

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5116724号
(P5116724)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

| | | | |
|---------------|------------------------|------|--------|
| (51) Int. Cl. | | F I | |
| CO2F | 1/42 (2006.01) | CO2F | 1/42 A |
| BO1J | 39/18 (2006.01) | BO1J | 39/18 |
| CO2F | 1/32 (2006.01) | CO2F | 1/32 |
| BO1D | 61/18 (2006.01) | BO1D | 61/18 |
| CO2F | 1/44 (2006.01) | CO2F | 1/44 J |

請求項の数 5 (全 34 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2009-115934 (P2009-115934) | (73) 特許権者 | 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21年5月12日(2009.5.12) | (74) 代理人 | 100098682 弁理士 赤塚 賢次 |
| (65) 公開番号 | 特開2010-264344 (P2010-264344A) | (74) 代理人 | 100071663 弁理士 福田 保夫 |
| (43) 公開日 | 平成22年11月25日(2010.11.25) | (74) 代理人 | 100131255 弁理士 阪田 泰之 |
| 審査請求日 | 平成23年12月20日(2011.12.20) | (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 |
| | | (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 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超純水製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

超純水を配管移送してユースポイントに供給する超純水製造装置において、該超純水を移送する配管の途中に、

連続骨格相と連続空孔相からなる有機多孔質体と、該有機多孔質体の骨格表面に固着する直径4～40μmの多数の粒子体又は該有機多孔質体の骨格表面上に形成される大きさが4～40μmの多数の突起体との複合構造体であって、水湿潤状態での孔の平均直径10～150μm、全細孔容積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0.2mg当量/ml以上である下記モノリス状有機多孔質イオン交換体の製造方法により得られるモノリス状有機多孔質イオン交換体を充填したモジュールを設置し、該モジュールで超純水を更に処理することを特徴とする超純水製造装置。

モノリス状有機多孔質イオン交換体の製造方法：

イオン交換基を含まない油性モノマー、一分子中に少なくとも2個以上のビニル基を有する第1架橋剤、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5～30ml/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第2架橋剤、ビニルモノマーや第2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で重合を行うIII工程

、 I I I 工程で得られたモノリス状有機多孔質体にイオン交換基を導入する I V 工程、を行うモノリス状有機多孔質体の製造方法であり、下記 (1) ~ (5) :

(1) I I I 工程における重合温度が、重合開始剤の 1 0 時間半減温度より、少なくとも 5 低い温度である ;

(2) I I 工程で用いる第 2 架橋剤のモル % が、 I 工程で用いる第 1 架橋剤のモル % の 2 倍以上である ;

(3) I I 工程で用いるビニルモノマーが、 I 工程で用いた油溶性モノマーとは異なる構造のビニルモノマーである ;

(4) I I 工程で用いる有機溶媒が、分子量 2 0 0 以上のポリエーテルである ;

(5) I I 工程で用いるビニルモノマーの濃度が、 I I 工程の混合物中、 3 0 重量 % 以下

10

である ;
の条件のうち、少なくとも一つを満たす条件下で I I 工程又は I I I 工程を行うモノリス状有機多孔質イオン交換体の製造方法。

【請求項 2】

前記有機多孔質体が、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 3 0 ~ 1 5 0 μm の開口となる連続マクロポア構造体であることを特徴とする請求項 1 記載の超純水製造装置。

【請求項 3】

前記有機多孔質体が、水湿潤状態での平均太さが 1 ~ 6 0 μm の三次元的に連続した骨格と、その骨格間に水湿潤状態での平均直径が 1 0 ~ 1 0 0 μm の三次元的に連続した空

20

【請求項 4】

前記モジュールに供給される超純水は、原水を前処理装置及び 1 次系純水製造装置で処理後、紫外線酸化装置、限外濾過装置及びイオン交換体が充填された非再生式のカートリッジポリッシャーからなる 2 次系純水製造装置で処理したものであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の超純水製造装置。

【請求項 5】

前記モノリス状有機多孔質イオン交換体が、モノリス状有機多孔質カチオン交換体であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の超純水製造装置。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体製造工業等で使用される超純水製造装置に関し、更に詳しくは、ユースポイント直前に、超純水を更に精製するイオン吸着モジュールを有し、高度な超純水をユースポイントに安定的に供給しうる超純水製造装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

超純水 (本明細書では、一般には必ずしも明確には定義分けされていない純水、超純水などの用語で説明される高純度水を総称して「超純水」という。) は、一般に、河川水、地下水及び工業用水等の被処理水を前処理工程で処理して被処理水中の懸濁物及び有機物の大半を除去し、次いで、この前処理水を 1 次系純水製造装置及び 2 次系純水製造装置 (サブシステム) で順次処理することによって製造され、例えば半導体製造工業におけるウエハ洗浄などを行うユースポイントに供給される。このような超純水は、不純物の定量も困難である程の高い純度を有するが、全く不純物を含有しない訳ではない。そして、超純水に含まれる超微量成分が半導体デバイスなどの製品に与える影響は、デバイスの集積度が高くなると、無視できなくなり、従来の超純水より更に高い純度を有する超純水の必要性も検討されている。

40

【0003】

例えば、サブシステムで製造された超純水は配管を経てユースポイントに供給されるが、サブシステムとユースポイント間の配管は、長いときには数百メートルに及ぶ場合があ

50

る。そのため、この配管から微粒子（パーティクル）や金属イオン成分等の不純物が超純水に僅かではあるが混入し、デバイスの特性に悪影響を及ぼす場合がある。例えば、金属汚染はデバイスの電気特性を悪化させることがあり、また、パーティクルはパターン欠陥や断線、絶縁耐圧の不良を起こすことがある。さらに、超純水製造装置にて除去しきれなかった成分や超純水製造装置から何らかの理由で瞬間的に又はある期間リークが起こった場合も同様にデバイスの特性に悪影響を及ぼすことがある。

【0004】

このような状況に対処する手段として、特開2003-266069号公報には、超純水を配管移送してユースポイントに供給する超純水製造装置において、該超純水を移送する配管の途中に、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1~1,000 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1ml/g~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3次元網目構造を有する有機多孔質イオン交換体を充填したモジュールを設置し、該モジュールで超純水を更に処理する超純水製造装置が開示されている。

10

【0005】

特開2003-266069号公報の超純水製造装置によれば、微粒子（パーティクル）やイオン成分等の極微量不純物が移送中の超純水に僅かに混入した場合でも、微粒子とイオン成分等の両方を除去し、高集積デバイスの製造等に適する高い純度の純水を安定して得ることができる。また、該モジュールの交換頻度を著しく低減することができる。なお、特開2002-306976号公報にはこの有機多孔質イオン交換体の製造方法の詳細が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2003-266069号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開2002-306976号

【特許文献3】特開2009-62512号公報

【特許文献4】特開2009-67982号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0007】

しかしながら、特開2003-266069号公報の超純水製造装置で使用する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、通水差圧が大きくなってしまふという問題があった。また、開口の平均径を20 μm 近傍のものにすると、全細孔容積もそれに伴い大きくなるため、体積当たりのイオン交換容量が低下する、またイオン交換帯長さが長く、モジュールの交換頻度が高くなるという問題があった。また、ユースポイント直前で超純水を更に精製するイオン吸着モジュールに装填されるモノリスにおいて、連続気泡構造（連続マクロポア）とは異なる新たな構造のモノリスの登場も望まれていた。

40

【0008】

従って、本発明の目的は、ユースポイントに移送される超純水中にイオン成分である極微量不純物が僅かに混入した場合でも、イオン成分を除去し、高集積デバイスの製造等に適する超純水を安定して供給し、更に通水差圧を小さくでき、イオン交換帯長さを短くでき、かつ体積当たりのイオン交換容量も大きいため、モジュール交換頻度を少なくできる超純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】

【0009】

50

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、特定の条件下、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、有機多孔質体を構成する骨格表面上に直径2~20 μm の多数の粒子体が固着する又は突起体が形成された複合構造を有するモノリスが得られること、複合構造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は、超純水を配管移送してユースポイントに供給する超純水製造装置において、該超純水を移送する配管の途中にモジュール充填材(吸着材)として用いられれば、ユースポイントに移送される超純水中にイオン成分である極微量不純物が僅かに混入した場合でも、イオン成分を除去し、高集積デバイスの製造等に適する超純水を安定して供給し、更に通水差圧を小さくでき、イオン交換帯長さを短くでき、かつ体積当たりのイオン交換容量も大きいため、モジュール交換頻度を少なくできることなどを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、超純水を配管移送してユースポイントに供給する超純水製造装置において、該超純水を移送する配管の途中に、

連続骨格相と連続空孔相からなる有機多孔質体と、該有機多孔質体の骨格表面に固着する直径4~40 μm の多数の粒子体又は該有機多孔質体の骨格表面上に形成される大きさが4~40 μm の多数の突起体との複合構造体であって、水湿潤状態での孔の平均直径10~150 μm 、全細孔容積0.5~5ml/gであり、水湿潤状態での体積当たりのイオン交換容量0.2mg当量/ml以上である下記モノリス状有機多孔質イオン交換体の製造方法により得られるモノリス状有機多孔質イオン交換体を充填したモジュールを設置し、該モジュールで超純水を更に処理することを特徴とする超純水製造装置を提供するものである。

モノリス状有機多孔質イオン交換体の製造方法：

イオン交換基を含まない油溶性モノマー、一分子中に少なくとも2個以上のビニル基を有する第1架橋剤、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5~30ml/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第2架橋剤、ビニルモノマーや第2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で重合を行うIII工程、III工程で得られたモノリス状有機多孔質体にイオン交換基を導入するIV工程、を行うモノリス状有機多孔質体の製造方法であり、下記(1)~(5)：

(1) III工程における重合温度が、重合開始剤の10時間半減温度より、少なくとも5低い温度である；

(2) II工程で用いる第2架橋剤のモル%が、I工程で用いる第1架橋剤のモル%の2倍以上である；

(3) II工程で用いるビニルモノマーが、I工程で用いた油溶性モノマーとは異なる構造のビニルモノマーである；

(4) II工程で用いる有機溶媒が、分子量200以上のポリエーテルである；

(5) II工程で用いるビニルモノマーの濃度が、II工程の混合物中、30重量%以下である；

の条件のうち、少なくとも一つを満たす条件下でII工程又はIII工程を行うモノリス状有機多孔質イオン交換体の製造方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、ユースポイントに移送される超純水中にイオン成分である極微量不純物が僅かに混入した場合でも、イオン成分を除去し、高集積デバイスの製造等に適する超純水を安定して供給し、更に通水差圧を小さくでき、イオン交換帯長さを短くでき、かつ

体積当たりのイオン交換容量も大きいため、モジュール交換頻度を少なくできる。本発明によれば、通常、半導体製造工業などで使用されている超純水製造装置の超純水移送配管途中に該モジュールを設置するのみで、前記効果を奏することができる。本発明によれば、半導体デバイスに特に悪影響を及ぼす金属類を効果的に除去することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】参考例1で得られたモノリスの倍率100のSEM画像である。

【図2】参考例1で得られたモノリスの倍率300のSEM画像である。

【図3】参考例1で得られたモノリスの倍率3000のSEM画像である。

【図4】参考例1で得られた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。 10

【図5】参考例1で得られた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6】参考例2で得られたモノリスの倍率100のSEM画像である。

