

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/050992 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 71/40 (2006.01) *B01J 47/12* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) *C08F 220/58* (2006.01)
B01D 71/82 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
B01J 39/20 (2006.01) *C08J 5/22* (2006.01)
B01J 41/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/076113
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 26 日(26.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-218751 2012 年 9 月 28 日(28.09.2012) JP
特願 2013-045951 2013 年 3 月 7 日(07.03.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高本 哲文(TAKAMOTO, Tetsufumi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 天生 聡仁(AMAO, Akihito); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 戸井原 渚(TOIHARA, Nagisa); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 池田 森人(IKEDA, Morihito); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 佐野 聡(SANO, Satoshi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島

5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 小玉 啓祐(KODAMA, Keisuke); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 1 0 号 石井ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FUNCTIONAL POLYMER MEMBRANE, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 高分子機能性膜及びその製造方法

(57) Abstract: A functional polymer membrane wherein the hole volume fraction of a composition, which contains a polymerizable compound (A) and a copolymerizable monomer (B), is between 0.6% and 3.0%, inclusive, after the composition was subjected to hardening reaction.

(57) 要約: (A) 重合性化合物及び (B) 共重合モノマーを含有する組成物を硬化反応させてなる空孔体積分率が 0.6% 以上 3.0% 以下の高分子機能性膜。



WO 2014/050992 A1

明 細 書

発明の名称： 高分子機能性膜及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、イオン交換膜、逆浸透膜、正浸透膜またはガス分離膜等に有用な高分子機能性膜及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 高分子機能性膜として、各種の機能を有する膜として、イオン交換膜、逆浸透膜、正浸透膜またはガス分離膜等が知られている。

例えば、イオン交換膜は、電気脱塩（E D I : E l e c t r o d e i o n i z a t i o n）、連続的な電気脱塩（C E D I : C o n t i n u o u s E l e c t r o d e i o n i z a t i o n）、電気透析（E D : E l e c t r o d i a l y s i s）、逆電気透析（E D R : E l e c t r o d i a l y s i s r e v e r s a l）等に用いられる。

電気脱塩（E D I）は、イオン輸送を達成するためにイオン交換膜と電位を使用して、水性液体からイオンが取り除かれる水処理プロセスである。従来のイオン交換のような他の浄水技術と異なり、酸または苛性ソーダのような化学薬品の使用を要求せず、超純水を生産するために使用することができる。電気透析（E D）および逆電気透析（E D R）は、水および他の流体からイオン等を取り除く電気化学の分離プロセスである。

[0003] イオン交換膜では、膜抵抗の改良研究が行われている。（例えば、特許文献1～3参照）。電気脱塩（E D I）、電気透析（E D）、逆電気透析（E D R）では、水および他の流体からイオン等を取り除かれた脱塩水と除去されたイオン等の濃縮水が生成する。そのため、分離プロセス中でイオン交換膜と接触する流体の濃度が変化する。よって、広範囲な濃度の流体接触時の高分子機能性膜としての更なる性能の向上が求められている。また、さらに、これ以外の高分子機能性膜の特性の向上も要求されるようになってきている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：国際公開第2011/073637号パンフレット
特許文献2：国際公開第2011/073638号パンフレット
特許文献3：国際公開第2011/025867号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明者らの研究では、従来の高分子機能性膜は、例えば、膜抵抗および透水率はさらに向上することができる余地があり、膜抵抗と透水率をさらに低下させることにより、高分子機能性膜としての機能を格段に高められる可能性があることが分かった。
- [0006] 本発明は、選択透過性（輸率）に優れ、透水率および電気抵抗が低く、広範な用途に用いることができる、高分子機能性膜およびその製造方法を提供することを課題とする。その中でも特に、本発明は、膜抵抗および透水率が低く、イオンの輸率に優れた、イオン交換膜としての高分子機能性膜およびその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは上記問題点に鑑み、高分子機能性膜に適した膜構造について鋭意研究を行った。その結果、特定の構造を有する重合性化合物を含有する組成物を硬化反応させ、空孔体積分率が所定の範囲内となるように調整した高分子機能性膜は、良好なイオンの輸率を示すだけでなく、イオン交換膜として用いた際に電気抵抗が低く、また、低透水率を示すことを見いだした。本発明はこれらの知見に基づき成されるに至った。
- [0008] すなわち、本発明の上記課題は下記的手段により解決された。
- <1> (A) 重合性化合物及び (B) 共重合モノマーを含有する組成物を硬化反応させてなる空孔体積分率が0.6%以上3.0%以下の高分子機能性膜。

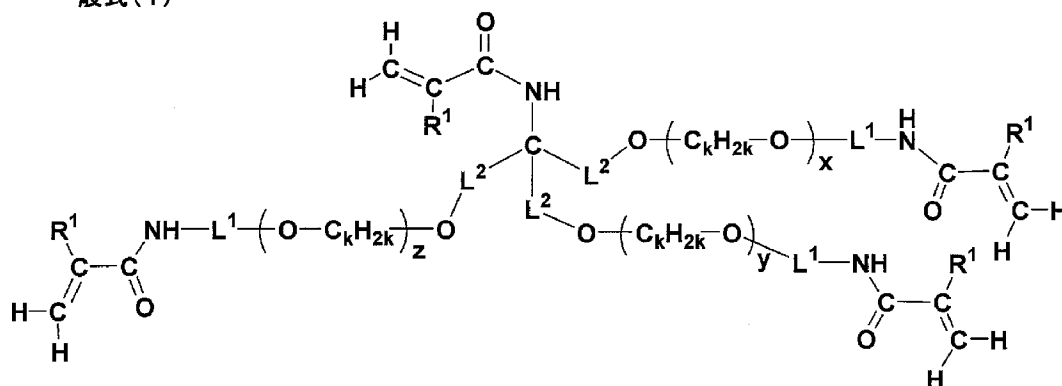
<2> (A) 重合性化合物が分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有し、水溶性である<1>に記載の高分子機能性膜。

<3> (A) 重合性化合物が、(メタ)アクリレート化合物、(メタ)アクリルアミド化合物、ビニルエーテル化合物、芳香族ビニル化合物、N-ビニルアミド化合物およびアリル化合物から選択される化合物である<1>または<2>に記載の高分子機能性膜。

<4> (A) 重合性化合物が、下記一般式(1)で表される化合物であり、かつ(B)共重合モノマーが、単官能重合性化合物である<1>~<3>のいずれかに記載の高分子機能性膜。

[0009] [化1]

一般式(1)



[0010] (一般式(1)中、R¹は水素原子またはメチル基を表す。L¹は炭素数2~4の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表す。ただし、L¹において、L¹の両端に結合する酸素原子と窒素原子とがL¹の同一の炭素原子に結合した構造をとることはない。L²は2価の連結基を表す。kは2または3を表す。x、yおよびzは、各々独立に0~6の整数を表し、x+y+zは0~18を満たす。)

<5> (B) 共重合モノマーに対する(A)重合性化合物のモル比rが、0.1<r<3.5である<1>~<4>のいずれかに記載の高分子機能性膜。

<6> (B) 共重合モノマーが、解離基を有する<1>~<5>のいずれかに記載の高分子機能性膜。

<7>解離基が、スルホ基もしくはその塩、カルボキシ基もしくはその塩、アンモニオ基およびピリジニオ基から選択される<6>に記載の高分子機能性膜。

<8>解離基が、スルホ基もしくはその塩またはカルボキシ基もしくはその塩である<6>または<7>に記載の高分子機能性膜。

<9> (B) 共重合モノマーが、(メタ) アクリレート化合物または(メタ) アクリルアミド化合物である<1>~<8>のいずれかに記載の高分子機能性膜。

<10>組成物の全固形分100質量部に対し、(A) 重合性化合物の固形分含有量が10~85質量部である<1>~<9>いずれかに記載の高分子機能性膜。

<11>支持体を有する<1>~<10>のいずれかに記載の高分子機能性膜。

<12>支持体が合成織布もしくは合成不織布、スポンジ状フィルムまたは微細な貫通孔を有するフィルムである<11>に記載の高分子機能性膜。

<13>支持体がポリオレフィンである<11>または<12>に記載の高分子機能性膜。

<14>高分子機能性膜が、イオン交換膜、逆浸透膜、正浸透膜またはガス分離膜である<1>~<13>のいずれかに記載の高分子機能性膜。

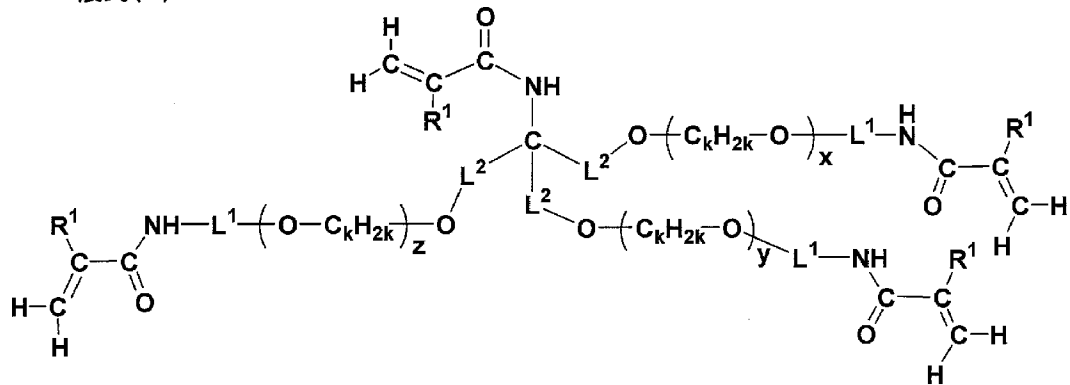
<15> (A) 重合性化合物及び(B) 共重合モノマーを含有する組成物を硬化反応させ、空孔体積分率を0.6%以上3.0%以下とした高分子機能性膜の製造方法。

<16> (A) 重合性化合物が、下記一般式(1)で表される化合物であり、かつ(B) 共重合モノマーが、単官能重合性化合物である<15>に記載の高分子機能性膜の製造方法。

[0011]

[化2]

一般式(1)



[0012] (一般式(1)中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表す。 L^1 は炭素数2～4の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表す。ただし、 L^1 において、 L^1 の両端に結合する酸素原子と窒素原子とが L^1 の同一の炭素原子に結合した構造をとることはない。 L^2 は2価の連結基を表す。 k は2または3を表す。 x 、 y および z は、各々独立に0～6の整数を表し、 $x + y + z$ は0～18を満たす。)

<17>組成物中に、さらに(C)溶媒を含み、組成物の全質量100質量部に対し、溶媒の含有量が1～35質量部である<15>または<16>に記載の高分子機能性膜の製造方法。

<18>(C)溶媒が、水または水溶性溶媒である<17>に記載の高分子機能性膜の製造方法。

<19>組成物を支持体に塗布および／または含浸させた後に硬化反応させる<15>～<18>のいずれかに記載の高分子機能性膜の製造方法。

<20>硬化反応が、組成物にエネルギー線照射して重合する硬化反応である<15>～<19>のいずれかに記載の高分子機能性膜の製造方法。

[0013] 本明細書において、「空孔体積分率」とは、5つの異なる濃度のNaCl溶液で高分子機能性膜（以下、単に「膜」と称することもある。）の電気抵抗を測定し、各濃度のNaCl溶液に浸漬させた際の膜の導電率をA（S/cm²）、各NaCl濃度溶液の単位膜厚あたりの導電率をB（S/cm²）とし、Aをy軸に、Bをx軸とした時のy切片をCとした時、下記式(b)

により算出される値をいう。

[0014] 空孔体積分率 = $(A - C) / B$ (b)

[0015] 本発明における空孔は、標準的な走査型電子顕微鏡 (SEM) の検出限界より小さく、検出限界が 5 nm の JEOL JSM-6335F 電界放射型 SEM を用いても検出できないことから、平均空孔サイズは 5 nm 未満であると考えられる。

具体的には、例えば、JEOL JSM-6335F 電界放射型 SEM にて、2 kV の加速電圧を印加、作動距離 4 mm、絞り 4、試料は厚さ 1.5 nm の Pt でコーティング、倍率は $\times 100,000$ 倍、視野の傾斜 3° の条件で、観察しても検出できない。

なお、SEM の検出限界よりも小さいことから、この空孔は原子間の隙間であることも考えられる。本明細書において、「空孔」とは、原子間の隙間をも含む意味である。

この空孔は高分子機能性膜形成用組成物硬化時の組成物中の溶媒、中和水、塩または組成物硬化時の収縮により形成されたものであると考えられる。

なお、SEM の観察条件は後述する。

[0016] この空孔は、高分子機能性膜の内部に存在する任意の形状の空隙部分であり、独立孔及び連続孔の両方を含む。「独立孔」とは、互いに独立した空孔のことをいい、膜の任意の表面と接していても良い。一方、「連続孔」とは、独立孔がつらなった空孔のことをいう。この連続孔は、膜の任意の表面から細孔が通路状に他の表面まで連続していてもよい。

[0017] また、本明細書において (B) 「共重合モノマー」とは、(A) 重合性化合物と共重合させるモノマーで、(A) 重合性化合物とは化学構造が異なる重合性化合物である。

[0018] さらに、本明細書において「～」とは、その前後に記載される数値を下限值及び上限値として含む意味で使用される。また、「解離基」とは、その成分原子、イオン、原子団等に可逆的に分解することができる基をいう。

