

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5923520号
(P5923520)

(45) 発行日 平成28年5月24日 (2016. 5. 24)

(24) 登録日 平成28年4月22日 (2016. 4. 22)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 212/36	(2006. 01)	C O 8 F 212/36
C O 8 F 220/34	(2006. 01)	C O 8 F 220/34
C O 8 F 220/60	(2006. 01)	C O 8 F 220/60
C O 8 F 226/06	(2006. 01)	C O 8 F 226/06
C O 8 F 220/20	(2006. 01)	C O 8 F 220/20

請求項の数 16 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-546237 (P2013-546237)
 (86) (22) 出願日 平成23年12月16日 (2011. 12. 16)
 (65) 公表番号 特表2014-505762 (P2014-505762A)
 (43) 公表日 平成26年3月6日 (2014. 3. 6)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/065312
 (87) 国際公開番号 W02012/087770
 (87) 国際公開日 平成24年6月28日 (2012. 6. 28)
 審査請求日 平成26年12月9日 (2014. 12. 9)
 (31) 優先権主張番号 12/977, 923
 (32) 優先日 平成22年12月23日 (2010. 12. 23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390041542
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州 1 2 3
 4 5、スケネクタデイ、リバーロード、1
 番
 (74) 代理人 100137545
 弁理士 荒川 聡志
 (74) 代理人 100105588
 弁理士 小倉 博
 (74) 代理人 100129779
 弁理士 黒川 俊久
 (74) 代理人 100113974
 弁理士 田中 拓人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸ブロック陰イオン膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマーで含浸した織布又は不織布補強構造を有する酸ブロック陰イオン選択ポリマー膜を製造する方法であって、膜のポリマーが、ラジカル重合開始剤の存在下、(I) エチレン性不飽和脂肪族第三級アミンモノマー、又はビニルピリジンから選択されるエチレン性不飽和芳香族第三級アミンモノマー、(II) 架橋性モノマー、及び(III) ビニルベンジルクロリドの成分を共重合させる段階を含む方法によって製造され、ポリマーが、乾燥樹脂 1 g 当たりの meq で 1. 41 ~ 2. 86 : 1 の第三級アミン : 第四級アミン比を有しており、膜が 93 % 以上の電流効果を有する、方法。

【請求項 2】

成分 (I) : (II) : (III) のモル比が 20 ~ 60 : 30 ~ 70 : 1 ~ 19 であり、(I) と (II) と (III) の合計が 100 モル % に等しい、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

共重合が、非重合性溶媒の不在下で実施される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

成分 (I) がエチレン性不飽和脂肪族第三級アミンを含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

成分 (I) がビニルピリジンから選択されるエチレン性不飽和芳香族第三級アミンを含む、請求項 1 記載の方法。

10

20

【請求項 6】

成分 (I) が、ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA) 及びジメチルアミノプロピルメタクリルアミド (DMA PMA) からなる群から選択されるものを含む、請求項 4 記載の方法。

【請求項 7】

成分 (I) がビニルピリジンである、請求項 5 記載の方法。

【請求項 8】

架橋性モノマーが、ジビニルベンゼン (DVB) 及びエチレングリコールジメタクリレート (EGDM) からなる群から選択されるものを含む、請求項 6 記載の方法。

【請求項 9】

布が、ポリプロピレン織布、ポリエステル織布及びポリアクリル織布からなる群から選択されるものを含む、膜が 12～20 重量%の含水量及び 0.01N NaCl 溶液中 1000Hz で測定して 50～100 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ の抵抗 R を有する、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

布が、ポリプロピレン織布、ポリエステル織布、及びポリアクリル織布、及びモダクリル織布からなる群から選択されるものを含む、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

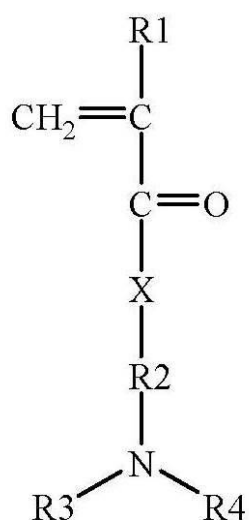
織布又は不織布を含む電気透析装置で使用される種類の陰イオン交換膜であって、布に、成分 (I)、(II) 及び (III) の反応生成物を含むコポリマーで含浸されており、(I) がエチレン性不飽和脂肪族第三級アミンモノマー、又はビニルピリジンから選択されるエチレン性不飽和芳香族第三級アミンモノマー、(II) が架橋性モノマー、(III) がビニルベンジルクロリドであり、コポリマーが、乾燥樹脂 1g 当たりの meq で 1.41～2.86 : 1 の第三級アミン : 第四級アミン比を有しており、膜が 93% 以上の電流効果を有する、陰イオン交換膜。

