

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5196241号  
(P5196241)

(45) 発行日 平成25年5月15日(2013.5.15)

(24) 登録日 平成25年2月15日(2013.2.15)

(51) Int. Cl.		F I			
<b>CO8J</b>	<b>5/22</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8J	5/22	IO1
<b>CO8J</b>	<b>9/42</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8J	9/42	CE5
<b>CO8J</b>	<b>7/18</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8J	7/18	
<b>BO1D</b>	<b>61/44</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D	61/44	500
<b>BO1D</b>	<b>61/46</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D	61/46	500

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2008-62806 (P2008-62806)
(22) 出願日	平成20年3月12日 (2008.3.12)
(65) 公開番号	特開2009-215499 (P2009-215499A)
(43) 公開日	平成21年9月24日 (2009.9.24)
審査請求日	平成22年1月4日 (2010.1.4)

(73) 特許権者	396021483 財団法人塩事業センター 東京都品川区大井1-47-1 NTビル 5階
(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	加留部 智彦 神奈川県小田原市酒匂4丁目13番20号 財団法人 塩事業センター海水総合研究 所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】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】

グラフトポリマーを含有する、平均孔径0.005～5μmのポリオレフィンからなる多孔性フィルム状基材の細孔内に、75質量%以上のスチレンと25質量%以下のジビニルベンゼンとを少なくとも共重合成分とし、かつスルホン酸基を有する共重合体が充填されていることを特徴とする製塩用陽イオン交換膜。

【請求項2】

前記グラフトポリマーの枝ポリマーがスチレン、クロロメチルスチレン及びジビニルベンゼンの少なくともいずれかを重合成分とする重合体であることを特徴とする請求項1に記載の製塩用陽イオン交換膜。

【請求項3】

電離放射線を照射することによりラジカルを発生させた、平均孔径0.005～5μmのポリオレフィンからなる多孔性フィルム状基材に、スチレン、クロロメチルスチレン及びジビニルベンゼンの少なくともいずれかをグラフト重合した後、75質量%以上のスチレン及び25質量%以下のジビニルベンゼンを含有する重合性混合物を充填して、熱重合を行った後、スルホン酸基を導入することにより得られることを特徴とする請求項1に記載の製塩用陽イオン交換膜。

【請求項4】

前記ポリオレフィンがポリエチレンであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の製塩用陽イオン交換膜。

## 【請求項 5】

前記ポリオレフィンが超高分子量ポリエチレンであることを特徴とする請求項 4 に記載の製塩用陽イオン交換膜。

## 【請求項 6】

前記グラフト重合のグラフト率が、1 ~ 100 %であることを特徴とする請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の製塩用陽イオン交換膜。

## 【請求項 7】

電離放射線を照射することによりラジカルを発生させた、平均孔径  $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$  のポリオレフィンからなる多孔性フィルム状基材に、スチレン、クロロメチルスチレン及びジビニルベンゼンの少なくともいずれかをグラフト重合した後、7.5 質量%以上のスチレン及び 2.5 質量%以下のジビニルベンゼンを含有する重合性混合物を充填して、熱重合し、その後、スルホン酸基を導入する工程を含む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 8】

前記電離放射線が電子線であることを特徴とする請求項 7 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は、食塩の製造費低減のために、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。

## 【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、それらの中でもイオン交換基が導入可能な官能基を有する単量体、架橋剤及び重合開始剤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等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単量体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単量体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、このような課題に鑑みてなされたものであり、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、グラフトポリマーを含有するポリエチレン等からなる多孔性基材の細孔内に、スルホン酸基を有する共重合体が充填された陽イオン交換膜が、従来使用されている製塩用の陽イオン交換膜と比較し、電気抵抗を増加させずに、濃縮性能を向上させることを見出した。より具体的には、ポリエチレンや超高分子量ポリエチレンからなる多孔性基材に電子線を照射することによりラジカルを発生させ、スチレン、クロロメチルスチレン及びジビニルベンゼン等の単量体をグラフト重合した後、さらにスチレン及びジビニルベンゼン等の単量体を充填して熱重合し、スルホン酸基を導入することにより得られる陽イオン交換膜が、従来使用されている製塩用の陽イオン交換膜と比較し、電気抵抗を増加させずに、濃縮性能を向上させることを見出した。

【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) グラフトポリマーを含有する、平均孔径0.005~5μmのポリオレフィンからなる多孔性フィルム状基材の細孔内に、75質量%以上のスチレンと25質量%以下のジビニルベンゼンとを少なくとも共重合成分とし、かつスルホン酸基を有する共重合体が充填されていることを特徴とする製塩用陽イオン交換膜。

(2) 前記グラフトポリマーの枝ポリマーがスチレン、クロロメチルスチレン及びジビニルベンゼンの少なくともいずれかを重合成分とする重合体であることを特徴とする前記(1)に記載の製塩用陽イオン交換膜。

(3) 電離放射線を照射することによりラジカルを発生させた、平均孔径0.005~5μmのポリオレフィンからなる多孔性フィルム状基材に、スチレン、クロロメチルスチレン及びジビニルベンゼンの少なくともいずれかをグラフト重合した後、75質量%以上のスチレン及び25質量%以下のジビニルベンゼンを含有する重合性混合物を充填して、熱重合を行った後、スルホン酸基を導入することにより得られることを特徴とする前記(1)に記載の製塩用陽イオン交換膜。