【図7】参考例2で得られたモノリスの倍率600のSEM画像である。

【図8】参考例2で得られたモノリスの倍率3000のSEM画像である。

【図9】参考例3で得られたモノリスの倍率600のSEM画像である。

【図10】参考例3で得られたモノリスの倍率3000のSEM画像である。

【図11】参考例4で得られたモノリスの倍率3000のSEM画像である。

【図12】参考例5で得られたモノリスの倍率100のSEM画像である。 20

【図13】参考例5で得られたモノリスの倍率3000のSEM画像である。

【図14】参考例6で得られたモノリスの倍率100のSEM画像である。

【図15】参考例6で得られたモノリスの倍率600のSEM画像である。

【図16】参考例6で得られたモノリスの倍率3000のSEM画像である。

【図17】本発明の実施の形態における超純水製造装置のフロー図である。

【図18】実施例と比較例で用いた通水試験装置のフロー図である。

【図19】突起体の模式的な断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の実施の形態における超純水製造装置について、図17を参照して説明する。図17に示すように、超純水製造装置10aは、前処理装置20、1次系純水製造装置30及び2次系純水製造装置(サブシステム)50、及び2次系純水製造装置50とユースポイント4を接続する超純水移送配管3途中に設置されるイオン吸着モジュール6とから構成される。すなわち、イオン吸着モジュール6は超純水を処理するものであり、超純水中に含まれる極微量の微粒子とイオン成分の両方を長期間に亘って安定して除去する。前処理装置20は、例えば凝集濾過装置22及び活性炭塔23からなり、1次系純水製造装置30は、例えば逆浸透膜が装填された逆浸透膜モジュール31及び2床3塔式純水製造装置又は混床式純水製造装置等のイオン交換装置32からなり、2次系純水製造装置50は、例えば紫外線酸化装置51、イオン交換樹脂が充填された非再生式のカートリッジポリッシャー52及び限外濾過膜装置53からなる。なお、符号34は1次純水貯槽であり、1次純水を貯留すると共にユースポイント4に供給される超純水の消費分以外の残部が返送される槽である。本発明において、超純水54を製造する超純水製造装置は、前記例示の装置に限定されず、少なくとも、イオン交換装置、逆浸透膜装置又は蒸留装置などを有したもので、脱イオン工程を含むものであればよい。従って、本発明における超純水とは、前述のような前処理装置、1次系純水製造装置及び2次系純水製造装置により処理されたものであるか、あるいは、抵抗率が10M-cm以上のものであればよい。被処理水の純度が悪過ぎると、充填された多孔質イオン交換体が直ぐに飽和してしまいイオン吸着モジュール6の交換頻度が高くなり好ましくない。 30 40

【0014】

本例で用いるイオン吸着モジュール6は、2次系純水製造装置50と1次純水貯槽34 50

とを接続する配管5のうち、2次系純水製造装置50とユースポイント4を接続する超純水移送配管3途中に設置される。イオン吸着モジュール6の設置場所としては、特に制限されないが、ユースポイント4の直近に設置することが、特に超純水移送配管3が数十メートルまたはそれ以上の長さを有する場合、該移送中の超純水に不純物が混入しても対応できる点で好適である。2次系純水製造装置50とイオン吸着モジュール6との間の配管長さが10m以上、特に20m以上、更に100m以上であると、本発明の効果が顕著に表れる。また、ユースポイント4における水の使用目的によっては、イオン吸着モジュール6の前段又は後段にガス溶解膜装置を設置してオゾンや水素などのガスを溶解させたり、あるいは更に後段に限外ろ過膜装置などを設置してもよい。

【0015】

10

イオン吸着モジュール6は、被処理水流入配管に接続される流入口と処理水流出配管に接続される流出口を備える容器状の支持構造物と、該支持構造物に充填される複合モノリスイオン交換体からなる。

【0016】

本明細書中、「モノリス状有機多孔質体」を単に「複合モノリス」と、「モノリス状有機多孔質イオン交換体」を単に「複合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」とも言う。

【0017】

<複合モノリスイオン交換体の説明>

複合モノリスイオン交換体は、複合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、連続骨格相と連続空孔相からなる有機多孔質体と、該有機多孔質体の骨格表面に固着する直径4～40 μm の多数の粒子体との複合構造体であるか、又は連続骨格相と連続空孔相からなる有機多孔質体と、該有機多孔質体の骨格表面上に形成される大きさが4～40 μm の多数の突起体との複合構造体であって、水湿潤状態で孔の平均直径10～150 μm 、全細孔容積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0.2mg当量/ml以上であり、イオン交換基が該複合構造体中に均一に分布している。なお、本明細書中、「粒子体」及び「突起体」を併せて「粒子体等」と言うことがある。

20

【0018】

有機多孔質体の連続骨格相と連続空孔相（乾燥体）は、SEM画像により観察することができる。有機多孔質体の基本構造としては、連続マクロポア構造及び共連続構造が挙げられる。有機多孔質体の骨格相は、柱状の連続体、凹状の壁面の連続体あるいはこれらの複合体として表れるもので、粒子状や突起状とは明らかに相違する形状のものである。

30

【0019】

有機多孔質体の好ましい構造としては、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30～150 μm の開口となる連続マクロポア構造体（以下、「第1の有機多孔質イオン交換体」とも言う。）及び水湿潤状態で平均の太さが1～60 μm の三次元的に連続した骨格と、その骨格間に平均直径が水湿潤状態で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（以下、「第2の有機多孔質イオン交換体」とも言う。）が挙げられる。

40

【0020】

第1の有機多孔質イオン交換体の場合、有機多孔質体は、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30～150 μm の開口（メソポア）となる連続マクロポア構造体である。複合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、複合モノリス全体が膨潤するため、乾燥状態の複合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、超純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、イオン成分の除去効率が低下してしまうため好ましくない。

【0021】

50

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、乾燥状態の複合モノリスの空孔又は開口の平均直径及び乾燥状態の複合モノリスイオン交換体の空孔又は開口の平均直径は、水銀圧入法により測定される値である。また、本発明の有機多孔質イオン交換体において、水湿潤状態の複合モノリスイオン交換体の空孔又は開口の平均直径は、乾燥状態の複合モノリスイオン交換体の空孔又は開口の平均直径に、膨潤率を乗じて算出される値である。具体的には、水湿潤状態の複合モノリスイオン交換体の直径が x_1 (mm) であり、その水湿潤状態の複合モノリスイオン交換体を乾燥させ、得られる乾燥状態の複合モノリスイオン交換体の直径が y_1 (mm) であり、この乾燥状態の複合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又は開口の平均直径が z_1 (μm) であったとすると、水湿潤状態の複合モノリスイオン交換体の空孔又は開口の平均直径 (μm) は、次式「水湿潤状態の複合モノリスイオン交換体の空孔又は開口の平均直径 (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複合モノリスの空孔又は開口の平均直径、及びその乾燥状態の複合モノリスにイオン交換基導入したときの乾燥状態の複合モノリスに対する水湿潤状態の複合モノリスイオン交換体の膨潤率がわかる場合は、乾燥状態の複合モノリスの空孔又は開口の平均直径に、膨潤率を乗じて、複合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。

【0022】

第2の有機多孔質イオン交換体の場合、有機多孔質体は、水湿潤状態で平均直径が $1 \sim 60 \mu\text{m}$ 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 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の三次元的に連続した空孔を有する共連続構造である。三次元的に連続した空孔の直径が $10 \mu\text{m}$ 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、 $100 \mu\text{m}$ を超えると、流体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やすいので好ましくない。

【0023】

上記共連続構造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複合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、水湿潤状態の複合モノリスイオン交換体の直径が x_2 (mm) であり、その水湿潤状態の複合モノリスイオン交換体を乾燥させ、得られる乾燥状態の複合モノリスイオン交換体の直径が y_2 (mm) であり、この乾燥状態の複合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、複合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「複合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複合モノリスの空孔の平均直径、及びその乾燥状態の複合モノリスにイオン交換基導入したときの乾燥状態の複合モノリスに対する水湿潤状態の複合モノリスイオン交換体の膨潤率がわかる場合は、乾燥状態の複合モノリスの空孔の平均直径に、膨潤率を乗じて、複合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、上記共連続構造体の骨格の水湿潤状態での平均太さは、乾燥状態の複合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、水湿潤状態の複合モノリスイオン交換体の直径が x_3 (mm) であり、その水湿潤状態の複合モノリスイオン交換体を乾燥させ、得られる乾燥状態の複合モノリスイオン交換体の直径が y_3 (mm) であり、この乾燥状態の複合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、複合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「複合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複合モノリスの骨格の平均太さ、及びその乾燥状態の複合モノリスにイオン交換基導入したときの乾燥状態の複合モノリスに対する水湿潤状態の複合モノ

10

20

30

40

50

リスイオン交換体の膨潤率がわかる場合は、乾燥状態の複合モノリスの骨格の平均太さに、膨潤率を乗じて、複合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、共連続構造を形成する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。

【0024】

また、三次元的に連続した骨格の直径が $1\mu\text{m}$ 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、 $60\mu\text{m}$ を超えると、イオン交換特性の均一性が失われるため好ましくない。

【0025】

複合モノリスイオン交換体の水湿潤状態での孔の平均直径の好ましい値は $10\sim 120\mu\text{m}$ である。複合モノリスイオン交換体を構成する有機多孔質体が第1の有機多孔質体の場合、複合モノリスイオン交換体の孔径の好ましい値は $30\sim 120\mu\text{m}$ 、複合モノリスイオン交換体を構成する有機多孔質体が第2の有機多孔質体の場合、複合モノリスイオン交換体の孔径の好ましい値は $10\sim 90\mu\text{m}$ である。

【0026】

本発明に係る複合モノリスイオン交換体において、水湿潤状態での粒子体の直径及び突起体の大きさは、 $4\sim 40\mu\text{m}$ 、好ましくは $4\sim 30\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $4\sim 20\mu\text{m}$ である。なお、本発明において、粒子体及び突起体は、共に骨格表面に突起状に観察されるものであり、粒状に観察されるものを粒子体と称し、粒状とは言えない突起状のものを突起体と称する。図19に、突起体の模式的な断面図を示す。図19中の(A)~(E)に示すように、骨格表面61から突き出している突起状のものが突起体62であり、突起体62には、(A)に示す突起体62aのように粒状に近い形状のもの、(B)に示す突起体62bのように半球状のもの、(C)に示す突起体62cのように骨格表面の盛り上がりのようなもの等が挙げられる。また、他には、突起体61には、(D)に示す突起体62dのように、骨格表面61の平面方向よりも、骨格表面61に対して垂直方向の方が長い形状のものや、(E)に示す突起体62eのように、複数の方向に突起した形状のものもある。また、突起体の大きさは、SEM観察したときのSEM画像で判断され、個々の突起体のSEM画像での幅が最も大きくなる部分の長さを指す。

【0027】

本発明に係る複合モノリスイオン交換体において、全粒子体等中、水湿潤状態で $4\sim 40\mu\text{m}$ の粒子体等が占める割合は70%以上、好ましくは80%以上である。なお、全粒子体等中の水湿潤状態で $4\sim 40\mu\text{m}$ の粒子体等が占める割合は、全粒子体等の個数に占める水湿潤状態で $4\sim 40\mu\text{m}$ の粒子体等の個数割合を指す。また、骨格相の表面は全粒子体等により40%以上、好ましくは50%以上被覆されている。なお、粒子体等による骨格層の表面の被覆割合は、SEMにより表面観察にしたときのSEM画像上の面積割合、つまり、表面を平面視したときの面積割合を指す。壁面や骨格を被覆している粒子の大きさが上記範囲を逸脱すると、流体と複合モノリスイオン交換体の骨格表面及び骨格内部との接触効率を改善する効果が小さくなってしまいうため好ましくない。なお、全粒子体等とは、水湿潤状態で $4\sim 40\mu\text{m}$ の粒子体等以外の大きさの範囲の粒子体及び突起体も全て含めた、骨格層の表面に形成されている全ての粒子体及び突起体を指す。

