

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6034865号  
(P6034865)

(45) 発行日 平成28年11月30日 (2016.11.30)

(24) 登録日 平成28年11月4日 (2016.11.4)

(51) Int. Cl. F I  
**C O 8 F 20/60 (2006.01)** C O 8 F 20/60  
**C O 8 F 20/34 (2006.01)** C O 8 F 20/34  
**C O 8 F 20/02 (2006.01)** C O 8 F 20/02  
**C O 8 F 2/46 (2006.01)** C O 8 F 2/46

請求項の数 11 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2014-520716 (P2014-520716)	(73) 特許権者	509077761
(86) (22) 出願日	平成24年7月5日 (2012.7.5)		フジフィルム・マニファクチュアリング
(65) 公表番号	特表2014-520944 (P2014-520944A)		・ヨーロッパ・ベスローテン・フエンノー
(43) 公表日	平成26年8月25日 (2014.8.25)		トシャップ
(86) 国際出願番号	PCT/GB2012/051569		オランダ国 5047 ティーケイ、ティ
(87) 国際公開番号	W02013/011273		ルバーク、アウデンスタールト 1
(87) 国際公開日	平成25年1月24日 (2013.1.24)	(74) 代理人	100140109
審査請求日	平成27年6月30日 (2015.6.30)		弁理士 小野 新次郎
(31) 優先権主張番号	1112389.0	(74) 代理人	100075270
(32) 優先日	平成23年7月19日 (2011.7.19)		弁理士 小林 泰
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100101373
			弁理士 竹内 茂雄
		(74) 代理人	100118902
			弁理士 山本 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物および膜

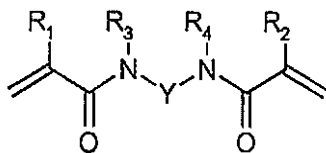
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下を含む組成物の硬化により得られるイオン交換膜：

(i) 式(1)の硬化性化合物：

【化 1】



式 (1)

[ 式中：

 $R_1$  および  $R_2$  は、H であり； $R_3$  および  $R_4$  は、H であり；そして

Y は、置換されていてもよく遮断されていてもよいアルキレンまたはアリーレン基を含む連結基である；ただし、式(1)の硬化性化合物は、1、2、3または4つの第四級アンモニウム基を有するという条件が付く]

(ii) 溶媒；

( i i i ) エチレン性不飽和基を 1 つ有する硬化性化合物 ;  
 ( i v ) 少なくとも 2 つのアクリル基を含み、第四級アンモニウム基を含まない硬化性化合物 ; および  
 ( v ) ラジカル開始剤 ;  
 ここで、前記組成物は、

( a ) 2 ~ 8 0 重量 % の成分 ( i ) 、 2 0 ~ 4 5 重量 % の成分 ( i i ) 、 1 ~ 7 0 重量 % の成分 ( i i i ) 、 0 ~ 4 0 重量 % の成分 ( i v ) 、 及び 0 ~ 1 0 重量 % の成分 ( v ) を含むか、又は

( b ) 5 ~ 8 0 重量 % の成分 ( i ) 、 2 0 ~ 4 5 重量 % の成分 ( i i ) 、 0 ~ 6 0 重量 % の成分 ( i i i ) 、 0 ~ 3 0 重量 % の成分 ( i v ) 、 及び 0 . 1 ~ 1 0 重量 % の成分 ( v ) を含む。

10

【請求項 2】

組成物中に存在する硬化性化合物の全モル数に対する、少なくとも 2 つのアクリルアミド基を含む硬化性化合物のモル分率が少なくとも 0 . 5 である、請求項 1 に記載のイオン交換膜。

【請求項 3】

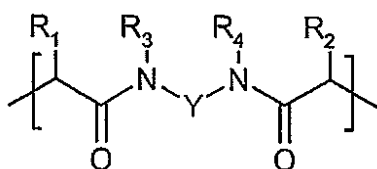
成分 ( i i ) が、水を含むか、水と水混和性有機溶媒とを含む混合物を含む、請求項 1 ~ 2 のいずれか一項に記載のイオン交換膜。

【請求項 4】

式 ( 1 ' ) の構造単位を含む請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のイオン交換膜 :

20

【化 2】



式 ( 1 ' )

[ 式中、

30

$R_1$  および  $R_2$  は、H であり ;

$R_3$  および  $R_4$  は、H であり ; そして

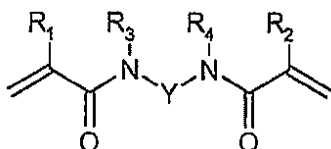
Y は、置換されていてもよく遮断されていてもよいアルキレンまたはアリーレン基を含む連結基である ;

但し、式 ( 1 ' ) の構造単位は、1、2、3 または 4 つの第四級アンモニウム基を有するという条件が付く。

【請求項 5】

( i ) 式 ( 1 ) の硬化性化合物 :

【化 3】



40

式 ( 1 )

[ 式中 :

$R_1$  および  $R_2$  は、H であり ;

$R_3$  および  $R_4$  は、H であり ; そして

Y は、置換されていてもよく遮断されていてもよいアルキレンまたはアリーレン基を含

50

む連結基である；ただし、式（１）の硬化性化合物は、１、２、３または４つの第四級アンモニウム基を有するという条件が付く]；

( i i ) 溶媒；

( i i i ) エチレン性不飽和基を１つ有する硬化性化合物；

( i v ) 少なくとも２つのアクリル基を含み、第四級アンモニウム基を含まない硬化性化合物；および

( v ) ラジカル開始剤

を含む組成物であって、

( a ) ２～８０重量％の成分（ i ）、２０～４５重量％の成分（ i i ）、１～７０重量％の成分（ i i i ）、０～４０重量％の成分（ i v ）、及び０～１０重量％の成分（ v ）を含むか、又は

( b ) ５～８０重量％の成分（ i ）、２０～４５重量％の成分（ i i ）、０～６０重量％の成分（ i i i ）、０～３０重量％の成分（ i v ）、及び０．１～１０重量％の成分（ v ）を含む、組成物。

【請求項６】

組成物中に存在する硬化性化合物の全モル数に対する、少なくとも２つのアクリルアミド基を含む硬化性化合物のモル分率が少なくとも０．５である、請求項５に記載の組成物。

【請求項７】

以下の段階を含む、イオン交換膜の調製方法：

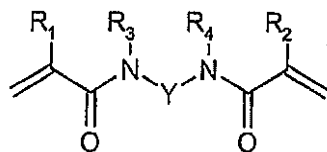
a ) 組成物を支持体に施用する段階；および

b ) 該組成物を硬化して膜を形成する段階；

これに関し、

該組成物は、( i ) 式（１）の硬化性化合物：

【化４】



式（１）

[ 式中：

$R_1$  および  $R_2$  は、Hであり；

$R_3$  および  $R_4$  は、Hであり；そして

Y は、置換されていてもよく遮断されていてもよいアルキレンまたはアリーレン基を含む連結基である；ただし、式（１）の硬化性化合物は、１、２、３または４つの第四級アンモニウム基を有するという条件が付く]；( i i ) 溶媒；( i i i ) エチレン性不飽和基を１つ有する硬化性化合物；( i v ) 少なくとも２つのアクリル基を含み、第四級アンモニウム基を含まない硬化性化合物；および( v ) ラジカル開始剤を含み；そして

硬化は、電磁線を用いたラジカル重合により実施され、

前記組成物は、

( a ) ２～８０重量％の成分（ i ）、２０～４５重量％の成分（ i i ）、１～７０重量％の成分（ i i i ）、０～４０重量％の成分（ i v ）、及び０～１０重量％の成分（ v ）を含むか、又は

( b ) ５～８０重量％の成分（ i ）、２０～４５重量％の成分（ i i ）、０～６０重量％の成分（ i i i ）、０～３０重量％の成分（ i v ）、及び０．１～１０重量％の成分（ v ）を含む。

【請求項８】

10

20

30

40

50

組成物が、請求項 5 または 6 に定義されている通りであり、組成物を、電子ビームまたは紫外線で 30 秒未満の時間にわたり照射することにより硬化する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

組成物施用ステーションと、組成物を硬化するための照射源と、膜収集ステーションと、支持体を組成物施用ステーションから照射源そして膜収集ステーションへ移動させる手段とを含む製造ユニットにより、組成物を 5 m/分を超える速度で移動している支持体に連続的に施用する、請求項 7 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

液体、蒸気またはガスの分離または精製のための、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のイオン交換膜の使用。

10

【請求項 11】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のポリマーイオン交換膜を 1 以上含む、電気透析もしくは逆電気透析ユニット、フロースルーキャパシター機器、電気脱イオンモジュール、連続電気脱イオンモジュール、燃料電池、拡散透析装置、膜蒸留モジュール、または膜電極アセンブリー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性組成物、膜の調製におけるそれらの使用、およびイオン交換プロセスにおけるそのような膜の使用に関する。

20

【背景技術】

【0002】

イオン交換膜は、例えば浄水用のフロースルーキャパシター (FTC) で用いられる電気脱イオン (EDI)、連続電気脱イオン (CEDI)、電気透析 (ED)、電気透析反転 (electrodialysis reversal) (EDR) および容量性脱イオン、例えばフッ化物の除去または酸の回収のためのドナンまたは拡散透析 (DD)、有機溶媒の脱水のための浸透化、燃料電池、水の電気分解 (EL) またはクロルアルカリ生産用の電気分解、ならびに、イオン透過膜により分離された塩濃度の異なる 2 つの流れから電気を発生させる逆電気透析 (reverse electrodialysis) (RED) を含む、いくつかの用途に有用である。

30

【0003】

EDI は、膜および電位を用いてイオン輸送を生じさせて水性液体からイオンを除去する水処理法である。これは、酸または苛性ソーダなどの化学物質の使用を必要としない点で、従来のイオン交換などの他の浄水技術と異なる。EDI を用いて、超純水を生産することができる。

【0004】

ED および EDR は、水および他の流体からイオンおよび他の荷電種を除去する電気化学的分離法である。ED および EDR では、少量の電気をを用いてこれらの種をイオン交換材料から構成される膜に通して輸送して、別個の精製および濃縮された流れを作り出す。イオンは直流 (DC) 電圧により膜を通過して移動し、供給水から除去される。これは、該電流によりイオンが動かされて膜を通過して、プロセス流が脱塩されるためである。ED および EDR は、飲料水の生産に適した技術である。イオン交換膜は、ゼロ液体排出 (ZLD) およびゼロ排出脱塩 (ZDD) にも用いられる。

40

【0005】

膜電極アセンブリー (MEA) は、電気分解、センサー、および特に燃料電池など、さまざまな用途に適していると考えられる。

イオン交換膜の生産における重要な問題の 1 つは、欠陥が最小限である薄膜の提供方法である。膜は、良好な選択透過性および低い電気抵抗を有することが望ましい。これに加えて、膜は、強いと同時に可撓性であることが望ましい。可撓性は、緊密な円周構造状に巻き付ける予定の膜に必要とされる。膜はまた、その物理的保全性を長期間にわたり保持

50

することが必要である。膜の調製に用いられる方法により、過剰なカールが生じないことが望ましい。膜が、接触する可能性がある化学物質に対して耐性を有する、例えば加水分解に対して耐性を有することも望ましい。水との接触時の膨潤度が小さいことも、水性環境での使用を意図した膜に有用である可能性がある。

