

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7682659号
(P7682659)

(45)発行日 令和7年5月26日(2025.5.26)

(24)登録日 令和7年5月16日(2025.5.16)

(51)国際特許分類		F I	
B 0 1 J	41/14 (2006.01)	B 0 1 J	41/14
C 0 8 J	5/22 (2006.01)	C 0 8 J	5/22 1 0 5
B 0 1 D	69/02 (2006.01)	C 0 8 J	5/22 C E S
B 0 1 D	69/06 (2006.01)	B 0 1 D	69/02
B 0 1 D	69/10 (2006.01)	B 0 1 D	69/06
請求項の数 11 (全18頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2021-48527(P2021-48527)	(73)特許権者	503361709
(22)出願日	令和3年3月23日(2021.3.23)		株式会社アストム
(65)公開番号	特開2021-154277(P2021-154277 A)	(74)代理人	東京都港区西新橋二丁目6番2号
(43)公開日	令和3年10月7日(2021.10.7)		110001427
審査請求日	令和6年1月19日(2024.1.19)		弁理士法人前田特許事務所
(31)優先権主張番号	特願2020-57930(P2020-57930)	(72)発明者	岡村 高明
(32)優先日	令和2年3月27日(2020.3.27)		山口県周南市御影町1番1号 株式会社
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		アストム内
		(72)発明者	岸野 剛之
			山口県周南市御影町1番1号 株式会社
			アストム内
		(72)発明者	福田 憲二
			山口県周南市御影町1番1号 株式会社
			アストム内
		審査官	松浦 裕介
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 アニオン交換膜及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィン系織布からなる基材と、アニオン交換樹脂とを備えたアニオン交換膜であって、

25にて0.5Mの食塩水を用いて測定した電気抵抗が1.0Ω・cm²以上2.5Ω・cm²以下であり、

破裂強度が0.8MPa以上1.1MPa以下であり、

0.1MPaの加圧水を用いて測定した透水量が300ml/(m²・hr)以下であり、

前記基材の厚みは90μm以上160μm以下であり、

10

前記基材の開口率は35%以上55%以下である、アニオン交換膜。

【請求項2】

前記基材はポリエチレン系織布からなる、請求項1に記載のアニオン交換膜。

【請求項3】

前記基材はポリオレフィンのモノフィラメント織布からなる、請求項1又は2に記載のアニオン交換膜。

【請求項4】

陽極(Pt板)(1.0mol/Lの硫酸水溶液)/アニオン交換膜/(0.25mol/Lの硫酸水溶液)陰極(Pt板)という構成の2室セルを電解槽とし、液温25にて電流密度10A/dm²の条件において1時間通電した後、硫酸イオンについて測定

20

した電流効率が40%以上である、請求項1から3のいずれか一つに記載のアニオン交換膜。

【請求項5】

前記アニオン交換樹脂には極性基により変性された変性スチレン系熱可塑性樹脂エラストマーが含有されている、請求項1から4のいずれか一つに記載のアニオン交換膜。

【請求項6】

前記アニオン交換樹脂は、ポリスチレン系アニオン交換樹脂である、請求項1から5のいずれか一つに記載のアニオン交換膜。

【請求項7】

前記アニオン交換樹脂は架橋構造を有している、請求項1から6のいずれか一つに記載のアニオン交換膜。

10

【請求項8】

アニオン交換基を導入可能な官能基又はアニオン交換基を有する単量体と架橋性単量体とを含む単量体成分、及び重合開始剤を含有するアニオン交換樹脂形成用の重合性組成物を、厚みが90 μ m以上160 μ m以下であり、開口率が35%以上55%以下であるポリオレフィン系織布からなる基材の空隙へ含浸させる含浸工程と、

前記含浸工程の後に、前記単量体成分を55%以上77%未満にて3~20時間の重合時間により共重合させる工程とを含む、アニオン交換膜の製造方法。

【請求項9】

20

前記基材はポリエチレン系織布からなる、請求項8に記載のアニオン交換膜の製造方法。

【請求項10】

前記アニオン交換樹脂形成用の重合性組成物は、半減期10時間を得るための分解温度が90℃以下である前記重合開始剤を含有する、請求項8又は9に記載のアニオン交換膜の製造方法。

【請求項11】

前記アニオン交換基を導入可能な官能基又はアニオン交換基を有する単量体は、アニオン交換基を導入可能な官能基又はアニオン交換基を有するスチレン系単量体である、請求項8から10のいずれか一つに記載のアニオン交換膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、アニオン交換膜及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

イオン交換膜は、イオン交換樹脂を特定の基材に保持させた構造を有している。イオン交換樹脂単独で膜を形成した場合には、強度が低く、また、液中に浸漬して使用する際に生じる膨潤による形態変化が大きいため、実用に適さない。このため、所定の強度を有し、膨潤による形態変化がなく、しかもイオン交換樹脂に特有のイオン交換能を損なわない基材に対し、イオン交換樹脂を保持させたものがイオン交換膜として使用される。

40

【0003】

上記のようなイオン交換膜において、従来は、基材としてポリ塩化ビニル製の織布が広く使用されていたが、ポリ塩化ビニルを基材とするイオン交換膜は耐熱性や耐薬品性が低いという欠点がある。そこで、最近では、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンを基材とするイオン交換膜が広く検討されている。

【0004】

ところで、ポリオレフィンを基材とするイオン交換膜は、ポリ塩化ビニルを基材とするものに比して耐熱性や耐薬品性が極めて高いのであるが、該ポリオレフィン基材とイオン交換樹脂との接着性に乏しい。これに伴い、膨潤や乾燥（収縮）が繰り返されたときにイオン交換樹脂と基材との剥離を生じ易く、その結果、隔膜としての機能低下を生じてしま

50

い、透水性が高くなり、電流効率が低下してしまうという問題がある。さらには、ポリオレフィン基材とイオン交換樹脂との接着性の低さは、当然、耐久性の低さにも通じている。

【0005】

ポリオレフィン基材とイオン交換樹脂との接着性を向上するための手段としては、ポリオレフィン基材表面を電子線照射やコロナ処理する手法が通常考えられるが、かかる手法は装置が大がかりなものとなってしまうばかりか、ポリオレフィン基材の強度を損なうという問題があるため、実用化が困難である。また、ポリオレフィン基材にイオン交換樹脂の前駆体であるモノマーを塗布して重合させる際に、重合温度をポリオレフィンの融点より少し高くすることによりポリオレフィンの一部を熔融させてイオン交換樹脂との密着性を高めることも行われているが、熔融によりポリオレフィン基材の強度が低下するため、
10 基材強度を高めるために基材厚みを大きくすることが必要になる。この場合、厚くした分だけイオン交換膜の電気抵抗が大きくなってしまい、時間経過とともに密着性も低下してしまう。このため、種々の接着性向上手段が提案されている。