[0019] 本明細書において、「(メタ) アクリル」等の記載は、 $-C(=O)CH$

$=CH_2$ および／または $-C(=O)C(CH_3)=CH_2$ を意味するものであり、「(メタ)アクリルアミド」は、アクリルアミドおよび／またはメタクリルアミドを、「(メタ)アクリレート」は、アクリレートおよび／またはメタクリレートを、それぞれ表す。

[0020] また、各一般式において、特に断りがない限り、複数存在する同一符号の基がある場合、これらは互いに同一であっても異なってもよく、同じく、複数の部分構造の繰り返しがある場合は、これらの繰り返しが同一の繰り返しでも、また規定する範囲で異なった繰り返しの混合の両方を意味するものである。

[0021] さらに、各一般式における二重結合の置換様式である幾何異性体は、表示の都合上、異性体の一方を記載したとしても、特段の断りがない限り、E体であってもZ体であっても、これらの混合物であっても構わない。

[0022] なお、本明細書において「化合物」という語を末尾に付して呼ぶとき、あるいは特定の化合物をその名称や式で示すときには、当該化合物そのものに加え、その化学構造式中に解離性の部分構造有するのであれば、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、本明細書において置換基に関して「基」という語を末尾に付して呼ぶとき、あるいは特定の化合物をその名称で呼ぶときには、その基もしくは化合物に任意の置換基を有していてもよい意味である。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、前記(A)成分と前記(B)成分を硬化反応させて、かつ膜の空孔体積分率を0.6%~3.0%にすることにより、輸率に優れ、透水率および電気抵抗が低く、広範な用途に用いることができる、高分子機能性膜およびその製造方法を提供することができる。

[0024] 本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]図1は、下記重合性化合物1の ^1H-NMR スペクトルのチャートであ

る。

[図2]図2は、膜の透水率を測定するための装置の流路を模式的に表したものである

発明を実施するための形態

[0026] 本発明の高分子機能性膜（以後、単に膜とも称す）は、イオン交換、逆浸透、正浸透、ガス分離等を行うために用いることができる。以下、本発明の好ましい実施形態について、前記高分子機能性膜がイオン交換膜としての機能を有する場合を例に挙げて説明する。

[0027] 本発明の高分子機能性膜は、カチオン交換膜またはアニオン交換膜が好ましく、カチオン交換膜が特に好ましい。

膜の厚さは、支持体を有する場合は、支持体を含めて、好ましくは1,000 μm 未満、より好ましくは10～300 μm 、最も好ましくは20～200 μm である。

[0028] 本発明の高分子機能性膜は、膜ならびに得られる膜と接触し続けている任意の多孔性支持体、膜の中に包含されている多孔性支持体および任意の多孔質補強材料の全乾燥質量に基づき、好ましくは0.3 meq/g以上、より好ましくは0.5 meq/g以上、さらに好ましくは0.8 meq/g以上、特に好ましくは1.0 meq/g以上、最も好ましくは1.2 meq/g以上のイオン交換容量を有する。

なお、イオン交換容量の上限は特に制限されるものではないが、4.0 meq/g以下が好ましい。ここで、meqはミリ当量である。

[0029] 本発明の高分子機能性膜のイオン（カチオン交換膜の場合は Na^+ などのカチオン、アニオン交換膜の場合は Cl^- などのアニオン）に対する選択透過性は、好ましくは0.75を超え、より好ましくは0.8を超え、さらに好ましくは0.85を超え、特に好ましくは0.90を超え、理論値の1.0に近づくことが最も好ましい。

[0030] 本発明の高分子機能性膜の電気抵抗（膜抵抗）は、好ましくは10 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 未満、より好ましくは5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 未満、最も好ましくは3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 未満

である。電気抵抗の下限に特に制限はないが、 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であることが実際的である。

このうち、NaClの濃度が、0.5 Mの水溶液での電気抵抗（膜抵抗）は、好ましくは $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 未満、より好ましくは $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 未満、最も好ましくは $3.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 未満であり、NaClの濃度が、4.5 Mの水溶液での電気抵抗（膜抵抗）は、好ましくは $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 未満、より好ましくは $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 未満、最も好ましくは $1.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 未満である。各濃度のNaCl水溶液における電気抵抗の下限に特に制限はないが、 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であることが実際的である。

[0031] なお、膜の電気抵抗、選択透過性は、Membrane Science, 319, 217~218 (2008)、中垣正幸著、膜学実験法, 193~195頁 (1984) に記載されている方法により測定することができる。

[0032] 本発明の機能性複合膜の水中での膨潤率（膨潤による寸法変化率）は、好ましくは30%未満、より好ましくは15%未満、特に好ましくは8%未満である。膨潤率の下限に特に制限はないが、%以上であることが好ましい。膨潤率は、硬化段階で、硬化度、重合度などの適切なパラメーターを選択することにより制御することができる。

[0033] 本発明の機能性複合膜の吸水量は、乾燥膜の質量に対して、好ましくは70%未満、より好ましくは50%未満、さらに好ましくは40%未満、特に好ましくは30%未満である。吸水量の下限に特に制限はないが、5%以上が実際的である。

[0034] 本発明の高分子機能性膜の透水率は、 $20 \times 10^{-5} \text{ mL} / \text{m}^2 / \text{Pa} / \text{hr}$ 以下が好ましく、 $15 \times 10^{-5} \text{ mL} / \text{m}^2 / \text{Pa} / \text{hr}$ 以下がより好ましく、 $12 \times 10^{-5} \text{ mL} / \text{m}^2 / \text{Pa} / \text{hr}$ 以下がさらに好ましく、 $10 \times 10^{-5} \text{ mL} / \text{m}^2 / \text{Pa} / \text{hr}$ 以下が最も好ましい。透水率の下限に特に制限はないが、 $2.0 \text{ mL} / \text{m}^2 / \text{Pa} / \text{hr}$ 以上が実際的である。

[0035] 本発明の機能性複合膜を構成するポリマーの平均質量分子量は、三次元架

橋が形成されているため数十万以上であり、実質的に測定できない。一般的には無限大とみなされる。

[0036] 次に、本発明の高分子機能性膜を製造するための組成物の各成分について説明する。

[0037] 本発明の高分子機能性膜を製造するための組成物は、(A) 重合性化合物、(B) 共重合モノマーを必須成分として含有し、必要に応じて更に、(C) 溶媒、(D) 重合開始剤、(E) 重合禁止剤および(F) アルカリ金属化合物等を含有し、本発明の高分子機能性膜は、この組成物を硬化反応して形成される。

[0038] 以下、本発明の高分子機能性膜を製造するための組成物（以後、本発明の組成物とも称す）に含まれる各成分について説明する。

(A) 重合性化合物

本発明の高分子機能性膜は、重合性化合物を含む本発明の組成物を硬化反応させてなる。重合性化合物は、分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有しており、水溶性であることが好ましい。なお、水溶性であるとは、25℃で蒸留水100質量部に対して、少なくとも10質量部溶解するものであり、好ましくは、少なくとも30質量部溶解するものであり、より好ましくは、少なくとも50質量部溶解するものである。

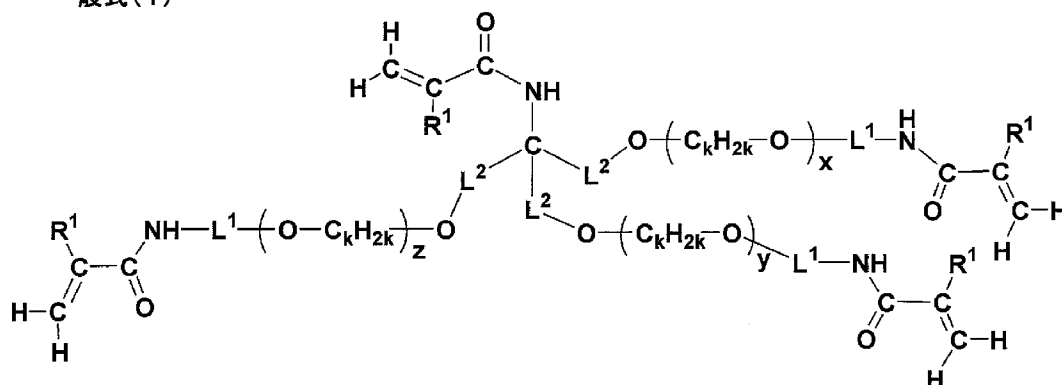
[0039] このような重合性化合物は、例えば、(メタ) アクリレート化合物、(メタ) アクリルアミド化合物、ビニルエーテル化合物、芳香族ビニル化合物、N-ビニル化合物（アミド結合を有する重合性モノマー）、アリル化合物等が挙げられる。これらの中でも、(メタ) アクリレート化合物、(メタ) アクリルアミド化合物が好ましく、中でも2つ以上のアクリルアミド基及び／又はメタクリルアミド基を有する(メタ) アクリルアミド化合物がより好ましい。

このうち、(A) の重合性化合物は、エチレン性不飽和基を2つ以上有するものが好ましく、これによって架橋構造を取りえる架橋性モノマーであることが好ましく、下記一般式(1) または一般式(MA) で表される化合物

が特に好ましく、下記一般式（１）で表される化合物が最も好ましい。このような重合性化合物は、高い重合能及び硬化能を備え、pH耐性、機械強度にも優れる。しかも、例えば、 α 線、 γ 線、X線、紫外線、可視光線、赤外光線、電子線等の活性エネルギー線や熱等のエネルギーを付与することにより、容易に重合して高分子膜を得ることができる。

[0040] 以下に、一般式（１）で表される化合物について説明する。

[0041] [化,3]



[0042] 一般式(1)中、R¹は水素原子またはメチル基を表す。L¹は炭素原子数2～4の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表す。ただし、L¹において、L¹の両端に結合する酸素原子と窒素原子とがL¹の同一の炭素原子に結合した構造をとることはない。L²は2価の連結基を表す。kは2または3を表す。x、yおよびzは、各々独立に0～6の整数を表し、x+y+zは0～18を満たす。

[0043] 一般式(1)中、複数の R^1 は互いに同じでも異なってもよい。 R^1 は、水素原子であることが好ましい。

[0044] 一般式(1)中、複数のL¹は互いに同じでも異なってもよい。L¹のアルキレン基の炭素数は、3または4が好ましく、3がより好ましく、なかでも、炭素数3の直鎖のアルキレン基が特に好ましい。L¹のアルキレン基はさらに置換基を有していてもよく、該置換基としてはアルキル基(好ましくはメチル基)、アリール基、アルコキシ基等が挙げられる。

ただし、 L^1 において、 L^1 の両端に結合する酸素原子と窒素原子とが L^1 の

同一の炭素原子に結合した構造をとることはない。L¹は酸素原子と（メタ）アクリルアミド基の窒素原子とを連結する直鎖または分岐のアルキレン基であり、該アルキレン基が分岐構造をとる場合、両端の酸素原子と（メタ）アクリルアミド基の窒素原子とがアルキレン基中の同一の炭素原子に結合した、 $-O-C-N-$ 構造（ヘミアミナール構造）をとることも考えられる。しかし、本発明で用いる一般式（1）で表される重合性化合物は、このような構造の化合物は含まれない。分子内に $-O-C-N-$ 構造を有すると、該炭素原子の位置で分解が起こりやすい。特に、このような化合物は、保存中に分解されやすく、また水、水分の存在下で分解が促進され、本発明の組成物の保存安定性を低下させる。

[0045] 一般式（1）中、L²における2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、2価の複素環基、またはこれらの組み合わせからなる基等が挙げられ、アルキレン基が好ましい。なお、2価の連結基がアルキレン基を含む場合、このアルキレン基中にはさらに $-O-$ 、 $-S-$ および $-N(R_a)-$ から選ばれる少なくとも1種の基が含まれていてもよい。ここで、R_aは、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。

なお、アルキレン基中に $-O-$ を含むとは、例えば、 $-アルキレン-O-アルキレン-$ のように、連結基の連結鎖のアルキレン基が上記ヘテロ原子を介して連結したものである。

$-O-$ が含まれるアルキレン基の具体例としては、 $-C_2H_4-O-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-O-C_3H_6-$ 等が挙げられる。

[0046] 一般式（1）中、L²がアルキレン基を含む場合、アルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン等が挙げられる。L²のアルキレン基の炭素数は1～6が好ましく、1～3がさらに好ましく、1が特に好ましい。また、このアルキレン基はさらに置換基を有していてもよく、該置換基としてはアルキル基（好ましくはメチル基）、アリール基、アルコキシ基等が挙げられる。

[0047] 一般式(1)中、 L^2 がアリーレン基を含む場合、アリーレン基としては、フェニレン、ナフチレン等が挙げられる。アリーレン基の炭素数は6~14が好ましく、6~10がさらに好ましく、6が特に好ましい。このアリーレン基はさらに置換基を有していてもよく、該置換基としてはアルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

[0048] 一般式(1)中、 L^2 が2価の複素環基を含む場合、この複素環は、5員または6員環が好ましく、縮環していてもよい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であってもよい。2価の複素環基の複素環は、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。なかでも、芳香族複素環が好ましく、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが好ましい。

[0049] 一般式(1)中、2価の複素環基の複素環の2つの結合手の位置は、特に限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能で、2つの結合手はいずれの位置でも構わない。

