

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4967734号
(P4967734)

(45) 発行日 平成24年7月4日 (2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月13日 (2012.4.13)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 5 B 13/04 (2006.01)

C 2 5 B 13/04 3 0 1

C 0 8 J 5/22 (2006.01)

C 0 8 J 5/22 1 0 1

B 0 1 J 47/12 (2006.01)

B 0 1 J 47/12 C

B 2 9 C 59/00 (2006.01)

B 2 9 C 59/00 C

請求項の数 8 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2007-68594 (P2007-68594)	(73) 特許権者	000000044
(22) 出願日	平成19年3月16日 (2007.3.16)		旭硝子株式会社
(65) 公開番号	特開2008-231458 (P2008-231458A)		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(43) 公開日	平成20年10月2日 (2008.10.2)	(74) 代理人	100106909
審査請求日	平成21年9月4日 (2009.9.4)		弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100106057
			弁理士 柳井 則子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 陽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】

陽イオン交換基または加水分解によって陽イオン交換基になり得る基を有するポリマーを含む膜本体と、該膜本体の少なくとも片面に設けられた多孔質層とを有する積層体の、多孔質層の表面に織布を密着させ、引き剥がすことによって前記積層体の表面に溝を形成する工程を有する陽イオン交換膜の製造方法において、

前記織布として、熱可塑性樹脂 (A) を含む芯部と、該芯部の周囲を被覆する、前記熱可塑性樹脂 (A) の融点よりも融点が 30 以上低い熱可塑性樹脂 (B) を含む鞘部とを有する芯鞘繊維から構成される糸を、縦糸および横糸に用いて製織してなる織布を用いることを特徴とする陽イオン交換膜の製造方法。

【請求項 2】

前記織布として、あらかじめ、前記熱可塑性樹脂 (B) の融点以上前記熱可塑性樹脂 (A) の融点未満の温度で熱処理された織布を用いる、請求項 1 に記載の陽イオン交換膜の製造方法。

【請求項 3】

前記多孔質層の表面に前記織布を密着させる際の温度が、前記熱可塑性樹脂 (B) の融点以上前記熱可塑性樹脂 (A) の融点未満の温度である、請求項 1 に記載の陽イオン交換膜の製造方法。

【請求項 4】

前記熱可塑性樹脂 (A) の融点が、230 ~ 270 であり、前記熱可塑性樹脂 (B)

の融点が、170～210 である、請求項1～3のいずれかに記載の陽イオン交換膜の製造方法。

【請求項5】

前記織布の縦系および横系の打ち込み密度が、8～80本/cmである、請求項1～4のいずれかに記載の陽イオン交換膜の製造方法。

【請求項6】

前記系の織度が、5～200デニールである、請求項1～5のいずれかに記載の陽イオン交換膜の製造方法。

【請求項7】

前記織布の厚さの5～70%が前記積層体に埋め込まれるように、多孔質層の表面に織布を密着させる、請求項1～6のいずれかに記載の陽イオン交換膜の製造方法。

10

【請求項8】

請求項1～7のいずれかに記載の製造方法で得られた陽イオン交換膜であって、前記多孔質層の表面に形成された溝の表面幅が、40～100μmであり、該溝の深さが、30～50μmであり、前記表面幅と前記深さとの比（表面幅/深さ）が、1.1以上である、陽イオン交換膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、陽イオン交換膜およびその製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

陽イオン交換膜を電解槽内の陽極室と陰極室との隔膜として用い、塩化アルカリを電解することにより、水酸化アルカリおよび塩素を製造する方法が知られている。

該陽イオン交換膜としては、電解電圧の低減効果の点から、陽極側の表面に多孔質層を有する膜が用いられている。さらに、陽極と陽イオン交換膜との間の塩化アルカリ水溶液の通水量を増やすことによって塩化アルカリを電解する際の電流効率を向上させ、電解反応を円滑に進行させるために、多孔質層の表面に溝が形成された膜が用いられている。

【0003】

多孔質層の表面に溝を形成する方法としては、織布を多孔質層の表面に織布を密着させ、引き剥がす方法が提案されている（特許文献1、2）。

30

塩化アルカリの電解においては、電流効率のさらなる向上が求められている。そのため、陽イオン交換膜には、塩化アルカリ水溶液の通水量のさらなる増加が求められている。しかし、塩化アルカリ水溶液の通水量を増やすために、多孔質層の表面に形成される溝を深くすると、膜強度が低下する問題がある。

【特許文献1】特開平6-279600号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開平6-306193号公報（特許請求の範囲）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

40

本発明は、十分な膜強度を有し、かつ陽極と陽イオン交換膜との間の塩化アルカリ水溶液の通水量を増やすことができる陽イオン交換膜およびその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の陽イオン交換膜の製造方法は、陽イオン交換基または加水分解によって陽イオン交換基になり得る基を有するポリマーを含む膜本体と、該膜本体の少なくとも片面に設けられた多孔質層とを有する積層体の、多孔質層の表面に織布を密着させ、引き剥がすことによって前記積層体の表面に溝を形成する工程を有する陽イオン交換膜の製造方法において、前記織布として、熱可塑性樹脂（A）を含む芯部と、該芯部の周囲を被覆する、前記熱可塑性樹脂（A）の融点よりも融点が30 以上低い熱可塑性樹脂（B）を含む鞘部

