

(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
2015年5月28日(28.05.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/076370 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/09 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/080910
- (22) 国際出願日: 2014年11月21日(21.11.2014)
- (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 2013-243149 2013年11月25日(25.11.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP). 学校法人 中央大学(CHUO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1920393 東京都八王子市東中野742-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 涌井孝(WAKUI, Takashi); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 藤原直樹(FUJIWARA, Naoki); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 森川圭介(MORIKAWA, Keisuke); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 渡辺義公(WATANABE, Yoshimasa);

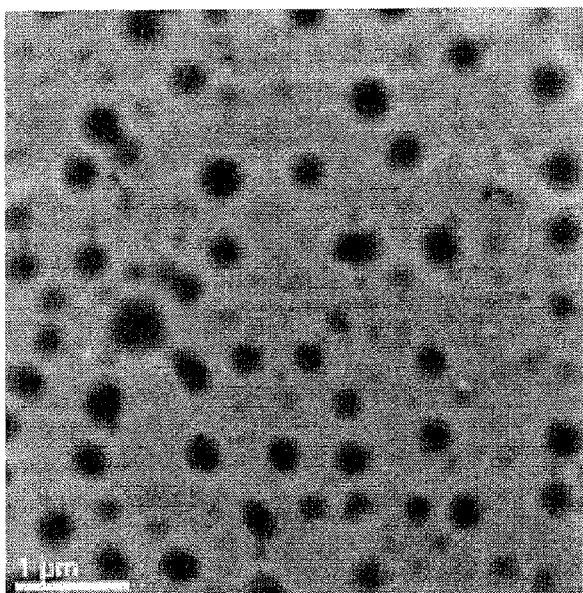
〒1128551 東京都文京区春日1-13-27 学校法人中央大学 後楽園キャンパス内 Tokyo (JP). 山村寛(YAMAMURA, Hiroshi); 〒1128551 東京都文京区春日1-13-27 学校法人中央大学 後楽園キャンパス内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 杉本修司, 外(SUGIMOTO, Shuji et al.); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番2号 肥後橋ニッタイビル 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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.
- (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,

[続葉有]

(54) Title: BIOPOLYMER-ADSORBING COMPOSITION AND WATER TREATMENT METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: バイオポリマー吸着性組成物およびそれを用いた水処理方法



(57) Abstract: Provided is a biopolymer-adsorbing composition which has excellent adsorbability of a biopolymer that is present in water to be treated. This biopolymer-adsorbing composition contains a chemisorptive functional group-containing polymer (A) and a hydrophilic matrix polymer (B). The hydrophilic matrix polymer (B) is not ion-changing, and the polymer (A) is dispersed in the polymer (B) at an average dispersion diameter of 10,000 nm or less.

(57) 要約: 被処理水中に存在するバイオポリマーの吸着性に優れるバイオポリマー吸着性組成物を提供する。前記バイオポリマー吸着性組成物は、化学吸着性官能基含有高分子(A)と、親水性マトリクス高分子(B)とを含む組成物であって、前記親水性マトリクス高分子(B)は、非イオン交換性であり、前記高分子(A)は前記高分子(B)中に平均分散径10000nm以下で分散している。



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

バイオポリマー吸着性組成物およびそれを用いた水処理方法

関連出願

[0001] 本願は、2013年11月25日に出願した特願2013-243149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出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、原水などの水処理における汚染物質である溶存有機物を吸着でき、特に水中に存在するバイオポリマーの吸着性に優れるバイオポリマー吸着性組成物に関する。

背景技術

[0003] 自然環境下または人工環境下から得られる原水に対して水処理を行う場合、そのような原水には、溶存有機炭素（DOC：Dissolved Organic carbon）が存在している。特許文献1（特表平10-504995号公報）によると、DOCは、有機炭素、有機着色剤、及び天然の有機物質を包含する用語であるとともに、植物残留物の分解により形成される有機化合物の混合物であるフミン酸及びフルボ酸のような化合物をも包含する用語であり、DOCを構成する主要な化合物及び材料は可溶性であるため、水から容易に分離できないとされている。そして特許文献1ではa．溶解された有機炭素を含む水にイオン交換樹脂を添加し；b．前記樹脂上への前記溶解された有機炭素の吸着を可能にするために前記水に前記樹脂を分散し；そしてc．前記溶解された有機炭素により負荷された樹脂を前記水から分離する工程により、溶解された有機炭素を水から除去する方法を提案している。

[0004] また、河川などの原水には、フミン酸及びフルボ酸のようなフミン質が存在しており、このようなフミン質は水処理における汚染物質として問題となっている。

例えば、特許文献2（特開2005-238174号公報）では、フミン質は、河川、湖水中の難分解性である溶存有機物(DOM: Dissolved Organic Matter)のうち30～80%を占めており、生活排水、下水施設排水、畜舎等の農業施設排水にも多く含まれ、環境汚染の一因となっていることが指摘されている。そして、フミン物質を効果的に除去するために、チタンを多孔質体に担持してなるチタン担持多孔質体を主成分とすることを特徴とするフミン物質除去剤が開示されている。

[0005] また、特許文献3（特開2008-246365号公報）には、フミン質含有水を処理する方法において、水中で膨潤し実質的に水に溶解しないカチオン性またはノニオン性ポリマーからなる微粒子を、前記フミン質含有水に添加する工程を有することを特徴とするフミン質含有水の処理方法が開示され、この方法によると、フミン質含有水に、水中で膨潤し実質的に水に溶解しないカチオン性またはノニオン性ポリマーの微粒子を添加することにより、閉塞トラブル等の問題を生じる活性炭処理、イオン交換樹脂カラムへの通水や膜処理等を行わなくてもフミン質含有水からフミン質を効率よく除去することができる。

[0006] 一方、近年、膜ろ過におけるファウリング物質に関する詳細な解析がなされており、非特許文献1では、不可逆ファウリングの原因物質は、フミン質などよりも比較的親水性が高い溶存有機物である糖類やたんぱく質などのバイオポリマーが主因であることが報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特表平10-504995号公報

特許文献2：特開2005-238174号公報

特許文献3：特開2008-246365号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：渡辺義公、膜、38（5）、207-214（2013）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、特許文献１の発明では、溶存有機炭素（DOC）全般について調べているものの、DOCには、フミン酸及びフルボ酸を含め多種多様な有機炭素物質が含まれているため、特定の汚染物質を吸着して効率よく水処理を行うことはできない。

また、特許文献２および３の発明では、水中のフミン質に対しての吸着性能を報告しているものの、水処理においてフミン質以外の有機炭素物質が汚染物質として重要である場合、それらの物質に対しての吸着性については定かではない。

[0010] 特に、特許文献２のチタン担持多孔質体では、多孔質構造を利用した毛細管現象を利用して取り込まれるため、すでに利用された細孔はさらに利用することができない。また、特許文献３の粒子は、水で膨潤していない時の粒子径に対して水中での粒子径は１０～２００倍（すなわち１０００～２０００００％）程度という極めて大きな膨潤性を有しているため、吸着処理の際の取扱い性が悪く、特に閉塞環境下では粒子同士の固着により通液性が低下するなどの問題点を有している。

[0011] 本発明の目的は、水処理における汚染物質である溶存有機物を吸着でき、特に少なくともバイオポリマーを効率よく吸着することができるバイオポリマー吸着性組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、（i）従来利用されているイオン交換樹脂ではバイオポリマーをほとんど吸着することができないこと、そして（i i）親水性マトリクス高分子に対して、化学吸着性官能基を有する高分子を所定の平均分散径を有する状態で組み合わせた組成物は、驚くべきことに、溶存有機物を吸着することができるだけでなく、その中でも特にバイオポリマーに対する吸着性に優れることを見出し、本発明に至った。

