

(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2014-128805

(P2014-128805A)

(43) 公開日 平成26年7月10日(2014.7.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B01D 61/48 (2006.01)	B01D 61/48	4D006
C02F 1/469 (2006.01)	C02F 1/46 103	4D061
C08F 12/00 (2006.01)	C08F 12/00	4J100

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2014-62919 (P2014-62919)	(71) 出願人	000004400 オルガノ株式会社 東京都江東区新砂1丁目2番8号
(22) 出願日	平成26年3月26日 (2014.3.26)	(74) 代理人	100098682 弁理士 赤塚 賢次
(62) 分割の表示	特願2010-27658 (P2010-27658) の分割	(74) 代理人	100071663 弁理士 福田 保夫
原出願日	平成22年2月10日 (2010.2.10)	(74) 代理人	100131255 弁理士 阪田 泰之
(31) 優先権主張番号	特願2009-57081 (P2009-57081)	(72) 発明者	井上 洋 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ ノ株式会社内
(32) 優先日	平成21年3月10日 (2009.3.10)	(72) 発明者	山中 弘次 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ ノ株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱イオンモジュール及び電気式脱イオン水製造装置

(57) 【要約】

【課題】イオン交換体の強度が高く、通水時の圧力損失を低下させることができると共に、処理水の水質を向上させる電気式脱イオン水製造装置を提供すること。

【解決手段】水湿潤状態で平均直径30～300μmの開口（メソポア）となる連続マクロポア構造体であり、全細孔容積0.5～5ml/g、水湿潤状態での体積当りのイオン交換容量0.4～5mg当量/mlであり、該連続マクロポア構造体（乾燥体）の切断面のSEM画像において、断面に表れる骨格部面積が、画像領域中25～50%である有機多孔質イオン交換体を、枠体の一方の側に封着されたカチオン交換膜と他方の側に封着されたアニオン交換膜で形成される内部空間に充填してなる脱イオンモジュール及びこれを備える電気式脱イオン水製造装置。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

気泡状のマクロポア同士が重なり合い、この重なる部分が水湿潤状態で平均直径 30 ~ 300 μm の開口となる連続マクロポア構造体であり、全細孔容積 0.5 ~ 5 ml/g 、水湿潤状態での体積当りのイオン交換容量 0.4 ~ 5 mg 当量/ml であり、イオン交換基が該多孔質イオン交換体中に均一に分布しており、且つ該連続マクロポア構造体（乾燥体）の切断面の SEM 画像において、断面に表れる骨格部面積が、画像領域中 25 ~ 50 % である有機多孔質イオン交換体を、枠体の一方の側に封着されたカチオン交換膜と他方の側に封着されたアニオン交換膜で形成される内部空間に充填してなるものであって、電気式脱イオン水製造装置に使用されることを特徴とする脱イオンモジュール。

10

【請求項 2】

イオン交換基が導入された全構成単位中、架橋構造単位を 0.3 ~ 5.0 モル% 含有する芳香族ビニルポリマーからなる太さが 1 ~ 60 μm の三次元的に連続した骨格と、その骨格間に直径が 10 ~ 100 μm の三次元的に連続した空孔とからなる共連続構造体であって、全細孔容積が 0.5 ~ 5 ml/g であり、水湿潤状態での体積当りのイオン交換容量 0.3 ~ 5 mg 当量/ml であり、イオン交換基が該多孔質イオン交換体中に均一に分布している有機多孔質イオン交換体を、枠体の一方の側に封着されたカチオン交換膜と他方の側に封着されたアニオン交換膜で形成される内部空間に充填してなるものであって、電気式脱イオン水製造装置に使用されることを特徴とする脱イオンモジュール。

20

【請求項 3】

気泡状のマクロポア同士が重なり合い、この重なる部分が水湿潤状態で平均直径 30 ~ 300 μm の開口となる連続マクロポア構造体であり、全細孔容積 0.5 ~ 5 ml/g 、水湿潤状態での体積当りのイオン交換容量 0.4 ~ 5 mg 当量/ml であり、イオン交換基が該多孔質イオン交換体中に均一に分布しており、且つ該連続マクロポア構造体（乾燥体）の切断面の SEM 画像において、断面に表れる骨格部面積が、画像領域中 25 ~ 50 % である有機多孔質イオン交換体を、枠体の一方の側に封着されたカチオン交換膜と、該カチオン交換膜と他方の側に封着されたアニオン交換膜の間に配置された中間イオン交換膜とで形成される第 1 内部空間に充填し、更に、該中間イオン交換膜と他方の側に封着されたアニオン交換膜とで形成される第 2 内部空間に充填してなるものであって、電気式脱イオン水製造装置に使用されることを特徴とする脱イオンモジュール。

30

【請求項 4】

イオン交換基が導入された全構成単位中、架橋構造単位を 0.3 ~ 5.0 モル% 含有する芳香族ビニルポリマーからなる太さが 1 ~ 60 μm の三次元的に連続した骨格と、その骨格間に直径が 10 ~ 100 μm の三次元的に連続した空孔とからなる共連続構造体であって、全細孔容積が 0.5 ~ 5 ml/g であり、水湿潤状態での体積当りのイオン交換容量 0.3 ~ 5 mg 当量/ml であり、イオン交換基が該多孔質イオン交換体中に均一に分布している有機多孔質イオン交換体を、枠体の一方の側に封着されたカチオン交換膜と、該カチオン交換膜と他方の側に封着されたアニオン交換膜の間に配置された中間イオン交換膜とで形成される第 1 内部空間に充填し、更に、該中間イオン交換膜と他方の側に封着されたアニオン交換膜とで形成される第 2 内部空間に充填してなるものであって、電気式脱イオン水製造装置に使用されることを特徴とする脱イオンモジュール。

40

【請求項 5】

前記中間イオン交換膜がアニオン交換膜であり、前記第 1 内部空間に充填される多孔質イオン交換体が多孔質アニオン交換体と多孔質カチオン交換体の積層体であり、前記第 2 内部空間に充填される多孔質イオン交換体が多孔質アニオン交換体であることを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の脱イオンモジュール。

【請求項 6】

前記請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の脱イオンモジュールを備える電気式脱イオン水製造装置。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、脱イオン水を用いる半導体製造工業、製薬工業、食品工業、発電所、研究所等の各種の工業あるいは糖液、ジュース、ワイン等の製造等で利用される電気式脱イオン液製造装置に好適に使用される脱イオンモジュール及び脱イオンモジュールを備える電気式脱イオン水製造装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来から実用化されている電気式脱イオン水製造装置は、基本的にはカチオン交換膜とアニオン交換膜で形成される隙間に、イオン交換体としてアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂の混合イオン交換樹脂を充填して脱塩室とし、当該イオン交換樹脂に被処理水を通過させるとともに、前記両イオン交換膜を介して被処理水の流れに対して直角方向に直流電流を作用させて、両イオン交換膜の外側に流れている濃縮水中に被処理水中のイオンを電氣的に排除しながら脱イオン水を製造するものである。このような操作によって被処理水中の不純物イオンは電氣的に除去されるので、充填したイオン交換樹脂を薬液による再生を全く行うことなく脱イオン水を連続的に得ることができる。

10

【0003】

電気式脱イオン水製造装置においては薬液による再生は不要であるため、その運転コストは消費電力量によって決定される。交流を直流に変換する際の整流ロスを除けば、電気式脱イオン水製造装置における消費電力は、両電極間の直流電流×電圧で表される。ここで、直流電流は、被処理水が含有するイオンの量、イオンの種類及び要求される処理水質によって決定される。すなわち、電気式脱イオン水製造装置においては、脱塩室でイオン交換樹脂に捕捉されたイオンを電氣的泳動によって連続的に濃縮水側に排出する必要がある、イオンを泳動せしめるに必要な一定以上の電流は、電気式脱イオン水製造装置がその性能を正常に発揮するために必須のものである。よって、通常の場合、電気式脱イオン水製造装置においては、その運転条件において必要な最低電流値を上回る一定の電流値を保持する定電流運転が行われている。これに対して電圧は、前記両電極間の電気抵抗によって決定され、電気式脱イオン水製造装置に用いられるイオン交換膜やイオン交換樹脂の性能に大きく依存する。すなわち、該電気抵抗は、両電極間に配設された電極室、濃縮室及び脱塩室による電気抵抗の総和であり、電極間距離および運転温度を一定とすれば、電極水及び濃縮水に含有されるイオンの濃度と種類、イオン交換膜、イオン交換樹脂の種類とそのイオン交換基の対イオンの種類、更にイオン交換樹脂の充填方法（単床あるいは混床）、更にこれら全ての電気抵抗構成要素の界面における接点抵抗が影響を与えるものである。前記電気抵抗構成要素の内、電極水および濃縮水に含有されるイオンの濃度と種類は、被処理水の水質及び要求される処理水水質によって決定されるが、その他の要素は電気式脱イオン水製造装置に用いられるイオン交換体の性能とその使用方法に依存する。

20

30

【0004】

しかしながら、従来の電気式脱イオン水製造装置においては、脱塩モジュールに充填されるイオン交換樹脂は、従前より普及していた汎用品がそのまま流用されており、電気式脱イオン水製造装置の運転コストを低減させるべく、前記電気抵抗値の極小化に配慮されたものとはなっていない。すなわち、従来の電気式脱イオン水製造装置では、イオン交換樹脂として、一般に、スチレンとジビニルベンゼン（DVB）の共重合体に、陽イオン交換基としてはスルホン酸基（ $R-SO_3^- H^+$ ）を、陰イオン交換基としては第4級アンモニウム塩基（ $R-N^+ R_1 R_2 R_3$ ）を導入して得られた直径0.2～0.5mm程度の球状のものが充填されている。この場合、イオン交換樹脂粒子内における電流伝達、すなわち、電子及びイオンの伝達は、高分子ゲル内に均一且つ密に存在するイオン交換基を介して低抵抗で行われるのに対し、イオン交換樹脂粒子界面においては、イオン及び電子の移動に際し、イオンの場合には該イオンの水中の泳動距離が、また、電子の場合には水分子間の水素結合を介した電子伝達経路が長く、かつ球状のため粒子同士の接触面積が小さいのでイオンの流れが該接点部に集中し、電流伝達の障害要因、すなわち、電気抵抗

40

50

の原因となり、イオン交換樹脂由来の電気抵抗の主要因となっている。

【0005】

また、従来の電気式脱イオン水製造装置は、汎用のイオン交換樹脂を脱イオンモジュールに充填するため、製作に相当の時間と労力を必要とする。特に、脱塩室を形成する脱イオンモジュールの組立は、サンドイッチ状の端を接着剤を用いて複数枚積層接着しつつ、湿潤したイオン交換樹脂を均一に充填しなければならず、製作には相当の熟練を要し自動化しにくい。また、接着剤を使用しない場合でも湿潤したイオン交換樹脂の取扱いは難しい。

【0006】

これらを解決するものとして、例えば、特開2002-306976号公報には、互いにつながっているマクロポアとマクロポアの壁内に平均径が1~1000 μm のメソポアを有する連続気泡構造を有し、全細孔容積が1~50ml/gであり、イオン交換基が均一に分布され、イオン交換容量が0.5mg当量/g乾燥多孔質体以上である多孔質イオン交換体を、枠体の一方の側に封着されたカチオン交換膜と他方の側に封着されたアニオン交換膜で形成される内部空間に充填してなるものであって、電気式脱イオン水製造装置に使用される脱イオンモジュールが開示されている。この脱イオンモジュールを使用した電気式脱イオン水製造装置は、脱塩効率が高いため、運転時の電圧を低下させて、消費電力の低減が可能な省電力型とすることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2002-306976号公報（特許請求の範囲）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特開2002-306976号公報に記載の有機多孔質イオン交換体は、モノリスの共通の開口（メソポア）が1~1,000 μm と記載されているものの、全細孔容積5ml/g以下の細孔容積の小さなモノリスについては、油中水滴型エマルジョン中の水滴の量を少なくする必要があるため共通の開口は小さくなり、実質的に開口の平均径20 μm 以上のものは製造できない。このため、通水時の圧力損失が大きいという問題があった。また、体積当たりのイオン交換容量が小さく、処理水の水質が十分ではなく、かつ消費電力が少ないという問題があった。

【0009】

従って、本発明の目的は、組み立てが容易で、簡易な構造の脱イオンモジュールを提供するものである。また、本発明の他の目的は、イオン交換体の強度が高く、通水時の圧力損失を低下させることができると共に、処理水の水質を向上させる電気式脱イオン水製造装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

かかる実情において、本発明者らは、鋭意検討を行った結果、特開2002-306976号公報記載の方法で得られた比較的大きな細孔容積を有するモノリス状有機多孔質体（中間体）の存在下に、ビニルモノマーと架橋剤を、特定有機溶媒中で静置重合すれば、開口径が大きく、中間体の有機多孔質体の骨格よりも太い骨格を有する骨太のモノリスが得られること、骨太のモノリスにイオン交換基を導入すると、骨太であるが故に膨潤が大きく、従って、開口を更に大きくできること、骨太のモノリスにイオン交換基を導入したモノリスイオン交換体（以下、「第1のモノリスイオン交換体」とも言う。）は、電気式脱イオン水製造装置のイオン交換体として用いれば、強度が高く、通水時の圧力損失を低下させることができると共に、処理水水質を向上させ、消費電力が少ないことなどを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

また、本発明者らは鋭意検討を行った結果、特開2002-306976号公報記載の方法で得られた大きな細孔容積を有するモノリス状有機多孔質体（中間体）の存在下に、芳香族ビニルモノマーと架橋剤を、特定有機溶媒中で静置重合すれば、三次元的に連続した芳香族ビニルポリマー骨格と、その骨格相間に三次元的に連続した空孔とからなり、両相が絡み合った共連続構造の疎水性モノリスが得られること、この共連続構造のモノリスは、空孔の連続性が高くその大きさに偏りがなく、流体透過時の圧力損失が低いこと、更にこの共連続構造の骨格が太いためイオン交換基を導入すれば、体積当りのイオン交換容量の大きなモノリス状有機多孔質イオン交換体を得られること、該モノリス状有機多孔質イオン交換体（以下、「第2のモノリスイオン交換体」とも言う。）は、電気式脱イオン水製造装置のイオン交換体として用いれば、第1のモノリスイオン交換体と同様に、強度が高く、通水時の圧力損失を低下させることができると共に、処理水水質を向上させ、消費電力が少ないことなどを見出し、本発明を完成するに至った。

10

20

30

40

50

【0012】

すなわち、本発明は、気泡状のマクロポア同士が重なり合い、この重なる部分が水湿潤状態で平均直径30～300 μm の開口となる連続マクロポア構造体であり、全細孔容積0.5～5ml/g、水湿潤状態での体積当りのイオン交換容量0.4～5mg当量/mlであり、イオン交換基が該多孔質イオン交換体中に均一に分布しており、且つ該連続マクロポア構造体（乾燥体）の切断面のSEM画像において、断面に表れる骨格部面積が、画像領域中25～50%である有機多孔質イオン交換体を、枠体の一方の側に封着されたカチオン交換膜と他方の側に封着されたアニオン交換膜で形成される内部空間に充填してなるものであって、電気式脱イオン水製造装置に使用されることを特徴とする脱イオンモジュールを提供するものである。

【0013】

また、本発明は、イオン交換基が導入された全構成単位中、架橋構造単位を0.3～5.0モル%含有する芳香族ビニルポリマーからなる太さが1～60 μm の三次元的に連続した骨格と、その骨格間に直径が10～100 μm の三次元的に連続した空孔とからなる共連続構造体であって、全細孔容積が0.5～5ml/gであり、水湿潤状態での体積当りのイオン交換容量0.3～5mg当量/mlであり、イオン交換基が該多孔質イオン交換体中に均一に分布している有機多孔質イオン交換体を、枠体の一方の側に封着されたカチオン交換膜と他方の側に封着されたアニオン交換膜で形成される内部空間に充填してなるものであって、電気式脱イオン水製造装置に使用されることを特徴とする脱イオンモジュールを提供するものである。

【0014】

また、本発明は、気泡状のマクロポア同士が重なり合い、この重なる部分が水湿潤状態で平均直径30～300 μm の開口となる連続マクロポア構造体であり、全細孔容積0.5～5ml/g、水湿潤状態での体積当りのイオン交換容量0.4～5mg当量/mlであり、イオン交換基が該多孔質イオン交換体中に均一に分布しており、且つ該連続マクロポア構造体（乾燥体）の切断面のSEM画像において、断面に表れる骨格部面積が、画像領域中25～50%である有機多孔質イオン交換体を、枠体の一方の側に封着されたカチオン交換膜と、該カチオン交換膜と他方の側に封着されたアニオン交換膜の間に配置された中間イオン交換膜とで形成される第1内部空間に充填し、更に、該中間イオン交換膜と他方の側に封着されたアニオン交換膜とで形成される第2内部空間に充填してなるものであって、電気式脱イオン水製造装置に使用されることを特徴とする脱イオンモジュールを提供するものである。