【0006】

例えば、特許文献1には、重量平均分子量が 10^5 以上のポリエチレン（所謂超高分子量ポリエチレン）からなるマルチフィラメントからなる織布を基材とするイオン交換膜が提案されている。かかるイオン交換膜では、超高分子量ポリエチレンのマルチフィラメントにより強度等が向上しているばかりか、イオン交換樹脂と基材との接触面積が増大しているため、両者の接着性が高められているというものである。

【0007】

また、特許文献2には、粒径が $10\mu\text{m}$ 以下のポリエチレン微粒子を含むイオン交換前駆樹脂形成用のモノマーペーストをポリエチレン製の布状基材に塗布して、該ポリエチレン微粒子の融点よりも高温で重合を行い、これにより形成されたイオン交換体樹脂前駆体にイオン交換基を導入するイオン交換膜の製造方法が提案されている。この方法によれば、ポリエチレン微粒子が増粘剤として働くためモノマーペーストに適度な粘度と曳糸性が付与され、ポリエチレン製の布状基材に均一に付着させることが可能となる。また、得られるイオン交換膜においては、海状に分布しているポリエチレンと島状に分布しているイオン交換樹脂とからなる海島構造が形成され、海状に連続的に連なっているポリエチレンがポリエチレン製の布状基材と熱融着するため、基材がモノフィラメントから形成されている織布であったとしても、イオン交換樹脂との接着性が向上するというものである。
20
30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】特開平6-322156号公報

【文献】特開平3-153740号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献1では、超高分子量ポリエチレンは、通常の成形が困難な特殊なポリマーであるため、極めて高価であり、しかもそのマルチフィラメント織布は極めて入手が困難である。従って、入手が容易で安価なモノフィラメント織布でも接着性が向上するような手法が求められている。
40

【0010】

また、特許文献2では、ポリエチレン製の布状基材を熔融させるために高温での重合（実施例では 105°C ）が必要となり、得られるイオン交換膜の機械的強度が低下する課題がある。さらには、一旦高い接着性が得られても、例えばイオン交換樹脂が膨潤・収縮を繰り返すと、基材とイオン交換樹脂との間に隙間が形成されて透水性が増大し、結果として電流効率が低く、さらなる接着性の向上が求められている。

【0011】

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、ポリオレ

10

20

30

40

50

フィン系織布とアニオン交換樹脂との密着性を高くするとともに、低い電気抵抗と高い強度とを両立させるアニオン交換膜を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明に係るアニオン交換膜は、ポリオレフィン系織布からなる基材と、アニオン交換樹脂とを備え、25℃にて0.5Mの食塩水を用いて測定した電気抵抗が $1.0\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上 $2.5\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下であり、破裂強度が0.7MPa以上1.2MPa以下であり、0.1MPaの加圧水を用いて測定した透水量が $300\text{ml}/(\text{m}^2\cdot\text{hr})$ 以下であり、基材の厚みは90 μm 以上160 μm 以下であり、基材の開口率は35%以上55%以下である構成を備えている。

10

【0013】

前記基材はポリエチレン系織布からなってもよい。

【0014】

前記基材はポリオレフィンのモノフィラメント織布からなってもよい。

【0015】

陽極(Pt板)(1.0mol/Lの硫酸水溶液)/アニオン交換膜/(0.25mol/Lの硫酸水溶液)陰極(Pt板)という構成の2室セルを電解槽とし、液温25℃にて電流密度 $10\text{A}/\text{dm}^2$ の条件において1時間通電した後、硫酸イオンについて測定した電流効率が40%以上であってもよい。

【0016】

20

前記アニオン交換樹脂には極性基により変性された変性スチレン系熱可塑性樹脂エラストマーが含有されていてもよい。

【0017】

前記アニオン交換樹脂は、ポリスチレン系アニオン交換樹脂であってもよい。

【0018】

前記アニオン交換樹脂は架橋構造を有していてもよい。

【0019】

本発明に係るアニオン交換膜の製造方法は、アニオン交換基を導入可能な官能基又はアニオン交換基を有する単量体と架橋性単量体とを含む単量体成分、及び重合開始剤を含有するアニオン交換樹脂形成用の重合性組成物を、厚みが90 μm 以上160 μm 以下であり、開口率が35%以上55%以下であるポリオレフィン系織布からなる基材の空隙へ含浸させる含浸工程と、前記含浸工程の後に、前記単量体成分を40%以上80%未満にて共重合させる工程とを含む構成を備えている。

30

【0020】

前記基材はポリエチレン系織布からなってもよい。

【0021】

前記アニオン交換樹脂形成用の重合性組成物は、半減期10時間を得るための分解温度が90℃以下である前記重合開始剤を含有していてもよい。

【0022】

前記アニオン交換基を導入可能な官能基又はアニオン交換基を有する単量体は、アニオン交換基を導入可能な官能基又はアニオン交換基を有するスチレン系単量体であってもよい。

40

【発明の効果】

【0023】

本発明に係るアニオン交換膜は、基材の厚みが90 μm 以上160 μm 以下であり、基材の開口率が35%以上55%以下であって、膜としての電気抵抗を低く保ち且つ高い強度を有している。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。以下の好ましい実施形態の説明は、本質的

50

に例示に過ぎず、本発明、その適用物或いはその用途を制限することを意図するものではない。

【0025】

背景技術及び発明が解決しようとする課題の欄で述べたように、安価なポリオレフィン系織布を基材とするアニオン交換膜を製造する場合、アニオン交換膜の強度を高く保ち、電気抵抗は低くし、さらにポリオレフィン系織布とアニオン交換樹脂との密着性を十分に大きくすることは困難であるところ、本願発明者らは様々な検討を行って、本願発明に想到するに至った。

【0026】

(実施形態1)

実施形態1に係るアニオン交換膜は、ポリオレフィン系織布からなる基材と、アニオン交換樹脂とを備え、25℃にて0.5Mの食塩水を用いて測定した電気抵抗が $1.0\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上 $2.5\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下であり、破裂強度が0.7MPa以上1.2MPa以下であり、0.1MPaの加圧水を用いて測定した透水量が $300\text{ml}/(\text{m}^2\cdot\text{hr})$ 以下であり、基材の厚みは90 μm 以上160 μm 以下であり、基材の開口率は35%以上55%以下である。

【0027】

上記性状を有する本実施形態1のアニオン交換膜は、電気抵抗が $1.0\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上 $2.5\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下という範囲という小さい値であるため、効率的に電気透析等を実施することができる。なお、電気抵抗は $1.3\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上 $2.3\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下という範囲がより好ましい。