[0013] すなわち、本発明は、化学吸着性官能基含有高分子（A）と、親水性マトリクス高分子（B）とを含む組成物であって、

前記親水性マトリクス高分子（B）は、非イオン交換性であり、

前記高分子（A）は前記高分子（B）中に平均分散径10000nm以下で分散しており、且つ

被処理水中に存在するバイオポリマーの吸着性に優れるバイオポリマー吸着性組成物である。

[0014] 前記バイオポリマー吸着性組成物では、例えばイオン交換容量が0.1mmol/g以上であってもよい。

[0015] 例えば、化学吸着性官能基含有高分子（A）中の化学吸着性官能基は、バイオポリマーに対して、水素結合、イオン結合、およびキレート結合からなる群から選択された少なくとも一種の結合の形成能を有していてもよい。例えば、そのような化学吸着性官能基は、N、S、PおよびOからなる群から選択された元素を少なくとも一つ含む化学吸着性官能基であってもよい。また、好ましくは、化学吸着性官能基含有高分子（A）は、カチオン性高分子である。

カチオン性高分子は、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリピリジン、ポリビニルピリジン、ポリアミノ酸、ポリジアリルジメチルアンモニウムハライド、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムハライド、ポリジアクリルジメチルアンモニウムハライド、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート塩酸、ポリヌクレオチド、およびそれらの塩からなる群から選択される少なくとも1種であってもよい。

[0016] 一方、親水性マトリクス高分子（B）は、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルキルアルコール、ポリアルキレングリコール、ポリビニルアルキルエーテル、ポリアルキレンオキシド、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリアミド、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体、デキストリン、キチン、およびキトサンから選択される少なくとも1種であってもよい。特に、親水性マトリク

ス高分子（B）は、ポリビニルアルコールおよびエチレンービニルアルコール系共重合体から選択される少なくとも1種であるのが好ましい。

[0017] バイオポリマー吸着性組成物において、化学吸着性官能基含有高分子（A）と、マトリクス高分子（B）との割合（質量比）は、例えば、高分子（A）／高分子（B）＝1／99～70／30程度であってもよい。

[0018] 好ましくは、バイオポリマー吸着性組成物に対して煮沸試験を行った場合の減量分が20質量％以下であってもよい。また、バイオポリマー吸着性組成物を温度60℃で1週間温水に浸漬させた場合の吸着性保持率が50％以上であってもよい。

[0019] 本発明は、別の実施態様として、バイオポリマーを含有する被処理水と前記バイオポリマー吸着性組成物とを接触させ、少なくともバイオポリマーを吸着する吸着工程を少なくとも備える水処理方法を包含する。

[0020] 前記水処理方法は、吸着工程により得られた吸着処理水を膜ろ過するろ過工程を、さらに備えていてもよい。

[0021] なお、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つの構成要素のどのような組み合わせも、本発明に含まれる。特に、請求の範囲に記載された請求項の2つ以上のどのような組み合わせも本発明に含まれる。

発明の効果

[0022] 本発明のバイオポリマー吸着性組成物は、化学吸着性官能基含有高分子（A）を所定の分散径で親水性マトリクス高分子（B）と分散させているため、溶存有機物だけでなく、従来吸着が困難であったバイオポリマーを効率よく吸着することができる。

また、本発明の水処理方法では、特定のバイオポリマー吸着性組成物を吸着材として用いることにより、バイオポリマーを含有する被処理水であっても、簡便な方法で被処理水中のバイオポリマーの量を低減させることが可能である。

図面の簡単な説明

[0023] この発明は、添付の図面を参考にした以下の好適な実施形態の説明からより明瞭に理解されるであろう。しかしながら、実施形態および図面は単なる図示および説明のためのものであり、この発明の範囲を定めるために利用されるべきでない。この発明の範囲は添付のクレームによって定まる。添付図面において、複数の図面における同一の部品番号は、同一部分を示す。

[図1]本発明の実施例2で得られたバイオポリマー吸着性組成物のTEM写真である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の実施の形態について具体的に説明する。なお、以下に説明する実施の形態は、本発明を限定するものではない。

[0025] [バイオポリマー吸着性組成物]

本発明のバイオポリマー吸着性組成物は、化学吸着性官能基含有高分子（A）と、親水性マトリクス高分子（B）とを少なくとも含む組成物である。

[0026] [化学吸着性官能基含有高分子（A）]

化学吸着性官能基含有高分子（A）は、化学吸着性を有する官能基を有する構成単位で少なくとも構成され、この構成単位は、主鎖としておよび／または側鎖として高分子の中に存在する。

[0027] 化学吸着性を有する官能基としては、バイオポリマーに対して、水素結合、イオン結合、およびキレート結合からなる群から選択された少なくとも一種の結合の形成能を有する官能基（好ましくはキレート形成基、カチオン性イオン交換基、アニオン性イオン交換基など）が挙げられ、バイオポリマーに対する吸着性を有する限り、特に限定されない。

[0028] 官能基は、例えば、N、S、PおよびOからなる群から選択された元素を少なくとも一つ含む化学吸着性官能基であってもよい。

具体的には、そのような官能基としては、アミノ基（1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基）、4級アンモニウム基、イミニウム基、イミダゾール基、4級イミダゾリウム基、ピリジル基、4級ピリジニウム基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホネート基、スルホン酸基、スルホニウム

基、メルカプト基、チオウレア基、ホスホネート基、ホスホン酸基、ホスホニウム基などが挙げられる。それらは塩の状態で存在していてもよい。これらの官能基は、単独でまたは二種以上組み合わせて高分子（A）中に存在していてもよい。また、これらの官能基は複合化していてもよく、その場合、例えば、イミノジ酢酸基、アミノリン酸基、アミドキシム基、メチルグルカミン基、ジチオカルバミン酸基などのキレート形成基であってもよい。これらのうち、好ましい官能基としては、アミノ基、4級アンモニウム基、イミニウム基、イミダゾール基、4級イミダゾリウム基、ピリジル基、4級ピリジニウム基およびそれらの塩が挙げられる。

[0029] このような官能基を有する構成単位は、例えば、官能基を有するエチレン不飽和性モノマー（アリルアミン、ジアリルジメチルアンモニウムハライドなど）や、官能基形成可能な環構造含有モノマー（例えば、エチレンイミン）を重合することにより導入してもよい。

[0030] または、スチレン系樹脂、ポリ（メタ）アクリレート系樹脂、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド等を母体樹脂として、この母体樹脂に対して、スルホン化、加水分解、アミノ化、リン酸化などの公知の方法により官能基を導入してもよい。なお、必要に応じて、母体樹脂は、ジビニルベンゼンなどの架橋性構成単位を有していてもよい。

[0031] 例えば、化学吸着性官能基含有高分子（A）は、ポリスチレンスルホン酸（PSS）、ポリビニル硫酸（PVS）、ポリアクリル酸（PAA）、ポリメタクリル酸（PMA）、ポリマレイン酸、ポリアミック酸などのアニオン系ポリマーであってもよい；ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリピリジン、ポリビニルピリジン、ポリアミノ酸、ポリジアリルジメチルアンモニウムハライド、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムハライド、ポリジアクリルジメチルアンモニウムハライド、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート塩酸、ポリヌクレオチド、およびそれらの塩などのカチオン性高分子であってもよい。このような高分子は、単独