#### 【 0 0 0 6 】

膜の使用者は、利用可能な最低価格を必要としている。これは、膜の生産方法が理想的には高価ではなく、膜を容易に大量生産することが可能であるべきであることを意味している。

#### 【 0 0 0 7 】

本発明は、膜の調製で用いるのに適した組成物のほか、膜の迅速な調製方法および該方法により調製される膜を提供しようとするものである。

国際公開WO 2 0 1 0 / 1 0 6 3 5 6号には、アクリルアミド基および第三級アミノ基を有する架橋剤、例えば 1, 4 - ジアクリロイルピペラジンから得た膜が記載されている。

#### 【 0 0 0 8 】

国際公開WO 2 0 1 1 / 0 7 3 6 3 8号には、第二級アミノ基を有する架橋剤（例えば、N, N' - メチレンビスアクリルアミド、N, N' - (1, 2 - ジヒドロキシエチレン)ビスアクリルアミドもしくはN, N' - エチレンビスアクリルアミド）または第三級アミノ基を有する架橋剤（例えば、1, 4 - ビスアクリロイルホモピペラジン）から得た膜が記載されている。

#### 【 先行技術文献 】

#### 【 特許文献 】

#### 【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 国際公開WO 2 0 1 0 / 1 0 6 3 5 6号

【 特許文献 2 】 国際公開WO 2 0 1 1 / 0 7 3 6 3 8号

#### 【 発明の概要 】

#### 【 0 0 1 0 】

本発明の第 1 の観点に従って、以下を含む組成物の硬化により得ることができる膜を提供する：

( i ) 少なくとも 2 つのアクリル基と第四級アンモニウム基とを含む硬化性化合物、( i i ) 溶媒；および、所望により( i i i ) エチレン性不飽和基を 1 つ有する硬化性化合物。

#### 【 発明を実施するための形態 】

#### 【 0 0 1 1 】

組成物中に存在する硬化性化合物の全モル数に対する、少なくとも 2 つの(メタ)アクリル基を含む硬化性化合物のモル分率は、好ましくは少なくとも 0.25、より好ましくは少なくとも 0.35、特に少なくとも 0.45 である。本明細書(その特許請求の範囲を含む)において、“含む”という動詞およびその活用形は、非限定的な意味において、その語に続く事項が包含されるが、具体的に挙げていない事項が除外されるわけではないことを意味するために用いられる。これに加えて、“1 つの( a )”または“1 つの( an )”という不定冠詞による要素への言及は、該要素が 1 つおよび 1 つだけ存在することが文脈上明らかに求められていない限り、該要素が 1 より多く存在する可能性を除外するものではない。したがって、“1 つの( a )”または“1 つの( an )”という不定冠詞は、通常“少なくとも 1 つの”を意味する。本明細書では、組成物中に存在する硬化性化合物の全モル数に対する、少なくとも 2 つのアクリル基を含む硬化性化合物のモル分率を、しばしば“MF”と略する。MF は、以下のように計算することができる：

$$MF = (M_{\text{ポリ}} / M_{\text{全}})$$

式中：

$M_{\text{ポリ}}$  は、組成物中に存在する少なくとも 2 つのアクリル基を含む硬化性化合物のモル数であり；そして

$M_{全}$  は、組成物中に存在する硬化性化合物の全モル数である。

【0012】

例えば、0.3モルのN,N'-(1,4-フェニレンビス(メチレン))ビス(3-アクリルアミド-N,N-ジメチルプロパン-1-アミニウム)ブロミド(すなわち、0.3モルの $M_{ポリ}$ )、0.2モルのN,N'-メチレンビスアクリルアミド(すなわち、さらに0.2モルの $M_{ポリ}$ )、および1.1モルの3-アクリルアミドプロピル-トリメチルアンモニウムクロリド(すなわち、少なくとも2つのアクリル基を含まない硬化性化合物1.1モル)を含む組成物は、 $(0.3 + 0.2) / (0.3 + 0.2 + 1.1) = 0.31$ のMFを有することになる。

【0013】

アクリル( $H_2C=CHO-$ )基の例として、アクリレート( $H_2C=CHCO_2-$ )基およびアクリルアミド( $H_2C=CHCONH-$ )基を挙げることができる。

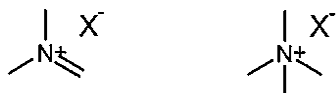
少なくとも2つのアクリル基は、互いに同一であるか、互いに異なっているか、または、一部が互いに同じで、残りが異なっていることができる。例えば、少なくとも2つのアクリル基はすべてがアクリレート基であることができ、したがって互いに同一であり、または、すべてがアクリルアミド基であることができ、または、それらは、少なくとも1つのアクリレート基と少なくとも1つのアクリルアミド基を含むことができる。

【0014】

成分(i)は、1以上の第四級アンモニウム基(1以上)を含む。そのような基は、正電荷を有する窒素原子と負電荷を有する対イオンを含む。第一級、第二級および第三級アンモニウム基とは対照的に、第四級アンモニウム基は、0~14のpH範囲の全体にわたり正電荷を有し続ける。正電荷を有する窒素原子はプロトン化せず、典型的には有機基への共有結合を4つ有する。負電荷を有する対イオンの素性(identity)は重要ではないが、典型的には、安価であるためハロゲン化物イオン(例えば $Cl^-$ または $Br^-$ )であるように選ばれる。第四級アンモニウム基の例を以下に示す。式中、 $X^-$ はアニオン(例えば $Cl^-$ または $Br^-$ )であり、共有結合は有機基に接続している：

【0015】

【化1】



【0016】

硬化性化合物(i)は、好ましくは2、3または4つのアクリル基、より好ましくは2、3または4つのアクリル基、特に2つのアクリル基を有する。

硬化性化合物(i)は、第一級、第二級または第三級アミノ基を有する架橋剤を、アルキル化剤またはアリール化剤と反応させることにより得ることができる。例えば、第一級、第二級または第三級アミノ基を、典型的には塩基の存在下で、過剰のハロゲン化アルキル、活性化ハロゲン化アリールまたはエポキシドと反応させることができる。

【0017】

組成物が成分(iii)を含まない場合、成分(i)が、組成物中に存在する唯一の硬化性成分であることが可能である。そのような環境において、MFは1の値を有する。

成分(i)は、少なくとも2つのアクリル基と第四級アンモニウム基とを含む硬化性化合物を1または1より多く含むことができる。

【0018】

少なくとも2つのアクリル基と第四級アンモニウム基とを含む硬化性化合物の分子量は、以下の方程式を満たすことが好ましい：

$$MW < (300 + 300n)$$

[式中：

MWは、前記硬化性化合物の分子量であり；そして

nは、1、2、3または4の値を有し、前記硬化性化合物中に存在する第四級アンモニウム

10

20

30

40

50

ウム基の数である]。

【0019】

より好ましくは、成分(i)のMWは、 $<(200 + 200n)$ であり、もっとも好ましくは $<(150 + 200n)$ である。これに関し、MWおよびnは先に定義した通りである。得られる膜においてより高い電荷密度(イオン交換容量)を実現することができるので、小さいMWが好ましい。

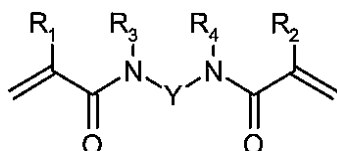
【0020】

上記方程式を満たす硬化性化合物は、とりわけ良好な選択透過性および低い電気抵抗を有する膜をもたらすことができる。

少なくとも2つのアクリル基と第四級アンモニウム基とを含む硬化性化合物は、式(1)の化合物であることが好ましい：

【0021】

【化2】



式(1)

【0022】

[式中：

$R_1$  および  $R_2$  は、Hであり；

$R_3$  および  $R_4$  は、それぞれ独立してHまたはアルキルであるか、 $R_3$  および  $R_4$  は、それらが付着しているN原子およびYと一緒に、置換されていてもよい6または7員環を形成し；そして

Yは、置換されていてもよく遮断されていてもよいアルキレンまたはアリーレン基を含む連結基である]；

但し、式(1)の化合物は、1、2、3または4つの第四級アンモニウム基を有するという条件が付く。

【0023】

$R_3$  または  $R_4$  がアルキルである場合、それは、 $C_{1-4}$ -アルキルであることが好ましい。

$R_3$  および  $R_4$  が、それらが付着しているN原子およびYと一緒に、置換されていてもよい6または7員環を形成している場合、それらは、置換されていてもよいピリジン、ピペラジン、ホモピペラジンまたはトリアジン環、特に、第四級アンモニウム基およびその塩から選択される1以上の基を有するような環を形成していることが好ましい。

【0024】

Yに存在することができる所望による遮断物は、好ましくはエーテルおよび/またはアミノ基であり、より好ましくは第四級アンモニウム基である。

Yが、置換されていてもよいアルキレン基を含む場合、この基は、式 $C_nH_{2n}Q_m$  [式中、Qは第四級アンモニウム基であり、nは3~20(特に3~12)であり、mは1~4である]のものであることが好ましい。

【0025】

Yが、置換されていてもよいアリーレン基を含む場合、この基は、フェニレン、ピリジレン(pyridylene)、ピリミジレン、ピリダジルまたはピリジレン(pyrizylene)基であることが好ましい。これに関し、Yはさらに、1、2、3または4つの第四級アンモニウム基および所望により1以上の他の基(例えば $C_{1-4}$ -アルキル基)を含む。

【0026】

第四級アンモニウム基(1以上)は、典型的には、Yにより表される基の一部であるか

10

20

30

40

50

、 $-R_3-N-Y-N-R_4-$ （式中、 $Y$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は先に定義した通りである）から形成することができる置換されていてもよい6または7員環の一部である。

【0027】

一態様において、成分(i)は、1または1より多く（例えば2～5つ）の式(1)の化合物からなる。

式(1)の硬化性化合物は、商業的に、または任意の適した方法により、例えば、 $pH > 8$ のハロゲン化アクリロイルを、第四級アンモニウム基と2以上の求核基、例えばヒドロキシおよび/またはアミノ基とを有する化合物と縮合させることにより、得ることができる。あるいは、第三級アミノ基とアクリル基を含む化合物を置換されていてもよい二ハロゲン化アルキルと反応させて、2つのアクリル基と2つの第四級アンモニウム基とを含む生成物を生じさせる。三八ロゲン化アルキルまたは四ハロゲン化アルキルを用いると、それぞれ3および4つの第四級アンモニウム基を有する化合物を調製することができる。

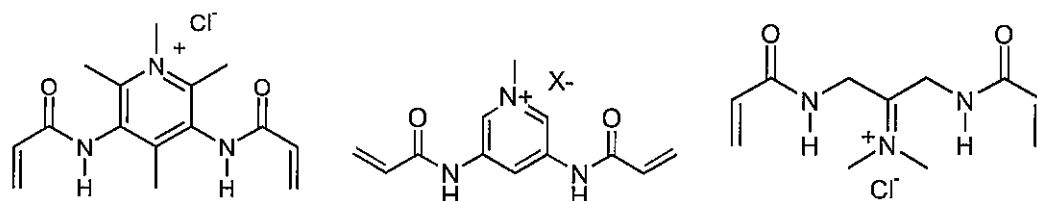
10

【0028】

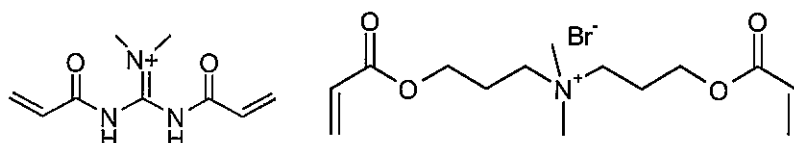
式(1)の硬化性化合物の例としては、以下のものおよびその塩〔式中、 $X^-$ は、 $Cl^-$ または $Br^-$ などのハロゲン化物であることが好ましいアニオン性対イオンである〕が挙げられる：