また、2価の複素環基の複素環は、さらに置換基を有してもよく、該置換基は、アルキル基、アリール基、アルコキシ基等が挙げられる。

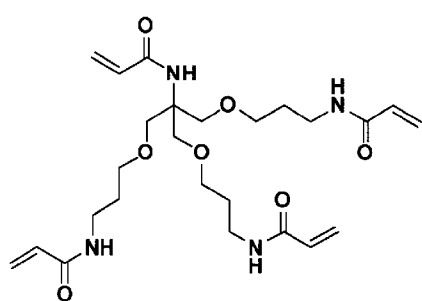
[0050] 一般式(1)中、 k は2または3を表すが、複数の k は互いに同じでも異なってもよい。また、 C_kH_{2k} は直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。

[0051] 一般式(1)中、 x 、 y および z は各々独立に0~6の整数を表し、0~

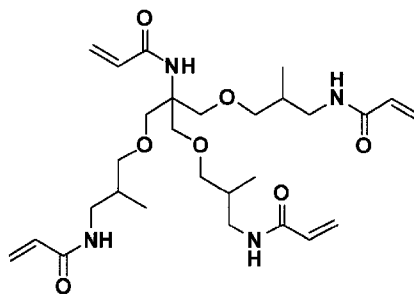
5の整数が好ましく、0～3の整数がより好ましい。 $x + y + z$ は0～18を満たすが、0～15が好ましく、0～9がより好ましい。

[0052] 一般式(1)中、一般式(1)で表される重合性化合物の具体例を下記に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

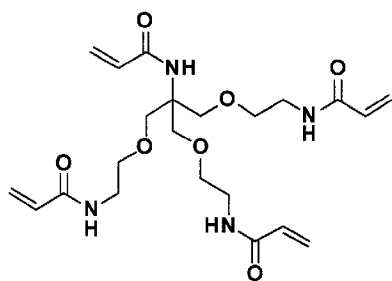
[0053] [化4]



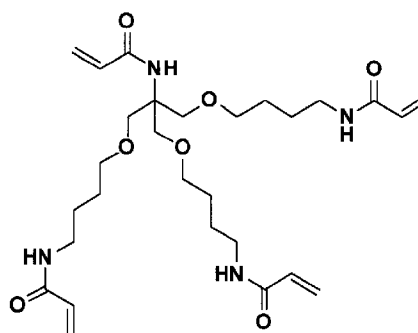
重合性化合物 1



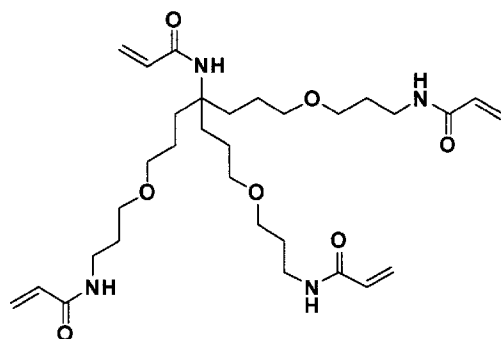
重合性化合物 2



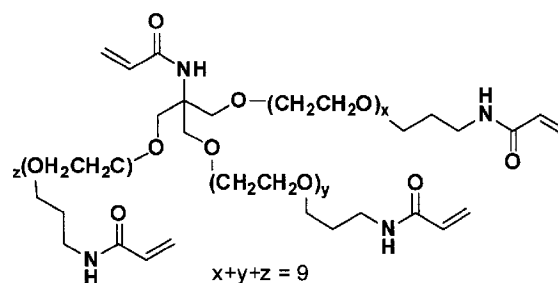
重合性化合物 3



重合性化合物 4



重合性化合物 5



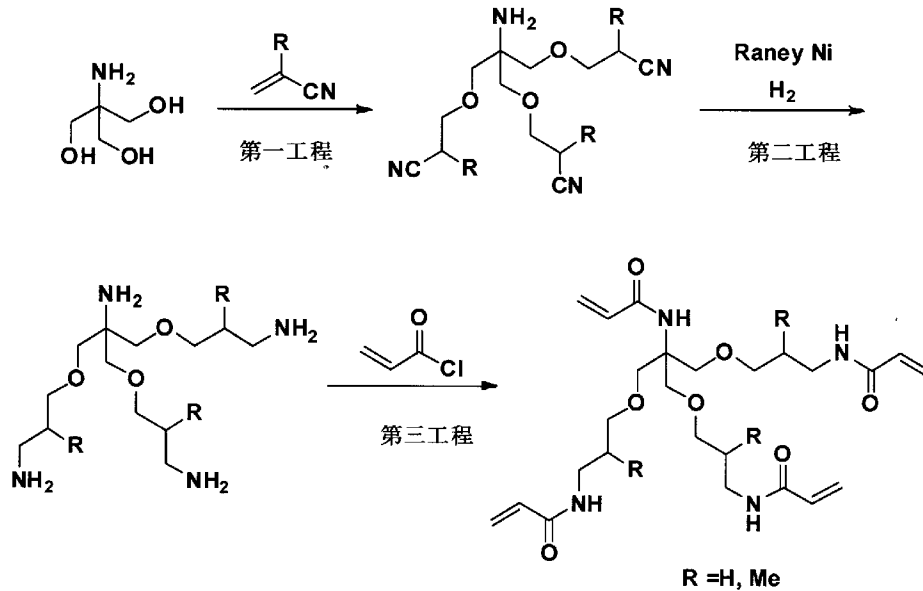
重合性化合物 6

[0054] 一般式（１）で表される重合性化合物は、例えば、下記スキーム１又はスキーム２に従って製造することができる。本発明の高分子機能性膜には、一般式（１）で表される化合物を２種以上組み合わせて用いてもよい。また、

後述の一般式（MA）で表される化合物と組み合わせて使用しても構わない。
。

[0055] [化5]

スキーム 1



[0056] [スキーム 1]

（第一工程）

アクリロニトリルとトリスヒドロキシメチルアミノメタンとの反応によりポリシアノ化合物を得る工程。

この工程の反応は、3～60℃で、2～8時間行なうことが好ましい。

（第二工程）

ポリシアノ化合物を、触媒存在下で水素と反応させ、還元反応によりポリアミン化合物を得る工程。

この工程の反応は、20～60℃で、5～16時間行なうことが好ましい。

。

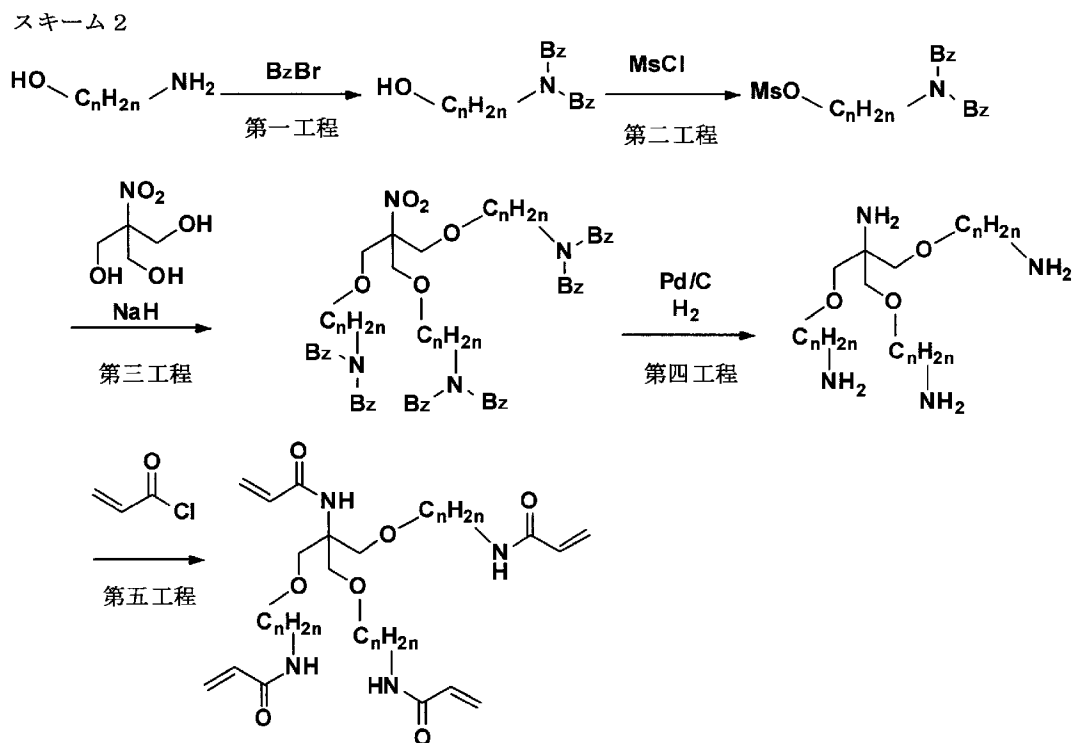
（第三工程）

ポリアミン化合物とアクリル酸クロリド又はメタクリル酸クロリドとのアシル化反応により多官能アクリルアミド化合物を得る工程。

この工程の反応は、3～25℃で、1～5時間行なうことが好ましい。な

お、アシル化剤は、酸クロリドに換えてジアクリル酸無水物又はジメタクリル酸無水物を用いてもよい。なお、アシル化工程で、アクリル酸クロリドとメタクリル酸クロリドの両方を用いることで、最終生成物として同一分子内にアクリルアミド基とメタクリルアミド基とを有する化合物を得ることができる。

[0057] [化6]



[0058] なお、B z はベンジル基を表す。また、M s はメタンスルホニル基を表す。

[0059] [スキーム 2]

(第一工程)

アミノアルコールの窒素原子に、ベンジル基、ベンジルオキシカルボニル基等による保護基導入反応により窒素保護アミノアルコール化合物を得る工程。

この工程の反応は、3～25℃で、3～5時間行なうことが好ましい。

(第二工程)

窒素保護アミノアルコール化合物のOH基に、メタンスルホニル基（上記スキーム2では、代表してこれを記載した）、p-トルエンスルホニル基等の脱離基を導入し、スルホニル化合物を得る工程。

この工程の反応は、3～25℃で、2～5時間行なうことが好ましい。

（第三工程）

スルホニル化合物とトリスヒドロキシメチルニトロメタンとのS_N2反応により、アミノアルコール付加化合物を得る工程。

この工程の反応は、3～70℃で、5～10時間行なうことが好ましい。

（第四工程）

アミノアルコール付加化合物を、触媒存在下で水素と反応させ、水素添加反応によりポリアミン化合物を得る工程。

この工程の反応は、20～60℃で、5～16時間行なうことが好ましい。

（第五工程）

ポリアミン化合物とアクリル酸クロリド又はメタクリル酸クロリドとのアシル化反応により多官能アクリルアミド化合物を得る工程。

この工程の反応は、3～25℃で、1～5時間行なうことが好ましい。なお、アシル化剤は、酸クロリドに換えてジアクリル酸無水物又はジメタクリル酸無水物を用いてもよい。なお、アシル化工程で、アクリル酸クロリドとメタクリル酸クロリドの両方を用いることで、最終生成物として同一分子内にアクリルアミド基とメタクリルアミド基とを有する化合物を得ることができる。

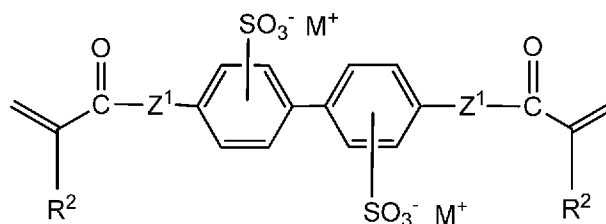
[0060] 上記工程により得られた化合物は、反応生成液から常法により精製できる。例えば、有機溶媒を用いた分液抽出、貧溶媒を用いた晶析、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーなどによって精製できる。

[0061] 次に、一般式（MA）で表される化合物について説明する。

[0062]

[化7]

一般式 (MA)



[0063] 一般式 (MA) 中、 R^2 は水素原子またはアルキル基を表し、 Z^1 は $-\text{O}-$ または $-\text{NR}^b-$ を表す。ここで、 R^b は水素原子またはアルキル基を表す。 M^+ は水素イオンまたはアルカリ金属イオンを表す。

[0064] R^2 におけるアルキル基は直鎖もしくは分岐のアルキル基で、炭素数は 1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 5 がより好ましく、1 ~ 3 が特に好ましい。アルキル基の具体例として、メチル、エチル、*iso*-プロピル、*tert*-ブチル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシルなどが挙げられる。 R^2 は水素原子またはメチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0065] Z^1 は $-\text{O}-$ または $-\text{NR}^b-$ を表し、 $-\text{NR}^b-$ が好ましい。

ここで、 R^b は水素原子またはアルキル基を表すが、該アルキル基は、直鎖もしくは分岐のアルキル基で、炭素数は 1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 5 がより好ましく、1 ~ 3 が特に好ましい。アルキル基の具体例として、メチル、エチル、*iso*-プロピル、*tert*-ブチル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシルなどが挙げられる。

R^b は水素原子、メチル基、エチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0066] M^+ は水素イオンまたはアルカリ金属イオンを表す。アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオンが挙げられ、好ましい。