でまたは二種以上組み合わせて使用してもよい。

[0032] これらのうち、親水性マトリクス高分子と組み合わせて、バイオポリマーをより効率よく吸着する観点から、カチオン性高分子が好ましく、特に、高カチオン密度を有する高分子（例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミンなど）が好ましい。

[0033] 化学吸着性官能基含有高分子（A）の重量平均分子量は、官能基の種類などに応じて適宜好ましい範囲を設定することが可能であるが、例えば、化学吸着性官能基含有高分子（A）の重量平均分子量は、5000～100000程度の幅広い範囲から選択可能であり、好ましくは6000～90000程度、より好ましくは7000～80000程度であってもよい。なお、重量平均分子量は、例えばGPCを用いて求めることができる。

[0034] [親水性マトリクス高分子（B）]

親水性マトリクス高分子（B）は、非イオン交換性である。そして、化学吸着性官能基含有高分子（A）を所定の範囲において分散することが可能である限り、各種親水性高分子を用いることができる。

ここで、マトリクス高分子（B）が非イオン交換性であるとは、マトリクス高分子（B）のイオン交換容量（IEC）が0.01mmol/g以下であることを意味している。なお、イオン交換容量は、後述する実施例に記載された方法により測定された値を示す。

[0035] また、親水性マトリクス高分子（B）は、Fedorの推算法により算出した凝集エネルギー密度（Ecoh）とモル分子容（V）を用いて、下記式にて算出された溶解度パラメータ（ δ ）が、22以上である高分子であってもよい。好ましくは、溶解度パラメータ（ δ ）は、24以上であり、25以上がさらに好ましい。なお、溶解度パラメータの上限は特に限定されないが、例えば、35程度であってもよい。

$$\delta = [\sum E_{coh} / \sum V]^{1/2}$$

親水性高分子としては、例えば、繰り返し単位中に水酸基、エーテル基、カチオン性基、アニオン性基、アミド基等の親水性基を有する高分子などが

挙げられる。

[0036] 具体的には、親水性マトリクス高分子（B）としては、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルキルアルコール、ポリアルキレングリコール、ポリビニルアルキルエーテル、ポリアルキレンオキシド、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリアミド、ポリビニルピロリドン、フェノール樹脂、セルロース誘導体、デキストリン、キチン、キトサンなどを挙げることができる。これらの高分子は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用してもよい。

[0037] これらの高分子は、他のコモノマー単位を有していてもよく、該コモノマー単位の含有量は、全モノマー単位中10モル%以下であることが好ましく、5%モル以下であることがより好ましい。

[0038] 親水性マトリクス高分子（B）の重量平均分子量は、高分子の種類に応じて適宜好ましい範囲を設定することが可能であるが、化学吸着性官能基含有高分子（A）を親水性マトリクス高分子（B）の内部に保持する観点から、例えば、親水性マトリクス高分子（B）の重量平均分子量は、少なくとも5000以上（例えば、5000～100000）であってもよく、好ましくは10000以上であってもよい。なお、重量平均分子量は、例えばGPCを用いて求めることができる。

[0039] 好ましい親水性マトリクス高分子（B）としては、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリビニルアセタール（例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール）、及びポリアミド（例えば、ポリアミド6、ポリアミド10、ポリアミド6, 6、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6, 12、ポリアミド6, 10、ポリアミド6／6, 6共重合体、ポリアミド6, 6／6, 10共重合体、ポリアミド6, 11、ポリアミド6, 6／6, 10／6共重合体等）などが挙げられ、ポリビニルアルコールおよびエチレンービニルアルコール共重合体がより好ましく、高い親水性を有するだけでなく、吸着特性と耐久性に優れる観点から、エチレンービニルアルコール共重合体が特に好ましい。

- [0040] エチレンービニルアルコール共重合体において、エチレン単位の含量は、全モノマー単位中20～60モル%であることが好ましく、より好ましくは25～55モル%、特に好ましくは35～48モル%であってもよい。エチレン含量が少なすぎると、成形体の耐久性が悪くなるおそれがある。一方、エチレン含量が多すぎると、親水性が低下するおそれがある。
- [0041] エチレンービニルアルコール系共重合体のビニルエステル成分のけん化度は、90モル%以上が好ましく、95モル%以上がより好ましく、99.5モル%以上が特に好ましい。けん化度が90モル%未満の場合、マトリクスとしての成形性が悪くなる虞がある。
- [0042] なおここで、エチレンービニルアルコール系共重合体がけん化度の異なる2種類以上の配合物からなる場合には、配合重量比から算出される平均値をけん化度とする。
- [0043] また、エチレンービニルアルコール系共重合体は、メルトフローレート（MFR）（210℃、荷重2160g）で評価してもよく、その場合にメルトフローレート（MFR）（210℃、荷重2160g）は、0.1g/分以上が好ましく、0.5g/分以上がより好ましい。0.1g/分未満の場合、強度が低下する虞がある。なお、メルトフローレートの上限は通常用いられる範囲であればよく、例えば、25g/分以下であってもよい。
- [0044] なお、ポリビニルアルコールに関しては、粘度平均重合度で規定してもよく、化学吸着性官能基含有高分子（A）を所定の分散径で分散できる限り特に限定されず、30℃水溶液の粘度から求めた粘度平均重合度が、例えば100～15000程度の幅広い範囲から選択できる。マトリクス高分子としての耐久性を向上させる観点から、高重合度のものを用いるのが好ましく、その場合、例えば、粘度平均重合度は好ましくは800～13000程度、さらに好ましくは1000～10000程度であってもよい。
- [0045] また、ポリビニルアルコールのけん化度も、目的に応じて適宜選択でき特に限定されるものではないが、例えば、88モル%以上、好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上であってもよい。特に耐久性を

向上させる観点からは、けん化度 98 モル%以上のものが好ましい。

[0046] [化学吸着性官能基含有高分子 (A) と親水性マトリクス高分子 (B) との質量比]

本発明のバイオポリマー吸着性組成物における、化学吸着性官能基含有高分子 (A) と親水性マトリクス高分子 (B) との割合は、高分子 (A) が所定の範囲で分散する限り特に限定されないが、例えば、質量比で高分子 (A) / 高分子 (B) = 1 / 99 ~ 70 / 30 程度であってもよく、好ましくは 5 / 95 ~ 65 / 45 程度、より好ましくは 8 / 92 ~ 60 / 40 程度であってもよい。高分子 (A) が多すぎると、組成物の経時的な吸着保持性を損なう恐れがあり、高分子 (A) が少ないと、吸着性能が低下する傾向にある。

[0047] [その他の成分]

なお、本発明において、バイオポリマー吸着性組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲内で、樹脂成分として、化学吸着性官能基含有高分子 (A) 及び親水性マトリクス高分子 (B) 以外のポリマー高分子を含んでいてもよい。また、バイオポリマー吸着性組成物は、必要に応じて、例えば、架橋剤、酸化防止剤、安定剤、滑剤、加工助剤、帯電防止剤、着色剤、消泡剤、分散剤などの各種添加剤を含んでいてもよい。

[0048] 特に、バイオポリマー吸着性組成物は、耐久性や膨潤性を制御する観点から、架橋剤を含んでいてもよい。架橋剤は、化学吸着性官能基含有高分子 (A) および親水性マトリクス高分子 (B) の種類に応じて、公知の架橋剤から適宜選択することができる。

