

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5579365号
(P5579365)

(45) 発行日 平成26年8月27日(2014. 8. 27)

(24) 登録日 平成26年7月18日(2014. 7. 18)

| | | | | | |
|---------------|--------------|------------------|-------------|--------------|------------|
| (51) Int. Cl. | | F I | | | |
| CO8J | 5/22 | (2006.01) | CO8J | 5/22 | 104 |
| CO8F | 8/30 | (2006.01) | CO8F | 8/30 | |
| BO1D | 61/46 | (2006.01) | BO1D | 61/46 | 500 |

請求項の数 9 (全 11 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2007-322324 (P2007-322324) | (73) 特許権者 | 396021483 |
| (22) 出願日 | 平成19年12月13日(2007.12.13) | | 公益財団法人 塩事業センター |
| (65) 公開番号 | 特開2009-144041 (P2009-144041A) | | 東京都品川区大井1-47-1 NTビル |
| (43) 公開日 | 平成21年7月2日(2009.7.2) | | 5階 |
| 審査請求日 | 平成21年8月18日(2009.8.18) | (74) 代理人 | 100090343 |
| 前置審査 | | | 弁理士 濱田 百合子 |
| | | (74) 代理人 | 100192474 |
| | | | 弁理士 北島 健次 |
| | | (74) 代理人 | 100105474 |
| | | | 弁理士 本多 弘徳 |
| | | (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】 陰イオン交換膜およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリブチレンから選ばれる少なくとも1種の脂肪族ポリオレフィンからなり、平均孔径が0.01~2μmである多孔性のフィルム状基材の細孔内に、クロロメチルスチレンとジビニルベンゼンを70~85:30~15の重量割合で少なくとも共重合成分とし、かつ第4級アンモニウム基を有する共重合体が充填された製塩用電気透析用陰イオン交換膜。

【請求項2】

前記脂肪族ポリオレフィンからなり、平均孔径が0.01~2μmである多孔性のフィルム状基材の細孔内に、第4級アンモニウム基を導入可能な官能基を有するクロロメチルスチレン及びジビニルベンゼンを70~85:30~15の重量割合で含有する重合性混合物を充填して、熱重合を行うことにより得られた請求項1に記載の製塩用電気透析用陰イオン交換膜。

【請求項3】

前記脂肪族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または2記載の製塩用電気透析用陰イオン交換膜。

【請求項4】

前記脂肪族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1または2記載の製塩用電気透析用陰イオン交換膜。

【請求項5】

10

20

前記重合性混合物にゴムを含む請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項記載の製塩用電気透析用陰イオン交換膜。

【請求項 6】

ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリブチレンから選ばれる少なくとも 1 種の脂肪族ポリオレフィンからなり、平均孔径が $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ である多孔性のフィルム状基材の細孔内に、第 4 級アンモニウム基を導入可能な官能基を有するクロロメチルスチレン及びジビニルベンゼンを 70 ~ 85 : 30 ~ 15 の重量割合で含有する重合性混合物を充填して、熱重合を行う工程を含む請求項 1 記載の製塩用電気透析用陰イオン交換膜の製造方法。

【請求項 7】

前記第 4 級アンモニウム基を導入可能な官能基自体が第 4 級アンモニウム基でない場合には、熱重合の後に、第 4 級アンモニウム基を付与できる化合物で処理した請求項 6 記載の製塩用電気透析用陰イオン交換膜の製造方法。

【請求項 8】

前記第 4 級アンモニウム基を導入可能な官能基自体が第 4 級アンモニウム基である請求項 6 記載の製塩用電気透析用陰イオン交換膜の製造方法。

【請求項 9】

前記重合性混合物にゴムを含む請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の製塩用電気透析用陰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、製塩に用いられる陰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、陽およ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、架橋剤およ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。

【0005】

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おこない、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）。

