

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5413683号
(P5413683)

(45) 発行日 平成26年2月12日(2014.2.12)

(24) 登録日 平成25年11月22日(2013.11.22)

(51) Int.Cl.		F I
BO1D 69/02	(2006.01)	BO1D 69/02
BO1D 71/38	(2006.01)	BO1D 71/38
BO1D 71/78	(2006.01)	BO1D 71/78
BO1D 71/80	(2006.01)	BO1D 71/80
CO8L 101/02	(2006.01)	CO8L 101/02

請求項の数 9 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-220038 (P2010-220038)
 (22) 出願日 平成22年9月29日 (2010.9.29)
 (65) 公開番号 特開2012-71286 (P2012-71286A)
 (43) 公開日 平成24年4月12日 (2012.4.12)
 審査請求日 平成25年5月24日 (2013.5.24)

(73) 特許権者 000001085
 株式会社クラレ
 岡山県倉敷市酒津1621番地
 (73) 特許権者 304020177
 国立大学法人山口大学
 山口県山口市吉田1677-1
 (74) 代理人 100113181
 弁理士 中務 茂樹
 (72) 発明者 直原 敦
 岡山県倉敷市玉島乙島7471 株式会社
 クラレ内
 (72) 発明者 小林 謙一
 岡山県倉敷市玉島乙島7471 株式会社
 クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モザイク荷電膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カチオン性重合体水溶液とアニオン性重合体水溶液をそれぞれ流路からストライプ状に押し出した後に、該カチオン性重合体水溶液と該アニオン性重合体水溶液を乾燥させることにより、カチオン性重合体領域とアニオン性重合体領域とがそれぞれストライプ状をなして配置されたフィルムを形成し、得られたフィルムを架橋処理することを特徴とするモザイク荷電膜の製造方法。

【請求項2】

前記カチオン性重合体水溶液を押し出すための流路と前記アニオン性重合体水溶液を押し出すための流路が交互に並べられたダイから該カチオン性重合体水溶液と該アニオン性重合体水溶液を押し出す請求項1記載のモザイク荷電膜の製造方法。

【請求項3】

前記カチオン性重合体および/またはアニオン性重合体が親水性重合体である請求項1または2記載のモザイク荷電膜の製造方法。

【請求項4】

前記カチオン性重合体および/またはアニオン性重合体が、イオン基を含有するポリビニルアルコールである請求項1～3のいずれか記載のモザイク荷電膜の製造方法。

【請求項5】

前記カチオン性重合体および/またはアニオン性重合体が、イオン性単量体を重合してなる重合体成分とポリビニルアルコール成分とを含有する、ブロック共重合体またはグラ

フト共重合体である請求項 4 記載のモザイク荷電膜の製造方法。

【請求項 6】

前記カチオン性重合体および / またはアニオン性重合体が、0.1 モル% 以上のイオン性単量体単位を含有する請求項 1 ~ 5 のいずれか記載のモザイク荷電膜の製造方法。

【請求項 7】

流路から押し出される前記カチオン性重合体水溶液および / またはアニオン性重合体水溶液の粘度が 500 ~ 90000 mPa·s である請求項 1 ~ 6 のいずれか記載のモザイク荷電膜の製造方法。

【請求項 8】

前記モザイク荷電膜のカチオン性重合体領域の幅およびアニオン性重合体領域の幅が 10 ~ 10000 μm である請求項 1 ~ 7 のいずれか記載のモザイク荷電膜の製造方法。

【請求項 9】

前記フィルムを 1.2 倍から 20 倍の全延伸倍率で延伸する請求項 1 ~ 8 のいずれか記載のモザイク荷電膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、モザイク荷電膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

モザイク荷電膜は、カチオン交換ドメインとアニオン交換ドメインが交互に配列し、各ドメインが膜の一面から他面まで連続した荷電構造を有する膜である。モザイク荷電膜は、かかる荷電構造によって、外部からの電流を必要とすることなく対象溶液中の低分子量イオンの透過を促進することができる。カチオン交換ドメインとアニオン交換ドメインが交互に並べられると、各ドメインが帯びる電荷が互いに逆であるため、膜の両側の塩溶液部分が抵抗となる電気回路ができる。その回路に流れる電流のようにカチオンとアニオンがそれぞれカチオン交換ドメイン、アニオン交換ドメインを通して輸送されることで循環電流が生じ、塩の輸送が促進される。このことはモザイク荷電膜が、外部からの電流が必要な、種類の固定電荷を有するイオン交換膜と異なり、イオン輸送を引き起こす機構を膜自体に内在させていることを意味する。

【0003】

モザイク荷電膜として種々の手法により作製したものが報告されている。特許文献 1 には、ブロック共重合体のミクロ相分離現象を利用して作製したモザイク荷電膜を用いる有機化合物の脱塩方法が記載されている。しかしながら、ブロック共重合体のミクロ相分離現象を利用してモザイク荷電膜を作製する方法は、所望の構造のブロック共重合体を得るために高度な技術が必要であり、操作も煩雑なため、高コストになり、工業的に実用性のある大面積のモザイク荷電膜を効率よく安価に製造することは困難である。また、カチオン交換ドメインおよびアニオン交換ドメインをそれぞれ膜の一面から他面まで連続するように構造形成することは困難であるため、高い塩選択透過性を達成することは困難である。

【0004】

特許文献 2 には、膜形成ポリマー、該膜形成ポリマーを溶解し得る溶媒、陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂を混合し、ポリマー溶液に陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂を分散させて均一なポリマー分散液を調製する工程；および前記ポリマー分散液を基材上に塗布および延伸し、乾燥して凝固させた後、得られた膜から溶媒を除去し、洗浄する工程を行うことを特徴とする、モザイク荷電膜の製造方法が記載されている。この方法により得られたモザイク荷電膜は、圧透析実験において圧力上昇とともに塩透過量も増加することが記載されている。しかし、このモザイク荷電膜では膜マトリックスとイオン交換樹脂との界面において水や中性溶質の漏れが生じる上、カチオン交換ドメインおよびアニオン交換ドメインをそれぞれ膜の一面から他面まで連続するように構造形成するこ

10

20

30

40

50

とは困難であるため、高い塩選択透過性を達成することは困難である。

【0005】

特許文献3には、カチオン性ポリマーおよびアニオン性ポリマーのいずれか一方のイオン性ポリマーが形成する架橋連続相中に、連続相形成ポリマーと少なくとも反対イオン性のポリマーが平均粒子径0.01~10 μm の架橋粒子として分散してなるカチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーとからなるモザイク荷電膜を製造する方法において、前記膜の連続相を形成するいずれか一方のイオン性ポリマーの溶液に少なくとも連続相形成ポリマーと反対イオン性のポリマーの球状微粒子を分散させた分散液を用いて膜を形成し、該膜中の少なくとも連続相を架橋させ、次いで水または水溶液浸漬処理することを特徴とするモザイク荷電膜の製造方法が記載されている。この方法で製造される膜は、ドメインサイズや膜厚の調製が容易であり、また最大の利点は比較的容易に大面積の膜の作製が可能である点である。しかし、この製造方法では、平均粒子径が小さい重合体微粒子を調製しなければならず、高度な技術および長時間を要するといった問題がある。しかも得られるモザイク荷電膜は、含水性の高いミクログルで構成されているため、耐圧性が非常に低く、特に構造上、膜マトリックスと陽、陰ミクログル界面との接着性が完全ではないため、高い電解質透過性を有するモザイク荷電膜の作製が困難であり、また機械的強度も十分とは言えない。そのため、拡散透析用の膜としては使用可能であるものの、圧透析用の膜としては使用に耐えないか、もしくは耐久性に極めて劣るといった欠点を有する。また、球状微粒子として分散させた一方のイオン性ポリマーが膜の一面から他面まで連続するように構造形成することが困難であるため、高い塩選択透過性を達成することは困難である。

10

20

【0006】

非特許文献1には、積層法によって作製されたモザイク荷電膜が記載されている。当該積層法では、ポリビニルアルコールとポリアニオンから陽イオン交換膜を、ポリビニルアルコールとポリカチオンから陰イオン交換膜を作製し、これらをポリビニルアルコールを接着剤として交互に貼り合わせるにより積層荷電ブロックを作製し、得られたブロックを積層面と垂直にラボカッターで切断した後、架橋処理を行うことによって、約150 μm の膜厚を有する積層モザイク荷電膜を作製している。このようにして得られた積層モザイク荷電膜のKClの塩流束 J_{KCl} は $3.0 \times 10^{-9} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、電解質選択透過性は2300と非常に高い値を示すことが記載されている。引張強度は荷電層と平行な方向で5.7MPaであったが、垂直方向で2.7MPaであり、拡散透析用には使用可能であるが、圧透析用に使用するには、より強度を高める必要がある。また、モザイク荷電膜の厚さが切断の幅によって決まるため、薄い膜を形成することは困難であり、工業的製造にも不向きである。さらに実用性の高い大面積のモザイク荷電膜を得ることも困難である。

30

【0007】

非特許文献2には、ポリビニルアルコールを膜マトリックスとするポリマーブレンド法によって作製されたモザイク荷電膜が記載されている。当該ポリマーブレンド法では、ポリビニルアルコールとイタコン酸基を含有するビニル化合物を2mol%共重合組成として含有する変性PVAポリアニオンの水溶液に、イタコン酸基のカルボキシル基からの水素イオンの解離を抑制するために塩酸を加えて酸性にした溶液と、ポリビニルアルコールとポリアリルアミン塩酸塩水溶液とを混合することでポリマーブレンド水溶液を調製した。この溶液をガラス板などにキャストして膜を得た後、化学的架橋を行うことによってモザイク荷電膜を得ている。このようにして得られたモザイク荷電膜のKClの塩流束 J_{KCl} は $1.7 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であり、電解質選択透過性は48を示すことが記載されているが、より高い電解質選択透過性が望まれている。また、酸性溶液では塩選択透過性が低下するという問題も有している。また、カチオン交換ドメインおよびアニオン交換ドメインをそれぞれ膜の一面から他面まで連続するように構造形成することは困難であるため、高い塩選択透過性を達成することは困難である。