[0049] [バイオポリマー吸着性組成物の製造方法]

本発明に係るバイオポリマー吸着性組成物は、化学吸着性官能基含有高分子 (A) および親水性マトリクス高分子 (B) を含んでおり、前記高分子 (A) が前記高分子 (B) 中に所定の分散径の範囲で存在している限り、その製造方法は特に限定されず、用いられる高分子の種類に応じて各種方法により製造することができる。

- [0050] 好適な製造方法としては、化学吸着性官能基含有高分子（A）および親水性マトリクス高分子（B）及び任意成分を、二軸型の混練機を用いて溶融混練する方法（溶融混練法）が挙げられる。当該溶融混練法によれば、化学吸着性官能基含有高分子（A）が親水性マトリクス高分子（B）に対して、所定の範囲の平均分散径で分散した組成物を得ることができる。
- [0051] 当該溶融混練方法としては、具体的には、例えば、親水性マトリクス高分子（B）を二軸押出機により溶融混練し、そこへ化学吸着性官能基含有高分子（A）をサイドフィーダーから所定量添加して、これらを混合して実施することができる。
- [0052] 高分子（A）を添加した後の混練温度は、高分子（A）の所望の分散径に応じて適宜設定することができるが、例えば、混練温度は、親水性マトリクス高分子（B）の融点を M_p とすると、 $M_p - 50^{\circ}\text{C}$ 以上であってもよく、好ましくは $M_p^{\circ}\text{C}$ 以上、でより好ましくは $M_p + 10^{\circ}\text{C}$ 以上であってもよい。混練温度の上限は、通常、親水性マトリクス高分子の分解温度以下である。
- [0053] また、高分子（A）を添加した後の混練時間は、高分子（A）の量などに応じて適宜設定することが出来るが、例えば高分子（A）を混練機に投入、1分以上混練することが好ましく、2分以上混練することがより好ましい。なお樹脂の熱劣化を防ぐ観点から、混練時間は30分以下であってもよい。
- [0054] さらに、溶融混練物を押出成形して各種形状の成形体とすることもでき、さらに、架橋剤を含む溶液に浸漬させ架橋処理を施すことができるし、また、混練時に架橋剤を加えて、ポリマーを溶融混練するとともに架橋結合の導入を行うこともできる。さらに、成形体を粉砕して粉砕物（例えば、粒子状）とすることもできる。
- [0055] バイオポリマー吸着性組成物の別の製造方法としては、例えば、化学吸着性官能基含有高分子（A）および親水性マトリクス高分子（B）及び任意成分の混合液を調製する。溶媒は通常、水を使用するが、ジメチルスルホキシド等の有機溶媒であっても差し支えない。双方の高分子を溶媒に添加して攪

拌しながら昇温することで良好な性状の溶液を得ることができる。

[0056] 化学吸着性官能基含有高分子（A）および親水性マトリクス高分子（B）を添加した後の混合方法および混合時間は、高分子（A）の所望の分散径に応じて適宜設定することができるが、例えば高分子（A）の樹脂を混合機に投入、1分以上混合することが好ましく、2分以上混練することがより好ましい。なお加熱する場合、樹脂の熱劣化を防ぐ観点から、混合時間は30分以下であってもよい。

[0057] 得られた溶液をキャスト製膜などにより成形し、各種形状の成形体とすることができる。また、この成形体を、さらに、架橋剤を含む溶液に浸漬させ架橋処理を施してもよい。

[0058] [バイオポリマー吸着性組成物]

このようにして得られたバイオポリマー吸着性組成物は、化学吸着性官能基含有高分子（A）と、親水性マトリクス高分子（B）とを含み、前記高分子（A）は前記高分子（B）中に平均分散径10000nm以下（例えば1～10000nm）で分散しており、水中に存在するバイオポリマーを効率よく吸着することができる。

[0059] 化学吸着性官能基含有高分子（A）と、親水性マトリクス高分子（B）との平均分散径については、後述する実施例に記載された方法により測定することが可能であり、平均分散径は、好ましくは8000nm以下（例えば1～7000nm）、より好ましくは6000nm以下（例えば5～5000nm）、さらに好ましくは4000nm以下（例えば10～3000nm）、特に好ましくは2000nm以下（例えば50～1000nm）であってもよい。なお、平均分散径は、後述する実施例に記載された方法により測定された値を示す。

[0060] 本発明のバイオポリマー吸着性組成物は、溶存有機物のうち、少なくともバイオポリマーを吸着することが可能であり、バイオポリマーだけでなく、被処理水中に存在する各種溶存有機物を吸着することが可能である。

被処理水には、各種溶存有機物が存在しているが、本発明のバイオポリマ

一吸着性組成物は、従来吸着が困難であった溶存有機物、特に粒子径0.45 μm 以下の有機物（例えば、フミン酸やフルボ酸などの芳香族系有機物、界面活性剤等の合成化学物質、バイオポリマーなど）を効率よく吸着することが可能である。

[0061] 本発明のバイオポリマー吸着性組成物は、溶存有機物のうち、特に、親水性が高いバイオポリマーの吸着に優れている。バイオポリマーは、各種原水中に存在する溶存有機物の一種であり、一般的には、みかけ分子量が10万Da以上の多糖類およびタンパク質とされている。

[0062] バイオポリマーの吸着性に優れる理由は定かではないが、このような特定の分散径を有した状態で、化学吸着性官能基含有高分子（A）が、非イオン交換性の親水性マトリクス高分子（B）中に存在するためか、市販のイオン交換性樹脂では吸着することが非常に困難であったバイオポリマーを、本発明の組成物は、効率よく回収することが可能である。これは、後述する比較例にも示されるように、市販のイオン交換樹脂では、吸着性官能基が存在しているにも係らず、ほとんどバイオポリマーを吸着できないという事実を考えると、非常に驚くべき効果である。

[0063] バイオポリマーとは、親水性の高分子量（例えば、10万ダルトン以上）を有する化合物（例えば、多糖類およびタンパク質）とされている。

[0064] より詳細には、バイオポリマーは、Stefan A. Huber et al., Water Research 45 (2011) pp879-885に記載された方法により測定したAフラクション、例えばLC-OC Dによる保留時間が、25分以上38分以下の成分であってもよい。実施例では、上記記載された方法に基づくLC-OC D（DOC-Labor社製）の分析にて、25分以上38分以下の保留時間の成分をバイオポリマーとして測定している。

なお、フミン質は、同じ条件下での測定におけるBフラクション、例えば保留時間38分を超えて50分以下の成分であってもよい。

[0065] バイオポリマーは、ベンゼン環などの不飽和結合が少ないことから、バイオポリマーは主に親水性の高い有機物で構成されており、例えば、SUVA

値が1.0 [L / (m · mg)]以下を示す有機物で構成されていてもよい。

一方、フミン質は、ベンゼン環などUV吸収性を有する構造が含まれているため、フミン質は、主に疎水性が高い有機物で構成されており、例えば、S U V A値が2.0 [L / (m · mg)]以上を示す有機物で構成されていてもよい。

[0066] なお、S U V A値は、以下の式で求められる。

$$S U V A (L / m g - C \cdot m) = U V (m^{-1}) / D O C (m g - C / L)$$

[0067] なお、ここで、S U V A値を算出するための各パラメータはStefan A. Huber et al. Water Research 45 (2011) pp879-885に記載された方法により測定されたものであり「面積値」とは、L C - O C Dにより得られる面積値を表し、「U V」とは、波長254 nmでの吸光度、「D O C」とは供試サンプル中のD O C濃度 (m g - C / L) を示している。