50

とを有する芯鞘繊維から構成される糸を、縦糸および横糸に用いて製織してなる織布を用いることを特徴とする。

【 0 0 0 6 】

本発明の陽イオン交換膜の製造方法においては、(i) 前記織布として、あらかじめ、前記熱可塑性樹脂 (B) の融点以上前記熱可塑性樹脂 (A) の融点未満の温度で熱処理された織布を用いる、または (ii) 前記多孔質層の表面に前記織布を密着させる際の温度が、前記熱可塑性樹脂 (B) の融点以上前記熱可塑性樹脂 (A) の融点未満の温度であることが好ましい。

【 0 0 0 7 】

前記熱可塑性樹脂 (A) の融点は、230 ~ 270 であり、前記熱可塑性樹脂 (B) の融点は、170 ~ 210 であることが好ましい。

10

前記織布の縦糸および横糸の打ち込み密度は、8 ~ 80 本 / c m であることが好ましい。

前記糸の織度は、5 ~ 200 デニールであることが好ましい。

本発明の陽イオン交換膜の製造方法においては、前記織布の厚さの5 ~ 70 % が前記積層体に埋め込まれるように、多孔質層の表面に織布を密着させることが好ましい。

【 0 0 0 8 】

本発明の陽イオン交換膜は、本発明の陽イオン交換膜の製造方法で得られた陽イオン交換膜であって、前記多孔質層の表面に形成された溝の表面幅が、40 ~ 100 μ m であり、該溝の深さが、30 ~ 50 μ m であり、前記表面幅と前記深さとの比 (表面幅 / 深さ) が、1 . 1 以上であることを特徴とする。

20

【 発明の効果 】

【 0 0 0 9 】

本発明の陽イオン交換膜は、十分な膜強度を有する。また、本発明の陽イオン交換膜によれば、陽極と陽イオン交換膜との間の塩化アルカリ水溶液の通水量を増やすことができる。

本発明の陽イオン交換膜の製造方法によれば、十分な膜強度を有し、かつ陽極と陽イオン交換膜との間の塩化アルカリ水溶液の通水量を増やすことができる陽イオン交換膜を得ることができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

30

【 0 0 1 0 】

本明細書においては、式 (1) で表される化合物を化合物 (1) と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。

【 0 0 1 1 】

< 陽イオン交換膜の製造方法 >

本発明の陽イオン交換膜の製造方法は、陽イオン交換基または加水分解によって陽イオン交換基になり得る基を有するポリマーを含む膜本体と、該膜本体の少なくとも片面に設けられた多孔質層とを有する積層体の、多孔質層の表面に織布を密着させ、引き剥がすことによって該多孔質層の表面に溝を形成する工程を有する方法である。

【 0 0 1 2 】

40

陽イオン交換膜は、具体的には下記工程 (a) ~ 工程 (c) を経て製造される。

(a) 膜本体と、該膜本体の少なくとも片面に設けられた多孔質層とを有する積層体 L を製造する工程。

(b) 積層体 L の多孔質層の表面に織布を密着させ、引き剥がすことによって積層体 L の表面に溝を形成し、膜本体に含まれるポリマーが加水分解によって陽イオン交換基になり得る基を有するポリマーである積層体 M、または膜本体に含まれるポリマーが陽イオン交換基を有するポリマーである陽イオン交換膜を得る工程。

(c) 積層体 M に加水分解処理を施し、陽イオン交換基になり得る基を、陽イオン交換基に変換し、陽イオン交換膜を得る工程。

【 0 0 1 3 】

50

工程 (a) :

(膜本体)

膜本体は、陽イオン交換基または加水分解によって陽イオン交換基になり得る基を有するポリマーを含む膜である。

陽イオン交換基としては、スルホン酸基 (- S O ₃ M)、カルボン酸基 (- C O O M) 等が挙げられる。ただし、Mは、水素原子またはアルカリ金属である。

加水分解によって陽イオン交換基になり得る基としては、- S O ₂ F 基、- C N 基、- C O F 基、- C O O R 基等が挙げられる。ただし、Rは、アルキル基である。

【 0 0 1 4 】

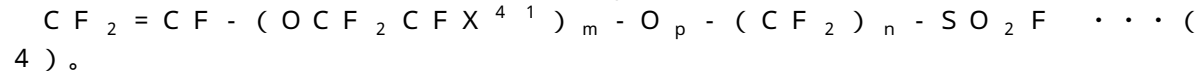
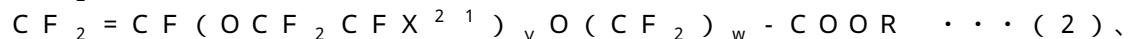
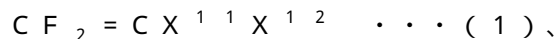
ポリマーとしては、多孔質層を設ける際および多孔質層の表面に溝を形成する際に分解しにくい点から、加水分解によって陽イオン交換基になり得る基を有するポリマーが好ましい。

10

また、ポリマーとしては、耐久性の点から、含フッ素ポリマーが好ましい。

【 0 0 1 5 】

加水分解によって陽イオン交換基になり得る基を有する含フッ素ポリマー (以下、ポリマー G と記す。) としては、化合物 (1) の少なくとも 1 種と、化合物 (2) ~ (4) の少なくとも 1 種との共重合体が挙げられる。



