は、通常のラジカル重合開始剤、例えば、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、４，４′－アゾビス－（４－シアノペンタノイックナトリウム）、４，４′－アゾビス－（４－シアノペンタノイックアンモニウム）、４，４′－アゾビス－（４－シアノペンタノイックカリウム）、４，４′－アゾビス－（４－シアノペンタノイックリチウム）等や２，２′－アゾビス｛２－メチル－Ｎ－［１，１′－ビス（ヒドロキシメチル）－２－ヒドロキシエチル］プロピオンアミド｝、２過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の中から重合系にあったものを使用して行うことができるが、水系での重合の場合、ビニルアルコール系重合体末端のメルカプト基と臭素酸カリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の酸化剤によるレドックス開始や，２′－アゾビス[２－メチル－Ｎ（２－ヒドロキシエチル）プロピオンアミド]等でも可能である。特には、分解後もイオン性残基が発生しないものが特に好まれる。

【００４５】

ビニルエステル系重合体のけん化反応の触媒としては通常アルカリ性物質が用いられ、その例として、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、およびナトリウムメトキシドなどのアルカリ金属アルコキシドが挙げられる。けん化触媒は、けん化反応の初期に一括して添加しても良いし、あるいはけん化反応の初期に一部を添加し、残りをけん化反応の途中で追加して添加しても良い。けん化反応に用いられる溶媒としては、メタノール、酢酸メチル、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶媒の中でもメタノールが好ましい。けん化反応は、バッチ法および連続法のいずれの方式にても実施可能である。けん化反応の終了後に、必要に応じて、残存するけん化触媒を中和しても良く、使用可能な中和剤として、酢酸、乳酸などの有機酸、および酢酸メチルなどのエステル化合物などが挙げられる。

【００４６】

（ビニルアルコール重合体のけん化度）

ビニルアルコール重合体のけん化度は特に限定されないが、４０～９９．９モル％であることが好ましい。けん化度が４０モル％未満だと、結晶性が低下し、陽イオン交換膜の強度が不足するおそれがある。けん化度が６０モル％以上であることがより好ましく、８０モル％以上であることがさらに好ましい。通常、けん化度は９９．９モル％以下である。このとき、前記ポリビニルアルコールが複数種のポリビニルアルコールの混合物である場合のけん化度は、混合物全体としての平均のけん化度をいう。なお、ポリビニルアルコールのけん化度は、ＪＩＳ　Ｋ６７２６に準じて測定した値である。

【００４７】

（ポリビニルアルコールの重合度）

ビニルアルコール重合体セグメントを構成するポリビニルアルコールの粘度平均重合度（以下単に重合度と言うことがある）は特に限定されないが、５０～１００００であるこ

とが好ましい。重合度が５０未満だと、実用上で陽イオン交換膜が十分な強度を保持できないおそれがある。重合度が１００以上であることがより好ましい。重合度が１００００を超えると重合体水溶液の粘度が高すぎて、塗布が困難になり、得られる膜に欠陥が生じやすくなるおそれがある。重合度が８０００以下であることがより好ましい。このとき、前記ポリビニルアルコールが複数種のポリビニルアルコールの混合物である場合の重合度は、混合物全体としての平均の重合度をいう。なお、ポリビニルアルコールの粘度平均重合度は、ＪＩＳ　Ｋ６７２６に準じて測定した値である。本発明で用いられるイオン基を含有しないポリビニルアルコールの重合度も、上記範囲であることが好ましい。

【００４８】

（アニオン性基単量体単位の含有量）

陽イオン交換膜を構成するビニルアルコール系共重合体中のアニオン性基単量体単位の含有量は特に限定されないが、前記共重合体のアニオン性基単量体単位の含有量、すなわち、前記共重合体中の単量体単位の総数に対するアニオン性基単量体単位の数の割合が、０．１モル％以上であることが好ましい。アニオン性基単量体単位の含有量が０．１モル％未満だと、陽イオン交換膜中の有効荷電密度が低下し、電解質選択透過性が低下するおそれがある。アニオン性基単量体単位の含有量が０．５モル％以上であることがより好ましく、１モル％以上であることがさらに好ましい。また、アニオン性基単量体単位の含有量は５０モル％以下であることが好ましい。アニオン性基単量体単位の含有量が５０モル％を超えると、陽イオン交換膜の膨潤度が高くなり、陽イオン交換膜中の有効荷電密度が低下し、電解質選択透過性が低下するおそれがある。アニオン性基単量体単位の含有量が３０モル％以下であることがより好ましく、２０モル％以下であることがさらに好ましい。ビニルアルコール系共重合体が、アニオン性基を含有する重合体とアニオン性基を含有しない重合体との混合物である場合や、アニオン性基を含有する重合体の複数種の混合物である場合のアニオン性基単量体単位の含有量は、混合物中の単量体単位の総数に対するアニオン性基単量体単位の数の割合をいう。