【0015】

また、本発明は、イオン交換基が導入された全構成単位中、架橋構造単位を0.3～5.0モル%含有する芳香族ビニルポリマーからなる太さが1～60 μm の三次元的に連続した骨格と、その骨格間に直径が10～100 μm の三次元的に連続した空孔とからなる共連続構造体であって、全細孔容積が0.5～5ml/gであり、水湿潤状態での体積当りのイオン交換容量0.3～5mg当量/mlであり、イオン交換基が該多孔質イオン交

換体中に均一に分布している有機多孔質イオン交換体を、枠体の一方の側に封着されたカチオン交換膜と、該カチオン交換膜と他方の側に封着されたアニオン交換膜の間に配置された中間イオン交換膜とで形成される第1内部空間に充填し、更に、該中間イオン交換膜と他方の側に封着されたアニオン交換膜とで形成される第2内部空間に充填してなるものであって、電気式脱イオン水製造装置に使用されることを特徴とする脱イオンモジュールを提供するものである。

【0016】

また、本発明は、前記脱イオンモジュールを備える電気式脱イオン水製造装置を提供するものである。

【発明の効果】

10

【0017】

「第1のモノリスイオン交換体」及び「第2のモノリスイオン交換体」は、従来の連続気泡構造のモノリスや共連続構造のモノリスとは全く異なる新規な構造である。この脱イオンモジュールによれば、イオン交換膜間の空間に充填される多孔質イオン交換体は、例えば、平板状や円筒状に成形でき、且つ切断が容易なポリマー材を使用できるため、組み立てが容易で、簡易な構造とすることができる。また、本発明の電気式脱イオン水製造装置は、イオン交換体の強度が高く、通水時の圧力損失を低下させることができると共に、処理水水質を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

20

【図1】第1のモノリスイオン交換体におけるモノリスのSEM画像である。

【図2】図1のモノリスの表面における硫黄原子の分布状態を示したEPMA画像である。

【図3】図1のモノリスの断面（厚み）方向における硫黄原子の分布状態を示したEPMA画像である。

【図4】参考例1～11及び参考例20～23の差圧係数と体積当たりのイオン交換容量の相関を示す図である。

【図5】図1のSEM画像の断面として表れる骨格部を手動転写したものである。

【図6】第2のモノリスイオン交換体の共連続構造を模式的に示した図である。

【図7】共連続構造におけるモノリス中間体のSEM画像である。

30

【図8】共連続構造を有するモノリスカチオン交換体のSEM画像である。

【図9】共連続構造を有するモノリスカチオン交換体の表面における硫黄原子の分布状態を示したEPMA画像である。

【図10】共連続構造を有するモノリスカチオン交換体の断面（厚み）方向における硫黄原子の分布状態を示したEPMA画像である。

【図11】共連続構造を有する他のモノリスカチオン交換体のSEM画像である。

【図12】従来（特開2002-306976号）の有機多孔質体のSEM写真である。

【図13】本発明の脱イオンモジュールを説明する模式図である。

【図14】本発明の他の脱イオンモジュールを説明する模式図である。

40

【図15】本発明の電気式脱イオン水製造装置を説明する模式図である。

【図16】本発明の他の電気式脱イオン水製造装置を説明する模式図である。

【図17】本発明の他の電気式脱イオン水製造装置を説明する模式図である。

【図18】本発明の他の電気式脱イオン水製造装置を説明する模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の実施の形態におけるイオン吸着モジュールにおいて、枠体の内部空間、及び中間膜を有する枠体の2つの内部空間の少なくとも一方に充填されるのは、第1のモノリスイオン交換体又は第2のモノリスイオン交換体である。本明細書中、「モノリス状有機多孔質体」を単に「モノリス」と、「モノリス状有機多孔質イオン交換体」を単に「モノリスイオン交換体」と、「モノリス状の有機多孔質中間体」を単に「モノリス中間体」とも

50

言う。

【0020】

<第1のモノリスイオン交換体の説明>

第1のモノリスイオン交換体は、モノリスにイオン交換基を導入することで得られるものであり、気泡状のマクロポア同士が重なり合い、この重なる部分が水湿潤状態で平均直径30～300 μm 、好ましくは30～200 μm 、特に35～150 μm の開口（メソポア）となる連続マクロポア構造体である。モノリスイオン交換体の開口の平均直径は、モノリスにイオン交換基を導入する際、モノリス全体が膨潤するため、モノリスの開口の平均直径よりも大となる。開口の平均直径が30 μm 未満であると、通水時の圧力損失が大きくなってしまいうため好ましくなく、開口の平均直径が大き過ぎると、流体とモノリスイオン交換体との接触が不十分となり、その結果、イオン交換特性が低下してしまうため好ましくない。なお、本発明では、乾燥状態のモノリス中間体の開口の平均直径、乾燥状態のモノリスの開口の平均直径及び乾燥状態のモノリスイオン交換体の開口の平均直径は、水銀圧入法により測定される値である。また、水湿潤状態のモノリスイオン交換体の開口の平均直径は、乾燥状態のモノリスイオン交換体の開口の平均直径に、膨潤率を乗じて算出される値である。具体的には、水湿潤状態のモノリスイオン交換体の直径が x_1 （mm）であり、その水湿潤状態のモノリスイオン交換体を乾燥させ、得られる乾燥状態のモノリスイオン交換体の直径が y_1 （mm）であり、この乾燥状態のモノリスイオン交換体を水銀圧入法により測定したときの開口の平均直径が z_1 （ μm ）であったとすると、水湿潤状態のモノリスイオン交換体の開口の平均直径（ μm ）は、次式「水湿潤状態のモノリスイオン交換体の開口の平均直径（ μm ）＝ $z_1 \times (x_1 / y_1)$ 」で算出される。また、イオン交換基導入前の乾燥状態のモノリスの開口の平均直径、及びその乾燥状態のモノリスにイオン交換基導入したときの乾燥状態のモノリスに対する水湿潤状態のモノリスイオン交換体の膨潤率がわかる場合は、乾燥状態のモノリスの開口の平均直径に、膨潤率を乗じて、モノリスイオン交換体の空孔の水湿潤状態の平均直径を算出することもできる。

10

20

【0021】

第1のモノリスイオン交換体において、連続マクロポア構造体の切断面のSEM画像において、断面に表れる骨格部面積が、画像領域中、25～50%、好ましくは25～45%である。断面に表れる骨格部面積が、画像領域中、25%未満であると、細い骨格となり、体積当りのイオン交換容量が低下してしまうため好ましくなく、50%を超えると、骨格が太くなり過ぎ、イオン交換特性の均一性が失われるため、好ましくない。なお、特開2002-346392公報記載のモノリスは、実際には水に対する油相部の配合比を多くして骨格部分を太くしても、共通の開口を確保するためには配合比に限界があり、断面に表れる骨格部面積の最大値は画像領域中、25%を超えることはできない。

30

【0022】

SEM画像を得るための条件は、切断面の断面に表れる骨格部が鮮明に表れる条件であればよく、例えば倍率100～600、写真領域が約150mm \times 100mmである。SEM観察は、主観を排除したモノリスの任意の切断面の任意の箇所撮影された切断箇所や撮影箇所が異なる3枚以上、好ましくは5枚以上の画像で行なうのがよい。切断されるモノリスは、電子顕微鏡に供するため、乾燥状態のものである。SEM画像における切断面の骨格部を図1及び図5を参照して説明する。また、図5は、図1のSEM写真の断面として表れる骨格部を転写したものである。図1及び図5中、概ね不定形状で且つ断面で表れるものは本発明の「断面に表れる骨格部（符号12）」であり、図1に表れる円形の孔は開口（メソポア）であり、また、比較的大きな曲率や曲面のものはマクロポア（図5中の符号13）である。図5の断面に表れる骨格部面積は、矩形状の写真領域11中、28%である。このように、骨格部は明確に判断できる。

40

【0023】

SEM写真において、切断面の断面に表れる骨格部の面積の測定方法としては、特に制限されず、当該骨格部を公知のコンピューター処理などを行い特定した後、コンピューター

50

ーなどによる自動計算又は手動計算による算出方法が挙げられる。手動計算としては、不定形状物を、四角形、三角形、円形又は台形などの集合体に置き換え、それらを積層して面積を求める方法が挙げられる。

【0024】

また、第1のモノリスイオン交換体は、 $0.5 \sim 5 \text{ ml/g}$ 、好適には $0.8 \sim 4 \text{ ml/g}$ の全細孔容積を有するものである。全細孔容積が 0.5 ml/g 未満であると、流体透過時の圧力損失が大きくなってしまいうため好ましくなく、更に、単位断面積当りの透過流体量が小さくなり、処置能力が低下してしまうため好ましくない。一方、全細孔容積が 5 ml/g を超えると、体積当りのイオン交換容量が低下してしまうため好ましくない。本発明のモノリスは、開口の平均直径及び全細孔容積が上記範囲にあり、且つ骨太の骨格であるため、これを電気式脱イオン水製造装置のイオン交換体として用いた場合、強度が高く、通水量を大きく取れ、処理水水質が向上し、消費電力が小さくなる。なお、本発明では、モノリス（モノリス中間体、モノリス、モノリスイオン交換体）の全細孔容積は、水銀圧入法により測定される値である。また、モノリス（モノリス中間体、モノリス、モノリスイオン交換体）の全細孔容積は、乾燥状態でも、水湿潤状態でも、同じである。

10

【0025】

なお、第1のモノリスイオン交換体に水を透過させた際の圧力損失は、多孔質体を 1 m 充填したカラムに通水線速度（ LV ） 1 m/h で通水した際の圧力損失（以下、「差圧係数」と言う。）で示すと、 $0.001 \sim 0.1 \text{ MPa/m} \cdot LV$ の範囲、特に $0.001 \sim 0.05 \text{ MPa/m} \cdot LV$ であることが好ましい。透過速度および全細孔容積がこの範囲にあれば、これを電気式脱イオン水製造装置のイオン交換体として用いた場合、通水時の圧力損失を抑制し、処理水の水質を向上させる上に、十分な機械的強度を有しているため好ましい。

20

【0026】

第1のモノリスイオン交換体は、水湿潤状態での体積当りのイオン交換容量が $0.4 \sim 5.0 \text{ mg当量/ml}$ のイオン交換容量を有する。特開2002-306976号に記載されているような本発明とは異なる連続マクロポア構造を有する従来型のモノリス状有機多孔質イオン交換体では、実用的に要求される低い圧力損失を達成するために、開口径を大きくすると、全細孔容積もそれに伴って大きくなってしまいうため、体積当りのイオン交換容量が低下する、体積当りの交換容量を増加させるために全細孔容積を小さくしていくと、開口径が小さくなってしまいうため圧力損失が増加するといった欠点を有していた。それに対して、本発明のモノリスイオン交換体は、開口径を更に大きくすると共に、連続マクロポア構造体の骨格を太くする（骨格の壁部を厚くする）ことができるため、透過時の圧力損失を低く押さえたままに脱塩性能を飛躍的に大きくすることができる。体積当りのイオン交換容量が 0.4 mg当量/ml 未満であると、電気抵抗が大きくなるとともに、処理水の水質が低下してしまうため好ましくない。なお、本発明のモノリスイオン交換体の重量当りのイオン交換容量は特に限定されないが、イオン交換基が多孔質体の表面及び骨格内部にまで均一に導入しているため、 $3 \sim 5 \text{ mg当量/g}$ である。なお、イオン交換基が表面のみに導入された多孔質体のイオン交換容量は、多孔質体やイオン交換基の種類により一概には決定できないものの、せいぜい $500 \mu\text{g当量/g}$ である。

30

40

【0027】

第1のモノリスイオン交換体において、連続マクロポア構造体の骨格を構成する材料は、架橋構造を有する有機ポリマー材料である。該ポリマー材料の架橋密度は特に限定されないが、ポリマー材料を構成する全構成単位に対して、 $0.3 \sim 50 \text{ モル\%}$ 、好適には $0.3 \sim 5 \text{ モル\%}$ の架橋構造単位を含んでいることが好ましい。架橋構造単位が 0.3 モル\% 未満であると、機械的強度が不足するため好ましくなく、一方、 50 モル\% を越えると、多孔質体の脆化が進行し、柔軟性が失われるため好ましくなく、特に、イオン交換体の場合にはイオン交換基導入量が減少してしまうため好ましくない。該ポリマー材料の種類に特に制限はなく、例えば、ポリスチレン、ポリ（ α -メチルスチレン）、ポリビニルトルエン、ポリビニルベンジルクロライド、ポリビニルピフェニル、ポリビニルナフタレン

50

等の芳香族ビニルポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン等のポリ（ハロゲン化ポリオレフィン）；ポリアクリロニトリル等のニトリル系ポリマー；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸グリシジル、ポリアクリル酸エチル等の（メタ）アクリル系ポリマー等の架橋重合体が挙げられる。上記ポリマーは、単独のビニルモノマーと架橋剤を共重合させて得られるポリマーでも、複数のビニルモノマーと架橋剤を重合させて得られるポリマーであってもよく、また、二種類以上のポリマーがブレンドされたものであってもよい。これら有機ポリマー材料の中で、連続マクロポア構造形成の容易さ、イオン交換基導入の容易性と機械的強度の高さ、および酸・アルカリに対する安定性の高さから、芳香族ビニルポリマーの架橋重合体が好ましく、特に、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体やビニルベンジルクロライド-ジビニルベンゼン共重合体が好ましい材料として挙げられる。

10

【0028】

第1のモノリスイオン交換体のイオン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、イミノ二酢酸基、リン酸基、リン酸エステル基等のカチオン交換基；四級アンモニウム基、三級アミノ基、二級アミノ基、一級アミノ基、ポリエチレンイミン基、第三スルホニウム基、ホスホニウム基等のアニオン交換基が挙げられる。

【0029】

第1のモノリスイオン交換体において、導入されたイオン交換基は、多孔質体の表面のみならず、多孔質体の骨格内部にまで均一に分布している。ここで言う「イオン交換基が均一に分布している」とは、イオン交換基の分布が少なくとも μm オーダーで表面および骨格内部に均一に分布していることを指す。イオン交換基の分布状況は、E P M A等を用いることで、比較的簡単に確認することができる。また、イオン交換基が、モノリスの表面のみならず、多孔質体の骨格内部にまで均一に分布していると、表面と内部の物理的性質及び化学的性質を均一にできるため、膨潤及び収縮に対する耐久性が向上する。

20

【0030】

（第1のモノリスイオン交換体の製造方法）

第1のモノリスイオン交換体は、イオン交換基を含まない油溶性モノマー、界面活性剤及び水の混合物を攪拌することにより油中水滴型エマルジョンを調製し、次いで油中水滴型エマルジョンを重合させて全細孔容積が $5 \sim 16 \text{ ml/g}$ の連続マクロポア構造のモノリス状の有機多孔質中間体を得るI工程、ビニルモノマー、一分子中に少なくとも2個以上のビニル基を有する架橋剤、ビニルモノマーや架橋剤は溶解するがビニルモノマーが重合して生成するポリマーは溶解しない有機溶媒及び重合開始剤からなる混合物を調製するII工程、II工程で得られた混合物を静置下、且つ該I工程で得られたモノリス状の有機多孔質中間体の存在下に重合を行い、該有機多孔質中間体の骨格より太い骨格を有する骨太有機多孔質体を得るIII工程、該III工程で得られた骨太有機多孔質体にイオン交換基を導入するIV工程、を行なうことにより得られる。

30

【0031】

第1のモノリスイオン交換体の製造方法において、I工程は、特開2002-306976号公報記載の方法に準拠して行なえばよい。

【0032】

I工程のモノリス中間体の製造において、イオン交換基を含まない油溶性モノマーとしては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、四級アンモニウム基等のイオン交換基を含まず、水に対する溶解性が低く、親油性のモノマーが挙げられる。これらモノマーの好適なものとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルベンジルクロライド、ジビニルベンゼン、エチレン、プロピレン、イソブテン、ブタジエン、エチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。これらモノマーは、1種単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。ただし、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等の架橋性モノマーを少なくとも油溶性モノマーの一成分として選択し、その含有量を全油溶性モノマー中、 $0.3 \sim 50$ モル%、好ましくは $0.3 \sim 5$ モル%とすることが、後の工程でイオン交換基量を多く導入するに際して必要な機械的強度が得

40

50

られる点で好ましい。

【0033】

界面活性剤は、イオン交換基を含まない油性モノマーと水とを混合した際に、油中水滴型(W/O)エマルジョンを形成できるものであれば特に制限はなく、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノバルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等の非イオン界面活性剤；オレイン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等の陰イオン界面活性剤；ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド等の陽イオン界面活性剤；ラウリルジメチルベタイン等の両性界面活性剤を用いることができる。これら界面活性剤は1種単独又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。なお、油中水滴型エマルジョンとは、油相が連続相となり、その中に水滴が分散しているエマルジョンを言う。上記界面活性剤の添加量としては、油性モノマーの種類および目的とするエマルジョン粒子(マクロポア)の大きさによって大幅に変動するため一概には言えないが、油性モノマーと界面活性剤の合計量に対して約2~70%の範囲で選択することができる。

10

【0034】

また、I工程では、油中水滴型エマルジョン形成の際、必要に応じて重合開始剤を使用してもよい。重合開始剤は、熱及び光照射によりラジカルを発生する化合物が好適に用いられる。重合開始剤は水溶性であっても油性であってもよく、例えば、アゾビスイソプロピロニトリル、アゾビスシクロヘキサンニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素-塩化第一鉄、過硫酸ナトリウム-酸性亜硫酸ナトリウム、テトラメチルチウラムジスルフィド等が挙げられる。