【請求項 12】

成分 (I) が、式 A 及び式 C からなる群から選択されるものである、請求項 11 記載の陰イオン交換膜。

【化 1】

式 A - 脂肪族第三級アミン



式中、R1 は H 又は CH₃ であり、X は O 又は NH₂ であり、R2 は、低級アルキル (C₁～C₆) アルキレンであり、R3 及び R4 は独立に低級 (C₁～C₆) アルキルから選択さ

10

20

30

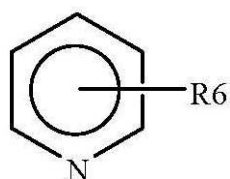
40

50

れる。

【化 2】

式 C - 芳香族第三級アミン



10

式中、R 6 はビニルである。

【請求項 1 3】

成分 (I) : (I I) : (I I I) のモル比が 2 0 ~ 6 0 % : 3 0 ~ 7 0 % : 1 ~ 1 9 % であり、百分率が合計 1 0 0 % になる、請求項 1 2 記載の陰イオン交換膜。

【請求項 1 4】

成分 (I) が、ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA) 及び ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド (DMA PMA) からなる群から選択されるものを含む、
請求項 1 3 記載の陰イオン交換膜。

20

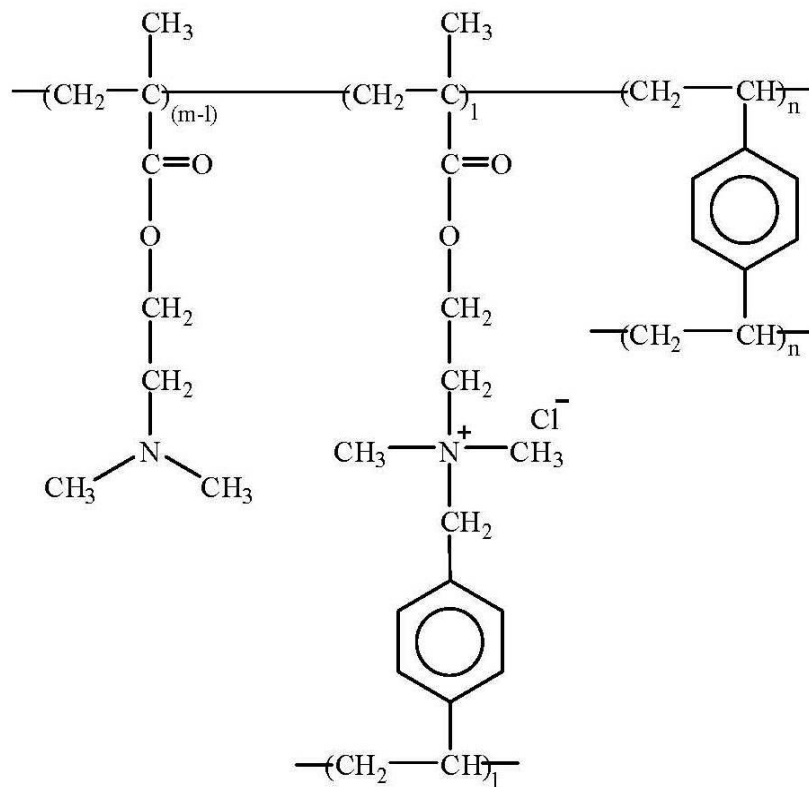
【請求項 1 5】

架橋性モノマー成分 (I I) が、ジビニルベンゼン (DVB) 及び エチレングリコールジメタクリレート (EGDM) からなる群から選択されるものである、請求項 1 4 記載の陰イオン交換膜。

【請求項 1 6】

ポリマー補強布を含む陰イオン交換膜であって、ポリマーが次の構造を有する陰イオン交換膜。

【化 3】



式中、乾燥樹脂 1 g 当たりの meq での $(m-1)/1$ 比は 1.41 ~ 2.86 : 1 である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気透析陰イオン選択膜及びかかる膜を生成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

双極性電気透析 (BPED) は、電気透析水分解法によって塩類溶液から高純度の酸及び塩基溶液が生成され得る膜分離法である。典型的には、かかる ED 機能を実施するために設計された装置は、一对の電極の間にある複数の陽イオン選択膜、双極性膜、及び陰イオン選択膜を含有するスタックからなる。スタックそれ自体が、ユニットセルの集合体を含むことができ、各ユニットセルは、隣接膜間に複数の流路又はチャンネルを形成するように配置された上記の膜を含む。