【0006】

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

10

20

30

40

50

【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】

【0007】

本発明は、このような課題に鑑みてなされたものであり、製塩に用いられる陰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】

【0008】

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、ポリエチレン等からなる多孔性基材の細孔内に、第4級アンモニウム基を有するポリスチレン系共重合体等が充填されている陰イオン交換膜が、従来使用されている製塩用の陰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、超高分子量ポリエチレンからなる多孔性基材の細孔内に、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充填して熱重合し、得られた共重合体に第4級アンモニウム基を導入することにより得られる陰イオン交換膜が、従来使用されている製塩用の陰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。

【0009】

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) ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリブチレンから選ばれる少なくとも1種の脂肪族ポリオレフィンからなり、平均孔径が0.01~2μmである多孔性のフィルム状基材の細孔内に、クロロメチルスチレンとジビニルベンゼンとを70~85:30~15の重量割合で少なくとも共重合成分とし、かつ第4級アンモニウム基を有する共重合体が充填された製塩用電気透析用陰イオン交換膜。

(2) 前記脂肪族ポリオレフィンからなり、平均孔径が0.01~2μmである多孔性のフィルム状基材の細孔内に、第4級アンモニウム基を導入可能な官能基を有するクロロメチルスチレン及びジビニルベンゼンを70~85:30~15の重量割合で含有する重合性混合物を充填して、熱重合を行うことにより得られた前記(1)記載の製塩用電気透析用陰イオン交換膜。

(3) 前記脂肪族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)または(2)記載の製塩用電気透析用陰イオン交換膜。

(4) 前記脂肪族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(1)または(2)記載の製塩用電気透析用陰イオン交換膜。

(5) 前記重合性混合物にゴムを含む前記(2)~(4)のいずれか1項記載の製塩用電気透析用陰イオン交換膜。

(6) ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリブチレンから選ばれる少なくとも1種の脂肪族ポリオレフィンからなり、平均孔径が0.01~2μmである多孔性のフィルム状基材の細孔内に、第4級アンモニウム基を導入可能な官能基を有するクロロメチルスチレン及びジビニルベンゼンを70~85:30~15の重量割合で含有する重合性混合物を充填して、熱重合を行う工程を含む製塩用電気透析用陰イオン交換膜の製造方法。

(7) 前記第4級アンモニウム基を導入可能な官能基自体が第4級アンモニウム基でない場合には、熱重合の後に、第4級アンモニウム基を付与できる化合物で処理した前記(6)記載の製塩用電気透析用陰イオン交換膜の製造方法。

(8) 前記第4級アンモニウム基を導入可能な官能基自体が第4級アンモニウム基である前記(6)記載の製塩用電気透析用陰イオン交換膜の製造方法。

(9) 前記重合性混合物にゴムを含む前記(6)~(8)のいずれか1項に記載の製塩用電気透析用陰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(1)~(3)に存する。

(1) ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリブチレンから選ばれる少なくとも1種の脂

脂肪族ポリオレフィンからなり、平均孔径が $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ である多孔性のフィルム状基材の細孔内に、クロロメチルスチレンとジビニルベンゼンとを $70 \sim 85 : 30 \sim 15$ の重量割合で少なくとも共重合成分とし、かつ第4級アンモニウム基を有する共重合体が充填された製塩用電気透析用陰イオン交換膜。

(2) ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリブチレンから選ばれる少なくとも1種の脂肪族ポリオレフィンからなり、平均孔径が $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ である多孔性のフィルム状基材の細孔内に、第4級アンモニウム基を導入可能な官能基を有するクロロメチルスチレン及びジビニルベンゼンを $70 \sim 85 : 30 \sim 15$ の重量割合で含有する重合性混合物を充填して、熱重合を行うことにより得られた前記(1)に記載の製塩用電気透析用陰イオン交換膜。