【0029】

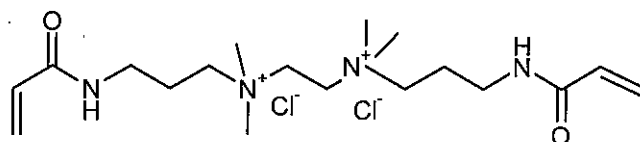
【化3】



20



30

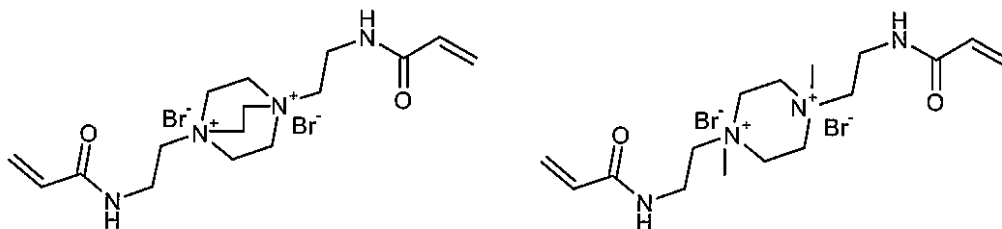


40

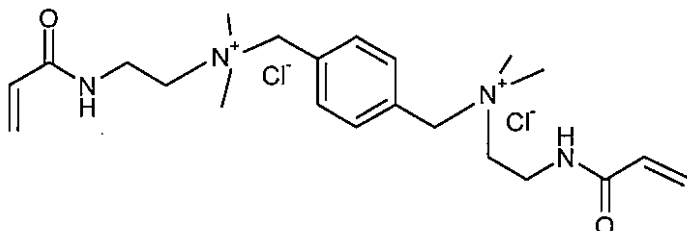
【0030】



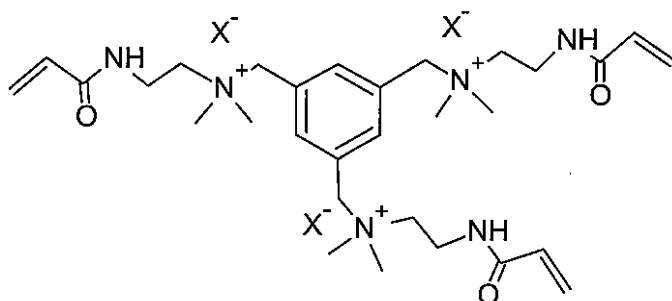
## 【化 4】



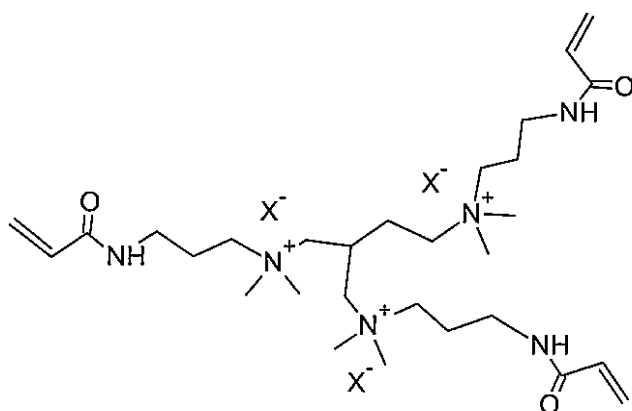
10



20



30



40

## 【0031】

化合物 (i) の好ましい例は、 $N^1, N^6$  - ビス (3 - アクリルアミドプロピル) -  $N^1, N^1, N^6, N^6$  - テトラメチルヘキサン - 1, 6 - ジアミニウムブロミド、 $N, N'$  - (1, 4 - フェニレンビス (メチレン)) ビス (3 - アクリルアミド -  $N, N$  - ジメチルプロパン - 1 - アミニウム) ブロミド、 $N, N'$  - (オキシビス (エタン - 2, 1 - ジイル)) ビス (3 - アクリルアミド -  $N, N$  - ジメチルプロパン - 1 - アミニウム) ブロミド、 $N, N'$  - ((エタン - 1, 2 - ジイルビス (オキシ)) ビス (エタン - 2, 1

50

- ジイル) ) ビス ( 3 - アクリルアミド - N , N - ジメチルプロパン - 1 - アミニウム ) プロミドである。

【 0 0 3 2 】

成分 ( i ) は、好ましくは 1 5 0 0 ダルトン未満、より好ましくは 1 0 0 0 ダルトン未満、特に 6 0 0 ダルトン未満の分子量を有する。

組成物中の成分 ( i ) の存在は、少なくとも 2 つのアクリル基を有し第四級アンモニウム基を有さない従来の硬化性化合物の使用に対し、成分 ( i ) を用いると膜のイオン電荷密度またはイオン交換容量を希薄化することなく膜を調製することができるという点で、利点を有する。

【 0 0 3 3 】

10

成分 ( i ) は、組成物中に、好ましくは 2 ~ 8 0 重量 %、より好ましくは 4 ~ 7 0 重量 %、特に 5 ~ 6 8 重量 % の量で存在する。

組成物が成分 ( i ) および ( i i i ) の両方を含む場合、比較的高い比の成分 ( i ) : ( i i i ) を用いると、膜の選択透過性および電気抵抗に悪影響を及ぼすことなく、高度に架橋され膨潤度の低い膜を実現することができる。

【 0 0 3 4 】

組成物中に存在する硬化性化合物の好ましくは少なくとも 6 0 重量 %、より好ましくは少なくとも 7 5 重量 %、特に少なくとも 9 0 重量 %、さらに特に実質的にすべては、カチオン性基、特に第四級アンモニウム基を持つ。

【 0 0 3 5 】

20

成分 ( i i ) は、組成物の粘度を下げ、組成物を高速連続製造プロセスでの硬化により適したものにすることができる。溶媒 ( すなわち成分 ( i i ) ) は硬化性ではなく、むしろ組成物の他の成分に関し非反応性希釈剤として働く。

【 0 0 3 6 】

極性溶媒、特に水性溶媒が好ましい。これは、これらが、成分 ( i ) およびイオン性基を有する他の成分を溶解するのにとりわけ適しているためである。溶媒の少なくとも半分が水で、残りが有機溶媒を含むことが好ましい。有機溶媒は、組成物のすべての成分の均質溶液を提供するのに有用であることができる。有機溶媒を包含させることは、組成物の粘度および / または表面張力を低下させて、いくつかの点で膜の製造をより容易にするのにも有用である。溶媒は、好ましくは少なくとも 6 0 重量 % の水、より好ましくは少なく

30

【 0 0 3 7 】

組成物は、好ましくは 1 5 ~ 6 0 重量 %、より好ましくは 1 6 ~ 5 0 重量 %、特に 2 0 ~ 4 5 重量 %、さらに特に 2 2 ~ 4 0 重量 %、とりわけ、2 5 ~ 4 0 重量 % または 2 7 ~ 4 0 重量 % の成分 ( i i ) を含む。

【 0 0 3 8 】

溶媒は、水であるか、水と水混和性有機溶媒を含む混合物であることが好ましい。水混和性有機溶媒が存在することにより、水不混和性溶媒も、溶媒混合物全体が混和性であるような少量なら許容され得る。

【 0 0 3 9 】

40

溶媒が水と有機溶媒を含む場合、水 : 有機溶媒の重量比は、好ましくは 1 0 : 1 ~ 1 : 2、より好ましくは 4 : 1 ~ 1 : 1、特に 3 : 1 ~ 2 : 1 である。

有機溶媒は、所望により、単一の有機溶媒であるか、2 以上の有機溶媒の組み合わせである。

【 0 0 4 0 】

好ましい有機溶媒としては、C<sub>1</sub> - 4 - アルコール (例えば、メタノール、エタノールおよびプロパン - 2 - オール)、ジオール (例えば、エチレングリコールおよびプロピレングリコール)、トリオール (例えば、グリセロール)、カーボネート (例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ - t - ブチルジカーボネートおよびグリセリンカーボネート)、ジメチルホルムア

50

ミド、アセトン、N - メチル - 2 - ピロリジノン、およびそれらの2以上を含む混合物が挙げられる。とりわけ好ましい有機溶媒は、プロパン - 2 - オールである。

【0041】

一態様において、有機溶媒は、低沸点、例えば100未満の沸点を有する。低沸点を有する溶媒は蒸発により容易に除去することができ、溶媒を除去するための洗浄段階の必要がない。

【0042】

硬化性組成物に最適な溶媒含量は、各組み合わせに関し、簡単な実験により決定することができる。

成分(i i i)中に存在するエチレン性不飽和基は、(メタ)アクリル基であることが好ましい。“ (メタ)アクリル ” という用語は、“ メタクリルまたはアクリル ” を意味する。適したアクリル基の例は、成分(i)に関し上記した通りである。メタクリル( $H_2C=C(CH_3)CO-$ )基の例として、メタクリレート( $H_2C=C(CH_3)CO_2-$ )基およびメタクリルアミド( $H_2C=C(CH_3)CONH-$ )基を挙げることができる。アルキル基の方が反応性が高いので、メタクリル基よりアクリル基が好ましい。エチレン性不飽和基は、(メタ)アクリルアミド基であることが好ましい。これは、該基が、加水分解に対しとりわけ良好な耐性を有する膜をもたらすことができるためである。アクリルアミド基がもっとも好ましい。

【0043】

エチレン性不飽和基を1つ有する硬化性化合物は、カチオン性基(例えば第四級アンモニウム基)を含むことが好ましい。これは、そのような基が、得られる膜がイオン性種を識別するのを助けることができるためである。

【0044】

エチレン性不飽和基を1つ有する硬化性化合物の例としては、(3 - アクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロリド、3 - 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リド、(ar - ビニルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド、(2 - (メタクリロイルオキシ)エチル)トリメチルアンモニウムクロリド、[3 - (メタクリロイルアミノ)プロピル]トリメチルアンモニウムクロリド、(2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロピル)トリメチルアンモニウムクロリド、3 - アクリルアミド - 3 - メチルブチルトリメチルアンモニウムクロリド、アクリロイルアミノ - 2 - ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、N - (2 - アミノエチル)アクリルアミドトリメチルアンモニウムクロリド、およびそれらの2以上を含む混合物が挙げられる。

【0045】

成分(i i i)は、1より多くの化合物、例えば、1 ~ 5つの化合物を含むことができる。例えば、成分(i i i)は、エチレン性不飽和基1つとカチオン性基とを有する硬化性化合物と、エチレン性不飽和基を1つ有しカチオン性基を有さない硬化性化合物を含んでいてもよい。

【0046】

とりわけ好ましい成分(i i i)は、3 - アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドである。

成分(i i i)は、望ましい程度の可撓性を有する複合膜を結果としてもたすことができ、これは、緊密に巻き付けられた膜を必要とする用途において、とりわけ有用である。成分(i i i)がカチオン性基を有する場合、それはまた、異なる電荷のイオンを複合膜が識別するのを補助する。