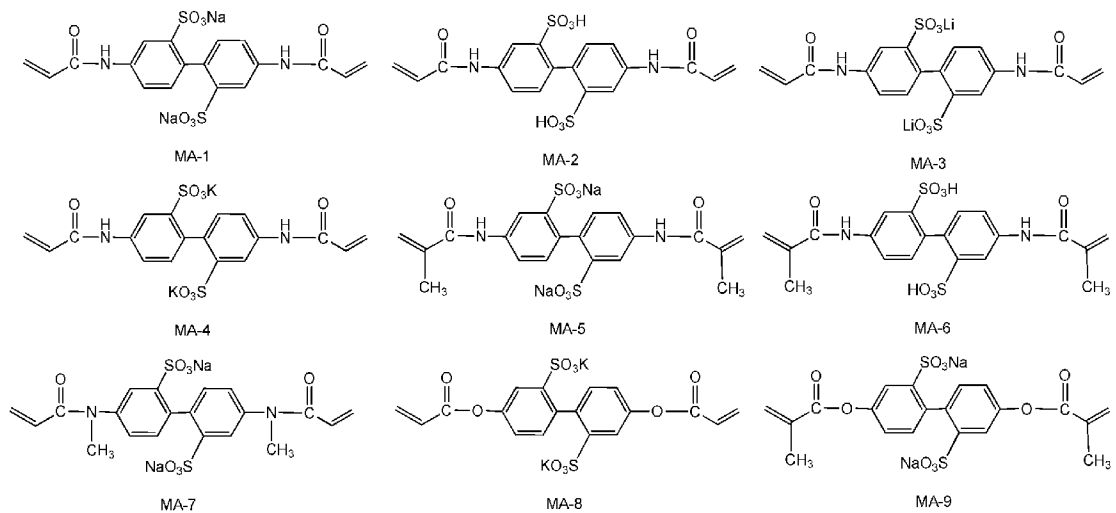
M^+ は、水素イオン、リチウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン

が好ましく、水素イオン、ナトリウムイオンがより好ましく、ナトリウムイオンがさらに好ましい。

上記好ましい範囲内であると所望の硬化性、pH耐性、機械強度、柔軟性に優れる。

[0067] 以下、一般式（MA）で表される化合物の具体例を示すが、これらによって本発明が限定されるものではない。

[0068] [化8]



[0069] これらの化合物は、後述の実施例で示す方法もしくはこれに準じた方法で合成することができる。

[0070] 前記（A）重合性化合物の固形分含有量は、膜形成用組成物の全固形分 100 質量部に対し、10～85 質量部が好ましく、20～85 質量部がより好ましい。

一方、溶媒も含めた膜形成用組成物 100 質量部に対し、前記（A）重合性化合物は 5～60 質量部が好ましく、10～55 質量部がより好ましい。

[0071] （B）共重合モノマー

本発明の機能性高分子膜は、上記（A）重合性化合物と（B）共重合モノマーとを硬化反応、すなわち重合反応することで得られる。

このような共重合モノマーとしては単官能重合性化合物が好ましく、（メタ）アクリレート化合物、（メタ）アクリルアミド化合物、ビニルエーテル化合物、芳香族ビニル化合物、N-ビニル化合物（アミド結合を有する重合

性モノマー)、アリル化合物等が挙げられる。

これらの中でも、得られた機能性高分子膜の安定性、pH耐性から、エステル結合を有さないもの、(メタ)アクリルアミド化合物、ビニルエーテル化合物、芳香族ビニル化合物、N-ビニル化合物(アミド結合を有する重合性モノマー)、アリル化合物が好ましく、(メタ)アクリルアミド化合物が特に好ましい。

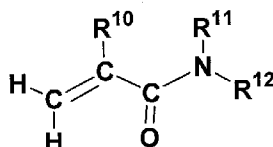
共重合モノマーとしては、例えば、特開2008-208190号公報や特開2008-266561号公報に記載の化合物が挙げられる。

これらの共重合モノマーは、高分子膜の機能付与のため、後述するように、解離基を有するものが好ましい。

[0072] 本発明で用いる(メタ)アクリルアミド構造を有する共重合モノマーとして、下記一般式(2)で表される化合物が好ましい。

[0073] [化9]

一般式(2)



[0074] 一般式(2)中、R¹⁰は水素原子またはメチル基を表す。R¹¹は水素原子または置換もしくは無置換のアルキル基を表し、R¹²は置換もしくは無置換のアルキル基を表す。ここで、R¹¹とR¹²のアルキル基は直鎖でも分岐でも良く、互いに結合して環を形成してもよい。

[0075] R¹⁰は水素原子が好ましい。

R¹¹およびR¹²におけるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、t-オクチル、n-デシル、n-オクタデシルが挙げられる。炭素数は1~18が好ましく、1~12がより好ましく、1~6がさらに好ましい。

[0076] これらのアルキル基は、直鎖もしくは分岐のアルキル基が好ましく、置換

基を有していてもよい。アルキル基の置換基としては、アルキル基、アリー
ル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、ハロゲン原子、ヘテロ
環基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基（アミノ基、アルキルア
ミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含む）、アミド基、スルホ
ンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、スルホ基もし
くはその塩、カルボキシ基もしくはその塩、リン酸基もしくはその塩、オニ
オ基（アンモニオ基、スルホニオ基、ピリジニオ基など）が挙げられ、カチ
オン交換膜では水酸基、スルホ基もしくはその塩、カルボキシ基もしくはそ
の塩、が挙げられる。

[0077] 本発明においては、特に高分子膜の機能を付与するために、このアルキル
基の置換基で機能を付与することが好ましい。このため、上記置換基のなか
でも、解離基、極性の置換基が好ましく、解離基が特に好ましい。

解離基は上記で挙げた、水酸基（特に、フェノール性またはエノール性の
水酸基）、スルホ基もしくはその塩、カルボキシ基もしくはその塩、オニオ
基（アンモニオ基、ピリジニオ基、スルホニオ基など）が好ましく、スルホ
基もしくはその塩、カルボキシ基もしくはその塩、オニオ基がより好ましい
。

[0078] カチオン交換膜では、解離基は、水酸基（特に、フェノール性またはエノ
ール性の水酸基）、スルホ基もしくはその塩、カルボキシ基もしくはその塩
、リン酸基もしくはその塩が好ましく、スルホ基もしくはその塩、カルボキ
シ基もしくはその塩、がより好ましい。

[0079] ここで、スルホ基またはカルボキシ基における塩としては、アルカリ金属
原子のカチオン、例えば、リチウムカチオン、カリウムカチオン、ナトリウ
ムカチオンが好ましい。

[0080] アニオン交換膜では、解離基は、オニオ基が好ましく、下記一般式（a）
または（b）で表される基が好ましい。

[0081] 一般式（a）



一般式（b）



[0082] 一般式 (a)、(b) 中、R^b は、アルキル基またはアリール基を表す。
複数の R^b は互いに同じでも異なってもよく、2つの R^b が互いに結合して環を形成してもよい。

X⁻ は陰イオンを表す。

[0083] R^b におけるアルキル基は炭素数 1～18 が好ましく、1～12 がより好ましく、1～6 がさらに好ましい。該アルキル基は置換基を有してもよく、このような置換基としては R¹¹ および R¹² におけるアルキル基が有してもよい置換基が挙げられる。なかでもアリール基が好ましい。R^b におけるアリール基が置換したアルキル基では、ベンジル基が好ましい。

[0084] R^b におけるアリール基は炭素数が 6～18 が好ましく、6～12 がより好ましい。

R^b におけるアリール基は置換基を有してもよく、このような置換基としては R¹¹ および R¹² におけるアルキル基が有してもよい置換基が挙げられる。

2つの R^b が互いに結合して形成される環は 5 または 6 員環が好ましい。

このような環としては、一般式 (a) では、含窒素芳香環が好ましく、なかでもピリジン環が好ましい。

[0085] X⁻ の陰イオンは、ハロゲンイオン、カルボン酸イオン（例えば、酢酸イオン、安息香酸イオン）、硫酸イオン、有機硫酸イオン（例えば、メタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン）、OH⁻ などが挙げられる。

[0086] 一般式 (a) で表される基は、例えば、トリメチルアンモニオ、トリエチルアンモニオ、トリブチルアンモニオ、ジメチルベンジルアンモニオ、ジメチルフェニルアンモニオ、ジメチルセチルアンモニオ、ピリジニオが挙げられる。

一般式 (b) で表される基としては、ジメチルスルホニオ、メチルベンジルスルホニオ、メチルフェニルスルホニオが挙げられる。

一般式 (a)、(b) で表される基のうち一般式 (a) で表される基が好

ましい。

[0087] R^{11} および R^{12} におけるアルキル基が有してもよい置換基のうち、上記解離基以外では極性基が好ましく、アシル基、アミノ基が好ましく、特にアミノ基が好ましい。アミノ基は、第3級アミノ基が好ましく、下記一般式(c)で表される基が好ましい。

[0088] 一般式(c)



[0089] 一般式(c)中、 R^b は、前記一般式(a)における R^b と同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0090] 一般式(c)で表される基としては、ジメチルアミノ、ジエチルアミノが挙げられる。

[0091] R^{11} および R^{12} におけるアルキル基が有してもよい置換基のうち、アシル基は、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基のいずれでもよいが、アルキルカルボニル基が好ましい。アルキルカルボニル基の炭素数は2~12が好ましく、アリールカルボニル基の炭素数は7~12が好ましい。アシル基としては、例えば、アセチル、プロピオニル、ピバロイル、ベンゾイルが挙げられる。

[0092] R^{11} および R^{12} におけるアルキル基が置換基を有する場合、アルキル基部分の炭素数は1~6が好ましく、1~3が好ましい。

[0093] R^{11} と R^{12} が互いに結合して形成される環としては、炭化水素環であってもヘテロ環であってよい。ヘテロ環の場合、環構成原子が酸素原子、窒素原子または硫黄原子が好ましい。

R^{11} と R^{12} が互いに結合して形成される環は5または6員環が好ましい。

これらの環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、フラン環、ピロール環、チオフェン環などが挙げられる。

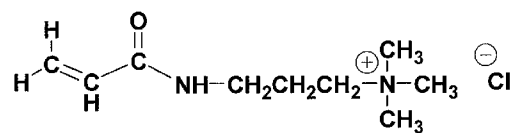
[0094] 上記一般式(2)において、 R^{11} は水素原子が好ましい。また、 R^{12} は、アルキル基または解離基もしくはオニオ基が置換したアルキル基が好ましく

、なかでも、解離基が置換したアルキル基、オニオ基が置換したアルキル基が好ましく、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 解離基、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ オニオ基、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 解離基、 $-(\text{CH}_2)_2-$ オニオ基、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 解離基、 $-(\text{CH}_2)_3-$ オニオ基が好ましく、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 解離基、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ オニオ基がより好ましい。

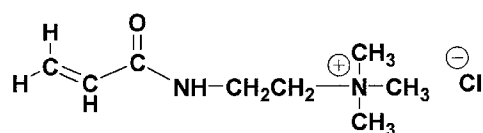
[0095] 前記一般式(2)で表される(メタ)アクリルアミド構造を有する共重合モノマーの単官能重合化合物の具体例として、下記例示化合物(B-1)～(B-23)が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0096]

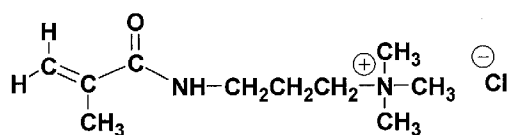
[化10]



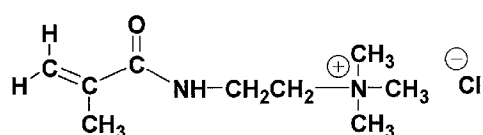
(B-1)



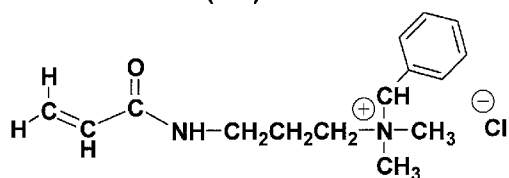
(B-2)



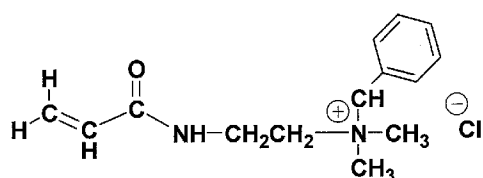
(B-3)



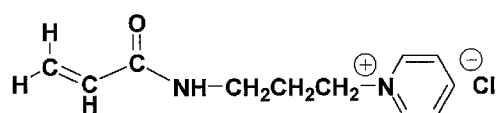
(B-4)



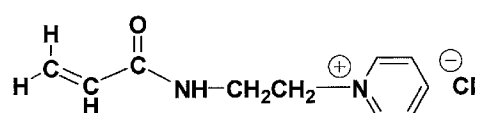
(B-5)



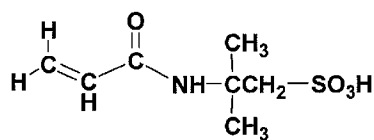
(B-6)



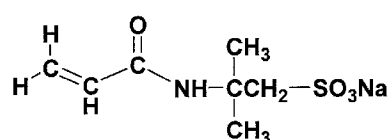
(B-7)



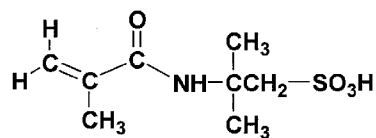
(B-8)