(4) 前記ポリオレフィンがポリエチレンであることを特徴とする前記(1)~(3)のいずれか1項に記載の製塩用陽イオン交換膜。

(5) 前記ポリオレフィンが超高分子量ポリエチレンであることを特徴とする前記(4)に記載の製塩用陽イオン交換膜。

【0009】

(6) 前記グラフト重合のグラフト率が、1~100%であることを特徴とする前記(3)~(5)のいずれか1項に記載の製塩用陽イオン交換膜。

(7) 電離放射線を照射することによりラジカルを発生させた、平均孔径0.005~5μmのポリオレフィンからなる多孔性フィルム状基材に、スチレン、クロロメチルスチレン及びジビニルベンゼンの少なくともいずれかをグラフト重合した後、75質量%以上のスチレン及び25質量%以下のジビニルベンゼンを含有する重合性混合物を充填して、熱重合し、その後、スルホン酸基を導入する工程を含むことを特徴とする製塩用陽イオン交換膜の製造方法。

(8) 前記電離放射線が電子線であることを特徴とする前記(7)に記載の製塩用陽イオン交換膜の製造方法。

【0010】

上記から明らかなように、本発明の骨子は、下記(a)~(c)に存する。

(a) グラフトポリマーを含有する、平均孔径0.005~5μmのポリオレフィンからなる多孔性フィルム状基材の細孔内に、75質量%以上のスチレンと25質量%以下のジビニルベンゼンとを少なくとも共重合成分とし、かつスルホン酸基を有する共重合体が充

填された製塩用陽イオン交換膜。

(b) 電離放射線を照射することによりラジカルを発生させた、平均孔径  $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$  のポリオレフィンからなる多孔性フィルム状基材に、スチレン、クロロメチルスチレン及びジビニルベンゼンの少なくともいずれかをグラフト重合した後、75質量%以上のスチレン及び25質量%以下のジビニルベンゼンを含有する重合性混合物を充填して、熱重合を行った後、スルホン酸基を導入することにより得られた前記(a)に記載の製塩用陽イオン交換膜。

(c) 電離放射線を照射することによりラジカルを発生させた、平均孔径  $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$  のポリオレフィンからなる多孔性フィルム状基材に、スチレン、クロロメチルスチレン及びジビニルベンゼンの少なくともいずれかをグラフト重合した後、75質量%以上のスチレン及び25質量%以下のジビニルベンゼンを含有する重合性混合物を充填して、熱重合し、その後、スルホン酸基を導入する工程を含むことを特徴とする製塩用陽イオン交換膜の製造方法。

【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、濃縮性能を向上させた陽イオン交換膜を提供できることから、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の製造方法は、包括的には、スチレン、クロロメチルスチレン及びジビニルベンゼン等を重合成分とする重合体を枝ポリマーとするグラフトポリマーを含有するポリオレフィンからなる多孔性基材の細孔内に、スルホン酸基を導入可能な官能基を有する重合性混合物を充填して熱重合し、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。より具体的には、ポリエチレンや超高分子量ポリエチレンからなる多孔性基材に電子線を照射することによりラジカルを発生させ、スチレン、クロロメチルスチレン及びジビニルベンゼン等の単量体をグラフト重合した後、さらにスチレン及びジビニルベンゼン等の単量体を充填して熱重合し、スルホン酸基を導入することを特徴とするものである。

【0013】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

本発明においてグラフトポリマーとは、グラフト反応、グラフト重合により合成される異種の化学構造を有するポリマー（枝ポリマー）が幹ポリマーに化学的に結合した分岐ポリマーをいう。グラフトポリマーの合成方法は、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。例えば、幹ポリマーへの連鎖移動反応を利用する方法、幹ポリマーを酸化することによって導入したペルオキシ基等を重合開始点として利用する方法、電子線等の電離放射線照射により幹ポリマーにラジカルを発生させて重合開始点として利用する方法、幹ポリマーの水酸基やチオール基とセリウム(IV)塩等の金属イオンとのレドックス機構による重合開始反応を利用する方法、幹ポリマーの水酸基、アミノ基等とエポキシ、ラクタム、極性ビニルモノマー等の重合開始反応を利用する方法等が挙げられる。その中で特に電子線等の電離放射線照射により幹ポリマーにラジカルを発生させて重合開始点として利用する方法が好適である。

【0014】

本発明においてグラフトポリマーの幹ポリマーは、グラフト反応、グラフト重合を起こすポリマーであれば特に制限を受けない。例えば、ポリアミドのような縮合系重合体、ウレタンのような重付加系重合体、ポリオレフィン等があげられるが、化学安定性の高さから特にポリオレフィンが好適である。また、グラフトポリマーの枝ポリマーについても特に制限を受けない。例えば、スチレン、クロロメチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*o*-エチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリ

ルアミド、アクリロニトリル等のアクリル酸あるいはメタクリル酸系単量体、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルナフタレン、1,2-ビス(ビニルフェニル)エタン等の芳香族ジエン類、トリビニルベンゼン等の芳香族ポリエン類、エチレングリコールジメタクリレート、N,N-メチレンビスアクリルアミド等のアクリル酸系ジエン類、ペンタエリスリトールトリアクリレート等のアクリル酸系ポリエン類等の1種の単量体の重合により生成するポリマーでもよいし、2種以上の単量体の共重合により生成するポリマーでもよい。この中で特にスチレン、クロロメチルスチレン及びジビニルベンゼンの少なくともいずれかを重合成分とするポリマーが好適である。

#### 【0015】

本発明においてポリオレフィンとは、分子中に二重結合を有する化合物の重合体である。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリブタジエン等の脂肪族オレフィンの重合体、ポリスチレン、ポリ-メチルスチレン、ポリジビニルベンゼン等の芳香族オレフィンの重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール等の含酸素オレフィンの重合体、ポリアクリロニトリル、ポリN-ビニルピロリドン等の含窒素オレフィンの重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等の含ハロゲンオレフィンの重合体等が挙げられる。これらのポリオレフィンを単独で使用してもよいし、複数のポリオレフィンを混合してもよい。また、上記の2個以上のオレフィンの共重合体、あるいはグラフトポリマーでもよい。2個以上の二重結合を有する化合物との共重合あるいは電子線照射、プラズマ照射、紫外線照射、化学反応等により架橋構造を有するものでもよい。その中でも化学的安定性やコストの面等からポリエチレンが好ましく、特に分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレンが好適である。また、本発明において、ポリオレフィンには、その望ましい特性を損なわない範囲において、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等の種々の添加剤を含んでいてもよい。

#### 【0016】

本発明においてポリオレフィンに含有されるグラフトポリマーの割合は、特に制限を受けないが、0.1~95%が好ましく、特に1~80%が好適である。なお、ポリオレフィンに含有されるグラフトポリマーの割合とは、ポリオレフィンに含有されるグラフトポリマーの重量G(g)をグラフトポリマーの重量G(g)とグラフトポリマーを除いたポリオレフィンの重量P(g)の和で割ったものであり、次式により算出される値である。

$$\text{ポリオレフィンに含有されるグラフトポリマーの割合(\%)} = (G / (G + P)) \times 100$$

#### 【0017】

本発明においてグラフトポリマーを含有するポリオレフィンからなる多孔性基材の製造方法は、特に制限を受けない。例えば、グラフトポリマーを含有しないポリオレフィンにグラフトポリマーを混合した後、多孔性基材にする方法、グラフトポリマーを含有しないポリオレフィンを多孔性基材にした後、酸化することによって導入したペルオキシ基等を重合開始点として単量体をグラフト重合することによりポリオレフィンの一部をグラフトポリマーにする方法、グラフトポリマーを含有しないポリオレフィンを多孔性基材にした後、電子線等を照射してラジカルを発生させ、単量体をグラフト重合することによりポリオレフィンの一部をグラフトポリマーにする方法等があげられる。その中で特にグラフトポリマーを含有しないポリオレフィンを多孔性基材にした後、電子線等を照射してラジカルを発生させ、単量体をグラフト重合することによりポリオレフィンの一部をグラフトポリマーにする方法が好適である。

#### 【0018】

本発明での多孔性基材とは、孔の平均孔径が0.001~50 $\mu\text{m}$ 、厚みが1~300 $\mu\text{m}$ 、空孔率が1~95%のフィルム状物である。多孔性基材の孔の平均孔径は、0.005~5 $\mu\text{m}$ が好ましく、特に0.01~2 $\mu\text{m}$ が好適である。また、多孔性基材の厚みは、5~200 $\mu\text{m}$ が好ましく、特に10~150 $\mu\text{m}$ が好適である。多孔性基材の空孔率は、10~90%が好ましく、特に20~80%が好適である。ここでいう空孔率とは、多孔性基材の単位面積あたりの重量と厚みからみかけの密度  $a$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) を求め

、多孔性基材を構成するポリオレフィン（添加剤を含む場合は、添加剤も含めたもの）の真の密度  $t$  ( $g/cm^3$ ) から次式により算出された値である。

$$\text{空隙率}(\%) = (1 - a/t) \times 100$$

【0019】

本発明において多孔性基材の製造方法は、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。例えば、溶融ポリマーをシート化して、さらに熱処理によって積層ラメラ構造を形成させ、一軸延伸によって結晶界面の剥離を行う延伸開孔法や、ポリマーと溶剤を加熱溶融してシート化することでミクロ相分離させ、その溶剤を抽出除去しながら一軸あるいは二軸延伸する相分離法等があげられる。

【0020】

ポリオレフィンからなる多孔性基材としては、例えば旭化成ケミカルズ株式会社製ハイポア（製品名）、東燃化学那須株式会社製セティーラ（製品名）等が挙げられる。

【0021】

本発明において共重合体とは、2種又は2種以上の単量体を構成単位としているような重合体をいう。例えば、スチレンとクロロメチルスチレンのように二重結合を有する化合物が付加重合することにより生成した共重合体、ジカルボン酸とジアルコールとの反応のように重縮合することにより生成した共重合体、ジイソシアナートとジアルコールとの反応のように重付加することにより生成した共重合体等があげられる。また、スチレンとジビニルベンゼンの共重合体のように架橋構造を有するものも含まれる。