【0028】

本実施形態のアニオン交換膜の破裂強度は0.8MPa以上1.1MPa以下という範囲がより好ましい。また、本実施形態のアニオン交換膜は、0.1MPaの加圧水を用いて測定した透水量が $300\text{ml}/(\text{m}^2\cdot\text{hr})$ 以下という小さな値であるので、アニオン選択性および濃縮性に優れている。この透水量は $50\text{ml}/(\text{m}^2\cdot\text{hr})$ 以下であることがより好ましい。なお、透水量の下限は $0\text{ml}/(\text{m}^2\cdot\text{hr})$ である。

【0029】

電気抵抗の測定方法は次の通りである。白金黒電極を有する2室セル中にアニオン交換膜を挟み、アニオン交換膜の両側に0.5mol/L-NaCl水溶液を満たし、交流ブリッジ(周波数1000サイクル/秒)により25℃における電極間の抵抗を測定し、該電極間抵抗とアニオン交換膜を設置しない場合の電極間抵抗との差により電気抵抗=膜抵抗($\Omega\cdot\text{cm}^2$)を求めた。なお、この測定に使用するアニオン交換膜は、予め0.5mol/L-NaCl水溶液中で平衡にしたものを用いた。

【0030】

破裂強度の測定方法は次の通りである。アニオン交換膜を0.5mol/L-NaCl水溶液に4時間以上浸漬し、イオン交換水で十分に水洗した。次いで膜を乾燥させることなく、ミューレン破裂試験機(東洋精機製)により、JIS-P8112に準拠して破裂強度を測定した。

【0031】

透水量の測定方法は次の通りである。円筒状のセルにイオン交換膜を挟み、上部に50mlの水を入れ、更にその上から0.1MPaで圧力をかけた際に、イオン交換膜を1時間に透過してくる水量 W_{pw} を測定し、下記式に従って透水量を算出した。この際、膜の有効面積は 12.6cm^2 である。この測定は25℃にて実施した。

【0032】

$$\text{透水量}(\text{ml}/(\text{m}^2\times\text{hr}))=W_{pw}/(S\times t)$$

式中の、Sは膜の有効面積(m^2)であり、tは試験時間(hour)である。

【0033】

機材の開口率の測定方法は次の通りである。基材を構成する糸の線径(μm)とメッシュ数から、下記式に従って計算した。

10

20

30

40

50

【0034】

$$\text{開口率}(\%) = (\text{目開き})^2 / (\text{目開き} + \text{線径})^2$$

式中の、目開き(μm)は、25400/メッシュ数 - 線径(μm)で表され、メッシュ数は1インチ当たりの糸の本数である。なお、25400という数値は、1インチが25400μmに相当するからである。

【0035】

また、本実施形態に係るアニオン交換膜においては、陽極(Pt板)(1.0mol/Lの硫酸水溶液)/アニオン交換膜/(0.25mol/Lの硫酸水溶液)陰極(Pt板)という構成の2室セルを電解槽とし、液温25℃にて電流密度10A/dm²の条件において1時間通電した後、硫酸イオンについて測定した電流効率が40%以上であることが好ましい。

10

【0036】

<ポリオレフィン系織布>

ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等のα-オレフィンの単独重合体またはこれらのランダムあるいはブロック共重合体が挙げられる。具体的には、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテンが挙げられる。中でも、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレンが好ましく、入手の容易さや耐薬品性の点から低密度ポリエチレンや高密度ポリエチレンなどのポリエチレン系重合体が最も好ましい。

20

【0037】

ポリオレフィン製基材は、織布、不織布、多孔質フィルム等任意の形態を有するものであってよいが、強度の観点から織布が好ましい。織布の開口率は35%以上55%以下であることが必要である。織布の開口率が小さくなると電気抵抗が高くなっていき、逆に開口率が大きくなっていくと破裂強度が低下していき、またポリオレフィン製基材とアニオン交換樹脂との密着性が低下していった透水性能が悪化する。開口率が35%以上55%以下であると、電気抵抗と密着性がともに優れたアニオン交換膜となる。開口率は40%以上50%以下であることがより好ましい。

【0038】

織布の単糸は、マルチフィラメントとモノフィラメントのいずれでも使用することができるが、モノフィラメントの方が密着性の観点から好ましい。また、強度と膜抵抗をバランスさせる点で、ポリオレフィン系織布の厚さは90μm以上160μm以下であることが必要であり、95μm以上140μm以下であるとより好ましい。単糸の線径は1~70デニール(10~100μm)が好ましい。

30

【0039】

<アニオン交換樹脂>

アニオン交換膜を形成するアニオン交換樹脂は、それ自体公知のもの、例えば、骨格を形成する樹脂にアニオン交換基が導入されたものである。骨格を形成する樹脂としては、例えば、ビニル系、スチレン系、アクリル系等のエチレン系不飽和二重結合を有する単量体を重合して得られるポリマー及びその共重合ポリマー、並びに、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルスルホン、ポリベンズイミダゾールなどの主鎖に芳香環を含有するポリマーなどの炭化水素系の樹脂が挙げられる。その中でも骨格を形成する樹脂としてスチレン系の単量体を主としたスチレン系アニオン交換樹脂が好ましい。

40

【0040】

これらアニオン交換樹脂は架橋構造を有していると、樹脂を緻密化し、膨潤抑止性や膜強度等を高めるので好ましい。架橋構造はイオン架橋であってもよいが、共有結合架橋であることが好ましい。

【0041】

50

また、アニオン交換基は、水溶液中で正の電荷となり得る反応基なら特に制限されるものではない。例えば、アニオン交換基としては、1～3級アミノ基、4級アンモニウム基、ピリジル基、イミダゾール基、4級ピリジニウム基等が挙げられ、一般的に、強塩基性基である4級アンモニウム基や4級ピリジニウム基が好適である。

【0042】

<アニオン交換膜の製造>

本実施形態に係るアニオン交換膜は、以下のように製造される。

【0043】

アニオン交換基を有する単量体、架橋性単量体、重合開始剤等のアニオン交換樹脂形成用重合硬化性成分とを混合して重合性組成物を調整する。かかる重合性組成物を、基材であるポリオレフィン製織布に浸漬させて当該織布の空隙に充填せしめた後、重合性組成物を重合硬化せしめてアニオン交換樹脂を生成する。これにより、目的とするアニオン交換膜を得ることができる。