20

【0035】

イオン交換基を含まない油性モノマー、界面活性剤、水及び重合開始剤とを混合し、油中水滴型エマルジョンを形成させる際の混合方法としては、特に制限はなく、各成分を一括して一度に混合する方法、油性モノマー、界面活性剤及び油性重合開始剤である油性成分と、水や水溶性重合開始剤である水溶性成分とを別々に均一溶解させた後、それぞれの成分を混合する方法などが使用できる。エマルジョンを形成させるための混合装置についても特に制限はなく、通常のみキサーやホモジナイザー、高圧ホモジナイザー等を用いることができ、目的のエマルジョン粒径を得るのに適切な装置を選択すればよい。また、混合条件についても特に制限はなく、目的のエマルジョン粒径を得ることができる攪拌回転数や攪拌時間を、任意に設定することができる。

30

【0036】

I工程で得られるモノリス中間体は、連続マクロポア構造を有する。これを重合系に共存させると、モノリス中間体の構造を鑄型として骨太の骨格を有する多孔構造が形成される。また、モノリス中間体は、架橋構造を有する有機ポリマー材料である。該ポリマー材料の架橋密度は特に限定されないが、ポリマー材料を構成する全構成単位に対して、0.3~50モル%、好ましくは0.3~5モル%の架橋構造単位を含んでいることが好ましい。架橋構造単位が0.3モル%未満であると、機械的強度が不足するため好ましくない。特に、全細孔容積が10~16ml/gと大きい場合には、連続マクロポア構造を維持するため、架橋構造単位を2モル%以上含有していることが好ましい。一方、50モル%を越えると、多孔質体の脆化が進行し、柔軟性が失われるため好ましくない。

40

【0037】

モノリス中間体のポリマー材料の種類としては、特に制限はなく、前述のモノリスのポリマー材料と同じものが挙げられる。これにより、モノリス中間体の骨格に同様のポリマーを形成して、骨格を太らせ均一な骨格構造のモノリスを得ることができる。

【0038】

モノリス中間体の全細孔容積は、5~16ml/g、好適には6~16ml/gである

50

。全細孔容積が小さ過ぎると、ビニルモノマーを重合させた後で得られるモノリスの全細孔容積が小さくなりすぎ、通水時の圧力損失が大きくなるため好ましくない。一方、全細孔容積が大き過ぎると、ビニルモノマーを重合させた後で得られるモノリスの構造が連続マクロポア構造から逸脱するため好ましくない。モノリス中間体の全細孔容積を上記数値範囲とするには、モノマーと水の比を、概ね 1 : 5 ~ 1 : 20 とすればよい。

【0039】

また、モノリス中間体は、マクロポアとマクロポアの重なり部分である開口（メソポア）の平均直径が乾燥状態で 20 ~ 200 μm である。開口の平均直径が 20 μm 未満であると、ビニルモノマーを重合させた後で得られるモノリスの開口径が小さくなり、通水過時の圧力損失が大きくなってしまふため好ましくない。一方、200 μm を超えると、ビニルモノマーを重合させた後で得られるモノリスの開口径が大きくなりすぎ、被処理水とモノリスイオン交換体との接触が不十分となり、その結果、脱塩効率が低下してしまふため好ましくない。モノリス中間体は、マクロポアの大きさや開口の径が揃った均一構造のものが好適であるが、これに限定されず、均一構造中、均一なマクロポアの大きさよりも大きな不均一なマクロポアが点在するものであってもよい。

10

【0040】

II工程は、ビニルモノマー、一分子中に少なくとも2個以上のビニル基を有する架橋剤、ビニルモノマーや架橋剤は溶解するがビニルモノマーが重合して生成するポリマーは溶解しない有機溶媒及び重合開始剤からなる混合物を調製する工程である。なお、I工程とII工程の順序はなく、I工程後にII工程を行ってもよく、II工程後にI工程を行ってもよい。

20

【0041】

II工程で用いられるビニルモノマーとしては、分子中に重合可能なビニル基を含有し、有機溶媒に対する溶解性が高い親油性のビニルモノマーであれば、特に制限はないが、上記重合系に共存させるモノリス中間体と同種類もしくは類似のポリマー材料を生成するビニルモノマーを選定することが好ましい。これらビニルモノマーの具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルベンジルクロライド、ビニルピフェニル、ビニルナフタレン等の芳香族ビニルモノマー；エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等の α -オレフィン；ブタジエン、イソプレン、クロロブレン等のジエン系モノマー；塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレン等のハロゲン化オレフィン；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸グリシジル等の（メタ）アクリル系モノマーが挙げられる。これらモノマーは、1種単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。本発明で好適に用いられるビニルモノマーは、スチレン、ビニルベンジルクロライド等の芳香族ビニルモノマーである。

30

【0042】

これらビニルモノマーの添加量は、重合時に共存させるモノリス中間体に対して、重量で3~40倍、好ましくは4~30倍である。ビニルモノマー添加量が多孔質体に対して3倍未満であると、生成したモノリスの骨格（モノリス骨格の壁部の厚み）を太くできず、体積当りの吸着容量やイオン交換基導入後の体積当りのイオン交換容量が小さくなってしまふため好ましくない。一方、ビニルモノマー添加量が40倍を超えると、開口径が小さくなり、通水時の圧力損失が大きくなってしまふため好ましくない。

40

【0043】

II工程で用いられる架橋剤は、分子中に少なくとも2個の重合可能なビニル基を含有し、有機溶媒への溶解性が高いものが好適に用いられる。架橋剤の具体例としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルピフェニル、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ブタンジオールジアクリレート等

50

が挙げられる。これら架橋剤は、1種単独又は2種以上を組み合わせで使用することができる。好ましい架橋剤は、機械的強度の高さと加水分解に対する安定性から、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルビフェニル等の芳香族ポリビニル化合物である。架橋剤使用量は、ビニルモノマーと架橋剤の合計量に対して0.3~50モル%、特に0.3~5モル%であることが好ましい。架橋剤使用量が0.3モル%未満であると、モノリスの機械的強度が不足するため好ましくない。一方、50モル%を越えると、モノリスの脆化が進行して柔軟性が失われる、イオン交換基の導入量が減少してしまうといった問題点が生じるため好ましくない。なお、上記架橋剤使用量は、ビニルモノマー/架橋剤重合時に共存させるモノリス中間体の架橋密度とほぼ等しくなるように用いることが好ましい。両者の使用量があまりに大きくかけ離れると、生成したモノリス中で架橋密度分布の偏りが生じ、イオン交換基導入反応時にクラックが生じやすくなる。

10

【0044】

II工程で用いられる有機溶媒は、ビニルモノマーや架橋剤は溶解するがビニルモノマーが重合して生成するポリマーは溶解しない有機溶媒、言い換えると、ビニルモノマーが重合して生成するポリマーに対する貧溶媒である。該有機溶媒は、ビニルモノマーの種類によって大きく異なるため一般的な具体例を列挙することは困難であるが、例えば、ビニルモノマーがスチレンの場合、有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、グリセリン等のアルコール類；ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の鎖状（ポリ）エーテル類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、ドデカン等の鎖状飽和炭化水素類；酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸セロソルブ、プロピオン酸エチル等のエステル類が挙げられる。また、ジオキサンやTHF、トルエンのようにポリスチレンの良溶媒であっても、上記貧溶媒と共に用いられ、その使用量が少ない場合には、有機溶媒として使用することができる。これら有機溶媒の使用量は、上記ビニルモノマーの濃度が30~80重量%となるように用いることが好ましい。有機溶媒使用量が上記範囲から逸脱してビニルモノマー濃度が30重量%未満となると、重合速度が低下したり、重合後のモノリス構造が本発明の範囲から逸脱してしまうため好ましくない。一方、ビニルモノマー濃度が80重量%を超えると、重合が暴走する恐れがあるため好ましくない。

20

30

【0045】

重合開始剤としては、熱及び光照射によりラジカルを発生する化合物が好適に用いられる。重合開始剤は油溶性であるほうが好ましい。本発明で用いられる重合開始剤の具体例としては、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、テトラメチルチウラムジスルフィド等が挙げられる。重合開始剤の使用量は、モノマーの種類や重合温度等によって大きく変動するが、ビニルモノマーと架橋剤の合計量に対して、約0.01~5%の範囲で使用することができる。

40

【0046】

III工程は、II工程で得られた混合物を静置下、且つ該II工程で得られたモノリス中間体の存在下に重合を行い、該モノリス中間体の骨格より太い骨格を有する骨太のモノリスを得る工程である。III工程で用いるモノリス中間体は、本発明の斬新な構造を有するモノリスを創出する上で、極めて重要な役割を担っている。特表平7-501140号等が開示されているように、モノリス中間体不存在下でビニルモノマーと架橋剤を特定の有機溶媒中で静置重合させると、粒子凝集型のモノリス状有機多孔質体得られる。それに対して、本発明のように上記重合系に連続マクロポア構造のモノリス中間体を存在さ

50

せると、重合後のモノリスの構造は劇的に変化し、粒子凝集構造は消失し、上述の骨太のモノリスが得られる。その理由は詳細には説明されていないが、モノリス中間体が存在しない場合は、重合により生じた架橋重合体が粒子状に析出・沈殿することで粒子凝集構造が形成されるのに対し、重合系に多孔質体（中間体）が存在すると、ビニルモノマー及び架橋剤が液相から多孔質体の骨格部に吸着又は分配され、多孔質体中で重合が進行して骨太骨格のモノリスが得られると考えられる。なお、開口径は重合の進行により狭められるが、モノリス中間体の全細孔容積が大きいいため、例え骨格が骨太になっても適度な大きさの開口径が得られる。

【0047】

反応容器の内容積は、モノリス中間体を反応容器中に存在させる大きさのものであれば特に制限されず、反応容器内にモノリス中間体を載置した際、平面視でモノリスの周りに隙間ができるもの、反応容器内にモノリス中間体が隙間無く入るもののいずれであってもよい。このうち、重合後の骨太のモノリスが容器内壁から押圧を受けることなく、反応容器内に隙間無く入るものが、モノリスに歪が生じることもなく、反応原料などの無駄がなく効率的である。なお、反応容器の内容積が大きく、重合後のモノリスの周りに隙間が存在する場合であっても、ビニルモノマーや架橋剤は、モノリス中間体に吸着、分配されるため、反応容器内の隙間部分に粒子凝集構造物が生成することはない。

10

【0048】

III工程において、反応容器中、モノリス中間体は混合物（溶液）で含浸された状態に置かれる。II工程で得られた混合物とモノリス中間体の配合比は、前述の如く、モノリス中間体に対して、ビニルモノマーの添加量が重量で3～40倍、好ましくは4～30倍となるように配合するのが好適である。これにより、適度な開口径を有しつつ、骨太の骨格を有するモノリスを得ることができる。反応容器中、混合物中のビニルモノマーと架橋剤は、静置されたモノリス中間体の骨格に吸着、分配され、モノリス中間体の骨格内で重合が進行する。

20

【0049】

重合条件は、モノマーの種類、開始剤の種類により様々な条件が選択できる。例えば、開始剤として2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸カリウム等を用いたときには、不活性雰囲気下の密封容器内において、30～100 で1～48時間加熱重合させればよい。加熱重合により、モノリス中間体の骨格に吸着、分配したビニルモノマーと架橋剤が該骨格内で重合し、該骨格を太らせる。重合終了後、内容物を取り出し、未反応ビニルモノマーと有機溶媒の除去を目的に、アセトン等の溶剤で抽出して骨太のモノリスを得る。

30

【0050】

次に、上記の方法によりモノリスを製造した後、イオン交換基を導入する方法が、得られるモノリスイオン交換体の多孔構造を厳密にコントロールできる点で好ましい。

【0051】

上記モノリスにイオン交換基を導入する方法としては、特に制限はなく、高分子反応やグラフト重合等の公知の方法を用いることができる。例えば、スルホン酸基を導入する方法としては、モノリスがスチレン-ジビニルベンゼン共重合体等であればクロロ硫酸や濃硫酸、発煙硫酸を用いてスルホン化する方法；モノリスに均一にラジカル開始基や連鎖移動基を骨格表面及び骨格内部に導入し、スチレンスルホン酸ナトリウムやアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸をグラフト重合する方法；同様にグリシジルメタクリレートグラフト重合した後、官能基変換によりスルホン酸基を導入する方法等が挙げられる。また、四級アンモニウム基を導入する方法としては、モノリスがスチレン-ジビニルベンゼン共重合体等であればクロロメチルメチルエーテル等によりクロロメチル基を導入した後、三級アミンと反応させる方法；モノリスをクロロメチルスチレンとジビニルベンゼンの共重合により製造し、三級アミンと反応させる方法；モノリスに、均一にラジカル開始基や連鎖移動基を骨格表面及び骨格内部導入し、N,N,N-トリメチルアンモニウ

40

50

ムエチルアクリレートやN, N, N - トリメチルアンモニウムプロピルアクリルアミドをグラフト重合する方法；同様にグリシジルメタクリレートをグラフト重合した後、官能基変換により四級アンモニウム基を導入する方法等が挙げられる。また、ペタインを導入する方法としては、上記の方法によりモノリスに三級アミンを導入した後、モノヨード酢酸を反応させ導入する方法等が挙げられる。これらの方法のうち、スルホン酸基を導入する方法については、クロロ硫酸を用いてスチレン-ジビニルベンゼン共重合体にスルホン酸基を導入する方法が、四級アンモニウム基を導入する方法としては、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体にクロロメチルメチルエーテル等によりクロロメチル基を導入した後、三級アミンと反応させる方法やクロロメチルスチレンとジビニルベンゼンの共重合によりモノリスを製造し、三級アミンと反応させる方法が、イオン交換基を均一かつ定量的に導入できる点で好ましい。なお、導入するイオン交換基としては、カルボン酸基、イミノ二酢酸基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基等のカチオン交換基；四級アンモニウム基、三級アミノ基、二級アミノ基、一級アミノ基、ポリエチレンイミン基、第三スルホニウム基、ホスホニウム基等のアニオン交換基が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0052】

第1のモノリスイオン交換体は、骨太のモノリスにイオン交換基が導入されるため例えば骨太モノリスの1.4~1.9倍のように大きく膨潤する。すなわち、特開2002-306976記載の従来モノリスにイオン交換基が導入されたものよりも膨潤度が遥かに大きい。このため、骨太モノリスの開口径が小さいものであっても、モノリスイオン交換体の開口径は概ね、上記倍率で大きくなる。また、開口径が膨潤で大きくなっても全細孔容積は変化しない。従って、第1のモノリスイオン交換体は、開口径が格段に大きいにもかかわらず、骨太骨格を有するため機械的強度が高い。

【0053】

<第2のモノリスイオン交換体の説明>

第2のモノリスイオン交換体は、イオン交換基が導入された全構成単位中、架橋構造単位を0.3~5.0モル%含有する芳香族ビニルポリマーからなる太さが1~60 μm の三次元的に連続した骨格と、その骨格間に直径が10~100 μm の三次元的に連続した空孔とからなる共連続構造体であって、全細孔容積が0.5~5 ml/g であり、水湿潤状態での体積当りのイオン交換容量が0.3~5 mg当量/ml であり、イオン交換基が該多孔質イオン交換体中に均一に分布している。

【0054】

第2のモノリスイオン交換体は、イオン交換基が導入された平均太さが水湿潤状態で1~60 μm 、好ましくは3~58 μm の三次元的に連続した骨格と、その骨格間に平均直径が水湿潤状態で10~100 μm 、好ましくは15~90 μm 、特に20~80 μm の三次元的に連続した空孔とからなる共連続構造体である。すなわち、共連続構造は図6の模式図に示すように、連続する骨格相61と連続する空孔相62とが絡み合っそれぞれが共に3次元的に連続する構造10である。この連続した空孔62は、従来連続気泡型モノリスや粒子凝集型モノリスに比べて空孔の連続性が高くその大きさに偏りがないため、極めて均一なイオンの吸着挙動が達成できる。また、骨格が太いため機械的強度が高い。

【0055】

第2のモノリスイオン交換体の骨格の太さ及び空孔の直径は、モノリスにイオン交換基を導入する際、モノリス全体が膨潤するため、モノリスの骨格の太さ及び空孔の直径よりも大となる。この連続した空孔は、従来連続気泡型モノリス状有機多孔質イオン交換体や粒子凝集型モノリス状有機多孔質イオン交換体に比べて空孔の連続性が高くその大きさに偏りがないため、極めて均一なイオンの吸着挙動が達成できる。三次元的に連続した空孔の直径が10 μm 未満であると、流体通過時の圧力損失が大きくなってしまいうため好ましくなく、100 μm を超えると、被処理水と有機多孔質イオン交換体との接触が不十分となり、その結果、イオン交換特性が不均一、すなわちイオン交換帯長さが長くなり、吸着したイオンの微量リークを起こし易いため好ましくない。また、骨格の太さが1 μm