【0022】

本発明において多孔性基材の細孔内に充填する共重合体は、スチレンとジビニルベンゼンとを少なくとも共重合成分とするが、その他の共重合成分としては、スチレン及びジビニルベンゼンと共重合するものであれば特に制限を受けない。例えば、クロロメチルスチレン、*n*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*o*-エチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリルアミド、アクリロニトリル等のアクリル酸あるいはメタクリル酸系単量体、ジビニルトルエン、ジビニルナフタレン、1,2-ビス(ビニルフェニル)エタン等の芳香族ジエン類、トリビニルベンゼン等の芳香族ポリエン類、エチレングリコールジメタクリレート、*N,N*-メチレンビスアクリルアミド等のアクリル酸系ジエン類、ペンタエリスリトールトリアクリレート等のアクリル酸系ポリエン類等が挙げられる。

【0023】

本発明において、多孔性基材の細孔内にスルホン酸基を有する共重合体を充填する方法は、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。例えば、スルホン酸基を有する共重合体溶液に多孔性基材を浸漬した後、溶媒を除去する方法、スルホン酸基を導入可能な官能基を有する重合性単量体、架橋性単量体を含有する重合性混合物を充填して照射により重合した後、共重合体をスルホン化する方法、多孔性基材の細孔内にスルホン酸基を導入可能な官能基を有する重合性単量体、架橋性単量体を含有する重合性混合物を充填して熱重合した後、共重合体をスルホン化する方法等があるが、特に多孔性基材の細孔内にスルホン酸基を導入可能な官能基を有する重合性単量体、架橋性単量体を含有する重合性混合物を充填して熱重合した後、スルホン化する方法が好適である。また、多孔性基材の細孔内にスルホン酸基を導入可能な官能基を有する重合性単量体、架橋性単量体を含有する重合性混合物を充填する方法としては、スルホン酸基を導入可能な官能基を有する重合性単量体、架橋性単量体を含有する重合性混合物又はその溶液に多孔性基材を浸漬する方法が好適である。

【0024】

多孔性基材に充填された共重合体にスルホン酸基を導入する方法としては、従来製塩用陽イオン交換膜の製造方法として用いられてきた方法が制限なく適用できる。例えば、スチレンとジビニルベンゼンを含有する重合性混合物を共重合して、濃硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸、三酸化硫黄、塩化スルフリル等のスルホン化剤でスルホン化する方法、

芳香族環を有する単量体をスチレンとジビニルベンゼンを含有する重合性混合物と共重合して、芳香族環を濃硫酸等のスルホン化剤でスルホン化する方法、スルホン酸誘導体の単量体をスチレンとジビニルベンゼンを含有する重合性混合物と共重合して、加水分解等によりスルホン酸基を導入する方法、エポキシ基を有する単量体をスチレンとジビニルベンゼンを含有する重合性混合物と共重合して、亜硫酸ナトリウム等との反応によりスルホン酸基を導入する方法、スルホン酸基を有する単量体をスチレンとジビニルベンゼンを含有する重合性混合物と共重合する方法等が挙げられる。その中で、スチレンとジビニルベンゼンを含有する重合性混合物を共重合して、濃硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸、三酸化硫黄、塩化スルフリル等のスルホン化剤でスルホン化する方法が特に好適である。

【 0 0 2 5 】

濃硫酸等のスルホン化剤でのスルホン化は、スルホン化剤のみで行うこともできるが、1, 2 - ジクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等の溶媒を用いることが有効である。スルホン化の温度は - 20 ~ 100 が好ましく、より好ましくは 0 ~ 80 である。

【 0 0 2 6 】

本発明において電離放射線とは、物質を透過する際、電離作用を起こす性質を持つ高速度で運動している粒子線や電磁波のことをいい、具体的には、 $\gamma$ 線、 $\beta$ 線、 $\alpha$ 線、X線、陽子線、電子線、中性子線、紫外線等が挙げられ、特に  $\gamma$ 線と電子線が好適である。

【 0 0 2 7 】

本発明においては、スチレン、クロロメチルスチレン及びジビニルベンゼンの少なくとも1つを含む重合性単量体や架橋性単量体を多孔性基材にグラフト重合をするために、多孔性基材に電離放射線を照射してラジカルを発生させる。電離放射線に電子線を用いる場合、多孔性基材への照射量は 0.1 ~ 1,000 kGy が好適であり、25 ~ 400 kGy が特に好適である。多孔性基材への照射量が少な過ぎるとグラフト重合のグラフト率を好ましい範囲まで大きくすることができず、その結果、合成した陽イオン交換膜の濃縮性能の向上が小さい。また、多孔性基材への照射量が多くなり過ぎると多孔性基材自身の架橋反応や分解反応が進み、合成した陽イオン交換膜が脆くなり機械的強度が低下する。なお、グラフト率は、グラフト重合前の多孔性基材の重量 A (g) に対するグラフト重合で生成した枝ポリマーの重量 % をいい、グラフト重合後の多孔性基材の重量 B (g) とグラフト重合前の多孔性基材の重量 A (g) との差をグラフト重合前の多孔性基材の重量 A (g) で割ったものであり、次式により算出される値である。

