

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5050284号
(P5050284)

(45) 発行日 平成24年10月17日(2012. 10. 17)

(24) 登録日 平成24年8月3日(2012. 8. 3)

(51) Int. Cl.	F I		
CO8J 5/22 (2006.01)	CO8J 5/22	IO1	
CO8J 7/18 (2006.01)	CO8J 7/18	CES	
BO1D 71/26 (2006.01)	BO1D 71/26		
BO1D 67/00 (2006.01)	BO1D 67/00	500	
BO1J 39/04 (2006.01)	BO1J 39/04	J	
請求項の数 6 (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2008-64719 (P2008-64719)
(22) 出願日 平成20年3月13日(2008. 3. 13)
(65) 公開番号 特開2008-255350 (P2008-255350A)
(43) 公開日 平成20年10月23日(2008. 10. 23)
審査請求日 平成21年1月7日(2009. 1. 7)
(31) 優先権主張番号 特願2007-65332 (P2007-65332)
(32) 優先日 平成19年3月14日(2007. 3. 14)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 396021483
財団法人塩事業センター
東京都港区赤坂1丁目12番32号
(74) 代理人 100105647
弁理士 小栗 昌平
(74) 代理人 100105474
弁理士 本多 弘徳
(74) 代理人 100108589
弁理士 市川 利光
(72) 発明者 永谷 剛
神奈川県小田原市酒匂4丁目13番20号
財団法人 塩事業センター研究調査部海
水総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 製塩用陽イオン交換膜及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

超高分子量ポリエチレンフィルムに電離放射線を照射することにより、超高分子量ポリエチレンにラジカルを発生させた後、陽イオン交換基を導入可能な官能基を有する重合性単量体(ただし、陽イオン交換基を導入可能な官能基自体が陽イオン交換基である場合を除く)単独、又は該重合性単量体及び架橋性単量体の重合性混合物を用いてグラフト重合を行い、その後陽イオン交換基を付与できる化合物で処理することにより得られたことを特徴とする製塩用陽イオン交換膜。

【請求項2】

前記重合性単量体単独、又は前記重合性単量体及び架橋性単量体の重合性混合物を用いてグラフト重合を行う際に膨潤溶媒を使用することを特徴とする請求項1記載の製塩用陽イオン交換膜。

【請求項3】

前記陽イオン交換基を導入可能な官能基を有する重合性単量体が、スルホン酸基が導入されやすい芳香族環を有する単量体であり、グラフト重合後に、スルホン酸基を付与できる化合物で処理するものである請求項1又は請求項2記載の製塩用陽イオン交換膜。

【請求項4】

超高分子量ポリエチレンフィルムに電離放射線を照射することにより、超高分子量ポリエチレンにラジカルを発生させた後、陽イオン交換基を導入可能な官能基を有する重合性単量体(ただし、陽イオン交換基を導入可能な官能基自体が陽イオン交換基である場合を

10

20

除く)単独、又は該重合性単量体及び架橋性単量体の重合性混合物を用いてグラフト重合を行い、その後陽イオン交換基を付与できる化合物で処理することを特徴とする製塩用陽イオン交換膜の製造方法。

【請求項 5】

前記重合性単量体単独、又は前記重合性単量体及び架橋性単量体の重合性混合物を用いてグラフト重合を行う際に膨潤溶媒を使用することを特徴とする請求項 4 記載の製塩用陽イオン交換膜の製造方法。

【請求項 6】

前記陽イオン交換基を導入可能な官能基を有する重合性単量体が、スルホン酸基が導入されやすい芳香族環を有する単量体であり、グラフト重合後に、スルホン酸基を付与できる化合物で処理するものである請求項 4 又は請求項 5 記載の製塩用陽イオン交換膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、製塩に用いられる陽イオン交換膜及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

イオン交換膜製塩法における海水濃縮工程には、陽及び陰イオン交換膜を利用した電気透析槽が用いられている。電気透析槽に利用するイオン交換膜の性能上求められているのは、膜の電気抵抗、濃縮性能、耐久性等であり、製造費低減のためには、膜の電気抵抗を増加させることなく、濃縮性能を向上させることが必要である。加えて耐久性、特に機械的強度を向上させることも必要となる。