[0068] U V値算出方法

(i) バイオポリマーのU V = 供試サンプル全体のU V × スペクトル中のバイオポリマー (保留時間 t_b : 25分 ≤ t_b ≤ 38分) の面積値 / スペクトル全体の面積値

(i i) フミン質のU V = 供試サンプル全体のU V × スペクトル中のフミン質 (保留時間 t_h : 38分 < t_h ≤ 50分) の面積値 / スペクトル全体の面積値

[0069] D O C値算出方法

(i) バイオポリマーのD O C = 供試サンプル全体のD O C × スペクトル中のバイオポリマー (保留時間 t_b : 25分 ≤ t_b ≤ 38分) の面積値 / スペクトル全体の面積値

(i i) フミン質のD O C = 供試サンプル全体のD O C × スペクトル中のフミン質 (保留時間 t_h : 38分 < t_h ≤ 50分) の面積値 / スペクトル全体の面積値

[0070] 本発明のバイオポリマー吸着性組成物では、被処理水におけるバイオポリマーの吸着率 (すなわち、被処理水からのバイオポリマー除去率) が、例え

ば15%以上、好ましくは20%以上、さらに好ましくは25%以上であってもよい。なお、吸着率は、後述する実施例に記載された方法により測定された値を示す。

[0071] 本発明のバイオポリマー吸着性組成物は、例えば、イオン交換容量が0.1 mmol/g以上（例えば、0.1～1.5 mmol/g）であってもよく、好ましくは1 mmol/g以上（例えば、1～1.2 mmol/g）、より好ましくは1.5 mmol/g以上（例えば、1.5～1.1 mmol/g）であってもよい。

なお、イオン交換容量は、吸着性官能基の種類に応じて、カチオン交換容量、アニオン交換容量のいずれについても適用することができる。

イオン交換容量が高いほど、吸着性が良好となる傾向があるが、イオン交換容量が高すぎると吸着性の保持性能が低減する傾向にある。

[0072] また、本発明のバイオポリマー吸着性組成物は、その吸着性能を示す指標として、モデル物質としてアルギン酸ナトリウムを用いた場合、その吸着率が、例えば、20%以上であってもよく、好ましくは30%以上であってもよく、より好ましくは40%以上であってもよく、特に好ましくは50%以上であってもよい。なお、この吸着率は、後述する実施例に記載された方法により測定された値を示す。

[0073] また、耐久性の観点から、本発明のバイオポリマー吸着性組成物は、煮沸試験を行った場合の減量分が、例えば、20質量%以下であってもよく、好ましくは10質量%以下であってもよく、さらに好ましくは7質量%以下、特に好ましくは5質量%以下であってもよい。なお、煮沸試験を行った場合の減量分については、後述する実施例に記載された方法により測定された値を示す。

[0074] さらに、バイオポリマー吸着性組成物の吸着性を維持する観点から、例えば、本発明のバイオポリマー吸着性組成物は、温度60℃で1週間温水に浸漬させた場合の吸着性保持率が45%以上であってもよく、好ましくは55%以上であってもよく、より好ましくは65%以上であってもよく、特に好

ましくは75%以上であってもよい。なお、吸着性保持率は、後述する実施例に記載された方法により測定された値を示す。

[0075] 本発明のバイオポリマー吸着性組成物は、バイオポリマーを吸着できる限り、その形状は特に限定されず、粒子状、フレーク状、繊維状、中空糸状、シート状、織編物状、不織布状などあるいはそれらの加工品など各種の形状から選択することができる。吸着効率を向上させる観点から、バイオポリマー吸着性組成物は、粒子状〔球状または非球状（例えば、粉碎物などの異形粒子状）〕または繊維状であるのが好ましい。

[0076] バイオポリマー吸着性組成物が粒子状の場合、適宜粉碎により目的の粒子径に調整すれば良いが、粒子径は $1\mu\text{m}\sim 5000\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 4000\mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $20\mu\text{m}\sim 3000\mu\text{m}$ が最も好ましい。粒子径が小さすぎる場合、微粉が舞い易いなど取り扱いが難しい。粒子径が大きすぎる場合、吸着性能が十分に得られないことがある。なお粒子径は、篩分けにより分級された値を示す。

[0077] バイオポリマー吸着性組成物が繊維状である場合、その平均繊維径は特に制限はないが、 $0.1\sim 1000\mu\text{m}$ の幅広い範囲から選択することができる。例えば $1\sim 500\mu\text{m}$ であってもよく、好ましくは $2\sim 200\mu\text{m}$ であってもよい。なお、平均繊維径は、JIS L 0105で規定される標準状態の繊維の10箇所をマイクロメーターにより繊維径を測定し、その平均値を平均繊維径として算出できる。

また、繊維としては、連続繊維であってもよいし、短繊維であってもよい。短繊維の場合、繊維長は、例えば、 $0.1\sim 100\text{mm}$ （例えば、 $1\sim 100\text{mm}$ ）程度であってもよく、好ましくは $0.5\sim 80\text{mm}$ （例えば、 $5\sim 80\text{mm}$ ）程度、より好ましくは $10\sim 50\text{mm}$ 程度であってもよい。

[0078] [水処理方法]

本発明は、別の実施形態として、水処理方法についても包含する。水処理方法は、バイオポリマーを含有する被処理水と、バイオポリマー吸着性組成物とを接触させ、バイオポリマーを吸着する吸着工程を少なくとも備えてい

る。

被処理水は、自然環境下、人工環境下で得られるさまざまな水を被処理水として利用可能であり、バイオポリマーを含有する限り特に限定されないが、例えば、海水、一般の河川水、湖沼水、土壌溶出水、用水、生物処理水、下水処理やし尿処理施設での生物処理水や三次処理などの高度処理水、各種工場排水などが挙げられる。

[0079] 吸着工程では、被処理水と、バイオポリマー吸着性組成物とを接触させることができる限り特に限定されず、例えば、被処理水へ吸着材を添加し、公知の方法で攪拌することにより吸着処理を行ってもよいし；親水性高分子吸着材を充てんしたカラムに対し、被処理水を通液させることにより吸着処理を行ってもよい。また、吸着工程は、一段であってもよいし、多段であってもよい。

また、吸着工程では、吸着処理後、必要に応じて公知の方法により固液分離工程を行ってもよく、固液分離工程により、吸着処理後の吸着材を吸着処理液から除去してもよい。

[0080] 吸着工程では、被処理水中の溶存有機物を効率よく吸着することができ、特に、上述のようにバイオポリマーの吸着を効率よく行うことができる。

[0081] また、水処理方法は、吸着工程により得られた吸着処理水を膜ろ過するろ過工程を、さらに備えていてもよい。

[0082] これらのろ過膜は、モジュール化されていてもよい。例えば、平膜状の場合はスパイラル型、プリーツ型、プレート・アンド・フレーム型、円盤状のディスクを積み重ねたディスクタイプであってもよく、中空糸膜の場合は、中空糸をU字状やI字状に束ねて容器に収納した中空糸膜型であってもよい。

[0083] 本発明の水処理方法では、発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、既存の水処理方法と組み合わせてもよい。既存の水処理方法としては、例えば、砂ろ過処理、凝集沈殿処理、オゾン処理、既存の吸着材や活性炭などを用いた吸着処理、生物処理などが挙げられる。これらの処理は、単独でま

たは二種以上組み合わせて行ってもよい。

実施例

[0084] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、各数値は以下の方法によって測定した。

[0085] (イオン交換容量：IECの測定)