10

(3) ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリブチレンから選ばれる少なくとも1種の脂肪族ポリオレフィンからなり、平均孔径が $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ である多孔性のフィルム状基材の細孔内に、第4級アンモニウム基を導入可能な官能基を有するクロロメチルスチレン及びジビニルベンゼンを $70 \sim 85 : 30 \sim 15$ の重量割合で含有する重合性混合物を充填して、熱重合を行う工程を含む製塩用電気透析用陰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陰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陰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。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の製塩用陰イオン交換膜製造方法は、包括的には、ポリオレフィンからなる多孔性基材の細孔内に第4級アンモニウム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、熱重合をおこない、必要に応じてトリメチルアミン等を用いて第4級アンモニウム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の細孔内に、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充填して熱重合をおこない、得られた共重合体に第4級アンモニウム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。

30

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-メチ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、あるいはグラフト共重合体でもよい。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。

40

【0014】

本発明での多孔性基材とは、平均孔径が $0.001 \sim 50 \mu\text{m}$ 、厚みが $1 \sim 300 \mu\text{m}$ 、空孔率が $1 \sim 95\%$ のフィルム状物である。多孔性基材の平均孔径は、 $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ が好適である。また、多孔性基材の厚みは、 $5 \sim$

50

200 μmが好ましく、特に10~150 μm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 (g/cm³) 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/cm³) から次式により算出された値である。

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

【0015】

本発明において多孔性基材の製造方法は、従来おこな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、熔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おこなう延伸開孔法や、ポリマーと溶剤を加熱溶解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。

【0016】

本発明にかか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。

【0017】

本発明において共重合体とは、2種または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、クロロメチル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。

【0018】

本発明において共重合体は、クロロメチルスチレンとジビニルベンゼン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、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。例えば、スチレン、*m*-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。

【0019】

本発明において第4級アンモニウム基とは、1つの窒素原子に4つの炭素原子が結合して陽イオンになったものをいい、陰イオン交換膜の陰イオン交換基として広く用いられているものである。ただし、4つの炭素原子は必ずしも異なる炭素原子である必要はなく、同一の炭素原子である場合を含む。

【0020】

共重合体への第4級アンモニウム基の導入方法としては、クロロメチルスチレンとジビニルベンゼンを含む重合性混合物を共重合した後、クロロメチル基をアミンで4級化する方法、ハロゲン化アルキル基を有する単量体、例えば、プロモメチルスチレン等とクロロメチルスチレンとジビニルベンゼンを含む重合性混合物を共重合した後、ハロゲン化アルキル基をアミンで4級化する方法、芳香環を有する単量体、例えば、スチレン等とクロロメチルスチレンとジビニルベンゼンを含む重合性混合物を共重合した後、クロロメチルメチルエーテル等との反応によりクロロメチル基を導入して、アミンで4級化する方法、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等とクロロメチルスチレンとジビニルベンゼンを含む重合性混合物を共重合した後、トリメチルアミン等との反応により4級化する方法、窒素を有する単量体、例えば、ビニルベンジル(ジメチル)アミン等とクロロメチルスチレンとジビニルベンゼンを含む重合性混合物を共重合した後、ヨウ

化メチル等で4級化する方法、第4級アンモニウム基を有する単量体、例えば、ビニルベンジル（トリメチル）アンモニウムハイドロオキサイド等とクロロメチルスチレンとジビニルベンゼンを含む重合性混合物を共重合する方法等があり、特に制限を受けない。その中でクロロメチルスチレンとジビニルベンゼンを含む重合性混合物を共重合した後、クロロメチル基をアミンで4級化する方法が特に好適である。

【0021】

クロロメチル基を4級化するためのアミンとしては、アンモニアやメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン等の1級アミン類、ジメチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン、メチルプロピルアミン等の2級アミン類、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の3級アミン類、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 3 - プロパンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 4 - ブタンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 6 - ヘキサンジアミン等のジアミン類、N, N, N', N', N' - ペンタメチルエチレントリアミン等のトリアミン類、ポリエチレンイミン、ポリ-N, N - ジメチルアリルアミン等のポリアミン類、ピリジン、ピロール、アニリン等の芳香族アミン類、ピペリジン、モルホリン等の脂肪族環状アミン類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0022】