【0003】

直流電流が双極性膜に適用される場合、水は、アノード及びカソードへそれぞれ移動する OH^- イオン及び H^+ イオンに分離する。陽イオン選択膜は、陰イオンの通過をブロックしながら、陽イオン (Na^+ 、 H^+ などの正電荷を持つイオン) を容易に通過させる。逆に、陰イオン選択膜は、陽イオンの移動を遅らせながら、陰イオン (Cl^- 、 OH^- などの負電荷を持つイオン) を容易に通過させる。 $NaCl$ などの塩類溶液が、陽イオン選択膜と陰イオン選択膜の間のチャンネルの中を通過する場合、その塩類溶液の濃度は激減し、 HCl 及び $NaOH$ が、隣接する酸及び塩基含有チャンネル中に形成される。

【0004】

いくつかの従来技術の ED デバイスに関連して、陰イオン選択膜を横断して H^+ が移動することは問題であると証明された。陰イオン選択膜からのこのプロトンリークは、よく

知られており、Grothuss機構と呼ばれ、この機構により、プロトンは、水分子の水素結合ネットワークを通じて拡散する。 H^+ の実質的な通過又は移動を示す陰イオン選択膜は、電気透析法にとって有害であり、陰イオン輸送電流効果を悪くし、酸及び塩基の濃度を低くし、並びに機器及びエネルギーコストを高くする。

【発明の概要】

【0005】

例示的な一実施形態では、織布又は不織布補強構造を有する種類の酸ブロック陰イオン選択ポリマー膜を製造するための方法が提供される。膜のポリマーは、ラジカル重合開始剤の存在下、(I)エチレン性不飽和脂肪族又は芳香族第三級又は第四級アミンモノマー、(II)架橋性モノマー、及び(III)ビニルベンジルクロリドの成分の共重合を含む方法によって製造される。例示的な一実施形態では、成分(I)：(II)：(III)のモル比は、約20～60：30～70：1～19である。別の例示的な実施形態では、成分I：II：IIIのモル比は、約35～45：45～55：10～15である。前述の百分率は、100モル%に等しい。

10

【0006】

本発明の別の態様において、共重合は、非重合性溶媒の不在下で実施される。

【0007】

別の例示的な実施形態では、膜は、約12～20重量%の含水率及び約93%超の電流効果を有する特徴がある。

【0008】

本発明の別の態様において、電気透析装置において使用される種類の陰イオン交換膜が、提供される。膜は、織布又は不織布を含み、この布に、成分I、II、及びIIIの反応生成物を含むコポリマーで含浸されており、Iはエチレン性不飽和脂肪族又は芳香族第三級又は第四級アミンモノマーであり、IIは架橋性モノマーであり、IIIはビニルベンジルクロリドである。

20

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の一つの態様において、酸ブロック陰イオン選択膜は、(III)ビニルベンジルクロリド(VBC)の存在下、(I)エチレン性不飽和脂肪族又は芳香族第三級又は第四級アミンモノマー及び(II)架橋性モノマーを共重合させることによって製造される。ラジカル重合開始剤(IV)もまた、存在する。好ましくは、溶媒は使用しない。本明細書において使用されている通り、「酸ブロック」は、膜を通じて H^+ が移動するのを遅らせる能力を増強した陰イオン選択膜を意味する。典型的には、これは、膜の含水量を減少させること及び／又はポリマーの架橋を増加させることによって達成される。

30

【0010】

成分I、II、III、及び開始剤IVを混合して、均質溶液を形成する。得られた溶液を使用して、ポリプロピレン、ポリエステル、アクリル、又はモダクリルの種類の布などの布1枚に含浸する。このように含浸された布を、ガラスプレートの間に挟んで、次に、このガラスのサンドイッチ構造を加熱して、重合を開始する。重合反応の完了後、ガラスシートを取り除くと、ポリマーが含浸された布が残る。

40

【0011】

次に、ポリマー含浸布を、2N HCl溶液などの酸性水浴に浸すことによって膨潤させる。その後、ポリマー含浸布又はシートは、電気透析及びその他の適用における酸ブロック陰イオン選択膜として使用し得る。

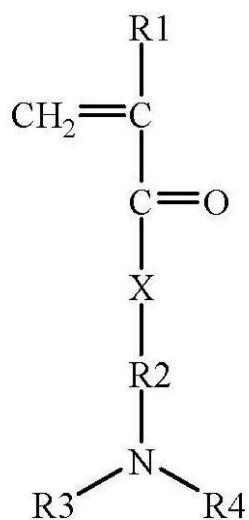
【0012】

成分Iに関して、例示的な脂肪族第三級アミンとしては、次の式Aが挙げられる。

【0013】

【化 1】

式 A - 脂肪族第三級アミン



10

20

式中、R 1 はH又はCH₃であり、XはO又はNHであり、R 2 は低級（C₁～C₆）アルキレンであり、R 3 及びR 4 は独立に低級（C₁～C₆）アルキルから選択される。