未満であると、体積当りのイオン交換容量が低下する、機械的強度が低下する等の欠点が生じるため好ましくなく、一方、骨格の太さが大き過ぎると、イオン交換特性の均一性が失われ、イオン交換帯長さが長くなってしまいうため好ましくない。

【0056】

上記連続構造体の空孔の水湿潤状態での平均直径は、公知の水銀圧入法で測定した乾燥状態のモノリスイオン交換体の空孔の平均直径に、膨潤率を乗じて算出される値である。具体的には、水湿潤状態のモノリスイオン交換体の直径が x_2 (mm)であり、その水湿潤状態のモノリスイオン交換体を乾燥させ、得られる乾燥状態のモノリスイオン交換体の直径が y_2 (mm)であり、この乾燥状態のモノリスイオン交換体を水銀圧入法により測定したときの空孔の平均直径が z_2 (μm)であったとすると、モノリスイオン交換体の空孔の水湿潤状態での平均直径 (μm) は、次式「モノリスイオン交換体の空孔の水湿潤状態の平均直径 (μm) = $z_2 \times (x_2 / y_2)$ 」で算出される。また、イオン交換基導入前の乾燥状態のモノリスの空孔の平均直径、及びその乾燥状態のモノリスにイオン交換基導入したときの乾燥状態のモノリスに対する水湿潤状態のモノリスイオン交換体の膨潤率がわかる場合は、乾燥状態のモノリスの空孔の平均直径に、膨潤率を乗じて、モノリスイオン交換体の空孔の水湿潤状態の平均直径を算出することもできる。また、上記連続構造体の骨格の水湿潤状態での平均太さは、乾燥状態のモノリスイオン交換体のSEM観察を少なくとも3回行い、得られた画像中の骨格の太さを測定し、その平均値に、膨潤率を乗じて算出される値である。具体的には、水湿潤状態のモノリスイオン交換体の直径が x_3 (mm)であり、その水湿潤状態のモノリスイオン交換体を乾燥させ、得られる乾燥状態のモノリスイオン交換体の直径が y_3 (mm)であり、この乾燥状態のモノリスイオン交換体のSEM観察を少なくとも3回行い、得られた画像中の骨格の太さを測定し、その平均値が z_3 (μm)であったとすると、モノリスイオン交換体の連続構造体の骨格の水湿潤状態での平均太さ (μm) は、次式「モノリスイオン交換体の連続構造体の骨格の水湿潤状態の平均太さ (μm) = $z_3 \times (x_3 / y_3)$ 」で算出される。また、イオン交換基導入前の乾燥状態のモノリスの骨格の平均太さ、及びその乾燥状態のモノリスにイオン交換基導入したときの乾燥状態のモノリスに対する水湿潤状態のモノリスイオン交換体の膨潤率がわかる場合は、乾燥状態のモノリスの骨格の平均太さに、膨潤率を乗じて、モノリスイオン交換体の骨格の水湿潤状態の平均太さを算出することもできる。なお、骨格は棒状であり円形断面形状であるが、楕円断面形状等異径断面のものが含まれていてもよい。この場合の太さは短径と長径の平均である。

【0057】

第2のモノリスイオン交換体は、3次元的に連続した棒状骨格の太さが $10\ \mu\text{m}$ 未満であると、体積当りのイオン交換容量が低下してしまうため好ましくなく、 $100\ \mu\text{m}$ を超えると、脱塩特性の均一性が失われるため好ましくない。モノリスイオン交換体の壁部の定義及び測定方法などは、モノリスと同様である。

【0058】

また、第2のモノリスイオン交換体は、 $0.5 \sim 5\ \text{ml/g}$ の全細孔容積を有する。全細孔容積が $0.5\ \text{ml/g}$ 未満であると、流体透過時の圧力損失が大きくなってしまいうため好ましくなく、更に、単位断面面積当りの透過流体量が小さくなり、処理能力が低下してしまうため好ましくない。一方、全細孔容積が $5\ \text{ml/g}$ を超えると、体積当りのイオン交換容量が低下してしまうため好ましくない。三次元的に連続した空孔の大きさ及び全細孔容積が上記範囲にあれば、流体との接触が極めて均一で接触面積も大きいため、イオン交換帯長さが短くなり、吸着したイオンの微量リークを起し難い。また低圧力損失下で流体の透過が可能となるため、イオン交換体として優れた性能を発揮することができる。なお、モノリス(モノリス中間体、モノリス、モノリスイオン交換体)の全細孔容積は、乾燥状態でも、水湿潤状態でも、同じである。

【0059】

なお、第2のモノリスイオン交換体に水を透過させた際の圧力損失は、多孔質体を $1\ \text{m}$ 充填したカラムに通水線速度(LV) $1\ \text{m/h}$ で通水した際の圧力損失(以下、「差圧係

10

20

30

40

50

数」と言う。)で示すと、 $0.001 \sim 0.5 \text{ MPa} / \text{m} \cdot \text{LV}$ の範囲、特に $0.001 \sim 0.1 \text{ MPa} / \text{m} \cdot \text{LV}$ である。透過速度および全細孔容積がこの範囲にあれば、これを電気式脱イオン水製造装置のイオン交換体として用いた場合、通水時の圧力損失を抑制し、処理水の水質を向上させる上に、十分な機械的強度を有しているため好ましい。

【0060】

第2のモノリスイオン交換体において、共連続構造体の骨格を構成する材料は、全構成単位中、 $0.3 \sim 5$ モル%、好ましくは $0.5 \sim 3.0$ モル%の架橋構造単位を含んでいる芳香族ビニルポリマーであり疎水性である。架橋構造単位が 0.3 モル%未満であると、機械的強度が不足するため好ましくなく、一方、 5 モル%を越えると、多孔質体の構造が共連続構造から逸脱しやすくなる。該芳香族ビニルポリマーの種類に特に制限はなく、例えば、ポリスチレン、ポリ(-メチルスチレン)、ポリビニルトルエン、ポリビニルベンジルクロライド、ポリビニルピフェニル、ポリビニルナフタレン等が挙げられる。上記ポリマーは、単独のビニルモノマーと架橋剤を共重合させて得られるポリマーでも、複数のビニルモノマーと架橋剤を重合させて得られるポリマーであってもよく、また、二種類以上のポリマーがブレンドされたものであってもよい。これら有機ポリマー材料の中で、共連続構造形成の容易さ、イオン交換基導入の容易性と機械的強度の高さ、および酸・アルカリに対する安定性の高さから、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体やビニルベンジルクロライド-ジビニルベンゼン共重合体が好ましい。

10

【0061】

第2のモノリスイオン交換体は、水湿潤状態での体積当りの陽イオン交換容量が $0.3 \sim 5 \text{ mg当量} / \text{ml}$ のイオン交換容量を有する。特開2002-306976号に記載されているような本発明とは異なる連続マクロポア構造を有する従来型のモノリス状有機多孔質イオン交換体では、実用的に要求される低い圧力損失を達成するために、開口径を大きくすると、全細孔容積もそれに伴って大きくなってしまいうため、体積当りのイオン交換容量が低下する、体積当りの交換容量を増加させるために全細孔容積を小さくしていくと、開口径が小さくなってしまいうため圧力損失が増加するといった欠点を有していた。それに対して、本発明のモノリスイオン交換体は、三次元的に連続した空孔の連続性や均一性が高いため、全細孔容積を低下させても圧力損失はさほど増加しない。そのため、圧力損失を低く押さえたままで体積当りのイオン交換容量を飛躍的に大きくすることができ、電気抵抗が小さくなるとともに処理水質の向上にもつながる。なお、第2のモノリスイオン交換体の乾燥状態における重量当りのイオン交換容量は特に限定されないが、イオン交換基が多孔質体の骨格表面及び骨格内部にまで均一に導入しているため、 $3 \sim 5 \text{ mg当量} / \text{g}$ である。なお、イオン交換基が骨格表面のみに導入された多孔質体のイオン交換容量は、多孔質体やイオン交換基の種類により一概には決定できないものの、せいぜい $500 \mu \text{g当量} / \text{g}$ である。

20

30

【0062】

第2のモノリスイオン交換体におけるイオン交換基としては、第1のモノリスイオン交換体におけるイオン交換基と同様であり、その説明を省略する。第2のモノリスイオン交換体において、導入されたイオン交換基は、多孔質体の表面のみならず、多孔質体の骨格内部にまで均一に分布している。均一分布の定義は、第1のモノリスイオン交換体の均一分布の定義と同じである。

40

【0063】

(第2のモノリスイオン交換体の製造方法)

第2のモノリスイオン交換体は、イオン交換基を含まない油性モノマー、界面活性剤及び水の混合物を攪拌することにより油中水滴型エマルジョンを調製し、次いで油中水滴型エマルジョンを重合させて全細孔容積が $16 \text{ ml} / \text{g}$ を超え、 $30 \text{ ml} / \text{g}$ 以下の連続マクロポア構造のモノリス状の有機多孔質中間体を得るI工程、芳香族ビニルモノマー、一分子中に少なくとも2個以上のビニル基を有する全油性モノマー中、 $0.3 \sim 5$ モル%の架橋剤、芳香族ビニルモノマーや架橋剤は溶解するが芳香族ビニルモノマーが重合して生成するポリマーは溶解しない有機溶媒及び重合開始剤からなる混合物を調製するII工

50

程、I I工程で得られた混合物を静置下、且つI工程で得られたモノリス状の有機多孔質中間体の存在下に重合を行い、共連続構造体を得るI I I工程、該I I I工程で得られた共連続構造体にイオン交換基を導入するI V工程を行うことで得られる。

【0064】

第2のモノリスイオン交換体におけるモノリス中間体を得るI工程は、特開2002-306976号公報記載の方法に準拠して行なえばよい。

【0065】

すなわち、I工程において、イオン交換基を含まない油溶性モノマーとしては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、四級アンモニウム基等のイオン交換基を含まず、水に対する溶解性が低く、親油性のモノマーが挙げられる。これらモノマーの具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルベンジルククロライド、ビニルピフェニル、ビニルナフタレン等の芳香族ビニルモノマー；エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等の α -オレフィン；ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン系モノマー；塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレン等のハロゲン化オレフィン；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸グリシジル等の(メタ)アクリル系モノマーが挙げられる。これらモノマーの中で、好適なものとしては、芳香族ビニルモノマーであり、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルベンジルククロライド、ジビニルベンゼン等が挙げられる。これらモノマーは、1種単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。ただし、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等の架橋性モノマーを少なくとも油溶性モノマーの成分として選択し、その含有量を全油溶性モノマー中、0.3~5モル%、好ましくは0.3~3モル%とすることが、後の工程でイオン交換基量を多く導入するに際して必要な機械的強度が得られる点で好ましい。

10

20

【0066】

界面活性剤は、第1のモノリスイオン交換体のI工程で使用する界面活性剤と同様であり、その説明を省略する。

30

【0067】

また、I工程では、油中水滴型エマルジョン形成の際、必要に応じて重合開始剤を使用してもよい。重合開始剤は、熱及び光照射によりラジカルを発生する化合物が好適に用いられる。重合開始剤は水溶性であっても油溶性であってもよく、例えば、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、テトラメチルチウラムジスルフィド、過酸化水素-塩化第一鉄、過硫酸ナトリウム-酸性亜硫酸ナトリウム等が挙げられる。

40

【0068】

イオン交換基を含まない油溶性モノマー、界面活性剤、水及び重合開始剤とを混合し、油中水滴型エマルジョンを形成させる際の混合方法としては、第1のモノリスイオン交換体のI工程における混合方法と同様であり、その説明を省略する。

【0069】

第2のモノリスイオン交換体の製造方法において、I工程で得られるモノリス中間体は、架橋構造を有する有機ポリマー材料、好適には芳香族ビニルポリマーである。該ポリマー材料の架橋密度は特に限定されないが、ポリマー材料を構成する全構成単位に対して、0.3~5モル%、好ましくは0.3~3モル%の架橋構造単位を含んでいることが好ま

50

しい。架橋構造単位が0.3モル%未満であると、機械的強度が不足するため好ましくない。一方、5モル%を超えると、モノリスの構造が共連続構造を逸脱し易くなるため好ましくない。特に、全細孔容積が16~20ml/gと本発明の中では小さい場合には、共連続構造を形成させるため、架橋構造単位は3モル%未満とすることが好ましい。

【0070】

モノリス中間体のポリマー材料の種類は、第1のモノリスイオン交換体のモノリス中間体のポリマー材料の種類と同様であり、その説明を省略する。

【0071】

モノリス中間体の全細孔容積は、16ml/gを超え、30ml/g以下、好適には6~25ml/gである。すなわち、このモノリス中間体は、基本的には連続マクロポア構造ではあるが、マクロポアとマクロポアの重なり部分である開口(メソポア)が格段に大きいと、モノリス構造を構成する骨格が二次元の壁面から一次元の棒状骨格に限りなく近い構造を有している。これを重合系に共存させると、モノリス中間体の構造を鋳型として共連続構造の多孔質体が形成される。全細孔容積が小さ過ぎると、ビニルモノマーを重合させた後で得られるモノリスの構造が共連続構造から連続マクロポア構造に変化してしまうため好ましくなく、一方、全細孔容積が大き過ぎると、ビニルモノマーを重合させた後で得られるモノリスの機械的強度が低下したり、体積当たりのイオン交換容量が低下してしまうため好ましくない。モノリス中間体の全細孔容積を第2のモノリスイオン交換体の特定の範囲とするには、モノマーと水の比を、概ね1:20~1:40とすればよい。

【0072】

また、モノリス中間体は、マクロポアとマクロポアの重なり部分である開口(メソポア)の平均直径が乾燥状態で5~100μmである。開口の平均直径が5μm未満であると、ビニルモノマーを重合させた後で得られるモノリスの開口径が小さくなり、通水時の圧力損失が大きくなってしまうため好ましくない。一方、100μmを超えると、ビニルモノマーを重合させた後で得られるモノリスの開口径が大きくなりすぎ、被処理流体とモノリスイオン交換体との接触が不十分となり、その結果、イオン交換特性が低下してしまうため好ましくない。モノリス中間体は、マクロポアの大きさや開口の径が揃った均一構造のものが好適であるが、これに限定されず、均一構造中、均一なマクロポアの大きさよりも大きな不均一なマクロポアが点在するものであってもよい。

【0073】

第2のモノリスイオン交換体の製造方法において、I工程は、芳香族ビニルモノマー、一分子中に少なくとも2個以上のビニル基を有する全油溶性モノマー中、0.3~5モル%の架橋剤、芳香族ビニルモノマーや架橋剤は溶解するが芳香族ビニルモノマーが重合して生成するポリマーは溶解しない有機溶媒及び重合開始剤からなる混合物を調製する工程である。なお、I工程とII工程の順序はなく、I工程後にII工程を行ってもよく、II工程後にI工程を行ってもよい。

【0074】

第2のモノリスイオン交換体の製造方法において、II工程で用いられる芳香族ビニルモノマーとしては、分子中に重合可能なビニル基を含有し、有機溶媒に対する溶解性が高い親油性の芳香族ビニルモノマーであれば、特に制限はないが、上記重合系に共存させるモノリス中間体と同種類もしくは類似のポリマー材料を生成するビニルモノマーを選定することが好ましい。これらビニルモノマーの具体例としては、スチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルベンジルクロライド、ビニルピフェニル、ビニルナフタレン等が挙げられる。これらモノマーは、1種単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。本発明で好適に用いられる芳香族ビニルモノマーは、スチレン、ビニルベンジルクロライド等である。

【0075】

これら芳香族ビニルモノマーの添加量は、重合時に共存させるモノリス中間体に対して、重量で5~50倍、好ましくは5~40倍である。芳香族ビニルモノマー添加量が多孔質体に対して5倍未満であると、棒状骨格を太くできず、イオン交換基導入後の体積当り

10

20

30

40

50

のイオン交換容量が小さくなって、電気抵抗が大きくなるとともに処理水質の低下にもつながる。

【0076】

II工程で用いられる架橋剤は、分子中に少なくとも2個の重合可能なビニル基を含有し、有機溶媒への溶解性が高いものが好適に用いられる。架橋剤の具体例としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルピフェニル、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ブタンジオールジアクリレート等が挙げられる。これら架橋剤は、1種単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。好ましい架橋剤は、機械的強度の高さと加水分解に対する安定性から、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルピフェニル等の芳香族ポリビニル化合物である。架橋剤使用量は、ビニルモノマーと架橋剤の合計量（全油溶性モノマー）に対して0.3～5モル%、特に0.3～3モル%である。架橋剤使用量が0.3モル%未満であると、モノリスの機械的強度が不足するため好ましくなく、一方、多過ぎると、モノリスの脆化が進行して柔軟性が失われる、イオン交換基の導入量が減少してしまうといった問題点が生じるため好ましくない。なお、上記架橋剤使用量は、ビニルモノマー/架橋剤重合時に共存させるモノリス中間体の架橋密度とほぼ等しくなるように用いることが好ましい。両者の使用量があまりに大きくかけ離れると、生成したモノリス中で架橋密度分布の偏りが生じ、イオン交換基導入反応時にクラックが生じやすくなる。