【0028】

上記複合モノリスイオン交換体の骨格表面に付着した粒子体等の水湿潤状態での直径又は大きさは、乾燥状態の複合モノリスイオン交換体のSEM画像の観察により得られる粒子体等の直径又は大きさに、乾燥状態から湿潤状態となった際の膨潤率を乗じて算出した値、又はイオン交換基導入前の乾燥状態の複合モノリスのSEM画像の観察により得られる粒子体等の直径又は大きさに、イオン交換基導入前後の膨潤率を乗じて算出した値である。具体的には、水湿潤状態の複合モノリスイオン交換体の直径が $x4(\text{mm})$ であり、その水湿潤状態の複合モノリスイオン交換体を乾燥させ、得られる乾燥状態の複合モノリスイオン交換体の直径が $y4(\text{mm})$ であり、この乾燥状態の複合モノリスイオン交換体

10

20

30

40

50

をSEM観察したときのSEM画像中の粒子体等の直径又は大きさが ≥ 4 (μm)であったとすると、水湿潤状態の複合モノリスイオン交換体の粒子体等の直径又は大きさ (μm) は、次式「水湿潤状態の複合モノリスイオン交換体の粒子体等の直径又は大きさ (μm) = $\geq 4 \times (x^4 / y^4)$ 」で算出される。そして、乾燥状態の複合モノリスイオン交換体のSEM画像中に観察される全ての粒子体等の直径又は大きさを測定して、その値を基に、1視野のSEM画像中の全粒子体等の水湿潤状態での直径又は大きさを算出する。この乾燥状態の複合モノリスイオン交換体のSEM観察を少なくとも3回行い、全視野において、SEM画像中の全粒子体等の水湿潤状態での直径又は大きさを算出して、直径又は大きさが $4 \sim 40 \mu\text{m}$ にある粒子体等が観察されるか否かを確認し、全視野において確認された場合、複合モノリスイオン交換体の骨格表面上に、直径又は大きさが水湿潤状態で $4 \sim 40 \mu\text{m}$ にある粒子体が形成されていると判断する。また、上記に従って1視野毎にSEM画像中の全粒子体等の水湿潤状態での直径又は大きさを算出し、各視野毎に、全粒子体等に占める水湿潤状態で $4 \sim 40 \mu\text{m}$ の粒子体等の割合を求め、全視野において、全粒子体等中の水湿潤状態で $4 \sim 40 \mu\text{m}$ の粒子体等が占める割合が70%以上であった場合には、複合モノリスイオン交換体の骨格表面に形成されている全粒子体等中、水湿潤状態で $4 \sim 40 \mu\text{m}$ の粒子体等が占める割合は70%以上であると判断する。また、上記に従って1視野毎にSEM画像中の全粒子体等による骨格層の表面の被覆割合を求め、全視野において、全粒子体等による骨格層の表面の被覆割合が40%以上であった場合には、複合モノリスイオン交換体の骨格層の表面が全粒子体等により被覆されている割合が40%以上であると判断する。また、イオン交換基導入前の乾燥状態の複合モノリスの粒子体等の直径又は大きさと、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複合モノリスに対する水湿潤状態の複合モノリスイオン交換体の膨潤率とがわかる場合は、乾燥状態の複合モノリスの粒子体等の直径又は大きさに、膨潤率を乗じて、水湿潤状態の複合モノリスイオン交換体の粒子体等の直径又は大きさを算出して、上記と同様にして、水湿潤状態の複合モノリスイオン交換体の粒子体等の直径又は大きさ、全粒子体等中、水湿潤状態で $4 \sim 40 \mu\text{m}$ の粒子体等が占める割合、粒子体等による骨格層の表面の被覆割合を求めることもできる。

【0029】

粒子体等による骨格相表面の被覆率が40%未満であると、流体と複合モノリスイオン交換体の骨格内部及び骨格表面との接触効率を改善する効果が小さくなり、イオン交換挙動の均一性が損なわれてしまうため好ましくない。上記粒子体等による被覆率の測定方法としては、モノリスのSEM画像による画像解析方法が挙げられる。

【0030】

また、複合モノリスイオン交換体の全細孔容積は、複合モノリスの全細孔容積と同様である。すなわち、複合モノリスにイオン交換基を導入することで膨潤し開口径が大きくなっても、骨格相が太るため全細孔容積はほとんど変化しない。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。なお、複合モノリス(モノリス中間体、複合モノリス、複合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。

【0031】

なお、複合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、複合モノリスに水を透過させた際の圧力損失と同様である。

【0032】

本発明の複合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 0.2 mg当量/ml 以上、好ましくは $0.3 \sim 1.8 \text{ mg当量/ml}$ のイオン交換容量を有する。体積当りのイオン交換容量が 0.2 mg当量/ml 未満であると、破過までに処理する超純水の量が少なくなり、モジュールの交換頻度が高くなるため好ましくない。なお、本発明の複合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、イオン交換基が複合モノリスの骨格表面及び骨格内部にまで均一に

10

20

30

40

50

導入しているため、3～5 mg当量/gである。なお、イオン交換基が骨格の表面のみに導入された有機多孔質体のイオン交換容量は、有機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 μg当量/gである。

【0033】

本発明の複合モノリスに導入する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。

【0034】

本発明の複合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、複合モノリスの骨格の表面のみならず、骨格相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オーダーで骨格相の表面および骨格相の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、複合モノリスの表面のみならず、骨格相の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。

【0035】

本発明の複合モノリスイオン交換体は、その厚みが1 mm以上であり、膜状の多孔質体とは区別される。厚みが1 mm未満であると、多孔質体一枚当りの吸着容量が極端に低下してしまふため好ましくない。該複合モノリスイオン交換体の厚みは、好適には3 mm～1000 mmである。また、本発明の複合モノリスイオン交換体は、骨格の基本構造が連続空孔構造であるため、機械的強度が高い。

【0036】

本発明の複合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、一分子中に少なくとも2個以上のビニル基を有する第1架橋剤、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5～30 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第2架橋剤、ビニルモノマーや第2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で重合を行うIII工程、III工程で得られたモノリス状有機多孔質体にイオン交換基を導入するIV工程、を行い、モノリス状有機多孔質体を製造する際に、下記(1)～(5)：

(1) III工程における重合温度が、重合開始剤の10時間半減温度より、少なくとも5 低い温度である；

(2) II工程で用いる第2架橋剤のモル%が、I工程で用いる第1架橋剤のモル%の2倍以上である；

(3) II工程で用いるビニルモノマーが、I工程で用いた油溶性モノマーとは異なる構造のビニルモノマーである；

(4) II工程で用いる有機溶媒が、分子量200以上のポリエーテルである；

(5) II工程で用いるビニルモノマーの濃度が、II工程の混合物中、30重量%以下である；

の条件のうち、少なくとも一つを満たす条件下でII工程又はIII工程を行うことにより得られる。

【0037】

(モノリス中間体の製造方法)

本発明のモノリスの製造方法において、I工程は、イオン交換基を含まない油溶性モノマー、一分子中に少なくとも2個以上のビニル基を有する第1架橋剤、界面活性剤及び水

10

20

30

40

50

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5～30 ml/gの連続マクロポア構造のモノリス中間体を得る工程である。この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。

【0038】

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。

10

【0039】

一分子中に少なくとも2個以上のビニル基を有する第1架橋剤としては、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。好ましい第1架橋剤は、機械的強度の高さから、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。第1架橋剤の使用量は、ビニルモノマーと第1架橋剤の合計量に対して0.3～10モル%、特に0.3～5モル%、更に0.3～3モル%であることが好ましい。第1架橋剤の使用量が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、10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。

20

【0040】

界面活性剤は、イオン交換基を含まない油溶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、ソルビタンモノパルミテート、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、油溶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、油溶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。

30

【0041】

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、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

【0042】

イオン交換基を含まない油溶性モノマー、第1架橋剤、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

50

く、各成分を一括して一度に混合する方法、油溶性モノマー、第1架橋剤、界面活性剤及び油溶性重合開始剤である油溶性成分と、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。

【0043】

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、そのモノリス中間体の構造を鋳型として連続マクロポア構造の骨格相の表面に粒子体等が形成したり、共連続構造の骨格相の表面に粒子体等が形成したりする。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、0.3~10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。一方、10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。

10

【0044】

モノリス中間体の全細孔容積は、5~30ml/g、好適には6~28ml/gである。全細孔容積が小さすぎると、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、流体透過時の圧力損失が大きくなるため好ましくない。一方、全細孔容積が大きすぎると、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不均一になりやすく、場合によっては構造崩壊を引き起こすため好ましくない。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(重量)を、概ね1:5~1:35とすればよい。

20

【0045】

このモノマーと水との比を、概ね1:5~1:20とすれば、モノリス中間体の全細孔容積が5~16ml/gの連続マクロポア構造のものが得られ、III工程を経て得られる複合モノリスの有機多孔質体が第1の有機多孔質体のものが得られる。また、該配合比率を、概ね1:20~1:35とすれば、モノリス中間体の全細孔容積が16ml/gを超え、30ml/g以下の連続マクロポア構造のものが得られ、III工程を経て得られる複合モノリスの有機多孔質体が第2の有機多孔質体のものが得られる。

30

【0046】

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20~100 μ mである。開口の平均直径が20 μ m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うため好ましくない。一方、100 μ m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、微粒子やイオン成分の除去効率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。

40

【0047】

(複合モノリスの製造方法)

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第2架橋剤、ビニルモノマーや第2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。

【0048】

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

50

、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。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、ビニルビフェニル、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。

【0049】

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に粒子体を形成できず、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いうため好ましくない。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、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い。

【0050】

II工程で用いられる第2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。第2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、ジビニルビフェニル、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。これら第2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。好ましい第2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。第2架橋剤の使用量は、ビニルモノマーと第2架橋剤の合計量に対して0.3~20モル%、特に0.3~10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、20モル%を超えると、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。

【0051】

II工程で用いられる有機溶媒は、ビニルモノマーや第2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、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、上記ビニルモノマーの濃度が5~80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5重量%未満となると、重合速度が低下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。

【0052】

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

10

【0053】

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、重合を行い、複合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第2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

20

【0054】

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

30

【0055】

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、特定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

40

【0056】

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、20~100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、該特定の骨格構造を形成させる。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特定骨格構造のモノリスを得る。

【0057】

50

上述の複合モノリスを製造する際に、下記(1)～(5)の条件のうち、少なくとも一つを満たす条件下でII工程又はIII工程行くと、本発明の特徴的な構造である、骨格表面に粒子体等が形成された複合モノリスを製造することができる。

【0058】

(1) III工程における重合温度が、重合開始剤の10時間半減温度より、少なくとも5低い温度である。

(2) II工程で用いる第2架橋剤のモル%が、I工程で用いる第1架橋剤のモル%の2倍以上である。

(3) II工程で用いるビニルモノマーが、I工程で用いた油溶性モノマーとは異なる構造のビニルモノマーである。

(4) II工程で用いる有機溶媒が、分子量200以上のポリエーテルである。

(5) II工程で用いるビニルモノマーの濃度が、II工程の混合物中、30重量%以下である。

【0059】

(上記(1)の説明)

10時間半減温度は重合開始剤の特性値であり、使用する重合開始剤が決まれば10時間半減温度を知ることができる。また、所望の10時間半減温度があれば、それに該当する重合開始剤を選択することができる。III工程において、重合温度を低下させることで、重合速度が低下し、骨格相の表面に粒子体等を形成させることができる。その理由は、モノリス中間体の骨格相の内部でのモノマー濃度低下が緩やかとなり、液相部からモノリス中間体へのモノマー分配速度が低下するため、余剰のモノマーがモノリス中間体の骨格層の表面近傍で濃縮され、その場で重合したためと考えられる。