$$\text{グラフト率}(\%) = ((B - A) / A) \times 100$$

【 0 0 2 8 】

本発明においてグラフト率は、0.1 ~ 200 % が好ましく、より好ましくは 1 ~ 100 % である。グラフト率は、多孔性基材への電子線照射量、重合温度、重合時間等により適宜変化させることができる。多孔性基材への電子線照射時の温度は、-10 ~ 130 が好ましく、より好ましくは 10 ~ 50 である。多孔性基材への電子線照射時の雰囲気は、空気中でも可能であるが、酸化反応を防止するため窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性気体の雰囲気中、あるいは真空中で行うことが好適である。

【 0 0 2 9 】

本発明のグラフト重合においては、スチレン、クロロメチルスチレン及びジビニルベンゼンの少なくとも1つを重合成分とするが、その他の重合性単量体や架橋性単量体と共重合させてもかまわない。その他の重合性単量体や架橋性単量体は、スチレン、クロロメチルスチレン及びジビニルベンゼンと共重合するものであれば特に制限を受けない。重合性単量体としては、例えば、*n*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*o*-エチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリルアミド、アクリロニトリル等のアクリル酸あるいはメタクリル酸系単量体等が挙げられる。また、架橋性単量体としては、ジビニルトルエン、ジビニルナフタレン、1,2-ビス(ビニルフェニル)エタン等の芳香族ジエン類、トリビニルベンゼン等の芳香族ポリエン類、エチレングリコールジメタ

10

20

30

40

50

クリレート、N,N-メチレンビスアクリルアミド等のアクリル酸系ジエン類、ペンタエリスリトールトリアクリレート等のアクリル酸系ポリエン類等が挙げられる。

【0030】

本発明においては、グラフト重合の際、スチレン、クロロメチルスチレン及びジビニルベンゼンの少なくともいずれかを含む重合性単量体や架橋性単量体をそのまま用いてもよいし、溶媒で希釈して用いてもよい。希釈溶媒としては、特に限定されないが、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の環状脂肪族炭化水素類、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、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジエチルエーテル、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、ニトロメタン、イソプロピルアミン、ジエタノールアミン、アセトニトリル、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、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、二硫化炭素、ジメチルスルホキシド等の含イオウ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。また、重合性単量体や架橋性単量体を溶媒に希釈して用いる場合、重合性単量体や架橋性単量体の濃度は特に限定されないが、重合性単量体や架橋性単量体が溶媒を含めた全体の重量に対して、5質量%以上が好ましい。

【0031】

本発明においてグラフト重合の重合温度は、0~80℃が好ましく、より好ましくは30~70℃である。また重合時間は、10分~3日が好ましく、30分~10時間が好適である。

【0032】

本発明において、スチレン、クロロメチルスチレン及びジビニルベンゼンの少なくともいずれかを含む重合性単量体や架橋性単量体を多孔性基材にグラフト重合することにより、合成された陽イオン交換膜の濃縮性能が向上する。その理由については必ずしも明確ではないが、多孔性基材にグラフト重合することにより、後から多孔性基材の細孔に充填されたスルホン酸基を有する共重合体との密着性がグラフト重合しない多孔性基材と比較して向上するためと推定される。また、クロロメチルスチレン等のハロゲン化アルキルを有する重合性単量体を多孔性基材にグラフト重合した場合、後から多孔性基材の細孔に充填された共重合体を濃硫酸等のスルホン化剤でスルホン化する際に、フリーデル・クラフト反応によりグラフトポリマーの枝ポリマーと共重合体との間に化学結合を生成し、多孔性基材と多孔性基材の細孔に充填されたスルホン酸基を有する共重合体との密着性がより強くなるため、特に濃縮性能が向上すると推定される。

【0033】

電離放射線として電子線を用いた場合の多孔性基材への電離放射線照射の工程とその後のグラフト重合の工程の具体例を以下に示す。多孔性基材を酸素不透過性ポリエチレン系袋中に挿入後、この袋内を窒素置換し、袋をヒートシールして閉じる。次いでこの基材の入った袋に電子線を窒素雰囲気下、25℃で25~400kGy照射する。電子線照射後、袋内の多孔性基材を取り出し、ガラス容器に移し替えた後、容器内にスチレン、クロロメチルスチレン及びジビニルベンゼンの少なくともいずれかを含む重合性単量体や架橋性単量体の混合液あるいはそれを溶媒で希釈した液を充填する。重合性単量体や架橋性単量体の混合液あるいはそれを溶媒で希釈した液は、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。電子線を照射した多孔性基材のグラフト重合は、30~70℃で30分~10時間行う。

【0034】

本発明において重合性混合物とは、重合性単量体、架橋性単量体、ゴム、線状高分子物質、可塑剤、重合開始剤等の混合物をいう。

【0035】

10

20

30

40

50



本発明においてスルホン酸基を導入可能な官能基を有する重合性単量体とは、スルホン酸基を導入しやすい官能基を有するか、あるいはスルホン酸基を有する重合性単量体であり、具体的には、以下に列記する単量体が挙げられる。