10

【0044】

重合硬化温度は、基材の強度を低下させないようにポリオレフィン系織布の融点を下回る温度に設定される。ポリオレフィンや重合硬化性成分の種類、重合硬化時間にもよるが、重合硬化温度の上限は、基材を構成するポリオレフィンの融点よりも40℃以上低い温度とすることが好ましい。具体的には、重合硬化温度は40℃以上80℃未満が好ましく、より好ましくは55℃以上77℃未満である。過度に低温で重合を行うと、ポリオレフィン系織布とアニオン交換樹脂の界面に空隙が生じて、電流効率の低下につながる虞がある。一方、過度に高温にすると、ポリオレフィンの一部が溶解することで、得られるアニオン交換膜の強度が低下する虞がある。

20

【0045】

重合硬化性成分におけるアニオン交換基を有する単量体は、アニオン交換樹脂を製造するために従来から使用されているもので良い。例えば、ビニルベンジルトリメチルアンモニウム、ビニルベンジルトリエチルアンモニウム等の芳香族アンモニウム系単量体、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリエチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム基を有する(メタ)アクリル酸誘導体系単量体、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の含窒素複素環系単量体、それらの塩類およびエステル類等を挙げることができる。これらの単量体は、1種単独で使用してもよいし、或いは互いに共重合可能である2種以上を組み合わせ使用することもできる。また、架橋性単量体は、アニオン交換樹脂を緻密化し、膨潤抑止性や膜強度等を高めるために使用されるものであり、特に制限されるものではないが、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、ブタジエン、クロロプレン、ジビニルビフェニル、トリビニルベンゼン類、ジビニルナフタリン、ジアリルアミン、ジビニルピリジン等のジビニル化合物が挙げられ、このうちジビニルベンゼンが好ましい。このような架橋性単量体は、一般に、アニオン交換樹脂形成用の重合性組成物に含まれる単量体成分全体の中の、0.1～50質量%が好ましく、さらに好ましくは1～40質量%を配合する。

30

【0046】

更に、上述したアニオン交換基を有する単量体及び架橋性単量体の他に、必要に応じてこれらの単量体と共重合可能な他の単量体を添加しても良い。他の単量体としては、例えば、スチレン、クロロメチルスチレン、アクリロニトリル、メチルスチレン、エチルビニルベンゼン、アクロレイン、メチルビニルケトン、ビニルビフェニル等が用いられる。他の単量体の配合量は添加の目的によっても異なるが、一般に、アニオン交換樹脂形成用の重合性組成物に含まれる単量体成分全体の中の、0.1～60質量%が配合されることが好ましく、特に可撓性を付与する場合には、1～50質量%、特に5～40質量%配合されることが好ましい。

40

【0047】

重合開始剤としては、従来公知のものが特に制限されることなく使用できるが、半減期

50

10時間を得るための分解温度が90以下であることが好ましく、80以下であることがより好ましい。具体的には、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、ジベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、2,5-2,5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、ジサクシニックアシッドパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジラウロイルパーオキシド、ジ(3,3,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、t-ブチルパーオキシビバレート、t-ヘキシルパーオキシビバレート、t-ブチルパーオキシネオデカネート、t-ヘキシルパーオキシネオデカネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカネート等の有機過酸化物が用いられる。重合開始剤は、アニオン交換樹脂形成用の重合性組成物に含まれる単量体成分100質量部に対して、0.1~20質量部配合することが好ましく、更に好ましくは0.5~10質量部を配合する。

【0048】

上記の重合性組成物には、更に、熱可塑性樹脂からなる添加物を含有させてもよい。具体的には熱可塑性樹脂として、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類およびその変性物、スチレン-ブタジエン共重合体およびその水素添加物や変性物、ポリアクリロニトリル類、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体およびその水素添加物や変性物、スチレン-エチレン-ブタジエン共重合体およびその水素添加物や変性物、スチレン-イソプレン共重合体およびその水素添加物や変性物、塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニルなどを好適に挙げることができる。これらの中でもエラストマーである熱可塑性樹脂を添加することが好ましく、スチレン系熱可塑性樹脂エラストマーが特に好ましい。スチレン系熱可塑性樹脂エラストマーの中でも、極性基により変性されたものが最も好適である。ここで、熱可塑性樹脂はISO527に従い測定した引張弾性率が0.01MPa以上、より好適には0.1MPa以上100.0MPa以下のものが好ましい。また熱可塑性樹脂の配合量は、特に制限されるものではないが、アニオン交換樹脂形成用の重合性組成物に含まれる単量体成分100質量部に対して0.5質量部以上50質量部以下であるのが好ましい。

【0049】

スチレン系熱可塑性樹脂エラストマーは、脂肪族炭化水素系単量体から導かれる単量体単位とスチレン系単量体に基づく単量体単位との共重合体からなる熱可塑性の弾性樹脂である。スチレン系熱可塑性樹脂エラストマーは、スチレン系単量体単位部分がアニオン交換樹脂(特にポリスチレン系のアニオン交換樹脂)との親和性が高く、脂肪族炭化水素系単量体単位部分がポリオレフィン系基材との親和性が高いため、アニオン交換樹脂とポリオレフィン系基材との密着性を向上させる働きがある。変性したスチレン系熱可塑性樹脂エラストマーは未変性のものと比べ極性が高くイオン交換樹脂との密着性がより向上する。

【0050】

こうしたスチレン系熱可塑性樹脂エラストマーは、スチレン-エチレン-ブチレン共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン共重合体等であって良いが、通常は、重合のし易さ等から、スチレンと、ブタジエンやイソプレン等の共役ジオレフィンとの共重合体が好ましく用いられる。

【0051】

極性基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボニル基、エポキシ基、カルボキシ基、酸性基、エステル基、アミド基、酸無水物基、アミノ基、ハロゲン基などが挙げられるが、極性の大きさやアニオン交換基との親和性から酸性基または酸無水物基が好ましい。酸性基はスルホ基やホスホ基、カルボキシ基など特に限定されないが、カルボキシ基が好ましい。他方、酸無水物基は、上記カルボキシ基を無水物化した基が好ましく、具体的には、環状酸無水物基であれば、無水マレイン酸基、無水フタル酸基、無水コハク酸基、無水グルタル酸基等が挙げられ、非環状酸無水物基であれば、無水酢酸基、無水プロピオン酸基、無水安息香酸基等が挙げられる。最も好ましい変成させる基は無水マレイン酸

10

20

30

40

50

基である。スチレン系熱可塑性樹脂エラストマーに対する、極性基の変性量は、特に制限されるものではないが、重合体に対して 0.1 ~ 2.0 質量%、好ましくは、0.2 ~ 1.0 質量%、さらに好ましくは、0.2 ~ 5 質量%が望ましい。

