

(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2019-116565

(P2019-116565A)

(43) 公開日 令和1年7月18日(2019.7.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08J 9/26 (2006.01)	C08J 9/26	4F074
C08F 8/48 (2006.01)	C08F 8/48	4J100

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2017-251654 (P2017-251654)	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ
(22) 出願日	平成29年12月27日 (2017.12.27)		岡山県倉敷市酒津1621番地
		(72) 発明者	大澤 卓矢 愛媛県西条市朔日市892 株式会社クラレ内
		(72) 発明者	平居 佑亮 愛媛県西条市朔日市892 株式会社クラレ内
		(72) 発明者	吉原 資二 愛媛県西条市朔日市892 株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリビニルアルコールを含む多孔質含水ゲル成形物およびその製造方法。

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 攪拌強度の異なる種々の排水処理用途に使用できる多孔質含水ゲル成形物の提供。

【解決手段】 ジアルデヒドによってアセタール化されたポリビニルアルコールを含有する多孔質含水ゲルであって、含水率が50重量%以上90重量%未満であり、該多孔質含水ゲル成形物の厚みを95%まで圧縮した際の圧縮応力、又は圧縮した際に該多孔質含水ゲル成形物が厚みの95%未満で破損する場合は破損前の最大圧縮応力が、200mN/m²以上である多孔質含水ゲル成形物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジアルデヒドによってアセタール化されたポリビニルアルコールを含有する多孔質含水ゲルであって、含水率が50重量%以上90重量%未満であり、該多孔質含水ゲル成形物の厚みを95%まで圧縮した際の圧縮応力又は圧縮した際に該多孔質含水ゲル成形物が厚みの95%未満で破損する場合は破損前の最大圧縮応力が 200 mN/m^2 以上である、多孔質含水ゲル成形物。

【請求項 2】

前記ジアルデヒドがスクシナルデヒド、マロンジアルデヒド、グルタルアルデヒド、テレフタルアルデヒドおよびノナンジアルから選ばれる少なくとも1つ以上である、請求項1に記載の多孔質含水ゲル成形物。

10

【請求項 3】

架橋度が0.2 mol%以上10 mol%以下である請求項1又は2に記載の多孔質含水ゲル成形物。

【請求項 4】

ポリビニルアルコールを含む混合水溶液を調製する第1工程と、
ポリビニルアルコールを含む混合水溶液を凝固させて切断を行い、成形物を得る第2工程と、

ジアルデヒドによって該成形物中のポリビニルアルコールをアセタール化する第3工程とを備える、

20

請求項1～3のいずれかに記載の多孔質含水ゲル成形物の製造方法。

【請求項 5】

前記第1工程において、押出機を用いてポリビニルアルコールを含む混合水溶液の調製を行う請求項4に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記第1工程において、前記ポリビニルアルコールを含む混合水溶液の原料となる原料ポリビニルアルコール水溶液を攪拌機を用いてバッチで調製する、請求項4又は5に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記第1工程において、水で膨潤させたポリビニルアルコールチップを押出機内で溶融して原料ポリビニルアルコール水溶液を調製する請求項5に記載の製造方法。

30

【請求項 8】

前記第1工程において、加水または脱水を行ってポリビニルアルコールを含む混合水溶液の固形分濃度を調整する請求項4～7のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】

前記第2工程におけるポリビニルアルコールを含む混合水溶液中のポリビニルアルコール固形分濃度が、10重量%を超え、40重量%以下である、請求項4～8のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 10】

前記第2工程において、凝固と切断を同時に行う請求項4～9のいずれかに記載の製造方法。

40

【請求項 11】

凝固液中で凝固と切断を行う請求項4～10のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 12】

空気中で凝固と切断を行う請求項4～10のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 13】

前記第3工程において、前記第2工程で得られた成形物を、pH3以下であり、金属塩を含む水溶液に接触させる請求項4～12のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 14】

請求項1～3のいずれかに記載の多孔質含水ゲル成形物からなる排水処理用途の微生物

50

担体。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の微生物担体に担持された微生物によって排水を処理する排水処理方法。

【請求項 16】

微生物が担持された請求項 14 に記載の微生物担体を収容した反応槽と、前記反応槽に排水を供給する手段と、前記反応槽から処理水を取り出す手段とを備える排水処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリビニルアルコールを含む多孔質含水ゲル成形物に関する。また、本発明は、そのような多孔質含水ゲル成形物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高分子含水ゲルは、生体触媒の担体、保水剤、保冷剤、眼・皮膚・関節などの生体ゲルの代替、薬物の徐放材、アクチュエーターの基材として、その研究が盛んである。これらの含水ゲルの原料となる高分子素材としては、寒天、アルギン酸塩、カラギーナン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、光硬化性樹脂などがある。排水処理などに用いる担体としては、含水率が高いこと、酸素や基質の透過性に優れていること、生体との親和性が高いことなどが要求され、特にポリビニルアルコールはこれらの条件を満たす材料として優れている。

【0003】

従来、排水処理用担体、バイオリアクター用担体として用いられるゲル成形物を製造する方法としては、以下の特許文献 1～3 に記載の方法などが知られている。

【0004】

特許文献 1 には、ポリビニルアルコールとアルギン酸ナトリウムの混合水溶液を塩化カルシウム水溶液に接触させて球状化して成形物を得た後、凍結解凍を行う方法が記載されている。特許文献 2 には、ポリビニルアルコール水溶液を鋳型に注入後、凍結して部分脱水を行う方法が記載されている。