【0060】

重合温度の好ましいものは、用いる重合開始剤の10時間半減温度より少なくとも10低い温度である。重合温度の下限値は特に限定されないが、温度が低下するほど重合速度が低下し、重合時間が実用上許容できないほど長くなってしまうため、重合温度を10時間半減温度に対して5～20低い範囲に設定することが好ましい。

【0061】

((2)の説明)

II工程で用いる第2架橋剤のモル%を、I工程で用いる第1架橋剤のモル%の2倍以上に設定して重合すると、本発明の複合モノリスが得られる。その理由は、モノリス中間体と含浸重合によって生成したポリマーとの相溶性が低下し相分離が進行するため、含浸重合によって生成したポリマーはモノリス中間体の骨格相の表面近傍に排除され、骨格相表面に粒子体等の凹凸を形成したものと考えられる。なお、架橋剤のモル%は、架橋密度モル%であって、ビニルモノマーと架橋剤の合計量に対する架橋剤量(モル%)を言う。

【0062】

II工程で用いる第2架橋剤モル%の上限は特に制限されないが、第2架橋剤モル%が著しく大きくなると、重合後のモノリスにクラックが発生する、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。好ましい第2架橋剤モル%の倍数は2倍～10倍である。一方、I工程で用いる第1架橋剤モル%をII工程で用いられる第2架橋剤モル%に対して2倍以上に設定しても、骨格相表面への粒子体等の形成は起こらず、本発明の複合モノリスは得られない。

【0063】

((3)の説明)

II工程で用いるビニルモノマーが、I工程で用いた油溶性モノマーとは異なる構造のビニルモノマーであると、本発明の複合モノリスが得られる。例えば、スチレンとビニルベンジルクロライドのように、ビニルモノマーの構造が僅かでも異なると、骨格相表面に粒子体等が形成された複合モノリスが生成する。一般に、僅かでも構造が異なる二種類のモノマーから得られる二種類のホモポリマーは互いに相溶しない。したがって、I工程で

10

20

30

40

50

用いたモノリス中間体形成に用いたモノマーとは異なる構造のモノマー、すなわち、I工程で用いたモノリス中間体形成に用いたモノマー以外のモノマーをII工程で用いてII工程で重合を行うと、II工程で用いたモノマーはモノリス中間体に均一に分配や含浸がされるものの、重合が進行してポリマーが生成すると、生成したポリマーはモノリス中間体とは相溶しないため、相分離が進行し、生成したポリマーはモノリス中間体の表面近傍に排除され、骨格相の表面に粒子体等の凹凸を形成したものと考えられる。

【0064】

((4) の説明)

II工程で用いる有機溶媒が、分子量200以上のポリエーテルであると、本発明の複合モノリスが得られる。ポリエーテルはモノリス中間体との親和性が比較的高く、特に低分子量の環状ポリエーテルはポリスチレンの良溶媒、低分子量の鎖状ポリエーテルは良溶媒ではないがかなりの親和性を有している。しかし、ポリエーテルの分子量が大きくなると、モノリス中間体との親和性は劇的に低下し、モノリス中間体とほとんど親和性を示さなくなる。このような親和性に乏しい溶媒を有機溶媒に用いると、モノマーのモノリス中間体の骨格内部への拡散が阻害され、その結果、モノマーはモノリス中間体の骨格の表面近傍のみで重合するため、骨格相表面に粒子体等が形成され骨格表面に凹凸を形成したものと考えられる。

10

【0065】

ポリエーテルの分子量は、200以上であれば上限に特に制約はないが、あまりに高分子量であると、II工程で調製される混合物の粘度が高くなり、モノリス中間体内部への含浸が困難になるため好ましくない。好ましいポリエーテルの分子量は200~10000、特に好ましくは200~10000である。また、ポリエーテルの末端構造は、未修飾の水酸基であっても、メチル基やエチル基等のアルキル基でエーテル化されていてもよいし、酢酸、オレイン酸、ラウリン酸、ステアリン酸等でエステル化されていてもよい。

20

【0066】

((5) の説明)

II工程で用いるビニルモノマーの濃度が、II工程中の混合物中、30重量%以下であると、本発明の複合モノリスが得られる。II工程でモノマー濃度を低下させることで、重合速度が低下し、前記(1)と同様の理由で、骨格相表面に粒子体等が形成でき、骨格相表面に凹凸を形成されることができ。モノマー濃度の下限値は特に限定されないが、モノマー濃度が低下するほど重合速度が低下し、重合時間が実用上許容できないほど長くなってしまいうため、モノマー濃度は10~30重量%に設定することが好ましい。

30

【0067】

III工程で得られた複合モノリスは、連続骨格相と連続空孔相からなる有機多孔質体と、該有機多孔質体の骨格表面に固着する多数の粒子体又は該有機多孔質体の骨格表面上に形成される多数の突起体との複合構造体である。有機多孔質体の連続骨格相と連続空孔相は、SEM画像により観察することができる。有機多孔質体の基本構造は、連続マクロポア構造か、共連続構造である。

40

【0068】

複合モノリスにおける連続マクロポア構造は、気泡状のマクロポア同士が重なり合い、この重なる部分が乾燥状態での平均直径20~100 μm の開口となるものであり、複合モノリスにおける共連続構造体は、平均の太さが乾燥状態で0.8~40 μm の三次元的に連続した骨格と、その骨格間に乾燥で平均直径が8~80 μm の三次元的に連続した空孔とからなるものである。

【0069】

IV工程は、III工程で得られた複合モノリスにイオン交換基を導入する工程である。この導入方法によれば、得られる複合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。

【0070】

50

上記複合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、複合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；複合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、複合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；複合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。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。

【0071】

イオン吸着モジュールのモジュール形態としては、特に限定されるものではなく、単純な円柱状充填層に上昇流又は下降流で通水する方式、円筒状充填層に円周方向外側から内筒へ通水する外圧方式、逆方向に通水する内圧方式、細長い円筒状多孔質イオン交換体を束ねるように多数充填し、内圧式又は外圧式で通水するチューブ方式、シート状充填層を用いる平膜方式、平膜を折り畳んだ形状に加工したブリーツ方式などが挙げられる。また、充填される多孔質イオン交換体の形状は、該モジュールの方式に応じて、ブロック状、シート状、円柱状、円筒状などが適宜選択され、その成型方法としては、ブロック状多孔質イオン交換体を切削して成型する方法及び製造過程において目的形状の型枠内に前記エマルジョンを充填して型枠内で重合を行う方法などが挙げられる。

【0072】

イオン吸着モジュールに充填する多孔質イオン交換体の種類と充填形態は、使用の目的、すなわち、吸着しようとする不純物の種類に応じて、任意に決定することができる。すなわち、モジュール内に多孔質アニオン交換体、多孔質カチオン交換体及び多孔質キレート吸着体を、単独又は混在させて充填させることができる。また、混在させる方法としては、通水方向に対する積層や小ブロックイオン交換体の混合充填などがある。更に、多孔質アニオン交換体、多孔質カチオン交換体及び多孔質キレート吸着体を、単独で充填したモジュールを任意の順序で組み合わせて用いることもできる。このうち、モジュール内に多孔質カチオン交換体を単独充填させて用いることが、半導体デバイスに特に影響を及ぼす金属類を効果的に除去することができる点で好適である。

【0073】

次に、図17の超純水製造装置10aを使用して超純水を製造する方法を説明する。先ず工業用水、市水、井水、河川水等の被処理水21は凝集濾過装置22及び活性炭塔23からなる前処理装置20で処理され被処理水中の懸濁物及び有機物の大半を除去し、次いでこの前処理水は逆浸透膜が装填された逆浸透膜モジュール31で処理されイオン及びT

10

20

30

40

50

OCを除去し、次いでイオン交換装置32で処理され1次純水33が得られる。当該1次純水33は一旦1次純水貯槽34に貯留され、紫外線酸化装置51、イオン交換樹脂が充填された非再生式のカートリッジポリッシャー52、限外濾過膜装置53からなる二次系純水製造装置50で処理されることにより1次純水中に微量残留する微粒子、コロイダル物質、有機物、金属、イオンなどの不純物が極力除去された超純水54を得る。当該超純水54はイオン吸着モジュールに供給されると、有機多孔質イオン交換体の連続気泡構造内を流通し、微粒子とイオン性不純物が共に除去される。不純物が除去されたイオン吸着モジュール6の処理水は、各ユースポイント4で半導体デバイスの洗浄に用いられ、残余の超純水は前記1次純水貯槽34に循環される。このように、イオン吸着モジュール6では前記特定構造の多孔質イオン交換体が充填されているため、超純水中に極僅かに含まれる微粒子とイオン成分等の両方を除去し、高集積デバイスの製造等に適する高い純度を長期に亘って安定して維持し、更に該モジュールの交換頻度を著しく低減することができる。

10

【0074】

実施例

次に、実施例を挙げて本発明を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。

参考例1

【0075】

(I工程；モノリス中間体の製造)

スチレン9.28g、ジビニルベンゼン0.19g、ソルピタンモノオレエート(以下SMOと略す)0.50g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、油中水滴型エマルションを得た。このエマルシ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40 μ m、全細孔容積は15.8ml/gであった。

20

30

【0076】

(複合モノリスの製造)

次いで、スチレン36.0g、ジビニルベンゼン4.0g、1-デカノール60g、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.4gを混合し、均一に溶解させた(I I工程)。重合開始剤として用いた2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)の10時間半減温度は、51であった。モノリス中間体の架橋密度1.3モル%に対して、I I工程で用いたスチレンとジビニルベンゼンの合計量に対するジビニルベンゼンの使用量は6.6モル%であり、架橋密度比は5.1倍であった。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、3.2g分取した。分取したモノリス中間体を内径73mm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、減圧チャンバー中で脱泡した後、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)。

40

【0077】

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複合モノリス(乾燥体)の内部構造を、SEMにより観察した結果を図1~図3に示す。図1~図3のSEM画像は、倍率が異なるものであり、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~図3から明らかなように、当該複合モノリスは連続

50

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相の表面は、平均粒子径 $4 \mu\text{m}$ の粒子体で被覆され、全粒子体等による骨格表面の粒子被覆率は 80% であった。また、粒径 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ の粒子体が全体の粒子体に占める割合は 90% であった。

【0078】

また、水銀圧入法により測定した当該複合モノリスの開口の平均直径は $16 \mu\text{m}$ 、全細孔容積は 2.3 ml/g であった。その結果を表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、II工程で用いたビニルモノマー、架橋剤、有機溶媒、I工程で得られたモノリス中間体を示す。また、粒子体等は粒子で示した。

【0079】

(複合モノリスカチオン交換体の製造)

上記の方法で製造した複合モノリスを、外径 70 mm 、厚み約 15 mm の円盤状に切断した。モノリスの重量は 19.6 g であった。これにジクロロメタン 1500 ml を加え、 35°C で1時間加熱した後、 10°C 以下まで冷却し、クロロ硫酸 98.9 g を徐々に加え、昇温して 35°C 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複合モノリスカチオン交換体を得た。

【0080】

得られたカチオン交換体の反応前後の膨潤率は 1.3 倍であり、体積当りのイオン交換容量は、水湿潤状態で 1.11 mg 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 $21 \mu\text{m}$ であり、同様の方法で求めた被覆粒子の平均粒径は $5 \mu\text{m}$ であった。なお、全粒子体等による骨格表面の粒子被覆率は 80% 、全細孔容積は 2.3 ml/g であった。また、粒径 $4 \sim 7 \mu\text{m}$ の粒子体が全体の粒子体に占める割合は 90% 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、 $0.057 \text{ MPa/m} \cdot \text{L/V}$ であり、実用上要求される圧力損失と比較して、それを下回る低い圧力損失であった。更に、イオン交換帯長さは 9 mm であり、著しく短い値を示した。結果を表2にまとめて示す。