【0047】

誤解を避けるために、本明細書では、特記した場合を除き、重量%の数量は組成物の全重量に対するものである(例えば、(成分の重量/組成物の重量)×100%)。

成分(i i i)は、組成物中に、好ましくは1 ~ 70重量%、より好ましくは10 ~ 60重量%、特に20 ~ 50重量%の量で存在する。

【0048】

成分 ( i i i ) ( 存在する場合 ) に対する成分 ( i ) のモル比は、好ましくは少なくとも 0 . 0 5、より好ましくは少なくとも 0 . 1 5、特に少なくとも 0 . 2、さらに特に少なくとも 0 . 2 5 である。成分 ( i i i ) に対する成分 ( i ) のモル比は、少なくとも 0 . 5、例えば少なくとも 1 であることもできる。

【 0 0 4 9 】

組成物の全重量に対する成分 ( i ) + ( i i i ) の全重量 % は、好ましくは 3 0 ~ 9 0 重量 %、より好ましくは 4 0 ~ 8 0 重量 %、特に 5 0 ~ 7 5 重量 %、さらに特に 5 8 ~ 7 5 重量 %、例えば、約 6 5 重量 % または約 6 8 重量 % である。

【 0 0 5 0 】

組成物はさらに、少なくとも 2 つの ( メタ ) アクリル基を含み第四級アンモニウム基を含まない硬化性化合物を含んでいてもよい。本明細書において、われわれは、そのような化合物を成分 ( i v ) とよぶ。そのような硬化性化合物の例としては、イソホロンジアクリルアミド、N , N ' - ( 1 , 2 - ジヒドロキシエチレン ) ビス - アクリルアミド、N , N - メチレン - ビス - アクリルアミド、N , N ' - エチレンビス ( アクリルアミド )、N , N ' - プロピレンビス ( メタ ) アクリルアミド、N , N ' - ブチレンビス ( メタ ) アクリルアミド、ビス ( アミノプロピル ) メチルアミンジアクリルアミドが挙げられる。成分 ( i v ) として用いることができるとりわけ好ましい化合物としては、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、1 , 4 - ジアクリロイルピペラジンおよび 1 , 4 - ビス ( アクリロイル ) ホモピペラジンが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

2 より多くのアクリル基を含む化合物の例としては、トリアクリロイル - トリス ( 2 - アミノエチル ) アミン、トリアクリロイルジエチレントリアミン、テトラアクリロイルトリエチレントトラアミン、およびそれらの組み合わせが挙げられる。成分 ( i v ) の分子量は大きすぎないことが好ましく、例えば、5 0 0 ダルトン未満、より好ましくは 2 5 0 ダルトン未満である。

【 0 0 5 2 】

組成物は、好ましくは 0 ~ 4 0 重量 %、より好ましくは 0 ~ 3 0 重量 % の成分 ( i v ) を含む。一態様において、組成物は、2 ~ 3 0 重量 %、より好ましくは 5 ~ 2 0 重量 % の成分 ( i v ) を含む。他の態様において、組成物は成分 ( i v ) を含まない。他の態様において、組成物は、成分 ( i v ) がカチオン性基を含み第四級アンモニウム基を含まないという条件で、最大 5 0 重量 % の成分 ( i v ) を含む。

【 0 0 5 3 】

成分 ( i v ) がカチオン性基を含まない場合、それは、得られる膜に存在する電荷の量を希薄化する。一態様において、組成物はそのような化合物 ( すなわち、少なくとも 2 つの ( メタ ) アクリル基を含みカチオン性基を含まない硬化性化合物 ) を含まないか、そのような化合物は、少量のみ、例えば、成分 ( i ) の重量に対し約 5 0 重量 % 未満、より好ましくは 3 0 % 未満、特に 2 0 % 未満の重量比で存在することが好ましい。他の態様において、成分 ( i v ) は、比較的多量に、例えば成分 ( i ) より高い重量 % で存在することができるが、この場合、多量の成分 ( i i i ) が存在し、該成分 ( i i i ) がカチオン性基を含むことが好ましい。

【 0 0 5 4 】

成分 ( i ) および ( i v ) ( 存在する場合 ) はそれぞれ、少なくとも 2 つのアクリルまたは 2 つの ( メタ ) アクリル基をそれぞれ含み、したがって、両者の量は、M<sub>ポリ</sub> の値を決定する際に考慮に入れられる。

【 0 0 5 5 】

成分 ( i i i ) は、成分 ( i ) ( および存在する場合は成分 ( i v ) ) と反応することができ、望ましい程度の可撓性を有する膜を結果としてもたらしすることができる。これは、緊密に巻き付けられた膜が必要とされる用途において、とりわけ有用である。好ましいように、成分 ( i i i ) がイオン性基を有する場合、これはまた、膜がさまざまな電荷のイオンを識別するのを助けることができる。

## 【0056】

一態様において、組成物は、成分(i)および(iii)以外のエチレン性不飽和化合物を、10重量%未満、より好ましくは5重量%未満含む。好ましい態様において、組成物は、成分(i)および(iii)以外のエチレン性不飽和化合物を含まない。

## 【0057】

一般に、成分(i)(および存在する場合は成分(iv))は膜に強度をもたらすが、可撓性を低下させる可能性がある。

とりわけ強い膜を作製するためには、MFが少なくとも0.30、より好ましくは少なくとも0.35であることが好ましい。

## 【0058】

望ましい程度の可撓性を実現するためには、MFが0.95未満、より好ましくは0.85未満であることが好ましい。

したがって、可撓性と強度の有益なバランスを有する膜を得るためには、組成物は、好ましくは0.30~0.95、より好ましくは0.35~0.85のMFを有する。

## 【0059】

組成物は、0~11のpHを有することが好ましい。

組成物の好ましいpHは、0.2~10、より好ましくは1~9、特に3~8である。

組成物はさらに、非硬化性塩を含んでいてもよい。非硬化性塩は、組成物を硬化するのに用いられる条件下で成分(i)と共有結合を形成することができない任意の塩であることができる。

## 【0060】

非硬化性塩は、25の水に対し好ましくは少なくとも250g/L、より好ましくは少なくとも400g/Lの溶解度を有する。好ましい非硬化性塩は、無機塩、例えば、無機リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、マグネシウム塩およびカルシウム塩、ならびにそのような塩の2以上を含む混合物である。

## 【0061】

好ましい非硬化性塩としては、塩化リチウム、臭化リチウム、硝酸リチウム、ヨウ化リチウム、塩素酸リチウム、チオシアン酸リチウム、過塩素酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、チオシアン酸アンモニウム、塩化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、硝酸ナトリウム、チオシアン酸ナトリウム、硝酸カルシウム、チオシアン酸カルシウム、臭化カルシウム、塩素酸カルシウム、過塩素酸カルシウム、ヨウ化カルシウム、テトラフルオロホウ酸カルシウム、ヘキサフルオロリン酸カルシウム、ヘキサフルオロヒ酸カルシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、硝酸マグネシウム、チオシアン酸マグネシウム、チオシアン酸カリウム、塩素酸カリウム、およびそのような塩の2以上を含む混合物が挙げられる。塩化リチウム、臭化リチウム、硝酸リチウム、硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カルシウム、およびそのような塩の2以上を含む混合物が、もっとも好ましい。

## 【0062】

非硬化性塩は、比較的小さい分子量(例えば、200未満、より好ましくは150未満、特に90未満、さらに特に70未満)を有することが好ましい。結晶水が存在する場合、これは非硬化性塩の分子量を計算する際に考慮に入れない。

## 【0063】

組成物が、第四級アンモニウム基を含まない硬化性化合物を含まない場合、一般に非硬化性塩を加える必要はない。しかしながら、組成物が、(メタ)アクリル基を含む難溶性化合物を含む場合、非硬化性塩の添加は有益であり得る。後者の場合、組成物中の(メタ)アクリル基の全モル数に対する、非硬化性塩の一部であるカチオンのモル数の比は、好ましくは0.3~1.1、より好ましくは0.4~1.05、特に0.7~1.02、例えば約0.9である。

## 【0064】

一態様において、組成物はラジカル開始剤を含まない。他の態様において、組成物は、ラジカル開始剤、例えば光開始剤を含む。

組成物が0%のラジカル開始剤を含有する場合、それは、電子ビーム放射を用いて硬化することができる。

【0065】

しかしながら、組成物は、好ましくは0.01~10重量%、より好ましくは0.05~5重量%、特に0.1~2重量%のラジカル開始剤を含む。好ましいラジカル開始剤は光開始剤である。

【0066】

本明細書では、ラジカル開始剤をしばしば成分(v)とよぶ。

10

硬化性組成物は、1または1より多くのラジカル開始剤を成分として含むことができる。

【0067】

組成物がアクリルアミド、ジアクリルアミド、または高級アクリルアミドを含む場合、タイプIの光開始剤が好ましい。タイプIの光開始剤の例は、本明細書中で参考として援用する国際公開WO2007/018425号、14頁、23行~15頁、26行に記載されている通りである。特に好ましい光開始剤としては、アルファ-ヒドロキシアルキルフェノン、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンおよび2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-tert-ブチル-)フェニルプロパン-1-オン、ならびに、アシルホスフィンオキシド、例えば、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシドおよびビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシドが挙げられる。

20

【0068】

ラジカル開始剤が組成物中に存在する場合、重合防止剤も包含されることが好ましい(例えば、2重量%未満の量で)。これは、例えば貯蔵中の組成物の早期硬化を妨げるのに有用である。適した防止剤としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4-tert-ブチル-カテコール、フェノチアジン、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジノールオキシ、フリーラジカル、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジノールオキシ、フリーラジカル、2,6-ジニトロ-sec-ブチルフェノール、トリス(N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミン)アルミニウム塩、OmniStab<sup>TM</sup> IN 510、Genorad<sup>TM</sup>重合防止剤、および前記のものの2以上を含む混合物が挙げられる。

30

【0069】

硬化性組成物は、他の成分、例えば、酸、pH調節剤、防腐剤、粘度調整剤、安定剤、分散剤、消泡剤、有機/無機塩、アニオン性、カチオン性、非イオン性および/または両性界面活性剤などを含有することができる。

【0070】

硬化性組成物は、言うまでもなく、上記で具体的に言及または除外していない他の成分を含有することができる。

40

硬化速度は、硬化性組成物にアミン相乗剤を包含させることにより向上させることができる。適したアミン相乗剤は、例えば、トリエチルアミンまたはトリエタノールアミンなどの遊離アルキルアミン; 2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエート、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエートなどの芳香族アミンのほか、ポリアリルアミンおよびその誘導体のようなポリマーアミンである。

【0071】

エチレン性不飽和アミン(例えばアクリル化アミン)などの硬化性アミン相乗剤が好ましい。これは、それらは硬化により膜内に組み込まれる能力を有するため、それらを用いると臭気がより少なくなるためである。

【0072】

50

アミン相乗剤を用いる場合、その量は、組成物中の重合性成分の全重量に基づき、好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは0.3～3重量%である。