40

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開昭59-203613号公報

【特許文献2】特開2006-297338号公報

【特許文献3】特開平8-155281号公報

【特許文献4】特開昭59-187003号公報

【特許文献5】特開昭59-189113号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】J. Membr. Sci., Vol. 310, p. 466 (2008) 10

【非特許文献2】繊維学会予稿集 Vol. 56, No. 1, p. 33 (2001).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、生産性に優れ、塩の透過流束が大きく、大面積化、薄膜化が容易で、また機械的強度に優れたモザイク荷電膜の簡便な製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

20

上記課題は、カチオン性重合体水溶液とアニオン性重合体水溶液をそれぞれ流路からストライプ状に押し出した後に、該カチオン性重合体水溶液と該アニオン性重合体水溶液を乾燥させることにより、カチオン性重合体領域とアニオン性重合体領域とがそれぞれストライプ状をなして配置されたフィルムを形成し、得られたフィルムを架橋処理することを特徴とするモザイク荷電膜の製造方法を提供することによって解決される。

【0012】

このとき、前記カチオン性重合体水溶液を押し出すための流路と前記アニオン性重合体水溶液を押し出すための流路が交互に並べられたダイから該カチオン性重合体水溶液と該アニオン性重合体水溶液を押し出すことが好適である。

【0013】

30

前記カチオン性重合体および/またはアニオン性重合体が親水性重合体であることが好適である。前記カチオン性重合体および/またはアニオン性重合体が、イオン基を含有するポリビニルアルコールであることも好適であり、前記カチオン性重合体および/またはアニオン性重合体が、イオン性単量体を重合してなる重合体成分とポリビニルアルコール成分とを含有する、ブロック共重合体またはグラフト共重合体であることがより好適である。

【0014】

前記カチオン性重合体および/またはアニオン性重合体が0.1モル%以上のイオン性単量体単位を含有することが好適である。流路から押し出される前記カチオン性重合体水溶液および/またはアニオン性重合体水溶液の粘度が500~90000mPa・sであることも好適である。

40

【0015】

前記モザイク荷電膜のカチオン性重合体領域の幅およびアニオン性重合体領域の幅が10~10000μmであることが好適である。前記フィルムを1.2倍から20倍の全延伸倍率で延伸することも好適である。

【発明の効果】

【0016】

本発明のモザイク荷電膜の製造方法により、塩の透過流束が大きく、かつ機械的強度に優れたモザイク荷電膜を生産性良く作製することができる。実用性の高い大面積で薄いモザイク荷電膜も容易に製造できる。こうして得られるモザイク荷電膜は、カチオン性重合

50

体領域とアニオン性重合体領域とがいずれも膜の一面から他面まで連続しており、塩の透過流速が大きい。また、電解質と非電解質の分離や、電解質の除去（脱塩）などを効率よく行うことができ、拡散透析にも圧透析にも用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】圧透析試験装置を示した図である。

【図2】実施例において、イオン性重合体水溶液の押し出しに使用したダイの分解斜視図である。

【図3】実施例において、イオン性重合体水溶液の押し出しに使用したダイの斜視図である。

【図4】実施例において、イオン性重合体水溶液の押し出しに使用したダイの正面図である。

【図5】実施例において、イオン性重合体水溶液の押し出しに使用したダイの底面図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明は、カチオン性重合体水溶液とアニオン性重合体水溶液をそれぞれ流路からストライプ状に押し出した後に、該カチオン性重合体水溶液と該アニオン性重合体水溶液を乾燥させることにより、カチオン性重合体領域とアニオン性重合体領域とがそれぞれストライプ状をなして配置されたフィルムを形成し、得られたフィルムを架橋処理することを特徴とするモザイク荷電膜の製造方法である。ストライプ状に押し出されたカチオン性重合体水溶液とアニオン性重合体水溶液を、それらが混じり合う前に乾燥させることにより、フィルムを得る。したがって、得られるモザイク荷電膜は、線状のカチオン性重合体領域と線状のアニオン性重合体領域とが交互に並んだストライプ状のパターンを有する。こうして形成されるカチオン性重合体領域とアニオン性重合体領域は、いずれも膜の一面から他面まで連続しており、塩の透過流速が大きい。さらに得られるモザイク荷電膜は、機械的強度にも優れる。各イオン性重合体水溶液を押し出すのみの簡便な方法によって、膜の一面から他面まで連続したカチオン性重合体領域とアニオン性重合体領域とを所望ピッチで形成できるため、本発明のモザイク荷電膜の製造方法は生産性にも優れている。

【0019】

本発明で用いられるカチオン性重合体は、分子鎖中にカチオン基を含有する重合体である。当該カチオン基は主鎖、側鎖、末端のいずれに含まれていても構わない。カチオン基としては、アンモニウム基、イミニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基などが例示される。また、アミノ基やイミノ基のように、水中において少なくともその一部が、アンモニウム基やイミニウム基に変換し得る官能基も、カチオン基に含まれる。この中で、工業的に入手し易い観点から、アンモニウム基が好ましい。アンモニウム基としては、1級アンモニウム基（アンモニウム基）、2級アンモニウム基（アルキルアンモニウム基等）、3級アンモニウム基（ジアルキルアンモニウム基等）、4級アンモニウム基（トリアルキルアンモニウム基等）のいずれを用いることもできるが、4級アンモニウム基（トリアルキルアンモニウム基等）がより好ましい。カチオン性重合体は、1種類のみのカチオン基を含有していてもよいし、複数種のカチオン基を含有していてもよい。また、カチオン基の対アニオンは特に限定されず、ハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、リン酸イオン、カルボン酸イオンなどが例示される。この中で、入手の容易性の点から、ハロゲン化物イオンが好ましく、塩化物イオンがより好ましい。カチオン性重合体は、1種類のみに対アニオンを含有していてもよいし、複数種に対アニオンを含有していてもよい。

【0020】

本発明で用いられるカチオン性重合体は、上記カチオン基を含有する構造単位のみからなる重合体であってもよいし、上記カチオン基を含有しない構造単位をさらに含む重合体であってもよい。また、これらの重合体は架橋性を有するものであることが好ましい。カチオン性重合体は、1種類のみ重合体からなるものであってもよいし、複数種のカチオ

10

20

30

40

50

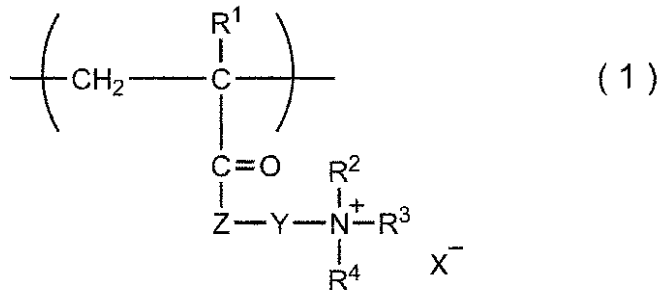
ン性重合体を含むものであってもよい。また、これらカチオン性重合体と別の重合体との混合物であっても構わない。ここでカチオン性重合体以外の重合体はアニオン性重合体でないことが望ましい。

【0021】

カチオン性重合体としては、以下の一般式(1)～(8)の構造単位を有するものが例示される。

【0022】

【化1】



[式中、 R^1 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、または、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基を表わす。 R^2 、 R^3 、 R^4 は、相互に連結して飽和若しくは不飽和環状構造を形成していてもよい。 Z は $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、または $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ を表し、 Y は酸素、窒素、硫黄またはリン原子を含んでもよい総炭素数1～8の二価の連結基を表す。 X^- はアニオンを表す。]

20

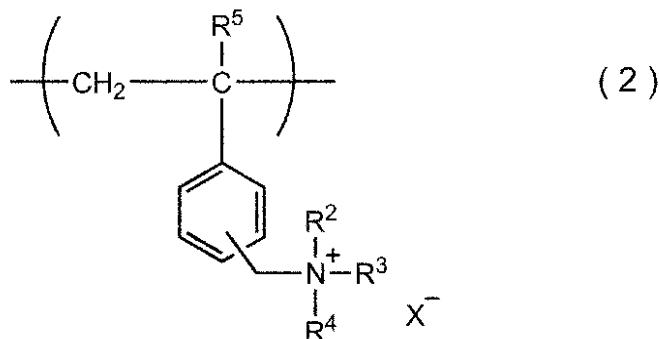
【0023】

一般式(1)中の対アニオン X^- としては、ハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、リン酸イオン、カルボン酸イオンなどが例示される。一般式(1)で表わされる構造単位を含有するカチオン性重合体としては、3-(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、3-(メタ)アクリルアミド-3, 3-ジメチルプロピルトリメチルアンモニウムクロライドなど3-(メタ)アクリルアミド-アルキルトリアルキルアンモニウム塩の単独重合体または共重合体などが例示される。

30

【0024】

【化2】



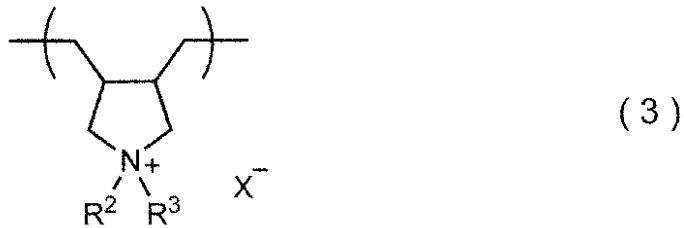
[式中、 R^5 は水素原子またはメチル基を表わす。 R^2 、 R^3 、 R^4 、および X^- は一般式(1)と同義である。]

【0025】

一般式(2)で表わされる構造単位を含有するカチオン性重合体としては、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドなどビニルベンジルトリアルキルアンモニウム塩の単独重合体または共重合体などが例示される。