【0052】

また、上記の重合性組成物には、必要に応じて更に、増粘剤、公知の添加剤等を含有させてもよい。

【0053】

増粘剤としては、平均粒形 10 μ m 以下のポリオレフィン粉末、エチレン - プロピレン共重合体、ポリブチレン等の飽和脂肪族炭化水素系ポリマー、スチレン - ブタジエン共重合体等のスチレン系ポリマーが挙げられる。このような増粘剤の使用により、成膜作業に際しての垂れを効果的に防止し得るような範囲に粘度調整を行うことができる。

10

【0054】

更に、添加剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、リン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリブチル、或いは脂肪酸や芳香族酸のアルコールエステル等の可塑剤、スチレンオキシド、エチレングリコールジグリシジルエーテルなどの塩酸捕捉剤などが挙げられる。添加剤の配合量は添加の目的によっても異なるがアニオン交換樹脂形成用の重合性組成物に含まれる単量体成分 100 質量部に対して、0.1 ~ 50 質量部、特に 0.5 ~ 30 質量部配合されることが好ましい。

【0055】

かかる重合性組成物の、ポリオレフィン系織布である基材の空隙への含浸方法には特に制限はない。例えば、前述した重合性組成物が充填された槽内に、ポリオレフィン製基材を浸漬することで行われる。もちろん、浸漬の代わりに、スプレー塗布や、ドクターブレードを用いた塗布などの方法で重合性組成物の含浸を行うこともできる。

20

【0056】

上記のようにして、ポリオレフィン系織布に含浸された重合性組成物は、加熱オープン等の重合装置内で加熱されて共重合されて硬化される。

【0057】

この重合工程では、一般に、重合性組成物が充填されたポリオレフィン系織布をポリエステル等のフィルムに挟んで加圧下で常温から昇温する方法が採用される。加圧は、一般に 0.1 ~ 1.0 MPa 程度の圧力で、窒素等の不活性ガスやロール等による加圧によって行われる。この加圧によって、ポリオレフィン系織布の外側界面に存在している余剰の重合性組成物がポリオレフィン系織布の空隙内に押し込まれた状態で重合が行われ、樹脂溜りの発生などを効果的に防止することができる。

30

【0058】

その他の重合条件は、重合硬化性成分の種類等によって左右されるものであり、公知の条件より適宜選択して決定すればよい。重合温度は、前述の通り、ポリオレフィン系織布の融点よりも大幅に低い温度（具体的には 40 以上 80 未満）に設定され、また、重合時間は、重合温度等によっても異なるが、一般には、3 ~ 20 時間程度である。重合硬化の完了により、ポリオレフィン系織布に支持されたアニオン交換膜が得られる。

【0059】

また、本実施形態においては、アニオン交換樹脂形成用重合硬化性成分に代えて、アニオン交換基を導入可能な反応基を有するアニオン交換樹脂前駆樹脂形成用重合硬化性成分を用いて、アニオン交換膜を形成することもできる。具体的には、前記アニオン交換基を有する単量体に替えて、アニオン交換基導入可能な反応基を有する単量体を重合性組成物に配合して、アニオン交換膜前駆体を製造する。この場合も、後述するアニオン交換基導入工程を追加する点を除き、アニオン交換基を有する単量体を配合する場合と同様にしてアニオン交換膜前駆体を作成すれば良い。

40

【0060】

アニオン交換基導入可能な反応基を有する単量体は、アニオン交換樹脂を製造するために、従来から使用されているもので良い。例えば、ビニルピリジン、メチルビニルピリジ

50

ン、エチルビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール、ビニルイミダゾール、アミノスチレン、アルキルアミノスチレン、ジアルキルアミノスチレン、トリアルキルアミノスチレン、クロルメチルスチレン、アクリル酸アミド、アクリルアミド、オキシウム、スチレン、ビニルトルエンなどが好適である。これらの単量体は、1種単独で使用してもよいし、或いは互いに共重合可能である2種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0061】

アニオン交換基導入可能な反応基を有する単量体及び架橋性単量体の他に必要に応じて他の単量体を使用することができる。他の単量体としては、アクリロニトリル、アクロレイン、メチルビニルケトンなどが挙げられる。

10

【0062】

アニオン交換基導入工程は、重合性組成物を重合硬化してアニオン交換樹脂前駆樹脂の膜を得た後に行う。かかる工程においては、1～3級アミノ基、4級アンモニウム基、ピリジル基、イミダゾール基、4級ピリジニウム基等を導入するために、得られた前駆樹脂にアニオン交換基導入剤として1～3級アミン等を作用させたり、アルキル化やアミノ化などの処理を施すことによりアニオン交換基を導入する。これにより、目的とするアニオン交換膜を得ることができる。

【0063】

また、本実施形態においては、上記のアニオン交換樹脂形成用あるいはアニオン交換樹脂前駆樹脂形成用の重合性組成物を用いる方法に替えて、アニオン交換基含有高分子を溶媒に溶解させた、アニオン交換基含有高分子の溶液をポリオレフィン系織布の空隙に充填することもできる。

20

【0064】

上記のようにして製造されるアニオン交換膜の厚みは100～300 μm の範囲にあることが好適である。この厚みがあまり薄いと、アニオン交換膜の強度が大きく低下する虞がある。厚みが過度に厚いと、電気抵抗が上昇するなどの不都合を生じる虞がある。

【0065】

アニオン交換膜の破裂強度は、厚さにもよるが、0.7MPa以上1.2MPa以下となるように、ポリオレフィン系織布のフィラメント径、厚さや重合硬化性成分中の架橋性単量体の配合量などを調整される。

30

【0066】

本実施形態に係るアニオン交換膜においては、ポリオレフィン系織布を基材とし、電気抵抗が1.0 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上2.5 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下であり、破裂強度が0.7MPa以上1.2MPa以下であり、0.1MPaの加圧水を用いて測定した透水量が300ml/($\text{m}^2\cdot\text{hr}$)以下である。すなわち、本実施形態に係るアニオン交換膜は、薄くて開口率の大きいポリオレフィン系織布を基材として用い、破裂強度が十分に大きく、電気抵抗が小さく且つアニオン交換樹脂と基材との密着性の指標である透水量が小さいという性質を兼ね備えている。透水量が小さいということは、このアニオン交換膜の製造工程や、透水量測定時に一定の圧力を加えた場合に発生する隙間の量が少ないことを意味している。従って、アニオン交換樹脂がポリオレフィン系織布に対して強固に密着していることを示している。このため、本実施形態のアニオン交換膜は、基材と、基材の空隙に充填されているアニオン交換体とが強固に密着しており、結果として、耐久性に優れ、電気抵抗も小さく、電気透析等に供した際の電流効率も高い。アニオン交換樹脂を単量体から共重合させる際には基材であるポリオレフィンの融点よりも低い温度で共重合を行っているので、ポリオレフィン系織布は共重合により強度の低下が生じていない。