上記のことを考慮すると、組成物は以下を含むことが好ましい：

- (i) 少なくとも2つのアクリル基と第四級アンモニウム基とを含む硬化性化合物を2～80重量%；
- (ii) 溶媒を15～70重量%；
- (iii) エチレン性不飽和基を1つ有する硬化性化合物を1～70重量%；
- (iv) 少なくとも2つの(メタ)アクリル基を含み、第四級アンモニウム基を含まない硬化性化合物を0～40重量%；および
- (v) ラジカル開始剤を0～10重量%。

10

#### 【0073】

この組成物は、少なくとも0.25のMFを有することが好ましい。

他の態様において、組成物は以下を含む：

- (i) 少なくとも2つのアクリル基と第四級アンモニウム基とを含む硬化性化合物を5～80重量%；
- (ii) 溶媒を20～45重量%；
- (iii) エチレン性不飽和基を1つ有する硬化性化合物を0～60重量%；
- (iv) 少なくとも2つの(メタ)アクリル基を含み、第四級アンモニウム基を含まない硬化性化合物を0～30重量%；および
- (v) ラジカル開始剤を0.1～10重量%。

20

#### 【0074】

この組成物は、少なくとも0.25のMFを有することが好ましい。

とりわけ好ましい態様において、組成物は以下を含む：

- (i) 少なくとも2つのアクリル基と第四級アンモニウム基とを含む硬化性化合物を4～70重量%；
- (ii) 水を含む溶媒、または水と水混和性有機溶媒とを含む混合物を含む溶媒を25～45重量%；
- (iii) エチレン性不飽和基を1つ有する硬化性化合物を10～60重量%；
- (iv) 少なくとも2つの(メタ)アクリル基を含み、第四級アンモニウム基を含まない硬化性化合物を0～30重量%；および
- (v) ラジカル開始剤を0.1～10重量%。

30

#### 【0075】

この組成物は、少なくとも0.35のMFを有することが好ましい。

上記組成物において、成分(ii)の量は、好ましくは25～40重量%、より好ましくは27～40重量%である。化合物(i)の少なくとも2つのアクリル基は、アクリルアミド基であることが好ましい。

#### 【0076】

上記組成物は、本発明のさらなる特徴である。

組成物は、メタクリル化合物(例えば、メタクリレートおよびメタクリルアミド化合物)を含まないか実質的に含まない、すなわち、組成物は、1以上のメタクリル基を含む化合物を多くても10重量%しか含まないことが好ましい。

40

#### 【0077】

組成物は、ジビニルベンゼンおよびその誘導体を含まないか、実質的に含まないことが好ましい。

組成物は、スチレンおよびその誘導体を含まないか、実質的に含まないことが好ましい。

#### 【0078】

組成物は、染料および顔料を含まないか、実質的に含まないことが好ましい。これは、組成物中に染料または顔料を包含させる必要がないためである。

したがって、好ましい組成物は、ジビニルベンゼン、染料、顔料、スチレンおよびメタ

50

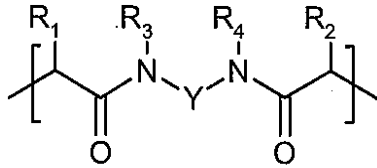
クリル化合物を含まないか、実質的に含まない。

【 0 0 7 9 】

組成物中に式 ( 1 ) の化合物が存在すると、以下の式 ( 1 ' ) の構造単位を含む膜がもたらされる：

【 0 0 8 0 】

【 化 5 】



10

式 ( 1 ' )

【 0 0 8 1 】

[ 式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  および  $Y$  は、先に定義した通りであるが、式 ( 1 ' ) の構造単位は、1、2、3 または 4 つの第四級アンモニウム基を有するという条件が付く ]

。

【 0 0 8 2 】

上記構造単位を含む膜は、本発明の他の特徴である。膜中のそのような単位の濃度は、上記組成物中の他の硬化性成分の量に対する、膜を作製するために用いられる式 ( 1 ) の化合物の濃度に依存する。そのような膜はさらに、成分 ( i i i ) の硬化から得られる構造単位を含むことが好ましい。

20

【 0 0 8 3 】

本発明の第 2 の観点に従って、以下の段階を含む膜の調製方法を提供する：

- a ) 組成物を支持体に施用する段階；および
- b ) 該組成物を硬化して膜を形成する段階；

これに関し、該組成物は、本発明の第 1 の観点で定義した組成物である。

【 0 0 8 4 】

これまで、膜は、多くの段階を有することが多い緩慢でエネルギー集約的な方法でしばしば作製されてきた。本発明により、長期間にわたり継続的に実施して比較的安価に膜を大量生産することができる簡単な方法での膜の製造が可能になる。

30

【 0 0 8 5 】

該方法は、硬化した組成物と支持体を分離するさらなる段階を含んでいてもよい。しかしながら、望ましい場合このさらなる段階は省くことができ、これにより、硬化した組成物と多孔質支持体を含む複合膜が生じる。

【 0 0 8 6 】

膜の厚さは、存在する場合は支持体を含めて、好ましくは  $250\text{ }\mu\text{m}$  未満、より好ましくは  $10\sim200\text{ }\mu\text{m}$ 、もっとも好ましくは  $20\sim150\text{ }\mu\text{m}$  である。

膜は、組成物の全乾燥重量に関し、好ましくは少なくとも  $0.1\text{ meq/g}$ 、より好ましくは少なくとも  $0.3\text{ meq/g}$ 、特に  $0.6\text{ meq/g}$  を超え、さらに特に  $1.0\text{ meq/g}$  を超え、とりわけ  $3.0\text{ meq/g}$  を超える計算イオン交換容量 ( “ I E C ” ) を有する。得られる膜の電気抵抗を低減するためには、これらの範囲の上限付近の I E C が好ましい。得られる I E C は、乾燥 ( すなわち、溶媒を含まない ) 組成物 1 グラムあたりのミリ当量 (  $\text{meq/g}$  ) で表される。したがって、組成物中に存在する溶媒は、該組成物を作製するために用いられる構成成分中に存在する非硬化性希釈剤または結晶水を含め、I E C の計算から除外される。

40

【 0 0 8 7 】

得られる膜の強度および頑健性を改善するために、膜は、高い計算架橋密度 ( “ C D ” ) を有することが好ましい。組成物中に成分 ( i ) を包含させることにより、高い I E C と高い C D の組み合わせを実現することができる。

50



## 【 0 0 8 8 】

mmol / g での CD は、n 個の異なる硬化性化合物を含む組成物の場合、以下のように計算することができる：

## 【 0 0 8 9 】

## 【 数 1 】

$$CD = \sum_{i=1}^n ((x_i - 1) \cdot M_i / MW_i) / M_{全}$$

## 【 0 0 9 0 】

[ 式中：

$M_i$  は、グラムでの  $x_i$  個の硬化性基を有する化合物  $i$  の量であり；

$MW_i$  は、1 mmol あたりの g での化合物  $i$  の分子量であり；そして

$M_{全}$  は、グラムでの硬化性化合物の全量である ]。

10

## 【 0 0 9 1 】

上記決定は、膜のための支持体の非存在下で実施する。したがって、組成物中に存在する溶媒は、該組成物を作製するために用いられる構成成分中に存在する非硬化性希釈剤または結晶水を含め、CD の計算から除外される。例えば、100.3 g の N, N' - ( 1, 4 - フェニレンビス(メチレン) ) ビス( 3 - アクリルアミド - N, N - ジメチルプロパン - 1 - アミニウム ) プロミド( 576.41 の MW および  $n = 2$  を有する )、22.3 g の N, N' - メチレンビスアクリルアミド( 154.17 の MW および  $n = 2$  を有する ) および 42.8 g の 3 - アクリルアミドプロピル - トリメチルアンモニウムクロリド( 206.50 の MW および  $n = 1$  を有する ) を含む組成物は、 $(100.3 / 0.57641) / 165.4 + (22.3 / 0.15417) / 165.4 = 1.93 \text{ mmol / g}$  の CD を有することになる。

20

## 【 0 0 9 2 】

CD は、好ましくは少なくとも 0.8 mmol / g、より好ましくは少なくとも 1.0 mmol / g、特に少なくとも 1.2 mmol / g である。

膜は、小さなアニオン(例えば  $\text{Cl}^-$ ) に関し、好ましくは 80% を超え、より好ましくは 85% を超え、特に 90% を超え、さらに特に 93% を超える選択透過性を有する。

## 【 0 0 9 3 】

膜は、好ましくは 5 オーム・ $\text{cm}^2$  未満、より好ましくは 3 オーム・ $\text{cm}^2$  未満、特に 1.5 オーム /  $\text{cm}^2$  未満の電気抵抗を有する。電気抵抗は、以下の実施例の節に記載する方法により決定することができる。

30

## 【 0 0 9 4 】

膜は、99 分間にわたり超音波処理して膜から取り除かれた部分を除去した場合、好ましくは 3% 未満、より好ましくは 1% 未満、特に 0.5% 未満の重量損失%を示す。重量損失%は、例えば、適切な量の成分(  $i$  )、(  $i i i$  ) および(  $i v$  ) を選択することにより、および硬化段階で適切なパラメータを調整することにより、制御することができる。

## 【 0 0 9 5 】

電気抵抗および選択透過性は、Djugolecki et al により J. of Membrane Science, 319 (2008)、217 ~ 218 頁に記載されている方法により測定することができる。

40

## 【 0 0 9 6 】

典型的には、イオン交換膜は実質的に非孔質であり、例えば、細孔は、標準的走査電子顕微鏡( SEM ) の検出限界より小さい。したがって、Jeol JSM - 6335F 電界放出型 SEM ( 2 kV の加速電圧を印加、作動距離 4 mm、絞り 4、厚さ 1.5 nm の Pt でコーティングした試料、倍率 100000 倍、傾斜視野 3° ) を用いると、平均細孔径は、一般に 5 nm より小さく、好ましくは 2 nm より小さい。

## 【 0 0 9 7 】

得られる膜は、イオンは膜を通過することができるが水分子は膜を通過しないような、

50

低い透水性を有することが好ましい。膜の透水性は、好ましくは  $1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s.kPa}$  未満、より好ましくは  $1 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s.kPa}$  未満、もっとも好ましくは  $1 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s.kPa}$  未満、特に  $1 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s.kPa}$  未満である。透水性の要件は、膜の使用目的に依存する。

【0098】

望ましい場合、界面活性剤または界面活性剤の組み合わせを、湿潤剤として、または表面張力を調整するために、組成物中に包含させることができる。放射線硬化性界面活性剤を含む市販の界面活性剤を利用することができる。該組成物での使用に適した界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、およびそれらの組み合わせが挙げられる。

10

【0099】

好ましい界面活性剤は、本明細書中で参考として援用する国際公開WO2007/018425号、20頁、15行～22頁、6行に記載されている通りである。フルオロ界面活性剤、特にZonyl（登録商標）FSN（E.I.Du Pontにより生産されている）が、とりわけ好ましい。

【0100】

組成物の成分は、硬化段階中に相分離が起こらないように選択することが好ましい。このようにして、得られる膜における多孔質構造の可能性を低減する。

膜の網状構造は、架橋剤（1以上）および硬化性化合物の素性ならびにそれらの官能性、例えば、それらが1分子あたりに含有する架橋性基の数により、かなりの程度まで決定される。

20

【0101】

組成物を支持体に施用している間に、組成物は支持体の表面上に層を形成することができ、または支持体の細孔中に完全または部分的に浸透し、これにより硬化後に含浸複合膜を形成することができる。組成物を支持体の両側に施用して、対称性を持つ複合膜を実現することもできる。好ましい態様では、支持体を組成物で飽和させ、飽和した支持体をEBまたはUV照射により硬化する。