【0026】

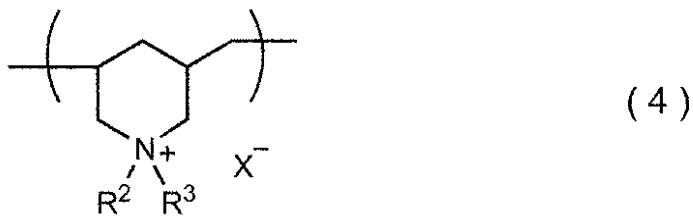
【化3】

[式中、R²、R³、およびX⁻は一般式(1)と同義である。]

【0027】

10

【化4】

[式中、R²、R³、およびX⁻は一般式(1)と同義である。]

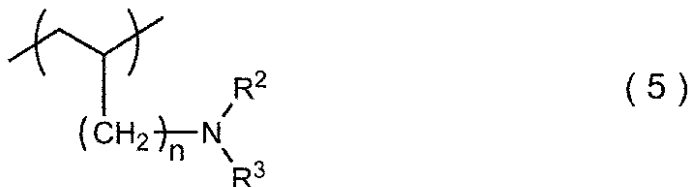
【0028】

20

一般式(3)および一般式(4)で表わされる構造単位を含有するカチオン性重合体としては、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライドなどジアルキルアルキルアンモニウム塩が環化重合して得られる単独重合体または共重合体が例示される。

【0029】

【化5】



30

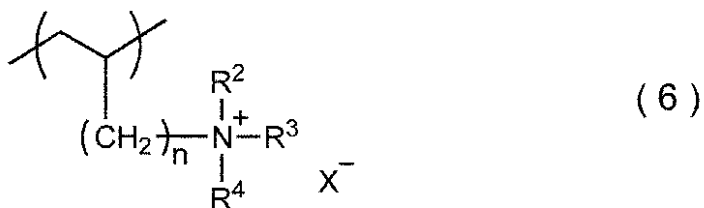
[式中、nは0または1を表わす。R²およびR³は一般式(1)と同義である。]

【0030】

一般式(5)で表わされる構造単位を含有するカチオン性重合体としては、アリルアミンの単独重合体または共重合体が例示される。

【0031】

【化6】



40

[式中、nは0または1を表わす。R²、R³、R⁴、およびX⁻は一般式(1)と同義である。]

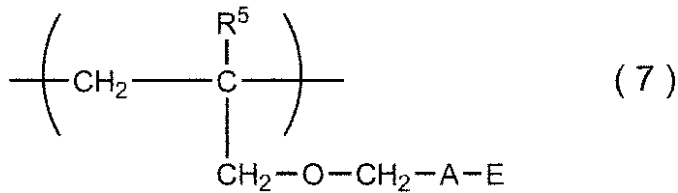
【0032】

一般式(6)で表わされる構造単位を含有するカチオン性重合体としては、アリルアミン塩酸塩などアリルアンモニウム塩の単独重合体または共重合体が例示される。

【0033】

50

【化7】



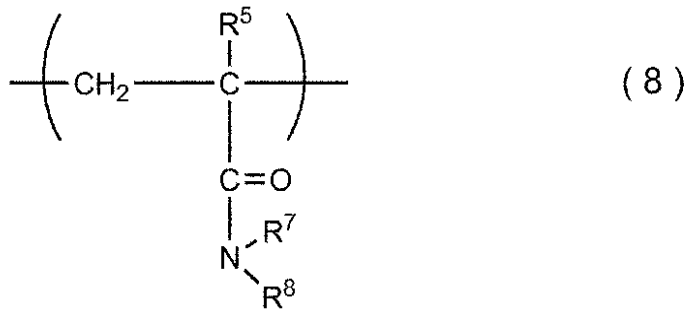
[式中、 R^5 は水素原子またはメチル基を表し、 A は $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ を表す。 E は $-\text{N}(\text{R}^6)_2$ または $-\text{N}^+(\text{R}^6)_3 \cdot \text{X}^-$ を表し、 R^6 は水素原子またはメチル基を表す。 X^- はアニオンを表す。]

10

【0034】

一般式(7)で表わされる構造単位を含有するカチオン性重合体として、 N - (3-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)ジメチルアミンまたはその4級アンモニウム塩の単独重合体または共重合体、 N - (4-アリルオキシ-3-ヒドロキシブチル)ジエチルアミンまたはその4級アンモニウム塩の単独重合体または共重合体が例示される。

【化8】



20

[式中、 R^5 は水素原子またはメチル基、 R^7 は水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基または i -プロピル基、 R^8 は水素原子、メチル基、およびエチル基をそれぞれ表わす。]

30

【0035】

一般式(8)で表わされる構造単位を含有するカチオン性重合体として、(メタ)アクリルアミド、 N -メチル(メタ)アクリルアミド、 N -エチル(メタ)アクリルアミド、 N , N -ジメチル(メタ)アクリルアミド等が例示される。

【0036】

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

40

【0037】

本発明で用いられるアニオン性重合体は、上記アニオン基を含有する構造単位のみからなる重合体であってもよいし、上記アニオン基を含有しない構造単位をさらに含む重合体

50

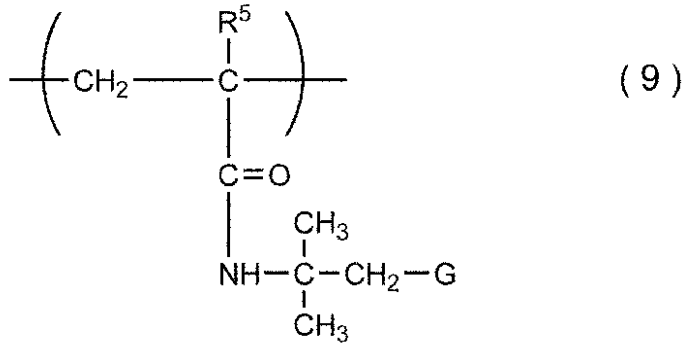
であってもよい。また、これらの重合体は架橋性を有するものであることが好ましい。アニオン性重合体は、1種類のみ重合体からなるものであってもよいし、複数種のアニオン性重合体を含むものであってもよい。また、これらアニオン性重合体と別の重合体との混合物であっても構わない。ここでアニオン性重合体以外の重合体はカチオン性重合体でないことが望ましい。

【0038】

アニオン性重合体としては、以下の一般式(9)および(10)の構造単位を有するものが例示される。

【0039】

【化9】



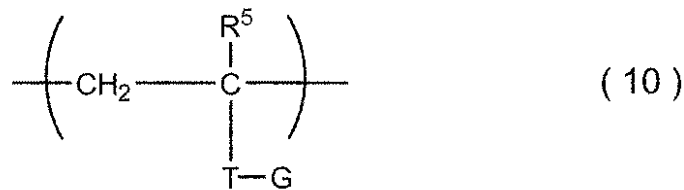
[式中、 R^5 は水素原子またはメチル基を表す。Gは $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3^- \text{M}^+$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ または $-\text{CO}_2^- \text{M}^+$ を表す。 M^+ はアンモニウムイオンまたはアルカリ金属イオンを表す。]

【0040】

一般式(9)で表わされる構造単位を含有するアニオン性重合体としては、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の単独重合体または共重合体などが例示される。

【0041】

【化10】



[式中、 R^5 は水素原子またはメチル基を表わし、Tは水素原子がメチル基で置換されていてもよいフェニレン基またはナフチレン基を表わす。Gは一般式(9)と同義である。]

【0042】

一般式(10)で表わされる構造単位を含有するアニオン性重合体としては、p-スチレンスルホン酸ナトリウムなどp-スチレンスルホン酸塩の単独重合体または共重合体などが例示される。

【0043】

また、アニオン性重合体としては、ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸などのスルホン酸またはその塩の単独重合体または共重合体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のジカルボン酸、その誘導体またはその塩の単独重合体または共重合体なども例示される。

【0044】

一般式(9)または(10)において、Gは、より高い荷電密度を与えるスルホネート

10

20

30

40

50

基、スルホン酸基、ホスホネート基、またはホスホン酸基であることが好ましい。また一般式(9)および一般式(10)中、 M^+ で表わされるアルカリ金属イオンとしてはナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等が挙げられる。

【0045】

カチオン性重合体またはアニオン性重合体から選択されるイオン性重合体が、共重合体である場合の共重成分としては、ビニルアルコール成分が好適なものとして挙げられる。カチオン基またはアニオン基から選択されるイオン基を含有する重合体と、カチオン基またはアニオン基から選択されるイオン基を含有しない重合体との混合物を用いる場合、イオン基を含有しない重合体としてはイオン基を含有する重合体と親和性の高いものが好適に用いられる。具体的には、ポリビニルアルコールおよびポリアクリルアミドからなる群から選択される1種が好適に用いられる。その中でも、架橋性の高さからポリビニルアルコールがより好適に用いられる。

10

【0046】

本発明により得られるモザイク荷電膜においては、カチオン性重合体およびアニオン性重合体が親水性重合体であることが好ましく、このことにより被処理液中の有機汚染物質の付着による汚染を抑制できる利点を有する。ここでカチオン性重合体およびアニオン性重合体が親水性重合体であるとは、上記カチオン性重合体およびアニオン性重合体であるために必要な官能基がない構造において親水性を有することを意味する。このように、カチオン性重合体およびアニオン性重合体が親水性重合体であることにより、親水性度の高いモザイク荷電膜が得られ、被処理液中の有機汚染物質がモザイク荷電膜に付着して膜の性能を低下させる問題を低減できる。また、膜強度が高くなる。