【００４９】

（陽イオン交換膜の製造方法）

本発明に用いる陽イオン交換膜の製造方法の特徴は、ビニルアルコール重合体セグメントと、アニオン性基を有するアニオン性重合体セグメントを構成成分とするビニルアルコール系共重合体（好ましくは、ブロック共重合体）を主成分とし、前記共重合体中の塩類を低減し、製膜することで相分離ドメインサイズを小さくしたことにある。ここで言う塩類とは、ビニルアルコール重合体セグメントを構成するポリビニルアルコール中に含まれる不純物である硫酸塩、酢酸塩や、アニオン性基を有するアニオン性重合体セグメントを構成する、アニオン性基を有するモノマーに不純物として含まれる、臭化物塩、塩化物塩、硝酸塩、リン酸塩などの金属塩が挙げられる。これらの塩類は、ビニルアルコール系共重合体に不可避的に不純物として混入するものであるが、本発明者らはこの不純物の混入が、製膜時において、ビニルアルコール系共重合体におけるアニオン性重合体セグメントのミクロ相分離を大きくして、膜特性に悪影響を及ぼすことを見出した。本発明においては、ビニルアルコール系共重合体に含まれる塩類の含有量を低下させて製膜することで、膜の相分離ドメインサイズを小さくすることができる。このときのビニルアルコール系共重合体の重量（Ｐ）に対する塩類の重量（Ｃ）の比(重量比)（Ｃ）／（Ｐ）は、４．５／９５．５以下が必要で、より相分離ドメインサイズを小さくするには、４．０／９６．０以下、さらに好ましくは、３．５／９６．５以下である。重量比（Ｃ）／（Ｐ）が４．５／９５．５を超えると、アニオン性基重合体セグメントのミクロ相分離ドメインサイズが大きくなり、陽イオン交換膜として使用したとき、イオンパス構造に変化が生じて、耐久性のある陽イオン交換膜を得ることができない。

【００５０】

ビニルアルコール系共重合体に含まれる塩類の含有量を所定値以下に減少させるには、特に限定されないが、例えば、ビニルアルコール重合体セグメントを構成するポリビニルアルコール中に含まれる不純物については、ポリマーフレークを水洗することにより減少

させることができる。
また、アニオン性重合体セグメントを構成するポリマー中に含まれる不純物については、該ポリマーを適当な溶媒に溶解したポリマー溶液を貧溶媒中で再沈殿精製することにより減少させて、ポリマーを精製することができる。
なお、本発明において、塩類の含有量は上記のように低減されておればよく、したがって、ポリビニルアルコールとアニオン性重合体のどちらか一方または両方を精製して上記に規定する含有量に低減させればよい。

【００５１】

（製膜）

上記により塩類含有量を調整されたビニルアルコール系共重合体を、水、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノールなどの低級アルコール、又はこれらの混合溶媒から構成される溶媒に溶解して、ダイから押し出して膜状に成形し、溶媒を揮発除去することにより所定厚みの膜を形成することができる。皮膜をプレート上またはローラ上で成形する際の製膜温度は、特に限定されないが、通常、室温～１００℃程度の温度範囲が適当である。溶媒除去は、適宜加熱しておこなうことができる。

【００５２】

（膜厚）

本発明に用いる陽イオン交換膜は、電気透析用電解質膜として必要な性能、機械的強度、ハンドリング性等の観点から、その膜厚が３０～１０００μｍ程度であることが好ましい。膜厚が３０μｍ未満である場合には、膜の機械的強度が不充分となる傾向がある。逆に、膜厚が１０００μｍを超える場合には、膜抵抗が大きくなり、充分なイオン交換性が発現しないため、電気透析効率が低くなる傾向となる。好ましくは４０～５００μｍであり、より好ましくは５０～３００μｍである。

【００５３】

（架橋処理）

本発明に用いる陽イオン交換膜においては、製膜後、架橋処理を施すことが好ましい。架橋処理を施すことによって、得られる陽イオン交換膜の機械的強度が増大する。架橋処理の方法は、重合体の分子鎖同士を化学的に結合する方法でもよく、また、熱処理などにより物理的な結合を導入してもよく、特に限定されない。

【００５４】

化学的に結合する場合には、通常、架橋処理剤を含む溶液に浸漬する方法などが用いられる。該架橋処理剤としては、グルタルアルデヒド、ホルムアルデヒド、グリオキザールなどのポリビニルアルコールのアセタール化剤が例示されるが、なかでもグルタルアルデヒド、グリオギザールなどのジアルデヒド架橋剤が好ましい。該架橋処理剤の濃度は、通常、溶液に対する架橋処理剤の体積濃度が０．００１～１０体積％である。架橋反応は、上記のアルデヒドを、水、アルコールまたはそれらの混合溶媒中で、酸性条件下で、ポリビニルアルコール系共重合体を処理して、化学的に架橋結合を導入することにより行うことができる。架橋反応後、水洗して未反応のアルデヒド、酸などを取り除くのが好ましい。

【００５５】

また、架橋処理の方法として、熱処理を行って分子鎖間に物理的な架橋を導入してもよい。熱処理を施すことによって、物理的な架橋が生じ、得られるイオン交換膜の機械的強度が増大する。熱処理の方法は特に限定されず、熱風乾燥機などが一般に用いられる。熱処理の温度は、特に限定されないが、ポリビニルアルコールの場合、５０～２５０℃であることが好ましい。熱処理の温度が５０℃未満だと、得られるイオン交換膜の機械的強度が不足するおそれがある。該温度が８０℃以上であることがより好ましく、１００℃以上であることがさらに好ましい。熱処理の温度が２５０℃を超えると、結晶性重合体が融解するおそれがある。該温度が２３０℃以下であることがより好ましく、２００℃以下であることがさらに好ましい。

【００５６】

前記製造方法においては、熱処理と化学的な架橋処理の両方を行ってもよいし、そのいずれかのみを行ってもよい。熱処理と架橋処理を両方行う場合、熱処理の後に架橋処理を行ってもよいし、架橋処理の後に熱処理を行ってもよいし、両者を同時に行ってもよい。熱処理の後に架橋処理を行うこと、特に、ビニルアルコール系共重合体溶液を溶解した溶液から製膜して得られる皮膜を、１００℃以上の温度で熱処理した後、水、アルコール又はそれらの混合溶媒中で、酸性条件下、ジアルデヒド化合物による架橋処理を行うことが得られるイオン交換膜の機械的強度の面から好ましい。