20

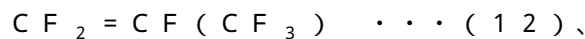
【 0 0 1 6 】

ただし、X¹¹、X¹²は、それぞれフッ素原子、塩素原子、水素原子またはトリフルオロメチル基であり、X²¹は、フッ素原子またはトリフルオロメチル基であり、vは、1 ~ 3 の整数であり、wは、0 ~ 2 の整数であり、Rは、アルキル基であり、x + y は、4 ~ 6 の整数であり、mは、0 ~ 3 の整数であり、nは、1 ~ 12 の整数であり、pは、0 または 1 であり、X⁴¹は、フッ素原子またはトリフルオロメチル基である。

【 0 0 1 7 】

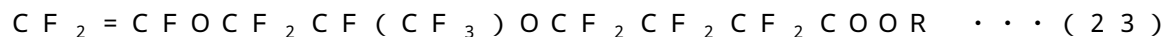
化合物 (1) としては、化合物 (1 1) ~ (1 5) が好ましい。

30



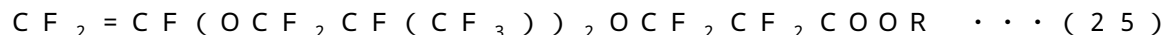
【 0 0 1 8 】

化合物 (2) としては、化合物 (2 1) ~ (2 5) が好ましい。



40

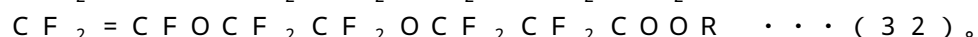
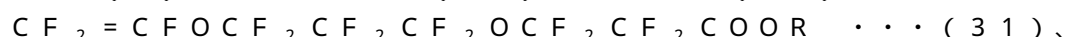
、



。

【 0 0 1 9 】

化合物 (3) としては、化合物 (3 1) または化合物 (3 2) が好ましい。



【 0 0 2 0 】

化合物 (4) としては、化合物 (4 1) ~ (4 4) が好ましい。

50



ただし、 q は、1～8の整数であり、 r は、1～8の整数であり、 s は、1～8の整数であり、 t は、1～5の整数である。

【0021】

ポリマーGのイオン交換容量は、0.5～4.0ミリ当量/g乾燥樹脂が好ましく、0.8～2.0ミリ当量/g乾燥樹脂がより好ましい。

10

ポリマーGは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0022】

膜本体は、単層であってもよく、多層であってもよい。たとえば、陽極側の層がイオン交換容量の大きいポリマーGを含む層であり、陰極側の層がイオン交換容量の小さいポリマーGを含む層である2層の積層膜であってもよく；陽極側の層が $-\text{SO}_2\text{F}$ 基を有するポリマーGを含む層であり、陰極側の層が $-\text{COOR}$ 基を有するポリマーGを含む層である2層の積層膜であってもよい。

【0023】

膜本体は、補強材を含んでいてもよい。補強材としては、織布、不織布、メッシュ、多孔体等が挙げられる。補強材の材料としては、含フッ素ポリマー、金属等が挙げられる。

20

膜本体の厚さは、50～1000 μm が好ましく、100～500 μm がより好ましい。

膜本体の製造方法としては、押出法、共押出法、キャスト法等の公知の方法が挙げられる。

【0024】

(多孔質層)

多孔質層は、粒子が結合して形成される層である。

多孔質層は、少なくとも膜本体の陽極側に設けられることが好ましい。多孔質層は、膜本体の陰極側にも設けてもよい。

【0025】

30

粒子の材料としては、金属、金属の酸化物、水酸化物、炭化物、塩化物、炭素、ポリマー等が挙げられる。

陽極側の多孔質層を構成する粒子の材料としては、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、マンガン、またはホウ素の単体、合金、酸化物、水酸化物、窒化物、または炭化物；ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンコポリマー等が挙げられる。

【0026】

陰極側の多孔質層を構成する粒子の材料としては、陽極側の多孔質層を構成する粒子の材料に加え、銀、銀合金、ステンレス、炭素（活性炭、黒鉛等。）、炭化ケイ素（または型。）、ポリアミド、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニンスルファイド、ポリプロピレン、ポリイミド等が挙げられる。

40

粒子の平均粒子径は、0.01～300 μm が好ましく、0.1～100 μm がより好ましい。

多孔質層に含まれる粒子の量は、0.001～100 mg/cm^2 が好ましく、0.002～20 mg/cm^2 がより好ましい。

【0027】

多孔質層は、結合剤または増粘剤を含んでいてもよい。

結合剤または増粘剤としては、フルオロカーボンポリマー（ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロエチレン等。）、セルロース類（カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等。）、水可溶性物質（ポリエチレング

50

リコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ソーダ、ポリメチルビニルエーテル、カゼイン、ポリアクリルアミド等。)等が挙げられる。

結合剤および増粘剤の量は、粉末100質量部に対して、0～50質量部が好ましく、0.5～30質量部がより好ましい。

【0028】

多孔質層の厚さは、0.01～200μmが好ましく、0.1～100μmがより好ましい。

多孔質層は、下記のようにして形成される。

粒子、および必要に応じて結合剤または増粘剤を、媒体(アルコール、ケトン、エーテル、炭化水素等。)に加え、混合して得られたペーストを、公知の方法(転写法、スクリーン印刷法、スプレー法等。)によって膜本体の表面に塗布し、乾燥させて多孔質層を形成し、積層体Lを得る。

該積層体Lを、温度80～220、圧力1～150kg/cm²の条件にて、二枚の平板に挟み、膜本体に多孔質層を圧着させる。

【0029】

工程(b)：

織布としては、熱可塑性樹脂(A)を含む芯部と、該芯部の周囲を被覆する、熱可塑性樹脂(A)の融点よりも融点が30以上低い熱可塑性樹脂(B)を含む鞘部とを有する芯鞘繊維から構成される糸を、縦糸および横糸に用いて製織してなる織布を用いる。