【0005】

特許文献 1 及び 2 に記載された方法は、凍結解凍あるいは凍結脱水によってポリビニルアルコールを不溶化する方法であるが、このような物理的な架橋は強度が弱く、攪拌によって破損するという問題がある。

【0006】

一方、特許文献 3 には、攪拌耐久性に優れた多孔質含水ゲル成形物が記載され、その製造方法として、ポリビニルアルコールとアルギン酸ナトリウムの混合水溶液をノズルから塩化カルシウム水溶液に滴下して球状に凝固した後、ジアルデヒドを用いてアセタール化する方法が記載されている。

しかしながらジアルデヒドを用いてアセタール化された PVA を含む多孔質含水ゲル成形物は生物棲息性・コスト面で優れるものの、排水処理場で使用される攪拌機の種類によっては、より高い攪拌耐久性が要求され、多孔質含水ゲル成形物としては、未だ改善の余地があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開昭 64 - 43188 号公報

【特許文献 2】特開昭 58 - 36630 号公報

【特許文献 3】特開 2015 - 10215 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

本発明は上記の課題を解決するためになされたものであり、ジアルデヒドを用いてアセタール化されたPVAを含む多孔質含水ゲル成形物であっても、攪拌強度の異なる種々の排水処理用途に使用できる多孔質含水ゲル成形物を提供することを目的とする。また、このような多孔質含水ゲル成形物を安定して連続生産することが可能な製造方法を提供することを目的とする。さらに多孔質含水ゲル成形物に担持された微生物によって排水を処理する排水処理方法およびそれを実施するための排水処理装置を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは鋭意検討した結果、上記課題はジアルデヒドによってアセタール化されたポリビニルアルコールを含有する多孔質含水ゲルであって、含水率が50重量%以上90重量%未満であり、該多孔質含水ゲル成形物の厚みを95%まで圧縮した際の圧縮応力は圧縮した際に該多孔質含水ゲル成形物が厚みの95%未満で破損する場合は破損前の最大圧縮応力が200mN/mm²以上である、多孔質含水ゲル成形物を提供することによって解決される。

10

【 0 0 1 0 】

また、上記課題は、ポリビニルアルコールを含む混合水溶液を調製する第1工程と、ポリビニルアルコールを含む混合水溶液を凝固させて切断を行い、成形物を得る第2工程と、ジアルデヒドによって該成形物中のポリビニルアルコールをアセタール化する第3工程とを備える多孔質含水ゲル成形物の製造方法を提供することによっても解決される。

20

【 0 0 1 1 】

上記課題は、前記多孔質含水ゲル成形物に微生物を担持させた微生物担体によっても解決される。

【 0 0 1 2 】

上記課題は、前記微生物担体に担持された微生物によって排水を処理する排水処理方法を提供することによっても解決される。

【 0 0 1 3 】

上記課題は、微生物が担持された前記多孔質含水ゲル成形物担体を収容した反応槽と、前記反応槽に排水を供給する手段と、前記反応槽から処理水を取り出す手段とを備える排水処理装置を提供することによっても解決される。

30

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、攪拌強度の異なる種々の排水処理用途に使用できる多孔質含水ゲル成形物を提供できる。また、本発明の製造方法によれば、このような多孔質含水ゲル成形物の安定的な連続生産が可能となる。さらに、多孔質含水ゲル成形物に微生物を担持させた微生物担体に担持された微生物によって排水を処理する排水処理方法を提供することもできる。当該排水処理方法によれば、排水の汚濁物質を低減できることから排水施設や環境への負荷を抑えることが可能である。さらにまた当該処理方法を実施するための排水処理装置を提供することもできる。

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 】

【図1】実施例1で得られた多孔質含水ゲル成形物断面のSEM画像。

【図2】多孔質含水ゲル成形物担体を用いた生物処理試験装置。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

本発明は、ジアルデヒドでアセタール化されたポリビニルアルコールを含む多孔質含水ゲル成形物に関する。ジアルデヒドでアセタール化することによって、ポリビニルアルコールに架橋構造を導入することができる。

【 0 0 1 7 】

50

多孔質含水ゲル成形物の原料となるポリビニルアルコールは、酢酸ビニルなどのカルボン酸ビニルを重合し、ケン化することによって得られる。

【0018】

本発明の原料ポリビニルアルコール水溶液に用いるポリビニルアルコールの平均重合度は多孔質含水ゲル成形物の強度の観点から、1000以上が好ましく、1500以上がより好ましい。また、入手容易性の観点から、20000以下が好ましく、10000以下がより好ましい。

【0019】

また、ポリビニルアルコールのケン化度は、親水性を向上させる観点から、95mol%以上が好ましく、98mol%以上がより好ましい。

10

【0020】

多孔質含水ゲル成形物の原料となるポリビニルアルコールとしては、無変性ポリビニルアルコールを用いることができる他、本発明の効果を損なわない範囲で種々の変性ポリビニルアルコールを用いてもよい。例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有単量体又はその塩；アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ、アリルスルホン酸ソーダ、ビニルスルホン酸ソーダ等のビニルスルホン酸基含有単量体又はその塩；(メタ)アクリルアミド-プロピル-トリメチルアンモニウムクロリド等の4級アンモニウム塩含有単量体等のカチオン性単量体；エチレン、プロピレン等の-オレフィン；(メタ)アクリル酸エステル；アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、N-メチロ-ルアクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン等のアミド基含有単量体；アルキルビニルエーテル；トリメトキシルビニルシラン等のシリル基含有単量体；アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、イソプロペニルアルコール等の水酸基含有単量体；アリルアセテートジメチルアリルアセテート、イソプロペニルアリルアセテート等のアセチル基含有単量体；塩化ビニル、塩化ビニルデン等のハロゲン含有単量体；スチレン等の芳香族系単量体との共重合態が挙げられる。入手容易性の観点からビニルアルコールの単独重合体が好ましく用いられる。