【００５７】

（イオン交換容量）

電気透析用の陽イオン交換膜として使用するのに十分なイオン交換性を発現するためには、得られるビニルアルコール系共重合体のイオン交換容量は０．３０ｍｅｑ／ｇ以上であることが好ましく、０．５０ｍｅｑ／ｇ以上であることがより好ましい。ビニルアルコール系共重合体のイオン交換容量の上限については、イオン交換容量が大きくなりすぎると親水性が高まり膨潤度の抑制が困難となるので、３．０ｍｅｑ／ｇ以下であるのが好ましい。

【００５８】

（電気透析処理において用いられる陰イオン交換膜）

本発明における電気透析処理において、上述の陽イオン交換膜とともに用いられる陰イオン交換膜としては、特に限定はなく、第４級アンモニウム基等の強塩基性基を有するポリマーからなる膜、第１級アミノ基、第２級アミノ基、第３級アミノ基等の弱塩基性官能基を有するポリマーからなる膜を適宜選択して使用できる。

【００５９】

（電気透析）

本発明におけるフッ素イオンの除去方法において、電気透析槽は、陽極と陰極との間に少なくとも一方が本発明における陽イオン膜を用いて、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを配列して構成される基本構造を有するものであれば、公知の電気透析槽を特に制限なく用いうる。例えば、陰イオン交換膜及び陽イオン交換膜を交互に配列しこれらのイオン交換膜と室枠とによって脱塩室と濃縮室とが形成された基本構造よりなるフィルタープレス型やユニットセル型などのような電気透析槽が好適に使用できる。なお、かかる電気透析槽に用いる膜数あるいは脱塩室および濃縮室の流路間隔（膜間隔）等は、処理される被処理液の種類や処理量により適宜選定される。

【００６０】

（イオン交換体）

本発明においては、脱塩室において、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とで形成される隙間に、イオン交換体として陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、またはその混合物、好ましくは混合物を充填している。このことにより、直流電圧を両電極間に印加すると、脱塩室では、被処理水中のフッ素イオンは、脱塩室に充填されたイオン交換体に吸着除去され、次に電気的推進力によりイオン交換体から脱離され、イオン交換膜を透過して、濃縮室に移動し、排出される。一方、フッ素イオンが除去された処理水は、脱塩室より流出する。

用いられる陽イオン交換樹脂または陰イオン交換樹脂としては、粒状ものでもよいし、イオン交換樹脂を、バインダーポリマーを用いて板状に成形し多孔質体としたものでもよい。いずれの場合においても、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の混合物を用いる場合、１つの脱塩室に収容する陽イオン交換樹脂粒子の総量と陰イオン交換樹脂粒子の総量の比率は、総イオン交換容量比で陽イオン交換樹脂／陰イオン交換樹脂＝３０／７０～８０／２０であることが好ましい。総イオン交換容量比がこの範囲外であると処理水純度が低下してしまうおそれがあるので好ましくない。

【実施例】

【００６１】

以下、本発明を更に詳細に説明するため実施例を挙げるが、本発明はこれらの実施例に

限定されるものではない。なお、実施例中、特に断りのない限り「％」および「部」は重量基準である。

【００６２】

実施例および比較例に示す陽イオン交換膜の特性は、以下の方法により測定した。

【００６３】

１）膜含水率（Ｈ）

イオン交換膜の乾燥重量を予め測定しておき、その後、脱イオン水に浸漬し膨潤平衡に達したところで湿潤重量を測定した。膜含水率（Ｈ）は下式により算出した。$H=<(W_w-D_w)/1.0>/<(W_w-D_w)/1.0+(D_w/1.3)>$

ここで1.0と1.3はそれぞれ水とポリマーの比重を示している。

・Ｈ：膜含水率［－］

・D_w：膜の乾燥重量［ｇ］

・W_w：膜の湿潤重量［ｇ］

【００６４】

２）陽イオン交換容量の測定

陽イオン交換膜を１ｍｏｌ／ＬのＨＣｌ水溶液に１０時間以上浸漬する。その後、１ｍｏｌ／Ｌの$NaNO_3$水溶液で水素イオン型をナトリウムイオン型に置換させ、遊離した水素イオンを酸-塩基滴定により定量した（Ａｍｏｌ）。

【００６５】

次に、同じ陽イオン交換膜を１ｍｏｌ／ＬのＮａＣｌ水溶液に４時間以上浸漬し、イオン交換水で十分に水洗したのち熱風乾燥機中で１０５℃、８時間乾燥し、乾燥時の重さＷ（ｇ）を測定した。

イオン交換容量は次式により算出した。

・イオン交換容量＝Ａ×１０００／Ｗ［ｍｍｏｌ／ｇ－乾燥膜］

【００６６】

３）ポリビニルアルコール系共重合体中の塩の測定

ポリビニルアルコール系共重合体中の塩類の量は、ポリビニルアルコール系共重合体の架橋前の皮膜をメタノール溶液にて４８時間ソックスレー抽出を行い、抽出物を乾固後、イオンクロマトグラフィＩＣＳ－５０００（ＤＩＯＮＥＸ社製）により測定を行った。

【００６７】

４）膜抵抗の測定

膜抵抗は、図２に示される白金黒電極板を有する２室セル中に陽イオン交換膜を挟み、膜の両側に０．５ｍｏｌ／Ｌ－ＮａＣｌ溶液を満たし、交流ブリッジ（周波数１０サイクル/秒）により２５℃における電極間の抵抗を測定し、該電極間抵抗と陽イオン交換膜を設置しない場合の電極間抵抗との差により求めた。上記測定に使用する膜は、あらかじめ０．５ｍｏｌ／Ｌ－ＮａＣｌ溶液中で平衡にしたものを用いた。