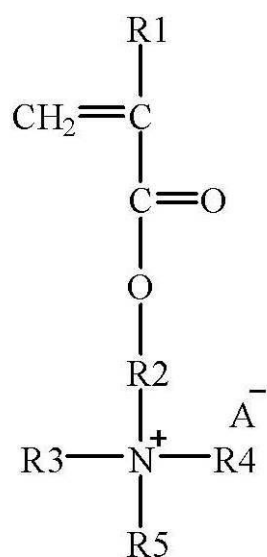
【0014】

成分 I に関して、例示的な脂肪族第四級アミンモノマーとしては、次の式 B が挙げられる。

【0015】

【化 2】

式 B - 脂肪族第四級アミン



30

40

式中、R 1、R 2、R 3、及びR 4 は、式 A で定義した通りであり、R 5 は低級（C₁～C₆）アルキルから選択され、A⁻はハロ、硝酸塩、硫酸塩及びその他の無機又は有機の陰

50

イオンから選択される陰イオンである。

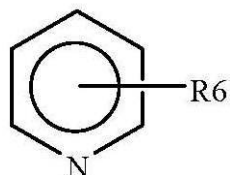
【0016】

成分 I に関して、例示的な芳香族第三級アミンモノマーとしては、次の式 C が挙げられる。

【0017】

【化3】

式 C – 芳香族第三級アミン



10

式中、R6 はビニルである。

【0018】

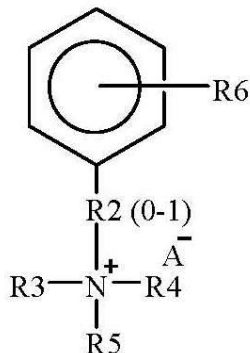
成分 I に関して、例示的な芳香族第四級アンモニウムモノマーとしては、次の式 D が挙げられる。

20

【0019】

【化4】

式 D



30

式中、R6 は式 C と同じであり、R2 が存在するときは、式 A と同じであり、R3、R4、及び R5 は式 B と同じであり、A⁻ は式 B で定義したものと同一である。

40

【0020】

(I) のエチレン性不飽和脂肪族又は芳香族第三級又は第四級アミンモノマーの具体例としては、以下のものが挙げられる。

i) トリメチルアミノエチルメタクリレートクロリド (TMAEMC)

式 B – R1 = CH₃、R2 = Et、R3、R4、及び R5 は、CH₃ であり、A⁻ = Cl⁻

、

i i) ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド (VBTMAC)

式 D – R2 = –CH₂–、R3、R4、及び R5 = CH₃、R6 = ビニル、A⁻ = Cl⁻

、

i i i) ビニルピリジン

50

式 $C-R6$ = ビニル、

i v) ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA)

式 $A-R1 = CH_3$ 、 $X = O$ 、 $R2 = Et$ 、 $R3$ 及び $R4 = CH_3$ 、

v) ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド (DMA PMA)

式 $A-R1 = CH_3$ 、 $X = NH$ 、 $R2 =$ プロピル、 $R3$ 及び $R4 = CH_3$ 。

【0021】

架橋性モノマー I I は一般に、エチレン性不飽和官能基を含有すると記載でき、ジビニルベンゼン (DVB)、エチレングリコールジメタクリレート (EGDM)、エチレングリコールジアクリレート、1, 10-デカンジオールジアクリレート又はジメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド又はビスメタクリルアミド、ドデカメチレンビスアクリルアミド又はビスメタクリルアミド、ジエチレングリコールジアクリレート又はジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、コハク酸ジビニル、スベリン酸ジビニル又はセバシン酸ジビニル等のような、広範囲の種類の既知の架橋剤から選択し得る。

【0022】

使用し得る重合開始剤としては、アゾ開始剤、例えば、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオニトリル) 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオンアミジン) ジヒドロクロリド; 1, 1'-アゾビス (シクロヘキサンカルボニトリル); 純粋な 4, 4'-アゾビス (4-シアノ吉草酸) 等、ペルオキシド開始剤、例えば、ベンゾイルペルオキシド、及び *t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1-ビス (*tert*-アミルペルオキシ) シクロヘキサン; 1, 1-ビス (*tert*-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン; 1, 1-ビス (*tert*-ブチルペルオキシ) シクロヘキサン; 2, 4-ペンタンジオンペルオキシド; 2, 5-ビス (*tert*-ブチルペルオキシ)-2, 5-ジメチルヘキサン; 2-ブタノンペルオキシド; ジ-*tert*-アミルペルオキシド; ジクミルペルオキシド; ラウロイルペルオキシド、*tert*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルカルボネート、*tert*-ブチルペルアセテート、*tert*-ブチルペルオキシド、及び *tert*-ブチルペルオキシベンゾエート等が挙げられる。