20

【0021】

本発明で用いられるジアルデヒド化合物としては、スクシナルデヒド、マロンジアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒド、テレフタルアルデヒド、ノナンジアル等が挙げられる。入手容易性の観点からグルタルアルデヒドが好ましい。

30

【0022】

本発明の多孔質含水ゲルの架橋度(アセタール化度)は、0.2mol%以上が好ましく、0.4mol%以上がより好ましい。また、10mol%以下が好ましく、5mol%以下がより好ましく、3mol%以下がさらに好ましい。架橋度が上記範囲内であると、攪拌耐久性に優れたものとなる。架橋度は、後述する実施例に記載の方法で測定できる。

【0023】

本発明の多孔質含水ゲル成形物の含水率は50重量%以上90重量%未満である。微生物担体として用いた際の微生物の棲息性の観点から、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは80重量%以上である。多孔質含水ゲルの含水率は、強度面からは小さい方が好ましく、微生物の棲息性からは大きい方が好ましい。これらの利点を両立させる観点から、含水率は70重量%以上90重量%未満であることが好ましい。

40

【0024】

本発明の多孔質含水ゲル成形物の、厚みを95%まで圧縮した際の圧縮応力又は圧縮した際に該多孔質含水ゲル成形物が厚みの95%未満で破損する場合は破損前の最大圧縮応力は、200mN/mm²以上である。ここで多孔質含水ゲル成形物の厚みとは、多孔質含水ゲル成形物をその高さ方向の距離が最も短くなるように水平な面に置いた際の高さ方向の距離のことを指す。圧縮応力が前記範囲にあることにより、多孔質含水ゲル成形物はより強い攪拌下でも耐久性に優れたものとなり、さまざまな排水処理用途に用いることが

50

できる。該圧縮応力は、より強い攪拌下でも耐久性に優れたものとする観点から、 300 mN/mm^2 以上であることが好ましく、 400 mN/mm^2 以上であることがより好ましい。また、該圧縮応力は高すぎると多孔質含水ゲル成形物が脆くなることから、 2000 mN/mm^2 以下であることが好ましく、 1000 mN/mm^2 以下であることがより好ましい。本発明の多孔質含水ゲル成形物は攪拌耐久性に優れ、さまざまな排水処理用途へ用いることが可能となる。

【0025】

本発明における圧縮応力とは、多孔質含水ゲル成形物に掛かる力を接触面積で割ったものであり、例えばテクスチャーアナライザーを用いて測定を行うことができる。多孔質含水ゲル成形物の断面積よりも断面積が小さい治具を使用して測定を行った。すなわち、治具と多孔質含水ゲル成形物を接触させた際、治具と多孔質含水ゲル成形物の接触面積が治具の断面積と等しく、多孔質含水ゲル成形物には多孔質含水ゲル成形物と治具の接触する面において治具と接触しない部分が存在する。圧縮応力、接触面積は計算式(1)~(2)で計算する。

10

【0026】

【数1】

$$(\text{圧縮応力}) [\text{mN/mm}^2] = (\text{ゲルからの反発力}) [\text{mN}] / (\text{ゲルと治具の接触面積}) [\text{mm}^2] \quad (1)$$

20

【0027】

【数2】

$$(\text{ゲルと治具の接触面積}) [\text{mm}^2] = (\text{治具の断面積}) [\text{mm}^2] \quad (2)$$

【0028】

本発明において、多孔質含水ゲル成形物の形状としては、球状、繊維状、棒状、角形状、円筒状、円柱状等の形状が可能であり、摩耗性とスクリーン通過性の観点から球状であることが好ましい。球状とは真球状である必要はなく、切断面が楕円形であるような楕円状のものや外縁が波状のものなども含まれる。

【0029】

本発明において、多孔質含水ゲル成形物の凍結乾燥品の孔径は、微生物棲息性と強度の観点から $0.01 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.01 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、多孔質構造は連通孔であることが好ましい。多孔質含水ゲル成形物の凍結乾燥品の孔径は、凍結乾燥品の切断面のSEM等顕微鏡写真により確認できる。

30

【0030】

本発明の多孔質含水ゲル成形物の好適な製造方法は、ポリビニルアルコール含む混合水溶液を調製する第1工程と、ポリビニルアルコールを含む混合水溶液を凝固させ、切断を行う第2工程と、アルデヒドによってポリビニルアルコールをアセタール化する第3工程とを備えるものである。

ここで、ポリビニルアルコールを含む混合水溶液とは、第2工程においてポリビニルアルコールを含有する水溶液を凝固させる際の(凝固時のあるいは凝固させる直前の)水溶液のことを指す。また、以下、原料ポリビニルアルコールとは、ポリビニルアルコールを含む混合水溶液を調整するための原料となるポリビニルアルコールを指し、原料ポリビニルアルコール水溶液とは、原料ポリビニルアルコールを溶解した水溶液のことを指す。原料ポリビニルアルコール水溶液およびポリビニルアルコールを含む混合水溶液は、原料ポリビニルアルコールと水以外の成分を含んでいてもよく、原料ポリビニルアルコール水溶液がそのままポリビニルアルコールを含む混合水溶液として用いられる場合もある。