10

【0077】

II工程で用いられる有機溶媒は、芳香族ビニルモノマーや架橋剤は溶解するが芳香族ビニルモノマーが重合して生成するポリマーは溶解しない有機溶媒、言い換えると、芳香族ビニルモノマーが重合して生成するポリマーに対する貧溶媒である。該有機溶媒は、芳香族ビニルモノマーの種類によって大きく異なるため一般的な具体例を列挙することは困難であるが、例えば、芳香族ビニルモノマーがスチレンの場合、有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール等のアルコール類；ジエチルエーテル、ブチルセロソルブ、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の鎖状（ポリ）エーテル類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、ドデカン等の鎖状飽和炭化水素類；酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸セロソルブ、プロピオン酸エチル等のエステル類が挙げられる。また、ジオキサンやTHF、トルエンのようにポリスチレンの良溶媒であっても、上記貧溶媒と共に用いられ、その使用量が少ない場合には、有機溶媒として使用することができる。これら有機溶媒の使用量は、上記芳香族ビニルモノマーの濃度が30～80重量%となるように用いることが好ましい。有機溶媒使用量が上記範囲から逸脱して芳香族ビニルモノマー濃度が30重量%未満となると、重合速度が低下したり、重合後のモノリス構造が本発明の範囲から逸脱してしまうため好ましくない。一方、芳香族ビニルモノマー濃度が80重量%を超えると、重合が暴走する恐れがあるため好ましくない。

20

30

【0078】

重合開始剤は、第1のモノリスイオン交換体のII工程で用いる重合開始剤と同様であり、その説明を省略する。

40

【0079】

第2のモノリスイオン交換体の製造方法において、III工程は、II工程で得られた混合物を静置下、且つ該II工程で得られたモノリス中間体の存在下に重合を行い、該モノリス中間体の連続マクロポア構造を共連続構造に変化させ、骨太骨格のモノリスを得る工程である。III工程で用いるモノリス中間体は、本発明の斬新な構造を有するモノリスを創出する上で、極めて重要な役割を担っている。特表平7-501140号等に関示されているように、モノリス中間体不存在下でビニルモノマーと架橋剤を特定の有機溶媒中で静置重合させると、粒子凝集型のモノリス状有機多孔質体得られる。それに対して、本発明の第2のモノリスのように上記重合系に特定の連続マクロポア構造のモノリス中間

50

体を存在させると、重合後のモノリスの構造は劇的に変化し、粒子凝集構造は消失し、上述の共連続構造のモノリスが得られる。その理由は詳細には説明されていないが、モノリス中間体が存在しない場合は、重合により生じた架橋重合体が粒子状に析出・沈殿することで粒子凝集構造が形成されるのに対し、重合系に全細孔容積が大きな多孔質体（中間体）が存在すると、ビニルモノマー及び架橋剤が液相から多孔質体の骨格部に吸着又は分配され、多孔質体中で重合が進行し、モノリス構造を構成する骨格が二次元の壁面から一次元の棒状骨格に変化して共連続構造を有するモノリス状有機多孔質体が形成されると考えられる。

【0080】

反応容器の内容積は、第1のモノリスイオン交換体の反応容器の内容積の説明と同様であり、その説明を省略する。

10

【0081】

III工程において、反応容器中、モノリス中間体は混合物（溶液）で含浸された状態に置かれる。II工程で得られた混合物とモノリス中間体の配合比は、前述の如く、モノリス中間体に対して、芳香族ビニルモノマーの添加量が重量で5～50倍、好ましくは5～40倍となるように配合するのが好適である。これにより、適度な大きさの空孔が三次元的に連続し、且つ骨太の骨格が三次元的に連続する共連続構造のモノリスを得ることができる。反応容器中、混合物中の芳香族ビニルモノマーと架橋剤は、静置されたモノリス中間体の骨格に吸着、分配され、モノリス中間体の骨格内で重合が進行する。

【0082】

共連続構造を有するモノリスの基本構造は、平均太さが乾燥状態で0.8～40 μm の三次元的に連続した骨格と、その骨格間に直径が8～80 μm の三次元的に連続した空孔が配置された構造である。上記三次元的に連続した空孔の平均直径は、水銀圧入法により細孔分布曲線を測定し、細孔分布曲線の極大値として得ることができる。モノリスの骨格の太さは、SEM観察を少なくとも3回行い、得られた画像中の骨格の平均太さを測定して算出すればよい。また、共連続構造を有するモノリスは、0.5～5 ml/g の全細孔容積を有する。

20

【0083】

重合条件は、第1のモノリスイオン交換体のIII工程の重合条件の説明と同様であり、その説明を省略する。

30

【0084】

IV工程において、共連続構造を有するモノリスにイオン交換基を導入する方法は、第1のモノリスイオン交換体における、モノリスにイオン交換基を導入する方法と同様であり、その説明を省略する。

【0085】

第2のモノリスイオン交換体は、共連続構造のモノリスにイオン交換基が導入されるため、例えばモノリスの1.4～1.9倍に大きく膨潤する。また、空孔径が膨潤で大きくなっても全細孔容積は変化しない。従って、第2のモノリスイオン交換体は、三次元的に連続する空孔の大きさが格段に大きいにもかかわらず、骨太骨格を有するため機械的強度が高い。また、骨格が太いため、水湿潤状態での体積当りのイオン交換容量を大きくでき、被処理水を低圧、大流量で長期間通水することが可能であり、電気式脱イオン水製造装置に充填して好適に用いることができる。

40

【0086】

本発明の電気式脱イオン水製造装置に使用される脱イオンモジュールとしては、例えば、図13に示すように、板状に成形した多孔質イオン交換体100を、枠体103の一方の側に封着されたカチオン交換膜101と、他方の側に封着されたアニオン交換膜102で形成される内部空間104に充填してなる脱イオンモジュール10A、あるいは、図14に示すように、板状に成形した多孔質イオン交換体100aを枠体103aの一方の側に封着されたカチオン交換膜101と、枠体103aと枠体103bの間に封着された中間イオン交換膜105とで形成される第1内部空間104aに充填し、更に、板状に成形

50

した多孔質イオン交換体 100b を中間イオン交換膜 105 と枠体 103b の他方の側に封着されたアニオン交換膜 102 とで形成される第 2 内部空間 104b に充填してなる脱イオンモジュール 10B が挙げられる。すなわち、本発明の多孔質イオン交換体の脱イオンモジュールへの充填の態様は、脱イオン水製造の目的を達成するものであれば特に制限されるものではないが、従来の脱イオンモジュールにおけるイオン交換体を本発明の多孔質イオン交換体で置き換えた充填態様を採ることができる。また、本発明の脱イオンモジュールは、枠体を使用することなく、イオン交換膜と多孔質イオン交換体を予め、接着剤などを用いて張り合わせて作製することができ、電気式脱イオン水製造装置の組み立て作業を簡便化することができる。

【0087】

本発明の電気式脱イオン水製造装置としては、上記脱イオンモジュールを備えるものであり、多孔質イオン交換体に捕捉せしめた不純物イオンを電氣的に排除して、脱イオン水を製造する装置であれば、特に制限されず、平板型、円筒型及びスパイラル型の電気式脱イオン水製造装置が挙げられる。平板型電気式脱イオン水製造装置は、例えば、カチオン交換膜とアニオン交換膜との間に多孔質イオン交換体を充填してなる脱塩室と、上記カチオン交換膜、アニオン交換膜を介して脱塩室の両側に設けられた濃縮室と、これらの両側に配置された陽極と、陰極とを備えてなる装置、カチオン交換膜と、カチオン交換膜とアニオン交換膜の間に配置される中間イオン交換膜とで形成される第 1 小脱塩室、及び該中間イオン交換膜とアニオン交換膜とで形成される第 2 小脱塩室に、それぞれ多孔質イオン交換体を充填してなる脱塩室と、上記カチオン交換膜、アニオン交換膜を介して脱塩室の両側に設けられた濃縮室と、これらの両側に配置された陽極と、陰極とを備えてなる装置、が使用できる。

【0088】

以下、本発明の実施の形態における電気式脱イオン水製造装置を図 15 を参照して説明する。図 15 において、1 は脱塩室、2 は濃縮室で、これらの脱塩室 1 を構成するには前述の様なモジュール品として作製される。脱イオンモジュールの数は処理能力などの使用条件によって適宜に決定されるもので、図 15 では、図面の簡素化を目的に脱イオンモジュールは 2 個で表示する。図 15 の装置で使用される脱イオンモジュール 10A は、カチオン交換基を導入した多孔質カチオン交換体 100d、アニオン交換基を導入した多孔質アニオン交換体 100e、をそれぞれ小ブロック状に製作し、被処理水の流入側より多孔質カチオン交換体 100d、多孔質アニオン交換体 100e、多孔質カチオン交換体 100d、多孔質アニオン交換体 100e となるように積層し、これをアニオン交換膜 102 とカチオン交換膜 101 で挟むように構成した態様である。脱イオンモジュール 10A は離間して複数並設される。各脱イオンモジュール 10A、10A 間には枠状に形成されたゴムパッキン等の水密部材からなるスペーサー（不図示）が介在され、このようにして形成される空間部を濃縮室 2 として構成する。脱塩室 1 と濃縮室 2 との交互配列体の両側部に陽極 110 と陰極 109 を配置し、陽極 110、陰極 109 の近傍にそれぞれ仕切り膜 113、114 を設け、該仕切り膜 113 と陽極 110 との間の空間部を陽極室 111 とし、該仕切り膜 114 と陰極 109 との間の空間部を陰極室 112 として構成する。図 15 では図示の関係で多孔質イオン交換体とその両側に位置するアニオン交換膜 102、カチオン交換膜 101 とは離間しているようになっているが、実際は多孔質イオン交換体とアニオン交換膜 102、カチオン交換膜 101 とは密着している。なお、後述する図 16 ~ 図 18 においても脱塩室を形成するモノリス状の多孔質イオン交換体とイオン交換膜は密着している。

【0089】

図 15 の電気式脱イオン水製造装置は、次のように操作される。まず、被処理水を脱塩室 1 内に流入し、濃縮水を濃縮室 2 内に流入し、且つ陽極室 111、陰極室 112 にそれぞれ電極水を流入する。濃縮水としては、通常、脱塩室 1 に供給する被処理水と同じものが使用される。一方、陽極 110、陰極 109 間に電圧を印加し、被処理水、濃縮水の流れ方向に対して直角方向に直流電流を通じる。脱塩室 1 内に流入された被処理水は、多孔

10

20

30

40

50

質イオン交換体のマクロポア及びメソポア（開口）からなる連続気泡構造内あるいは共連続構造内を流通する際、該連続気泡構造内に導入されたイオン交換基にイオンが捕捉され、該イオンはイオン交換膜 101、102 を通って濃縮室 2 内に排除される。

【0090】

他の実施の形態の電気式脱イオン水製造装置を図 16～図 18 に示す。図 16～図 18 において、同一構成要素には同一符号を付して、その説明を省略し、異なる点について主に説明する。図 16 において、図 15 と異なる点は、脱イオンモジュールの積層形態を変えた点にあり、図 16 の装置で使用される脱イオンモジュール 10A は、多孔質カチオン交換体 100d と多孔質アニオン交換体 100e を、互いに多孔質イオン交換体の側面を当接させ、該当接面とは反対側の両側をアニオン交換膜 102 とカチオン交換膜 101 で挟むように構成した態様である。

10

【0091】

図 17 において、図 15 と異なる点は、2 個の脱イオンモジュールを直列に接続し、一方の脱イオンモジュールの流出水を他方の脱イオンモジュールの被処理水とした点にある。すなわち、図 17 の装置で使用される脱イオンモジュール 10A は、カチオン交換基を導入した多孔質カチオン交換体 100d とアニオン交換基を導入した多孔質アニオン交換体 100e をそれぞれアニオン交換膜 102 とカチオン交換膜 101 で挟むように充填して、それぞれを脱カチオンモジュール 10A₁ と脱アニオンモジュール 10A₂ とし、脱アニオンモジュール 10A₂ の流出水を脱カチオンモジュール 10A₁ の被処理水としたものである。

20

【0092】

図 15～図 17 の装置で使用される脱イオンモジュールはいずれも、図 13 に示す脱イオンモジュール 10A が使用できる。

【0093】

一方、図 18 の装置で使用される脱イオンモジュールは、図 14 に示す脱イオンモジュール 10B が使用できる。すなわち、図 18 の装置は、一側のカチオン交換膜 101、他側のアニオン交換膜 102 及びカチオン交換膜 101 とアニオン交換膜 102 の間に位置する中間イオン交換膜 105 で区画される 2 つの小脱塩室 1a、1b のカチオン交換膜 101 側の小脱塩室 1b に多孔質アニオン交換体と多孔質カチオン交換体の積層体 100f を充填し、アニオン交換膜 102 側の小脱塩室 1a に多孔質アニオン交換体 100e を充填して脱塩室 1 を構成し、カチオン交換膜 101、アニオン交換膜 102 を介して脱塩室の両側に濃縮室 2 を設け、これらの脱塩室 1 及び濃縮室 2 を陽極 110 と陰極 109 の間に配置して構成される。本例では、中間イオン交換膜 105 はアニオン交換膜を使用している。

30

【0094】

図 18 の電気式脱イオン水製造装置は、次のように操作される。まず、被処理水を小脱塩室 1a 内に流入し、次いで、小脱塩室 1a の流出水を隣接する他の小脱塩室 1b に流入し、濃縮水を濃縮室 2 内に流入し、且つ陽極室 111、陰極室 112 にそれぞれ電極水を流入する。濃縮水としては、通常、小脱塩室 1a に供給する被処理水と同じものが使用される。一方、陽極 110、陰極 109 間に電圧を印加し、被処理水、濃縮水の流れ方向に対して直角方向に直流電流を通じる。小脱塩室 1a 内に流入された被処理水は、多孔質アニオン交換体 100e のマクロポア及びメソポアからなる連続気泡構造内あるいは共連続構造内を流通する際、該連続気泡構造内に導入されたイオン交換基にイオンが捕捉され、除去される。更に、小脱塩室 1a の流出水は多孔質アニオン交換体と多孔質カチオン交換体の積層体 100f のマクロポア及びメソポアからなる連続気泡構造内あるいは共連続構造内を流通する際、該連続気泡構造内に導入されたイオン交換基にイオンが捕捉され、除去される。濃縮水は各濃縮室を上昇し、カチオン交換膜 101 及びアニオン交換膜 102 を介して移動してくる不純物イオンを受取り、不純物イオンを濃縮した濃縮水として系外へ排出される。

40

【0095】

50

(実施例)

次に、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

【0096】

<第1のモノリスイオン交換体の製造(参考例1)>

(I工程;モノリス中間体の製造)

スチレン19.2g、ジビニルベンゼン1.0g、ソルビタンモノオレエート(以下SMOと略す)1.0gおよび2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.26gを混合し、均一に溶解させた。次に、当該スチレン/ジビニルベンゼン/SMO/2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)混合物をTHF1.8mlを含有する180gの純水に添加し、遊星式攪拌装置である真空攪拌脱泡ミキサー(イーエムイー社製)を用いて5~20の温度範囲において減圧下攪拌して、油中水滴型エマルジョンを得た。このエマルジョンを反応容器に速やかに移し、密封後静置下で60、24時間重合させた。重合終了後、内容物を取り出し、イソプロパノールで抽出した後、減圧乾燥して、連続マクロポア構造を有するモノリス中間体を製造した。水銀圧入法により測定した該モノリス中間体のマクロポアとマクロポアが重なる部分の開口(メソポア)の平均直径は56μm、全細孔容積は7.5ml/gであった。

10

【0097】

(モノリスの製造)

次いで、スチレン49.0g、ジビニルベンゼン1.0g、1-デカノール50g、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.5gを混合し、均一に溶解させた(I I工程)。次に上記モノリス中間体を外径70mm、厚さ約20mmの円盤状に切断して、7.6g分取した。分取したモノリス中間体を内径90mmの反応容器に入れ、当該スチレン/ジビニルベンゼン/1-デカノール/2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)混合物に浸漬させ、減圧チャンパー中で脱泡した後、反応容器を密封し、静置下60で24時間重合させた。重合終了後、厚さ約30mmのモノリス状の内容物を取り出し、アセトンでソックスレー抽出した後、85で一夜減圧乾燥した(I I I工程)。

20

【0098】

このようにして得られたスチレン/ジビニルベンゼン共重合体よりなる架橋成分を1.3モル%含有したモノリス(乾燥体)の内部構造を、SEMにより観察した結果を図1に示す。図1のSEM画像は、モノリスを任意の位置で切断して得た切断面の任意の位置における画像である。図1から明らかのように、当該モノリスは連続マクロポア構造を有しており、連続マクロポア構造体を構成する骨格が比較例の図12のものとは比べて遥かに太く、また、骨格を構成する壁部の厚みが厚いものであった。

30

【0099】

次ぎに、得られたモノリスを主観を排除して上記位置とは異なる位置で切断して得たSEM画像2点、都合3点から壁部の厚みと断面に表れる骨格部面積を測定した。壁部の厚みは1つのSEM写真から得た8点の平均であり、骨格部面積は画像解析により求めた。なお、壁部は前述の定義のものである。また、骨格部面積は3つのSEM画像の平均で示した。この結果、壁部の平均厚みは30μm、断面で表れる骨格部面積はSEM画像中28%であった。また、水銀圧入法により測定した当該モノリスの開口の平均直径は31μm、全細孔容積は2.2ml/gであった。結果を表1及び表2にまとめて示す。表1中、仕込み欄は左から順に、I I工程で用いたビニルモノマー、架橋剤、I工程で得られたモノリス中間体、I I工程で用いた有機溶媒を示す。