【0081】

次に、複合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4及び図5に示す。図4及び図5共に、左右の写真はそれぞれ対応している。図4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5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4及び図5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。

【0082】

参考例2～5

(複合モノリスの製造)

ビニルモノマーの使用量、架橋剤の使用量、有機溶媒の種類と使用量、III工程で重合時に共存させるモノリス中間体の多孔構造、架橋密度と使用量及び重合温度を表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。また、複合モノリス(乾燥体)の内部構造を、SEMにより観察した結果を図6～図13に示す。図6～図8は参考例2、図9及び図10は参考例3、図11は参考例4、図12及び図13は参考例5のものである。なお、参考例2については架橋密度比(2.5 倍)、参考例3については有機溶媒の種類(PEG;分子量 400)、参考例4についてはビニルモノマー濃度(28.0%)、参考例5については重合温度(40°C ;重合開始剤の10時間半減温度より 11°C 低い)について、本発明の製造条件を満たす条件で製造した。図6～図13から参考例3～5の複合モノリスの骨格表面に付着しているものは粒子体というよりは突起体であった。突起体の「粒子平均径」は突起体の大きさ(最大径)の平均径である。図6～図13及び表2から、参考例2～6のモノリス骨

10

20

30

40

50

格表面に付着している粒子の平均径は3～8 μm、全粒子体等による骨格表面の粒子被覆率は50～95%であった。また、参考例2が粒径3～6 μmの粒子体が全体の粒子体に占める割合は80%、参考例3が粒径3～10 μmの突起体が全体の粒子体に占める割合は80%、参考例4が粒径3～5 μmの粒子体が全体の粒子体に占める割合は90%、参考例5が粒径3～7 μmの粒子体が全体の粒子体に占める割合は90%であった。

【0083】

(複合モノリスカチオン交換体の製造)

上記の方法で製造した複合モノリスを、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、複合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2～5における複合モノリスカチオン交換体の連続細孔の平均直径は21～52 μmであり、骨格表面に付着している粒子体等の平均径は5～13 μm、全粒子体等による骨格表面の粒子被覆率も50～95%と高く、差圧係数も0.010～0.057 MPa/m・LVと小さい上に、イオン交換帯長さも8～12 mmと著しく小さな値であった。また、粒径5～10 μmの粒子体が全体の粒子体に占める割合は90%であった。

参考例6

【0084】

(複合モノリスの製造)

ビニルモノマーの種類とその使用量、架橋剤の使用量、有機溶媒の種類と使用量、I I工程で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。また、複合モノリス(乾燥体)の内部構造を、SEMにより観察した結果を図14～図16に示す。参考例6の複合モノリスの骨格表面に付着しているものは突起体であった。参考例6のモノリスは、表面に形成された突起体の最大径の平均径が10 μmであり、全粒子体等による骨格表面の粒子被覆率は100%であった。また、粒径6～12 μmの粒子体が全体の粒子体に占める割合は80%であった。

【0085】

(複合モノリスアニオン交換体の製造)

上記の方法で製造した複合モノリスを、外径70 mm、厚み約15 mmの円盤状に切断した。複合モノリスの重量は17.9 gであった。これにテトラヒドロフラン1500 mlを加え、40℃で1時間加熱した後、10℃以下まで冷却し、トリメチルアミン30%水溶液114.5 gを徐々に加え、昇温して40℃で24時間反応させた。反応終了後、メタノールで洗浄してテトラヒドロフランを除き、更に純水で洗浄してモノリスアニオン交換体を得た。

【0086】

得られた複合アニオン交換体の反応前後の膨潤率は2.0倍であり、体積当りのイオン交換容量は、水湿潤状態で0.32 mg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連続細孔の平均直径を、モノリスの値と水湿潤状態のモノリスアニオン交換体の膨潤率から見積もったところ58 μmであり、同様の方法で求めた突起体の平均径は20 μm、全粒子体等による骨格表面の粒子被覆率は100%、全細孔容積は2.1 ml/gであった。また、イオン交換帯長さは16 mmと非常に短い値を示した。なお、水を透過させた際の圧力損失の指標である差圧係数は、0.041 MPa/m・LVであり、実用上要求される圧力損失と比較して、それを下回る低い圧力損失であった。また、粒径12～24 μmの粒子体が全体の粒子体に占める割合は80%であった。その結果を表2にまとめて示す。

【0087】

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、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。

【 0 0 8 8 】

参考例 7

(モノリスの製造)

ビニルモノマーの使用量、架橋剤の使用量、有機溶媒の種類と使用量、I I I工程で重合時に共存させるモノリス中間体の使用量を表1に示す配合量に変更した以外は、実施例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、不図示のSEM写真から骨格表面には粒子体や突起体の形成は全く認められなかった。表1及び表2から、本発明の特定の製造条件と逸脱する条件、すなわち、上記(1)~(5)の要件から逸脱した条件下でモノリスを製造すると、モノリス骨格表面での粒子生成が認められないことがわかる。

10

【 0 0 8 9 】

(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、参考例1と同様の方法でクロロ硫酸と反応させ、モノリスカチオン交換体を製造した。結果を表2に示す。得られたモノリスカチオン交換体のイオン交換帯長さは26mmであり、参考例1~6と比較して大きな値であった。

【 0 0 9 0 】

参考例 8 ~ 1 0

(モノリスの製造)

ビニルモノマーの使用量、架橋剤の使用量、有機溶媒の種類と使用量、I I I工程で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8については架橋密度比(0.2倍)、参考例9については有機溶媒の種類(2-(2-メトキシエトキシ)エタノール;分子量120)、参考例10については重合温度(50;重合開始剤の10時間半減温度より1低い)について、本発明の製造条件を満たさない条件で製造した。結果を表2に示す。参考例8、10のモノリスについては骨格表面での粒子生成はなかった。また、参考例9では単離した生成物は透明であり、多孔構造が崩壊、消失していた。

20

【 0 0 9 1 】

(モノリスカチオン交換体の製造)

参考例9を除き、上記の方法で製造した有機多孔質体を、参考例7と同様の方法でクロロ硫酸と反応させ、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。得られたモノリスカチオン交換体のイオン交換帯長さは23~26mmであり、参考例1~6と比較して大きな値であった。

30

【 0 0 9 2 】

参考例 1 1

(モノリスの製造)

ビニルモノマーの使用量、架橋剤の使用量、有機溶媒の使用量、I I I工程で重合時に共存させるモノリス中間体の多孔構造および使用量を表1に示す配合量に変更した以外は、参考例7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に示すが、本発明の特定の製造条件を逸脱してモノリスを製造すると、モノリス骨格表面での粒子生成が認められないことがわかる。

40

【 0 0 9 3 】

(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70mm、厚み約15mmの円盤状に切断した。これにジメトキシメタン1400ml、四塩化スズ20mlを加え、氷冷下クロロ硫酸560mlを滴下した。滴下終了後、昇温して35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、THF/水=2/1の混合溶媒で洗浄した後、更にTHFで洗浄した。このクロロメチル化モノリスにTHF1000mlとトリメチルアミン30%水溶液600ml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/水混合溶媒で洗浄し、次いで純水で洗浄して単離した。結果

50

を表 2 に示が、得られたモノリスアニオン交換体のイオン交換帯長さは 4.7 mm であり、参考例 1 ~ 6 と比較して大きな値であった。表 1 及び 2 中、メソポア直径及び細孔の値はそれぞれ平均値を示す。

【0094】

参考例 12

(モノリス有機多孔質陽イオン交換体(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(AIBN) 0.14 g 及びソルビタンモノオレート 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 °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ートを除去した後、40 °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 1.4 mol% 含有した有機多孔質体 11.5 g を分取し、ジクロロエタン 800 ml を加え、60 °C で 30 分加熱した後、室温まで冷却し、クロロ硫酸 59.1 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 4.4 mg 当量/g、水湿潤体積換算で、0.32 mg 当量/ml 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、SEM 観察の結果、この有機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孔径は 5 µm であり、全細孔容積は、10.1 ml/g、BET 比表面積は 10 m²/g であった。

【実施例 1】

【0095】

(イオン吸着モジュールの製造例 1)

参考例 2 の多孔質イオン交換体を湿潤状態で切削し、直径 5 cm、高さ 5 cm の円柱型多孔質イオン交換体とし、内径 5 cm の高密度ポリエチレン製カラムに充填して、1 mol/L 硝酸で再生後、超純水で充分洗浄して再生形とし、イオン吸着モジュールを得た。

【0096】

(通水試験 1)

図 18 に示す装置を用いて、純水に水酸化ナトリウムを添加して模擬汚染純水とし、これをイオン吸着モジュールに通水して、良好な出口水質が得られることを確認した。工業用水を原水とし、これをイオン交換装置 42 及びカートリッジポリリッシャー 43 に通水して比抵抗 18.2 MΩ-cm の純水を得、この純水に水酸化ナトリウム注入設備 44 から水酸化ナトリウム水溶液を注入して、ナトリウム濃度 1.0 µg/L の模擬汚染純水とした。この模擬汚染純水を製造例 1 のイオン吸着モジュール 45 に通水流速 1 L/分で通水し、処理水のナトリウム濃度を測定した。ナトリウム濃度の測定は、試料水を誘導結合プラズマ-質量分析法(ICP-MS)によって測定した。その結果、処理水のナトリウム濃度は 10 ng/L 以下であった。また、このときの通水差圧は 23 kPa であった。

【0097】

比較例 1

(イオン吸着モジュールの製造例 2)

参考例 12 の多孔質イオン交換体を湿潤状態で切削し、直径 5 cm、高さ 5 cm の円柱型多孔質イオン交換体とし、内径 5 cm の高密度ポリエチレン製カラムに充填して、1 mol/L 硝酸で再生後、超純水で充分洗浄して再生形とし、イオン吸着モジュールを得た。

【0098】

10

20

30

40

50

(通水試験 2)

イオン吸着モジュールとして、製造例 2 で得られたイオン吸着モジュールを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により通水試験を行った。その結果、処理水のナトリウム濃度は 10 ng/L 以下であった。また、このときの通水差圧は 180 kPa であった。

【 0 0 9 9 】

実施例 1 及び比較例 1 より、本発明のイオン交換モジュールを用いれば、従来のイオン吸着モジュールを用いたときと同等以上の処理水質が得られることが判った。

【 0 1 0 0 】

実施例 2

実施例 1 のイオン吸着モジュールをそれぞれ用いて、モジュールの寿命試験を行った。イオン吸着モジュールに通水する模擬汚染純水のナトリウム濃度を 50 mg/L とし、イオン吸着モジュールへの通水流速を 0.2 L/分 とした以外は、通水試験 1 と同様に通水試験を行い、一定時間ごとに処理水を採取してナトリウム濃度を測定した。その結果、処理水ナトリウム濃度が 1 mg/L を越えたのは、模擬汚染純水通水開始 153 分後であった。

【 0 1 0 1 】

比較例 2

比較例 1 のイオン吸着モジュールを用いた以外は、実施例 2 と同様にモジュールの寿命試験を行った。その結果、処理水ナトリウム濃度が 1 mg/L を越えたのは、模擬汚染純水通水開始 57 分後であった。

【 0 1 0 2 】

実施例 2 と比較例 2 より、本発明のイオン吸着モジュールを用いれば、純水が何らかの原因で汚染を受けた時にも、安定して良好な出口水質を長時間維持しうるとともに、イオン吸着モジュールの交換頻度を著しく低減できることが判った。更に、処理水ナトリウム濃度が 1 mg/L を越えた時点での、モジュール内総交換容量に対する流入イオン負荷量を算出すると、実施例 2 において 87% 、比較例において 79% となり、本発明のイオン吸着モジュールにおいては、イオン交換基の利用率が高い。また、体積当たりの交換容量が大きいことに加えて、その利用率の高さが、著しい長寿命化を可能にすることが判った。