40

【0031】

特許文献3に代表されるような従来の凝固液にポリビニルアルコールを含む混合水溶液を滴下して成形物を得る製造方法では、該混合水溶液中のポリビニルアルコール濃度を大

50

きくすると、ポリビニルアルコールを含む混合水溶液の粘度が上がることにより、ポリビニルアルコールを含む混合水溶液が液切れせず、粒状に滴下することが困難であった。そのため、本発明のようなより攪拌耐久性に優れ、広範囲に用いることができる多孔質含水ゲル成形物を得ることはできなかつた。一方、本発明の製造方法によれば、多孔質含水ゲル成形物製造時のポリビニルアルコール固形分濃度を大きくし、粒状に滴下することなく所望の形状の成形物を得ることができ、より攪拌耐久性に優れた多孔質含水ゲル成形物を得ることが可能となる。

【0032】

第1工程において、ポリビニルアルコールを含む混合水溶液またはその原料となる原料ポリビニルアルコール水溶液を調製する方法としては、攪拌機を用いてバッチで調製する方法、押出機を用いて調製する方法などが挙げられる。ポリビニルアルコールを含む混合水溶液を得るために、溶解槽もしくは押出機内で、ポリビニルアルコールを水に溶解して原料ポリビニルアルコール水溶液を得てもよいし、水で膨潤させた原料ポリビニルアルコールを溶融して原料ポリビニルアルコール水溶液を得てもよい。また、原料ポリビニルアルコール水溶液は、ポリビニルアルコール以外の成分が添加されていてもよい。結果的に得られるポリビニルアルコールを含む混合水溶液は、ポリビニルアルコール以外の成分が含まれうる。原料ポリビニルアルコール水溶液をそのままポリビニルアルコールを含む混合水溶液として用いてもよいし、原料ポリビニルアルコール水溶液を加水または脱水することにより、ポリビニルアルコールを含む混合水溶液の濃度を調整してもよい。前記加水または脱水は、押出機内で行っても良く、ミキサー等を用いても良い。

攪拌機を用いてバッチで原料ポリビニルアルコール水溶液またはポリビニルアルコールを含む混合水溶液を調製する場合、溶解槽に水を入れ、その水にポリビニルアルコールおよび必要に応じてポリビニルアルコール以外の成分を添加して攪拌し、ポリビニルアルコールを溶解する。この際、バッチ中の水は熱水とすることが好ましい。攪拌機を用いてバッチで調製された原料ポリビニルアルコール水溶液は押出機に供給されることが好ましい。

また、押出機を用いて原料ポリビニルアルコール水溶液またはポリビニルアルコールを含む混合水溶液を調製する場合、水で膨潤させたポリビニルアルコール（通常、チップ状である）を押出機内で溶融して調製することが好ましい。

【0033】

本発明の製造方法では、後述する第3工程において、ポリビニルアルコールがアセタール化されるが、その際に用いられるジアルデヒドを添加する方法・タイミングは特に限定されない。第1工程において原料ポリビニルアルコール水溶液にジアルデヒドを添加することができる。すなわち、ポリビニルアルコールを含む混合水溶液にジアルデヒドを含有させることができる。また、第3工程のアセタール化の際にアセタール化を行うアセタール化反応液にジアルデヒドを添加することもできる。薬液使用量の観点から、第一工程において原料ポリビニルアルコール水溶液にジアルデヒドを添加する（ポリビニルアルコールを含む混合水溶液にジアルデヒドを含有させる）のが好ましい。

【0034】

原料ポリビニルアルコール水溶液にジアルデヒドを添加する場合、ジアルデヒド濃度は、得られるポリビニルアルコールを含む混合水溶液中0.01～5重量%であることが好ましい。ジアルデヒド濃度が低いとアセタール化反応が効率良く進行せず架橋不足となり、多孔質含水ゲル成形物からのポリビニルアルコールの溶出が多くなるおそれがある。一方、ジアルデヒド濃度が高くなり過ぎると多孔質含水ゲル成形物が脆くなる恐れがある。したがって、ジアルデヒド濃度は0.1～1重量%がさらに好ましい。

【0035】

後述する第2工程でポリビニルアルコールを含む混合水溶液を凝固させ、切断して成形物を得る際、成形物の形状を保持しやすくするために、第1工程において、原料ポリビニルアルコール水溶液に水溶性多糖を添加しても良い。すなわち、ポリビニルアルコールを含む混合水溶液は水溶性多糖を含有していてもよい。水溶性多糖としては、アルギン酸のアルカリ金属塩、カラギーナン、マンナン、キトサンなどが挙げられる。入手容易性の観

10

20

30

40

50

点からアルギン酸ナトリウムが好ましい。アルギン酸ナトリウムは、主に褐藻（昆布など）から産出される多糖の一種であり、カルボキシル基を有する - L - グルロン酸及び - D - マヌロン酸という単糖のナトリウム塩から形成されている。

【0036】

水溶性多糖の添加に関しては、粉末状で添加しても良く、水に溶解させた状態で添加しても良い。

【0037】

例えば、原料ポリビニルアルコール水溶液に水溶性多糖を添加する場合、第1工程において、ポリビニルアルコール及び水溶性多糖を含む混合水溶液を調製する。このとき、ポリビニルアルコール及び水溶性多糖は上記で説明したものをいれればよい。

10

【0038】

また、例えば、原料ポリビニルアルコール水溶液に水溶性多糖とアルデヒドを添加する場合、第1工程において、ポリビニルアルコール、水溶性多糖及びアルデヒドを含む混合水溶液を調製する。このとき、ポリビニルアルコール、水溶性多糖及びジアルデヒドは上記で説明したものをいれればよい。