40

【0100】

(モノリスカチオン交換体の製造)

上記の方法で製造したモノリスを、外径70mm、厚み約15mmの円盤状に切断した。モノリスの重量は27gであった。これにジクロロメタン1500mlを加え、35で1時間加熱した後、10以下まで冷却し、クロロ硫酸145gを徐々に加え、昇温して

50

35 で24時間反応させた。その後、メタノールを加え、残存するクロロ硫酸をクエンチした後、メタノールで洗浄してジクロロメタンを除き、更に純水で洗浄して連続マクロポア構造を有するモノリスカチオン交換体を得た。

【0101】

得られたカチオン交換体の反応前後の膨潤率は1.7倍であり、体積当りのイオン交換容量は、水湿潤状態で0.67mg当量/mlであった。水湿潤状態での有機多孔質イオン交換体の開口の平均直径を、有機多孔質体の値と水湿潤状態のカチオン交換体の膨潤率から見積もったところ54 μ mであり、モノリスと同様の方法で求めた骨格を構成する壁部の平均厚みは50 μ m、骨格部面積はSEM写真の写真領域中28%、全細孔容積は2.2mlであった。また、該モノリスカチオン交換体のナトリウムイオンに関するイオン交換帯長さは、LV=20m/hにおいて22mmであった。また、水を透過させた際の圧力損失の指標である差圧係数は、0.016MPa/m \cdot LVであった。その結果を表2にまとめて示す。

10

【0102】

次に、モノリスカチオン交換体中のスルホン酸基の分布状態を確認するため、EPMAにより硫黄原子の分布状態を観察した。結果を図2及び図3に示す。図2は硫黄原子のカチオン交換体の表面における分布状態を示したものであり、図3は硫黄原子のカチオン交換体の断面(厚み)方向における分布状態を示したものである。図2及び図3より、スルホン酸基はカチオン交換体の骨格表面及び骨格内部(断面方向)にそれぞれ均一に導入されていることがわかる。

20

【0103】

<第1のモノリスイオン交換体の製造(参考例2~11)>

(モノリスの製造)

スチレンの使用量、架橋剤の種類と使用量、有機溶媒の種類と使用量、スチレン及びジビニルベンゼン含浸重合時に共存させるモノリス中間体の多孔構造、架橋密度および使用量を表1に示す配合量に変更した以外は、参考例1と同様の方法でモノリスを製造した。その結果を表1及び表2に示す。なお、参考例2~11のSEM画像(不図示)及び表2から、参考例2~11のモノリスの開口の平均直径は22~70 μ mと大きく、骨格を構成する壁部の平均厚みも25~50 μ mと厚く、骨格部面積はSEM画像領域中26~44%と骨太のモノリスであった。

30

【0104】

(モノリスカチオン交換体の製造)

上記の方法で製造したモノリスを、それぞれ参考例1と同様の方法でクロロ硫酸と反応させ、連続マクロポア構造を有するモノリスカチオン交換体を製造した。その結果を表2に示す。参考例2~11のモノリスカチオン交換体の開口の平均直径は46~138 μ mであり、骨格を構成する壁部の平均厚みも45~110 μ mと厚く、骨格部面積はSEM画像領域中26~44%であり、体積当りの交換容量も大きな値を示した。イオン交換帯長さも従来のもものよりも短く、差圧係数も低い値を示した。また、参考例8のモノリスカチオン交換体については、機械的特性の評価も行なった。

40

【0105】

(モノリスカチオン交換体の機械的特性評価)

参考例8で得られたモノリスカチオン交換体を、水湿潤状態で4mm \times 5mm \times 10mmの短冊状に切り出し、引張強度試験の試験片とした。この試験片を引張試験機に取り付け、ヘッドスピードを0.5mm/分に設定し、水中、25にて試験を行った。その結果、引張強度、引張弾性率はそれぞれ45kPa、50kPaであり、従来モノリスカチオン交換体に比べて格段に大きな値を示した。また、引張破断伸びは25%であり、従来モノリスカチオン交換体よりも大きな値であった。

【0106】

参考例12及び13

(モノリスの製造)

50

スチレンの使用量、架橋剤の使用量、有機溶媒の使用量を表 1 に示す配合量に変更した以外は、参考例 1 と同様の方法で参考例 4 と同じ組成・構造のモノリスを製造した。なお、参考例 1 3 は内径 75 mm の反応容器に代えて、内径 110 mm の反応容器を用いた以外は、参考例 1 2 と同様の方法で行ったものである。その結果を表 1 及び表 2 に示す。

【0107】

(モノリスアニオン交換体の製造)

上記の方法で製造したモノリスを、外径 70 mm、厚み約 15 mm の円盤状に切断した。これにジメトキシメタン 1400 ml、四塩化スズ 20 ml を加え、氷冷下クロロ硫酸 560 ml を滴下した。滴下終了後、昇温して 35℃、5 時間反応させ、クロロメチル基を導入した。反応終了後、母液をサイフォンで抜き出し、THF/水 = 2/1 の混合溶媒で洗淨した後、更に THF で洗淨した。このクロロメチル化モノリス状有機多孔質体に THF 1000 ml とトリメチルアミン 30% 水溶液 600 ml を加え、60℃、6 時間反応させた。反応終了後、生成物をメタノール/水混合溶媒で洗淨し、次いで純水で洗淨して単離した。

10

【0108】

参考例 1 2 及び参考例 1 3 のアニオン交換体の体積当りのイオン交換容量、水湿潤状態での有機多孔質イオン交換体の開口の平均直径、モノリスと同様の方法で求めた骨格を構成する壁部の平均厚み、骨格部面積 (SEM 写真の写真領域中に占める割合)、全細孔容積、イオン交換帯長さ及び差圧係数などを表 2 にまとめて示した。

20

【0109】

次に、多孔質アニオン交換体中の四級アンモニウム基の分布状態を確認するため、アニオン交換体を塩酸水溶液で処理して塩化物型とした後、EPM A により塩素原子の分布状態を観察した。その結果、塩素原子はアニオン交換体の骨格表面のみならず、骨格内部にも均一に分布しており、四級アンモニウム基がアニオン交換体中に均一に導入されていることが確認できた。

【0110】

<第 2 のモノリスイオン交換体の製造 (参考例 1 4)>

(I 工程;モノリス中間体の製造)

スチレン 5.4 g、ジビニルベンゼン 0.17 g、ソルビタンモノオレエート (以下 SMO と略す) 1.4 g および 2,2'-アゾビス (イソブチロニトリル) 0.26 g を混合し、均一に溶解させた。次に、当該スチレン/ジビニルベンゼン/SMO/2,2'-アゾビス (イソブチロニトリル) 混合物を 180 g の純水に添加し、遊星式攪拌装置である真空攪拌脱泡ミキサー (イーエムイー社製) を用いて 5~20℃ の温度範囲において減圧下攪拌して、油中水滴型エマルジョンを得た。このエマルジョンを速やかに反応容器に移し、密封後静置下で 60℃、24 時間重合させた。重合終了後、内容物を取り出し、メタノールで抽出した後、減圧乾燥して、連続マクロポア構造を有するモノリス中間体を製造した。このようにして得られたモノリス中間体 (乾燥体) の内部構造を SEM 画像 (図 7) により観察したところ、隣接する 2 つのマクロポアを区画する壁部は極めて細く棒状であるものの、連続気泡構造を有しており、水銀圧入法により測定したマクロポアとマクロポアが重なる部分の開口 (メソポア) の平均直径は 70 μm、全細孔容積は 21.0 ml/g であった。

30

40

【0111】

(共連続構造モノリスの製造)

次いで、スチレン 76.0 g、ジビニルベンゼン 4.0 g、1-デカノール 120 g、2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 0.8 g を混合し、均一に溶解させた (II 工程)。次に上記モノリス中間体を直径 70 mm、厚さ約 40 mm の円盤状に切断して 4.1 g を分取した。分取したモノリス中間体を内径 75 mm の反応容器に入れ、当該スチレン/ジビニルベンゼン/1-デカノール/2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 混合物に浸漬させ、減圧チャンパー中で脱泡した後、反応容器を密封し、静置下 60℃ で 24 時間重合させた。重合終了後、厚さ約 60 mm のモノリス状の内容物を

50

取り出し、アセトンでソックスレー抽出した後、85 で一夜減圧乾燥した（III工程）。

【0112】

このようにして得られたスチレン/ジビニルベンゼン共重合体よりなる架橋成分を3.2モル%含有したモノリス（乾燥体）の内部構造をSEMにより観察したところ、当該モノリスは骨格及び空孔はそれぞれ3次元的に連続し、両相が絡み合った共連続構造であった。また、SEM画像から測定した骨格の太さは10 μ mであった。また、水銀圧入法により測定した当該モノリスの3次元的に連続した空孔の大きさは17 μ m、全細孔容積は2.9ml/gであった。その結果を表3及び4にまとめて示す。表4中、骨格の太さは骨格の直径で表した。

10

【0113】

（共連続構造モノリス状カチオン交換体の製造）

上記の方法で製造したモノリスを、直径75mm、厚み約15mmの円盤状に切断した。モノリスの重量は18gであった。これにジクロロメタン1500mlを加え、35で1時間加熱した後、10以下まで冷却し、クロロ硫酸99gを徐々に加え、昇温して35で24時間反応させた。その後、メタノールを加え、残存するクロロ硫酸をクエンチした後、メタノールで洗浄してジクロロメタンを除き、更に純水で洗浄して共連続構造を有するモノリスカチオン交換体を得た。

【0114】

得られたカチオン交換体を一部切り出し、乾燥させた後、その内部構造をSEMにより観察したところ、当該モノリスカチオン体は共連続構造を維持していることを確認した。そのSEM画像を図8に示す。また、該カチオン交換体の反応前後の膨潤率は1.4倍であり、体積当りのイオン交換容量は水湿潤状態で0.74mg当量/mlであった。水湿潤状態でのモノリスの連続空孔の大きさを、モノリスの値と水湿潤状態のカチオン交換体の膨潤率から見積もったところ24 μ mであり、骨格の直径は14 μ m、全細孔容積は2.9ml/gであった。

20

【0115】

また、水を透過させた際の圧力損失の指標である差圧係数は、0.052MPa/m \cdot LVであった。更に、該モノリスカチオン交換体のナトリウムイオンに関するイオン交換帯長さを測定したところ、LV=20m/hにおけるイオン交換帯長さは16mmであり、市販の強酸性カチオン交換樹脂であるアンバーライトIR120B（ロームアンドハース社製）の値（320mm）に比べて圧倒的に短いばかりでなく、従来の連続気泡構造を有するモノリス状多孔質カチオン交換体の値に比べても短かった。その結果を表4にまとめて示す。

30

【0116】

次に、モノリスカチオン交換体中のスルホン酸基の分布状態を確認するため、EPMAにより硫黄原子の分布状態を観察した。その結果を図9及び図10に示す。図9及び図10共に、左右の写真はそれぞれ対応している。図9は硫黄原子のカチオン交換体の表面における分布状態を示したものであり、図10は硫黄原子のカチオン交換体の断面（厚み）方向における分布状態を示したものである。図9左側の写真中、左右傾斜して延びるものが骨格部であり、図10左側の写真中、2つの円形状は骨格の断面である。図9及び図10より、スルホン酸基はカチオン交換体の骨格表面及び骨格内部（断面方向）にそれぞれ均一に導入されていることがわかる。

40

【0117】

<第2のモノリスイオン交換体の製造（参考例15～17）>

（共連続構造を有するモノリスの製造）

スチレンの使用量、架橋剤の使用量、有機溶媒の使用量、スチレン及びジビニルベンゼン含浸重合時に共存させるモノリス中間体の多孔構造、架橋密度及び使用量を表3に示す配合量に変更した以外は、参考例14と同様の方法で共連続構造を有するモノリスを製造した。なお、参考例17は内径75mmの反応容器に代えて、内径110mmの反応容器

50

を用いた以外は、参考例 1 4 と同様の方法で行ったものである。その結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0118】

(共連続構造を有するモノリスの製造)

スチレンの使用量、架橋剤の使用量、有機溶媒の種類と使用量、スチレン及びジビニルベンゼン含浸重合時に共存させるモノリス中間体の多孔構造、架橋密度および使用量を表 4 に示す配合量に変更した以外は、参考例 1 4 と同様の方法で共連続構造を有するモノリスを製造した。その結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0119】

(共連続構造を有するモノリスカチオン交換体の製造)

上記の方法で製造したモノリスを、それぞれ参考例 1 4 と同様の方法でクロロ硫酸と反応させ、共連続構造を有するモノリスカチオン交換体を製造した。その結果を表 4 に示す。また、得られた共連続構造を有するモノリスカチオン交換体の内部構造は、不図示の SEM 画像及び表 4 から参考例 1 5 ~ 1 7 で得られたモノリスカチオン交換体はイオン交換体長さは従来のものより短く、差圧係数も低い値を示した。また単位体積当りの交換容量も従来のものより大きな値を示した。また、参考例 1 5 のモノリスカチオン交換体については、機械的特性の評価も行なった。

【0120】

(モノリスカチオン交換体の機械的特性評価)

参考例 1 5 で得られたモノリスカチオン交換体を、水湿潤状態で 4 mm x 5 mm x 1 0 mm の短冊状に切り出し、引張強度試験の試験片とした。この試験片を引張試験機に取り付け、ヘッドスピードを 0 . 5 mm / 分に設定し、水中、2 5 にて試験を行った。その結果、引張強度、引張弾性率はそれぞれ 2 3 k P a 、 1 5 k P a であり、従来モノリスカチオン交換体に比べて格段に大きな値を示した。また、引張破断伸びは 5 0 % であり、従来モノリスカチオン交換体よりも大きな値であった。

【0121】

参考例 1 8 及び 1 9

(共連続構造を有するモノリスの製造)

スチレンの使用量、架橋剤の使用量、有機溶媒の使用量、スチレン及びジビニルベンゼン含浸重合時に共存させるモノリス中間体の多孔構造、架橋密度及び使用量を表 4 に示す配合量に変更した以外は、参考例 1 4 と同様の方法で共連続構造を有するモノリスを製造した。なお、参考例 1 9 は内径 7 5 mm の反応容器に代えて、内径 1 1 0 mm の反応容器を用いた以外は、参考例 1 8 と同様の方法で行ったものである。その結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0122】

(共連続気泡構造を有するモノリスアニオン交換体の製造)

上記の方法で製造したモノリスを、直径 7 0 mm 、厚み約 1 5 mm の円盤状に切断した。これにジメトキシメタン 1 4 0 0 m l 、四塩化スズ 2 0 m l を加え、氷冷下クロロ硫酸 5 6 0 m l を滴下した。滴下終了後、昇温して 3 5 度で 5 時間反応させ、クロロメチル基を導入した。反応終了後、母液をサイフォンで抜き出し、T H F / 水 = 2 / 1 の混合溶媒で洗浄した後、更に T H F で洗浄した。このクロロメチル化モノリス状有機多孔質体に T H F 1 0 0 0 m l とトリメチルアミン 3 0 % 水溶液 6 0 0 m l を加え、6 0 度、6 時間反応させた。反応終了後、生成物をメタノール/水混合溶媒で洗浄し、次いで純水で洗浄して単離した。

【0123】

参考例 1 8 及び参考例 1 9 のアニオン交換体の体積当りのイオン交換容量、水湿潤状態での有機多孔質イオン交換体の連続空孔の平均直径、モノリスと同様の方法で求めた骨格の太さ、全細孔容積、イオン交換帯長さ及び差圧係数などを表 4 にまとめて示した。また、得られた共連続構造を有するモノリスアニオン交換体の内部構造は SEM 画像 (不図示) により観察した。

10

20

30

40

50

【0124】

次に、モノリスアニオン交換体中の四級アンモニウム基の分布状態を確認するため、アニオン交換体を塩酸水溶液で処理して塩化物型とした後、E P M Aにより塩素原子の分布状態を観察した。その結果、塩素原子はアニオン交換体の表面のみならず、内部にも均一に分布しており、四級アンモニウム基がアニオン交換体中に均一に導入されていることが確認できた。

【0125】

参考例20

(連続マクロポア構造を有するモノリス状有機多孔質体(公知品)の製造)

特開2002-306976号記載の製造方法に準拠して連続マクロポア構造を有するモノリス状有機多孔質体を製造した。すなわち、スチレン19.2g、ジビニルベンゼン1.0g、SMO1.0gおよび2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.26gを混合し、均一に溶解させた。次に、当該スチレン/ジビニルベンゼン/SMO/2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)混合物を180gの純水に添加し、遊星式攪拌装置である真空攪拌脱泡ミキサー(イーエムイー社製)を用いて5~20の温度範囲において減圧下攪拌して、油中水滴型エマルジョンを得た。このエマルジョンを反応容器に速やかに移し、密封後静置下で60、24時間重合させた。重合終了後、内容物を取り出し、イソプロパノールで抽出した後、減圧乾燥して、連続マクロポア構造を有するモノリス状有機多孔質体を製造した。