【0003】

製塩用イオン交換膜の製法については従来から数多くの方法が提案されている(例えば特許文献 1 ~ 3 参照)が、イオン交換基が導入可能な官能基又はイオン交換基を有するモノマー、架橋剤及び重合触媒を主たる成分として含有する混合物をポリ塩化ビニル製の織布などに塗布して重合した後、必要に応じてイオン交換基を導入する方法が広く知られている。

【0004】

しかしながら、この方法により得られたイオン交換膜は、膜の電気抵抗を増加させることなく、濃縮性能を向上させることは困難であり、かつ機械的強度についても満足できる性質のものではなかった。

かかる問題点を解決するため、ポリプロピレン繊維基材等に重合性モノマーを含浸担持させた後、電離放射線でグラフト重合しイオン交換膜を得る方法や、ポリオレフィン製基材等に重合性モノマーを含浸担持させた後、電離放射線で一部重合を行い、続いて重合開始剤の存在下で加熱することにより、重合を完結させてイオン交換膜を得る方法が提案されている(例えば特許文献 4 ~ 6 参照)。

【0005】

しかし、いずれの方法も、膜の機械的強度を向上させることは可能であるが、膜の濃縮性能については満足のいく成果は見られなかった。

【特許文献 1】特公昭 39 - 27861 号公報

【特許文献 2】特公昭 40 - 28951 号公報

【特許文献 3】特公昭 44 - 19253 号公報

【特許文献 4】特開昭 51 - 52489 号公報

【特許文献 5】特開昭 60 - 238327 号公報

【特許文献 6】特開平 06 - 271687 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

20

30

40

50

本発明は、製塩に用いられる陽イオン交換膜について、従来使用されている膜と比較し、電気抵抗を増加させずに、濃縮性能を向上させ、且つ機械的強度を向上させ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】

【0007】

本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、超高分子量ポリエチレンフィルムに電離放射線を照射し、スチレン系モノマー等をグラフト重合した後、形成されるグラフト側鎖にスルホン酸基を導入することにより、従来使用されている製塩用のイオン交換膜と比較し、電気抵抗を増加させずに、濃縮性能を増加させ、且つ機械的強度を向上させた膜を提供できることを見出した。

10

【0008】

すなわち、本発明は、下記の構成とすることにより上記の目的を達成するに至った。

(1) 超高分子量ポリエチレンフィルムに電離放射線を照射することにより、超高分子量ポリエチレンにラジカルを発生させた後、陽イオン交換基を導入可能な官能基を有する重合性単量体(ただし、陽イオン交換基を導入可能な官能基自体が陽イオン交換基である場合を除く)単独、又は該重合性単量体及び架橋性単量体の重合性混合物を用いてグラフト重合を行い、その後陽イオン交換基を付与できる化合物で処理することにより得られたことを特徴とする製塩用陽イオン交換膜。

(2) 前記重合性単量体単独、又は前記重合性単量体及び架橋性単量体の重合性混合物を用いてグラフト重合を行う際に膨潤溶媒を使用することを特徴とする前記(1)記載の製塩用陽イオン交換膜。

20

(3) 前記陽イオン交換基を導入可能な官能基を有する重合性単量体が、スルホン酸基が導入されやすい芳香族環を有する単量体であり、グラフト重合後に、スルホン酸基を付与できる化合物で処理するものである前記(1)又は(2)記載の製塩用陽イオン交換膜。

【0009】

(4) 超高分子量ポリエチレンフィルムに電離放射線を照射することにより、超高分子量ポリエチレンにラジカルを発生させた後、陽イオン交換基を導入可能な官能基を有する重合性単量体(ただし、陽イオン交換基を導入可能な官能基自体が陽イオン交換基である場合を除く)単独、又は該重合性単量体及び架橋性単量体の重合性混合物を用いてグラフト重合を行い、その後陽イオン交換基を付与できる化合物で処理することを特徴とする製塩用陽イオン交換膜の製造方法。