【0102】

本発明の方法は、望ましい場合、さらなる段階、例えば得られた膜を洗浄および/または乾燥する段階を、含有することができる。

30

組成物を支持体の表面に施用する前に、例えば支持体の湿潤性および付着力を向上させる目的で、支持体を、コロナ放電処理、プラズマグロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理、化学的処理などに付すことができる。

【0103】

支持体を処理して、その表面エネルギーを例えば  $70 \text{ mN/m}$  を超える値に改変することもできる。

固定支持体を用いてバッチ式で膜を調製することが可能であるが、本発明の利益を十分に得るためには、移動支持体を用いて連続式で膜を調製することが、はるかに好ましい。支持体は、連続的にほどこれるロールの形にあることができ、または、支持体は、連続的に駆動されているベルト上に載っていることができる（または、これらの方法の組み合わせであってもよい）。そのような技術を用いると、組成物を連続式で支持体に施用することができ、または、大規模なバッチ式で施用することができる。

40

【0104】

組成物は、任意の適した方法、例えば、カーテンコーティング、ブレードコーティング、エアナイフコーティング、ナイフオーバーロールコーティング、スライドコーティング、ニップロールコーティング、フォワードロールコーティング、リバースロールコーティング、マイクロロールコーティング、ディップコーティング、フーラード(foulard)コーティング、キスクーティング、ロッドバーコーティングまたはスプレーコーティングにより、支持体に施用することができる。多層のコーティングを同時または逐次的に行うことができる。多層の同時コーティングの場合、カーテンコーティング、スライドコーティン

50

グおよびスロットダイコーティングが好ましい。組成物は、支持体の一方の側面または支持体の両方の側面に施用することができる。

【0105】

一態様では、少なくとも2つの組成物を、支持体に、例えば同時または逐次的に施用する。組成物は、支持体の同じ側面または異なる側面に施用することができる。したがって、施用段階は、各施用の間に硬化を実施するか否かに関わらず、1回より多く実施することができる。異なる側面に施用する場合、得られる複合膜は対称的または非対称的であることができ、組成物の層は、同じまたは異なる厚さを有することができる。同じ側面に施用する場合、少なくとも1つの上層と、該上層より支持体に近い少なくとも1つの底層とを含む複合膜を形成することができる。この態様において、上層および底層は、任意の介在層と一緒に膜を構成し、多孔質支持体は、得られる複合膜に強度を与える。

10

【0106】

したがって、好ましい方法において、組成物は、移動支持体に連続的に、より好ましくは、1以上の組成物施用ステーション(1以上)と、組成物を硬化するための1以上の照射源(1以上)と、膜収集ステーションと、支持体を組成物施用ステーション(1以上)から照射源(1以上)そして膜収集ステーションへ移動させる手段とを含む製造ユニットにより施用する。

【0107】

組成物施用ステーション(1以上)は照射源(1以上)に対し上流の位置に置くことができ、照射源(1以上)は膜収集ステーションに対し上流の位置に置く。

20

高速コーティング機による施用に十分な流動性を有する組成物を生産するために、組成物は、35で測定して5000 mPa.s未満、より好ましくは、35で測定して1~1500 mPa.sの粘度を有することが好ましい。もっとも好ましくは、組成物の粘度は、35で測定して2~500 mPa.sである。スライドビードコーティングなどのコーティング方法の場合、好ましい粘度は、35で測定して2~150 mPa.sである。

【0108】

適したコーティング技術を用いて、組成物を、5 m/分を超える、好ましくは10 m/分を超える、より好ましくは15 m/分を超える、例えば20 m/分を上回る速度、または、60 m/分、120 m/分もしくは最高400 m/分に達し得るようなさらに速い速度で移動している支持体に、施用することができる。

30

【0109】

硬化は、ラジカル重合により、好ましくは電磁線を用いて実施することが好ましい。放射線源は、組成物を硬化するのに必要な放射線の波長および強度をもたらす任意の放射線源であることができる。硬化のためのUV光源の典型例は、Fusion UV Systemsにより供給されている出力600ワット/インチ(240 W/cm)のDバルブである。代替手段は、同供給者からのVバルブおよびHバルブである。

【0110】

組成物に光開始剤が含まれていない場合、組成物を、電子ビーム暴露により、例えば50~300 keVの暴露を用いて硬化することができる。硬化は、プラズマまたはコロナ暴露により実現することもできる。

40

【0111】

硬化中に、成分(i)および(iii)(存在する場合)および(iv)(存在する場合)が重合してポリマー膜を形成する。硬化は、任意の適した手段、例えば照射および/または加熱により、もたらすことができる。硬化は、膜が30秒以内に形成するのに十分迅速に生じることが好ましい。望ましい場合、続いてさらなる硬化を施用して完了させることができるが、一般にこれは必要ではない。

【0112】

硬化は、好ましくは熱的に(例えば、赤外線で照射することにより)、または、より好ましくは、組成物を紫外線もしくは電子ビームで照射することにより実現する。

50

熱硬化の場合、組成物は1以上の熱反応性ラジカル開始剤を含むことが好ましく、該開始剤は、硬化性組成物100部あたり0.01~5部の量で存在することが好ましい。これに関し、部はすべて重量に基づく。

#### 【0113】

熱反応性ラジカル開始剤の例としては、有機過酸化物、例えば、過酸化エチルおよび/または過酸化ベンジル；ヒドロペルオキシド、例えばメチルヒドロペルオキシド、アシロイン、例えばベンゾイン；ある種のアゾ化合物、例えば、'-アゾビスイソブチロニトリルおよび/または、'-アゾビス( -シアノ吉草酸)；ペルスルフェート；ペルアセテート、例えば、過酢酸メチルおよび/または過酢酸tert-ブチル；ペルオキサレート、例えば、過シュウ酸ジメチルおよび/または過シュウ酸ジ(tert-ブチル)；ジスルフィド、例えばジメチルチウラムジスルフィド、およびケトンペルオキシド、例えばメチルエチルケトンペルオキシドが挙げられる。約30~約150の範囲の温度が赤外線硬化で一般に採用される。約40~約110の範囲の温度が、より多く用いられる。

#### 【0114】

組成物の硬化は、組成物を支持体に施用した後、好ましくは3分以内、より好ましくは60秒以内に開始する。

硬化は、組成物を好ましくは30秒未満、より好ましくは10秒未満、特に3秒未満、さらに特に2秒未満にわたり照射することにより達成される。連続的方法では、照射は連続的に行われ、組成物が照射ビームを通して移動する速度が、硬化の時間を決定する主因である。

#### 【0115】

硬化では紫外線を用いることが好ましい。適した波長は、硬化性組成物に包含される光開始剤の吸収波長と波長が合っているという条件で、例えばUV-A(390~320nm)、UV-B(320~280nm)、UV-C(280~200nm)、およびUV-V(445~395nm)である。

#### 【0116】

適した紫外線源は、水銀アークランプ、炭素アークランプ、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、旋回流プラズマアークランプ、金属ハロゲン化物ランプ、キセノンランプ、タングステンランプ、ハロゲンランプ、レーザーおよび紫外線発光ダイオードである。中圧または高圧水銀蒸気タイプの紫外線発光ランプがとりわけ好ましい。ほとんどの場合、200~450nmに発光極大を有するランプがとりわけ適している。

#### 【0117】

照射源のエネルギー出力は、好ましくは20~1000W/cm、好ましくは40~500W/cmであるが、望ましい暴露線量を実現することができるならばこれより高くても低くてもよい。暴露強度は、膜の最終構造に影響を及ぼす硬化の程度を制御するために用いることができるパラメータの1つである。暴露線量は、高エネルギーUVラジオメーター(EIT, IncからのUV Power Map<sup>TM</sup>)により、該装置で示されたUV-AおよびUV-B範囲で測定して、好ましくは少なくとも40mJ/cm<sup>2</sup>、より好ましくは40~1500mJ/cm<sup>2</sup>、もっとも好ましくは70~900mJ/cm<sup>2</sup>である。暴露時間は自由に選ぶことができるが、短いことが好ましく、典型的には10秒未満、より好ましくは5秒未満、特に3秒未満、さらに特に2秒未満、例えば0.1~1秒である。

#### 【0118】

高コーティング速度において望ましい暴露線量に達するために、組成物が1回より多く照射されるように、1より多くのUVランプを用いることができる。2以上のランプを用いる場合、すべてのランプが同等の線量を与えることができ、または各ランプが個々の設定を有することができる。例えば、第1のランプは第2およびそれに続くランプより高い線量を与えることができ、または、第1のランプの暴露強度はより低くてもよい。各ランプの暴露線量を変動させると、ポリマーマトリックス構造および最終架橋密度に影響を与

10

20

30

40

50

えることができる。好ましい態様では、組成物を、2以上の照射源、例えば2つのランプを用いて相対する側（各側に1つ）から同時に照射することにより硬化する。2以上の照射源は、互いに同じ強度で組成物を照射することが好ましい。この対称的な配置を用いることにより、より高い架橋効率を達成することができ、膜のカールを低減または防止することができる。

#### 【0119】

上記のように、光開始剤を組成物に包含させることができ、これは、通常、硬化でUVまたは可視光線が用いられる場合必要とされる。適した光開始剤は当分野で公知のものである。

#### 【0120】

硬化は、20～60℃で実施することが好ましい。より高い温度を用いることもできるが、製造コストがより高くなる可能性があるため好ましくない。

好ましい支持体は多孔質であり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリアミドおよびそれらのコポリマーなどの織物状または不織布状合成ファブリックであるか、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、酢酸セルロース、ポリプロピレン、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリクロロトリフルオロエチレンおよびそれらのコポリマーなどに基づく多孔質膜であることができる。

#### 【0121】

市販の多孔質支持体は、いくつかの供給源、例えば、Freudenberg Filtration Technologies (Novatexx材料)およびSefar AGから入手可能である。

#### 【0122】

本発明の方法により、過度の可撓性または過度の剛性を示すことなく、望ましい程度の可撓性を有する膜の調製が可能になる。該組成物は、欠陥の数が少なく、カールする傾向が低く、そして使用中に良好な耐久性を保持する薄膜をもたらすことができる。

#### 【0123】

本発明の第3の観点に従って、本発明の第2の観点に従った方法により得られる膜を提供する。

本発明の第3の観点に従った膜は、カチオン性基を有する膜を必要とする他の用途にも用いることができる。

#### 【0124】

本発明の第3の観点に従った膜は、本発明の第2の観点に関し上記した特性を有することが好ましい。

本発明の第4の観点に従って、液体、蒸気またはガスの分離または精製のための、本発明の第1または第3の観点に従った膜の使用を提供する。

#### 【0125】

本発明の膜は、例えばED、(C)EDI、EDR、FTC、ZLD、ZDDまたはREDにおいて、浄水、発電などにとりわけ有用であるが、他の目的に用いることもできる。

本発明の第4の観点に従って、本発明に従ったポリマー膜を1以上含む、電気透析もしくは逆電気透析ユニット、フロースルーキャパシター機器、電気脱イオンモジュール、連続電気脱イオンモジュール、燃料電池、拡散透析装置、膜蒸留モジュール、または膜電極アセンブリーを提供する。