クロロメチル基をアミンで4級化する際は、溶媒なしにアミンのみでもおこなえるし、水、メタノール、エタノール、アセトン、N, N - ジメチルホルムアミド等の溶媒を用いておこなってもよい。

【0023】

本発明において、第4級アンモニウム基を有する共重合体を多孔性基材の細孔内に充填する方法は、従来おこな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、第4級アンモニウム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、第4級アンモニウム基を有する単量体を多孔性基材の細孔内に充填した後、光照射により重合する方法、多孔性基材の細孔内にクロロメチルスチレンとジビニルベンゼン及び重合性単量体、架橋性単量体等を含有する重合性混合物を充填して、熱重合をおこない、アミンで4級化する方法等があるが、特に多孔性基材の細孔内にクロロメチルスチレンとジビニルベンゼン及び重合性単量体、架橋性単量体等を含有する重合性混合物を充填して、熱重合をおこない、アミンで4級化する方法が好適である。また、多孔性基材の細孔内にクロロメチルスチレンとジビニルベンゼン及び重合性単量体、架橋性単量体等を含有する重合性混合物を充填する方法としては、重合性混合物また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】

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である。

【0025】

本発明において第4級アンモニウム基を導入可能な官能基を有する重合性単量体とは、第4級アンモニウム基を導入しやすい官能基を有するか、あるいは第4級アンモニウム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) ハロゲン化アルキル基を有する単量体。例えば、クロロメチルスチレン、プロモメチルスチレン、*n*-メチル(クロロメチル)スチレン、ビニル(クロロメチル)ナフタレン、(2-クロロエチル)スチレン、(6-クロロヘキシル)スチレン等。

(2) 芳香環を有する単量体。例えば、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、ビニルナフタレン等。

(3) 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

10

20

30

40

50

ン、ブタジエンモノオキシド等。

(4) 窒素を含む単量体。例えば、ビニルベンジル(ジメチル)アミン、ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、エチルビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール、ビニルイミダゾール、アミノスチレン、(メチルアミノ)スチレン、(ジメチルアミノ)スチレン等。

(5) 第4級アンモニウム基を有する単量体。例えば、ビニルベンジル(トリメチル)アンモニウムハイドロオキシド、トリメチルビニルアンモニウムクロライド、トリメチルアリルアンモニウムクロライド等。

【0026】

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を受けずに使用できる。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、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が挙げられ、特にジビニルベンゼンが好適である。

【0027】

合成された陰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。

【0028】

また、合成された陰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。

【0029】

以下の説明及び実施例において、部は全て重量部を示す。クロロメチル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、クロロメチルスチレンとジビニルベンゼンを含有する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、クロロメチルスチレンとジビニルベンゼンとの使用割合(重量割合)は、前者を1としたとき、後者は0.05~1の範囲が好ましく、0.07~0.55の範囲が特に好ましい。クロロメチル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陰イオン交換膜にした時に第4級アンモニウム基を有する共重合体が剥がれることがあり、また、大き過ぎると膜抵抗が高くなり過ぎる。

【0030】

本発明において熱重合は、従来おこな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クロロメチル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に挟んで、乾燥機中で加熱する方法等が好適である。

【0031】

10

20

30

40

50

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。

【0032】

熱重合の具体例を以下に示す。クロロメチルスチレン80部、ジビニルベンゼン20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

【0033】

クロロメチル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に、次の段階として第4級アンモニウム基を導入する。第4級アンモニウム基の導入は従来おこな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。

【0034】

トリメチルアミン30%水溶液とメタノールの1:1(重量)混合液に、クロロメチル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0~50で30分~7日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。