30

(5) 前記重合性単量体単独、又は前記重合性単量体及び架橋性単量体の重合性混合物を用いてグラフト重合を行う際に膨潤溶媒を使用することを特徴とする前記(4)記載の製塩用陽イオン交換膜の製造方法。

(6) 前記陽イオン交換基を導入可能な官能基を有する重合性単量体が、スルホン酸基が導入されやすい芳香族環を有する単量体であり、グラフト重合後に、スルホン酸基を付与できる化合物で処理するものである前記(4)又は(5)記載の製塩用陽イオン交換膜の製造法。

【0010】

上記から明らかなように、本発明の骨子は、下記(a)及び(b)に存する。

40

(a) 超高分子量ポリエチレンフィルムに電離放射線を照射することにより、超高分子量ポリエチレンにラジカルを発生させた後、陽イオン交換基を導入可能な官能基を有する重合性単量体単独、又は該重合性単量体及び架橋性単量体の重合性混合物を用いてグラフト重合を行い、必要に応じてクロロスルホン酸等を用いてスルホン酸基を導入する陽イオン交換膜製造方法である。

(b) 前記(a)に記載の方法で得た陽イオン交換膜である。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、現在製塩に用いられている陽イオン交換膜と比較して、電気抵抗を増加させずに、濃縮性能を増加させ、且つ機械的強度を向上させた陽イオン交換膜を提供でき

50

ることから、製塩コスト低減に寄与できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の陽イオン交換膜製造方法は、超高分子量ポリエチレンフィルムに電離放射線を照射することにより、超高分子量ポリエチレンにラジカルを発生させた後、陽イオン交換基を導入可能な官能基を有する重合性単量体単独、又は該重合性単量体及び架橋性単量体の重合性混合物を用いてグラフト重合を行い、必要に応じてクロロスルホン酸等を用いてスルホン酸基を導入することが特徴である。

【0013】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

本発明で使用できる、高分子フィルム基材としては、超高分子量ポリエチレンを使用することにより、得られるイオン交換膜の耐久性が向上し、膨潤性も抑制されるが、該超高分子量ポリエチレンとしては、分子量が30万以上であるものが好ましく、中でも分子量が100万～630万であり、厚みが20～100 μ mのものを用いるのが特に好ましい。それにより、得られるイオン交換膜の耐久性が向上し、膨潤性も抑制される、

【0014】

高分子基材の形態は、製塩用のイオン交換膜としての利用面からの要請から、膜（フィルム）の形態であって、その大きさ、厚さは適宜決定することができる。

超高分子量ポリエチレンフィルムの製造法による種別は特に限定するものではなく、インフレーションフィルム、スカイプフィルム等いずれのフィルムも使用可能である。インフレーションフィルムとしては、例えば、作新工業株式会社製、Saxinニューライトフィルム イノベート（製品名）などがあげられる。

スカイプフィルムとしては、例えば作新工業株式会社製、Saxinニューライトフィルム（製品名）があげられる。また、その他、市販の超高分子量ポリエチレンフィルムとしては、日東電工株式会社製、超高分子量ポリエチレンフィルム No. 440などが挙げられる。

【0015】

本発明において使用することができる、陽イオン交換基を導入可能な官能基を有する重合性単量体としては、以下に列記する単量体が挙げられる。（1）スルホン酸基が導入されやすい芳香族環を有する単量体。例えば、スチレン、ビニルトルエン等。

本発明において、重合性単量体は、架橋性単量体又は膨潤溶媒と混合して重合性混合物として用いてもよい。

本発明において使用することができる架橋性単量体としては、以下に列記する単量体が挙げられる。架橋構造を導入できる単量体。すなわちビニル基を少なくとも2個有するもの。例えばジビニルベンゼン（DVB）、トリビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルナフタレン、エチレングリコールジメタクリレート。

また、本発明において使用することができる膨潤溶媒としては特に限定されないが、ベンゼン、キシレン、トルエン、ヘキサン等の炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、イソプロピルアミン、ジエタノールアミン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等の含窒素化合物等の溶媒が挙げられ、これらを適宜、少なくとも1種以上選択して使用することができる。