(1) スルホン酸基を導入しやすい芳香族環を有する単量体。例えば、スチレン、クロロメチルスチレン、*o*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*o*-エチルスチレン等。

(2) スルホン酸基を導入しやすいスルホン酸誘導体の単量体。例えば、ビニルスルホン酸エチル、アリルスルホン酸メチル、*p*-スチレンスルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸メチル等。

(3) スルホン酸基を導入しやすいエポキシ基を有する単量体。例えば、グリシジルメタクリレート、エポキシスチレン、ブタジエンモノオキシド等。

(4) スルホン酸基を有する単量体。例えば、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸、アリルスルホン酸ナトリウム、*p*-スチレンスルホン酸、*p*-スチレンスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、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等。

#### 【0036】

本発明において架橋性単量体は、分子中に二重結合を少なくとも2個有するものであれば特に制限なく使用できる。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルナフタレン、1,2-ビス(ビニルフェニル)エタン等の芳香族ジエン類、トリビニルベンゼン等の芳香族ポリエン類、エチレングリコールジメタクリレート、*N,N*-メチレンビスアクリルアミド等のアクリル酸系ジエン類等、ペンタエリスリトールトリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート等のアクリル酸系ポリエン類等が挙げられ、特にジビニルベンゼンが好適である。

#### 【0037】

合成された陽イオン交換膜に柔軟性を付与するために、重合性混合物にゴム等の弾性体を添加することも有効である。ゴムとしては、従来製塩用イオン交換膜に使用されているものが何の制限もなく使用できる。例えば、ニトリルブタジエンゴム(NBR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、天然ゴム、エチレンプロピレンゴム、ブチルゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、水素添加ニトリルブタジエンゴム、エピクロロヒドリンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ノルボンネンゴム等を用いることができ、単独もしくは2種以上混合して用いることができる。その中で、特にNBRとSBRが好適である。

#### 【0038】

また、合成された陽イオン交換膜に柔軟性を付与するために、重合性混合物に線状高分子物質として、例えば、ポリ塩化ビニル微粉末、ポリエチレン微粉末、ポリプロピレン微粉末等を添加することも有効であり、使用に際しては、単独もしくは2種以上混合して用いることができる。また、同様の目的で重合性混合物に可塑剤として、ジオクチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジブチルフタレート、リン酸トリブチルあるいは、脂肪族酸、芳香族酸のアルコールエステル等を添加することも有効である。

#### 【0039】

以下の説明及び実施例において、部は全て質量部を示す。スチレンとジビニルベンゼンを含む重合性混合物に添加するゴム、線状高分子物質、可塑剤の量は、特に制限するものではないが、スチレンとジビニルベンゼンを含む重合性単量体と架橋性単量体の合計を100部とした時、ゴムは50部以下、線状高分子物質は30部以下、可塑剤は50部以下が好ましく、特にゴムは30部以下、線状高分子物質は20部以下、可塑剤は30部以下が好適である。

また、重合性混合物において、スチレンとジビニルベンゼンとの使用割合(質量割合)は、前者を1としたとき、後者は0.05~1の範囲が好ましく、0.07~0.67の範囲が特に好ましい。スチレンに対してジビニルベンゼンの使用割合が小さ過ぎると陽イオン交換膜にした時にスルホン酸基を有する共重合体が剥がれることがあり、また、大き

10

20

30

40

50

過ぎると膜抵抗が高くなり過ぎる。

【0040】

本発明において熱重合は、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。重合開始剤を使用せず、加熱のみで重合することも可能であるが、重合開始剤を添加したスチレンとジビニルベンゼンを含有する重合性混合物に多孔性基材を浸漬した後、多孔性基材をガラス板、ポリエステルフィルムに挟んで、乾燥機中で加熱する方法等が好適である。

【0041】

熱重合に使用する重合開始剤は、特に限定されないが、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、1,1'-アゾビスシクロヘキサン-1-カルボニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネ-ト)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系重合開始剤、過酸化ベンゾイル(BPO)、ペルオキシ安息香酸t-ブチル、過酸化ジラウリル、過酸化ジt-ブチル、過酸化ジコハク酸等の過酸化物系重合開始剤等が使用でき、特にAIBN、BPOが好適である。

【0042】

熱重合の具体例を以下に示す。スチレン75部、ジビニルベンゼン25部、NBR5部、AIBN1部を混合した重合性混合物中に多孔性基材を室温で3秒~12時間浸漬する。所定時間後、多孔性基材を取り出し、ガラス板、ポリエステルフィルムに挟んで、乾燥機に入れる。熱重合の温度は30~120、好ましくは50~100であり、3~24時間保つ。

【0043】

グラフト重合した多孔性基材の細孔内に充填されたスチレンとジビニルベンゼンの共重合体等への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。

【0044】

クロロスルホン酸濃度が1~50質量%の1,2-ジクロロエタン溶液に、スチレンとジビニルベンゼンの共重合体等を細孔内に充填した多孔性基材を0~80で1~72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1~24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。