20

【0047】

親水性のカチオン性重合体としては、カチオン基を含有するポリビニルアルコール、カチオン基を含有するセルロース誘導體、カチオン基を含有するポリアクリルアミド、カチオン基を含有する重合体とカチオン基を含有しないポリビニルアルコールとの混合物、カチオン基を含有する重合体とカチオン基を含有しないセルロース誘導體との混合物、カチオン基を含有する重合体とカチオン基を含有しないポリアクリルアミドとの混合物などが例示される。この中で、カチオン基を含有するポリビニルアルコール、またはカチオン基を含有する重合体とカチオン基を含有しないポリビニルアルコールとの混合物であることが好ましい。ポリビニルアルコール単位を有する重合体を用いることが、モザイク荷電膜の強度、物理的または化学的架橋性の点から好ましい。その中でも、入手容易である点から、メタクリルアミドアルキルトリアルキルアンモニウム塩とポリビニルアルコール成分との共重合体、ビニルベンジルトリアルキルアンモニウム塩とポリビニルアルコール成分との共重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩とポリビニルアルコール成分との共重合体、メタクリルアミドアルキルトリアルキルアンモニウム塩の重合体とポリビニルアルコールとの混合物、ビニルベンジルトリアルキルアンモニウム塩の重合体とポリビニルアルコールとの混合物、またはジアリルジアルキルアンモニウム塩の重合体とポリビニルアルコールとの混合物が特に好ましい。カチオン基を含有するポリビニルアルコール、またはカチオン基を含有する重合体とカチオン基を含有しないポリビニルアルコールとの混合物においては、カチオン性重合体中の単量体単位の総数に対するビニルアルコール単位の数の割合が、50モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましい。カチオン性重合体が親水性重合体である場合、1種類の親水性重合体であってもよいし、複数種の親水性重合体の混合物であってもよい。また、親水性重合体と非親水性重合体との混合物であってもよい。また、親水性または非親水性のカチオン性重合体以外の重合体を含んでいても良い。ここでカチオン性重合体以外の重合体はアニオン性重合体でないことが望ましい。

30

40

【0048】

親水性のアニオン性重合体としては、アニオン基を含有するポリビニルアルコール、アニオン基を含有するセルロース誘導體、アニオン基を含有するポリアクリルアミド、アニオン基を含有する重合体とアニオン基を含有しないポリビニルアルコールとの混合物、ア

50

ニオン基を含有する重合体とアニオン基を含有しないセルロース誘導体との混合物、アニオン基を含有する重合体とアニオン基を含有しないポリアクリルアミドとの混合物などが例示される。この中で、アニオン基を含有するポリビニルアルコール、またはアニオン基を含有する重合体とアニオン基を含有しないポリビニルアルコールとの混合物であることが好ましい。ポリビニルアルコール単位を有する重合体を用いることが、モザイク荷電膜の強度、物理的または化学的架橋の点から好ましい。その中でも、入手容易である点から、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸塩成分とビニルアルコール成分との共重合体、p - スチレンスルホン酸塩成分とビニルアルコール成分との共重合体、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸塩の重合体とポリビニルアルコールとの混合物、またはポリスチレンスルホン酸塩の重合体とポリビニルアルコールとの混合物が特に好ましい。アニオン基を含有するポリビニルアルコール、またはアニオン基を含有する重合体とアニオン基を含有しないポリビニルアルコールとの混合物においては、アニオン性重合体中の単量体単位の総数に対するビニルアルコール単位の数の割合が、50モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましい。アニオン性重合体が親水性重合体である場合、1種類の親水性重合体であってもよいし、複数種の親水性重合体の混合物であってもよい。また、親水性重合体と非親水性重合体との混合物であってもよい。また、親水性または非親水性のカチオン性重合体以外の重合体を含んでも良い。ここでアニオン性重合体以外の重合体はカチオン性重合体でないことが望ましい。

10

【0049】

20

本発明において、前記カチオン性重合体および/またはアニオン性重合体が、イオン基を含有するポリビニルアルコールであることが好ましい。中でも、カチオン性重合体および/またはアニオン性重合体として、イオン性単量体を重合してなる重合体成分とポリビニルアルコール成分とを含有する、ブロック共重合体またはグラフト共重合体が好適に用いられ、ブロック共重合体がより好適に用いられる。こうすることにより、イオン性重合体がミクロ相分離して、モザイク荷電膜全体の強度の向上、膜の膨潤度の抑制、および形状保持についての機能を担うポリビニルアルコール成分と、陽イオンまたは陰イオンを透過させる機能を担うイオン性単量体を重合してなる重合体成分とが役割分担でき、モザイク荷電膜のイオン透過機能と寸法安定性とを両立することができる。イオン性単量体を重合してなる重合体成分の構造単位は特に限定されないが、前記一般式(1)~(10)で表わされるものなどが例示される。この中で、入手容易である点から、カチオン性重合体としては、メタクリルアミドアルキルトリアルキルアンモニウム塩を重合してなる重合体成分とポリビニルアルコール成分とを含有するブロック共重合体、ビニルベンジルトリアルキル塩を重合してなる重合体成分とポリビニルアルコール成分とを含有するブロック共重合体、またはジアルリルジアルキルアンモニウム塩を重合してなる重合体成分とポリビニルアルコール成分とを含有するブロック共重合体が好ましく用いられる。また、アニオン性重合体としては、p - スチレンスルホン酸塩を重合してなる重合体成分とポリビニルアルコール成分とを含有するブロック共重合体、または2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸塩を重合してなる重合体成分とポリビニルアルコール成分とを含有するブロック共重合体が好ましく用いられる。

30

40

【0050】

本発明で用いられるイオン性単量体を重合してなる重合体成分とポリビニルアルコール成分とを含有するブロック共重合体の製造方法は主に次の2つの方法に大別される。すなわち、(1)所望のブロック共重合体を製造した後、特定のブロックにイオン基を結合させる方法、および(2)少なくとも1種類のイオン性単量体を重合させて所望のブロック共重合体を製造する方法である。このうち、(1)については、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールの存在下、1種類または複数種の単量体をブロック共重合させ、次いでブロック共重合体中の1種類または複数種の重合体成分にイオン基を導入する方法、(2)については、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールの存在下、少なくとも1種類のイオン性単量体をラジカル重合させることによりブロック共重合体を製

50

造する方法が工業的な容易さから好ましい。特に、ブロック共重合体中のポリビニルアルコール成分とイオン性単量体を重合してなる重合体成分の各成分の種類や量を容易に制御できることから、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールの存在下、少なくとも1種類のイオン性単量体をラジカル重合させてブロック共重合体を製造する方法が好ましい。こうして得られるイオン性単量体を重合してなる重合体成分とポリビニルアルコール成分とを含有するブロック共重合体には、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールが未反応のまま含まれていても構わない。

【0051】

これらのブロック共重合体の製造に用いられる、末端にメルカプト基を有するビニルアルコール系重合体は、例えば、特許文献4などに記載されている方法により得ることができる。すなわち、チオール酸の存在下にビニルエステル系単量体、例えば酢酸ビニルをラジカル重合して得られるビニルエステル系重合体をけん化する方法が挙げられる。このようにして得られる末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールと、イオン性単量体とを用いてブロック共重合体を得る方法としては、例えば、特許文献5などに記載された方法が挙げられる。すなわち、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールの存在下にイオン性単量体をラジカル重合させることによりブロック共重合体を得ることができる。このラジカル重合は公知の方法、例えばバルク重合、溶液重合、パール重合、乳化重合などによって行うことができるが、末端にメルカプト基を含有するポリビニルアルコールを溶解し得る溶剤、例えば水やジメチルスルホキシドを主体とする媒体中で行うのが好ましい。また、重合プロセスとしては、回分法、半回分法、連続法のいずれをも採用することができる。

【0052】

イオン性重合体のイオン性単量体単位の含有量は特に限定されないが、イオン性重合体のイオン性単量体単位の含有量、すなわち、イオン性重合体中の単量体単位の総数に対するイオン性単量体単位の数の割合が、0.1モル%以上であることが好ましい。イオン性単量体単位の含有量が0.1モル%未満だと、モザイク荷電膜中の有効荷電密度が低下し、電解質選択透過性が低下するおそれがある。イオン性単量体単位の含有量が0.5モル%以上であることがより好ましく、1モル%以上であることがさらに好ましい。また、イオン性単量体単位の含有量は50モル%以下であることが好ましい。イオン性単量体単位の含有量が50モル%を超えると、モザイク荷電膜の膨潤度が高くなり、モザイク荷電膜中の有効荷電密度が低下し、電解質選択透過性が低下するおそれがある。イオン性単量体単位の含有量が30モル%以下であることがより好ましく、20モル%以下であることがさらに好ましい。イオン性重合体が、イオン基を含有する重合体とイオン基を含有しない重合体との混合物である場合や、イオン基を含有する重合体の複数種の混合物である場合のイオン性単量体単位の含有量は、混合物中の単量体単位の総数に対するイオン性単量体単位の数の割合をいう。

【0053】

カチオン性重合体またはアニオン性重合体から選択されるイオン性重合体における、イオン基以外の部分の構造単位は、それぞれ独立に選択することができるが、カチオン性重合体とアニオン性重合体とが、同一の構造単位を有することが好ましい。これにより、ドメイン同士の間での親和性が高くなるため、モザイク荷電膜の機械的強度が増大する。同一の構造単位を、カチオン性重合体およびアニオン性重合体の両方が、50モル%以上有していることが好ましく、70モル%以上有していることがより好ましい。

【0054】

また、親水性であることから、同一の構造単位がポリビニルアルコール単位であることが特に好ましい。カチオン性重合体およびアニオン性重合体がビニルアルコール単位を有することにより、グルタルアルデヒドなどの架橋処理剤によりドメイン同士の間を化学的に架橋することができるので、モザイク荷電膜の機械的強度をさらに高くすることもできる。

【0055】

同一の構造単位がビニルアルコール単位である場合の具体例として、カチオン性重合体のドメインが、カチオン基を含有するポリビニルアルコール、またはカチオン基を含有する重合体とカチオン基を含有しないポリビニルアルコールとの混合物からなり、アニオン性重合体のドメインが、アニオン基を含有するポリビニルアルコール、またはアニオン基を含有する重合体とアニオン基を含有しないポリビニルアルコールとの混合物からなる場合が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

本発明において、カチオン基またはアニオン基から選択されるイオン基を含有するポリビニルアルコールは、イオン性単量体とビニルエステル系単量体を共重合し、これを常法によりけん化して得られる。ビニルエステル系単量体は、ラジカル重合可能なものであれば使用できる。例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニルおよびパーサティック酸ビニル等が挙げられる。この中でも、酢酸ビニルが好ましい。