【0016】

高分子基材への上記モノマーのグラフト重合は、基材を電離放射線照射後、モノマーと重合反応させる、いわゆる前照射法か、または基材とモノマーとに同時に照射し、重合反応させる、いわゆる同時照射法のいずれによっても行うことができる。高分子基材にグラフト重合しないホモポリマーの生成量が少ないことから、前照射法を使用することが好ましい。前照射法については2方法あり、高分子基材を不活性ガス中で照射するポリマーラジカル法と、基材を酸素の存在する雰囲気下で照射するパーオキサイト法があり、いずれ

10

20

30

40

50

も本発明において使用することができる。

【0017】

前照射法の一例を以下に説明する。

まず、高分子基材を酸素不透過性ポリ袋中に挿入後、この袋内を窒素置換し、袋内酸素を除去する。次いでこの基材を含む袋に電離放射線の一つである電子線を、 $-10 \sim 80$ 、好ましくは室温付近で、 $10 \sim 400 \text{ kGy}$ 照射する。次いで、照射済み基材を大気中で取り出し、ガラス容器に移し替えた後、容器内にモノマー液またはモノマー溶液（溶媒希釈液）を充填する。モノマー液またはモノマー溶液は、酸素の存在しない不活性ガスによるバブリングや凍結脱気などで予め酸素ガスを除いたものを使用する。照射済み基材にポリマーのグラフト鎖を導入するためのグラフト重合は、通常、室温 ~ 80 、好ましくは、 $25 \sim 70$ で実施する。

10

【0018】

これにより得られたポリマーのグラフト率（すなわち、重合前の高分子基材に対するグラフト鎖の重量パーセント）は、 $5 \sim 300$ 質量%、より好ましくは $30 \sim 200$ 質量%である。グラフト率は、照射線量、重合温度、重合時間等に依存して適宜変化させることができる。

【0019】

グラフト鎖を導入した高分子基材には、次の段階としてスルホン酸基等の陽イオン交換基を導入する。スルホン酸基の導入は従来行われている広範な方法が何の制限もなく使用できるが、具体例を以下に示す。

20

【0020】

1, 2 - ジクロロエタンを溶媒とする濃度1質量%～濃度50質量%のクロロスルホン酸溶液に、グラフト反応後の高分子基材を $25 \sim 80$ で $1 \sim 72$ 時間浸漬して反応させる。所定時間反応後、膜を十分に水洗する。その後、濃度1～10質量%の水酸化ナトリウム水溶液に $1 \sim 24$ 時間浸漬することで、加水分解した後、膜を十分に水洗する。スルホン化反応に必要なスルホン化剤としては、濃硫酸、三酸化硫黄、チオ硫酸ナトリウムなども使用することができ、これらのスルホン酸基を導入できるものであれば特に限定されない。

【実施例】

【0021】

以下、本発明の陽イオン交換膜およびその製造方法を実施例にもとづいてさらに詳細に説明する。なお、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

30

【0022】

（実施例1）

分子量160万、膜厚 $30 \mu\text{m}$ のインフレーション法により製造された超高分子量ポリエチレン基材（作新工業株式会社製、Saxinニューライトフィルム イノベート（製品名））を酸素不透過性ポリエチレン袋中に挿入後、この袋内を窒素置換し、袋内の酸素を除去する。次いでこの基材を含む袋に電子線を 25 、加速電圧 250 keV 、電子線電流 32.7 mA で、 100 kGy 照射した。次いで、照射済み基材を大気中で取り出し、ガラス容器に移し替えた後、高純度窒素によりバブリングし、予め酸素ガスを除いたスチレンの40質量%シクロヘキサン溶液を充填した。充填後、 50 で 180 min グラフト重合した後、膜をガラス容器より取り出し、メタノールで洗浄し、風乾した。グラフト率は 211% であった。