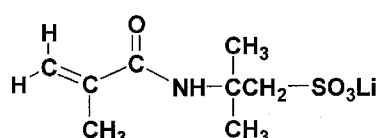
(B-9)



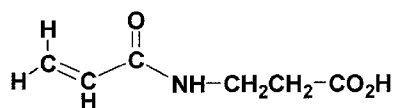
(B-10)



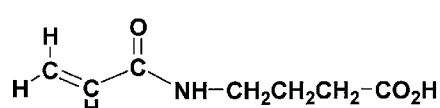
(B-11)



(B-12)



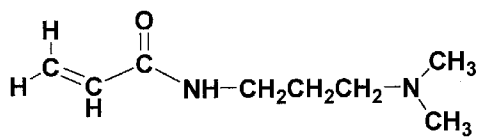
(B-13)



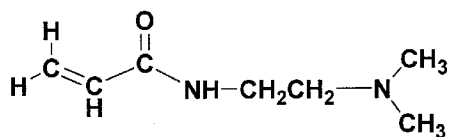
(B-14)

[0097]

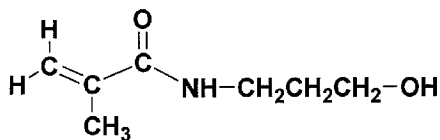
[化11]



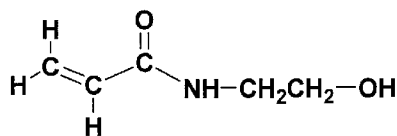
(B-15)



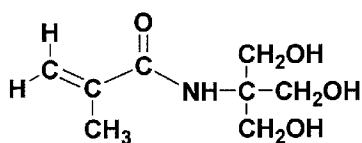
(B-16)



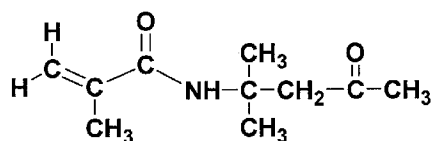
(B-17)



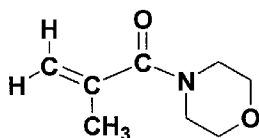
(B-18)



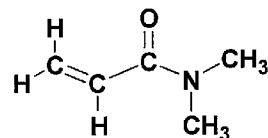
(B-19)



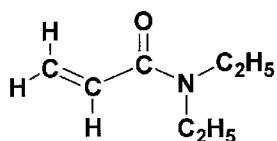
(B-20)



(B-21)



(B-22)



(B-23)

[0098] これらの化合物は、興人（株）、協和発酵ケミカル（株）、Fluka（株）、aldrich（株）、東亜合成（株）から市販されていたり、公知の方法で容易に合成できる。

[0099] 本発明の膜を形成するための組成物において、（B）共重合モノマーの含有量に対する、（A）重合性化合物の含有量のモル比 r は、 $0.1 < r < 3.5$ が好ましく、 $0.1 < r < 1.0$ がより好ましく、 $0.15 < r < 0.5$ が特に好ましい。

(B) 共重合モノマーは、本発明の機能性高分子膜の透水率と膜の電気抵抗のバランスの調整や、前記組成物からなる塗布液粘度、経時安定性の調整などの作用を行う。

[0100] (C) 溶媒

本発明の膜を形成するための組成物は (C) 溶媒を含有していてもよい。

本発明において、前記組成物中の (C) 溶媒の含有量は、全組成物 100 質量部に対し、1～35 質量部が好ましく、10～30 質量部がより好ましい。

溶媒の含有量をこの範囲にすることで、組成物の粘度が上昇することなく、均一な膜を製造できる。また、ピンホール（微小な欠陥穴）の発生が抑えられる。

[0101] (C) 溶媒は、水に対する溶解度が 5 質量%以上であるものが好ましく用いられ、さらには水に対して自由に混合するものが好ましい。このため、水および水溶性溶媒から選択される溶媒が好ましい。水溶性溶媒としては、特に、アルコール系溶媒、非プロトン性極性溶媒であるエーテル系溶媒、アミド系溶媒、ケトン系溶媒、スルホキシド系溶媒、スルホン系溶媒、ニトリル系溶媒、有機リン系溶媒が好ましい。水およびアルコール系溶媒が好ましく、アルコール系溶媒としては例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどが挙げられる。アルコール系溶媒の中では、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、エチレングリコールがより好ましく、イソプロパノールが特に好ましい。これらは 1 種類単独または 2 種類以上を併用して用いることができる。水単独または水と水溶性溶媒の併用が好ましく、水単独または水と少なくとも一つのアルコール系溶媒の併用がより好ましい。水と水溶性溶媒の併用においては、水 100 質量%に対し、イソプロパノール 0.1～10%が好ましく、0.5～5%がより好ましく、1.0～2.0%がさらに好ましい。

また、非プロトン性極性溶媒としては、ジメチルスルホキシド、ジメチル

イミダゾリジノン、スルホラン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、アセトン、ジオキサン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホロトリアミド、ピリジン、プロピオニトリル、ブタノン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチレングリコールジアセテート、 γ -ブチロラクトン等が好ましい溶媒として挙げられ、中でもジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン、スルホラン、アセトン又はアセトニトリル、テトラヒドロフランが好ましい。これらは1種類単独または2種類以上を併用して用いることができる。

[0102] (D) 重合開始剤

本発明の高分子機能性膜を形成するための組成物は、重合開始剤を含むことが好ましい。

重合開始剤の中でも、本発明においては、エネルギー線照射で重合させることが可能な光重合開始剤が好ましい。

[0103] 光重合開始剤としては、芳香族ケトン類、アシルホスフィン化合物、芳香族オニウム塩化合物、有機化酸化物、チオ化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物、並びにアルキルアミン化合物等が挙げられる。

[0104] 芳香族ケトン類、アシルホスフィンオキシド化合物、及び、チオ化合物の好ましい例としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」, p. 77~117 (1993) に記載のベンゾフェノン骨格又はチオキサントン骨格を有する化合物等が挙げられる。より好ましい例としては、特公昭47-6416号公報に記載の α -チオベンゾフェノン化合物、特公昭47-3981号公報に記載のベンゾインエーテル化合物、特公昭47-22326号公報に記載の α -置換ベンゾイン化合物、特公昭47-23664号公報に記載のベンゾイン誘導体、特開昭57-30704号公報に記載のアロイルホス

ホン酸エステル、特公昭60-26483号公報に記載のジアルコキシベンゾフェノン、特公昭60-26403号公報、特開昭62-81345号公報記載のベンゾインエーテル類、特公平1-34242号公報、米国特許第4,318,791号明細書、欧州特許出願公開第0284561A1号明細書に記載の α -アミノベンゾフェノン類、特開平2-211452号公報に記載のp-ジ（ジメチルアミノベンゾイル）ベンゼン、特開昭61-194062号公報に記載のチオ置換芳香族ケトン、特公平2-9597号公報に記載のアシルホスフィンスルフィド、特公平2-9596号公報に記載のアシルホスフィン、特公昭63-61950号公報に記載のチオキサントン類、特公昭59-42864号公報に記載のクマリン類等を挙げることができる。また、特開2008-105379号公報、特開2009-114290号公報に記載の重合開始剤も好ましい。また、加藤清視著「紫外線硬化システム」（株式会社総合技術センター発行：平成元年）の第65～148頁に記載されている重合開始剤などを挙げることができる。

[0105] 本発明では、水溶性の重合開始剤が好ましい。

ここで、重合開始剤が水溶性であるとは、25℃において蒸留水に0.1質量%以上溶解することを意味する。前記水溶性の光重合開始剤は、25℃において蒸留水に0.5質量%以上溶解することが更に好ましく、1質量%以上溶解することが特に好ましい。

[0106] これらのなかでも、本発明の組成物に好適な光重合開始剤は、芳香族ケトン類（特に、 α -ヒドロキシ置換ベンゾイン化合物）又はアシルホスフィンオキサイド化合物である。特に、p-フェニルベンゾフェノン（和光純薬工業社製）、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サイド（Irgacure 819、BASF・ジャパン社製）、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サイド（Darocur TPO、BASF・ジャパン社製）、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタノン-1（Irgacure 369、BASF・ジャパン社製）、2-メチル-1-（4-メチル

チオフェニル) - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン (Irgacure 907、BASF・ジャパン社製)、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン (Irgacure 2959、BASF・ジャパン社製)、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン (Darocur 1173、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) が好ましく、水溶性と加水分解耐性の観点から、Irgacure 2959 (BASF・ジャパン社製)、Darocur 1173 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) が最も好ましい。

[0107] 本発明において、重合開始剤の含有量は、組成物中の全固形分質量100質量部に対し、0.1～10質量部が好ましく、0.1～5質量部がより好ましく、0.3～2質量部がさらに好ましい。

[0108] (E) 重合禁止剤

本発明の高分子機能性膜を形成するための組成物は、高分子機能性膜を形成する際の塗布液に安定性を付与するために、重合禁止剤を含むことも好ましい。

重合禁止剤としては、公知の重合禁剤が使用でき、フェノール化合物、ハイドロキノン化合物、アミン化合物、メルカプト化合物などが挙げられる。

フェノール化合物としては、ヒンダードフェノール (オルト位に *t*-ブチル基を有するフェノールで、代表的には、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールが挙げられる)、ビスフェノールが挙げられる。ハイドロキノン化合物の具体例としては、モノメチルエーテルハイドロキノンが挙げられる。また、アミン化合物の具体例としては、*N*-ニトロソー*N*-フェニルヒドロキシルアミン、*N*, *N*-ジエチルヒドロキシルアミン等が挙げられる。

なお、これらの重合禁止剤は、1種単独または2種以上を組み合わせで使用しても良い。

重合禁止剤の含有量は、組成物中の全固形分質量100質量部に対し、0

、0.1～5質量部が好ましく、0.01～1質量部がより好ましく、0.01～0.5質量部がさらに好ましい。

[0109] (F) アルカリ金属化合物

本発明の組成物は、前記(メタ)アクリルアミド構造を有する化合物の溶解性を向上させるために(F)アルカリ金属化合物を含んでいてもよい。アルカリ金属化合物としては、リチウム、ナトリウム、カリウムの水酸化物塩、塩化物塩、硝酸塩等が好ましい。中でも、リチウム化合物がより好ましく、その具体例としては、水酸化リチウム、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、リチウム塩素酸塩、チオシアン酸リチウム、過塩素酸リチウム、リチウム・テトラフルオロボラート、リチウム・ヘキサフルオロホスファート、リチウム・ヘキサフルオロアルセナートが挙げられる。

ここで、アルカリ金属化合物は、組成物、組成物溶液混合物を中和するために使用することも好ましい。

これらのアルカリ金属化合物は水和物であってもよい。また、1種単独または2種以上を組み合わせ用いることができる。

アルカリ金属化合物を添加する場合の添加量は、組成物中の全固形分質量100質量部に対し、0.1～20質量部が好ましく、1～20質量部がより好ましく、5～20質量部がさらに好ましく、5～15質量部が特に好ましい。

[0110] [その他の成分等]

[界面活性剤]

本発明の高分子機能性膜を形成するための組成物には、膜物性を調整するため、各種高分子化合物を添加することもできる。高分子化合物としては、アクリル系重合体、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類、その他の天然樹脂等が使用できる。

また、これらは2種以上併用してもかまわない。

また、液物性調整のためにノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤や、有機フルオロ化合物などを添加することもできる。

[0111] 界面活性剤の具体例としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステル ofsルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩、高級アルコールエーテルの sルホン酸塩、高級アルキルスルホンアミドのアルキルカルボン酸塩、アルキルリン酸塩などのアニオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物、グリセリンのエチレンオキサイド付加物、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどの非イオン性界面活性剤、また、この他にもアルキルベタインやアミドベタインなどの両性界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤などを含めて、従来公知である界面活性剤及びその誘導体から適宜選ぶことができる。

[0112] [高分子分散剤]

本発明の膜を形成するための組成物は高分子分散剤を含んでいてもよい。

高分子分散剤として、具体的にはポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリルアミド等が挙げられ、中でもポリビニルピロリドンを用いることも好ましい。

[0113] [クレーター防止剤]

クレーター防止剤とは、表面調整剤、レベリング剤またはスリップ剤とも称し、膜表面の凹凸を防止するものであり、例えば、有機変性ポリシロキサン（ポリエーテルシロキサンとポリエーテルの混合物）、ポリエーテル変性ポリシロキサンコポリマー、シリコン変性コポリマーの構造の化合物が挙げられる。

市販品としては、例えば、Evonik industries社製のT

e g o G l i d e 4 3 2、同 1 1 0、同 1 1 0、同 1 3 0、同 4 0 6、同 4 1 0、同 4 1 1、同 4 1 5、同 4 2 0、同 4 3 5、同 4 4 0、同 4 5 0、同 4 8 2、同 A 1 1 5、同 B 1 4 8 4、同 Z G 4 0 0（いずれも商品名）が挙げられる。

クレーター防止剤は、組成物中の全固形分質量 1 0 0 質量部に対し、0～1 0 質量部が好ましく、0～5 質量部がより好ましく、1～2 質量部がさらに好ましい。

[0114] 上記以外に、本発明の膜を形成するための組成物は必要により、例えば、粘度向上剤、防腐剤を含有してもよい。

[0115] <支持体>

本発明の高分子機能性膜は、膜単独でも構わないが、機械的強度を高めるために補強材料として支持体を有することが好ましい。支持体は、多孔質支持体が好ましい。この多孔質支持体は、本発明の前記組成物を塗布およびまたは含浸させた後硬化反応させることにより膜の一部として構成することができる。