アニオン交換容量に関しては、得られた樹脂組成物サンプル0.1gを0.5MのNaNO₃水溶液に1時間浸漬し、イオン交換水で洗浄した。その後、0.1MのNaCl水溶液に浸漬して、再度塩化物イオンに置換し、遊離した硝酸イオンA(mol)をイオンクロマトグラフィーICS-1600(日本ダイオネクス(株)製)で定量した。次に、用いた樹脂組成物サンプルをイオン交換水で十分に水洗した後、真空乾燥機「DP32」(ヤマト科学(株)製)にて温度50℃、60時間真空乾燥させ、乾燥重量W_a(g)を測定した。アニオン交換容量は次式を用いて算出した。

$$\text{イオン交換容量} = A \times 1000 / W_a \text{ [mmol/g]}$$

[0086] 一方、カチオン交換容量については次の方法によって測定した。0.5MKCl水溶液に1時間浸漬し、イオン交換水で洗浄した。その後、0.1MのNaCl水溶液に浸漬して、ナトリウムイオンに置換し、遊離したカリウムイオンB(mol)をイオンクロマトグラフィーICS-1600(日本ダイオネクス(株)製)で定量した。次に用いた樹脂組成物サンプルをイオン交換水で十分に水洗した後、真空乾燥機「DP32」(ヤマト科学(株)製)にて温度50℃、60時間真空乾燥させ、乾燥重量W_b(g)を測定した。アニオン交換容量は次式を用いて算出した。

$$\text{イオン交換容量} = B \times 1000 / W_b \text{ [mmol/g]}$$

[0087] (化学吸着性官能基含有高分子(A)の平均分散径：nm)

以下の実施例で得られた樹脂組成物を、クライオミクロトームにて厚さ65～80nmに薄膜切片を作製した。また、観察画像中でコントラストを付与するためにRuO₄で気相染色を行ったものを観察用切片とした。分析に使

用した装置は日本電子製 J E M - 2 1 0 0 F であり、加速電圧は 2 0 0 k V 、設定倍率は 2 0 0 0 倍、5 0 0 0 倍で T E M 像の撮影を行った後、高分子 (A) の平均分散径を見積もった。

[0088] (煮沸試験における減量分)

得られた樹脂組成物サンプルを 1 0 5 ° C で 4 時間乾燥して、煮沸試験前のサンプルの質量を秤量した後 (質量 A g) 、 1 0 0 ° C の水中で 3 0 分煮沸し、同様の条件で乾燥して煮沸試験後のサンプルの質量を秤量した (質量 B g) 。

$$\text{煮沸減量分} = (A - B) / A \times 100 \quad (\text{質量}\%)$$

[0089] (アルギン酸ナトリウムの吸着率)

バイオポリマーのモデル物質と考えるアルギン酸ナトリウム (和光純薬工業株式会社、アルギン酸ナトリウム) の吸着評価を実施した。以下の実施例と比較例で作製した樹脂 5 . 0 g をアルギン酸ナトリウム水溶液 1 0 0 0 g (4 . 3 m g - C / L) に添加し、6 連式のマグネチックホットスターラーにより攪拌した (1 8 0 r p m 、 2 5 ° C) 。 2 4 0 分攪拌後、上澄み液 2 5 m l を全有機炭素計によって評価し、該樹脂によるアルギン酸の吸着率を以下のように評価した。

$$\text{アルギン酸の吸着率} = (\text{吸着評価前のアルギン酸濃度} - \text{吸着評価後のアルギン酸濃度}) / \text{吸着評価前のアルギン酸濃度} \times 100 \quad (\%)$$

[0090] (吸着性保持率)

得られた樹脂組成物サンプルを最初に 6 0 ° C 温水中で 1 週間浸漬させた後で、上述と同様のアルギン酸ナトリウムの吸着評価を実施した。上述のように浸漬を行った樹脂組成物サンプルの吸着量 (A) と、浸漬を行っていない温水樹脂組成物サンプルの吸着量 (B) とを比較し、バイオポリマー吸着性組成物の持続的な吸着性能を示すパラメータである保持率を算出した。

$$\text{保持率} = A / B \times 100 \quad (\%)$$

[0091] (河川水での吸着評価)

印旛沼 (千葉県) から採取した表流水で上記と同様の吸着実験を行った (

表流水、溶存有機物濃度 = 3.6 mg-C/L 、バイオポリマーの SUVA 値 : $0.21 (\text{L/mg-C} \cdot \text{m})$ 、フミン質の SUVA 値 : $3.3 (\text{L/mg-C} \cdot \text{m})$ 、 $\text{pH} = 8.7$) を用い、被処理水を、まず、排除径 $2 \mu\text{m}$ のステンレスメッシュカートリッジフィルター (TMP-2、Advantech 社製) でろ過することにより不溶物を取り除き、そのろ過後の水 1 L に、得られた樹脂組成物サンプルを 5 g 投入し、 25°C にて 2 時間攪拌した。攪拌後の上澄み液を取り出して、HPLC (DOC-Labor、Hubers) を用いて吸着後の評価を行い、上澄み液中に含まれるバイオポリマー濃度 (mg-C/L) を分析、上述の範囲に存在するピーク面積からバイオポリマー吸着率を評価した。吸着率算出には以下の式を用いた。

(a) バイオポリマー吸着率 = $(\text{吸着評価前のバイオポリマー濃度} - \text{吸着評価後のバイオポリマー濃度}) / \text{吸着評価前のバイオポリマー濃度} \times 100 (\%)$

[0092] また、バイオポリマー濃度は、以下の方法により測定した。

バイオポリマー濃度は、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) に湿式全有機炭素計測器 (OCD 計) を接続した LC-OCD (DOC-Labor 製) により測定する。測定は、Stefan A. Huber et al., “Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography -organic carbon detection -organic nitrogen detection (LC-OCD-OND)” Water Research 45 (2011) pp879-885 に記載された方法に準じ、以下の条件下で行い、25 分以上 38 分以下の保留時間の成分をバイオポリマーとして測定した。

流速 : 1.1 mL/min

サンプル注入量 : 1 mL

カラム : $250 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 、TSK HW50S

UV 波長 : 254 nm

OCD 計 : 酸注入量 0.2 mL/min

溶離液 : $\text{pH} 6.85$ リン酸バッファ

酸性化溶液：1 L 超純水に対し、4 mL 0-リン酸（85%）およびペルオキシ二硫酸カリウム 0.5 g を添加

[0093] [実施例 1]

エチレン含量が27モル%であるエチレンービニルアルコール共重合体（（株）クラレ製、「エバール L-104」）と、重量平均分子量10000のポリエチレンイミン（（株）日本触媒製、「エポミン SP-200」）を用いた。

[0094] まず、前述のエチレンービニルアルコール共重合体をラボプラストミルにより210℃で溶融混練して、そこへ、ポリエチレンイミンの含有量が3質量部、エチレンービニルアルコール共重合体が97質量部となるようにポリエチレンイミンを添加して、2種ポリマーを混合し5分間混練した。得られた混練物を冷却後、粉砕機による粉砕処理を施し、篩分けにより粒子径200～500 μmの粒子状物を得た。続いて、この粒子状物をエポキシ化合物（ナガセケムテックス（株）製、「デナコール EX-810」）2質量%濃度の25℃の水溶液中で架橋処理を行い、バイオポリマー吸着性組成物を得た。得られたバイオポリマー吸着性組成物を用いた吸着特性評価等の結果を表1に示す。