そして、工程(b)においては、(i)織布として、あらかじめ、熱可塑性樹脂(B)の融点以上前記熱可塑性樹脂(A)の融点未満の温度で熱処理された織布を用いる、または(ii)多孔質層の表面に織布を密着させる際の温度が、熱可塑性樹脂(B)の融点以上熱可塑性樹脂(A)の融点未満の温度であることが好ましい。

【0030】

積層体Lの多孔質層の表面に織布を密着させる方法としては、連続的かつ安定的に溝を形成できる点から、多孔質層の表面に織布をのせ、積層体Lおよび織布を加熱した二本のロールの間に通す方法が好ましい。

ロールの温度は、(i)の場合は、膜本体を構成するポリマーを十分に軟化できる温度が好ましく、60～230がより好ましい。(ii)の場合は、熱可塑性樹脂(B)の融点以上熱可塑性樹脂(A)の融点未満である。

2本のロール間の圧力は、5～200kg/cm幅が好ましい。

【0031】

織布の厚さの5～70%(好ましくは10～50%)が積層体Lに埋め込まれるように、多孔質層の表面に織布を密着させることが好ましい。積層体Lに埋め込まれる織布の深さが織布の厚さの5%以上であれば、連続した溝が形成される。積層体Lに埋め込まれる織布の深さが織布の厚さの70%以下であれば、陽イオン交換膜の膜強度の低下が抑えられる。

積層体Lに埋め込まれた織布は、積層体Lが十分に冷却された後に、積層体Lから引き剥がされ、加水分解によって陽イオン交換基になり得る基を有するポリマーを含む膜本体と、該膜本体の少なくとも片面に設けられた多孔質層とを有し、積層体Lの表面に溝が形成された積層体M、または、陽イオン交換基を有するポリマーを含む膜本体と、該膜本体の少なくとも片面に設けられた多孔質層とを有し、積層体Lの表面に溝が形成された陽イオン交換膜を得る。

【0032】

(織布)

織布としては、熱可塑性樹脂(A)を含む芯部と、該芯部の周囲を被覆する、熱可塑性樹脂(A)の融点よりも融点が30以上低い熱可塑性樹脂(B)を含む鞘部とを有する芯鞘繊維から構成される糸を、縦糸および横糸に用いて製織してなる織布を用いる。

熱可塑性樹脂の融点は、DSC(TA Instruments社製、Q100DSC)およびTMA(TA Instruments社製、Q400EM、圧縮モード)を用

10

20

30

40

50

いて測定する。

【 0 0 3 3 】

熱可塑性樹脂（Ｂ）の融点が、熱可塑性樹脂（Ａ）の融点よりも 30 以上低くすることによって、熱可塑性樹脂（Ｂ）の融点以上熱可塑性樹脂（Ａ）の融点未満の温度で熱処理された際に、鞘部の熱可塑性樹脂（Ｂ）のみが溶融、軟化して、糸が扁平化する。該融点の差は、50 以上がより好ましい。該融点の差は、大きいほど好ましく、上限は特にない。

【 0 0 3 4 】

熱可塑性樹脂（Ａ）の融点は、容易に加工できる点から、230～270 が好ましい。

10

熱可塑性樹脂（Ｂ）の融点は、糸が扁平化しやすい点および容易に加工できる点から、170～210 が好ましい。

熱可塑性樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

芯鞘繊維の繊維（繊維の太さ）は、5～200デニールが好ましい。

鞘部の厚さ d_2 と芯部の直径 d_1 との比率（ d_2 / d_1 ）は、0.5 以上が好ましく、0.5～1.0 がより好ましい。 d_2 / d_1 が 0.5 以上であれば、糸が扁平化しやすい。

【 0 0 3 6 】

20

糸の形態としては、モノフィラメント、マルチフィラメント、これらのヤーン（撚り糸）、スリットヤーン等が挙げられる。

糸を構成する芯鞘繊維の数は、1～10本が好ましく、2～8本がより好ましく、6～8本が特に好ましい。芯鞘繊維の数が6本以上であれば、糸が扁平化しやすい。芯鞘繊維の数が8本以下であれば、陽イオン交換膜の膜強度の低下が抑えられる。

糸の繊維（糸の太さ）は、5～200デニールが好ましく、10～100デニールがより好ましい。糸の繊維が5デニール以上であれば、積層体 L1 の表面に形成される溝の幅が広がる。糸の繊維が200デニール以下であれば、陽イオン交換膜の膜強度の低下が抑えられる。

【 0 0 3 7 】

30

織布の組織としては、平織り、からみ織り、綾織り等が挙げられる。

織布の縦糸および横糸の打ち込み密度は、8～80本/cmが好ましく、8～40本/cmがより好ましい。該打ち込み密度が該範囲であれば、膜強度の低下が最小限に抑えられる。