【0126】

このようにして得られたスチレン/ジビニルベンゼン共重合体よりなる架橋成分を3.3モル%含有した有機多孔質体の内部構造を表すSEMは、図12と同様の構造であった。図12から明らかのように、当該有機多孔質体は連続マクロポア構造を有しているが、連続マクロポア構造体の骨格を構成する壁部の厚みは実施例に比べて薄く、また、SEM画像から測定した壁部の平均厚みは5μm、骨格部面積はSEM画像領域中10%であった。また、水銀圧入法により測定した当該有機多孔質体の開口の平均直径は29μm、全細孔容積は、8.6ml/gであった。その結果を表5にまとめて示す。表1、2及び5中、メソポア直径は開口の平均直径を意味する。また、表1~5中、厚み、骨格直径、空孔の値はそれぞれ平均を示す。

【0127】

(連続マクロポア構造を有するモノリス状有機多孔質カチオン交換体(公知品)の製造)

上記の方法で製造した有機多孔質体を、外径70mm、厚み約15mmの円盤状に切断した。有機多孔質体の重量は6gであった。これにジクロロメタン1000mlを加え、35で1時間加熱した後、10以下まで冷却し、クロロ硫酸30gを徐々に加え、昇温して35で24時間反応させた。その後、メタノールを加え、残存するクロロ硫酸をクエンチした後、メタノールで洗浄してジクロロメタンを除き、更に純水で洗浄して連続マクロポア構造を有するモノリス状多孔質カチオン交換体を得た。得られたカチオン交換体の反応前後の膨潤率は1.6倍であり、体積当りのイオン交換容量は、水湿潤状態で0.22mg当量/mlと参考例1~16に比べて小さな値を示した。水湿潤状態での有機多孔質イオン交換体のメソポアの平均直径を、有機多孔質体の値と水湿潤状態のカチオン交換体の膨潤率から見積もったところ46μmであり、骨格を構成する壁部の平均厚み8μm、骨格部面積はSEM画像領域中10%、全細孔容積は、8.6ml/gであった。また、水を透過させた際の圧力損失の指標である差圧係数は、0.013MPa/ml・L・Vであった。結果を表5にまとめて示す。また、参考例20で得られたモノリスカチオン交換体については、機械的特性の評価も行なった。

【0128】

(従来モノリスカチオン交換体の機械的特性評価)

参考例20で得られたモノリスカチオン交換体について、参考例8の評価方法と同様の方法で引張試験を行った。その結果、引張強度、引張弾性率はそれぞれ28kPa、12kPaであり、参考例8のモノリスカチオン交換体に比べて低い値であった。また、引張破

10

20

30

40

50

断伸びも 17% であり、本発明のモノリスカチオン交換体よりも小さかった。

【0129】

参考例 21 ~ 23

(連続マクロポア構造を有するモノリス状有機多孔質体の製造)

スチレンの使用量、ジビニルベンゼンの使用量、SMOの使用量を表5に示す配合量に変更した以外は、参考例20と同様の方法で、従来技術により連続マクロポア構造を有するモノリス状有機多孔質体を製造した。結果を表5に示す。また、参考例23のモノリスの内部構造は不図示のSEMにより観察した。なお、参考例23は全細孔容積を最小とする条件であり、油相部に対してこれ以下の水の配合では、開口が形成できない。参考例21~23のモノリスはいずれも、開口径が9~18 μm と小さく、骨格を構成する壁部の平均厚みも15 μm と薄く、また、骨格部面積はSEM画像領域中最大でも22%と少な

10

【0130】

(連続マクロポア構造を有するモノリス状有機多孔質カチオン交換体の製造)

上記の方法で製造した有機多孔質体を、参考例20と同様の方法でクロロ硫酸と反応させ、連続マクロポア構造を有するモノリス状多孔質カチオン交換体を製造した。結果を表5に示す。開口直径を大きくしようとする壁部の厚みが小さくなったり、骨格が細くなったりする。一方、壁部を厚くしたり、骨格を太くしようとする開口の直径が減少する傾向が認められた。その結果、差圧係数を低く押さえると体積当りのイオン交換容量が減少し、イオン交換容量を大きくすると差圧係数が増大した。

20

【0131】

なお、参考例1~11及び参考例20~23で製造したモノリスイオン交換体について、差圧係数と体積当りのイオン交換容量の関係を図4に示した。図4から明らかのように、参考例1~11に対して公知の参考例20~23は差圧係数とイオン交換容量のバランスが悪いことがわかる。一方、参考例1~11は体積当りのイオン交換容量が大きく、更に差圧係数も低いことがわかる。

【0132】

参考例 24

(多孔質カチオン交換体(公知)の製造)

スチレン 27.7 g、ジビニルベンゼン 6.9 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.14 g 及びソルビタンモノオレエート 3.8 g を混合し、均一に溶解させた。次に、当該スチレン/ジビニルベンゼン/アゾビスイソブチロニトリル/ソルビタンモノオレエート混合物を 450 ml の純水に添加し、ホモジナイザーを用いて 2 万回転/分で 2 分間攪拌し、油中水滴型エマルジョンを得た。乳化終了後、油中水滴型エマルジョンをステンレス製のオートクレーブに移し、窒素で十分置換した後密封し、静置下 60 $^{\circ}\text{C}$ で 24 時間重合させた。重合終了後、内容物を取り出し、イソプロパノールで 18 時間ソックスレー抽出し、未反応モノマーとソルビタンモノオレエートを除去した後、40 $^{\circ}\text{C}$ で一昼夜減圧乾燥した。このようにして得られたスチレン/ジビニルベンゼン共重合体よりなる架橋成分を 14 モル% 含有した多孔質体 5 g を分取し、テトラクロロエタン 500 g を加え、60 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分加熱した後、室温まで冷却し、クロロ硫酸 25 g を徐々に加え、室温で 24 時間反応させた。その後、酢酸を加え、多量の水中に反応物を投入し、水洗、乾燥して多孔質カチオン交換体を得た。この多孔質体のイオン交換容量は、乾燥多孔質体換算で 4.0 mg 当量/g であり、EPMaを用いた硫黄原子のマッピングにより、スルホン酸基が多孔質体に均一に導入されていることを確認した。また、不図示のSEM観察の結果、この多孔質体の内部構造は、連続気泡構造を有しており、平均径 30 μm のマクロポアの大部分が重なり合い、マクロポアとマクロポアの重なりで形成されるメソポアの直径の平均値は 5 μm 、全細孔容積は、10.1 ml/g であった。また、上記多孔質体を 10 mm の厚みに切り出し、水透過速度を測定したところ、14,000 l/分 $\cdot\text{m}^2\cdot\text{MPa}$ であ

30

40

【0133】

50

参考例 2 5

(多孔質アニオン交換体(公知)の製造)

スチレン 27.7 g の代わりに、p-クロロメチルスチレン 18.0 g を用い、ジビニルベンゼン 17.3 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.26 g とした以外、参考例 2 4 と同様の油中水滴型エマルジョンの重合を行い、p-クロロメチルスチレン/ジビニルベンゼン共重合体よりなる架橋成分を 50 モル% 含有した多孔質体を製造した。この多孔質体 5 g を分取し、ジオキサン 500 g を加え 80 で 30 分加熱した後、室温まで冷却し、トリメチルアミン(30%)水溶液 65 g を徐々に加え、50 で 3 時間反応させた後、室温で一昼夜放置した。反応終了後、多孔質体を取り出し、アセトンで洗浄後水洗し、乾燥して多孔質アニオン交換体を得た。この多孔質体のイオン交換容量は、乾燥多孔質体換算で 2.5 mg 当量/g であり、SIMS により、トリメチルアンモニウム基が多孔質体に均一に導入されていることを確認した。また、SEM 観察の結果、この多孔質体の内部構造は、連続気泡構造を有しており、平均径 30 μm のマクロポアの大部分が重なり合い、マクロポアとマクロポアの重なりで形成されるメソポアの直径の平均値は 4 μm 、全細孔容積は 9.9 ml/g であった。また、上記多孔質体を 10 mm の厚みに切り出し、水透過速度を測定したところ、12,000 l/分 $\cdot\text{m}^2\cdot\text{MPa}$ であった。

10

【0134】

参考例 2 6

II 工程で用いる有機溶媒の種類をポリスチレンの良溶媒であるジオキサンに変更したことを除いて、参考例 1 と同様の方法でモノリスの製造を試みた。しかし、単離した生成物は透明であり、多孔構造の崩壊・消失が示唆された。確認のため SEM 観察を行ったが、緻密構造しか観察されず、連続マクロポア構造は消失していた。

20

【実施例 1】

【0135】

(脱イオンモジュール A の作製)

参考例 8 及び参考例 1 3 で得られた多孔質カチオン交換体及び多孔質アニオン交換体を縦 125 mm、横 100 mm、幅 8 mm の大きさに切断して、それぞれ 4 個の小ブロックとした。すなわち、多孔質カチオン交換体 100 d 及び多孔質アニオン交換体 100 e、をそれぞれ小ブロック状に製作し、被処理水の流入側より多孔質カチオン交換体 100 d、多孔質アニオン交換体 100 e、多孔質カチオン交換体 100 d、多孔質アニオン交換体 100 e となるように積層し、これをアニオン交換膜 102 とカチオン交換膜 101 で挟むように充填して、図 15 の装置で使用されるような脱イオンモジュールを得た。

30

【実施例 2】

【0136】

(脱イオンモジュール B の作製)

参考例 8 の多孔質カチオン交換体に代えて、参考例 1 7 の多孔質カチオン交換体および参考例 1 3 の多孔質アニオン交換体に代えて、参考例 1 9 の多孔質アニオン交換体を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法により、脱イオンモジュール B を作製した。

【実施例 3】

【0137】

(電気式脱イオン水製造装置 A の製造及び運転)

得られた脱イオンモジュール A を脱塩室として電気式脱イオン水製造装置 A を製造した。電気式脱イオン水製造装置は、脱塩室 1 室、陽極室 1 室、陰極室 1 室よりなる装置とした。脱塩室と陽極室との間、脱塩室と陰極室との間にはそれぞれスペーサを挿入して濃縮室を形成した。この電気式脱イオン水製造装置に、市水を逆浸透膜で処理した導電率が 3.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の水を被処理水として 16 L/h で供給し、運転した。電気式脱イオン水製造装置の操作電流 0.16 A で、比抵抗 10.0 M cm の処理水を得た。このときの、操作電圧は 14 V であった。また、このときの脱塩室への通水差圧は 36 kPa であった。

40

【実施例 4】

50

【0138】

(電気式脱イオン水製造装置Bの製造及び運転)

脱イオンモジュールAに代えて、脱イオンモジュールBを使用した以外は、実施例3と同様の方法で電気式脱イオン水製造装置Bを製造し、運転した。その結果、電気式脱イオン水製造装置の操作電流0.16Aで、比抵抗11.0M \cdot cmの処理水を得た。このときの、操作電圧は13Vであった。また、このときの脱塩室への通水差圧は30kPaであった。

【0139】

比較例1

(脱イオンモジュールCの作製)

参考例8の多孔質カチオン交換体に代えて、参考例24の多孔質カチオン交換体を使用したこと、参考例13の多孔質アニオン交換体に代えて、参考例25の多孔質アニオン交換体を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法により、脱イオンモジュールCを作製した。

比較例2

【0140】

(電気式脱イオン水製造装置Cの製造及び運転)

脱イオンモジュールAに代えて、脱イオンモジュールCを使用した以外は、比較例1と同様の方法で電気式脱イオン水製造装置Cを製造し、運転した。その結果、電気式脱イオン水製造装置の操作電流0.16Aで、比抵抗5.0M \cdot cmの処理水を得た。このときの、操作電圧は20Vであった。また、このときの脱塩室への通水差圧は510kPaであった。

【0141】

実施例3及び4で使用したモノリスイオン交換体は、比較例2で使用したモノリスイオン交換体と対比して、差圧係数が小さく、また電気式脱イオン水製造装置の操作電圧を低減し消費電力を節約でき、良好な処理水を得られることが確認できた。

【0142】

10

20

【表 1】

ピニルモノマー 種類	架橋剤		モリス中間体		有機溶媒							
	種類	使用量 g	モリス中間体 架橋密度	モノポア直径	全細孔容積	種類	使用量 g					
スチレン	ジビニルベ ンゼン	1.0	1.3	7.6	1.3	56	7.5	1-デカノール	50			
参考例1	↑	58.8	↑	1.2	↑	8.2	↑	↑	↑			
参考例2	↑	58.8	↑	1.2	↑	8.2	↑	↑	↑			
参考例3	↑	68.6	↑	1.4	↑	7.3	↑	↑	↑			
参考例4	↑	39.2	↑	0.8	↑	7.7	↑	↑	60			
参考例5	↑	39.6	↑	0.4	0.6	↑	8.4	0.6	70	7.6	↑	
参考例6	↑	39.4	↑	0.6	1.0	↑	7.4	1.0	34	7.1	↑	
参考例7	↑	58.8	↑	1.2	1.3	↑	7.9	1.3	56	7.5	↑	100
参考例8	↑	49.0	↑	1.0	↑	3.4	3.3	31	15.8	↑	50	
参考例9	↑	39.2	↑	0.8	↑	3.5	↑	↑	↑	n-ヘプタン	60	
参考例10	↑	49.0	↑	1.0	↑	4.2	↑	↑	↑	1-ブタノール	50	
参考例11	↑	37.7	ジビニルビ フェニル	2.3	↑	8.1	1.3	56	7.5	1-デカノール	60	
参考例12	↑	39.2	ジビニルベ ンゼン	0.8	↑	7.9	↑	↑	↑	↑	↑	
参考例13	↑	39.2	↑	0.8	↑	7.9	↑	↑	↑	↑	↑	

【 0 1 4 3 】

10

20

30

40

【 表 2 】

モノリス		モノリスイオン交換体										
メソポア直径	壁面厚み	骨格部面積	全細孔容積	メソポア直径	壁面厚み	骨格部面積	全細孔容積	差圧係数	導入官能基の種類	体積当りのイオン交換容量	イオン交換容量	長さ
μm	μm	%	ml/g	μm	μm	%	ml/g	MPa/m ² ·LV		mg当量/ml	mg当量/ml	mm
参考例1	31	30	28	2.2	54	28	2.2	0.016	スルホン酸基	0.67	0.67	22*1
参考例2	26	40	33	1.5	46	33	1.5	0.026	↑	0.71	0.71	21
参考例3	22	50	44	1.0	50	44	1.0	0.031	↑	0.80	0.80	20
参考例4	38	25	26	2.9	66	26	2.9	0.014	↑	0.60	0.60	22
参考例5	70	40	35	2.4	138	35	2.4	0.006	↑	0.61	0.61	24
参考例6	36	45	29	2.8	76	29	2.8	0.009	↑	0.77	0.77	22
参考例7	29	45	30	2.6	50	30	2.6	0.008	↑	0.57	0.57	24
参考例8	38	25	37	1.9	68	37	1.9	0.008	↑	0.70	0.70	23
参考例9	36	30	26	2.9	71	26	2.9	0.008	↑	0.52	0.52	25
参考例10	36	30	28	1.9	64	28	1.9	0.019	↑	0.59	0.59	22
参考例11	40	25	28	2.8	70	28	2.8	0.015	↑	0.62	0.62	22
参考例12	38	25	26	2.9	61	26	2.9	0.020	四級アンモニウム基	0.56	0.56	27*2
参考例13	45	25	26	2.9	70	26	2.9	0.010	四級アンモニウム基	0.56	0.56	25

*1 カチオンモノリスはナトリウムイオンに関するイオン交換帯長さ(LV=20m/hで測定)

*2 アニオンモノリスはフッ化物イオンに関するイオン交換帯長さ(LV=20m/hで測定)

【 0 1 4 4 】

10

20

30

40

【表 3】

仕込み													
ビニルモノマー		架橋剤		共重合体の種類				有機多孔質体		有機溶媒			
種類	使用量 g	種類	使用量 g	モル%	使用量 g	種類	使用量 g	モル%	架橋密度 モル%	メソポア直径 μm	全細孔容積 ml/g	種類	使用量 g
参考例14	↑	スチレン	76.0	ジビニルベ ンゼン	4.0	3.2	スチレン-ジビニル ベンゼン共重合体	4.1	1.9	70	21.0	1-デカノール	120
参考例15	↑	39.2	↑	0.8	1.3	↑	2.2	1.3	↑	17.8	↑	60	
参考例16	↑	38.0	↑	2.0	3.2	↑	2.7	3.2	22	27.1	↑	↑	
参考例17	↑	76.0	↑	4	3.2	↑	4.1	1.9	70	21.0	↑	120	
参考例18	↑	39.2	↑	0.8	1.3	↑	2.4	3.2	70	17.8	↑	60	
参考例19	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	