【 0 1 0 3 】

10

20

30

【 表 1 】

| 重合温度 °C | 仕込み | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|---------|----------|-----------|--------------|-----------------|----------------|-----|----------|----------------|----------------------|----------|----------------|-------------------------|------|---------------|
| | ビニルモノマー | | | | | 有機溶媒 | | | | | | | | | |
| | 種類 | 使用量 g | 濃度 重量% | 種類 | 架橋剤 使用量 g | 架橋密度比 *1/*2 | 種類 | 使用量 g | 架橋密度比 *1/*2 | 種類 | 使用量 g | 架橋密度比 *1/*2 | モリス中間体 架橋密度 モル%*2 | μm | 全細孔容積 ml/g |
| 参考例1 | スチレン | 36.0 | 36.0 | ジビニル ベンゼン | 4.0 | 6.6 | 5.1 | 1-テカノール | 60 | スチレンジビニル ベンゼン共重合体 | 3.2 | 1.3 | 40 | 15.8 | 60 |
| 参考例2 | ↑ | 38.0 | 38.0 | ↑ | 2.0 | 3.3 | 2.5 | ↑ | ↑ | ↑ | 3.3 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 参考例3 | ↑ | 39.2 | 39.2 | ↑ | 0.8 | 1.3 | 1.0 | PEG*3 | ↑ | ↑ | 3.1 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 参考例4 | ↑ | 58.8 | 28.0 | ↑ | 1.2 | ↑ | ↑ | 1-テカノール | 150 | ↑ | 8.1 | ↑ | 56 | 7.5 | ↑ |
| 参考例5 | ↑ | 49.0 | 49.0 | ↑ | 1.0 | ↑ | ↑ | ↑ | 50 | ↑ | 3.3 | ↑ | 40 | 15.8 | 40 |
| 参考例6 | VBC*4 | 39.4 | 39.4 | ↑ | 0.6 | 1.4 | 1.4 | 1-ブタノール | 60 | ↑ | 2.9 | 1.0 | 28 | 17.2 | 60 |
| 参考例7 | スチレン | 49.0 | 49.0 | ↑ | 1.0 | 1.3 | 1.0 | 1-オクタノール | 50 | ↑ | 3.0 | 1.3 | 40 | 15.8 | ↑ |
| 参考例8 | ↑ | 39.2 | 39.2 | ↑ | 0.8 | ↑ | 0.2 | ↑ | 60 | ↑ | 4.1 | 6.6 | 31 | 15.9 | ↑ |
| 参考例9 | ↑ | 49.0 | 49.0 | ↑ | 1.0 | ↑ | 1.0 | MEE*5 | 50 | ↑ | 3.3 | 1.3 | 40 | 15.8 | ↑ |
| 参考例10 | ↑ | 49.0 | 49.0 | ↑ | 1.0 | ↑ | ↑ | 1-テカノール | 50 | ↑ | 3.0 | ↑ | 40 | 15.8 | 50 |
| 参考例11 | ↑ | 39.2 | 39.2 | ↑ | 0.8 | ↑ | ↑ | ↑ | 60 | ↑ | 7.9 | ↑ | 56 | 7.5 | 60 |

*1 スチレンとジビニルベンゼンの合計量に対するジビニルベンゼンのモル%

*2 スチレンとジビニルベンゼンの合計量に対するジビニルベンゼンのモル%

*3 ポリエチレングリコール 分子量400

*4 ビニルベンジルクロライド

*5 2-(2-メトキシエトキシ)エタノール 分子量120

【 0 1 0 4 】

10

20

30

40

50

【 表 2 】

| | 粒子複合型モリス | | | | 粒子複合型モリスイオン交換体 | | | | イオン交換容量 mg当量/ml | イオン交換帯 長さ mm | | | |
|-------|------------|---------------|-----------------|----------|----------------|------------|---------------|-----------------|--------------------|--------------------|---------------|-------------------------------|------------------|
| | 連続細孔 μm | 全細孔容積 ml/g | 粒子 平均径 μm | 被覆率 % | 骨格構造 | 連続細孔 μm | 全細孔容積 ml/g | 粒子 平均径 μm | | | 被覆率 % | 差圧係数 MPa/m ³ LV | 導入官能基 の種類 |
| 参考例1 | 16 | 2.3 | 4 | 80 | 連続マクロ ホア構造 | 21 | 2.3 | 5 | 80 | 連続マクロ ホア構造 | スルホン酸基 | 1.11 | 9 ^{*1} |
| 参考例2 | 35 | 3.8 | 5 | 50 | ↑ | 52 | 3.8 | 7 | 50 | ↑ | ↑ | 0.78 | 12 ^{*1} |
| 参考例3 | 19 | 1.9 | 8 | 95 | ↑ | 32 | 1.9 | 13 | 95 | ↑ | ↑ | 0.56 | 8 ^{*1} |
| 参考例4 | 27 | 3.1 | 3 | 70 | ↑ | 48 | 3.1 | 5 | 70 | ↑ | ↑ | 0.48 | 10 ^{*1} |
| 参考例5 | 27 | 2.4 | 5 | 60 | 共連続構造 | 43 | 2.4 | 8 | 60 | 共連続 構造 | ↑ | 0.68 | 10 ^{*1} |
| 参考例6 | 29 | 2.1 | 10 | 100 | ↑ | 58 | 2.1 | 20 | 100 | ↑ | 四級アンモニ ウム基 | 0.32 | 16 ^{*2} |
| 参考例7 | 36 | 2.3 | - | 0 | 連続マクロ ホア構造 | 65 | 2.3 | - | 0 | 連続マクロ ホア構造 | スルホン酸基 | 0.64 | 26 ^{*1} |
| 参考例8 | 31 | 2.7 | ↑ | ↑ | ↑ | 47 | 2.7 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 0.73 | 23 ^{*1} |
| 参考例10 | 38 | 2.8 | - | 0 | ↑ | 65 | 2.8 | - | 0 | ↑ | ↑ | 0.65 | 24 ^{*1} |
| 参考例11 | 38 | 2.9 | ↑ | ↑ | ↑ | 61 | 2.9 | ↑ | ↑ | ↑ | 四級アンモニ ウム基 | 0.56 | 47 ^{*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)

【 符号の説明 】

10

20

30

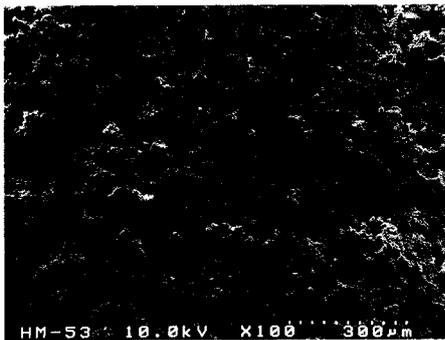
40

50

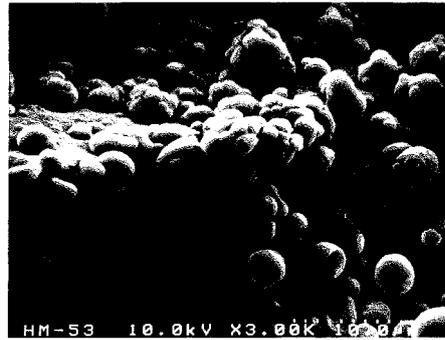
【 0 1 0 5 】

- 1 0 a 超純水製造装置
- 6、4 5 イオン吸着モジュール
- 3 超純水移送配管
- 4 ユースポイント
- 2 0 前処理装置
- 2 1、4 1 原水
- 3 0 1次系純水製造装置
- 3 2、4 2 イオン交換装置
- 5 0 2次系純水製造装置
- 5 2、4 3 カートリッジポリッシャー
- 4 0 通水試験装置
- 4 4 水酸化ナトリウム水溶液注入設備