[0095] [実施例 2～8]

表1に記載するように、実施例2では配合比を変更、実施例3～8ではエチレンービニルアルコール共重合体の種類と配合を変更した以外は実施例1と同じ条件でバイオポリマー吸着性組成物を得た。得られたバイオポリマー吸着性組成物を用いた吸着特性評価等の結果を表1に示す。

[0096] [実施例 9]

粘度平均重合度1700、けん化度98.5モル%のポリビニルアルコール70gをイオン交換水630gに溶解させ、上述のポリエチレンイミン（（株）日本触媒製、「エポミン SP-200」）30gを均一分散させて、PETフィルム上にウェット状態で1200 μmキャスト製膜を行い、乾燥し、所望のフィルムを得た。次いで、2 mol/Lの硫酸ナトリウムの水溶

液に24時間浸漬させ、該水溶液にpHが1.0になるように濃硫酸を加えた後、0.5体積%グルタルアルデヒド水溶液で前記フィルムの架橋処理を50℃で2時間実施した。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。得られたフィルムを取り出し、粉碎機による粉碎処理を施し、篩分けにより小片状バイオポリマー吸着性組成物（径100～500 μ m）を得た。得られたバイオポリマー吸着性組成物を用いた吸着特性評価等の結果を表1に示す。

[0097] [実施例10、11]

実施例9の架橋処理を2時間から、実施例10では1時間、実施例11では30分の処理時間に変更したこと以外は同条件で作製したバイオポリマー吸着性組成物をそれぞれ得た。得られたバイオポリマー吸着性組成物を用いた吸着特性評価等の結果を表1に示す。

[0098] [実施例12、13]

実施例5の条件でA成分を、実施例12では重量平均分子量15000のポリアリルアミン（ニッポーメディカル（株）製、「PAA-15C」）に変更、実施例13では重量平均分子量30000のジアリルジメチルアンモニウムクロライド重合体（ニッポーメディカル（株）製、「PAS-H-5L」）に変更した以外は同条件で作製したバイオポリマー吸着性組成物をそれぞれ得た。得られたバイオポリマー吸着性組成物を用いた吸着特性評価の結果を表1に示す。

[0099] [実施例14]

実施例1からエチレンービニルアルコール共重合体から表1に記載する条件に変更して、バイオポリマー吸着性組成物を得た。得られたバイオポリマー吸着性組成物を用いた吸着特性評価等の結果を表1に示す。

[0100] [実施例15]

実施例1でラボプラスミルの混練温度を160℃に設定して1分間の熔融混練を行った以外は実施例1と同条件で作製することでバイオポリマー吸

着性組成物を得た。得られたバイオポリマー吸着性組成物を用いた吸着特性評価等の結果を表 1 に示す。

[0101] [比較例 1]

実施例 4 でポリエチレンイミン成分を添加していない以外は実施例 4 と同様の条件で樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の吸着特性評価等の結果を表 1 に示す。

[0102] [比較例 2]

実施例 5 でポリエチレンイミン成分を添加していない以外は実施例 5 と同様の条件で樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の吸着特性評価等の結果を表 1 に示す。

[0103] [比較例 3]

実施例 9 でポリエチレンイミン成分を添加していない以外は実施例 9 と同様の条件で樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の吸着特性評価等の結果を表 1 に示す。

[0104] [比較例 4, 5]

比較例 4 では、スチレン系四級アンモニウム型である市販イオン交換樹脂（（株）三菱化学製、「ダイヤイオン S A - 1 0 A」）、比較例 5 ではスチレン系ポリアミン型である市販イオン交換樹脂（（株）三菱化学製「ダイヤイオン W A - 2 0」）を使用して、該吸着材の吸着特性評価を評価した。結果を表 1 に示す。

[0105] [比較例 6]

実施例 2 でラボプラストミルの混練温度を 1 6 0 °C に設定して 1 分間の溶融混練を行った以外は実施例 2 と同条件で混練物を得た。P E I の平均分散径は 2 0 0 0 0 n m であった。得られた混練物を冷却後、粉砕機による粉砕処理を試みたが、樹脂の粘着が著しく、粉砕物をほとんど得ることができなかった。少量得られた粒子を用い、吸着特性評価に供したが、P E I 成分の溶出が著しく、評価できなかった。

[0106]

[表1]

	A成分		B成分		平均分散径 [nm]	IEC [mmol/g]	煮沸試験 減量分 [mass%]	アルギン酸Na		河川水 吸着率 (%)
	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)				吸着率 (%)	保持率 (%)	
実施例1	エポミンSP-200	3	L104	97	340	0.5	0.3	35	98	20
実施例2	エポミンSP-200	30	L104	70	350	4.7	0.4	80	96	45
実施例3	エポミンSP-200	10	F104	90	390	1.8	0.3	45	98	30
実施例4	エポミンSP-200	40	F104	60	340	6.7	0.5	75	94	47
実施例5	エポミンSP-200	25	E105	75	330	3.9	0.2	75	95	46
実施例6	エポミンSP-200	25	G156	75	380	4.2	0.2	75	93	48
実施例7	エポミンSP-200	40	G156	60	360	9.4	0.5	74	95	48
実施例8	エポミンSP-200	60	G156	40	390	12.1	0.7	65	60	48
実施例9	エポミンSP-200	30	PVA	70	240	4.5	5.8	40	90	25
実施例10	エポミンSP-200	30	PVA	70	300	4.2	18	40	70	23
実施例11	エポミンSP-200	30	PVA	70	230	4.1	35	35	50	17
実施例12	PAA-15C	25	E105	75	350	3.8	0.5	68	98	43
実施例13	PAS-H-5L	25	E105	75	360	3.7	0.4	75	96	25
実施例14	エポミンSP-200	0.5	L104	99.5	320	<0.1	0.2	11	98	15
実施例15	エポミンSP-200	25	E105	75	8000	1.7	0.2	15	95	16
比較例1	-	-	F104	100	-	0	0.3	2	99	<15
比較例2	-	-	E105	100	-	0	0.2	2	99	<15
比較例3	-	-	PVA	100	-	0	0.2	2	99	<15
比較例4	ダイヤイオンSA-10A				-	4.7	0.3	5	99	<15
比較例5	ダイヤイオンWA-20				-	8.2	0.3	5	99	<15
比較例6	エポミンSP-200	30	L104	70	20000	-	-	-	-	-

ここで、エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン含量は、以下のとおりである。

L104:27モル%、F104:32モル%、E105:44モル%、G156:48モル%

[0107] 実施例1～15に示すように、親水性マトリクス高分子に対して、化学吸着性官能基を有する高分子を所定の平均分散径を有する状態で組み合わせた組成物は、市販のイオン交換樹脂である比較例4および5と比べ、バイオポ

リマーを高い吸着率で吸着することが可能である。

また、例えば、図1に示すように、実施例2で得られたバイオポリマー吸着性組成物では、化学吸着性官能基含有高分子（A）が、マトリクス高分子（B）において、均一な分散径で分散している。

[0108] 特に、平均分散径が10000nm以下（特に7500nm以下）であるとともに、イオン交換容量が0.3mmol/g以上である実施例1～13は、比較例4および5と比べると、アルギン酸ナトリウムをモデル物質とした場合に7倍以上の吸着率を示し、河川水における吸着率についても6倍以上の吸着率を示している。