【００６８】

５）ドメインサイズの測定

蒸留水に浸漬した陽イオン交換膜を一辺１ｃｍの正方形に切り出して測定試料を作製した。この測定試料を、酢酸鉛（II）で染色した後、ＴＥＭ（透過電子顕微鏡）を用いて観察し、測定試料中の粒子群についての画像を得た。得られた画像について、三谷商事株式会社製画像処理ソフト「ＷＩＮＲＯＯＦ」を用いて画像処理を行い、各々の粒子の最大粒子径を求めた。約４００個の粒子について最大粒子径を求め、最大粒子径の累積頻度が５０％である粒子径を、陽イオン交換膜のアニオン性基ポリマーセグメントのドメインサイズとした。

【００６９】

＜ＰＶＡ－１（分子末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール系共重合体の合成）の作製＞

特開昭５９－１８７００３号公報に記載された方法によって、表１に示す分子末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール（ＰＶＡ－１）を合成した。ＰＶＡ－１の重合

度およびけん化度を表１に示す。

【００７０】

【表１】

	重合度	けん化度(モル%)	分子末端基
PVA—1	1500	98.5	メルカプト基

【００７１】

＜ＮａＳＳ－１（アニオン性単量体）＞

表２に示すポリスチレンスルホン酸ナトリウムモノマー（ＮａＳＳ：東ソー製）をそのまま用いた。塩類の含有量はイオンクロマトグラフィＩＣＳ－５０００（ＤＩＯＮＥＸ社製）により測定を行った。なお、表２に示す全塩量以外のモノマー中の不純物は水分とした。

【００７２】

＜ＮａＳＳ－２の作製＞

ポリスチレンスルホン酸ナトリウムモノマー（ＮａＳＳ：東ソー製）を１０００ｇと純水９５０ｇ、水酸化ナトリウム４０ｇ、硝酸ナトリウム１ｇを６０℃で１時間溶解させ、２０℃に冷却して再結晶を行った。その後、遠心ろ過によりポリスチレンスルホン酸モノマーの結晶を分離し、結晶を乾燥させ表２に示すＮａＳＳ－２（精製ポリスチレンスルホン酸モノマー）を得た。塩類の含有量はイオンクロマトグラフィＩＣＳ－５０００（ＤＩＯＮＥＸ社製））により測定を行った。

【００７３】

【表２】

		NaBr(%)	NaOH(%)	$NaSO_4$(%)	NaCl(%)	全塩量(%)	水分(%)	モノマー純度(%)
NaSS-1	未精製	2.1	0.07	0.6	0.06	2.83	9.2	88
NaSS-2	精製	0.3	0.2	0.1	0.002	0.602	9.4	90

【００７４】

＜Ｐ－１（アニオン性ブロック共重合体）の合成＞

還流冷却管、撹拌翼を備え付けた１Ｌ四つ口セパラブルフラスコに、水６６０ｇ、末端にメルカプト基を有するビニルアルコール系重合体として表１に示すＰＶＡ－１を８０ｇと、ＮａＳＳ－１を４６．６ｇ仕込み、撹拌下９５℃まで加熱して該ビニルアルコール系重合体とＮａＳＳ－１を溶解した。また、水溶液中に窒素をバブリングしながら３０分間系内を窒素置換した。窒素置換後、９０℃まで冷却し、上記水溶液に２，２′－アゾビス[２－メチル－Ｎ（２－ヒドロキシエチル）プロピオンアミド]５．４％溶液１３ｍｌを１．５時間かけて逐次的に添加してブロック共重合を開始、進行させた後、系内温度を９０℃に１時間維持して重合をさらに進行させ、ついで冷却して、固形分濃度１５％のＰＶＡ

－（ｂ）－p－スチレンスルホン酸ナトリウム水溶液を得た。得られた水溶液の一部を乾燥した後、重水に溶解し、４００ＭＨｚでの^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定に付した結果、パラスチレンスルホン酸ナトリウム単位の変性量は１０モル％であった。得られたアニオン性ブロック共重合体の特性を表３に示す。

【００７５】

＜Ｐ－２の合成＞

アニオン性基含有単量体の種類および仕込み量を表３に示す内容に変更した。これ以外はＰ－１と同様の方法により固形分濃度１５％のＰＶＡ－（ｂ）－ｐ－スチレンスルホン酸ナトリウム水溶液を得た。得られたアニオン性ブロック共重合体の特性を表３に示す。

【００７６】

＜Ｐ－３の合成＞

還流冷却管、攪拌翼を備え付けた１Ｌ四つ口セパラブルフラスコに、水６１６ｇ、末端にメルカプト基を有するビニルアルコール系重合体として表１に示すＰＶＡ－１を８０ｇと、ＮａＳＳ－１を４６．６ｇと、を仕込み、攪拌下９５℃まで加熱して該ビニルアルコール系重合体とＮａＳＳ－１を溶解した後、室温まで冷却した。該水溶液に１／２規定の硫酸を添加してｐＨを３．０に調整した。９０℃まで加温し、また、水溶液中に窒素をバブリングしながら３０分間系内を窒素置換した。窒素置換後、上記水溶液に過硫酸カリウムの２．５％水溶液６３ｍＬを１．５時間かけて逐次的に添加してブロック共重合を開始、進行させた後、系内温度を９０℃に１時間維持して重合をさらに進行させ、ついで冷却して、固形分濃度１５％のＰＶＡ－（ｂ）－ｐ－スチレンスルホン酸ナトリウムブロック共重合体水溶液を得た。得られた水溶液の一部を乾燥した後、重水に溶解し、４００ＭＨｚでの^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定に付した結果、ｐ－スチレンスルホン酸ナトリウム単位の変性量は１０モル％であった。得られたアニオン性ブロック共重合体の特性を表３に示す。

【００７７】

＜Ｐ－４～５の合成＞

アニオン性基含有単量体の種類および仕込み量を表３に示す内容に変更した。これ以外はＰ－３と同様の方法により固形分濃度１５％のＰＶＡ－（ｂ）－ｐ－スチレンスルホン酸ナトリウム水溶液を得た。得られたアニオン性ブロック共重合体の特性を表３に示す。