10

【 0 0 5 7 】

イオン性単量体とビニルエステル系単量体とを共重合させる方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の方法が挙げられる。それらの方法の中でも、無溶媒で行う塊状重合法、またはアルコールなどの溶媒を用いて行う溶液重合法が通常採用される。溶液重合法を採用して共重合反応を行う際に、溶媒として使用されるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールなどの低級アルコールが挙げられる。共重合反応に使用される開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-バレロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)などのアゾ系開始剤; 過酸化ベンゾイル、n-プロピルパーオキシカーボネートなどの過酸化系開始剤などの公知の開始剤が挙げられる。共重合反応を行う際の重合温度については特に制限はないが、5 ~ 180 の範囲が適当である。

20

【 0 0 5 8 】

イオン性単量体とビニルエステル系単量体とを共重合させることによって得られたビニルエステル系重合体は、次いで、公知の方法にしたがって溶媒中でけん化され、イオン基を含有するポリビニルアルコールへと導かれる。

30

【 0 0 5 9 】

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

40

【 0 0 6 0 】

イオン基を含有するポリビニルアルコールのけん化度は特に限定されないが、40 ~ 99.9モル%であることが好ましい。けん化度が40モル%未満だと、結晶性が低下し、モザイク荷電膜の強度が不足するおそれがある。けん化度が60モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましい。通常、けん化度は99.9モル%以下である。このとき、前記ポリビニルアルコールが複数種のポリビニルアルコールの混合物である場合のけん化度は、混合物全体としての平均のけん化度をいう。なお、ポリビニルアルコールのけん化度は、JIS K 6726に準じて測定した値である。本

50

発明で用いられるイオン基を含有しないポリビニルアルコールのけん化度も、上記範囲であることが好ましい。

【0061】

イオン基を含有するポリビニルアルコールの粘度平均重合度（以下単に重合度と言うことがある）は特に限定されないが、50～10000であることが好ましい。重合度が50未満だと、実用上でモザイク荷電膜が十分な強度を保持できないおそれがある。重合度が100以上であることがより好ましい。重合度が10000を超えると重合体水溶液の粘度が高すぎて、重合体水溶液の均一な吐出が困難になり、得られる膜に欠陥が生じやすくなるおそれがある。重合度が8000以下であることがより好ましい。このとき、前記ポリビニルアルコールが複数種のポリビニルアルコールの混合物である場合の重合度は、
10
混合物全体としての平均の重合度をいう。なお、ポリビニルアルコールの粘度平均重合度は、JIS K6726に準じて測定した値である。本発明で用いられるイオン基を含有しないポリビニルアルコールの重合度も、上記範囲であることが好ましい。

【0062】

カチオン性重合体水溶液またはアニオン性重合体水溶液から選択されるイオン性重合体水溶液における、イオン性重合体の濃度は特に限定されないが、5～70質量%であることが好適である。イオン性重合体の濃度が5質量%未満の場合には、イオン性重合体水溶液の粘度が低下することにより、それらを押し出した際に、カチオン性重合体水溶液とアニオン性重合体水溶液とが混じり合ってしまうおそれがある。イオン性重合体の濃度は、
20
8質量%以上であることがより好適である。一方、イオン性重合体の濃度が70質量%を超える場合には、イオン性重合体水溶液の粘度が高すぎて、重合体水溶液の均一な吐出が困難になり、得られる膜に欠陥が生じやすくなるおそれがある。イオン性重合体の濃度は、50質量%以下であることがより好適である。

【0063】

イオン性重合体水溶液は、本発明の目的を損なわない範囲であれば、水以外の溶媒を含有しても構わない。水以外の溶媒としては、エタノール、n-プロピルアルコールまたはi-プロピルアルコールなどが例示される。通常、イオン性重合体水溶液における水以外の溶媒の量は、水100質量部に対して、50質量部以下であり、実質的に含まないことが好ましい。また、イオン性重合体水溶液は、本発明の目的を損なわない範囲であれば、
30
各種の添加剤を含有しても構わない。この場合に用いられる添加剤としては、グリセリン、エチレングリコールまたは消泡剤などが例示される。

【0064】

本発明のモザイク荷電膜の製造方法は、カチオン性重合体水溶液とアニオン性重合体水溶液をそれぞれ流路からストライプ状に押し出すことを特徴とする。このような方法は、生産性に優れるとともに、大面積の膜や薄い膜の製造も容易である。ここで、ストライプ状とは、線状のカチオン性重合体水溶液と線状のアニオン性重合体水溶液とが交互に配置された状態をいう。カチオン性重合体水溶液とアニオン性重合体水溶液は、互いに接していることが好ましい。流路から押し出された各イオン性重合体水溶液は、通常、押し出し速度に合わせて移動するフィルム成形用の平坦なベルトまたはドラムの表面にキャストされる。各イオン性重合体水溶液は、キャストされた際にストライプ状に配置されていれば
40
よく、それぞれの流路の出口から出た直後にカチオン性重合体水溶液とアニオン性重合体水溶液が互いに接することによりストライプ状に配置されてもよいし、流路の出口では、各イオン性重合体水溶液が、別々に押し出され、その後、ベルトまたはドラムの表面にキャストされる際に、ストライプ状に配置されてもよい。均一なストライプ状のパターンを形成する点からは、イオン性重合体水溶液が流路の出口から出た直後にストライプ状に配置されることが好ましい。

【0065】

イオン性重合体水溶液をそれぞれの流路から押し出すに際して、前記カチオン性重合体水溶液を押し出すための流路と前記アニオン性重合体水溶液を押し出すための流路が交互に並べられたダイから該カチオン性重合体水溶液と該アニオン性重合体水溶液を押し出す
50

ことが好適である。このようなダイから各イオン性重合体水溶液を押し出すことにより、均一なストライプ状のパターンが形成される。カチオン性重合体水溶液を押し出すための流路とアニオン性重合体水溶液を押し出すための流路は、ベルトまたはドラムの進行方向に対して垂直の方向に交互に配置されていればよい。例えば、直線状または千鳥状に並べることができる。当該流路は、ダイの内部に設けられていてもよいし、ダイに連結されたものであってもよい。また、ダイは、各流路の出口から各イオン性重合体水溶液が別々にダイの外へ押し出されるようなものであってもよいし、各流路がさらに一本の流路に合流しており、各イオン性重合体水溶液がダイの内部で合流してから、ダイの外に押し出されるようなものであってもよい。

【0066】

流路から押し出される前記カチオン性重合体水溶液および/またはアニオン性重合体水溶液の粘度が500~90000 mPa・sであることが好適である。粘度が500 mPa・s未満の場合には、流路から押し出されたカチオン性重合体水溶液とアニオン性重合体水溶液とが混じり合うことにより、塩の透過流束が小さくなるおそれがある。イオン性重合体水溶液の粘度は1000 mPa・s以上であることがより好適であり、1500 mPa・s以上であることがさらに好適である。一方、イオン性重合体水溶液の粘度が90000 mPa・sを超える場合には、イオン性重合体水溶液の粘度が高すぎて、重合体水溶液の均一な吐出が困難になり、得られる膜に欠陥が生じやすくなるおそれがある。イオン性重合体水溶液の粘度は80000 mPa・s以下であることがより好適であり、70000 mPa・s以下であることがさらに好適である。

【0067】

流路から押し出した該カチオン性重合体水溶液と該アニオン性重合体水溶液を乾燥させることにより、カチオン性重合体領域とアニオン性重合体領域とがそれぞれストライプ状をなして配置されたフィルムを得る。通常、流路から押し出したカチオン性重合体水溶液とアニオン性重合体水溶液をフィルム作成用のベルトまたはドラムの表面にキャストした後、乾燥させることにより、フィルムを得る。こうして得られるフィルムは、カチオン性重合体領域とアニオン性重合体領域とがそれぞれストライプ状をなして配置されたパターンを有する。乾燥の方法は特に限定されず、加熱したベルトやローラー、あるいは熱風乾燥機などが一般に用いられる。乾燥温度や乾燥時間はフィルム厚さなどに応じて適宜調整されるが、通常、乾燥温度は、50~150 であり、乾燥時間は1~30分間である。

【0068】

このようにして乾燥して得られたフィルムを1.2倍から20倍の全延伸倍率で延伸することが好適である。これにより、得られるモザイク荷電膜の機械的強度がより向上する。また、各イオン性重合体が、配向結晶化されてマイクロ相分離によるイオン基の集中が生じ、イオンチャンネルの形成が促進されることにより、モザイク荷電膜の性能を向上させることができる。延伸方法は特に限定されないが、熱延伸が好適である。また、延伸操作は特に限定されず、一軸延伸や二軸延伸などが挙げられる。イオン性重合体水溶液の押し出される方向に一軸延伸することが好適である。

【0069】

また、乾燥して得られたフィルムに熱処理を施すことが好ましい。熱処理を施すことによって、物理的な架橋が生じ、得られるモザイク荷電膜の機械的強度が向上する。熱処理の方法は特に限定されず、加熱したベルトやローラー、あるいは熱風乾燥機などが一般に用いられる。熱処理の温度は特に限定されないが、50~250 であることが好ましい。熱処理の温度が50 未満であると、得られるモザイク荷電膜の機械的強度が不足するおそれがある。該温度は80 以上であることがより好ましく、100 以上であることがより好ましい。一方、熱処理の温度が250 を超えると、結晶性重合体が融解するおそれがある。該温度は230 以下であることがより好ましく、200 以下であることがさらに好ましい。

【0070】

本発明においては、乾燥して得られたフィルムを架橋処理することが必要である。架橋処理を行うことにより、得られるモザイク荷電膜の機械的強度が向上する。架橋処理の方法は、重合体の分子鎖同士を化学結合によって結合できる方法であればよく、特に限定されない。フィルムを、架橋処理剤を含む溶液に浸漬する方法などが用いられる。架橋処理剤としては、グルタルアルデヒド、ホルムアルデヒド、グリオキザールなどが例示される。架橋処理剤の濃度は、通常、溶液に対する架橋処理剤の体積濃度が0.001~1体積%である。