【0039】

このポリビニルアルコールを含有する混合水溶液の水溶性多糖の濃度は、多孔質含水ゲル成形物の成形性の観点から混合水溶液全体に対して0.2～4重量%であることが好ましく、0.5～2重量%であることがより好ましい。

【0040】

例えば、押出機を用いてポリビニルアルコールを含む混合水溶液を調製する場合、押出機内に供給された原料ポリビニルアルコール水溶液、あるいは予め原料ポリビニルアルコールを水で膨潤させたポリビニルアルコールチップを押出機内で溶融して調製された原料ポリビニルアルコール水溶液に対して、水溶性多糖、およびジアルデヒドを添加することができる。なお、これらの成分は、原料ポリビニルアルコール水溶液を調製する段階で原料ポリビニルアルコールと共に、あるいは原料ポリビニルアルコールの添加前または後に添加されてもよい。

20

【0041】

以上のようにして調製したポリビニルアルコールを含む混合水溶液を、第2工程において凝固し、切断することで粒状に形成する。

30

【0042】

凝固を行う際のポリビニルアルコールを含む混合水溶液のポリビニルアルコール濃度は、粒状に切断しやすくするために10重量%を超えることが好ましく、15重量%以上であることがより好ましい。また、該ポリビニルアルコール濃度は、製造上の取扱性及びコストの観点から50重量%以下であることが好ましく、40重量%以下であることがより好ましく、35重量%以下であることがさらに好ましい。この際、ポリビニルアルコール濃度の調整は、原料ポリビニルアルコール水溶液を調製する最初の段階で行ってもよいし、前記第1工程で説明したように、脱水または加水によって行ってもよい。

【0043】

第2工程において、ポリビニルアルコールを含む混合水溶液を凝固させる方法としては、ポリビニルアルコールを含む水溶液を凝固液に接触させる方法、ポリビニルアルコールを含む水溶液を空気中で固化させる方法等が挙げられる。本発明において凝固液とは、ポリビニルアルコールを含む混合水溶液を固化させるための水溶液を指す。ポリビニルアルコールを含む混合水溶液に水溶性多糖が含まれる場合には、カチオンを含む水溶液、含まれない場合には芒硝水溶液などが挙げられる。

40

【0044】

例えば、凝固液として水溶性多糖とカチオンを含む水溶液を用いる場合、カチオンとしては、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオンなどのアルカリ土類金属イオン；アルミニウムイオン、ニッケルイオン、セリウムイオンなどの多価金属イオン；カリウムイオン；アンモニウムイオンなどが挙げられる。中でも

50

多価金属イオンが好ましく、アルカリ土類金属がより好ましい。カチオンを含む水溶液中のカチオン含有化合物の濃度は、 $0.05 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ であることが好ましい。

【0045】

本発明において、ポリビニルアルコールを含む混合水溶液と凝固液とを接触させる方法は特に限定されず、溶解槽から直接成形物を得るための金型にポリビニルアルコールを含む混合水溶液が供給されて、該金型から吐出されて空气中または凝固液に接触させる方法や、押出機を用いる場合においては、押出機の吐出面と凝固液の入った凝固浴を接触させ直接凝固液中にポリビニルアルコールを含む混合水溶液を吐出する方法やポリビニルアルコールを含む混合水溶液を空气中に吐出させた後凝固液に接触させる方法などが挙げられる。ここで、凝固とは、一定の形状に保持される状態まで固化させることまたは固化している状態を指す。

10

【0046】

切断に関しても特に限定はされず、凝固液中で切断を行っても良いし、空气中で切断を行っても良い。なお、成形物が球状となりやすいため、凝固と同時に切断を行うことが好ましい。ここで、凝固と同時に切断とは、一定の形状に完全に保持される状態まで固化する前に切断を行うことを指す。また、成形物が球状となりやすいため、凝固及び切断のいずれも凝固液中で行うことも好ましい態様である。切断を行う装置としては、具体的には、アンダーウォーターカット（UWC）装置やセンターホットカット（CHC）装置などが挙げられる。

【0047】

上記第3工程において、前記第2工程で得られた成形物中のポリビニルアルコールをアセタール化する。ポリビニルアルコールをアセタール化するには、酸及び金属塩を含む水溶液に接触させることが好ましい。本明細書において、上記第3工程でアセタール化するときに用いられる、酸および金属塩を含む水溶液のことをアセタール化反応液と称す。前記第2工程で得られた成形物を、pHが3以下であり、金属塩を含み、金属塩濃度に金属カチオンの価数を乗じた値が $0.2 \sim 1.0 \text{ mol/L}$ である水溶液（アセタール化反応液）に接触させることがより好ましい。

20

【0048】

上記第3工程において、酸および金属塩を含むアセタール化反応液を調製する。アセタール化反応液に含まれる酸としては、硫酸、塩酸、リン酸、硝酸、酢酸、シュウ酸などの酸や、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素アンモニウムなどの酸性塩が挙げられる。その中でも汎用性、コストの点から、硫酸が好ましい。酸濃度が低いと反応時間がかかり、成形物からポリビニルアルコールやジアルデヒドが溶出することから、アセタール化反応液のpHは3以下であることが好ましく、2.5以下であることがより好ましく、2以下であることがさらに好ましい。

30

【0049】

金属塩としては、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、硝酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、酒石酸塩などが挙げられ、その中でも硫酸塩、塩酸塩が好ましい。また、カチオン種としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属が挙げられる。上記アセタール化反応液において、金属塩濃度に金属カチオンの価数を乗じた値が $0.2 \sim 1.0 \text{ mol/L}$ であることが好ましい。この値が $0.2 \sim 1.0 \text{ mol/L}$ 未満であると成形物中に多孔質が形成されないおそれがあり、 0.4 mol/L 以上であることがより好ましい。一方、この値が 1.0 mol/L を超えるとスケールが発生するおそれがあり、 6 mol/L 以下であることがより好ましい。