【実施例】

【0045】

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基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。

【0046】

(実施例1)

超高分子量ポリエチレンからなる多孔性基材である東燃化学那須株式会社製セティーラE30MMS(膜厚31μm、孔径0.051μm、空孔率38%)を酸素不透過性ポリエチレン系袋である旭化成パックス株式会社製ポリフレックスバッグ飛竜(製品名)に挿入後、この袋内を窒素置換し、袋内の酸素を除去した後、ヒートシールして閉じた。次いで電子線照射装置岩崎電気株式会社製エレクトロカーテンEC250/30/90L(製品名)で、セティーラE30MMSの入った袋に電子線を25、加速電圧250keVで、100kGy照射した。

【0047】

次いで、電子線を照射したセティーラE30MMSを取り出し、ガラス容器に移し替えた後、窒素をバブリングすることにより予め酸素を除いたクロロメチルスチレン(AGCセイミケミカル株式会社製クロロメチルスチレンCMS-P(製品名))、ジビニルベンゼン(和光純薬工業株式会社製55%ジビニルベンゼン(異性体混合物)(製品名))及びシクロヘキサンを15:1:24(質量比)の割合で混合した溶液を充填した。充填後、50で5時間グラフト重合した後、セティーラE30MMSをガラス容器より取り出し、ア

セトンで洗浄した後、60℃で2時間乾燥した。グラフト率は11%であった。

【0048】

ガラス容器にスチレン75部、ジビニルベンゼン25部、AIBN1部からなる混合物を入れ、グラフト重合したセチーラE30MMSを室温で3時間浸漬した。浸漬後、セチーラE30MMSを取り出し、ガラス板、ポリエステルフィルムに挟んで、乾燥機に入れて60℃で16時間、90℃で3時間熱重合を行った。

【0049】

次にクロロスルホン酸濃度が10質量%の1,2-ジクロロエタン溶液に、熱重合したセチーラE30MMSを室温で24時間浸漬した後、膜を十分に水洗した。その後、濃度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をよく水洗し、0.5N-NaCl水溶液中に保存した。

【0050】

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8cm<sup>2</sup>)に装着し、25℃で濃縮試験を実施した。脱塩室流速は6cm/s、電流密度3A/dm<sup>2</sup>の濃縮条件で供給液は0.5N-NaCl水溶液を用いた。

【0051】

(実施例2~5、比較例1~4)

実施例1と電子線照射条件やグラフト重合条件を変えて合成した陽イオン交換膜を実施例2、3、電子線照射及びグラフト重合を行わずに実施例1~3と同じ熱重合条件で合成した陽イオン交換膜を比較例1、現在製塩用陽イオン交換膜として使用されている膜(旭硝子(株)CSO)を比較例2、3とし、実施例1とあわせ、前記陽イオン交換膜の合成に用いた多孔性基材の物性を第1表、電子線照射条件とグラフト重合条件を第2表、熱重合条件を第3表、得られた陽イオン交換膜の膜特性を第4表に示す。

また、同様の操作で多孔性基材、電子線照射条件、グラフト重合条件及び熱重合条件を変えて合成した陽イオン交換膜を実施例4、5、電子線照射及びグラフト重合を行わずに実施例4、5と同じ熱重合条件で合成した陽イオン交換膜を比較例4とし、陽イオン交換膜の合成に用いた多孔性基材の物性を第1表、電子線照射条件とグラフト重合条件を第2表、熱重合条件を第3表、得られた陽イオン交換膜の膜特性を第4表に示す。なお、膜抵抗は、膜抵抗測定セル(膜面積1.8cm<sup>2</sup>)に該陽イオン交換膜を装着し、膜の両側を0.5N-NaCl水溶液で満たし、25℃でミリオームメーターにより周波数1kHzで電気抵抗を測定し、その後、該陽イオン交換膜を外して、同条件でブランクの電気抵抗を測定し、両者の差を膜抵抗とした。また、かん水濃度は、濃縮試験で得られた濃縮NaCl水溶液のCl濃度を測定し、かん水濃度とした。

【0052】

【表1】

第1表 実施例及び比較例における陽イオン交換膜の合成に用いた多孔性基材の物性

試料	多孔性基材の製品名	多孔性基材の材質	膜厚 [μm]	孔径 [μm]	空隙率 [%]
実施例1~3 比較例1	セチーラE30MMS	超高分子量ポリエチレン	31	0.051	38
実施例4、5 比較例4	ハイポ7NA635	ポリエチレン	37	0.048	42
比較例2、3	—	—	—	—	—

【0053】

10

20

30

50

【表 2】

第2表 実施例及び比較例における陽イオン交換膜の電子線照射条件及びグラフト重合条件

	電子線照射条件		グラフト重合条件					
	加速 電圧 [keV]	電子線 照射量 [kGy]	重合性単量体 [部]	架橋性単量体 [部]	溶媒 [部]	重合温度 [°C]	重合時間 [時間]	グラフト率 [%]
実施例1	250	100	CMS 37.5	DVB 2.5	CH 60	50	5	11
実施例2	250	200	CMS 37.5	DVB 2.5	CH 60	50	2.5	6
実施例3	250	200	CMS 38.5	—	CH 61.5	50	6	16
比較例1	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例2	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例3	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例4	250	200	スチレン 9	DVB 1	CH 90	50	1	15
実施例5	250	200	スチレン 36	DVB 4	CH 60	50	1	68
比較例4	—	—	—	—	—	—	—	—