【0071】

前記モザイク荷電膜のカチオン性重合体領域の幅およびアニオン性重合体領域の幅は特に限定されないが乾燥状態で10~10000 μm であることが好適である。モザイク荷電膜中におけるカチオン性重合体領域とアニオン性重合体領域の距離が小さくなるほど、塩のイオン透過性が大きくなる傾向がある。各イオン性重合体領域の幅は、8000 μm 以下であることがより好ましく、5000 μm 以下であることがさらに好ましい。一方、各イオン性重合体領域の幅は、通常、10 μm 以上である。なお、各イオン性重合体領域の幅は、モザイク荷電膜を染色した後に顕微鏡により測定する方法などにより求めることができる。

10

【0072】

本発明により得られるモザイク荷電膜の厚みは特に限定されず、乾燥状態で10~1000 μm であることが好ましい。モザイク荷電膜の厚みが10 μm 未満の場合、モザイク荷電膜の機械的強度が低下するおそれがあるとともに、膜に欠陥が生じてしまうおそれがあり、30 μm 以上であることがより好ましく、80 μm 以上であることが更に好ましい。一方、モザイク荷電膜の厚みが1000 μm を超える場合、塩の透過流束が小さくなるおそれがあり、800 μm 以下であることがより好ましく、500 μm 以下であることが更に好ましい。

20

【0073】

本発明のモザイク荷電膜は、本発明の目的を損なわない範囲で、無機フィラーなど種々の添加剤を含んでいてもよい。

【0074】

また、本発明により得られるモザイク荷電膜の荷電密度は、特に限定されないが、0.1~20 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ であることが好ましい。荷電密度が0.1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 未満だと、膜の対イオン選択性に劣るおそれがある。荷電密度が0.3 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上であることがより好ましく、0.5 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上であることがさらに好ましい。膜の荷電密度が20 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ を超えると、膜の膨潤が著しく、寸法安定性が悪く、取り扱いが困難となるおそれがある。膜の荷電密度が10 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下であることがより好ましく、3 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下であることがさらに好ましい。

30

【0075】

本発明により得られるモザイク荷電膜は、種々の用途に用いることができる。本発明により得られるモザイク荷電膜は、塩の透過流束が大きく、かつ電解質選択透過性に優れているので、水の精製、食品や医薬原材料の脱塩、かん水や海水の脱塩、淡水化をするのに適している。また、本発明により得られるモザイク荷電膜は機械的強度に優れているので、圧透析を行うのに、特に適している。本発明のモザイク荷電膜の製造方法によれば、大面積で薄い膜を、容易にかつ低コストで製造することができる。

40

【実施例】

【0076】

以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。尚、以下の実施例および比較例中、特に断りのない限り「%」および「部」は質量基準である。実施例および比較例における分析および評価は下記の方法に従って行った。

【0077】

(1) 膜厚み測定

乾燥状態のモザイク荷電膜の厚みを、デジマチック標準外側マイクロメータMDC-2

50

5 M J (株式会社ミットヨ製)にて測定した。

【0078】

(2) 粘度測定

溶液の粘度は、東京計器株式会社製のB型粘度計にて、温度20度、ローター回転数60rpmで測定して求めた。

【0079】

(3) 圧透析試験

圧透析試験は図1に示す装置で行った。フォルダに挟んだモザイク荷電膜3の測定試料を2つのセルの間に挟み、株式会社堀場製作所製導電率電極「3552-10D」を挿入したセルI6に所定濃度のNaCl水溶液を30mL入れ、セルII7にはセルI6と同濃度のNaCl水溶液を30mL入れた。続いて、両セル内の水溶液を攪拌子4で攪拌させながら、窒素ガスポンペ1からセルII7側に窒素ガスを加え、一定圧力に維持した。その際、導電率計5を用いてセルI6中の導電率を25の一定温度下で測定した。試験終了後、直ちにセルI6中のNaCl水溶液の重量を測定した。

10

【0080】

このようにして測定したセルI6中のNaClの濃度について、時間変化の曲線を求め、この直線の初期勾配の値から、濃度の時間変化率 C^I_s / t を算出した。また、セルI6中のNaCl水溶液の重量を測定し、試験開始時と試験終了後の値の差より、 M^I をもとめ、水のモル数の時間変化率 $M^I / (S \times t)$ を算出した。

【0081】

NaClの流束 J_s は、次式により算出した。

$$J_s = V^I \times C^I_s / (S \times t) \times 1000$$

水の流束 J_w は、次式により算出した。

$$J_w = M^I / (S \times t)$$

- ・ J_s : NaCl成分の流束 [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]
- ・ V^I : セルI内のイオン交換水量 [m^3]
- ・ S : モザイク荷電膜の膜有効面積 [m^2]
- ・ C^I_s : セルI内のNaCl成分の初期濃度変化 [mol / L]
- ・ t : 透過時間 [s]
- ・ M^I : セルI内のNaCl水溶液の初期モル数変化 [mol]

20

30

【0082】

求めたNaClの流束 J_s と水の流束 J_w を用いて、下記式からモザイク荷電膜のNaClに対する水の選択透過性を算出した。

$$= J_w / J_s$$

【0083】

(4) カチオン性重合体領域の幅およびアニオン性重合体領域の幅の測定

モザイク荷電膜を0.1%メチルバイオレット水溶液に1時間浸漬させた後、さらに、0.1%メチルオレンジ水溶液に1時間浸漬させることにより、カチオン性重合体領域およびアニオン性重合体領域を染色した。このとき、アニオン性重合体はメチルバイオレットにより染色され、カチオン性重合体はメチルオレンジにより染色される。その後、乾燥し、染色されたカチオン性重合体領域およびアニオン性重合体領域の幅を測定顕微鏡を用いて測定した。

40

【0084】

(カチオン性重合体P-1の合成)

攪拌機、温度センサー、滴下漏斗および還流冷却管を備え付けた6Lのセパラブルフラスコに、酢酸ビニル2450g、メタノール1050g、およびメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライドを20質量%含有するメタノール溶液69gを仕込み、攪拌下に系内を窒素置換した後、内温を60まで上げた。かかる混合液中に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を0.8g含有するメタノール20gを添加し、重合反応を開始した。重合開始時点よりメタクリルアミドプロピルトリメチルアン

50

モニウムクロライドを20質量%含有するメタノール溶液183gを反応液に添加しながら、4時間重合反応を行った後、重合反応を停止した。重合反応を停止した時点における系内の固形分濃度、すなわち、反応液全体に対する不揮発分の含有率は17.8質量%であった。ついで、系内にメタノール蒸気を導入することにより、未反応の酢酸ビニル単量体を追い出し、ビニルエステル共重合体を55質量%含有するメタノール溶液を得た。

【0085】

このビニルエステル共重合体を55質量%含有するメタノール溶液に、該ビニルエステル共重合体中の酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が0.02、ビニルエステル共重合体の固形分濃度が30質量%となるように、メタノールおよび水酸化ナトリウムを10質量%含有するメタノール溶液をこの順序で攪拌下に加え、40 でけん化反応を開始した。

10

【0086】

けん化反応の進行に伴ってゲル化物が生成した直後に、これを反応系から取り出して粉碎し、ついで、ゲル化物が生成してから1時間が経過した時点で、この粉碎物に酢酸メチルを添加することにより中和を行い、膨潤状態の固形分を得た。この膨潤したカチオン性重合体に対して質量基準で6倍量（浴比6倍）のメタノールを加え、還流下に1時間洗浄したのち、濾過によって回収した固形分を65 で16時間乾燥し、ビニルアルコールとメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライドのランダム共重合体であるカチオン性重合体を得た。該カチオン性重合体を重水に溶解し、400MHzでの¹H-NMR測定を行ったところ、該カチオン性重合体中のカチオン性単量体単位の含有量、すなわち、該カチオン性重合体中の単量体単位の総数に対するメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド単量体単位の数の割合は2モル%であった。また、重合度は1700、けん化度は98.5モル%であった。

20

【0087】

（アニオン性重合体P-2の合成）

酢酸ビニルの初期仕込み量、メタノール（MeOH）の初期仕込み量、イオン性単量体の種類と初期仕込み量、重合開始剤（AIBN）の使用量、イオン性単量体の逐次添加量などの重合条件、けん化反応条件を表1に示すように変化させた以外はカチオン性重合体P-1と同様の方法により、アニオン性重合体P-2を得た。該アニオン性重合体P-2の物性を表1に示す。

30

【0088】

（末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール（PVA-1）の合成）

特開昭59-187003号公報に記載された方法によって、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール（PVA-1）を合成した。得られたポリビニルアルコールの重合度は1550、けん化度は98.5%であった。

【0089】

【 例 1 】

	重合条件						けん化条件			カチオン性重合体 又はアニオン性重合体				
	酢酸 ビニル (g)	イオン基含有単量体			初期 仕込み MeOH (g)	重合 開始剤 (AIBN) (g)	重合 時間 (hr)	固形分 濃度 (質量%)	けん化 濃度 (質量%)	NaOH モル比	けん化度 (モル%)	重合度	カチオン性 又はアニオン性 単量体含有量 (モル%)	
		種類	MeOH 溶液濃度 (%)	初期 仕込み量 (g)										逐次 添加量 (g)
P-1	2450	MAPTAC ¹⁾	20	69	183	1050	0.8	4	17.8	30	0.02	98.5	1700	2
P-2	2450	AMPS ²⁾	25	34	158	1050	0.8	4	17.9	30	0.02	98.5	1700	2

1) MAPTAC: メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド

2) AMPS: 2-アクリルアミド-2-メチルプロピルホンスルホン酸ナトリウム

【 0 0 9 0 】

(カチオン性重合体 P - 3 の合成)