【００７８】

＜Ｐ－６の合成＞

攪拌機、温度センサー、滴下漏斗および還流冷却管を備え付けた６Ｌのセパラブルフラスコに、酢酸ビニル２４５０ｇ、メタノール７６２ｇ、および２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸ナトリウム（ＡＭＰＳ）２７ｇを仕込み、攪拌下に系内を窒素置換した後、内温を６０℃まで上げた。この系に２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）を０．８ｇ含有するメタノール２０ｇを添加し、重合反応を開始した。重合開始時点より２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸ナトリウム（ＡＭＰＳ）を２５質量％含有するメタノール溶液５６７ｇを系内に添加しながら、４時間重合反応を行った後、重合反応を停止した。重合反応を停止した時点における系内の固形分濃度、すなわち、重合反応スラリー全体に対する固形分の含有率は３０質量％であった。ついで、系内にメタノール蒸気を導入することにより、未反応の酢酸ビニル単量体を追い出し、ビニルエステル共重合体を３０質量％含有するメタノール溶液を得た。

【００７９】

このビニルエステル共重合体を３０質量％含有するメタノール溶液に、該共重合体中の酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が０．０２、ビニルエステル共重合体の固形分濃度が３０質量％となるように、メタノール、水酸化ナトリウムを１０質量％含有するメタノール溶液をこの順序で攪拌下に加え、４０℃でけん化反応を開始した。

【００８０】

けん化反応の進行に伴ってゲル化物が生成した直後に、これを反応系から取り出して粉砕し、ついで、ゲル化物が生成してから１時間が経過した時点で、この粉砕物に酢酸メチルを添加することにより中和を行い、膨潤状態のポリビニルアルコール－ポリ（２－アク

リルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸ナトリウム）のランダム共重合体の水溶液を得た。この膨潤したアニオン性重合体に対して質量基準で６倍量（浴比６倍）のメタノールを加え、還流下に１時間洗浄し、該重合体をろ取した。該重合体を６５℃で１６時間乾燥した。得られた重合体を重水に溶解し、４００ＭＨｚでの^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行ったところ、該アニオン性重合体中のアニオン性単量体の含有量、すなわち、該重合体中の単量体単位の総数に対する２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸ナトリウム単量体単位の数の割合は５モル％であった。得られたアニオン性ランダム共重合体の特性を表４に示す。

【００８１】

【表３】

	PVA系重合体	アニオン性基含有単量体		水	開始剤			重合時間	固形分濃度	ブロック重合体(P)
					開始剤種類	濃度	量			変性量
	仕込み量(g)	種類	仕込み量(g)	(wt%)		(wt%)	(ml)	(hr)	(wt%)	(モル%)
P－1	80	NaSS－1	46.6	660	アゾ系開始剤	5.4	13	1.5	15	10
P－2	80	NaSS－2	45.5	655	アゾ系開始剤	5.4	13	1.5	15	10
P－3	80	NaSS－1	46.6	616	KPS	2.5	63	1.5	15	10
P－4	80	NaSS－2	45.5	610	KPS	2.5	63	1.5	15	10
P－5	80	NaSS－2	21.4	465	アゾ系開始剤	5.4	6.2	1.5	15	5

【００８２】

【表４】

	重合条件								けん化条件		アニオン性重合体		
	酢酸ビニル（g）	イオン基含有単量体 種類	イオン基含有単量体 初期仕込み量（g）	イオン基含有単量体 逐次添加量（ml）	イオン基含有単量体 逐次添加濃度（%）	初期仕込みMeOH	重合開始剤（AIBAN）	重合時間（h）	固形分濃度（質量）%	けん化濃度（質量%）	NaOHモル比	けん化度（モル%）	重合度	アニオン性単量体含有量
P−6	2450	AMPS1）	27	567	25	762	0.8	4	30	30	0.02	98.5	1700	5

1）AMPS：2−アクリルアミド−2−メチルプロパンスルホン酸ナトリウム

【００８３】

＜ＣＥＭ－１の作製＞
Ｐ－３の樹脂を濃度１０wt％まで希釈し、樹脂溶液の１倍の体積のメタノールにより再沈して塩類を除去した樹脂を取り出した。このとき含有塩量（Ｃ）は、４．５ｗｔ％であった。次いで、必要量の蒸留水を加えて濃度１５wt%の水溶液を調整した。この水溶液を縦２７０ｍｍ×横２１０ｍｍのアクリル製のキャスト板に流し込み、余分な液、気泡を除去した後、５０℃のホットプレート上で２４時間乾燥させることにより、皮膜を作製した。

【００８４】
こうして得られた皮膜を、１６０℃で３０分間熱処理し、物理的な架橋を生じさせた。ついで、皮膜を２ｍｏｌ／Ｌの硫酸ナトリウムの電解質水溶液に２４時間浸漬させた。該水溶液にそのｐＨが１になるように濃硫酸を加えた後、１．０体積％グルタルアルデヒド水溶液に皮膜を浸漬し、２５℃で２４時間スターラーを用いて撹拌し、架橋処理を行った。ここで、グルタルアルデヒド水溶液としては、石津製薬株式会社製「グルタルアルデヒド」（２５体積％）を水で希釈したものを用いた。架橋処理の後、皮膜を脱イオン水に浸漬し、途中数回脱イオン水を交換しながら、皮膜が膨潤平衡に達するまで浸漬させ、陽イオン交換膜を得た。

【００８５】
（イオン交換膜の評価）
このようにして作製した陽イオン交換膜を、所望の大きさに裁断し、測定試料を作製した。得られた測定試料を用い、上記方法にしたがって、膜含水率、陽イオン交換容量、膜抵抗の測定、相分離ドメインサイズの測定を行なった。得られた結果を表５に示す。