【 0 1 4 5 】

10

20

30

40

【表 4】

共通連続構造型有機多孔質体				共通連続構造型有機多孔質イオン交換媒体				
骨格直径	連続空孔全細孔容積	骨格直径	連続空孔全細孔容積	差圧係数	導入官能基の種類	体積当りのイオン交換容量	イオン交換帯長さ	
μm	μm	μm	ml/g	MPa/m ³ LV		mg当量/ml	mm	
参考例14	10	17	2.9	2.9	0.052	スルホン酸基	0.74	16* ¹
参考例15	8	17	2.0	2.0	0.038	↑	0.46	18* ¹
参考例16	10	11	2.2	2.2	0.089	↑	0.80	14* ¹
参考例17	17	41	2.9	2.9	0.005	↑	0.72	16* ¹
参考例18	8	18	2.0	2.0	0.040	四級アンモニウム基	0.44	22* ²
参考例19	14	31	2.0	2.0	0.010	↑	0.43	22* ²

*1 ナトリウムイオンに関するイオン交換帯長さ(LV=20m/hで測定)

*2 フッ化物イオンに関するイオン交換帯長さ(LV=20m/hで測定)

【 0 1 4 6 】

10

20

30

40

【表 5】

仕込み	有機多孔質体				有機多孔質カチオン交換体				差圧係数	体積当りのイオン交換容量	イオン交換帯長さ			
	SMO	純水	メソポア直径	壁面厚み	メソポア直径	壁面厚み	骨格部面積	全細孔容積				MPa/m·LV	mg当量/ml	mm
g	g	モル%	μm	μm	μm	μm	mi/g	mi/g	mi/g	MPa/m·LV	mg当量/ml	mm		
参考例20	19.2	1.0	3.3	1.0	180	29	5	8.6	46	8	8.6	0.013	0.22	49*
参考例21	28.7	1.5	↑	1.5	↑	18	15	5.5	29	24	5.5	0.027	0.34	48
参考例22	41.5	2.2	↑	1.4	↑	17	15	2.6	27	25	2.6	0.106	0.44	41
参考例23	60.1	3.2	↑	2.6	↑	9	15	2.1	15	26	2.1	0.418	0.52	41

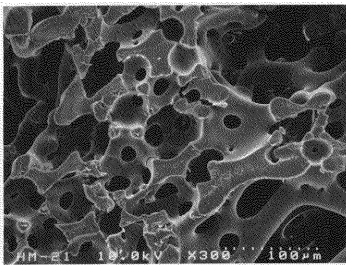
* ↑ カチオンモリスはオトリウムイオンに関するイオン交換帯長さ(LV=20mm/トで測定)

【符号の説明】

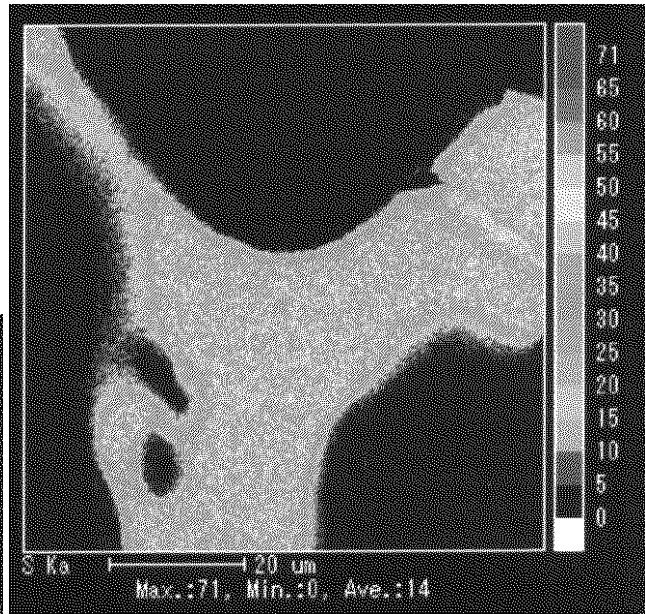
【0147】

- 2 濃縮室
- 6 1 骨格相
- 6 2 空孔相
- 1 0 A、1 0 A₁、1 0 A₂、1 0 B 脱イオンモジュール
- 1 0 0、1 0 0 a、1 0 0 b 多孔質イオン交換体
- 1 0 0 d 多孔質カチオン交換体
- 1 0 0 e 多孔質アニオン交換体
- 1 0 0 f 多孔質カチオン交換体と多孔質アニオン交換体の積層体
- 1 0 1 カチオン交換膜
- 1 0 2 アニオン交換膜
- 1 0 3、1 0 3 a、1 0 3 b 枠体
- 1 0 4、1 0 4 a、1 0 4 b 空間部
- 1 0 5 中間イオン交換膜
- 1 0 9 陰極
- 1 1 0 陽極

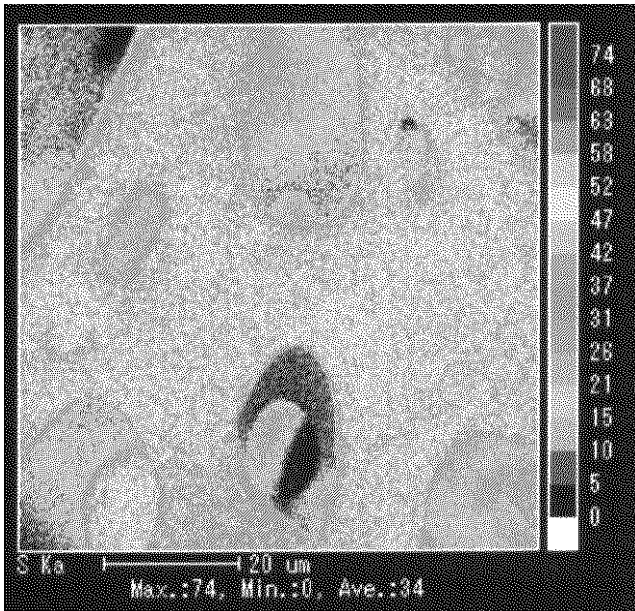
【 図 1 】



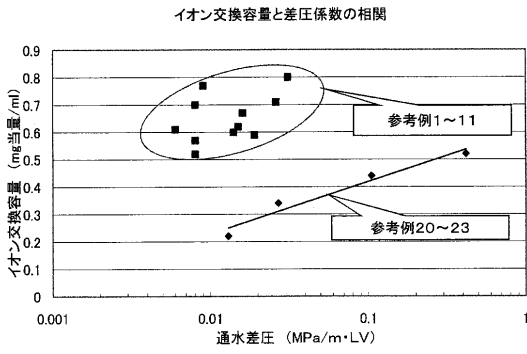
【 図 3 】



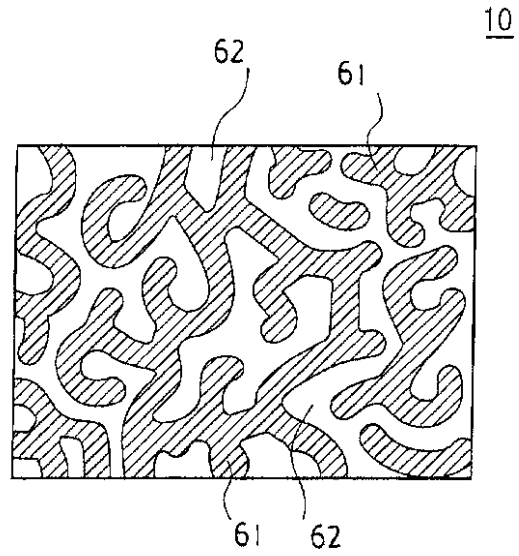
【 図 2 】



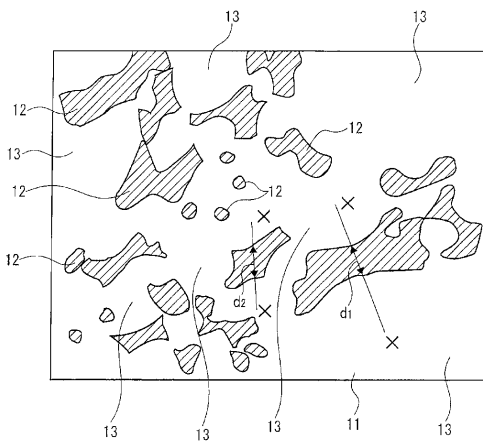
【 図 4 】



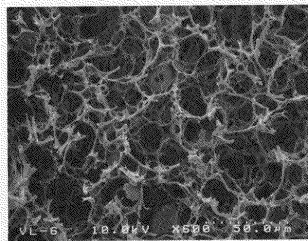
【 図 6 】



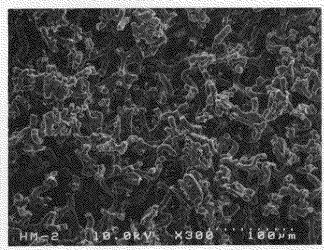
【 図 5 】



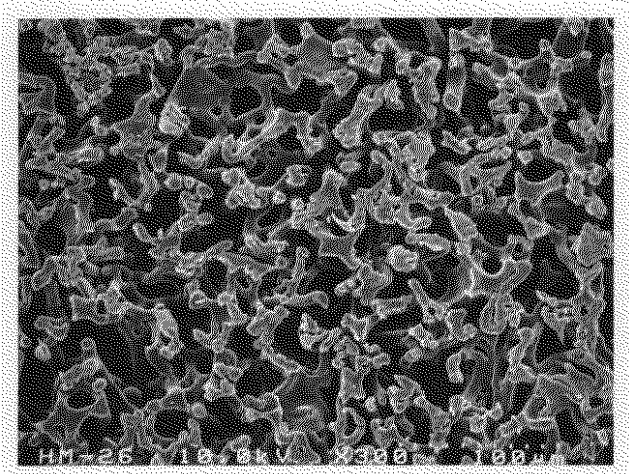
【 図 7 】



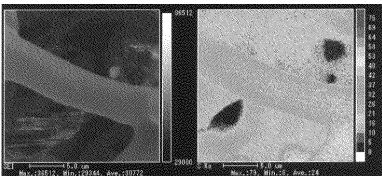
【 図 8 】



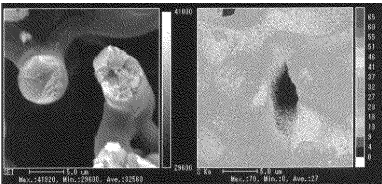
【 図 1 1 】



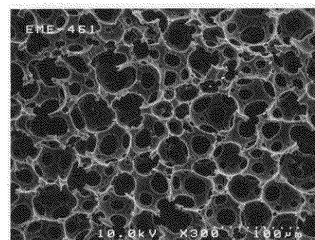
【 図 9 】



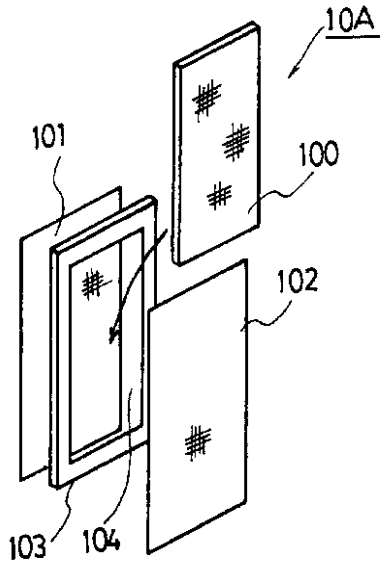
【 図 1 0 】



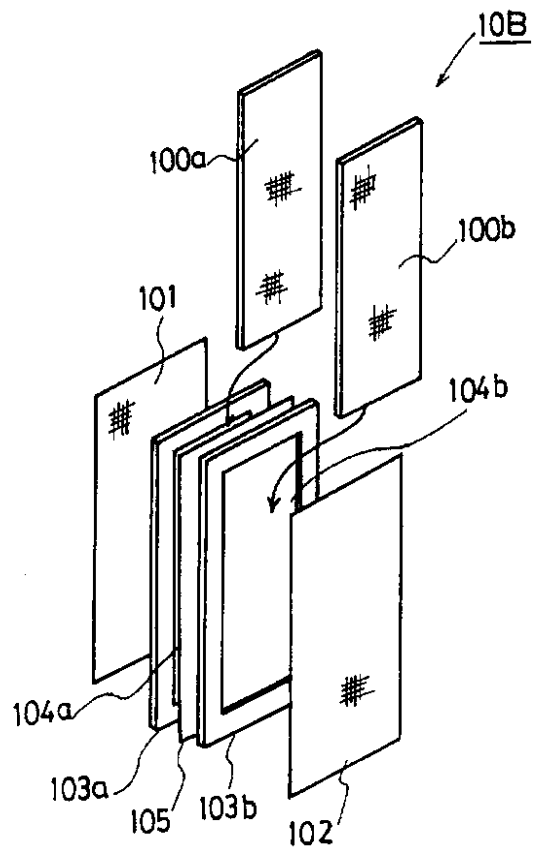
【 図 1 2 】



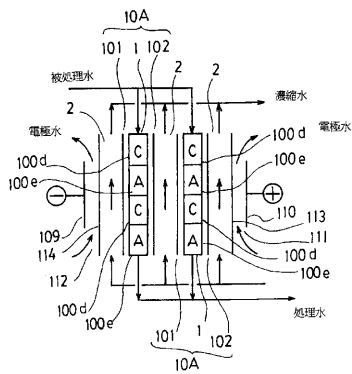
【 図 1 3 】



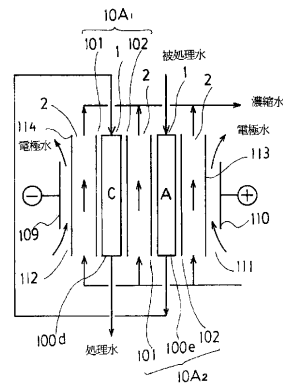
【 図 1 4 】



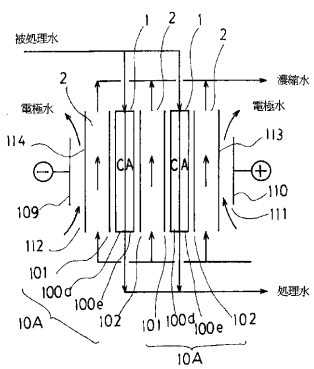
【 図 1 5 】



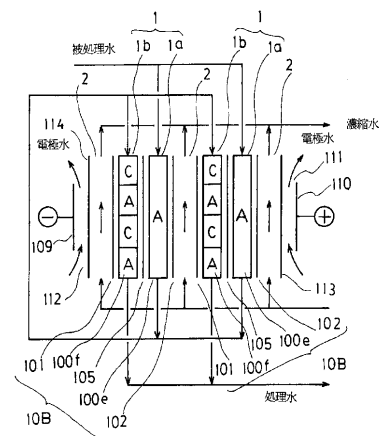
【 図 1 7 】



【 図 1 6 】



【 図 1 8 】



【手続補正書】

【提出日】平成26年4月16日(2014.4.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

気泡状のマクロポア同士が重なり合い、この重なる部分が水湿潤状態で平均直径30～300 μm の開口となる連続マクロポア構造体であり、全細孔容積0.5～5ml/g、水湿潤状態での体積当りのイオン交換容量0.4～5mg当量/mlであり、イオン交換基が該多孔質イオン交換体中に均一に分布しており、且つ該連続マクロポア構造体(乾燥体)の切断面のSEM画像において、断面に表れる骨格部面積が、画像領域中25～50%である有機多孔質イオン交換体を、枠体の一方の側に封着されたカチオン交換膜と他方の側に封着されたアニオン交換膜で形成される内部空間に充填してなるものであって、電気式脱イオン水製造装置に使用されることを特徴とする脱イオンモジュール。

【請求項2】

気泡状のマクロポア同士が重なり合い、この重なる部分が水湿潤状態で平均直径30～300 μm の開口となる連続マクロポア構造体であり、全細孔容積0.5～5ml/g、水湿潤状態での体積当りのイオン交換容量0.4～5mg当量/mlであり、イオン交換基が該多孔質イオン交換体中に均一に分布しており、且つ該連続マクロポア構造体(乾燥体)の切断面のSEM画像において、断面に表れる骨格部面積が、画像領域中25～50%である有機多孔質イオン交換体を、枠体の一方の側に封着されたカチオン交換膜と、該カチオン交換膜と他方の側に封着されたアニオン交換膜の間に配置された中間イオン交換膜とで形成される第1内部空間に充填し、更に、該中間イオン交換膜と他方の側に封着されたアニオン交換膜とで形成される第2内部空間に充填してなるものであって、電気式脱イオン水製造装置に使用されることを特徴とする脱イオンモジュール。

【請求項3】

前記中間イオン交換膜がアニオン交換膜であり、前記第1内部空間に充填される多孔質イオン交換体が多孔質アニオン交換体と多孔質カチオン交換体の積層体であり、前記第2内部空間に充填される多孔質イオン交換体が多孔質アニオン交換体であることを特徴とする請求項2記載の脱イオンモジュール。

【請求項4】

前記請求項1～3のいずれか1項に記載の脱イオンモジュールを備える電気式脱イオン水製造装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】削除

【補正の内容】

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D006 GA17 HA21 HA41 HA61 JA30A JA30C JA41A JA43A JA44A KA16
MA03 PA01 PB02 PC01 PC11 PC31 PC41
4D061 DA01 DB13 EA09 EB01 EB04 EB13 EB16 EB17 EB19 FA08
4J100 AB02P AB16Q CA04 EA13 FA03 FA20 FA28 FA30 HB50 HD01
HE07 HE32 HG12 JA16