40

【0023】

1, 2 - ジクロロエタンを溶媒とする濃度10質量%のクロロスルホン酸溶液に、グラフト反応後の高分子基材を室温で 72 時間浸漬した後、膜を十分に水洗した。その後、濃度1～10質量%の水酸化ナトリウム水溶液に 24 時間浸漬した。得られた陽イオン交換膜はよく水洗し、 $0.5 \text{ N} - \text{NaCl}$ 水溶液中に保存した。合成した膜の膜厚は $107 \mu\text{m}$ であった。得られた陽イオン交換膜の破裂強度はムーレン式破裂強度試験機により測定した。

50

【 0 0 2 4 】

さらに、該陽イオン交換膜と市販の陰イオン交換膜（旭硝子（株）ASA）を小型電気透析装置（膜面積 8 cm^2 ）に装着し、濃縮試験を実施した。脱塩室流速は 6 cm/s 、電流密度 3 A/dm^2 の濃縮条件で供給液は 0.5 M の塩化ナトリウム水溶液を用いた。

【 0 0 2 5 】

実施例 1 と異なる基材および方法で合成した膜を実施例 2 ~ 2 7、現在製塩用陽イオン交換膜として使用されている膜を比較例 1 ~ 2 とし、実施例 1 とあわせ、合成条件及び膜特性を表 1 ~ 2 に示す。

【 0 0 2 6 】

【表1】

試料	基材製造会社	基材商品名	製法	分子量	照射線量 [kGy]	膜厚 [μm]	重合温度 [$^{\circ}\text{C}$]	溶媒	スチレン濃度 [%]	DVB濃度 [%]	グラフト率 [%]	加酸濃度 [%]	破裂強度 [kgfcm^{-2}]	抵抗 [Ωcm^2]	かん水濃度 [mol l^{-1}]
実施例1	作新	SNL71ルム I/	I法	160万	200	30	50	CH	40	0	211	10	8.7	0.9	3.9
実施例2	作新	SNL71ルム I/	I法	160万	200	30	50	CH	20	0	139	10	9.7	2.2	4.6
実施例3	作新	SNL71ルム I/	I法	160万	100	30	50	CH	40	0	140	10	11.2	1.4	3.9
実施例4	作新	SNL71ルム I/	I法	160万	50	30	50	CH	40	0	104	10	10.2	1.3	4.2
実施例5	作新	SNL71ルム I/	I法	160万	200	30	50	キシレン	40	0	109	10	9.4	1.5	4.2
実施例6	作新	SNL71ルム I/	I法	160万	200	30	50	ベンゼン	40	0	76	10	9.7	2.0	4.2
実施例7	作新	SNL71ルム I/	I法	160万	100	20	50	CH	40	0	174	10	9.2	1.1	3.6
実施例8	作新	SNL71ルム I/	I法	160万	200	30	50	CH	80	0	377	10	8.2	0.8	3.0
実施例9	作新	SNL71ルム I/	I法	240万	100	50	50	CH	40	0	188	10	10.7	2.4	4.2
実施例10	作新	SNL71ルム I/	I法	360万	100	50	50	CH	40	0	170	10	11.0	2.7	4.3
実施例11	作新	SNL71ルム I/	I法	160万	100	50	50	CH	40	0	245	10	11.1	1.8	4.2
実施例12	作新	SNL71ルム I/	I法	160万	200	30	65	CH	40	0	134	10	9.2	1.1	3.8
実施例13	作新	SNL71ルム I/	I法	160万	25	30	50	テカリソ	40	0	70	10	9.5	1.7	4.0

※作新工業株式会社：作新、日東電工株式会社：日東
 Saxinエーライ71ルム I/P、SNL71ルム I/、Saxinエーライ71ルム No.440：超高分子量PE71ルム
 イソレーション法：I法、S法、S/P法；CH