補強材料としての多孔質支持体としては、例えば、合成織布または合成不織布、スポンジ状フィルム、微細な貫通孔を有するフィルム等が挙げられる。本発明の多孔質支持体を形成する素材は、例えば、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレンなど）、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であるか、あるいは、例えばポリスルホン、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、ポリエーテルミド（polyetherimide）、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-メチルー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に基づく多孔質膜であることができる。これらのうち、本発明では、ポリオレフィンが好ましい。

市販の多孔質支持体および補強材料は、例えば、日本バイリーンやFreudenberg Filtration Technologies (Novatexx材料) およびSefar AGから市販されている。

[0116] 硬化前に、多孔質補強材料である支持体に本発明の組成物を塗布や含浸で組み込む場合、使用する多孔質補強材料の支持体は、硬化に用いられるエネルギー線の照射波長を吸収しない素材の支持体が好ましい。また、本発明の組成物は、多孔質補強材料の支持体に浸透することができるものであることが好ましい。

[0117] 多孔質支持体は親水性を有することが好ましい。このため、使用する支持体をコロナ処理、オゾン処理、硫酸処理、シランカップリング剤処理などの処理を行ったものが好ましい。

[0118] [高分子機能性膜の製造方法]

次に、本発明の高分子機能性膜の製造方法を説明する。

本発明の高分子機能性膜の製造方法は、(A) 重合性化合物、及び(B) 共重合モノマーである単官能重合性化合物を含有する組成物を硬化反応させ、空孔体積分率を0.6%以上3.0%以下とする製造方法である。

前記組成物中に、さらに(C) 溶媒を含み、該組成物の全質量100質量部に対し、該溶媒の含有量が1～35質量部であることが好ましい。

また、前記(C) 溶媒は、水または水溶性溶媒が好ましく、前記組成物を支持体に塗布および／または含浸させた後に硬化反応させることが好ましい。さらに、前記硬化反応が、前記組成物にエネルギー線照射して重合する硬化反応が好ましい。

[0119] 以下、本発明の高分子機能性膜の製造方法を詳細に説明する。

本発明で高分子機能性膜を製造する際、支持体もしくは仮支持体（単に本発明の組成物を塗布して膜を形成するための支持体であって、膜形成後は剥離される支持体である。支持体と仮支持体をまとめて、以後支持体と称す）を使用するのが好ましい。

本発明の組成物を支持体の塗布や含浸等で塗設する場合、固定された支持

体を用いてバッチ式で調製することが可能であるが、移動する支持体を用いて連続式で膜を調製することもできる。支持体は、連続的に巻き戻されるロール形状でもよい。なお、連続式で膜を調製する場合、連続的に動かされるベルト上に支持体を載せ、膜を調製することができる（または、これらの方法の組み合わせ）。このような方法を使用すると、本発明の上記組成物を連続式で支持体に塗設することができ、または、それを大規模なバッチ式で塗設することができる。

なお、機械強度補強のために使用される支持体、特に多孔質支持体、を使用する場合に仮支持体を使用してもよい。この場合、本発の組成物を多孔質支持体に浸漬させ硬化反応が終わると、仮支持体のみが剥離される。

このような仮支持体は、物質透過を考慮する必要がなく、例えば、PETフィルムやアルミ板等の金属板を含め、膜形成のために固定できるものであれば、どのようなものでも構わない。

また、本発明の組成物を多孔質支持体に浸漬させ、多孔質支持体以外の支持体を用いずに硬化させることもできる。

[0120] 本発明の組成物は、例えば、カーテンコーティング、押し出しコーティング、エアナイフコーティング、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、リバーズロールコーティング、浸漬コーティング、キスコーティング、ロッドバーコーティングまたは噴霧コーティングにより、多孔質支持体層にコーティングすることができる。多層のコーティングは、同時または連続して行うことができる。多層の同時コーティングには、カーテンコーティング、スライドコーティング、スロットダイコーティングおよび押し出しコーティングが好ましい。

[0121] 従って、好ましい方法では、本発明の組成物を、移動している支持体に連続的に、より好ましくは、組成物塗布部と、該組成物を硬化するための照射源と、膜収集部と、支持体を前記組成物塗布部から照射源および膜収集部に移動させるための手段とを含む製造ユニットにより製造する。

[0122] 本発明の好ましい製造工程は、（i）本発明の高分子機能性膜を形成する

ための組成物を多孔質支持体に塗布およびまたは含浸し、(i i) 該組成物を光照射により硬化反応し、(i i i) 所望により形成された膜を支持体から取り外す、という過程を経て本発明の高分子機能性膜が製造される。

[0123] 前記組成物塗布部は照射源に対し上流の位置に置くことができ、照射源は膜収集部に対し上流の位置に置かれる。

高速コーティング機で塗布するためには、塗布液である組成物は十分な流動性を有することが好ましく、本発明の組成物の35℃で測定した粘度は、4,000 mPa・s未満が好ましく、1~1,000 mPa・sがより好ましく、1~500 mPa・sが最も好ましい。スライドビードコーティングのようなコーティング法の場合は、35℃で測定した粘度は1~100 mPa・sが好ましい。

[0124] 高速コーティング技術を用いると、本発明の組成物を、15 m/minを超える速度、例えば、20 m/minを超える速度で移動する支持体に塗布することができ、さらに高速、例えば、60 m/min、120 m/min、もしくは最高400 m/minに達することができる。

[0125] 機械的強度を高めるために、高分子機能性膜を多孔質性の支持体に組み込む場合、特に該支持体は、前述のようにコロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理して、湿潤性および付着力を改善したものを使用することが好ましい。

[0126] 硬化反応の開始は、本発明の組成物を支持体に塗布または含浸した後、好ましくは60秒以内、より好ましくは15秒以内、特に5秒以内、最も好ましくは3秒以内である。

硬化反応時間、特に硬化反応のための暴露時間（照射時間）は30秒未満が好ましく、10秒未満がより好ましく、5秒未満がさらに好ましく、3秒未満が特に好ましく、2秒未満が最も好ましい。上記の連続コーティング法では光照射を連続的にを行い、支持体上で移動する組成物が照射ビームを通過して移動する速度で、硬化反応時間が決まる。

[0127] 強度の高いエネルギー線、特に紫外光（UV光）を硬化反応に用いる場合

、かなりの量の熱が生じる可能性がある。このため、過熱を防ぐために、冷却用空気をランプおよび／または支持体／膜に使用することが好ましい。また、著しい線量の赤外光（IR光）が紫外光（UV光）と一緒に照射されることがあり、IR反射性石英プレートのフィルターを通して紫外光（UV光）を照射することが好ましい。

[0128] 硬化反応で照射するエネルギー線は紫外線が好ましい。この場合の照射波長は、組成物中に包含される任意の光開始剤の吸収波長が吸収する波長が好ましく、例えばUV-A（400～320nm）、UV-B（320～280nm）、UV-C（280～200nm）が好ましい。

[0129] 照射光源の紫外線源は、水銀アーク灯、炭素アーク灯、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、旋回流プラズマアーク灯、金属ハロゲン化物灯、キセノン灯、タングステン灯、ハロゲン灯、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。これに加えて、ランプの発光スペクトルを改変するために、金属ハロゲン化物などの添加剤が加えられたものも好ましい。200～450nmに発光極大を有するランプがとりわけ適している。

[0130] 照射源のエネルギー出力は、20～1,000W/cmが好ましく、40～500W/cmがより好ましいが、所望の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構わない。暴露強度によって、硬化度が制御される。暴露線量は、High Energy UV Radiometer（EIT-Instrument Markets製のUV Power Puck™）により、該装置で示されたUV-A範囲で測定して、40mJ/cm²以上が好ましく、100～2,000mJ/cm²がより好ましく、150～1,500mJ/cm²が最も好ましい。暴露時間は自由に選ぶことができるが、前述の暴露時間が好ましく、2秒未満が特に好ましい。

[0131] 高速コーティングでは、所望の線量に到達させるために、照射光源を複数使用することも好ましく、この場合、複数の照射光源の暴露強度は同一でも

異なっても構わない。

[0132] 本発明の高分子機能性膜は、特にイオン交換で使用することを主として意図している。しかしながら、本発明の高分子機能性膜はイオン交換に限定されるものではなく、逆浸透及びガス分離にも好適に用いることができる。

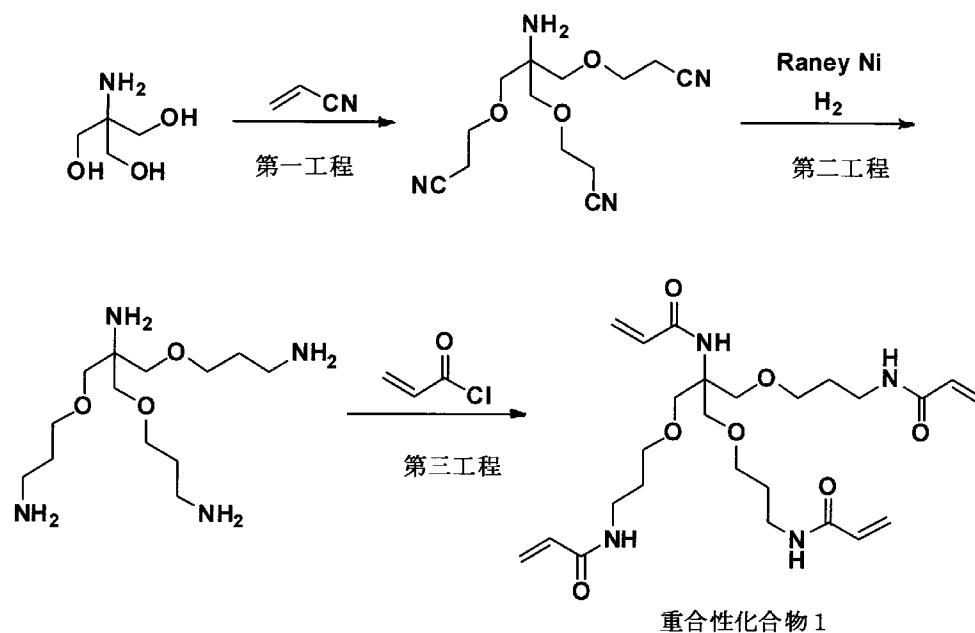
実施例

[0133] 以下、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

[0134] (一般式(1)で表される重合性化合物の合成)

下記スキームに従って、例示した下記重合性化合物1を合成した。

[0135] [化12]



[0136] (第一工程)

スターラーバーを備えた1 Lの三口フラスコに、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(東京化成工業社製)121 g(1当量)、50%水酸化カリウム水溶液84 ml、トルエン423 mlを加えて攪拌し、水浴下、反応系中を20~25℃で維持し、アクリロニトリル397.5 g(7.5当量)を2時間かけて滴下した。滴下後、1.5時間攪拌した後、トルエン5

40 ml を反応系中に追加し、その反応混合物を分液漏斗へ移し水層を除いた。残った有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、セライトろ過を行い、減圧下溶媒留去することによりアクリロニトリル付加体を得た。得られた物質の¹H NMR、MSによる分析結果は既知物の¹H NMRスペクトルと一致したため、さらに精製することなく次の還元反応に用いた。

[0137] (第二工程)

1 L のオートクレーブに、上記で得られたアクリロニトリル付加体を 24 g、Ni 触媒 48 g (ラネーニッケル 2400、W. R. Grace & Co. 社製)、25%アンモニア水：メタノール=1：1 溶液 600 mL を入れ懸濁させ反応容器を密閉した。反応容器に 10 MPa の水素を導入し、反応温度を 25℃で 16 時間反応させた。

原料の消失を¹H NMRで確認した後、反応混合物をセライト濾過し、セライトをメタノールで数回洗浄した。濾液を減圧下溶媒留去することによりポリアミン体を得た。得られた物質はさらに精製することなく次の反応に用いた。

[0138] (第三工程)

攪拌機を備えた 2 L の三口フラスコに先に得られたポリアミン体 30 g、NaHCO₃ 120 g (14 当量)、ジクロロメタン 1 L、水 50 mL を加えて、氷浴下、アクリル酸クロリド 92.8 g (10 当量) を 3 時間かけて滴下し、その後、室温で 3 時間攪拌した。原料の消失を¹H NMRにて確認した後、反応混合物を減圧下溶媒留去し、硫酸マグネシウムで反応混合物を乾燥させ、セライトろ過を行い、減圧下溶媒留去した。最後に、カラムクロマトグラフィー (酢酸エチル／メタノール=4：1) で精製し、常温で白色の固体 (収率 40%) を得た。上記 3 工程のトータル収率は 40%であった。

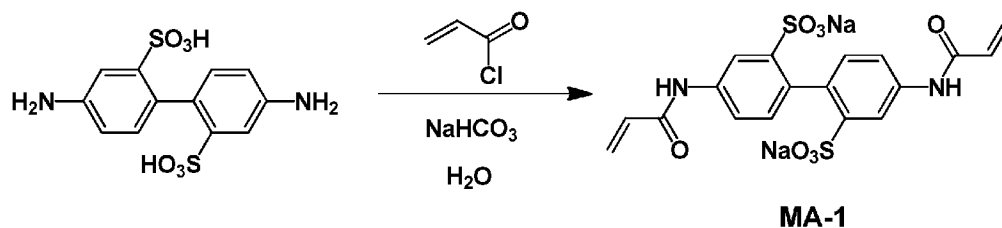
[0139] 得られた白色の固体を、下記の測定条件で、¹H-NMRを測定し、目的の重合性化合物 1 であることを確認した。¹H-NMRスペクトルのチャートを図 1 に示す。