【0023】

一実施形態では、成分 (I)、(II)、及び (III) についての追加範囲は成分 I : II : III のモル比、(37~40%) : (48~50%) : (12~13%) である。

【実施例】

【0024】

実施例 1 (A-1)

ABA-091509-ビニルピリジン/DVB/VBC/PP470

4-ビニルピリジン 12 g (0.108 モル) とビニルベンジルクロリド (VBC) 6 g (0.039 モル) と 80%ジビニルベンゼン (DVB) 24 g (0.147 モル) との混合物に、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.8 g (1.9 重量%) を加える。得られた溶液は、いずれの非重合性溶媒も添加しない透明の溶液である。下にガラス 1 枚を入れた 6.5 インチ × 6.5 インチの大きさの Mylar (登録商標) トレー中に、溶液を注ぎ、ポリエステル布 1 枚を、溶液中に広げて入れ、次に、Mylar シート 1 枚を、布の上に広げる。布と Mylar シートを交互に間隔をあけて配置して 3 層のパッケージを形成し、ガラス 1 枚を、集合体の上に置く。次に、パッケージを、2 時間、90℃の温度のオープンへ移動する。パッケージを分解して、補強膜シート 3 枚を得る。次に、膜シートを、2 N 塩酸溶液中に入れ、平衡するまで膨潤させる。最終膜は、塩から鉍酸を回収するために双極性電気透析において使用できる酸効率陰イオン膜 (acid efficiency anion membrane) である。

【0025】

実施例 2 (A-2)

ABA-092409-DMAEMA/DVB/VBC/PP447

ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA) 10 g (0.0604 モル) とビニルベンジルクロリド (VBC) 3 g (0.0189 モル) とジビニルベンゼン (DVB) 12 g (0.0735 モル) との混合物に、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.5 g (2.0 重量%) を加える。得られた溶液は、いずれの非重合性溶媒も添加しない透明の溶液である。下にガラス1枚を入れた6.5インチ×6.5インチの大きさのMylarトレ中に、溶液を注ぎ、ポリプロピレン (#477) 布1枚を、溶液中に広げて入れる。次に、Mylarシート1枚を、布の上に置く。別の布とMylarシートを、溶液中に入れる。布とMylarシートを交互に間隔を空けて配置して3層のパッケージを形成し、ガラス1枚を、集合体の上に置く。次に、パッケージをオープンへ移動し、2時間、90℃の温度で維持する。パッケージを分解して、補強膜シート3枚を得る。次に、膜シートを、2N HCl 溶液中に入れ、平衡するまで膨潤させる。最終膜は、塩から鉍酸を回収するために双極性電気透析において使用できる酸効率陰イオン膜である。

10

【0026】実施例3 (A-3)ABA-100609-DMAEMA/DVB/VBC/PE

ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA) 60 g (0.363 モル) とビニルベンジルクロリド (VBC) 18 g (0.114 モル) と80%ジビニルベンゼン (DVB) 72 g (0.442 モル) との混合物に、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート 3 g (2 重量%) を加える。得られた溶液は、いずれの非重合性溶媒も添加しない透明の溶液である。下にガラス1枚を入れた10インチ×11インチの大きさのMylarトレ中に、溶液を注ぎ、ポリエステル布1枚を、溶液中に広げて入れ、次に、Mylarシート1枚を、布の上に広げる。布とMylarシートを交互に間隔を空けて配置して3層のパッケージを形成し、ガラス1枚を、集合体の上に置く。次に、パッケージを、2時間、90℃の温度のオープンへ移動する。パッケージを分解して、補強膜シート3枚を得る。次に、膜シートを、2N塩酸溶液中に入れ、平衡するまで膨潤させる。最終膜は、塩から鉍酸を回収するために双極性電気透析において使用できる酸効率陰イオン膜である。

20

【0027】実施例4

上述の膜及びいくつかのその他の市販の膜で、膜セル試験を実施した。米国特許第4822471号の実施例2に述べられている方法によって、膜電流効果を測定した。電流効果の%は、電流の所与の%量が、陰イオン膜を通じて陰イオンを輸送するのに使用されることを意味する。電流の残りの%は、陰イオン膜を通じて水素が漏れることを表す。表記「強」塩基は、第四級アミン官能基を意味し、「弱」塩基は、第三級アミン官能基を示す。2N NaCl 溶液中に膜を浸し、遊離Cl⁻イオンを洗い落とすことによって、膜をCl⁻ (塩化物) の形態に、最初に変換することで、膜中の第四級アミンを測定する。次に、硝酸ナトリウム溶液などの別の塩を使用して、膜からCl⁻イオンを交換して取り出し、Cl⁻を滴定する。このようにして、乾燥樹脂1g当たりのmeqで、膜中の第四級アミンの最大容量を計算することが可能である。膜中の第三級アミンを測定するために、第四級及び第三級アミンを含む総アミンを測定する。次に、第四級アミンの量を、存在する総アミン量から差し引く。膜中に存在する第四級及び第三級アミンを含む総アミンを測定するために、HCl を添加することによって、第三級アミンを塩に、最初に変換する (これはまた、第四級アミンをCl⁻形態に変換する)。次に、100%エタノール溶液を使用して、過剰HCl を洗い落とす。次に、硝酸ナトリウム溶液を使用して、Cl⁻イオンを交換して取り出し、Cl⁻イオンを滴定する。その後、アミンの総量を計算できる。以下の結果が得られ、表Iに示す。