40

【0050】

ここで、金属塩濃度に金属カチオンの価数を乗じた値とは、例えば、アセタール化反応液に含まれる金属塩が硫酸ナトリウム（ Na_2SO_4 ）の場合、ナトリウムイオンの濃度に1を乗じた値のことである。したがって、硫酸ナトリウムの濃度が 1 mol/L の場合、当該値は 2 mol/L となる。金属塩が塩化ナトリウム（ NaCl ）の場合、ナトリウムイオンの濃度に1を乗じた値のことである。したがって、塩化ナトリウムの濃度が $1 \text{ m$

50

0.1/Lの場合、当該値は1mol/Lとなる。金属塩が硫酸ナトリウム(MgSO₄)の場合、マグネシウムイオンの濃度に2を乗じた値のことである。したがって、硫酸ナトリウムの濃度が1mol/Lの場合、当該値は2mol/Lとなる。

【0051】

上記第2工程で得られた成形物をアセタール化反応液に接触させるときのアセタール化反応液の温度は20~80であることが好ましい。20未満では、反応時間が長くなるためアセタール化反応液中にポリビニルアルコールやジアルデヒドが溶出するおそれがある。また、80を超えると設備の酸による腐食が激しく、好ましくない。

【0052】

上記第2工程で得られた成形物をアセタール化反応液に接触させることで、成形物中のポリビニルアルコールをアセタール化させる。アセタール化反応の進行とともに金属塩による相分離が進行し、成形物中に多孔構造が形成される。そして、得られた成形物を適宜洗浄等することで多孔質含水ゲル成形物が作製される。

【0053】

このようにして得られた多孔質含水ゲル成形物は、マクロな三次元網目構造を有し、弾力がある。また、多孔質含水ゲル成形物からのポリビニルアルコールの溶出も非常に少ない。そして、製造過程での収縮もほとんどない。製造過程において、反応浴(凝固液、アセタール化反応液)中へのポリビニルアルコールやジアルデヒド(架橋剤)の溶出も非常に少ないため、安定した連続生産が可能となる。このようにして得られた多孔質含水ゲル成形物は、長期間にわたって変形、損壊しない強度を有し、水や各種薬液に対しても侵されにくく、連続使用が可能である。さらに、攪拌耐久性及び微生物の棲息性に優れていることから、排水処理やバイオリクター用の担体としての実用性が高い。

【0054】

本発明の好適な実施態様は、上記多孔質含水ゲル成形物からなる微生物担体である。そして当該担体に担持された微生物によって排水を処理することである。このとき、担体に担持される微生物は、好気性微生物であっても嫌気性微生物であってもよい。

【0055】

上記多孔質含水ゲル成形物に微生物を担持させる方法としては、特に限定されないが、好気性排水処理の場合には多孔質含水ゲル成形物と活性汚泥とを排水処理装置内の反応槽で混合する方法などが挙げられ、嫌気性排水処理の場合には多孔質含水ゲル成形物とグラニキュールとを排水処理装置内の反応槽で混合する方法などが挙げられる。また、多孔質含水ゲル成形物を製造する過程で予め微生物を含有させておく方法なども挙げられる。

【0056】

上記多孔質含水ゲル成形物に好気性微生物を担持させ、好気性排水処理を行う場合、多孔質含水ゲル成形物を収容した好気性反応槽と、好気性反応槽に酸素を供給する手段と、好気性反応槽に排水を供給する手段と、好気性反応槽から処理水を取り出す手段とを備えることが好ましい。

【0057】

上記多孔質含水ゲル成形物に好気性微生物を担持させ、好気性排水処理を行う場合、多孔質含水ゲル成形物を収容した好気性反応槽の後段に活性汚泥を収容した好気性反応槽を備えてもよい。

【0058】

上記多孔質含水ゲル成形物に嫌気性微生物を担持させ、嫌気性排水処理を行う場合、多孔質含水ゲル成形物を収容した嫌気性反応槽と、嫌気性反応槽に排水を供給する手段と嫌気性反応槽から処理水を取り出す手段とを備えることが好ましい。

【0059】

処理される排水の種類としては、微生物が分解されることのできる排水であれば特に限定はされないが、トイレなどから排出される汚水、炊事や洗濯などに伴って排出される雑排水、工場や事業所などから排出される工業排水などが挙げられる。

【実施例】

10

20

30

40

50

【0060】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0061】

<実施例1>

株式会社クラレ製のポリビニルアルコール（平均重合度2400、ケン化度99.8mol%以上）をポリビニルアルコール濃度が16重量%となるように水に加え、熱水中で60分間攪拌し、ポリビニルアルコールを溶解した。この原料ポリビニルアルコール水溶液を60まで冷却し、アルギン酸ナトリウムを原料ポリビニルアルコール水溶液に対して0.5重量%となるように加え、さらに60分間攪拌を行った。このポリビニルアルコールを含む混合水溶液を押出機に供給し、脱水ベントにて脱水後、下流部にてグルタルアルデヒドを原料ポリビニルアルコール水溶液に対して0.8重量%となるように添加し、ポリビニルアルコール20重量%の濃度で、カルシウムイオン濃度0.06mol/Lの塩化カルシウム水溶液（凝固液）中に吐出し、アンダーウォーターカット装置（UWC）を用いて凝固と切断を同時に行い、成形物を得た。切断後に得られた成形物は硫酸10g/L及び芒硝120g/Lの40の混合水溶液（アセタール化反応液、pH3、金属塩濃度に金属カチオンの価数を乗じた値：0.8mol/L）に60分間浸漬した後、pH10、pH12のアルカリ水洗をそれぞれ60分間行った。その結果、球相当径約4mmの柔軟性に富んだ球状の多孔質含水ゲル成形物を得られた。