¹H-NMR 溶媒：重クロロホルム、内部標準：TMS

[0140] (一般式 (MA) で表される重合性化合物の合成)

下記スキームに従って、例示した下記重合性化合物 MA-1 を合成した。

[0141] [化13]



[0142] 5 L の三口フラスコに炭酸水素ナトリウム (和光純薬工業製、製品番号 : 195-01303) 288.29 g (3.43 mol)、イオン交換水 1,343 mL を加えて、室温下で攪拌しているところに、4,4'-ベンジジン-2,2'-ジスルホン酸 (東京化成工業製、製品番号 : B0395) 268.6 g (0.78 mol) を少しずつ加えた。室温下で 30 分攪拌した後、氷冷下に冷却し、攪拌を続けた。氷冷下で攪拌しているところに塩化アクリロイル (和光純薬工業製、製品番号 : 013-12485) 138.7 mL (1.53 mol) を系内が 10℃ 以下を保つように少しずつ滴下した。滴下終了後、氷冷却下で 1 時間、その後、室温下で 3 時間攪拌した。反応混合物にイソプロピルアルコール 2,686 mL を少しずつ加えて、生じた不溶物をろ過により取り除いた。得られたろ液を 30 L のステンレスバケツに移し、室温下で攪拌しているところに、イソプロピルアルコール 10,744 mL を少しずつ加えた。得られた結晶をろ過し、その後、イソプロピルアルコール : 水 (5 : 1) の混合溶液 1,074 mL で結晶を洗浄し、目的の化合物 (MA-1) を 339 g (収率 : 87%) 得た。

[0143] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz、DMSO- d_6) δ : 10.3 (s, 2H), 8.09 (d、 $J=2.4$ Hz、2H), 7.71 (dd、 $J=2.4$ 、8.4 Hz、2H), 7.16 (d、 $J=8.4$ Hz、2H), 7.71 (dd、 $J=2.4$ 、8.4 Hz、2H)

[0144] (実施例 1)

(カチオン交換膜の合成)

下記表 1 に示す組成の組成物の塗布液をアルミ板に、 $150\mu\text{m}$ のワイヤ巻き棒を用いて、手動で約 $5\text{m}/\text{min}$ の速さで塗布し、続いて、不織布（Freudenberg社製 FO-2223-10、厚さ $100\mu\text{m}$ ）に塗布液を含浸させた。ワイヤの巻いていないロッドを用いて余分な塗布液を除去した。塗布時の塗布液の温度は約 40°C であった。UV露光機（Fusion UV Systems社製、型式Light Hammer 10、D-バルブ、コンベア速度 $15\text{m}/\text{min}$ 、 100% 強度）を用いて、前記塗布液含浸支持体を硬化反応することにより、カチオン交換膜を調製した。露光量は、UV-A領域にて $750\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。得られた膜をアルミ板から取り外し、 0.1M NaCl 溶液中で少なくとも12時間保存した。

[0145] （実施例 2 ～ 7）

実施例 1 のカチオン交換膜の作成において、組成を下記表 1 に記載の組成に変えた以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2 ～ 7 のカチオン交換膜を作成した。

[0146] （比較例 1 ～ 4）

実施例 1 のカチオン交換膜の作成において、組成を下記表 1 に記載の組成に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 ～ 4 のカチオン交換膜をそれぞれ作成した。

[0147]

[表1]

表 1

役割	略称	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
		質量 (g)	質量 (g)	質量 (g)	質量 (g)	質量 (g)	質量 (g)	質量 (g)
溶媒	PW	12.50	12.50	32.33	32.82	32.33	12.5	25.5
重合禁止剤	Genorad 16	0.50	0.50	0.33	0.33	0.31	0.50	0.33
中和剤	LiOH・H ₂ O	6.38	8.50	—	—	—	8.50	—
中和剤	NaOH	—	—	3.66	5.44	1.26	—	5.44
カチオンモノマー	AMPS	32.08	42.77	18.97	28.24	6.52	42.77	28.25
溶媒	IPA	18.10	18.10	—	—	—	13.58	7.26
架橋剤	重合性化合物1	26.80	16.11	—	—	—	16.11	—
架橋剤	MA-1	—	—	42.72	31.21	50.54	—	31.71
クレーター防止剤	Tego Glide 432	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.98
重合開始剤	Darocur 1173	0.50	0.50	1.00	1.00	1.00	0.50	0.5

[表2]

表1(続き)

役割	略称	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
		質量(g)	質量(g)	質量(g)	質量(g)
溶媒	PW	12.50	32.33	16.25	42.5
重合禁止剤	Genorad 16	0.50	0.33	0.50	0.33
中和剤	LiOH・H ₂ O	10.62	—	8.50	—
中和剤	NaOH	—	2.26	—	5.44
カチオンモノマー	AMPS	53.46	6.52	42.77	28.25
溶媒	IPA	18.10	—	23.53	12.5
架橋剤	重合性化合物1	5.42	—	16.11	—
架橋剤	MA-1	5.42	56.54	—	31.5
クレーター防止剤	Tego Glide 432	1.00	1.00	1.00	0.98
重合開始剤	Darocur 1173	0.50	1.00	0.5	0.5

[0149] [表1における略称の説明]

PW：純水

Genorad 16：商品名、Rahn AG社製

AMPS：2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸〔例示化合物(B-9)〕

IPA：イソプロピルアルコール

Tego Glide 432：商品名、Evonik industries社製

Darocur 1173：商品名、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製

[0150] 実施例1～7及び比較例1～4で作成したカチオン交換膜について、下記項目を評価した。得られた結果を下記表2に示す。

[0151] [SEM測定条件]

測定用の膜を厚さ1.5nmのPtでコーティングし、以下の条件で測定した。

[0152] 加速電圧：2kV

作動距離：4mm

絞り：4

倍率：× 100, 000倍

視野の傾斜：3°

[0153] [膜の電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)]

約2時間、0.5 M NaCl水溶液中に浸漬した膜の両面を乾燥ろ紙で拭い、2室型セル（有効膜面積 1 cm^2 、電極には白金電極を使用）に挟んだ。両室に同一濃度の NaCl を 100 mL 満たし、25℃の恒温水槽中に置いて平衡に達するまで放置し、セル中の液温が正しく 25℃になってから、交流ブリッジ（周波数 1, 000 Hz）により電気抵抗 r_1 を測定した。測定 NaCl 濃度は 0.5 M、0.7 M、1.5 M、3.5 M、4.5 M とし、低濃度液から順番に測定した。次に膜を取り除き、0.5 M NaCl 水溶液のみとして両極間の電気抵抗 r_2 を測り、膜の電気抵抗 r を $r_1 - r_2$ として求めた。

[0154] 下記表 2 では、「膜の電気抵抗」を「膜抵抗」と省略して記載した。

[0155] [膜の空孔体積分率 (%)]

0.5 M、0.7 M、1.5 M、3.5 M、4.5 M の NaCl 液で測定した膜の電気抵抗 R から膜の導電率 A (S / cm^2) を下記式 (a) により算出した。

[0156] $A (\text{S} / \text{cm}^2) = 1 / R$ 式 (a)

[0157] 次に、各 NaCl 濃度溶液の導電率および膜厚を測定し、各 NaCl 濃度溶液の単位膜厚あたりの溶液導電率を B (S / cm^2) を算出した。この膜の導電率 A を y 軸に、各 NaCl 濃度溶液の単位膜厚あたりの溶液導電率 B を x 軸としてグラフを作成したとき、得られたプロットの近似曲線の y 切片を C として、空孔体積分率は下記式 (b) により算出した。

[0158] 空孔体積分率 = $(A - C) / B$ 式 (b)

[0159] 選択透過性は、静的膜電位測定により膜電位 (V) を測定し、算出した。

2つの電解槽 (cell) は、測定対象の膜により隔てられている。測定前に、膜を 0.05 M NaCl 水溶液中で約 16 時間で平衡に達した。その後、異なる濃度の NaCl 水溶液を、測定対象の膜の相対する側の cell

にそれぞれ注いだ。

一方の c e l l に 0.05 M NaCl 水溶液を 100 mL 注いだ。また、他方の c e l l に 0.5 M NaCl 水溶液を 100 mL を注いだ。

恒温水槽により、 c e l l 中の NaCl 水溶液の温度を 25°C に安定化してから、両液を膜面に向かって流しながら、両電解槽と Ag/AgCl 参照電極 (Metrohm 社製) を、塩橋で接続して膜電位 (V) を測定し、下記式 (c) により輸率 t を算出した。

なお、膜の有効面積は 1 cm^2 であった。

[0160] $t = (a + b) / 2b$ 式 (c)

前記式 (c) における各符号の詳細を以下に示す。

a : 膜電位 (V)

b : $0.5915 \log (f_1 c_1 / f_2 c_2)$ (V)

f_1, f_2 : 両 c e l l の NaCl 活量係数

c_1, c_2 : 両 c e l l の NaCl 濃度 (M)

[0161] [透水率 ($\text{mL} / \text{m}^2 / \text{Pa} / \text{hr}$)]

膜の透水率を図 1 に示す流路 10 を有する装置により測定した。図 1 において、符号 1 は膜を表し、符号 3 及び 4 は、それぞれ、フィード溶液 (純水) 及びドロー溶液 (3 M NaCl) の流路を表す。また、符号 2 の矢印はフィード溶液から分離された水の流れを示す。

フィード溶液 400 mL とドロー溶液 400 mL とを、膜を介して接触させ (膜接触面積 18 cm^2)、各液はペリスタポンプを用いて符号 5 の矢印の向きに流速 $0.11 \text{ cm} / \text{秒}$ で流した。フィード溶液中の水が膜を介してドロー溶液に浸透する速度を、フィード液とドロー液の質量をリアルタイムで測定することによって解析し、透水率を求めた。

[0162]

[表3]

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
膜厚(μm)	110	111	161	159	151	135	151
空孔体積分率(%)	1.36	1.92	0.70	1.45	1.20	2.24	1.10
輸率	0.97	0.95	0.98	0.97	0.97	0.95	0.97
透水率($\text{mL}/\text{m}^2/\text{Pa}/\text{hr}$)	7.74×10^{-5}	11.35×10^{-5}	3.30×10^{-5}	5.95×10^{-5}	5.30×10^{-5}	11.60×10^{-5}	5.30×10^{-5}
膜抵抗($\Omega \cdot \text{cm}^2$) NaCl 0.5M	345	1.33	4.33	3.46	4.35	1.99	3.65
膜抵抗($\Omega \cdot \text{cm}^2$) NaCl 4.5M	1.89	0.95	2.50	2.11	2.16	1.18	2.51
(A) 重合成化合物/ (B)成分の共重合モノマー(モル比)	0.34	0.15	0.94	0.46	3.24	0.38	1.12

[0163] [表4]

表 2 (続き)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
膜厚 (μm)	175	124	166	144
空孔体積分率 (%)	15.09	0.57	3.80	3.11
輸率	0.53	0.99	0.90	0.92
透水率 ($\text{mL}/\text{m}^2/\text{Pa}/\text{hr}$)	34.08×10^{-5}	3.20×10^{-5}	16.50×10^{-5}	14.20×10^{-5}
膜抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) NaCl 0.5M	0.55	6.50	1.70	2.94
膜抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) NaCl 4.5M	0.38	2.90	1.00	2.26
(A) 重合化合物/ (B) 成分の共重合モノマー (モル比)	0.04	3.53	0.38	1.12

[0164] 表 2 から明らかなように、空孔体積分率が本発明の規定の範囲内にある実施例 1 ～ 7 のカチオン交換膜は、いずれも、広範囲の濃度領域における膜抵抗および透水率が低く、輸率についても良好な結果を示した。これに対し、空孔体積分率が本発明の規定の範囲外の比較例 1 ～ 4 のカチオン交換膜は、実施例 1 ～ 7 いずれのカチオン交換膜に対しても、膜抵抗、透水率いずれか一方が劣った。

[0165] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであるとする。

[0166] 本願は、2012年9月28日に日本国で特許出願された特願2012-218751、及び2013年3月7日に日本国で特許出願された特願2013-045951に基づく優先権を主張するものであり、これらはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