織布の交点厚さは、平均で20～350 μm が好ましい。

織布の開孔率は、10～80% が好ましい。

【 0 0 3 8 】

織布の熱処理は、織布を、加熱された二枚の平板に挟むことによって行われる。

熱処理の温度は、熱可塑性樹脂（Ｂ）の融点以上熱可塑性樹脂（Ａ）の融点未満の温度である。

40

圧力は、5～200 kg / cm^2 が好ましい。

【 0 0 3 9 】

工程（c）：

加水分解によって陽イオン交換基になり得る基を塩型の陽イオン交換基に変換する。必要に応じて塩型の陽イオン交換基を酸型化して酸型の陽イオン交換基に変換してもよい。

加水分解は、たとえば、溶媒中にて積層体 M と塩基性化合物とを接触させて行う。

塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。溶媒としては、水、水と極性溶媒との混合溶媒等が挙げられる。極性溶媒としては、アルコール類（メタノール、エタノール等。）、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

酸型化は、たとえば、加水分解処理が施された積層体 M を、塩酸、硫酸等の水溶液に接

50

触させて行う。

加水分解および酸型化は、通常、0～120 にて行う。

【0040】

以上説明した本発明の陽イオン交換膜の製造方法にあつては、多孔質層の表面に溝を形成する際に用いる織布として、熱可塑性樹脂(A)を含む芯部と、該芯部の周囲を被覆する、熱可塑性樹脂(A)の融点よりも融点が30 以上低い熱可塑性樹脂(B)を含む鞘部とを有する芯鞘繊維から構成される糸を、縦糸および横糸に用いて製織してなり、かつ熱可塑性樹脂(B)の融点以上熱可塑性樹脂(A)の融点未満の温度で熱処理された織布を用いているため、十分な膜強度を有し、かつ陽極と陽イオン交換膜との間の塩化アルカリ水溶液の通水量を増やすことができる陽イオン交換膜を得ることができる。

10

【0041】

すなわち、熱可塑性樹脂(A)を含む芯部と、該芯部の周囲を被覆する、熱可塑性樹脂(A)の融点よりも融点が30 以上低い熱可塑性樹脂(B)を含む鞘部とを有する芯鞘繊維から構成される糸を、熱可塑性樹脂(B)の融点以上熱可塑性樹脂(A)の融点未満の温度で熱処理すると、鞘部の熱可塑性樹脂(B)のみが熔融し、糸が1本の芯鞘繊維から構成されている場合は、熱可塑性樹脂(B)が幅方向に広がり、または、糸が複数本の芯鞘繊維から構成されている場合は、熱可塑性樹脂(B)によって該繊維同士が融着して、糸が扁平化する。そして、扁平化した糸から構成される織布を多孔質層の表面に密着させ、引き剥がすことによって、該多孔質層を有する積層体の表面に広くかつ浅い溝が形成される。該溝は浅いため、膜強度の低下が抑えられる。また、該溝は広いため、溝の断面積が大きくなり、塩化アルカリ水溶液の通水量を増やすことができる。

20

【0042】

<陽イオン交換膜>

本発明の陽イオン交換膜は、本発明の製造方法で得られる陽イオン交換膜であつて、陽イオン交換基を有するポリマーを含む膜本体と、該膜本体の少なくとも片面に設けられた多孔質層とを有し、該多孔質層の表面に溝が形成されたものである。

【0043】

溝の表面幅は、40～100 μmが好ましく、溝の深さは、30～50 μmが好ましく、表面幅と深さとの比(表面幅/深さ)は、1.1以上が好ましい。

表面幅/深さは、大きすぎると、十分な体積を有する溝を形成させることが困難になり、通水量の低下が予想される。よって、表面幅/深さは、3.0以下が好ましく、2.0以下がより好ましい。

30

【0044】

陽イオン交換膜の平均厚さは、溝が形成されていない部分では100～200 μmが好ましく、溝が形成された部分では50～150 μmが好ましい。陽イオン交換膜の平均厚さが該範囲であれば、膜強度の低下を最小限に抑えつつ、通水量を増加できる。

【0045】

以上説明した本発明の陽イオン交換膜にあつては、溝の表面幅が、40～100 μmであり、溝の深さが、30～50 μmであり、表面幅と深さとの比(表面幅/深さ)が、1.1以上である、すなわち広くかつ浅い溝を有するため、膜強度の低下を抑えつつ、塩化アルカリ水溶液の通水量を増やすことができる。

40

【0046】

<塩化アルカリ電解>

本発明の陽イオン交換膜を、電解槽内の陽極室と陰極室との隔膜として用いることにより、長期間安定して塩化アルカリ電解を行うことができる。

電解槽は、単極型であってもよく、複極型であってもよい。

陽極室を構成する材料としては、塩化アルカリおよび塩素に耐性がある材料が好ましい。該材料としては、チタンが挙げられる。

陰極室を構成する材料としては、水酸化アルカリおよび水素に耐性がある材料が好ましい。該材料としては、ステンレス、ニッケル等が挙げられる。

50

電極を配置する場合、陽極は、陽イオン交換膜の多孔質層に接触させて配置することが好ましい。陰極は、陽イオン交換膜に接触させて配置してもよく、イオン交換膜との間に適宜の間隔をあけて配置してもよい。

【 0 0 4 7 】

塩化アルカリ電解は、既知の条件で行うことができる。たとえば、塩化ナトリウム水溶液または塩化カリウム水溶液を陽極室、水を陰極室に供給しながら、温度 5 0 ~ 1 2 0、電流密度 1 ~ 6 k A / m² で運転することにより、濃度 2 0 ~ 4 0 質量 % の水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液を製造できる。

【実施例】

【 0 0 4 8 】

10

以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

例 1 は、実施例であり、例 2、3 は、比較例である。

【 0 0 4 9 】

(イオン交換容量)