【００８６】
＜ＣＥＭ－２の作製＞
Ｐ－３の樹脂を濃度１０ｗｔ％まで希釈し、樹脂溶液の２倍の体積のメタノールにより再沈して塩類を除去した樹脂を取り出した。次いで、必要量の蒸留水を加えて濃度１５ｗｔ％の水溶液を調整した。この水溶液を縦２７０ｍｍ×横２１０ｍｍのアクリル製キャスト板に流し込み、余分な液、気泡を除去した後、５０℃のホットプレート上で２４時間乾燥させることにより、皮膜を作製した。このとき含有塩量（Ｃ）は、４．０ｗｔ％であった。これ以外は、ＣＥＭ－１と同様にして陽イオン交換膜の膜特性を測定した。得られた測定結果を表５に示す。

【００８７】
＜ＣＥＭ－３の作製＞
Ｐ－２の水溶液を縦２７０ｍｍ×横２１０ｍｍのアクリル製のキャスト板に流し込み、余分な液、気泡を除去した後、５０℃のホットプレート上で２４時間乾燥させることにより、皮膜を作製した。このとき含有塩量（Ｃ）は、２．８ｗｔ％であった。これ以外は、ＣＥＭ－１と同様にして陽イオン交換膜の膜特性を測定した。得られた測定結果を表５に示す。

【００８８】
＜ＣＥＭ－４作製＞
ＣＥＭ－３において、熱処理温度を表５に示すように変更した以外は、ＣＥＭ－３と同様にして陽イオン交換膜の膜特性を測定した。得られた測定結果を表５に示す。

【００８９】
＜ＣＥＭ－５作製＞
Ｐ－３の樹脂を濃度１０ｗｔ％まで希釈し、樹脂溶液の５倍の体積のメタノールにより再沈して塩類を除去した樹脂を取り出した。次いで、必要量の蒸留水を加えて濃度１５ｗｔ％の水溶液を調整した。この水溶液を縦２７０ｍｍ×横２１０ｍｍのアクリル製のキャスト板に流し込み、余分な液、気泡を除去した後、５０℃のホットプレート上で２４時間乾燥させることにより、皮膜を作製した。このとき含有塩量（Ｃ）は、２．０ｗｔ％であった。これ以外は、ＣＥＭ－１と同様にして陽イオン交換膜の膜特性を測定した。得られた測定結果を表５に示す。

【００９０】
＜ＣＥＭ－６作製＞
Ｐ－３の樹脂を濃度１０ｗｔ％まで希釈し、樹脂溶液の１０倍の体積のメタノールにより再沈して塩類を除去した樹脂を取り出した。次いで、必要量の蒸留水を加えて濃度１５ｗｔ％の水溶液を調整した。この水溶液を縦２７０ｍｍ×横２１０ｍｍのアクリル製のキャスト板に流し込み、余分な液、気泡を除去した後、５０℃のホットプレート上で２４時間乾燥させることにより、皮膜を作製した。このとき含有塩量（Ｃ）は、１．５ｗｔ％であった。これ以外は、ＣＥＭ－１と同様にして陽イオン交換膜の膜特性を測定した。得られた測定結果を表５に示す。
【００９１】
＜ＣＥＭ－７～１１の作製＞
陽イオン交換樹脂を表５に示した内容に変更した以外はＣＥＭ－１と同様にして陽イオン交換膜の膜特性を測定した。得られた測定結果を表５に示す。
【００９２】

【表５】

	陽イオン交換樹脂			熱処理温度	架橋条件		陽イオン交換膜の特性				
	ブロック重合体(P)	含有塩量(C)（wt%）	C/P	温度(℃)	架橋剤種類	濃度(wt%)	膜厚（μm）	膜含水率(H)(%)	イオン交換容量(mmol/g)	膜抵抗(Ω･cm2)	ドメインサイズ(nm)
CEM-1	P-3	4.5	4.5/95.5	160	GA	1.0	80	33.5	1.4	10	144
CEM-2	P-3	4.0	4.0/96.0	160	GA	1.0	80	33.4	1.3	6	120
CEM-3	P-2	2.8	2.8/97.2	160	GA	1.0	80	33.0	1.4	2.3	82
CEM-4	P-2	2.8	2.8/97.2	160	GA	1.0	80	32.4	1.4	1.5	58
CEM-5	P-3	2.0	2.0/98.0	160	GA	1.0	80	32.3	1.3	1.1	32
CEM-6	P-3	1.5	1.5/98.5	160	GA	1.0	80	31.9	1.3	0.9	10
CEM-7	P-5	1.0	1.0/99.0	160	GA	1.0	80	28.3	0.7	3.3	4
CEM-8	P-3	6.1	6.1/93.9	160	GA	1.0	80	39.4	0.5	252	※1
CEM-9	P-4	5.2	5.2/94.8	160	GA	1.0	80	36.6	0.9	32	※2
CEM-10	P-1	〃	〃	160	GA	1.0	80	34.7	1.4	18	180
CEM-11	P-6	<1	<1 / >99.0	160	GA	1.0	80	25.2	0.9	11	※3

※1：相分離が激しく連続海島構造になり、一部が溶出。ドメインサイズが判定できず。
※2：相分離が激しく連続海島構造になり、ドメインサイズが判定できず。
※3：相分離は確認されず。

【００９３】

図１（ａ）、図１（ｂ）、図１（ｃ）、図１（ｄ）および図１（ｅ）は、塩含有量の異なるブロック共重合体を用いた陽イオン交換膜のＴＥＭ写真を示している（塩含有量は、表５を参照）。図１（ａ）～図１（ｅ）のＴＥＭ写真から、相分離構造は塩含有量により変化し、塩含有重量（Ｃ）／ブロック共重合体の重量（Ｐ）の減少と共にドメインサイズが小さくなることがわかる。特に変性量１０モル％での含有塩の重量（Ｃ）が最も少ない図１（ｂ）[ＣＥＭ－７]では、膜の相溶性が向上し、ドメインサイズが４ｎｍと非常に小さいものであった。一方で、含有塩重量（Ｃ）の最も多い図１（ｃ）[ＣＥＭ－８]では、相分離が激しく空隙が発生した。