凝流冷却管、攪拌翼を備え付けた 5 L の四つ口セパラブルフラスコに、水 1 9 0 0 g、

10

20

30

40

50

末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールとしてPVA-1を344g仕込み、攪拌下95℃まで加熱して該ポリビニルアルコールを溶解した後、室温まで冷却した。該水溶液に0.5規定の硫酸を添加してpHを3.0に調整した。別に、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド179gを水300gに溶解し、これを先に調製したpH3.0の水溶液に攪拌下で添加した後、該水溶液中に窒素をバブリングしつつ70℃まで加温し、さらに70℃で30分間窒素のバブリングを続けることで、窒素置換した。窒素置換後、上記水溶液に過硫酸カリウム(KPS)の2.5%水溶液121mLを1.5時間かけて逐次的に添加してブロック共重合を開始させ、進行させた後、系内温度を75℃に1時間維持して重合をさらに進行させ、ついで冷却して、固形分濃度18%のポリビニルアルコール-ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドのブロック共重合体であるカチオン性重合体P-3の水溶液を得た。得られた水溶液の一部を乾燥した後、重水に溶解し、400MHzでの¹H-NMR測定を行ったところ、該ブロック共重合体中のカチオン性単量体単位の含有量、すなわち、該重合体中の単量体単位の総数に対するビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド単量体単位の数の割合は10モル%であった。

10

【0091】

(カチオン性重合体P-4、P-5の合成)

末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールの種類と仕込み量、カチオン性単量体の種類と仕込み量、水の量、重合開始剤(過硫酸カリウム)の量などの重合条件を表1に示すように変えた以外は、カチオン性重合体P-3と同様の方法によってブロック共重合体であるカチオン性重合体P-4、P-5を合成した。該カチオン性重合体P-4、P-5の物性を表2に示す。

20

【0092】

【 表 2 】

	重合条件										ブロック共重合体	
	PVA系重合体		カチオン性単量体		水 (g)	重合開始剤(KPS)		重合 時間 (hr)	固形分 濃度 (質量%)	4%粘度 (mPa·s)	カチオン性 単量体含有量 (モル%)	
	種類	仕込み量 (g)	種類	仕込み量 (g)		濃度 (質量%)	量 (mL)					
P-3	PVA-1	344	VTMAC ¹⁾	179	2200	2.5	121	1.5	18	10		
P-4	PVA-1	344	DADMAC ²⁾	134	2000	2.5	121	1.5	18	10		
P-5	PVA-1	344	MAPTAC ³⁾	92	1800	2.5	121	1.5	18	5		

1) VTMAC: ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド

2) DADMAC: ジアリルジメチルアンモニウムクロライド

3) MAPTAC: メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド

【 0 0 9 3 】

(アニオン性重合体 P - 6 の合成)

遠流冷却管、攪拌翼を備え付けた 5 L の四つ口セパラブルフラスコに、水 1 9 0 0 g、

10

20

30

40

50

末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールとしてPVA-1を344g仕込み、攪拌下95℃まで加熱して該ポリビニルアルコールを溶解した後、室温まで冷却した。該水溶液に0.5規定の硫酸を添加してpHを3.0に調整した。別に、p-スチレンスルホン酸ナトリウム172gを水300gに溶解し、これを先に調製したpH3.0の水溶液に攪拌下添加した後、該水溶液中に窒素をバブリングしつつ70℃まで加温し、さらに70℃で30分間窒素のバブリングを続けることで、窒素置換した。窒素置換後、上記水溶液に過硫酸カリウム(KPS)の2.5%水溶液121mLを1.5時間かけて逐次的に添加してブロック共重合を開始させ、進行させた後、系内温度を75℃に1時間維持して重合をさらに進行させ、ついで冷却して、固形分濃度18%のポリビニルアルコール-ポリ(p-スチレンスルホン酸ナトリウム)のブロック共重合体であるアニオン性重合体P-6の水溶液を得た。得られた水溶液の一部を乾燥した後、重水に溶解し、400MHzでの¹H-NMR測定を行ったところ、該ブロック共重合体中のアニオン性単量体単位の含有量、すなわち、該重合体中の単量体単位の総数に対するp-スチレンスルホン酸ナトリウム単量体単位の数の割合は10モル%であった。

10

【0094】

(アニオン性重合体P-7、P-8の合成)

末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールの種類と仕込み量、カチオン性単量体の種類と仕込み量、水の量、重合開始剤(過硫酸カリウム)の量などの重合条件を表1に示すように変えた以外は、アニオン性重合体P-6と同様の方法によってブロック共重合体であるアニオン性重合体P-7、P-8を合成した。該アニオン性重合体P-7、P-8の物性を表3に示す。

20

【0095】

【 表 3 】

		重合条件							ブロック共重合体	
PVA系重合体		アニオン性単量体		水 (g)	重合開始剤(KPS)		重合 時間 (hr)	固形分 濃度 (質量%)	4%粘度 (mPa・s)	アニオン性 単量体含有量 (モル%)
種類	仕込み量 (g)	種類	仕込み量 (g)		濃度 (質量%)	量 (mL)				
P-6	PVA-1	344	PStSS ¹⁾	172	2200	2.5	121	18	18	10
P-7	PVA-1	344	AMPS ²⁾	190	2200	2.5	121	18	18	10
P-8	PVA-1	344	AMPS ²⁾	95	1800	2.5	121	18	18	5

1) PStSS: p-スチレンスルホン酸ナトリウム

2) AMPS: 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム

【 0 0 9 6 】

実施例 1

(押し出しフィルム M - 1 の作製)

10

20

30

40

50

図2は、イオン性重合体水溶液の押し出しに使用したダイ10の分解斜視図（蓋は図示省略）である。また、図3にダイ10の斜視図を示し、図4にダイ10の正面図（ボルトおよびナットは図示省略）を示し、図5にダイ10の底面図を示す。当該ダイ10は、真鍮製の第1セル11と第2セル12を有し、第1セル11と第2セル12の間には、プラスチック製の仕切り板13が配置されている。第1セル11および第2セル12の上部には、イオン性重合体水溶液を投入するための投入口14、15がそれぞれ設けられ、下部には、イオン性重合体水溶液を押し出すための流路となる複数の溝16、17（幅200 μ m、深さ200 μ m、ピッチ400 μ m）がそれぞれ形成されている。第1セル11、仕切り板13および第2セル15はボルト18とナット19により一体化させる。これにより、溝16と仕切り板13により流路20が、溝17と仕切り板13により流路21がそれぞれ形成される。このとき、流路20と流路21とは、底面から見た場合（図5）に千鳥状になるように配置される。また、第1セル11と第2セル12は、仕切り板13により仕切られ、投入口14に投入された水溶液と投入口15に投入された水溶液とは流路20および21からそれぞれ押し出されるまでは、互いに混じり合うことはない。第1セル11にカチオン性重合体P-1の濃度18%の水溶液（粘度5000mPa \cdot s）を100g仕込んだ。同じく、第2セル12にアニオン性重合体P-2の濃度18%の水溶液（粘度5000mPa \cdot s）を100g仕込んだ。ダイ10の上部に蓋22を取付けた後に、室温下で窒素ガスをガス供給管23および24から導入して加圧（0.1MPa）し、流路20からカチオン性重合体P-1の水溶液を流路21からアニオン性重合体P-2の水溶液を押し出すことにより、ベルト製膜機上にカチオン性重合体P-1の水溶液とアニオン性重合体P-2の水溶液とがストライプ状をなすように液膜を塗布した。その後、85 $^{\circ}$ Cで30分間乾燥させ、さらに、140 $^{\circ}$ Cで30分間熱処理を行い、カチオン性重合体P-1からなるカチオン性重合体領域とアニオン性重合体P-2からなるアニオン性重合体領域がストライプ状をなす押し出しフィルムM-1を得た。

【0097】

（モザイク荷電膜の作製）

こうして得られた押し出しフィルムM-1を2mol/Lの硫酸ナトリウムの電解質水溶液に24時間浸漬させた。該電解質水溶液にそのpHが1になるように濃硫酸を加えた後、0.05体積%グルタルアルデヒド水溶液に該フィルムを浸漬し、25 $^{\circ}$ Cで24時間スターラーを用いて攪拌し、架橋処理を行った。ここで、グルタルアルデヒド水溶液としては、石津製薬株式会社製「グルタルアルデヒド」（25体積%）を水で希釈したものをを用いた。架橋処理の後、該膜を脱イオン水に浸漬し、途中数回脱イオン水を交換しながら、該膜が膨潤平衡に達するまで浸漬させた。得られたモザイク荷電膜の厚さは100 μ mであり、カチオン性重合体領域の幅（Wc）は210 μ mであり、アニオン性重合体領域の幅（Wa）は210 μ mであった。

【0098】

（モザイク荷電膜の評価）

このようにして作製したモザイク荷電膜を、所望の大きさに裁断し、測定試料を作製した。得られた測定試料を用い、上記方法にしたがって、圧透析試験を行った。得られた結果を表5に示す。

【0099】

実施例2

（押し出しフィルムM-2の作製）

第1セル11にカチオン性重合体P-3の濃度18%の水溶液を100g仕込んだ。同じく、第2セル12にアニオン性重合体P-6の濃度18%の水溶液を100g仕込んだ。ダイ10の上部に蓋22を取付けた後に、室温下で窒素ガスをガス供給管23および24から導入して加圧（0.1MPa）し、流路20からカチオン性重合体P-3の水溶液を流路21からアニオン性重合体P-6の水溶液を押し出すことにより、ベルト製膜機上にカチオン性重合体P-3の水溶液とアニオン性重合体P-6の水溶液とがストライプ状をなすように液膜を塗布した。その後、85 $^{\circ}$ Cで30分間乾燥させた。得られたフィルム

を幅 10 cm の短冊上に切り出し、チャック間距離 5 cm にてイオン性重合体水溶液の押し出し方向に延伸されるようにして手動延伸機に装着した。次いで、80 の熱風乾燥機中において、フィルムを 2 倍延伸した後、減圧乾燥機中で 160 、30 分間熱処理を行い、カチオン性重合体 P - 3 からなるカチオン性重合体領域とアニオン性重合体 P - 6 からなるアニオン性重合体領域がストライプ状をなす押し出しフィルム M - 2 を得た。

【0100】

(モザイク荷電膜の作製)