10

【0062】

20

<実施例2>

切断後に得られた成形物を浸漬するアセタール化反応液を、硫酸6g/L及び芒硝120g/Lの40の混合水溶液（pH3、金属塩濃度に金属カチオンの価数を乗じた値：0.8mol/L）とした以外は、実施例1と同様にして、球相当径約4mmの柔軟性に富んだ球状の多孔質含水ゲル成形物を得られた。

【0063】

<比較例1>

株式会社クラレ製のポリビニルアルコール（平均重合度1700、ケン化度99.8mol%以上）をポリビニルアルコール濃度が6重量%となるように水に加え、熱水中で60分間攪拌し、ポリビニルアルコールを溶解した。この原料ポリビニルアルコール水溶液を60まで冷却し、アルギン酸ナトリウムを原料ポリビニルアルコール水溶液に対して0.8重量%となるように加え、さらに60分間攪拌を行った。さらにグルタルアルデヒドを原料ポリビニルアルコール水溶液に対して0.5重量%となるように加え、このポリビニルアルコールを含む混合水溶液を内径2mmのノズルから0.06mol/Lの塩化カルシウム水溶液（凝固液）に滴下し、球状成型物を得た。この球状成型物を硫酸6g/L及び芒硝120g/Lの40の混合水溶液（アセタール化反応液、pH3、金属塩濃度に金属カチオンの価数を乗じた値：0.8mol/L）に60分間浸漬した後、pH10、pH12のアルカリ水洗をそれぞれ60分間行った。その結果、球相当径約4mmの柔軟性に富んだ球状の多孔質含水ゲル成形物を得られた。

30

【0064】

40

<比較例2>

株式会社クラレ製のポリビニルアルコール（平均重合度1700、ケン化度99.8mol%以上）をPVA濃度が10重量%となるように水に加え、熱水中で60分間攪拌し、ポリビニルアルコールを溶解した。この原料ポリビニルアルコール水溶液を60まで冷却し、アルギン酸ナトリウムを原料ポリビニルアルコール水溶液に対して0.8重量%となるように加え、さらに60分間攪拌を行った。さらにグルタルアルデヒドを原料ポリビニルアルコール水溶液に対して0.5重量%となるように加え、このポリビニルアルコールを含む混合水溶液を内径2mmのノズルから0.06mol/Lの塩化カルシウム水溶液（凝固液）に滴下するとポリビニルアルコールを含む混合水溶液が糸を曳き、粒状に滴下することができず、多孔質含水ゲル成形物を得ることができなかった。

50

【 0 0 6 5 】

上記実施例 1 ~ 比較例 2 について、以下の方法により評価した。

【 0 0 6 6 】

[圧縮応力]

テクスチャーアナライザーを用いて、多孔質含水ゲル成形物の厚みを 9 5 % まで圧縮した際の応力を測定した。測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 7 】

【 数 3 】

$$\text{(圧縮応力) [mN/mm}^2\text{]} = \text{(ゲルからの反発力) [mN]} / \text{(ゲルと治具の接触面積) [mm}^2\text{]} \quad (1)$$

10

【 0 0 6 8 】

[含水率]

多孔質含水ゲル成形物を 2 g 量り取り、アルミカップに乗せて 1 0 5 ° で 4 時間乾燥させた。乾燥後の多孔質含水ゲル成形物の重量を測り、乾燥前後の重量差を多孔質含水ゲル成形物が保持していた水分量と見なして多孔質含水ゲル成形物の含水率を計算式 (3) ように計算した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 9 】

【 数 4 】

$$\text{(含水率) [%]} = 100 \times \{ \text{(乾燥前多孔質含水ゲル成形物重量) [g]} - \text{(乾燥後多孔質含水ゲル成形物重量) [g]} \} / \text{(乾燥前多孔質含水ゲル成形物重量) [g]} \quad (3)$$

20

【 0 0 7 0 】

[架橋度]

架橋度は、多孔質含水ゲル成形物に含まれるポリビニルアルコールの量に対して多孔質含水ゲル成形物に含まれるジアルデヒドの量の割合を計算したものである。多孔質含水ゲル成形物を乾燥させ、乾燥物 0 . 3 g を塩化ヒドロキシルアンモニウム水溶液 3 0 g に加え、熱水中で完全に溶解した。この溶解液を 0 . 1 M 水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、得られた測定値から水素イオン濃度を計算した。完全に溶解したとき、溶液中の水素イオン量はグルタルアルデヒド量の 2 倍となるので、多孔質含水ゲル成形物に含まれるポリビニルアルコールと反応したグルタルアルデヒドの量から架橋度を計算式 (4) のように計算した。結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 7 1 】

【 数 5 】

$$\text{(架橋度) [mol \%]} = 100 \times \text{(多孔質含水ゲル中ポリビニルアルコールと反応したグルタルアルデヒド量) [mol]} / \text{(多孔質含水ゲル中ポリビニルアルコール量) [mol]} \quad (4)$$

【 0 0 7 2 】

[攪拌耐久性]