ポリマー G のイオン交換容量は、下記の方法により求めた。

ポリマー G を、水およびメタノールを溶媒とする一定濃度の水酸化ナトリウム溶液に浸漬して加水分解し、該溶液を逆滴定することによりイオン交換容量を求めた。

【 0 0 5 0 】

(溝の表面幅、ピッチ、深さ)

溝の表面幅、ピッチおよび深さは、レーザー顕微鏡 (キーエンス社製、V K 8 5 1 0) で測定した。溝の表面幅、ピッチおよび深さは、それぞれ 2 0 点測定し、それらを平均化した。

20

【 0 0 5 1 】

(通水量)

図 1 ~ 図 4 に示す治具 1 0 および治具 2 0 を用意した。

治具 1 0 は、下記のようにして作製した。

金属板 1 1 (縦 1 9 0 mm、横 1 8 5 mm、厚さ 1 0 mm) の中心に直径 1 3 mm の穴 1 2 を開けた。また、金属板 1 1 の中心から縦方向に 6 5 mm 離れた位置に直径 1 3 mm の穴 1 3 を開けた。

金属板 (縦 1 9 0 mm、横 1 8 5 mm、厚さ 1 0 mm) の中心部分を、縦 1 5 0 mm、横 1 4 5 mm で取り除いた外枠部材 1 4 を用意した。

30

金属板 (縦 1 1 0 mm、横 9 5 mm、厚さ 1 0 mm) の中心部分を、縦 7 0 mm、横 6 5 mm で取り除いた内枠部材 1 5 を用意した。

金属板 1 1 の表面に、外枠部材 1 4 および内枠部材 1 5 を、これらの中心が揃うように重ねて固定し、治具 1 0 を作製した。

【 0 0 5 2 】

治具 2 0 は、下記のようにして作製した。

金属板 2 1 (縦 1 9 0 mm、横 1 8 5 mm、厚さ 1 0 mm) の中心に直径 1 3 mm の穴 2 2 を開けた。

金属板 (縦 1 9 0 mm、横 1 8 5 mm、厚さ 1 0 mm) の中心部分を、縦 1 5 0 mm、横 1 4 5 mm で取り除いた外枠部材 2 4 を用意した。

40

金属板 2 1 の表面に外枠部材 2 4 を、これらの中心が揃うように重ねて固定し、治具 2 0 を作製した。

【 0 0 5 3 】

図 5 に示すように、治具 1 0 および治具 2 0 を、金属板 1 1 および金属板 2 1 が外側となるよう、向い合せて配置した。治具 1 0 と治具 2 0 との間に、陽イオン交換膜 3 0 (積層体 M) とメッシュ状の電極 4 0 を、電極 4 0 が治具 1 0 側となるように、かつ陽イオン交換膜 3 0 の陽極側の多孔質層が電極 4 0 に接するように、配置した。治具 1 0 と電極 4 0 との接触面は、エポキシ樹脂で接着した。

さらに、治具 1 0 の穴 1 2 に L 字型のガラス管 5 1 を差し込んだ。また、治具 2 0 の穴

50

22にL字型のガラス管52を差し込んだ。

【0054】

ガラス管52に2000mmの高さまで水を注入し、陽イオン交換膜30に2000mmH₂Oの圧力をかけ、陽イオン交換膜30を治具10に密着させた。

ついで、ガラス管51に800mmの高さまで水を注入し、800mmH₂Oの圧力で治具10と電極40との間に水を導入し、1200mmH₂Oの差圧下にて電極40と陽イオン交換膜30との間に水を通水させた。治具10の穴13からの水の漏洩量を通水量(g/分)として測定した。

通水量は、同じ条件にて3回測定し、それらを平均化した。

【0055】

10

(膜強度)

積層体Mを、25質量%の水酸化ナトリウム水溶液に、90℃で16時間浸漬して陽イオン交換膜を得た後、該陽イオン交換膜を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬したままで、23℃まで冷却し、該温度を2時間以上保持した。

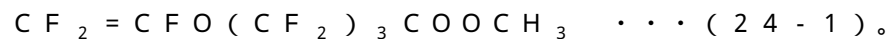
得られた陽イオン交換膜から、ダンベル(測定部の幅:1cm)を、溝と平行に切り出した。該ダンベルを、低速度変位型のインストロン式強度測定装置に取り付け、50mm/分の引張り速度で引っ張った。最大強度および伸度を測定した。

【0056】

[例1]

化合物(11)と化合物(24-1)とを、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを用い、トリクロロトリフルオロエタン中で共重合し、イオン交換容量1.25ミリ当量/g乾燥樹脂のポリマーG1を得た。

20



該ポリマーG1を押出成形して、厚さ20μmのフィルムF1を得た。

【0057】

同様に、化合物(11)と化合物(24-1)とを、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを用い、トリクロロトリフルオロエタン中で共重合し、イオン交換容量1.45ミリ当量/g乾燥樹脂のポリマーG2を得た。

該ポリマーG2を押出成形して、厚さ145μmのフィルムF2を得た。

フィルムF1とフィルムF2とを、温度200℃、圧力25kg/cm²の条件にて5分間圧縮成形して、積層膜(膜本体)を得た。

30

【0058】

平均粒子径1μmの酸化ジルコニウム粒子10質量部、メチルセルロースを2質量%含む水溶液(粘度:1500センチポイズ)0.4質量部、水19質量部、シクロヘキサノール2質量部およびシクロヘキサノン1質量部を含む混合物を混練し、ペーストを得た。