#### 【0126】

電気透析もしくは逆電気透析ユニットまたは電気脱イオンモジュールまたはフロースルーキャパシターは、少なくとも1つのアノードと、少なくとも1つのカソードと、1以上の本発明の第1または第3の観点に従った膜とを含むことが好ましい。さらに、該ユニッ

トは、比較的高い塩分を有する水の流れを本発明に従った膜の第1の側面に沿って提供する入口と、比較的低い塩分を有する水の流れを該膜の第2の側面に沿って提供する入口とを含み、その結果、イオンが該膜の第1の側面から第2の側面へ進むことが好ましい。該ユニットの1以上の膜が、カチオン性基を有する本発明の第1または第3の観点に従った膜と、アニオン性基を有するさらなる膜とを含むことが好ましい。

#### 【0127】

好ましい態様において、該ユニットは、本発明の第1または第3の観点に従った膜を、少なくとも3枚、より好ましくは少なくとも5枚、例えば、36枚、64枚または最高500枚、さらには1000枚含み、膜の数は用途に依存する。該膜は、例えば、プレート・アンド・フレーム(plate-and-frame)もしくは積層ディスク配置、またはスパイラル巻き(spiral-wound)設計で用いることができる。あるいは、カチオン性基を有する本発明に従った連続的な第1の膜を、コンサーティーナ形状(concertina)(またはジグザグ)様式で折り畳むことができ、カチオン性基(すなわち、第1の膜と相対する電荷のもの)を有する第2の膜を折り目の間に挿入して、複数の溝を形成することができる。これに関し、該溝に沿って流体は進むことができ、該溝は、側壁としてアニオン性膜およびカチオン性膜を交互に有する。

#### 【実施例】

#### 【0128】

ここで、本発明を非限定的な実施例で例示する。これに関し、特記しない限り、部および百分率はすべて重量に基づく。

実施例では、以下の特性を、下記の方法により測定した。

#### 一般的試験方法

選択透過性(“PS”)は、静止膜電位測定を用いることにより測定した。2つのセルを、検討中の膜により分離した。測定前に、膜を0.1M NaCl溶液中で少なくとも12時間にわたり平衡化した。異なるNaCl濃度を有する2つの流れを、検討中の膜の相対する側でセルに通した。一方の流れは0.1MのNaCl(Sigma Aldrichからのもの、最低純度99.5%)濃度を有し、もう一方の流れは0.5M NaClであった。両方の流れの流速は、0.90 dm<sup>3</sup>/分であった。2つのカロメル参照電極(スイスのMetrohm AGからのもの)を、各セルに挿入したHaber-Lugginキャピラリー管に接続し、膜を介した電位差を測定するのに用いた。有効膜面積は3.14 cm<sup>2</sup>であり、温度は21 °Cであった。

#### 【0129】

定常状態に到達したとき、膜電位を測定した( $V_{\text{測定値}}$ )。

膜の選択透過性(%)を以下の式に従って計算した：

$$(\%) = V_{\text{測定値}} / V_{\text{理論値}} \times 100\%.$$

#### 【0130】

理論上の膜電位( $V_{\text{理論値}}$ )は、ネルンストの式を用いて計算した100%選択透過性膜に関する電位である。

すべての(%)測定において日常的な測定の変動を補うために、内部標準を包含させ、これを、結果を標準化するために用いた。用いた内部標準は、Tokuyama SodaからのCMX膜であった；その(%)値を98%と決定した。

#### 【0131】

電気抵抗(“ER”)( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )は、Djugolecki et alによりJ. of Membrane Science, 319(2008)の217~218頁に記載されている方法により、以下を変更して測定した：

- ・補助膜は、日本のTokuyama SodaからのCMXおよびAMXであった；
- ・easy load IIモデル77200-62ギアポンプを備えたCole Parmer masterflexコンソールドライブ(77521-47)を、すべての区画に用いた；
- ・各流れの流速は、Porter Instrument流量計(タイプ150AV-B

250 - 4 RVS) および Cole Parmer 流量計 (タイプ G - 30217 - 90) により制御して、475 mL/分であった；

・膜の有効面積は  $3.14 \text{ cm}^2$  であった。

#### 【0132】

膜強度は、以下の方法により、超音波処理の結果取り除かれた膜の量を測定して決定した。Millipore からの乾燥した  $0.45 \mu\text{m}$  フィルターを周囲条件に 1 時間順応させた後、重量を正確に測定した ( $W_1$ )。試験用の乾燥膜 ( $800 \text{ cm}^2$ ) を周囲条件に 1 時間順応させた後、重量を測定して  $W_{\text{膜}}$  を得、これを断片に切り分け、水 ( $200 \text{ cm}^3$ ) が入っているビーカーに入れ、該ビーカーを Branson 8210 超音波浴の中に 99 分間置いた。この処理の後、断片から水をデカントし、上記フィルターに通して濾過した。断片を 40 の水で慎重にすすいで、超音波処理により取り除かれた膜片を除去し、無傷の膜がビーカーに保持されるように気を付けて洗液も濾過した。フィルター (取り除かれた膜片を含む) を 30 の真空オープンで一晩乾燥した後、濾過前にフィルターを順応させた条件と同じ条件で 1 時間順応させた後、重量を測定した ( $W_2$ )。超音波処理に起因する重量損失% (これは、膜強度に反比例する) を、以下のように計算した：

$$\text{重量損失\%} = 100\% \times (W_2 - W_1) / W_{\text{膜}}$$

少ない重量損失は膜が強いことを示し、多い重量損失は膜が弱いことを示す。

#### 【0133】

pH 測定は、pH 4 および 7 の標準緩衝液を用いて 20 で校正した Metrohm 6.0228.000 電極を備える Metrohm 691 pH メーターを用いて実施した。CD は、 $\text{mmol/g}$  での計算架橋密度であり、IEC は、 $\text{meq/g}$  での計算イオン交換容量である (両方とも上記のように計算した)。

#### 【0134】

MF は、組成物中に存在する硬化性化合物の全モル数に対する、少なくとも 2 つの (メタ) アクリル基を含む硬化性化合物のモル分率である (上記のように計算した)。

#### 構成成分

CL1 - これは、以下に記載するように合成した  $N^1$ ,  $N^6$  - ビス (3 - アクリルアミドプロピル) -  $N^1$ ,  $N^1$ ,  $N^6$ ,  $N^6$  - テトラメチルヘキサン - 1, 6 - ジアミニウムプロミド (少なくとも 2 つの (メタ) アクリル基と第四級アンモニウム基とを含む硬化性化合物) であり、556.4 の分子量を有する。

CL2 - これは、以下に記載するように合成した  $N$ ,  $N'$  - (オキシビス (エタン - 2, 1 - ジイル)) ビス (3 - アクリルアミド -  $N$ ,  $N$  - ジメチルプロパン - 1 - アミニウム) プロミド (少なくとも 2 つの (メタ) アクリル基と第四級アンモニウム基とを含む硬化性化合物) であり、544.4 の分子量を有する。

CL3 - これは、以下に記載するように合成した  $N$ ,  $N'$  - (1, 4 - フェニレンビス (メチレン)) ビス (3 - アクリルアミド -  $N$ ,  $N$  - ジメチルプロパン - 1 - アミニウム) プロミド (少なくとも 2 つの (メタ) アクリル基と第四級アンモニウム基とを含む硬化性化合物) であり、576.4 の分子量を有する。

MBA - これは、Sigma Aldrich からの  $N$ ,  $N'$  - メチレンビスアクリルアミド (少なくとも 2 つの (メタ) アクリル基を含み、第四級アンモニウム基を含まない硬化性化合物) であり、154.2 の分子量を有する。

ATMAC - これは、Kohjin からの 3 - アクリルアミドプロピル - トリメチルアンモニウムクロリド (エチレン性不飽和基を 1 つ有する硬化性化合物) であり、206.7 の分子量を有する。

IPA - これは、Shell からの 2 - プロパノール (溶媒) である。

MEHQ - これは、ヒドロキノンモノメチルエーテル (重合防止剤) である。

$\text{LiNO}_3$  - これは、硝酸リチウムである。

Darocur<sup>TM</sup> - 1173 は、光開始剤である。

Novatexx<sup>TM</sup> - 2473 は、Freudenberg Filtration Technologies からの不織ポリプロピレン / ポリエチレン材料である。支持体

10

20

30

40

50

は、その表面エネルギーを低下させ、付着力を向上させるために、化学処理されている。

#### 化合物 C L 1 の合成

アセトニトリル ( 1 . 0 L ) 中の N - [ 3 - ジメチルアミノプロピル ] アクリルアミド ( 2 0 0 m L 、 1 9 0 g 、 1 . 2 2 m o l ) および 1 , 6 - ジブロモヘキサン ( 9 3 . 4 m L 、 1 4 7 g 、 0 . 6 0 5 m o l 、 0 . 5 0 e q ) の溶液を、還流温度下で 1 時間攪拌した。形成した固体を濾過して取り出し、アセトニトリル ( 2 × 0 . 3 L ) で洗浄し、4 - メトキシフェノール ( H Q M E 、 7 5 m g 、 0 . 6 0 5 m m o l 、 1 0 0 0 p p m ) およびアセトニトリル ( 3 0 0 m L ) を含むフラスコに移した。溶媒を減圧除去して、C L 1 ( 3 5 3 g ) を吸湿性白色固体として得た。

#### 化合物 C L 2 の合成

アセトニトリル ( 0 . 8 5 L ) 中の 2 , 2 ' - ジブロモエチルエーテル ( 1 0 3 . 1 g 、 0 . 4 4 4 7 m o l ) 、 N - [ 3 - ジメチルアミノプロピル ] アクリルアミド ( 1 4 7 m L 、 1 3 9 . 0 g 、 8 8 9 . 5 m m o l 、 2 . 0 e q ) およびフェノチアジン ( 5 3 2 m g 、 2 . 6 7 m m o l 、 0 . 0 0 6 e q ) の溶液を還流温度下で一晩機械的に攪拌した。二層系が形成した。層を分離した。下層を水 ( 0 . 2 L ) で希釈し、酢酸エチル ( 0 . 2 L ) で洗浄し、凍結乾燥して、C L 2 ( 2 4 7 g ) を灰色がかった白色の吸湿性固体として得た。

#### 化合物 C L 3 の合成

アセトニトリル ( 1 . 3 8 L ) 中の N - [ 3 - ジメチルアミノプロピル ] アクリルアミド ( 1 3 0 . 3 g 、 0 . 8 3 4 m o l ) および , ' - ジブロモ - p - キシレン ( 1 1 0 . 0 g 、 0 . 4 1 7 m o l 、 0 . 5 0 e q ) および H Q M E ( 5 2 m g 、 0 . 4 1 7 m m o l 、 1 0 0 0 p p m ) の溶液を、還流温度下で週末にわたり機械的に攪拌した。形成した固体を濾過して取り出し、アセトニトリルで洗浄し、H Q M E ( 5 2 m g 、 0 . 4 1 7 m m o l 、 1 0 0 0 p p m ) およびアセトニトリル ( 3 0 0 m L ) を含むフラスコに移した。溶媒を減圧除去して、C L 3 ( 2 6 0 g ) を吸湿性白色固体として得た。

#### 実施例 1 ~ 1 0 および比較例 1 ~ 2

組成物 E x 1 ~ E x 1 0 および比較組成物 C E 1 ~ C E 2 を、表 1 および 2 に重量 % で表して示した構成成分を混合することにより調製した。