【表2】

試料	基材製 造会社	基材商品名	製法	分子 量	照射 線量 [kGy]	膜厚 [μm]	重合 温度 [$^{\circ}\text{C}$]	溶媒	スレン 濃度 [%]	DVB 濃度 [%]	ゲラト 率 [%]	加酸濃 度 [%]	破裂強 度 [kgfcm^{-2}]	抵抗 [Ωcm^2]	かん水濃 度 [mol l^{-1}]
実施例14	作新	SNL71LM I/	I法	160万	12.5	30	50	CH	56	0	43	5	8.2	3.2	4.5
実施例15	作新	SNL71LM I/	I法	160万	100	30	50	キシレン	60	0	118	50	11.2	2.3	4.2
実施例16	作新	SNL71LM I/	I法	160万	100	30	50	CH	23	0	157	1	10.4	1.0	3.6
実施例17	作新	SNL71LM	S法	200万	25	50	50	CH	40	0	44	1	8.1	2.5	4.2
実施例18	作新	SNL71LM	S法	200万	50	50	50	CH	40	0	69	1	8.0	1.5	3.4
実施例19	作新	SNL71LM	S法	200万	100	50	50	CH	40	0	111	10	7.9	0.8	3.1
実施例20	作新	SNL71LM	S法	200万	100	50	50	キシレン	40	0	85	1	8.1	0.7	3.3
実施例21	作新	SNL71LM	S法	200万	25	50	50	キシレン	40	0	42	1	8.2	1.4	4.1
実施例22	作新	SNL71LM	S法	200万	50	50	50	キシレン	40	0	63	1	7.6	0.9	3.6
実施例23	作新	SNL71LM	S法	200万	100	50	75	キシレン	40	0	46	1	8.2	1.6	4.1
実施例24	日東	超高分子量PE71LM	-	-	100	100	50	CH	20	0	78	10	5.1	3.3	4.2
実施例25	作新	SNL71LM	S法	200万	100	50	25	x	100	0	46	10	7.9	1.5	4.0
実施例26	作新	SNL71LM	S法	200万	200	50	25	x	95	5	26	50	5.2	2.5	4.0
実施例27	作新	SNL71LM	S法	200万	200	50	25	CH	37	2	64	10	6.3	0.9	3.5
比較例1													3.0	2.5	4.0
比較例2													2.9	2.5	4.1

【0028】

また、濃縮試験の結果として膜抵抗と濃縮液の塩化ナトリウム濃度との関係を図1に示

す。

表 1 ~ 2 に示したとおり本発明に従って製造したいずれの膜についても、市販されている製塩用陽イオン交換膜と比較し、高い破裂強度を示した。

また、膜抵抗も市販膜とほぼ同等か、それより低い値を示した。

さらに、図 1 に示したとおり、本発明に従って製造したいずれの陽イオン交換膜についても、市販されている陽イオン交換膜と比較し高い濃縮性能を示した。なお、図 1 中に示した直線は、市販イオン交換膜と同等の濃縮性能を示す直線であり、直線より上部に示される膜性能はすべて市販膜より高い濃縮性能であるといえる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 9 】

【図 1】本発明の実施例及び比較例における陽イオン交換膜の抵抗と濃縮液の塩化ナトリウム濃度との関係を表すグラフである。

10

【 図 1 】

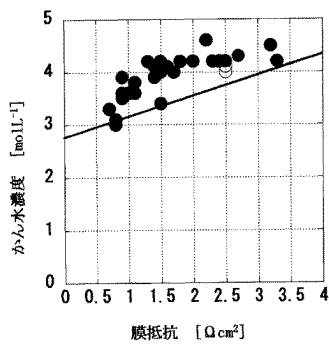


図1 陽イオン交換膜の膜抵抗と
かん水濃度との関係
●：実施例1~27 ○：比較例1, 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 47/12 (2006.01) B 0 1 J 47/12 C
C 2 5 B 13/04 (2006.01) C 2 5 B 13/04 3 0 1

(72)発明者 吉川 直人
神奈川県小田原市酒匂4丁目13番20号 財団法人 塩事業センター研究調査部海水総合研究所
内

(72)発明者 大村 信彦
東京都港区西新橋一丁目4番5号 株式会社アストム

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特開平06-049236(JP,A)
特開平07-041574(JP,A)
特開2004-269681(JP,A)
特開2006-007162(JP,A)
特開2005-344263(JP,A)
特開昭55-106231(JP,A)
特開昭55-106240(JP,A)
特開2005-078849(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 J 5 / 0 0 - 5 / 2 4
C 0 8 J 7 / 0 0 - 7 / 1 8