【実施例】

【0035】

以下、本発明の陰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。

【0036】

(実施例1)

ガラス容器にクロロメチルスチレン(AGCセイメケミカル株式会社製クロロメチルスチレンCMS-P(製品名))80部、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))20部、NBR5部、AIBN1部からなる混合物を入れ、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チーラE30MMS(膜厚31μm、孔径0.051μm、空孔率38%)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時間熱重合をおこなった。

【0037】

トリメチルアミン30%水溶液とメタノールの1:1(重量)混合液に、熱重合後のセチーラE30MMSを室温で72時間浸漬した後、膜を十分に水洗した。得られた陰イオン交換膜を0.5N-NaCl水溶液中に保存した。

【0038】

さらに、該陰イオン交換膜と市販の陽イオン交換膜(旭硝子(株)CSO)を小型電気透析装置(膜面積8cm²)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/dm²の濃縮条件で供給液は0.5N-NaCl水溶液を用いた。

【0039】

実施例1と異なる方法で合成した陰イオン交換膜を実施例2~15、現在製塩用陰イオン交換膜として使用されている膜(旭硝子(株)ASA)を比較例1、2とし、実施例1とあわせ、前記陰イオン交換膜の合成に用いた多孔性基材の物性を表1、熱重合条件及び得られた陰イオン交換膜の膜特性を表2に示す。なお、実施例9~13は、トリメチルアミン30%水溶液とメタノールの1:1(重量)混合液の代わりにトリメチルアミン30%水溶液に、熱重合後のセチーラF23DHAを室温で72時間浸漬した後、膜を十分に水洗し、得られた陰イオン交換膜を0.5N-NaCl水溶液中に保存した。また、実

実施例 14、15 は、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 6 - ヘキサンジアミン 30 % 水溶液に、熱重合後のセチーラ F 23 DHA を室温で 4 時間浸漬した後、さらにトリメチルアミン 30 % 水溶液に 48 時間浸漬し、膜を十分に水洗し、得られた陰イオン交換膜を 0.5 N - NaCl 水溶液中に保存した。なお、膜抵抗は、膜抵抗測定セル（膜面積 1.8 cm²）に該陰イオン交換膜を装着し、膜の両側を 0.5 N - 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 1 kHz で電気抵抗を測定し、その後、該陰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。

【 0 0 4 0 】

【 表 1 】

表 1 本発明の実施例及び比較例における陰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] | 空孔率 [%] |
|----------|---------------|--------------|------------|------------|------------|
| 実施例 1~8 | セィ - ラ E30MMS | 超高分子量ポリエチレン | 31 | 0.051 | 38 |
| 実施例 9~15 | セィ - ラ F23DHA | 超高分子量ポリエチレン | 23 | 0.052 | 39 |
| 比較例 1 | — | — | — | — | — |
| 比較例 2 | — | — | — | — | — |