30

40

【0028】

【表 1】

表 I

膜	組成	Cap (強塩基) meq/g	Cap (弱塩基) meq/g	水 %	R ohm-cm ²	厚さ cm	電流効果 %
C-1	市販脂肪族陰イオン膜	2.5	0	45	8	0.055	~50
C-2	市販芳香族陰イオン膜	2.2	0	35	12	0.060	~65
A-1	ビニルピリジン/DVB/VBC/PP	0.9	1.27	13.8	49	0.030	93 以上
A-2	DMAEMA/DVB/VBC/PP	0.53	1.52	17	98	0.062	93 以上
A-3	DMAEMA/DVB/VBC/PE	0.77	1.69	13.9	68	0.028	94 以上
C-3*	下記参照	0	0.92	12.4	N/A	0.0165	N/A
C-4**	下記参照	0	1.17	9.1	N/A	0.0125	N/A
C-5	下記参照	N/A	N/A	N/A	40	0.012	92 以上

C-3 - フルオロポリマーに放射線グラフトしたポリ(ビニルピリジン); Solvay 社

から市販の Solvay ARA

* *Journal of Membrane Science*, 326 (2009) 650-658 所載のデータ

C-4 - フルオロポリマーに放射線グラフトしたポリ(ビニルピリジン); Solvay 社

から市販の Solvay AW

** *Journal of Membrane Science*, 110 (1996) 181-190 所載のデータ

C-5 - ビニルピリジン/DVB/ポリ塩化ビニル膜; 旭硝子 (株) から市販

実施例 5

(092509-470)

ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド (DMAEMA) 46 g (0.257 モル) とビニルベンジルクロリド (VBC) 12.8 g (0.084 モル) と 80% ジビニルベンゼン (DVB) 48 g (0.295 モル) との混合物に、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート 2.1 g (2 重量%) を加える。得られた溶液は、いずれの非重合性溶媒も添加しない透明の溶液である。下にガラス 1 枚を入れた 10 インチ×11 インチの大きさの Mylar トレー中に、溶液を注ぎ、ポリプロピレン布 1 枚を、溶液中に広げて入れ、次に、Mylar シート 1 枚を、布の上に広げる。布と Mylar シートを交互に間隔を空けて配置して 3 層のパッケージを形成し、ガラス 1 枚を、集合体の上に置く。次に、パッケージを、2 時間、90℃の温度のオーブンへ移動する。パッケージを分解して、補強膜シート 3 枚を得る。次に、膜シートを、2 N 塩酸溶液中に入れ、平衡するまで膨潤させる。最終膜は、塩から鉍酸を回収するために双極性電気透析において使用できる酸効率陰イオン膜である。

【0029】

比較例 (C-6)

(ABA-#082809VP/DVB/PP470)

4-ビニルピリジン 15 g (0.136 モル) と 80% ジビニルベンゼン (DVB) 30 g (0.184 モル) との混合物に、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.8 g (1.9 重量%) を加える。ビニルベンジルクロリド (VBC) は、溶液に加えなかった。得られた溶液は、いずれの非重合性溶媒も添加しない透明の溶液である。6.5 インチ×6.5 インチの大きさの Mylar トレー中に、溶液を注ぎ、ポリプロピレン布 1 枚を、溶液中に広げて入れ、次に、Mylar シート 1 枚を、布の上に広げる。布と Mylar シートを交互に間隔を空けて配置して 3 層のパッケージを形成し、ガラス 1 枚を、集合体の上に置く。次に、パッケージを、2 時間、90℃の温度のオーブンへ移動する。パッケージを分解して、補強膜シート 3 枚を得る。次に、膜シートを、2 N 塩酸溶液中に入れ、平衡に達するまで膨潤させる。最終膜は、酸効率陰イオン膜である。膜の特性を、以下の表 I I に記載する。