- [0167] 1 膜
- 2 フィード溶液中の水が膜を介してドロー溶液に浸透することを示す矢印
- 3 フィード溶液の流路
- 4 ドロー溶液の流路

5 液体の進行方向

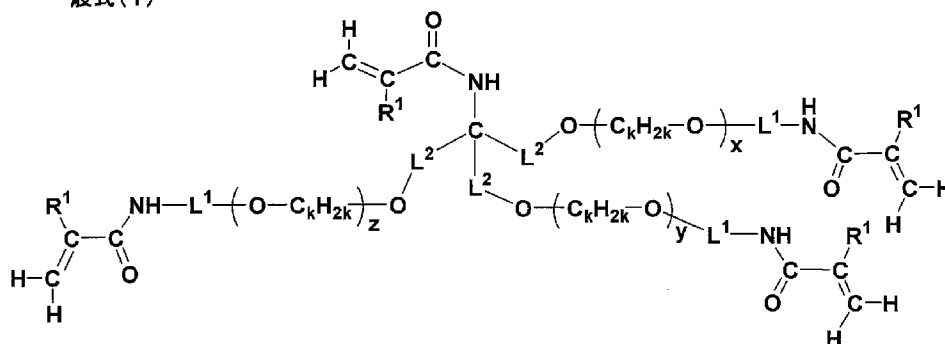
10 透水率測定装置の流路

請求の範囲

- [請求項1] (A) 重合性化合物及び (B) 共重合モノマーを含有する組成物を硬化反応させてなる空孔体積分率が0.6%以上3.0%以下の高分子機能性膜。
- [請求項2] 前記 (A) 重合性化合物が分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有し、水溶性である請求項1に記載の高分子機能性膜。
- [請求項3] 前記 (A) 重合性化合物が、(メタ)アクリレート化合物、(メタ)アクリルアミド化合物、ビニルエーテル化合物、芳香族ビニル化合物、N-ビニルアミド化合物およびアリル化合物から選択される化合物である請求項1または2に記載の高分子機能性膜。
- [請求項4] 前記 (A) 重合性化合物が、下記一般式(1)で表される化合物であり、かつ前記 (B) 共重合モノマーが、単官能重合性化合物である請求項1～3のいずれか1項に記載の高分子機能性膜。

[化1]

一般式(1)



(一般式(1)中、R¹は水素原子またはメチル基を表す。L¹は炭素原子数2～4の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表す。ただし、L¹において、L¹の両端に結合する酸素原子と窒素原子とがL¹の同一の炭素原子に結合した構造をとることはない。L²は2価の連結基を表す。kは2または3を表す。x、yおよびzは、各々独立に0～6の整数を表し、x+y+zは0～18を満たす。)

- [請求項5] 前記 (B) 共重合モノマーに対する (A) 重合性化合物のモル比 r

が、 $0.1 < r < 3.5$ である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の高分子機能性膜。

[請求項6] 前記 (B) 共重合モノマーが、解離基を有する請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の高分子機能性膜。

[請求項7] 前記解離基が、スルホ基もしくはその塩、カルボキシル基もしくはその塩、アンモニオ基およびピリジニオ基から選択される請求項 6 に記載の高分子機能性膜。

[請求項8] 前記解離基が、スルホ基もしくはその塩またはカルボキシ基もしくはその塩である請求項 6 または 7 に記載の高分子機能性膜。

[請求項9] 前記 (B) 共重合モノマーが、(メタ) アクリレート化合物または(メタ) アクリルアミド化合物である請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の高分子機能性膜。

[請求項10] 前記組成物の全固形分 100 質量部に対し、前記 (A) 重合性化合物の固形分含有量が 10～85 質量部である請求項 1～9 いずれか 1 項に記載の高分子機能性膜。

[請求項11] 支持体を有する請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の高分子機能性膜。

[請求項12] 前記支持体が合成織布もしくは合成不織布、スポンジ状フィルムまたは微細な貫通孔を有するフィルムである請求項 11 に記載の高分子機能性膜。

[請求項13] 前記支持体がポリオレフィンである請求項 11 または 12 に記載の高分子機能性膜。

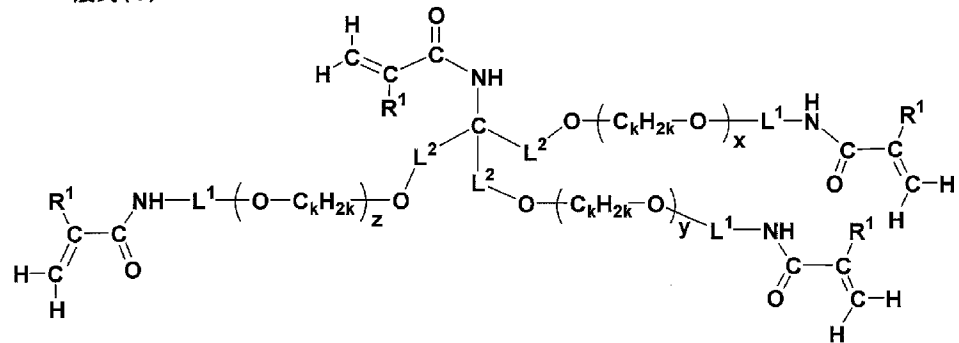
[請求項14] 前記高分子機能性膜が、イオン交換膜、逆浸透膜、正浸透膜またはガス分離膜である請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の高分子機能性膜。

[請求項15] (A) 重合性化合物及び (B) 共重合モノマーを含有する組成物を硬化反応させ、空孔体積分率を 0.6% 以上 3.0% 以下とした高分子機能性膜の製造方法。

[請求項16] 前記（Ａ）重合性化合物が、下記一般式（１）で表される化合物であり、かつ前記（Ｂ）共重合モノマーが、単官能重合性化合物である請求項１５に記載の高分子機能性膜の製造方法。

[化2]

一般式（１）



（一般式（１）中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表す。 L^1 は炭素原子数２～４の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表す。ただし、 L^1 において、 L^1 の両端に結合する酸素原子と窒素原子とが L^1 の同一の炭素原子に結合した構造をとることはない。 L^2 は２価の連結基を表す。 k は２または３を表す。 x 、 y および z は、各々独立に０～６の整数を表し、 $x + y + z$ は０～１８を満たす。）

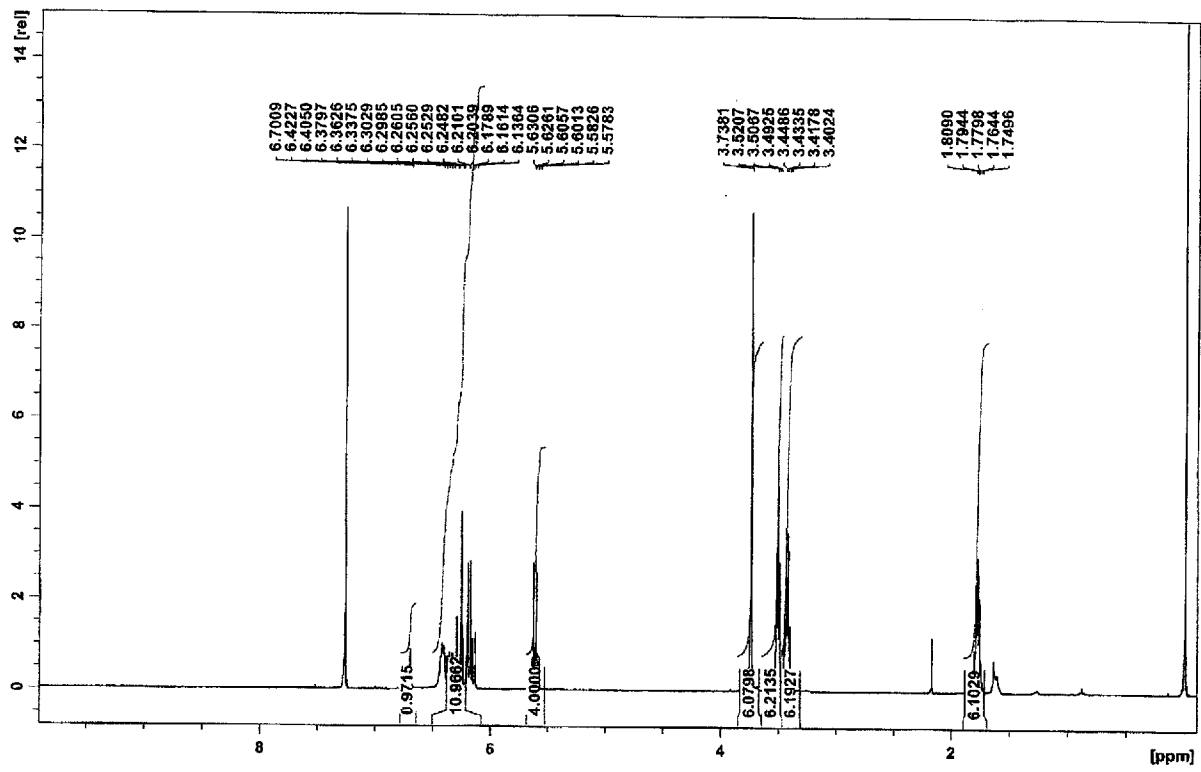
[請求項17] 前記組成物中に、さらに（Ｃ）溶媒を含み、該組成物の全質量１００質量部に対し、該溶媒の含有量が１～３５質量部である請求項１５または１６に記載の高分子機能性膜の製造方法。

[請求項18] 前記（Ｃ）溶媒が、水または水溶性溶媒である請求項１７に記載の高分子機能性膜の製造方法。

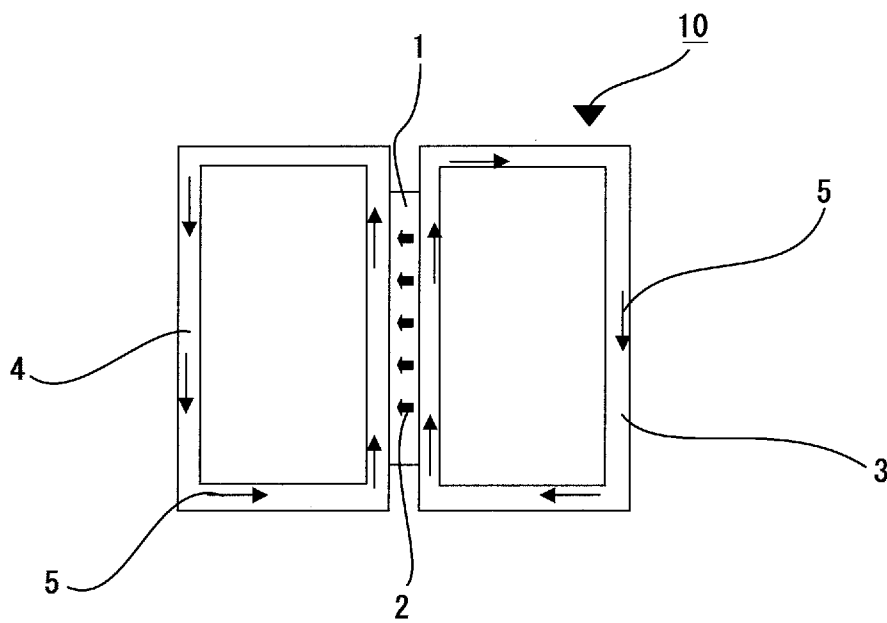
[請求項19] 前記組成物を支持体に塗布および／または含浸させた後に硬化反応させる請求項１５～１８のいずれか１項に記載の高分子機能性膜の製造方法。

[請求項20] 前記硬化反応が、前記組成物にエネルギー線照射して重合する硬化反応である請求項１５～１９のいずれか１項に記載の高分子機能性膜の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/076113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D71/40(2006.01)i, B01D67/00(2006.01)i, B01D71/82(2006.01)i, B01J39/20(2006.01)i, B01J41/14(2006.01)i, B01J47/12(2006.01)i, C08F220/58(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08J5/22(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D71/40, B01D67/00, B01D71/82, B01J39/20, B01J41/14, B01J47/12, C08F220/58, C08J5/18, C08J5/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-35599 A (Toagosei Co., Ltd.), 08 February 2007 (08.02.2007), claims 1 to 5; paragraphs [0046], [0052] to [0055], [0071] to [0073] (Family: none)	1-3, 5-15, 17-20 4, 16
A	JP 2007-31372 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 08 February 2007 (08.02.2007), claim 1; paragraphs [0011], [0074], [0078] (Family: none)	1-20
P, A	WO 2012/133182 A1 (Fujifilm Corp.), 04 October 2012 (04.10.2012), claims 1 to 5 & JP 2012-206992 A & JP 2012-206993 A	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 November, 2013 (05.11.13)

Date of mailing of the international search report
12 November, 2013 (12.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/076113

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2013/008626 A1 (Fujifilm Corp.), 17 January 2013 (17.01.2013), claims 1 to 13 & JP 2013-18846 A	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01D71/40(2006.01)i, B01D67/00(2006.01)i, B01D71/82(2006.01)i, B01J39/20(2006.01)i,
B01J41/14(2006.01)i, B01J47/12(2006.01)i, C08F220/58(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i,
C08J5/22(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01D71/40, B01D67/00, B01D71/82, B01J39/20, B01J41/14, B01J47/12, C08F220/58, C08J5/18, C08J5/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-35599 A (東亜合成株式会社) 2007.02.08, 【請求項 1】 - 【請求項 5】, 【0046】, 【0052】 - 【0055】, 【0071】 - 【0073】 (ファミリーなし)	1-3, 5-15, 17-20 4, 16
A	JP 2007-31372 A (信越ポリマー株式会社) 2007.02.08, 【請求項 1】, 【0011】, 【0074】, 【0078】 (ファミリーなし)	1-20
P, A	WO 2012/133182 A1 (富士フイルム株式会社) 2012.10.04, [請求項 1]-[請求項 5] & JP 2012-206992 A & JP 2012-206993 A	1-20

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 2 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加 藤 幹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

4 Q

2 9 2 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	WO 2013/008626 A1 (富士フイルム株式会社) 2013.01.17, [請求項 1]-[請求項 13] & JP 2013-18846 A	1-20