\* CMS:クロロメチルスチレン、DVB:ジビニルベンゼン

CH:シクロヘキサン

【 0 0 5 4 】

【表 3】

第3表 実施例及び比較例における陽イオン交換膜の熱重合条件

試料	熱重合条件					
	重合性単量体 [部]	架橋性単量体 [部]	ゴム [部]	重合開始剤 [部]	熱重合温度 [°C]	熱重合時間 [時間]
実施例1	スチレン 75	DVB 25	—	AIBN 1	60	16
					90	3
実施例2	スチレン 75	DVB 25	—	AIBN 1	60	16
					90	3
実施例3	スチレン 75	DVB 25	—	AIBN 1	60	16
					90	3
比較例1	スチレン 75	DVB 25	—	AIBN 1	60	16
					90	3
比較例2	—	—	—	—	—	—
比較例3	—	—	—	—	—	—
実施例4	スチレン 80	DVB 20	NBR 5	AIBN 1	60	16
					90	3
実施例5	スチレン 80	DVB 20	NBR 5	AIBN 1	60	16
					90	3
比較例4	スチレン 80	DVB 20	NBR 5	AIBN 1	60	16
					90	3

\* クロロメチルスチレンはCMS、ジビニルベンゼンはDVBで表示

【 0 0 5 5 】

【表 4】

第4表 実施例及び比較例における陽イオン交換膜の膜特性

試料	膜特性	
	膜抵抗 [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	かん水濃度 [ $\text{molL}^{-1}$ ]
実施例1	1.20	3.912
実施例2	1.33	3.932
実施例3	1.68	3.941
比較例1	1.27	3.567
比較例2	2.40	3.700
比較例3	2.40	3.800
実施例4	1.01	3.610
実施例5	1.45	3.823
比較例4	0.74	3.303

【0056】

濃縮試験の結果として膜抵抗とかん水濃度との関係を図1、2に示す。図1中に示した実線は、市販イオン交換膜と同等の濃縮性能を示す直線であり、破線は実線の傾きを変え、比較例1を通るように引いた直線である。同様に図2中に示した実線も市販イオン交換膜と同等の濃縮性能を示す直線であり、破線も市販イオン交換膜と同等の濃縮性能を示す直線の傾きを変え、比較例4を通るように引いた直線である。破線より上部に示される膜性能は、いずれも比較例（電子線照射及びグラフト重合を行わない膜）と比較して高い濃縮性能であるといえる。

30

第4表及び図1、2に示したとおり、本発明に従って合成したいずれの膜も、市販イオン交換膜より濃縮性能が高く、また、電子線照射及びグラフト重合を行わない膜と比較して、高い濃縮性能を示した。

【産業上の利用可能性】

【0057】

本発明の製塩用陽イオン交換膜は、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ることが可能となり、長期にわたって安定して運転できるので、製塩コストの低減に寄与できる。

【図面の簡単な説明】

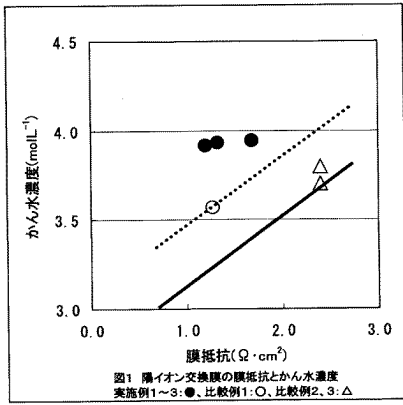
40

【0058】

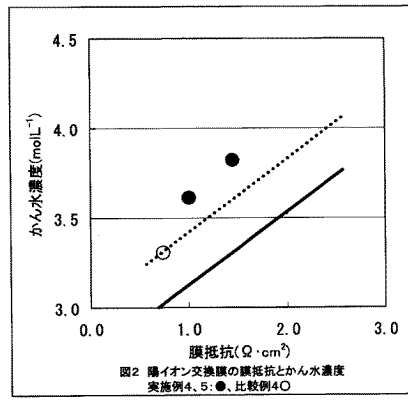
【図1】本発明の実施例及び比較例における陽イオン交換膜の膜抵抗とかん水濃度との関係を表すグラフである。

【図2】本発明の実施例及び比較例における陽イオン交換膜の膜抵抗とかん水濃度との関係を表すグラフである。

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 大村 信彦

東京都港区西新橋 1 丁目 4 番 5 号 株式会社アストム内

(72)発明者 吉川 直人

神奈川県小田原市酒匂 4 丁目 1 3 番 2 0 号 財団法人 塩事業センター海水総合研究所内

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開昭 6 0 - 2 3 8 3 2 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 J 5 / 2 2

C 0 8 J 7 / 1 8

C 0 8 F 8 / 3 6

B 0 1 D 6 1 / 4 4 - 6 1 / 5 4

B 2 9 C 7 1 / 0 4