##### 【 0 1 3 5 】

得られた組成物を、1 2 0 μ m 巻線バーを約 5 m / 分の速度で用いてアルミニウム製地下用キャリア ( underground carrier ) に手動で施用した後、4 マイクロメートルの巻線ロッドコーターを用いてレベリングした不織支持体 ( N o v a t e x x <sup>T M</sup> 2 4 7 3 ) に施用した。組成物の温度は 2 0 ~ 6 0 であつた。

##### 【 0 1 3 6 】

コーティングした支持体を、D - パルプを取り付けた F u s i o n U V S y s t e m s からの L i g h t H a m m e r L H 6 を強度 1 0 0 % で作動させて用い、3 0 m / 分の速度で硬化することにより、膜を調製した ( シングルパス ) 。暴露時間は 0 . 4 7 秒であつた。

##### 【 0 1 3 7 】

硬化後、膜を 0 . 1 M N a C l 溶液中で少なくとも 1 2 時間にわたり貯蔵した。

##### 【 0 1 3 8 】



【表 1】

表 1

構成成分	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6	Ex 7	Ex 8	Ex 9	Ex 10
ATMAC	18.2	7.4	0	18.5	7.6	0	34.9	17.8	7.2	0
CL1	49.2	60.0	67.5	0	0	0	0	0	0	0
CL2	0	0	0	48.9	59.9	67.5	0	0	0	0
CL3	0	0	0	0	0	0	32.6	49.7	60.4	67.5
溶媒 (水)	32.1	32.1	32.0	32.1	32.0	32.0	32.0	32.0	31.9	32.0
MEHQ	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Darocur™ 1173	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
MF	0.5	0.75	1.0	0.5	0.75	1.0	0.25	0.5	0.75	1.0
CD (mmol/g)	1.31	1.60	1.80	1.33	1.63	1.84	0.84	1.28	1.55	1.74
IEC (meq/g)	3.93	3.73	3.59	4.00	3.81	3.67	4.18	3.83	3.62	3.47
結果										
PS ( $\alpha$ (%))	93.6	93.9	92.8	94.0	93.9	94.2	92.0	93.9	93.9	95.0
ER (オーム・cm <sup>2</sup> )	0.7	0.9	0.9	0.9	0.8	0.7	0.8	0.9	1.1	1.2
超音波処理後の 膜の重量損失 %	0.6	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	3.0	0.2	0.1	0.3

【0139】

注記：ERはできるだけ低いことが好ましく、1.5オーム・cm<sup>2</sup>未満であることが好ましい。

【0140】

【表 2】

構成成分	CE 1	CE 2
ATMAC	27.6	16.8
MBA	20.6	25.4
溶媒 (水)	21.3	20.3
溶媒 (IPA)	8.9	11.0
LiNO <sub>3</sub>	21.1	26.0
MEHQ	0.05	0.05
Darocur™ 1173	0.45	0.45
MF	0.5	0.67
CD (mmol/g)	2.77	3.91
IEC (meq/g)	2.77	1.93
結果		
PS ( $\alpha$ (%))	93.3	87.5
ER (オーム・cm <sup>2</sup> )	1.6	2.0
超音波処理後の 膜の重量損失 %	0.2	0.1

本発明は以下の態様を含む。

[ 1 ] 以下を含む組成物の硬化により得ることができる膜：

( i ) 少なくとも 2 つのアクリル基と第四級アンモニウム基を含む硬化性化合物；

( i i ) 溶媒；

および、所望により ( i i i ) エチレン性不飽和基を 1 つ有する硬化性化合物。

[ 2 ] 組成物がさらにラジカル開始剤を含む、[ 1 ] に記載の膜。

[ 3 ] 少なくとも 2 つのアクリル基がアクリルアミド基である、[ 1 ] ~ [ 2 ] のいずれか一項に記載の膜。

[ 4 ] 成分 ( i i ) が、水を含むか、水と水混和性有機溶媒とを含む混合物を含む、[ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれか一項に記載の膜。

[ 5 ] エチレン性不飽和基を 1 つ有する硬化性化合物がさらにカチオン性基を含む、[ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれか一項に記載の膜。

[ 6 ] 成分 ( i ) が式 ( 1 ) の化合物を含む、[ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれか一項に記載の膜：

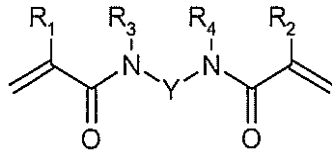
10

20

30

40

## 【化 6】



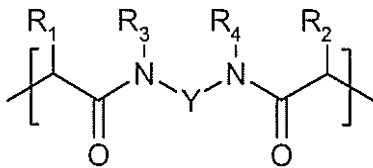
式 (1)

[ 式中：

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、H であり；R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> は、それぞれ独立して H またはアルキルであるか、または、R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> は、それらが付着している N 原子および Y と一緒になって、置換されていてもよい 6 または 7 員環を形成し；そしてY は、置換されていてもよく遮断されていてもよいアルキレンまたはアリーレン基を含む連結基である]；但し、式 (1) の化合物は、1、2、3 または 4 つの第四級アンモニウム基を有するという条件が付く。

[ 7 ] 式 (1') の構造単位を含む膜：

## 【化 7】



式 (1')

[ 式中、

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、H であり；R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> は、それぞれ独立して H またはアルキルであるか、または、R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> は、それらが付着している N 原子および Y と一緒になって、置換されていてもよい 6 または 7 員環を形成し；そしてY は、置換されていてもよく遮断されていてもよいアルキレンまたはアリーレン基を含む連結基である]；但し、式 (1') の構造単位は、1、2、3 または 4 つの第四級アンモニウム基を有するという条件が付く。[ 8 ] 組成物の全乾燥重量に関し少なくとも 3 . 0 m e q / g の I E C を有する、[ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれか一項に記載の膜。

[ 9 ] 以下を含む組成物：

( i ) 少なくとも 2 つのアクリル基と第四級アンモニウム基とを含む硬化性化合物を 2 ~ 8 0 重量%；( i i ) 溶媒を 1 5 ~ 7 0 重量%；( i i i ) エチレン性不飽和基を 1 つ有する硬化性化合物を 1 ~ 7 0 重量%；( i v ) 少なくとも 2 つのアクリル基を含み、第四級アンモニウム基を含まない硬化性化合物を 0 ~ 4 0 重量%；および( v ) ラジカル開始剤を 0 ~ 1 0 重量%。

[ 1 0 ] 以下を含む、[ 9 ] に記載の組成物：

( i ) 少なくとも 2 つのアクリル基と第四級アンモニウム基とを含む硬化性化合物を 4 ~ 7 0 重量%；( i i ) 水を含む溶媒、または水と水混和性有機溶媒とを含む混合物を含む溶媒を 2 5 ~ 4 5 重量%；

10

20

30

40

50

- ( i i i ) エチレン性不飽和基を 1 つ有する硬化性化合物を 1 0 ~ 6 0 重量 % ;  
( i v ) 少なくとも 2 つのアクリル基を含み、第四級アンモニウム基を含まない硬化性化合物を 0 ~ 3 0 重量 % ; および  
( v ) ラジカル開始剤を 0 . 1 ~ 1 0 重量 % 。  
[ 1 1 ] 以下を含む組成物 :  
( i ) 少なくとも 2 つのアクリル基と第四級アンモニウム基とを含む硬化性化合物を 5 ~ 8 0 重量 % ;  
( i i ) 溶媒を 2 0 ~ 4 5 重量 % ;  
( i i i ) エチレン性不飽和基を 1 つ有する硬化性化合物を 0 ~ 6 0 重量 % ;  
( i v ) 少なくとも 2 つのアクリル基を含み、第四級アンモニウム基を含まない硬化性化合物を 0 ~ 3 0 重量 % ; および  
( v ) ラジカル開始剤を 0 . 1 ~ 1 0 重量 % 。  
[ 1 2 ] 化合物 ( i ) のアクリル基がアクリルアミド基である、[ 9 ] ~ [ 1 1 ] に記載の組成物。  
[ 1 3 ] 硬化性化合物 ( i i i ) がカチオン性基を含む、[ 9 ] ~ [ 1 1 ] に記載の組成物。  
[ 1 4 ] 硬化性化合物 ( i i i ) のエチレン性不飽和基がアクリル基である、[ 9 ] ~ [ 1 1 ] に記載の組成物。  
[ 1 5 ] 以下の段階を含む、膜の調製方法 :  
a ) 組成物を支持体に施用する段階 ; および  
b ) 該組成物を硬化して膜を形成する段階 ;  
これに関し、  
該組成物は、( i ) 少なくとも 2 つのアクリル基と第四級アンモニウム基とを含む硬化性化合物 ; ( i i ) 溶媒 ; および、所望により ( i i i ) エチレン性不飽和基を 1 つ有する硬化性化合物を含み ; そして  
硬化は、電磁線を用いたラジカル重合により実施される。  
[ 1 6 ] 組成物が、[ 9 ] ~ [ 1 4 ] のいずれか一項に定義されている通りである、[ 1 5 ] に記載の方法。  
[ 1 7 ] 硬化を、電子ビームまたは紫外放射線を用いて実施する、[ 1 5 ] または [ 1 6 ] に記載の方法。  
[ 1 8 ] 組成物を、電子ビームまたは紫外線で 3 0 秒未満の時間にわたり照射することにより硬化する、[ 1 7 ] に記載の方法。  
[ 1 9 ] 組成物施用ステーションと、組成物を硬化するための照射源と、膜収集ステーションと、支持体を組成物施用ステーションから照射源そして膜収集ステーションへ移動させる手段とを含む製造ユニットにより、組成物を移動支持体に連続的に施用する、[ 1 5 ] ~ [ 1 8 ] のいずれか一項に記載の方法。  
[ 2 0 ] 硬化性組成物を、5 m / 分を超える速度で移動している支持体に施用する、[ 1 5 ] ~ [ 1 9 ] のいずれか一項に記載の方法。  
[ 2 1 ] 液体、蒸気またはガスの分離または精製のための、[ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれか一項に記載の膜の使用。  
[ 2 2 ] [ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれか一項に記載のポリマー膜を 1 以上含む、電気透析もしくは逆電気透析ユニット、フロースルーキャパシター機器、電気脱イオンモジュール、連続電気脱イオンモジュール、燃料電池、拡散透析装置、膜蒸留モジュール、または膜電極アセンブリー。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(74)代理人 100120754

弁理士 松田 豊治

(72)発明者 ファン・ベルフム, バスティアーン

オランダ国 5 0 4 7 テーカー ティルブルフ, アウデンスタールト 1

(72)発明者 ファン・パーク, ウィレム

オランダ国 5 0 4 7 テーカー ティルブルフ, アウデンスタールト 1

(72)発明者 ヘッシング, ヤッコ

オランダ国 5 0 4 7 テーカー ティルブルフ, アウデンスタールト 1

審査官 大久保 智之

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 3 1 4 6 4 6 ( J P , A )

特開 2 0 0 7 - 1 1 2 7 2 2 ( J P , A )

国際公開第 2 0 1 1 / 0 7 3 6 4 1 ( W O , A 1 )

特開昭 5 6 - 0 6 8 6 4 7 ( J P , A )

米国特許第 0 4 2 1 8 5 5 4 ( U S , A )

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C 0 8 F 2 0 / 0 0

C 0 8 F 2 / 0 0