さらに、煮沸試験における減量分が10質量%以下である実施例1～9および12～15では、吸着性保持率も良好である傾向にある。これらの実施例のうち、イオン交換容量が0.5～10mmol/gの範囲内に存在するものは、特に、吸着保持率が良好である。

[0109] 一方、市販のイオン交換樹脂である比較例4および5は、実施例と比べてバイオポリマーの吸着率が悪く、その吸着率は、化学吸着性官能基含有高分子（A）を含まない比較例1～3とほぼ同程度である。

産業上の利用可能性

[0110] 本発明によれば、溶存有機物を吸着可能であり、特に、従来吸着が困難であったバイオポリマーを効率よく吸着することができる組成物を提供することができる。このような組成物は、バイオポリマー吸着材として、各種原水を水処理する際に、有効に利用することができる。

[0111] 以上のとおり、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り、そのようなものも本発明の範囲内に含まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 化学吸着性官能基含有高分子（A）と、親水性マトリクス高分子（B）とを含む組成物であって、
前記親水性マトリクス高分子（B）は、非イオン交換性であり、
前記高分子（A）は前記高分子（B）中に平均分散径1000nm以下で分散しており、且つ
被処理水中に存在するバイオポリマーの吸着性に優れるバイオポリマー吸着性組成物。
- [請求項2] 請求項1において、イオン交換容量が0.1mmol/g以上であるバイオポリマー吸着性組成物。
- [請求項3] 請求項1または2において、化学吸着性官能基が、バイオポリマーに対して、水素結合、イオン結合、およびキレート結合からなる群から選択された少なくとも一種の結合の形成能を有するバイオポリマー吸着性組成物。
- [請求項4] 請求項1から3のいずれか一項のバイオポリマー吸着性組成物において、化学吸着性官能基含有高分子（A）中の化学吸着性官能基が、N、S、PおよびOからなる群から選択された元素を少なくとも一つ含む化学吸着性官能基である、バイオポリマー吸着性組成物。
- [請求項5] 請求項1から4のいずれか一項のバイオポリマー吸着性組成物において、バイオポリマーが、Stefan A. Huber et al. Water Research 45 (2011) pp879-885に記載された方法により測定した、LC-OC Dによる保留時間が、25～38分の成分を含む、バイオポリマー吸着性組成物。
- [請求項6] 請求項1から5のいずれか一項において、親水性マトリクス高分子（B）は、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルキルアルコール、ポリアルキレングリコール、ポリビニルアルキルエーテル、ポリアルキレンオキシド、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリアミド、ポリビニル

ピロリドン、セルロース誘導体、デキストリン、キチン、およびキトサンから選択される少なくとも1種である、バイオポリマー吸着性組成物。

[請求項7] 請求項1から6のいずれか一項のバイオポリマー吸着性組成物において、親水性マトリクス高分子（B）が、ポリビニルアルコールおよびエチレンービニルアルコール系共重合体から選択される少なくとも1種である、バイオポリマー吸着性組成物。

[請求項8] 請求項1から7のいずれか一項において、化学吸着性官能基含有高分子（A）は、カチオン性高分子である、バイオポリマー吸着性組成物。

[請求項9] 請求項8において、カチオン性高分子が、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリピリジン、ポリビニルピリジン、ポリアミノ酸、ポリジアリルジメチルアンモニウムハライド、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムハライド、ポリジアクリルジメチルアンモニウムハライド、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート塩酸、ポリヌクレオチド、およびそれらの塩からなる群から選択される少なくとも1種である、バイオポリマー吸着性組成物。

[請求項10] 請求項1から9のいずれか一項において、化学吸着性官能基含有高分子（A）と、マトリクス高分子（B）との割合（質量比）が、高分子（A）／高分子（B）＝1／99～70／30である、バイオポリマー吸着性組成物。

[請求項11] 請求項1から10のいずれか一項において、煮沸試験を行った場合の減量分が20質量％以下である、バイオポリマー吸着性組成物。

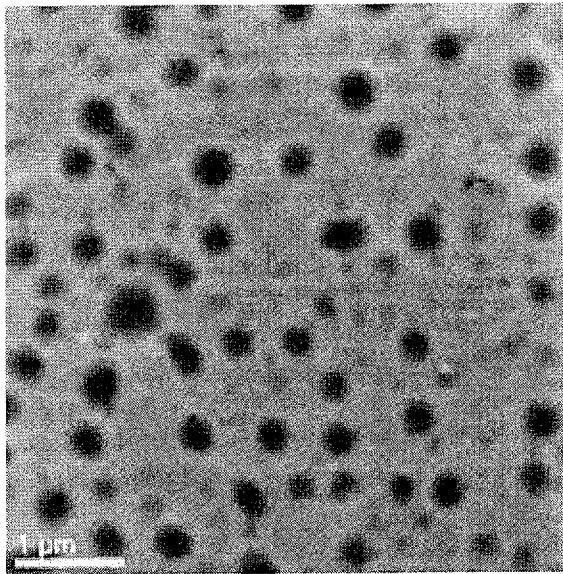
[請求項12] 請求項1から11のいずれか一項において、温度60℃で1週間温水に浸漬させた場合の吸着性保持率が50％以上である、バイオポリマー吸着性組成物。

[請求項13] バイオポリマーを含有する被処理水と、請求項1～12のいずれか一項に記載のバイオポリマー吸着性組成物とを接触させ、少なくとも

バイオポリマーを吸着する吸着工程を少なくとも備える水処理方法。

[請求項14] 請求項13の水処理方法において、吸着工程により得られた吸着処理水を膜ろ過するろ過工程を、さらに備える水処理方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J3/09(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, C02F1/28(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)

C08J3/00-3/28, B01J20/00-20/34, C02F1/28, C02F1/44

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/018138 A1 (Shiga-Ken), 15 February 2007 (15.02.2007), claims; paragraphs [0019], [0023], [0032], [0047]; examples & JP 4981671 B2 & US 2009/0120879 A1 & EP 1911518 A1 & CN 101175571 A	1-14
X	JP 2011-219747 A (Kuraray Co., Ltd.), 04 November 2011 (04.11.2011), claims; paragraphs [0003], [0020], [0026]; examples (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 January 2015 (28.01.15)

Date of mailing of the international search report
10 February 2015 (10.02.15)

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/JP2014/080910

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-67268 A (Kuraray Co., Ltd.), 05 April 2012 (05.04.2012), claims; paragraphs [0003], [0029], [0035]; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2009-247244 A (Universal Bio Research Co., Ltd.), 29 October 2009 (29.10.2009), claims; paragraph [0024] (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J3/09(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, C02F1/28(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（I P C））

Int.Cl. C08J3/00-3/28, B01J20/00-20/34, C02F1/28, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

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
X	WO 2007/018138 A1（滋賀県） 2007.02.15, 請求の範囲, [0019], [0023], [0032], [0047], 実施例 & JP 4981671 B2 & US 2009/0120879 A1 & EP 1911518 A1 & CN 101175571 A	1-14
X	JP 2011-219747 A（株式会社クラレ） 2011.11.04, 特許請求の範囲, 【0003】, 【0020】, 【0026】, 実施例 (ファミリーなし)	1-14

☒ 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

2 8 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

加賀 直人

4 F

5 5 8 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 0

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
X	JP 2012-67268 A (株式会社クラレ) 2012. 04. 05, 特許請求の範囲, 【0003】 , 【0029】 , 【0035】 , 実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2009-247244 A (ユニバーサル・バイオ・リサーチ株式会社) 2009. 10. 29, 特許請求の範囲, 【0024】 (ファミリーなし)	1-14