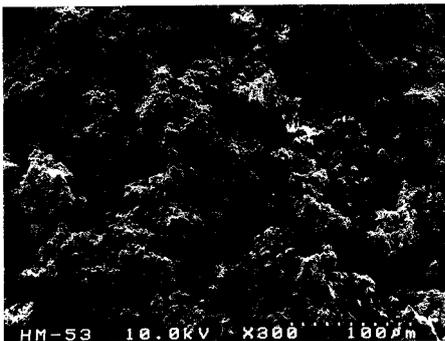
【 図 1 】



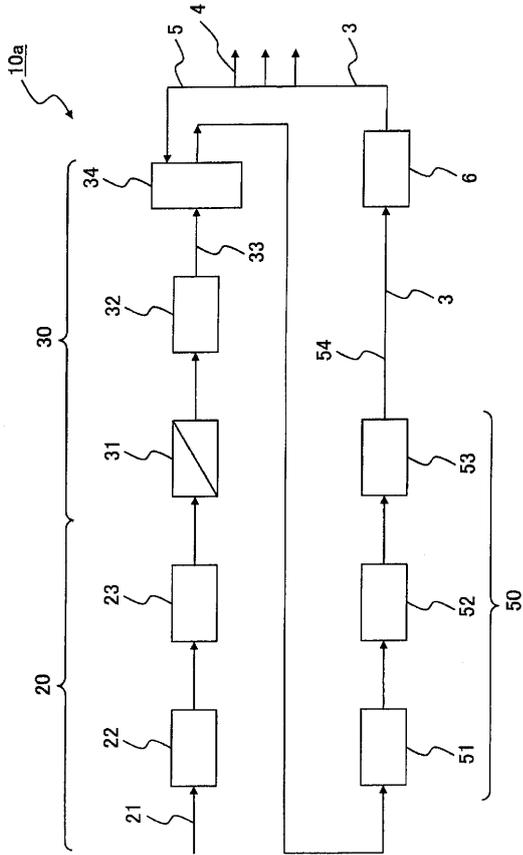
【 図 3 】



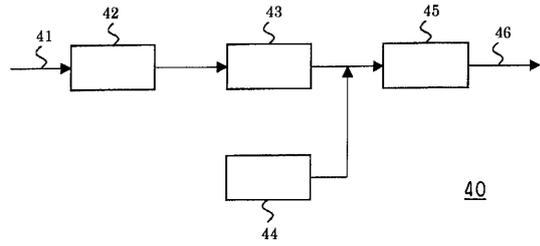
【 図 2 】



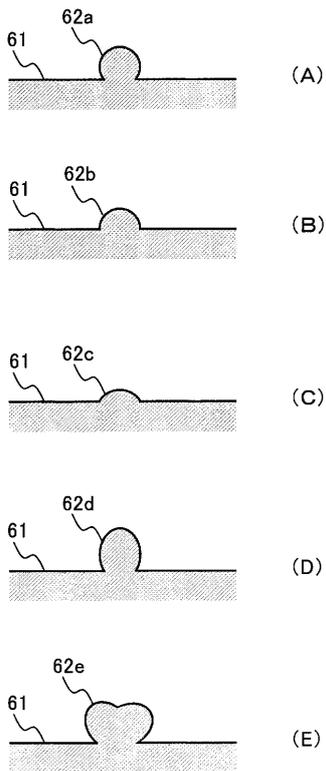
【 図 17 】



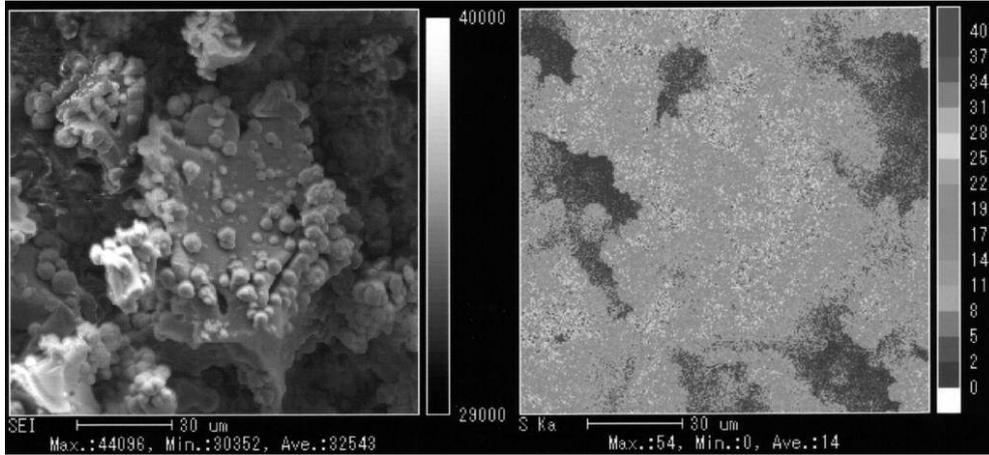
【 図 18 】



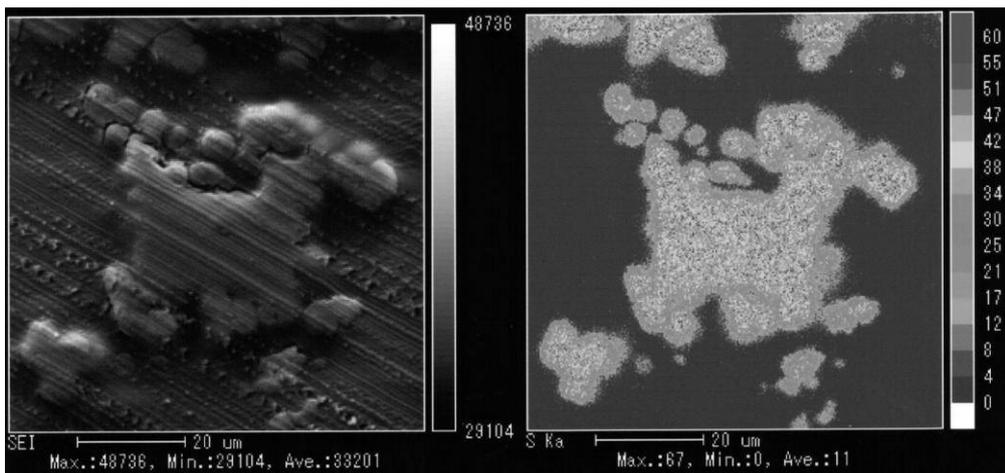
【 図 19 】



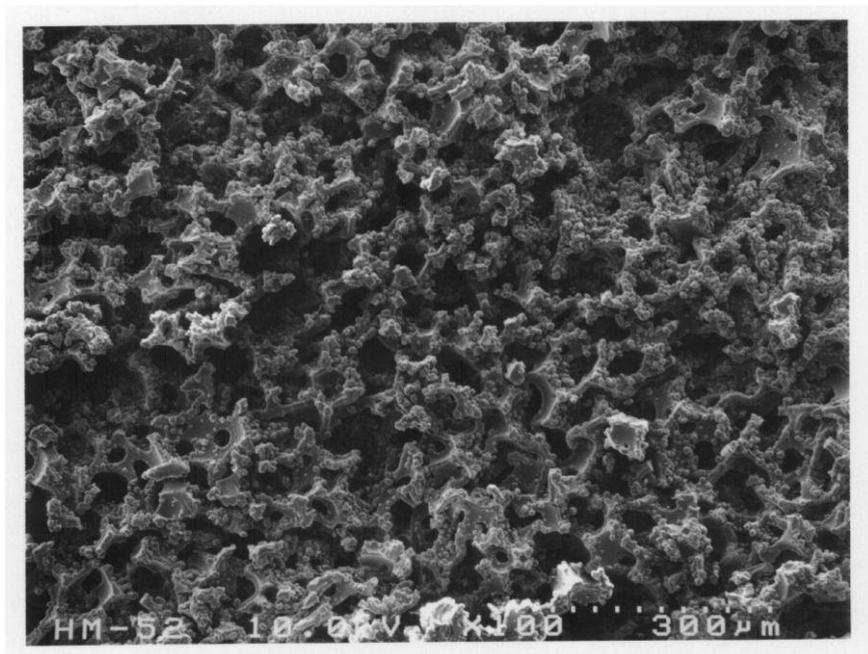
【 図 4 】



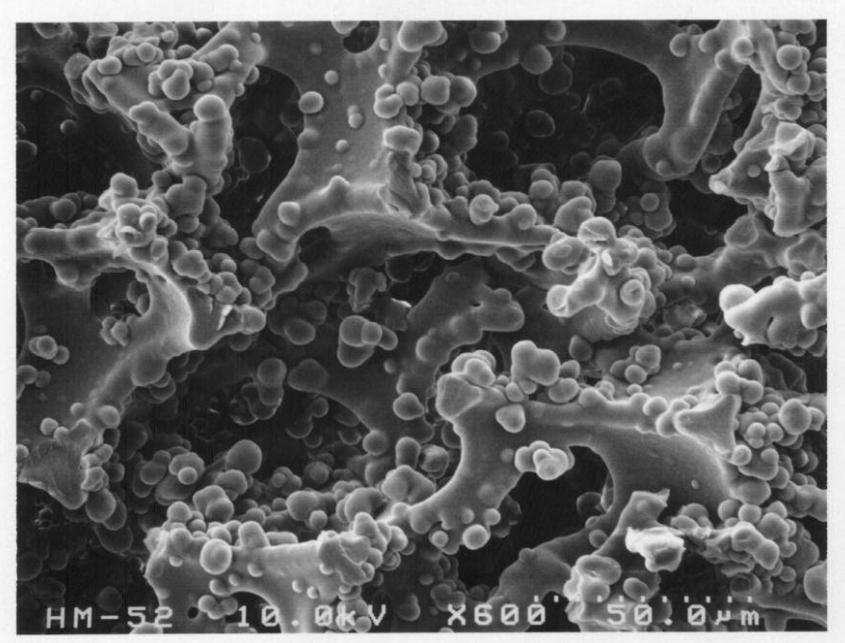
【 図 5 】



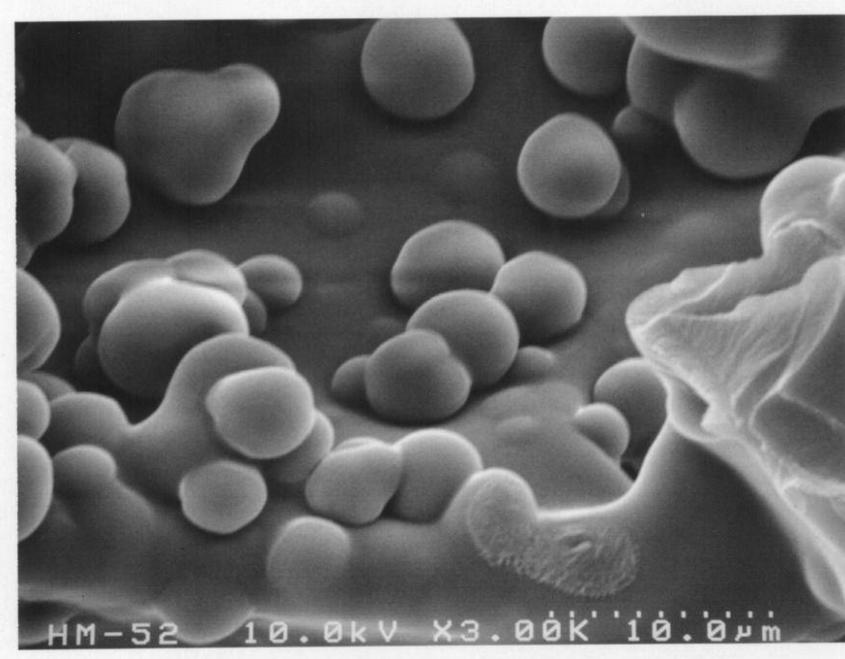
【 図 6 】



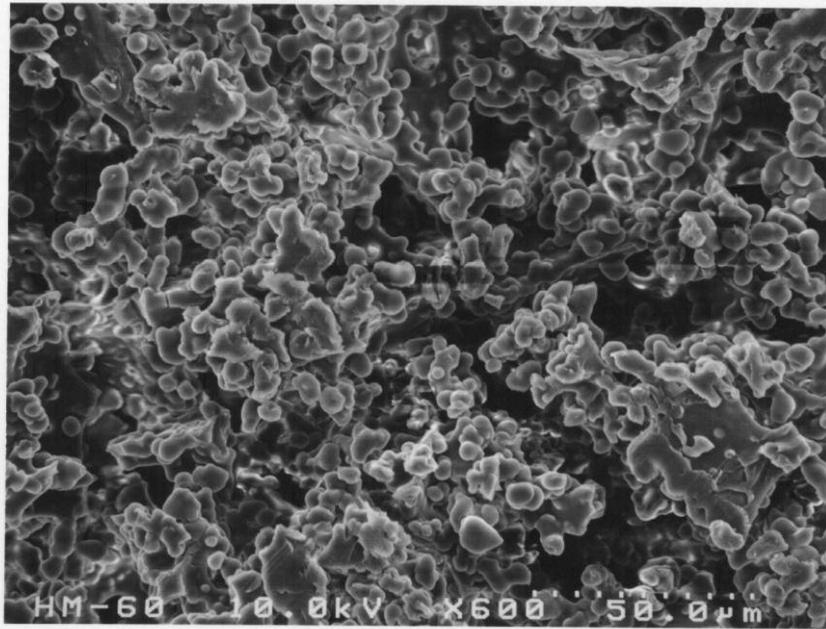
【図7】



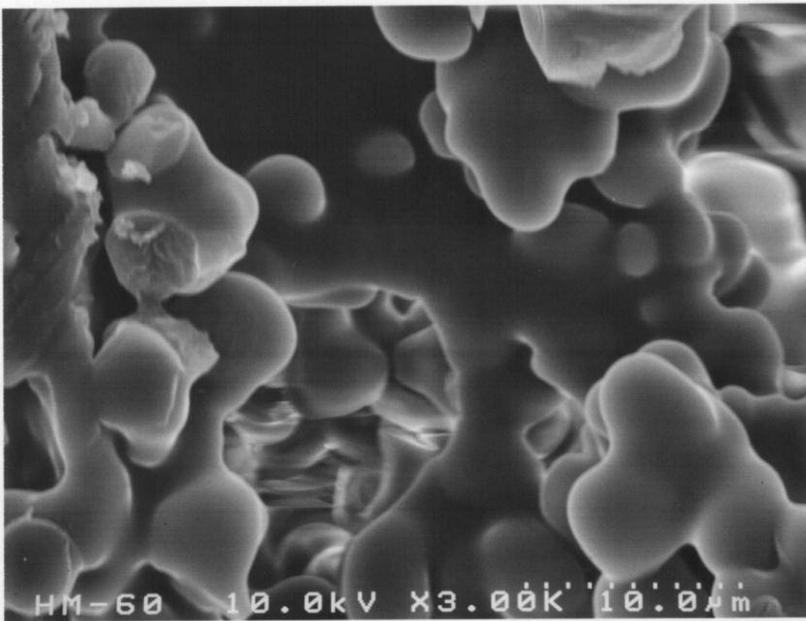
【図8】



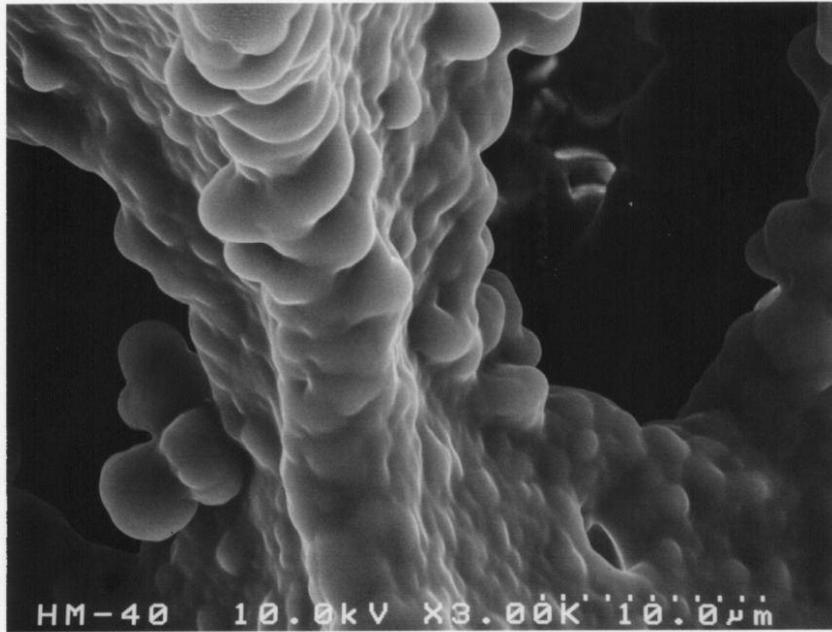
【図 9】



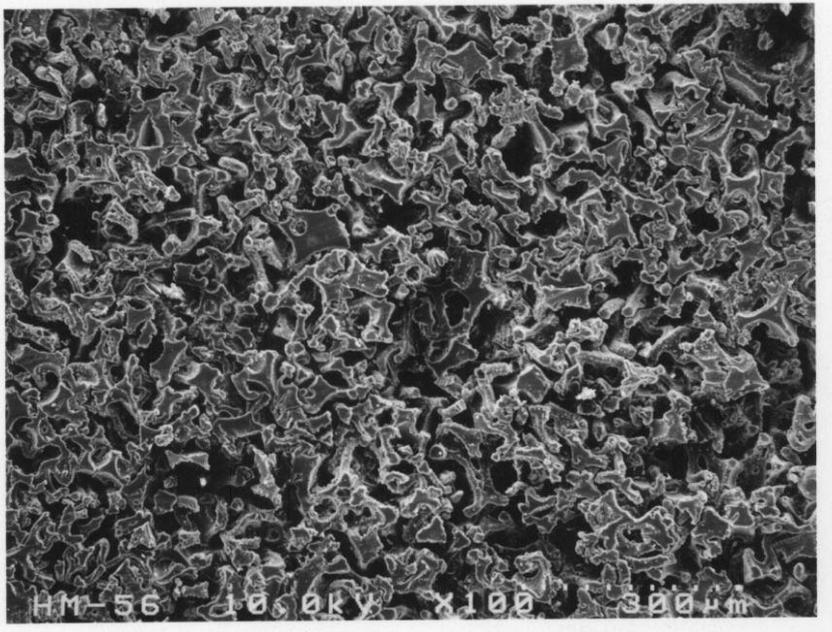
【図 10】



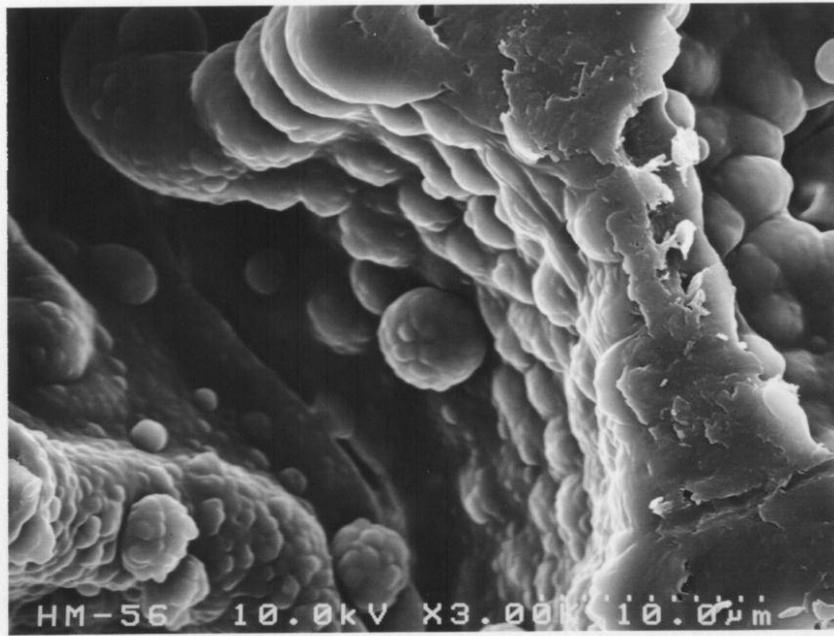
【 1 1】



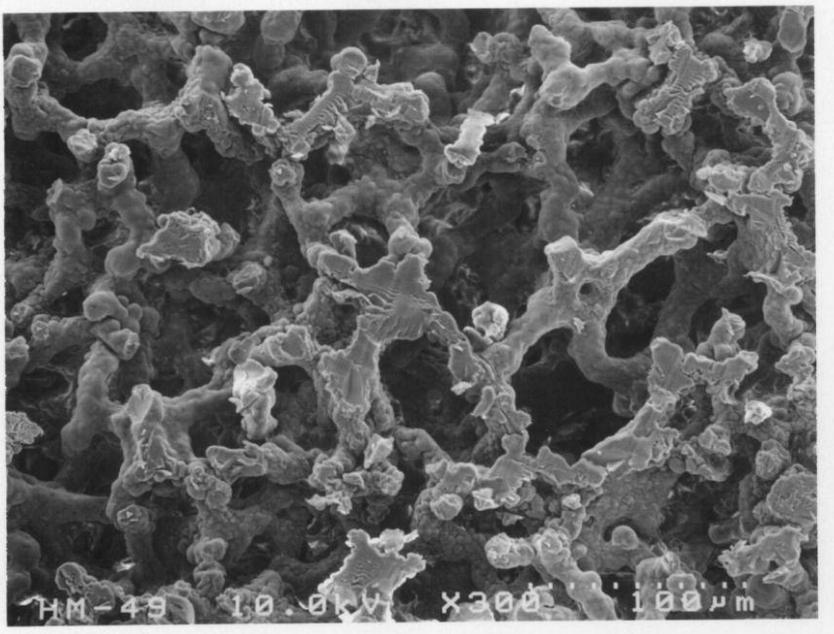
【 1 2】



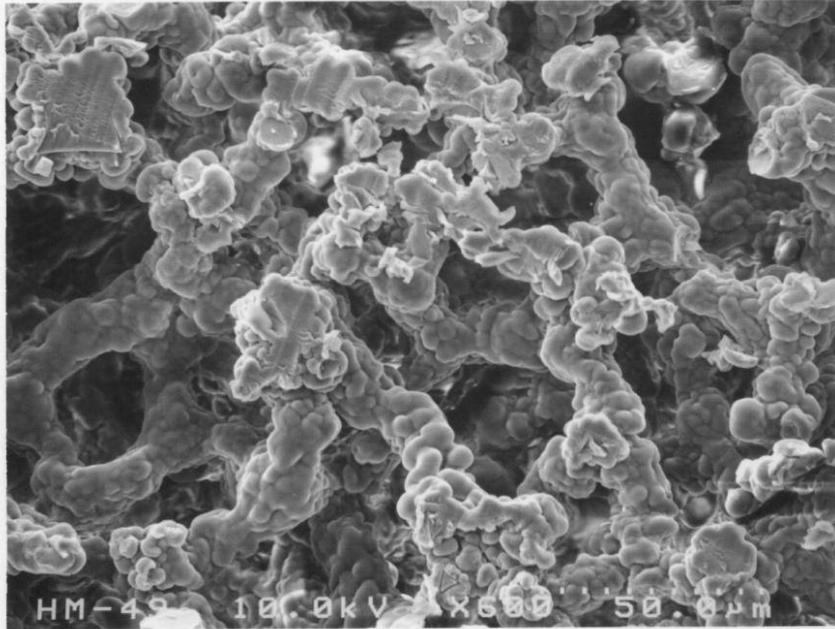
【 13】



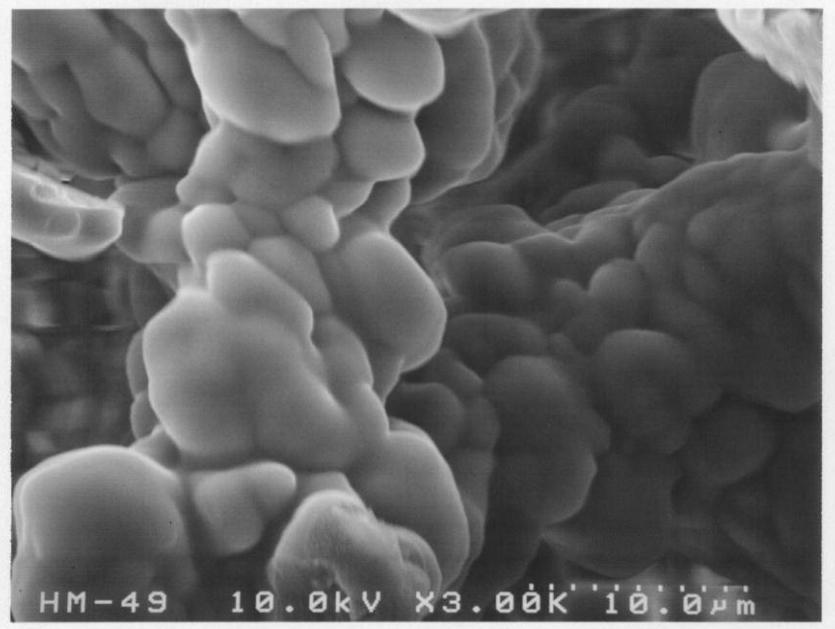
【 14】



【 15】



【 16】



フロントページの続き

| | | | |