40

【0067】

このような性状を有する本発明のアニオン交換膜は、製塩や食品分野における脱塩工程などで利用される電気透析用膜や、燃料電池の電解質膜として、また、鉄鋼業などで発生する金属イオンを含んだ酸からの酸回収に用いられる拡散透析用膜など多くの分野で有用に利用できる。

50

【 0 0 6 8 】

(実施例)

以下、実施例と比較例を示す。尚、ポリオレフィン系織布やアニオン交換膜についての各種特性は、次の方法により測定した。

【 0 0 6 9 】

1 . ポリオレフィン系織布の開口率

ポリオレフィン系織布を構成する糸の線径 (μm) とメッシュ数から、下記式に従って計算した。

【 0 0 7 0 】

$$\text{開口率 (\%)} = (\text{目開き})^2 / (\text{目開き} + \text{線径})^2 \quad (1)$$

式 (1) 中、

$$\text{目開き (} \mu\text{m} \text{)} = 25400 / \text{メッシュ数} - \text{線径 (} \mu\text{m} \text{)}$$

$$\text{メッシュ数} = 1 \text{ インチ当たりの糸の本数 (平均値)}$$

になる。

【 0 0 7 1 】

2 . アニオン交換膜の透水量

円筒状のセルにアニオン交換膜を挟み、上部に 50 ml の水を入れ、更にその上から 0 . 1 MPa で圧力をかけた際に、イオン交換膜を 1 時間に透過してくる水量 W_{pw} を測定し、下記式に従って透水量を算出した。この際、膜の有効面積は 12 . 6 cm^2 である。

【 0 0 7 2 】

$$\text{透水量 (ml / (} \text{m}^2 \times \text{hour} \text{))} = W_{pw} / (S \times t) \quad (2)$$

式 (2) 中、

S : 膜の有効面積 (m^2)

t : 試験時間

【 0 0 7 3 】

3 . アニオン交換容量および含水率

アニオン交換膜を 1 mol / L - HCl 水溶液に 10 時間以上浸漬する。その後、1 mol / L - NaNO₃ 水溶液で対イオンを塩化物イオンから硝酸イオンに置換させ、遊離した塩化物イオンを硝酸銀水溶液を用いて電位差滴定装置 (AT - 710、京都電子工業株式会社製) で定量した (Amol)。

【 0 0 7 4 】

次に、同じアニオン交換膜を 1 mol / L - NaCl 水溶液に 4 時間以上浸漬し、イオン交換水で十分水洗した。その後ティッシュペーパーで表面の水分を拭き取り、湿潤時の膜の質量 (Wg) を測定した。さらに、60 ° で 5 時間減圧乾燥して乾燥時の重さ (Dg) を測定した。上記測定値に基づいて、アニオン交換膜のアニオン交換容量および含水率を次式により求めた。

【 0 0 7 5 】

$$\text{アニオン交換容量 [meq / g - 乾燥質量]} = A \times 1000 / D$$

$$\text{含水率 [\%]} = 100 \times (W - D) / D$$

【 0 0 7 6 】

4 . アニオン交換膜の厚さ

アニオン交換膜を 0 . 5 mol / L - NaCl 溶液に 4 時間以上浸漬した後、ティッシュペーパーで膜の表面の水分を拭き取り、マイクロメータ (MED - 25PJ、株式会社ミットヨ社製) を用いて測定した。

【 0 0 7 7 】

5 . アニオン交換膜の電気抵抗

白金黒電極を有する 2 室セル中にアニオン交換膜を挟み、アニオン交換膜の両側に 0 . 5 mol / L - NaCl 水溶液を満たし、交流ブリッジ (周波数 1000 サイクル / 秒) により 25 °C における電極間の抵抗を測定し、該電極間抵抗とイオン交換膜を設置しない場合の電極間抵抗との差により電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) を求めた。なお、上記測定に使用

10

20

30

40

50

するアニオン交換膜は、予め 0.5 mol/L - NaCl 水溶液中で平衡にしたものを用いた。

【0078】

6. アニオン交換膜の電流効率

以下の構成を有する2室セルを使用した。

陽極 (Pt板) (1.0 mol/L - 硫酸水溶液) / アニオン交換膜 / (0.25 mol/L - 硫酸水溶液) 陰極 (Pt板)

液温 25°C で電流密度 10 A/dm^2 で1時間通電した後、陰極側の溶液を回収した。回収した液と初期液の硫酸濃度を、水酸化ナトリウム水溶液を用いて電位差滴定装置 (AT-710、京都電子工業株式会社製) により定量し、下記式を用いて電流効率を算出した。

10

【0079】

$$\text{電流効率 (\%)} = (CB - CS) / (I \times t / F) \times 100$$

上記式中、

CB: 初期液の濃度

CS: 通電後に回収した液濃度

I: 電流値 (A)

t: 通電時間 (sec)

F: はファラデー定数 (96500 C/mol)

である。

【0080】

20

7. アニオン交換膜の破裂強度

アニオン交換膜を 0.5 mol/L - NaCl 水溶液に4時間以上浸漬し、イオン交換水で十分水洗した。次いで、膜を乾燥させることなく、ミューレン破裂試験機 (株式会社東洋精機製作所製) により、JIS-P8112に準拠して破裂強度を測定した。

【0081】

<実施例1>

下記処方の混合物を調製した。

【0082】

スチレン (St) 16.6質量部

ジビニルベンゼン (DVB) (純度57%、残りはエチルビニルベンゼン) 16.8質量部

30

p-クロロメチルスチレン (CMS) 66.6質量部

アセチルクエン酸トリブチル (ATBC) 25.0質量部

スチレンオキシド (StO) 3.4質量部

t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (BPE) (商品名: パープチルO、日油株式会社製) 3.3質量部

この混合物に、ポリスチレンの含量が30重量%である水素添加され無水マレイン酸により変性されたスチレン-ブタジエントリブロッック共重合体 (商品名: タフテックM1913、旭化成株式会社製) 20.7質量部を加え、40 で20時間攪拌して均一な重合性組成物を得た。

40

【0083】

次いで、下記の高密度ポリエチレンモノフィラメント織布 (PE30D-100) を用意した。

【0084】

高密度ポリエチレンモノフィラメント織布 (PE30D-100);

縦糸: 100メッシュ - 線径 $68 \mu\text{m}$ (30デニール)

横糸: 100メッシュ - 線径 $68 \mu\text{m}$ (30デニール)