【００９４】

表５の結果からは、特に塩含有重量（Ｃ）が４．５％以下のブロック共重合体（Ｐ）を用いた陽イオン交換膜は、ドメインサイズが１５０ｎｍ以下となり、膜抵抗が低い膜となり、陽イオン交換膜として優れていることが判る（ＣＥＭ－１～７）。さらに、塩含有重量（Ｃ）が４．０％以下の膜は、ドメインサイズが１３０ｎｍ以下であり、膜抵抗が低くなることがわかる（ＣＥＭ－２～７）。一方で、ドメインサイズが１５０ｎｍよりも大きい陽イオン交換膜は、高い膜抵抗を有し、陽イオン交換膜としての特性が発現しなかった（ＣＥＭ－８～１０）。特に、塩含有量（Ｃ）の多いものは膜のポリマーセグメントの相分離が激しく、イオン交換膜全体で空隙が発生し、イオン交換膜として満足のいく特性を発現していない（ＣＥＭ－８）。なお、ＣＥＭ９では、精製したＮａＳＳ－２を使用しているが、重合開始剤としてＫＰＳを使用しているため、得られた陽イオン交換樹脂中の塩含有量は高い。

一方で、完全相溶系であると考えられるミクロ相分離が確認されなかったランダムブロック共重合体のＰ－６を用いた膜（ＣＥＭ－１１）は、相分離ドメインサイズの小さいブロック共重合体Ｐ－５（ＣＥＭ－７）に比べ、膜抵抗が高い（表５）。これから、相分離ドメインが存在し、相分離ドメインサイズ（Ｘ）が０を超す、すなわちＸ＞０であるブロック共重合体であることが、膜性能発現に重要であることがわかる。

【００９５】

＜実施例１＞

陽イオン交換膜にＣＥＭ－１、陰イオン交換膜にＡＭＶ（ＡＧＣエンジニアリング（株）製）を用い、脱塩室にH型強酸性カチオン交換樹脂とOH型強塩基性アニオン交換樹脂を４０／６０（重量比）の割合で混合したものを入れた電気透析槽からなる電気脱塩装置を組み立てた。半導体工場の回収水と市水の混合水（フッ素イオン濃度：３ｍｇ／Ｌ、ＢＯＤ：１０ｍｇ／Ｌ）を原水として供給し、ユニットセル当たり８Ｖの電圧を印加して回収率９０％で３ヶ月連続運転を行った。３ヶ月運転後、脱イオン装置を解体して、濃縮室の陽イオン交換膜でのスライム（有機性粘着状物）発生状況を目視判定した。結果を表６に示す。

【００９６】

（スライム発生状況の判定）

１：陽イオン交換膜にスライムの発生はなかった。

２：陽イオン交換膜の一部にスライムが発生していた。

３：陽イオン交換膜の全体にスライムが発生していた。

【００９７】

＜実施例２～７＞

用いる陽イオン交換膜を表６に示す内容に変更した以外は実施例１と同様にして電気脱塩試験を行った。得られた結果を表６に示す。

【００９８】

＜比較例１～４＞

用いる陽イオン交換膜を表６に示す内容に変更した以外は実施例１と同様にして電気脱塩試験を行った。得られた結果を表６に示す。

【００９９】

＜比較例５＞

陽イオン交換膜に市販品ＣＭＶ（ＡＧＣエンジニアリング（株）社製）を用いて実施例１同様にして電気脱塩試験を行った。得られた結果を表６に示す。

【０１００】

【表６】

	陽イオン交換膜	陰イオン交換膜	3ヶ月運転j時のフッ素イオン除去率(%)	スライム発生状況
実施例1	CEM－1	AMV[2)]	83	1
実施例2	CEM－2	AMV	88	1
実施例3	CEM－3	AMV	90	1
実施例4	CEM－4	AMV	90	1
実施例5	CEM－5	AMV	90	1
実施例6	CEM－6	AMV	90	1
実施例7	CEM－7	AMV	83	1
比較例1	CEM－8	AMV	65	1
比較例2	CEM－9	AMV	65	1
比較例3	CEM－10	AMV	65	1
比較例4	CEM－11	AMV	65	1
比較例5	CMV[1)]	AMV	90	3

1)市販陽イオン交換膜(AGCエンジニアリング製)
2)市販陰イオン交換膜(AGCエンジニアリング製)

【０１０１】

表６の結果から明らかなように、本発明に係る製造方法においては、ドメインサイズが１５０ｎｍの以下のミクロ相分離構造を有する陽イオン交換膜を用いた電気透析では、フッ素イオン除去率が高く、かつ、膜の汚染が少ないことが判る（実施例１～７）。とくに、ドメインサイズが１００ｎｍ以下では除去率がより高くなることが示されている（実施例３～７）。一方、相分離の激しい陽イオン交換膜（比較例１、２）、ドメインサイズが１８０ｎｍのミクロ相分離構造を有する陽イオン交換膜(比較例３)、相分離構造の確認されない陽イオン交換膜（比較例４）を用いた場合には、フッ素イオンの除去率が実施例１～７よりも低いことがわかる。また、市販品の陽イオン交換膜を用いた電気透析では、膜汚染されやすいことがわかる（比較例５）。以上のことから、ビニルアルコール系共重合体からなる陽イオン交換膜でポリマーセグメントの相分離を０ｎｍ＜Ｘ≦１５０ｎｍの範囲内に抑えた陽イオン交換膜を用いて電気透析を行うと、フッ素イオンの除去率に優れるとともに、耐有機汚染性に優れていることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【０１０２】