【0030】

【表 2】

表 II

試料	Cap 強塩基 Meq/g	Cap 弱塩基 Meq/g	水 %	抵抗* ohm-cm ²	厚さ cm	%C.E.
A-1	0.9	1.27	12.8-14.0	49	0.030	93-97
C-6	0.0	2.85	15.9-18.3	98	0.036	86-93

*抵抗は 0.01N NaCl 溶液中 1000 Hz で測定。

10

膜 A-1 は、第三級アミン（ビニルピリジン）と VBC の反応によって、第四級アミン（強塩基）、第三級アミン（弱い塩基）及びより高い架橋度を含有し、含水量がより少なく、電流効果がより高いが、抵抗の小さい膜になる。比較の膜（C-6）は、第三級アミン（弱塩基）のみを含有し、含水量が少なく、電流効果が高いが、抵抗のはるかにより高い膜になる。

【0031】

実施例 6

（米国特許第 4 8 2 2 4 7 1 号－実施例 2 と同様の手順）

酸溶液中で使用される場合、従来技術との比較として、3 コンパートメント電気透析試験セルを使用して、本発明の膜の電流効果（C. E.）を測定した。セルは、セルの終端に白金被覆チタンのカソード電極及びアノード電極を含み、電極間に 2 枚の膜が挟まれ、お互いから及び電極からの位置に液体の入ったコンパートメントを形成するためのガスケットスペーサーを有していた。したがって、配置は、以下の通りであった：試験される陰イオン交換膜、中間コンパートメント、市販型の陽イオン交換膜（GE CR61CMP）、アノードコンパートメント及び最後にアノード電極。

20

【0032】

試験セルに取り付けた膜は、25 cm²の活性膜を有し、各コンパートメントはそれぞれ、液体体積約 40 ml 及び活性断面積 25 cm²を有していた。セル中の溶液は、カソードコンパートメント中に 1 N HCl、中央コンパートメント中に 0.5 N HCl、及びアノードコンパートメント中に 0.5 N H₂SO₄を含んでいた。マグネチックスターラーを使用して、溶液を攪拌し、25℃の温度で維持した。各試験運転は、20 分間、20 mA/cm²で動かし、その時間に、セル中の酸濃度を滴定で測定した。結果を、以下の通り表 III に示す。

30

【0033】

【表 3】

表 III

	陰イオン膜	% C.E.
C-1	脂肪族第四級アンモニウム型	~50%
C-2	芳香族第四級アンモニウム型	~65%
C-7	米国特許第 4,822,471 号(実施例 2)の記載による非四級化第三級アミン型の脂肪族酸効率膜	80.2%
C-8	非四級化第三級アミン型の芳香族酸効率膜	86-93%
A-1 A-2 A-3	架橋度の高い非四級化第三級アミン及び第四級アミン型の本発明の酸効率膜	93% 以上

40

ビニルピリジン／DVB 又は DMAEMA／DVB 又は DMAEMA／DVB の混合物に、VBC を添加することによって、混合物が均質になったことは、明らかである。した

50

がって、重合のために溶媒を必要としなかった。重合に際して、VBCはまた、第三級アミンの一部と反応し、高架橋度を伴う第四級と第三級アミンの両方を有する膜を、結果として生成する。表 I I I に示された通り、試験された A-3 膜は、非常に高い 93% 以上の酸電流効果を示した。

【0034】

当発明者らは、VBCを添加して、ビニルピリジン、DMAEMA、DMA PMA などのモノマー中の第三級アミンの一部と反応させることによって、得られた膜中の第四級及び第三級アミンの割合を調節でき、また、膜架橋を増加させることができる。高い電流効果は、膜の結果としてもたらされた高い架橋度及び少ない含水量によって、DMAEMA、DMA PMA などの脂肪族モノマーから得ることができる。抵抗はまた、膜中に第四級アミンを導入することで、低下する。

10

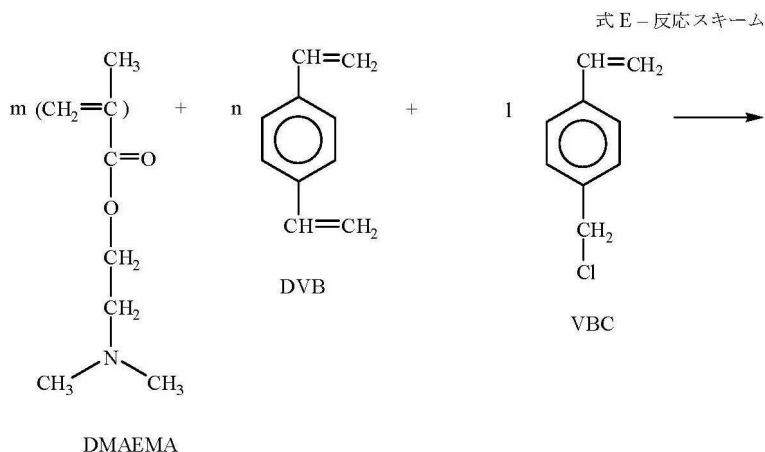
【0035】

本発明の一つの好ましい態様において、陰イオンブロック選択膜は、(I) DMAEMC、(I I) DVB、及び(I I I) VBCの重合反応生成物である。モル比 I : I I : I I I は、20~60 : 30~70 : 1~19 程度、より好ましくは 37~45 : 45~55 : 10~15 であり得る。好ましい開始剤は、 α -ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエートである。より具体的には、この反応は、式 E に示す以下の反応スキームで示され、得られたポリマーは、式 F で示される。