|--------------------------------|--|---------------|---------|
| (51)Int.Cl. | | F I | |
| B 0 1 D 61/58 (2006.01) | | B 0 1 D 61/58 | |
| C 0 2 F 9/00 (2006.01) | | C 0 2 F 9/00 | 5 0 2 J |
| C 0 8 F 2/18 (2006.01) | | C 0 2 F 9/00 | 5 0 2 G |
| | | C 0 2 F 9/00 | 5 0 2 N |
| | | C 0 2 F 9/00 | 5 0 2 Z |
| | | C 0 2 F 9/00 | 5 0 3 B |
| | | C 0 2 F 9/00 | 5 0 4 B |
| | | C 0 8 F 2/18 | |

- (72)発明者 鈴木 陽代
東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内
- (72)発明者 中森 理
東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内

審査官 伊藤 紀史

- (56)参考文献 特開2009-108294(JP,A)
特開2009-062512(JP,A)
特開2009-067982(JP,A)
特開2002-306976(JP,A)
特開2003-266069(JP,A)
特開平03-232528(JP,A)
特開2009-019188(JP,A)
特開2009-191148(JP,A)
特開2009-221426(JP,A)
特開2009-221428(JP,A)
国際公開第2010/104004(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 2 F 1 / 4 2
B 0 1 J 3 9 / 1 8
B 0 1 D 6 1 / 1 8
B 0 1 D 6 1 / 5 8
C 0 2 F 1 / 3 2
C 0 2 F 1 / 4 4
C 0 2 F 9 / 0 0
C 0 8 F 2 / 1 8