厚さ: $128 \mu\text{m}$

開口率: 54%

上記の高密度ポリエチレンモノフィラメント織布 (PE30D-100) の上に、上記

50

で得られた重合性組成物を塗布し、ポリエステルフィルムを剥離材として両面被覆した後、70 で5時間重合を行った。

【0085】

次いで、得られた膜状高分子体をメタノールに20時間浸漬し可塑剤及び重合残渣を除去した後、トリメチルアミン5重量%およびアセトン25重量%水溶液を用いて、30、16時間のアミノ化反応を行い、アニオン交換膜を得た。得られたアニオン交換膜の特性は次の通りであり、表2に示す。アニオン交換膜の構成を表1に示す。

【0086】

厚さ：159 μm

イオン交換容量：2.0 meq / g - 乾燥質量

10

含水率：34 %

電気抵抗：1.7 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

透水量：0 ml / ($\text{m}^2 \cdot \text{hour}$)

電流効率：44 %

破裂強度：0.89 MPa

<実施例2>

ポリオレフィン系モノフィラメント基材として、下記のポリエチレン織布 (PE33D-100) を用意した。

【0087】

高密度ポリエチレンモノフィラメント織布 (PE33D-100) ;

20

縦糸：100メッシュ - 線径76 μm (33デニール)

横糸：100メッシュ - 線径76 μm (33デニール)

厚さ：132 μm

開口率：49 %

上記のポリエチレン織布 (PE33D-100) を用いた以外は実施例1と同様にして、本発明のアニオン交換膜を得た。得られたアニオン交換膜の膜特性を表2に示した。

【0088】

<実施例3>

ポリオレフィン系モノフィラメント基材として、下記のポリエチレン織布 (PE33D-120) を用意した。

30

【0089】

高密度ポリエチレンモノフィラメント織布 (PE33D-120) ;

縦糸：120メッシュ - 線径76 μm (33デニール)

横糸：120メッシュ - 線径76 μm (33デニール)

厚さ：132 μm

開口率：41 %

上記のポリエチレン織布 (PE33D-120) を用いた以外は実施例1と同様にして、本発明のアニオン交換膜を得た。得られたアニオン交換膜の膜特性を表2に示した。

【0090】

<実施例4>

40

ポリオレフィン系モノフィラメント基材として、下記のポリエチレン織布 (PE33D-130) を用意した。

【0091】

高密度ポリエチレンモノフィラメント織布 (PE33D-130) ;

縦糸：130メッシュ - 線径76 μm (33デニール)

横糸：130メッシュ - 線径76 μm (33デニール)

厚さ：132 μm

開口率：37 %

上記のポリエチレン織布 (PE33D-130) を用いた以外は実施例1と同様にして、本発明のアニオン交換膜を得た。得られたアニオン交換膜の膜特性を表2に示した。

50

【 0 0 9 2 】

< 実施例 5 >

ポリオレフィン系モノフィラメント基材として、下記のポリプロピレン織布（ P P 3 0 D - 1 0 0 ）を用意した。

【 0 0 9 3 】

高密度ポリプロピレンモノフィラメント織布（ P P 3 0 D - 1 0 0 ）；

縦糸： 1 0 0 メッシュ - 線径 6 8 μ m（ 3 0 デニール）

横糸： 1 0 0 メッシュ - 線径 6 8 μ m（ 3 0 デニール）

厚さ： 1 2 8 μ m

開口率： 5 4 %

10

上記のポリプロピレン織布（ P P 3 0 D - 1 0 0 ）を用いた以外は実施例 1 と同様にして、本発明のアニオン交換膜を得た。得られたアニオン交換膜の膜特性を表 2 に示した。

【 0 0 9 4 】

< 比較例 1 >

ポリオレフィン系モノフィラメント基材として、下記のポリエチレン織布（ P E 3 3 D - 8 0 ）を用意した。

【 0 0 9 5 】

高密度ポリエチレンモノフィラメント織布（ P E 3 3 D - 8 0 ）；

縦糸： 8 0 メッシュ - 線径 7 6 μ m（ 3 3 デニール）

横糸： 8 0 メッシュ - 線径 7 6 μ m（ 3 3 デニール）

厚さ： 1 3 0 μ m

開口率： 5 8 %

20

上記のポリエチレン織布（ P E 3 3 D - 8 0 ）を用いた以外は実施例 1 と同様にして、本発明のアニオン交換膜を得た。得られたアニオン交換膜の膜特性を表 2 に示した。

【 0 0 9 6 】

比較例 1 は実施例と比べ透水量が大きく悪化している。このことから、基材の開口率が大き過ぎると樹脂と基材の密着性が悪化することが確認できた。

【 0 0 9 7 】

< 比較例 2 >

ポリオレフィン系モノフィラメント基材として、下記のポリエチレン織布（ P E 2 0 0 ）を用意した。

30

【 0 0 9 8 】

高密度ポリエチレンモノフィラメント織布（ P E 2 0 0 ）；

縦糸： 1 5 6 メッシュ - 線径 8 6 μ m（ 5 0 デニール）

横糸： 1 0 0 メッシュ - 線径 8 6 μ m（ 5 0 デニール）

厚さ： 1 8 5 μ m

開口率： 3 2 %

上記のポリエチレン織布（ P E 2 0 0 ）を用いた以外は実施例 1 と同様にして、本発明のアニオン交換膜を得た。得られたアニオン交換膜の膜特性を表 2 に示した。