該ペーストを、メッシュ数200、厚さ75μmのテトロン製スクリーン、厚さ30μmのスクリーンマスクを施した印刷板およびポリウレタン製のスキージを用いたスクリーン印刷法によって、積層膜のフィルムF2側(陽極側)の表面に塗布し、空気中で乾燥させ、陽極側の多孔質層を形成した。

【0059】

40

平均粒子径0.3μmの酸化ケイ素粒子10質量部、メチルセルロースを2質量%含む水溶液(粘度:1500センチポイズ)0.4質量部、水19質量部、シクロヘキサノール2質量部およびシクロヘキサノン1質量部を含む混合物を混練し、ペーストを得た。

該ペーストを、前記スクリーン印刷法によって、積層膜のフィルムF1側(陰極側)の表面に塗布し、空気中で乾燥させ、陰極側の多孔質層を形成し、積層体L1を得た。

【0060】

該積層体L1を、温度160℃、圧力30kg/cm²の条件にて、二枚の平板に3分間挟み、膜本体に多孔質層を圧着させた。

陽極側の多孔質層は、酸化ジルコニウム粒子を1.0mg/cm²含み、厚さは、10

50

μm であった。

陰極側の多孔質層は、 $-\text{炭化ケイ素粒子を } 0.7\text{ mg/cm}^2 \text{ 含み、厚さは、 } 10\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0061】

ポリエチレンテレフタレート（融点 253°C ）からなる芯部と、該芯部の周囲を被覆する、ポリエチレンテレフタレート（融点 194°C ）からなる鞘部とからなる芯鞘繊維を6本束ねた系を用意した。該系の織度は、30デニールであった。

該系を、縦糸および横糸に用いて製織し、平織りの織布を得た。該織布の縦糸および横糸の打ち込み密度は、28本/cmであった。

該織布を、温度 215°C 、圧力 40 kg/cm^2 の条件にて、二枚の平板に3分間挟み、熱処理した。

該織布の交点厚さは、平均で $58\text{ }\mu\text{m}$ であり、開孔率は、平均で36%であった。

【0062】

積層体L1の陽極側の多孔質層の表面に織布をのせ、これらを、金属ロールとラバーロール（ライニングのゴム硬度： 80° 、ライニングの厚さ： 10 mm ）とからなる一対のロールの間に通し、連続的に加熱プレスして密着させた。この際、金属ロールの表面温度は 160°C とし、ラバーロールの表面温度は 90°C とし、圧力は 60 kg/cm 幅とし、通過速度は 40 cm/分 とした。積層体L1に埋め込まれる織布の深さは、織布の厚さの64%であった。

ついで、積層体L1の表面温度が 40°C 以下になるまで冷却し、織布を積層体L1から手で引き剥し、積層体L1の表面に溝が形成された積層体M1を得た。

【0063】

溝の表面幅は、 $49.8\text{ }\mu\text{m}$ であり、溝のピッチは、 $320\text{ }\mu\text{m}$ であり、溝の平均深さは、 $35.3\text{ }\mu\text{m}$ であり、溝の最大深さは、 $41.9\text{ }\mu\text{m}$ であり、溝の最小深さは、 $30.2\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、表面幅/溝は、1.41であった。溝の断面積は、長方形であると仮定した場合、 $1757.9\text{ }\mu\text{m}^2$ となる。

積層体M1の平均厚さは、溝が形成された部分では $114.7\text{ }\mu\text{m}$ であり、溝が形成されていない部分では $150\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0064】

該積層体M1を、25質量%の水酸化ナトリウム水溶液に、 90°C で16時間浸漬して、 $-\text{COOCH}_3$ 基を加水分解して $-\text{COONa}$ 基に変換し、陽イオン交換膜を得た。

該陽イオン交換膜について、膜強度および通水量の測定を行った。結果を表1に示す。

【0065】

〔例2〕

例1と同様にして多孔質層を有する積層体L1を得た。

【0066】

ポリエチレンテレフタレート（融点 253°C ）のみからなる通常の繊維を6本束ねた系を用意した。該系の織度は、30デニールであった。

該系を、縦糸および横糸に用いて製織し、平織りの織布を得た。該織布の縦糸および横糸の打ち込み密度は、35本/cmであった。

該織布の交点厚さは、平均で $85\text{ }\mu\text{m}$ であり、開孔率は、平均で72%であった。

【0067】

例1と同様にして、該織布を積層体L1の陽極側の多孔質層の表面に密着させ、織布を積層体L1から引き剥がし、積層体L1の表面に溝が形成された積層体M2を得た。積層体L1に埋め込まれる織布の深さは、織布の厚さの51%であった。

溝の表面幅は、 $63\text{ }\mu\text{m}$ であり、溝のピッチは、 $280\text{ }\mu\text{m}$ であり、溝の平均深さは、 $49\text{ }\mu\text{m}$ であり、溝の最大深さは、 $59\text{ }\mu\text{m}$ であり、溝の最小深さは、 $32\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、表面幅/溝は、1.29であった。溝の断面積は、半楕円形であると仮定した場合、 $1196.9\text{ }\mu\text{m}^2$ となる。

積層体M2の平均厚さは、溝が形成された部分では $101.4\text{ }\mu\text{m}$ であり、溝が形成さ

れていない部分では150 μmであった。

【0068】

該積層体M2を、25質量%の水酸化ナトリウム水溶液に、90 で16時間浸漬して、 $-COOCH_3$ 基を加水分解して $-COONa$ 基に変換し、陽イオン交換膜を得た。