こうして得られた押し出しフィルム M - 2 を 2 mol / L の硫酸ナトリウムの電解質水溶液に 24 時間浸漬させた。該電解質水溶液にその pH が 1 になるように濃硫酸を加えた後、0.05 体積% グルタルアルデヒド水溶液に該膜を浸漬し、25 で 24 時間スター

10

【0101】

(モザイク荷電膜の評価)

このようにして作製したモザイク荷電膜を、所望の大きさに裁断し、測定試料を作製した。得られた測定試料を用い、上記方法にしたがって、圧透析試験を行った。得られた結果を表 5 に示す。

20

【0102】

実施例 3 ~ 9、参考例 1、2

(押し出しフィルム M - 3 ~ M - 11 の作製)

カチオン性重合体水溶液およびアニオン性重合体水溶液の種類および粘度、押し出し圧力、熱処理温度、延伸倍率条件を表 4 に示すように変えたこと以外は、押し出しフィルム M - 2 (実施例 2) と同様にして押し出しフィルム M - 3 ~ M - 11 を作製した。ここで、M - 10 の場合のみ、ダイ 10 を溝 16、17 (幅 500 μm、深さ 500 μm、ピッチ 1000 μm) のものに変更して実施した。

【0103】

(モザイク荷電膜の作製)

得られた各押し出しフィルム M - 3 ~ M - 6、M - 9 ~ M - 11 に、実施例 2 と同様にして、架橋処理を行い、モザイク荷電膜を得た。得られた各モザイク荷電膜の厚さおよび各イオン性重合体領域の幅を表 4 に示す。なお、押し出しフィルム M - 7 (参考例 1) は、ダイの吐出部位でカチオン性重合体水溶液とアニオン性重合体水溶液とが部分的に混合し、膜を安定して得ることができなかった。また、押し出しフィルム M - 8 (参考例 2) は、カチオン性重合体水溶液とアニオン性重合体水溶液が均一に吐出できず、ストライプ間に欠陥が生じた。したがって、押し出しフィルム M - 7 および M - 8 については、圧透析試験等の評価は行わなかった。

30

【0104】

(モザイク荷電膜の評価)

このようにして作製したモザイク荷電膜を、所望の大きさに裁断し、測定試料を作製した。得られた測定試料を用い、上記方法にしたがって、圧透析試験を行った。得られた結果を表 5 に示す。

40

【0105】

【表 4】

押し出し フィルム	カチオン性重合体溶液			アニオン性重合体溶液			押し出 し圧力 (Mpa)	ストライプ幅		熱処理 温度 (°C)	延伸倍 率 (倍)	厚み (μ m)
	カチオン性 重合体	重合体 水溶液 の濃度 (質量%)	重合体 水溶液 の粘度 (mPa·s)	ア ニ オ ン 性 重 合 体	重合体 水溶液 の濃度 (質量%)	重合体 水溶液 の粘度 (mPa·s)		Wc (μ m)	Wa (μ m)			
M-1	P-1	18	5000	P-2	18	5000	0.1	210	210	140	1	100
M-2	P-3	18	5000	P-6	18	5000	0.1	210	210	160	2	80
M-3	P-3	18	5000	P-6	18	5000	0.1	210	210	120	2	80
M-4	P-3	18	5000	P-6	18	5000	0.1	210	210	100	2	80
M-5	P-3	18	5000	P-6	18	5000	0.1	210	210	160	3	70
M-6	P-3	18	5000	P-6	18	5000	0.1	210	210	160	6	40
参考例1 M-7	P-3	8	150	P-6	8	150	0.1	注1)				
参考例2 M-8	P-3	23	95000	P-6	23	95000	0.5	注2)				
M-9	P-4	18	5000	P-7	18	5000	0.1	210	210	160	2	80
M-10	P-4	18	5000	P-7	18	5000	0.1	530	530	160	2	80
M-11	P-5	18	5000	P-8	18	5000	0.1	210	210	160	2	80

注1)ダイの吐出部位でカチオン性重合体溶液とアニオン性重合体溶液が部分的に混合した。

注2)カチオン性重合体溶液とアニオン性重合体溶液が均一に吐出できず、ストライプ間に欠陥が生じた。

【表 5】

	押し出し フィルム	圧透析試験				
		NaCl濃度 (ppm)	圧力 (MPa)	$J_w^{1)}$	$J_s^{2)}$	$\alpha^{3)}$
実施例1	M-1	10000	1.5	8.8	1.1	800
実施例2	M-2	10000	3.5	2.5	2.3	110
実施例3	M-3	10000	3.5	4.1	1.4	300
実施例4	M-4	35000	3.5	4.5	1.1	390
実施例5	M-5	35000	3.5	3.5	2.8	120
実施例6	M-6	35000	3.5	5.1	7.6	70
実施例7	M-9	35000	3.5	3	2.0	150
実施例8	M-10	35000	3.5	4.3	1.2	360
実施例9	M-11	35000	3.5	4.6	1.1	430

1) $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 2) $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 3) J_w/J_s

【 0 1 0 7 】

比較例 1

実施例 1 において、押し出しフィルム M - 1 の代わりに、カチオン性重合体 P - 3 キャスト膜（厚さ 150 μm ）とアニオン性重合体 P - 6 キャスト膜（厚さ 150 μm ）とを交互に 300 層重ね合わせた積層体を作製し、当該積層体を垂直方向に厚さ 200 μm にてカットして得られた積層モザイク荷電膜を用いた以外は、実施例 1 と同様にして圧透析試験を行った。圧透析試験時に該フィルムが破損したため評価ができなかった。

【符号の説明】

【 0 1 0 8 】

- 1 窒素ガスポンペ
- 2 圧力計
- 3 モザイク荷電膜
- 4 攪拌子
- 5 導電率計
- 6 セル I
- 7 セル II
- 10 ダイ
- 11 第 1 セル
- 12 第 2 セル
- 13 仕切り板
- 14 投入口（第 1 セル）
- 15 投入口（第 2 セル）
- 16 溝（第 1 セル）
- 17 溝（第 2 セル）
- 18 ボルト
- 19 ナット
- 20 流路（第 1 セル）
- 21 流路（第 2 セル）
- 22 蓋
- 23 ガス供給管（第 1 セル）

10

20

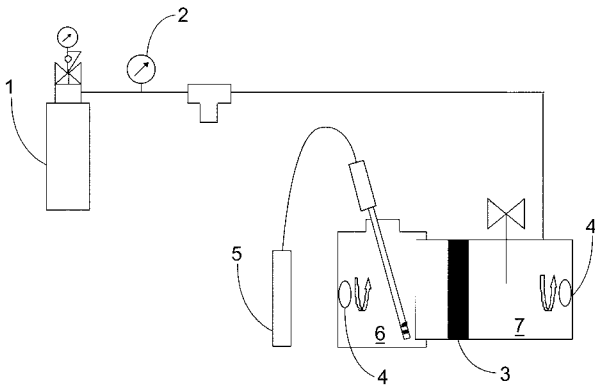
30

40

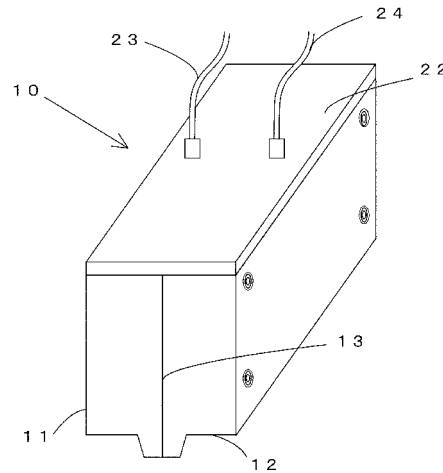
50

2 4 ガス供給管 (第 2 セル)

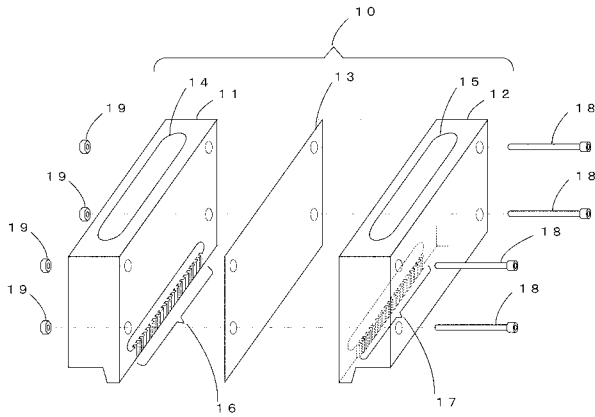
【図 1】



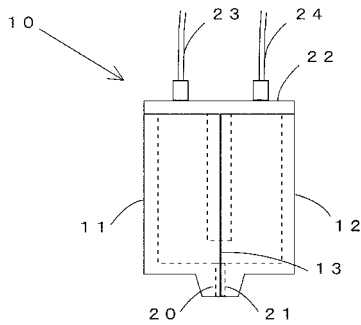
【図 3】



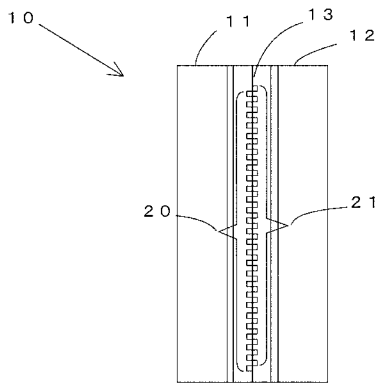
【図 2】



【図 4】



【 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 J 5/22 (2006.01) C 0 8 J 5/22 C E X

(72)発明者 比嘉 充
山口県宇部市常盤台 2 - 1 6 - 1 国立大学法人山口大学内

審査官 吉岡 沙織

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 3 2 6 5 0 5 (J P , A)
特開昭 6 1 - 1 4 6 3 0 1 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 1 8 8 5 1 8 (J P , A)
Desalination , 2 0 1 0 年 5 月 1 5 日 , Volume 254 , P.1-5

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B 0 1 D 6 1 - 7 1
C 0 2 F 1 / 4 4
C 0 8 J 5 / 2 2
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)