【 0 0 9 9 】

40

比較例 2 は実施例と比べ抵抗が悪化している。このことから、基材の開口率が小さ過ぎると好ましい低抵抗の膜が得られないことが確認できた。

【 0 1 0 0 】

< 比較例 3 >

ポリオレフィン系モノフィラメント基材として、下記のポリエチレン織布（ P E 1 2 0 ）を用意した。

【 0 1 0 1 】

高密度ポリエチレンモノフィラメント織布（ P E 1 2 0 ）；

縦糸： 9 6 メッシュ - 線径 1 0 6 μ m（ 6 2 デニール）

横糸： 7 6 メッシュ - 線径 1 2 2 μ m（ 7 1 デニール）

50

厚さ：260 μm

開口率：38%

上記のポリエチレン織布（PE120）を用いた以外は実施例1と同様にして、本発明のアニオン交換膜を得た。得られたアニオン交換膜の膜特性を表2に示した。

【0102】

比較例3は実施例と比べ抵抗が悪化している。このことから、基材が厚過ぎると好ましい低抵抗の膜が得られないことが確認できた。

【0103】

<比較例4>

重合温度を105℃にした以外は実施例3と同様にして、本発明のアニオン交換膜を得た。得られたアニオン交換膜の膜特性を表2に示した。

10

【0104】

比較例4は実施例と比べ破裂強度が悪化している。このことから、重合温度が高過ぎると好ましい高強度の膜が得られないことが確認できた。

【0105】

20

30

40

50

実施例	重合性組成の組成(質量部)												重合温度 ℃
	交換基導入用単量体		架橋性単量体		その他単量体		エラストマー		その他の添加剤		重合開始剤		
	種類	配合量	種類	配合量	種類	配合量	種類	配合量	種類	配合量	種類	配合量	
1	CMS	66.6	DVB	16.8	St	16.6	SEBS	20.7	ATBC StO	25.0 3.4	BPE	3.3	70
2	CMS	66.6	DVB	16.8	St	16.6	SEBS	20.7	ATBC StO	25.0 3.4	BPE	3.3	70
3	CMS	66.6	DVB	16.8	St	16.6	SEBS	20.7	ATBC StO	25.0 3.4	BPE	3.3	70
4	CMS	66.6	DVB	16.8	St	16.6	SEBS	20.7	ATBC StO	25.0 3.4	BPE	3.3	70
5	CMS	66.6	DVB	16.8	St	16.6	SEBS	20.7	ATBC StO	25.0 3.4	BPE	3.3	70
比較例1	CMS	66.6	DVB	16.8	St	16.6	SEBS	20.7	ATBC StO	25.0 3.4	BPE	3.3	70
比較例2	CMS	66.6	DVB	16.8	St	16.6	SEBS	20.7	ATBC StO	25.0 3.4	BPE	3.3	70
比較例3	CMS	66.6	DVB	16.8	St	16.6	SEBS	20.7	ATBC StO	25.0 3.4	BPE	3.3	70
比較例4	CMS	66.6	DVB	16.8	St	16.6	SEBS	20.7	ATBC StO	25.0 3.4	BPE	3.3	105

- CMS: p-クロロメチルスチレン
- DVB: ジビニルベンゼン
- St: スチレン
- SEBS: 水素添加無水マレイン酸変性スチレン-ブタジエントリブロッック共重合体、ポリスチレン含量30重量%(商品名: タフテックM1913/旭化成株式会社)
- ATBC: アセチルクロム酸トリブチル
- StO: スチレンオキシド
- BPE: tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(商品名: パープチルO/日油株式会社製)

【表 2】

実施例	基材	基材特性		アニオン交換膜特性					破砕強度 [MPa]
		厚さ[μm]	開口率[%]	厚さ[μm]	電気抵抗 [Ωcm ²]	イオン交換容 量[meq/g-乾 燥質量]	含水率[%]	透水量 [ml/m ² ・hr]	
1	PE30D-100	128	54	159	1.7	2.0	34	0	0.89
2	PE33D-100	132	49	185	1.6	2.0	36	8	0.90
3	PE33D-120	132	41	181	1.8	1.7	33	8	1.04
4	PE33D-130	132	37	187	1.9	1.8	34	0	1.12
5	PP30D-100	128	54	168	1.6	2.1	36	6	0.79
比較例1	PE33D-80	130	58	175	1.5	2.1	35	> 100000	0.71
比較例2	PE200	185	32	256	2.6	1.8	37	12	1.15
比較例3	PE120	260	38	395	3.3	1.8	43	99	1.65
比較例4	PE33D-120	132	41	177	2.8	1.8	28	1	0.31

●PE30D-100: 高密度ポリエチレンモノフィラメント織布 縦糸: 100メッシュー線径68μm(30デニール) 横糸: 100メッシュー線径68μm(30デニール)
●PE33D-100: 高密度ポリエチレンモノフィラメント織布 縦糸: 100メッシュー線径76μm(33デニール) 横糸: 100メッシュー線径76μm(33デニール)
●PE33D-120: 高密度ポリエチレンモノフィラメント織布 縦糸: 120メッシュー線径76μm(33デニール) 横糸: 120メッシュー線径76μm(33デニール)
●PE33D-130: 高密度ポリエチレンモノフィラメント織布 縦糸: 130メッシュー線径76μm(33デニール) 横糸: 130メッシュー線径76μm(33デニール)
●PP30D-100: 高密度ポリプロピレンモノフィラメント織布 縦糸: 100メッシュー線径68μm(30デニール) 横糸: 100メッシュー線径68μm(30デニール)
●PE33D-80: 高密度ポリエチレンモノフィラメント織布 縦糸: 80メッシュー線径76μm(33デニール) 横糸: 80メッシュー線径76μm(33デニール)
●PE200: 高密度ポリエチレンモノフィラメント織布 縦糸: 156メッシュー線径86μm(50デニール) 横糸: 100メッシュー線径86μm(50デニール)
●PE120: 高密度ポリエチレンモノフィラメント織布 縦糸: 96メッシュー線径106μm(62デニール) 横糸: 76メッシュー線径122μm(71デニール)

【0107】

(その他の実施形態)

上述の実施形態は本願発明の例示であって、本願発明はこれらの例に限定されず、これらの例に周知技術や慣用技術、公知技術を組み合わせたり、一部置き換えたりしてもよい。また当業者であれば容易に思いつく改変発明も本願発明に含まれる。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 D	69/12	(2006.01)	B 0 1 D	69/10	
B 0 1 D	71/28	(2006.01)	B 0 1 D	69/12	
B 0 1 D	71/82	(2006.01)	B 0 1 D	71/28	
B 0 1 D	61/46	(2006.01)	B 0 1 D	71/82	5 0 0
B 0 1 J	47/12	(2017.01)	B 0 1 D	61/46	5 0 0
D 0 6 M	15/233	(2006.01)	B 0 1 J	47/12	
			D 0 6 M	15/233	

(56)参考文献

特公昭 5 3 - 0 4 1 2 0 0 (J P , B 1)
 特開平 0 6 - 3 2 9 8 1 5 (J P , A)
 特開平 0 9 - 0 5 2 9 6 8 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 2 / 1 3 3 5 3 8 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 9 - 1 4 4 0 4 1 (J P , A)
 米国特許第 0 3 7 5 9 7 3 8 (U S , A)
 米国特許出願公開第 2 0 1 9 / 0 1 7 6 0 9 8 (U S , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 2 F 1 / 4 6 - 1 / 4 8
 B 0 1 D 5 3 / 2 2
 B 0 1 D 6 1 / 0 0 - 7 1 / 8 2
 C 0 2 F 1 / 4 4
 B 0 1 J 3 9 / 0 0 - 4 9 / 9 0
 C 0 8 J 5 / 0 0 - 5 / 0 2
 C 0 8 J 5 / 1 2 - 5 / 2 2
 D 0 6 M 1 3 / 0 0 - 1 5 / 7 1 5