水を 7 0 L 入れたバケツ内に水中ポンプを 2 台設置し、2 本のホース内を水が循環する装置を使用した。この装置に多孔質含水ゲル成形物 3 0 g を入れ、5 時間循環を行った後の破損ゲルと未破損ゲルを目視により選別しそれぞれの重量を測定し、破損率を計算式 (5) のように計算した。結果を表 1 に示す。比較例 1 の多孔質含水ゲル成形物に比べて実施例の多孔質含水ゲル成形物のポンプ破損率の方が小さく、攪拌耐久性に優れていることがわかった。

40

【 0 0 7 3 】

【数 6】

$$\text{(ポンプ破損率) [\%]} = 100 \times \{(\text{仕込んだ多孔質含水ゲル成形物の重量}) [\text{g}] - (\text{未破損の多孔質含水ゲル成形物の重量}) [\text{g}]\} / (\text{仕込んだ多孔質含水ゲル成形物の重量}) [\text{g}]$$

(5)

【0074】

[多孔質構造]

多孔質含水ゲル成形物を凍結乾燥させ、断面を電子顕微鏡で観察した。観察した実施例 1 の多孔質含水ゲル形生物断面の SEM 画像を図 1 に示す。0.1 ~ 5 mm 程度の多孔質が形成されていることが分かり、微生物の棲息性に問題がないことがわかった。

10

【0075】

[生物処理能力]

図 2 に示す装置を用いて実施例 2 に記載の多孔質含水ゲル成形物の生物処理能力の評価を行った。1 L の槽に多孔質含水ゲル成形物を槽容積に対して 10% 入れ、ブローによる曝気と pH のコントロールを行った。多孔質含水ゲルには活性汚泥を用いて微生物を担持させた。人工排水としてホルムアルデヒド 1000 mg/L の水溶液を槽に供給し、排出された処理水の評価した。処理能力は BOD (Biochemical Oxygen Demand) の除去率で評価した (BOD: 生物化学的酸素要求量は排水処理の分野で用いられる指標)。槽に供給した人工排水の BOD と処理水の BOD から除去率を計算式 (6) のように計算した。また、槽に対する人工排水の供給量を上げていき、処理槽に対して負荷を掛けていった。この負荷は BOD 担体負荷で計算式 (7) のように計算した (BOD 担体負荷は 1 日当たりの BOD の流入量を担体容積で除した値)。実施例 2 の多孔質含水ゲル成形物の生物処理能力は、BOD 担体負荷 50 kg/m³/d の負荷に対して 90% 以上の除去率を達成し、生物処理能力に問題がないことがわかった。

20

【0076】

【数 7】

$$\text{BOD 除去率 [\%]} = (\text{人工排水中 BOD 濃度} - \text{処理水中 BOD 濃度}) / (\text{人工排水中 BOD 濃度})$$

(6)

30

【0077】

【数 8】

$$\text{BOD 担体負荷 [kg/m}^3\text{/d]} = (\text{処理槽に 1 日当たり流入する BOD 量}) [\text{kg/d}] / (\text{多孔質含水ゲル成形物容積}) [\text{m}^3]$$

(7)

【0078】

【表 1】

	圧縮応力 [mN/mm ²]	含水率	架橋度 [mol%]	ポンプ破損率	到達 BOD 担体負荷 [kg/m ³ /d]
実施例 1	554	84.5%	0.64	3%	-
実施例 2	589	84.7%	0.44	4.5%	50
比較例 1	178	94%	1.20	50%	50
比較例 2	-	-	-	-	-

40

【0079】

表 1 の測定結果の通り、本発明の発明特定事項を満たさない比較例 1 及び 2 と比較して、本願発明の発明特定事項を満たす実施例 1 及び 2 ではより高い攪拌条件下における攪拌

50

耐久性に優れていた。また実施例 2 では、比較例 1 と同等の到達 B O D 担体負荷を示し、本発明にかかる多孔質含水ゲル成形物は、優れた生物処理能力と攪拌耐久性が両立可能であった。

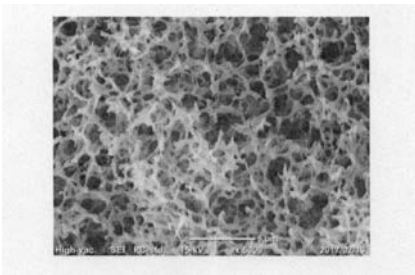
【符号の説明】

【 0 0 8 0 】

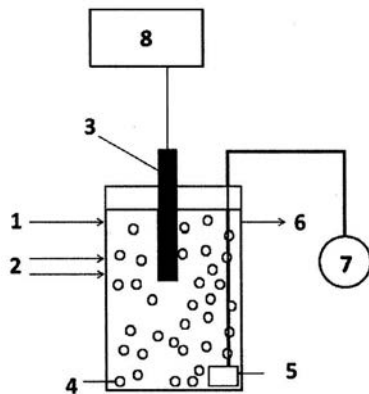
- 1 . 排水
- 2 . 酸 / アルカリ
- 3 . p H 電極
- 4 . 多孔質含水ゲル成形物
- 5 . エアーストーン
- 6 . 処理水
- 7 . ブロワ
- 8 . p H コントローラー

10

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F074 AA44A AC11 AC28 AC30 AC31 AD10 AG20 AH03 BB01 BB21
CB14 CB17 CC04Y CC27Y CC35Y DA04 DA08 DA59
4J100 AD02P BA02H BC59H CA01 DA01 DA30 DA33 DA37 DA49 EA13
GD02 HA17 HA53 HB28 HB37 HB52 HB58 HC16 HE07 HE12
JA18