該陽イオン交換膜について、膜強度および通水量の測定を行った。結果を表1に示す。

【0069】

〔例3〕

例1と同様にして多孔質層を有する積層体L1を得た。

【0070】

例2の織布を、例1と同じ方法で熱処理した。

10

該織布の交点厚さは、平均で75 μmであり、開孔率は、平均で74%であった。

【0071】

例1と同様にして、該織布を積層体L1の陽極側の多孔質層の表面に織布を密着させ、織布を積層体L1から引き剥がし、積層体L1の表面に溝が形成された積層体M3を得た。積層体L1に埋め込まれる織布の深さは、織布の厚さの54%であった。

溝の表面幅は、63.1 μmであり、溝のピッチは、290 μmであり、溝の平均深さは、46.7 μmであり、溝の最大深さは、54.2 μmであり、溝の最小深さは、30.8 μmであった。また、表面幅/溝は、1.35であった。

積層体M3の平均厚さは、溝が形成された部分では105.9 μmであり、溝が形成されていない部分では150 μmであった。

20

【0072】

該積層体M3を、25質量%の水酸化ナトリウム水溶液に、90 で16時間浸漬して、 $-COOCH_3$ 基を加水分解して $-COONa$ 基に変換し、陽イオン交換膜を得た。

該陽イオン交換膜について、膜強度および通水量の測定を行った。結果を表1に示す。

【0073】

【表1】

	繊維	熱処理	通水量 (g/分)	膜強度	
				最大強度 (kg/cm)	伸度 (%)
例1	芯鞘	あり	13.6	7.4	30.0
例2	通常	なし	6.0	7.4	29.8
例3	通常	あり	8.0	7.3	29.3

30

【産業上の利用可能性】

【0074】

本発明の製造方法で得られる陽イオン交換膜は、食塩電解等に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図1】通水量の測定に用いた一方の治具を示す正面図である。

40

【図2】図1のII-II断面図である。

【図3】通水量の測定に用いた他方の治具を示す正面図である。

【図4】図3のIV-IV断面図である。

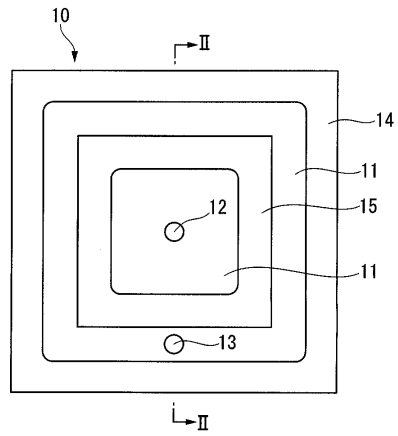
【図5】通水量の測定に用いた装置を示す概略図である。

【符号の説明】

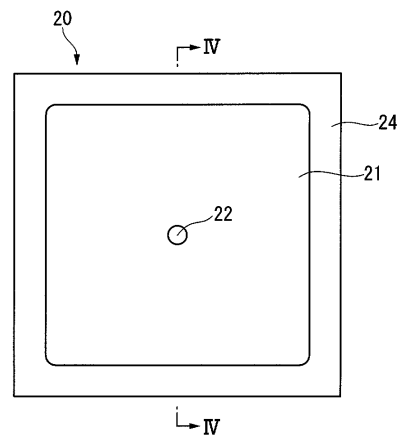
【0076】

30 陽イオン交換膜

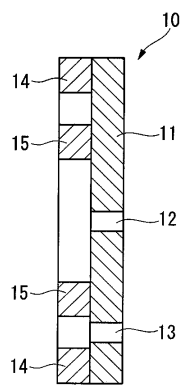
【図 1】



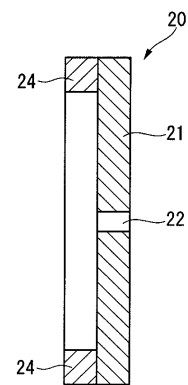
【図 3】



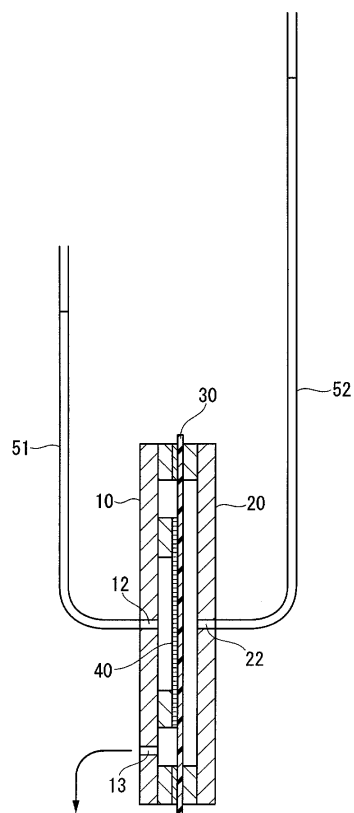
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 小松 健
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 草野 博光
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 山崎 龍二郎
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

審査官 伊藤 寿美

- (56)参考文献 特開平06-279600(JP,A)
特開平06-306193(JP,A)
特開2006-045671(JP,A)
特開平05-179477(JP,A)
特開昭64-055393(JP,A)
特開平08-302492(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 25 B	1 / 00 - 9 / 04 ,
	13 / 00 - 15 / 08
H 01 M	8 / 00 - 8 / 02 ,
	8 / 08 - 8 / 24
C 08 J	5 / 22
B 01 J	47 / 12
B 29 C	59 / 00