【0036】

【化 5】

20

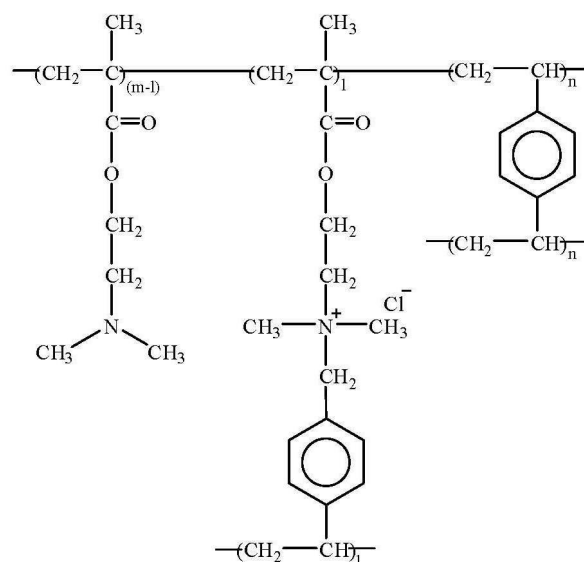


30

【0037】

【化 6】

式F—得られるポリマー



10

20

本発明の酸ブロック陰イオン膜はさらに、含水量約１２～２０％、好ましくは約１３～１８％を有する特徴がある。さらに、膜は、約９３％以上の電流効果を示し、存在する総アミンに基づき、第四級アミン官能基約２０～７０％を有し、さらにより特定の範囲約３０～４０％が、本明細書に示す特定の実施例によって実証される。

【 0 0 3 8 】

本明細書に記載された実施形態は、例示的にすぎず、当業者が、添付の特許請求の範囲に定義される本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、多くの変形及び変更を行えることが理解されるであろう。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 0 8 J	5/22	(2006.01)	C 0 8 J	5/22 1 0 4
B 0 1 D	69/02	(2006.01)	C 0 8 J	5/22 C E S
B 0 1 D	69/10	(2006.01)	C 0 8 J	5/22 C E Y
B 0 1 D	69/12	(2006.01)	C 0 8 J	5/22 C F D
B 0 1 D	71/26	(2006.01)	B 0 1 D	69/02
B 0 1 D	71/28	(2006.01)	B 0 1 D	69/10
B 0 1 D	71/40	(2006.01)	B 0 1 D	69/12
B 0 1 D	71/48	(2006.01)	B 0 1 D	71/26
B 0 1 J	47/12	(2006.01)	B 0 1 D	71/28
B 0 1 J	41/14	(2006.01)	B 0 1 D	71/40
C 0 8 F	2/00	(2006.01)	B 0 1 D	71/48
			B 0 1 J	47/12 D
			B 0 1 J	41/14 F
			B 0 1 J	41/14 G
			C 0 8 F	2/00 C

(72)発明者 ツェン, ヨンチャン
アメリカ合衆国、ペンシルバニア州・19053、ソマートン・ロード、4636番、ジーイー・
オーター・アンド・プロセス・テクノロジーズ

(72)発明者 バーバー, ジョン
アメリカ合衆国、ペンシルバニア州・19053、ソマートン・ロード、4636番、ジーイー・
オーター・アンド・プロセス・テクノロジーズ

審査官 大▲わき▼ 弘子

(56)参考文献 特表2013-545595 (JP, A)
特開2003-026830 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 F 2 1 2 / 3 6
B 0 1 D 6 9 / 0 2
B 0 1 D 6 9 / 1 0
B 0 1 D 6 9 / 1 2
B 0 1 D 7 1 / 2 6
B 0 1 D 7 1 / 2 8
B 0 1 D 7 1 / 4 0
B 0 1 D 7 1 / 4 8
C 0 8 F 2 2 0 / 2 0
C 0 8 F 2 2 0 / 3 4
C 0 8 F 2 2 0 / 6 0
C 0 8 F 2 2 6 / 0 6
C 0 8 J 5 / 2 2
C 0 8 F 2 / 0 0
CAplus/REGISTRY (STN)