本発明において用いる、アニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントを有するビニルアルコール系共重合体から構成される陽イオン交換膜は、フッ素除去性に優れるとともに耐有機汚染性に優れているので、本発明に係るフッ素イオンの除去方法は産業上の利用可能性がある。

【０１０３】

以上、本発明の好ましい実施態様を例示的に説明したが、当業者であれば、特許請求の範囲に開示した本発明の範囲および精神から逸脱することなく多様な修正、付加および置換ができることが理解可能であろう。

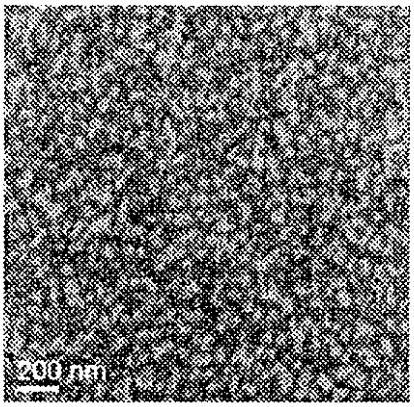
【符号の説明】

【０１０４】

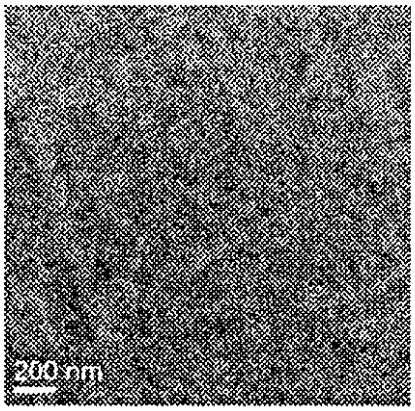
Ａ　イオン交換膜

Ｂ　白金電極
Ｃ　ＮａＣｌ水溶液
Ｄ　水浴
Ｅ　ＬＣＲ メーター

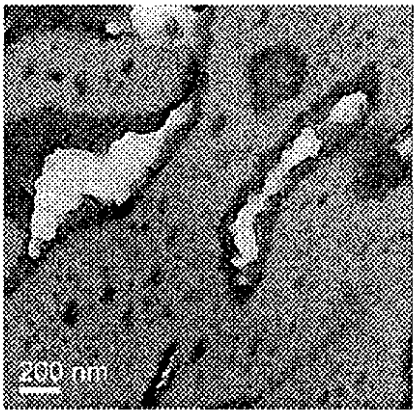
【図１（ａ）】



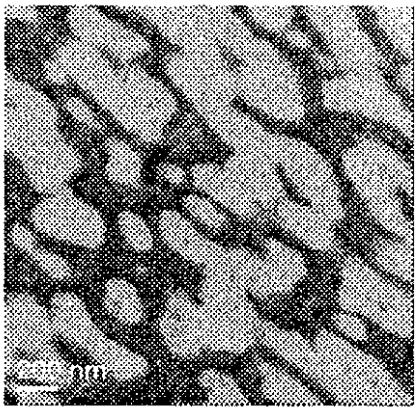
【図１（ｂ）】



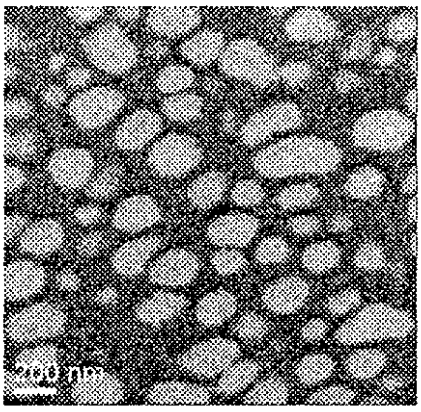
【図１（ｃ）】



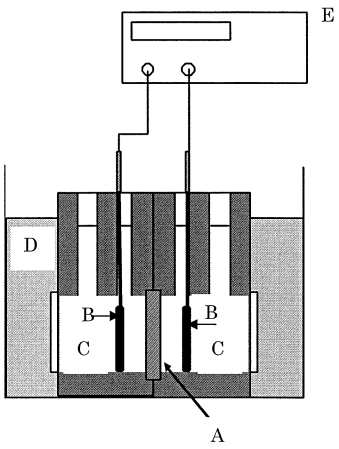
【図１（ｄ）】



【図１（ｅ）】



【図２】



フロントページの続き

(74)代理人　100154771
　　弁理士　中田　健一
(72)発明者　直原　敦
　　岡山県倉敷市玉島乙島７４７１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　小林　謙一
　　岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１　株式会社クラレ内
(72)発明者　比嘉　充
　　山口県宇部市常盤台２－１６－１　国立大学法人山口大学内

審査官　片山　真紀

(56)参考文献　国際公開第２０１０／１１９８５８（WO，Ａ１）
　　特開平０７－２６５８６４（ＪＰ，Ａ）
　　特開２０１２－１２５７２３（ＪＰ，Ａ）
　　特開２００１－１２１１５２（ＪＰ，Ａ）
　　カナダ国特許出願公開第０２８５９８２９（ＣＡ，Ａ１）
　　国際公開第２０１３／０４２７４６（WO，Ａ１）
　　特開２０１１－１０３２９５（ＪＰ，Ａ）
　　米国特許出願公開第２０１０／０２９２０７７（ＵＳ，Ａ１）
　　国際公開第２００８／０１８４８７（WO，Ａ１）
　　特開２００７－３２９１０６（ＪＰ，Ａ）
　　特開２００５－１９４５１７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
　　Ｃ０２Ｆ　　１／４２、４４、４６
　　Ｂ０１Ｄ　６１／００－７１／８２
　　Ｂ０１Ｊ　４７／１２
　　Ｃ０８Ｊ　　５／２２