【 0 0 4 1 】

【 表 2 】

表 2 本発明の実施例及び比較例における陰イオン交換膜の熱重合条件及び膜特性

| 試料 | 熱重合条件 | | | | | | | | 膜特性 | |
|--------|-----------------------|---------------------|-----|---------|-------|---------------|---------------|---------------|-----------------------------|----------------------|
| | クロロメチル スチレン [部] | ジビニルベン ゼン [部] | ゴム | ゴム量 [部] | 重合開始剤 | 重合開始剤量 [部] | 熱重合温度 [°C] | 熱重合時間 [時間] | 膜抵抗 [Ω·cm ²] | かん水濃 度 [mol/L] |
| 実施例 1 | 80 | 20 | — | — | AIBN | 1 | 60 | 16 | 1.17 | 3.229 |
| | | | | | | | 90 | 3 | | |
| 実施例 2 | 75 | 25 | — | — | AIBN | 1 | 60 | 16 | 1.56 | 3.466 |
| | | | | | | | 90 | 3 | | |
| 実施例 3 | 85 | 15 | NBR | 5 | AIBN | 1 | 60 | 16 | 0.83 | 3.122 |
| | | | | | | | 90 | 3 | | |
| 実施例 4 | 80 | 20 | NBR | 5 | AIBN | 1 | 60 | 16 | 1.24 | 3.279 |
| | | | | | | | 90 | 3 | | |
| 実施例 5 | 80 | 20 | SBR | 5 | AIBN | 1 | 60 | 16 | 1.31 | 3.385 |
| | | | | | | | 90 | 3 | | |
| 実施例 6 | 80 | 20 | — | — | AIBN | 1 | 100 | 18 | 1.54 | 3.438 |
| 実施例 7 | 80 | 20 | — | — | AIBN | 0.1 | 100 | 18 | 1.12 | 3.262 |
| 実施例 8 | 80 | 20 | NBR | 5 | BPO | 1 | 60 | 16 | 1.38 | 3.35 |
| | | | | | | | 100 | 3 | | |
| 実施例 9 | 80 | 20 | — | — | AIBN | 1 | 60 | 16 | 0.76 | 3.143 |
| | | | | | | | 90 | 3 | | |
| 実施例 10 | 75 | 25 | — | — | AIBN | 1 | 60 | 16 | 1.27 | 3.29 |
| | | | | | | | 90 | 3 | | |
| 実施例 11 | 70 | 30 | — | — | AIBN | 1 | 60 | 16 | 1.54 | 3.463 |
| | | | | | | | 90 | 3 | | |
| 実施例 12 | 80 | 20 | NBR | 10 | AIBN | 1 | 60 | 16 | 0.78 | 3.078 |
| | | | | | | | 90 | 3 | | |
| 実施例 13 | 80 | 20 | SBR | 10 | AIBN | 1 | 60 | 16 | 1.03 | 3.23 |
| | | | | | | | 90 | 3 | | |
| 実施例 14 | 75 | 25 | — | — | AIBN | 1 | 60 | 16 | 1.04 | 3.439 |
| | | | | | | | 90 | 3 | | |
| 実施例 15 | 70 | 30 | — | — | AIBN | 1 | 60 | 16 | 1.33 | 3.576 |
| | | | | | | | 90 | 3 | | |
| 比較例 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | 2.4 | 3.7 |
| 比較例 2 | — | — | — | — | — | — | — | — | 2.4 | 3.8 |

【 0 0 4 2 】

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に示す。

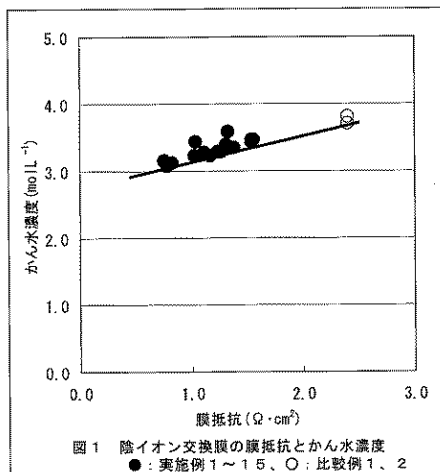
表2及び図1に示したとおり本発明に従って合成したいずれの膜も、市販されている製塩用陰イオン交換膜と比較し、高い濃縮性能を示した。なお、図1中に示した直線は、市販イオン交換膜と同等の濃縮性能を示す直線であり、直線より上部に示される膜性能はすべて市販膜より高い濃縮性能であるといえる。

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】本発明の実施例及び比較例における陰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】



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

(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 塩事業センター海水総合研究所内

審査官 中村 英司

(56)参考文献 特開2003-026830(JP,A)

特開2007-042617(JP,A)

特開平06-329815(JP,A)

特開2003-164734(JP,A)

特開平09-157412(JP,A)

特開平09-052968(JP,A)

特開平02-088641(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5/22