【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第２部門第１区分
【発行日】平成21年7月30日(2009.7.30)

【公開番号】特開2008-188539(P2008-188539A)
【公開日】平成20年8月21日(2008.8.21)
【年通号数】公開・登録公報2008-033
【出願番号】特願2007-26284(P2007-26284)
【国際特許分類】
Ｂ０１Ｊ　41/14　　(2006.01)
Ｂ０１Ｊ　47/12　　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｂ０１Ｊ　41/14　　Ｇ
Ｂ０１Ｊ　47/12　　Ｇ

【手続補正書】
【提出日】平成21年6月15日(2009.6.15)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
ネット状に形成されたアニオン交換樹脂からなるアニオン交換ネットにおいて、
前記アニオン交換樹脂は、グリシジル基、エポキシ基及び酸無水物基からなる群より選択された少なくとも１種の官能基を有する構成単位と酢酸ビニル構成単位を有しており且つ該酢酸ビニル構成単位を０．３乃至２．０ｍｍｏｌ／ｇの割合で含有している熱可塑性共重合体にアニオン交換基を導入することにより得られ、１．５ｍｍｏｌ／ｇ以上のアニオン交換容量及び２５％以上の含水率を有していることを特徴とするアニオン交換ネット。
【請求項２】
前記共重合体が、前記酢酸ビニル構成単位に加え、エチレン構成単位とグリシジルメタクリレート構成単位とを有している請求項１に記載のアニオン交換ネット。
【請求項３】
アニオン交換容量と含水率から求められる固定イオン濃度が６乃至１０ｍｍｏｌ／ｇの範囲にある請求項１に記載のアニオン交換ネット。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】発明の名称
【補正方法】変更
【補正の内容】
【発明の名称】アニオン交換ネット
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００１】
本発明は、電気透析に際してアニオン交換膜とカチオン交換膜との間に配置されるアニ

オン交換ネットに関する。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１０】
従って、本発明の目的は、イオン交換容量が高く且つ柔軟性に富んでおり、電気透析装置に使用されるアニオン交換ネットを提供することにある。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１２】
即ち、本発明によれば、ネット状に形成されたアニオン交換樹脂からなるアニオン交換ネットにおいて、
前記アニオン交換樹脂は、グリシジル基、エポキシ基及び酸無水物基からなる群より選択された少なくとも１種の官能基を有する構成単位と酢酸ビニル構成単位を有しており且つ該酢酸ビニル構成単位を０．３乃至２．０ｍｍｏｌ／ｇの割合で含有している熱可塑性共重合体にアニオン交換基を導入することにより得られ、１．５ｍｍｏｌ／ｇ以上のアニオン交換容量及び２５％以上の含水率を有していることを特徴とするアニオン交換ネットが提供される。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１３】
本発明のアニオン交換ネットは、
（１）前記共重合体が、前記酢酸ビニル構成単位に加え、エチレン構成単位とグリシジルメタクリレート構成単位とを有していること、
（２）アニオン交換容量と含水率から求められる固定イオン濃度が６乃至１０ｍｍｏｌ／ｇの範囲にあること、
が好適である。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１４】
本発明において、ネット状に形成されるアニオン交換樹脂は、
グリシジル基、エポキシ基及び酸無水物基からなる群より選択された少なくとも１種の官能基を有する構成単位と酢酸ビニル構成単位とを有しており、該酢酸ビニル構成単位を０．３乃至２．０ｍｍｏｌ／ｇの割合で含み、且つビカット軟化点が７０℃以下の熱可塑性共重合体を用意する工程、
前記熱可塑性共重合体に、複数のアミノ基を有し且つ分子量が１００乃至１０，０００の範囲にあるポリアミノ化合物を反応させて、該熱可塑性共重合体中にポリアミノ化合物を固定する工程、
ポリアミノ化合物が固定された前記熱可塑性共重合体にハロゲン化アルキルを反応させ

て、アミノ基を第４級化する工程、
からなるプロセスによって製造される。
【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１５】
上記のアニオン交換樹脂の製造プロセスでは、
（１）前記熱可塑性共重合体は、前記酢酸ビニル構成単位に加え、エチレン構成単位とグリシジルメタクリレート構成単位とを有していること、
が好適であるが、さらには、
（２）前記熱可塑性共重合体は、前記官能基を有し且つ８０℃よりも高いビカット軟化点を有する高軟化点樹脂成分と、８０℃以下のビカット軟化点を有する低軟化点樹脂成分とのブレンド物であること、
（４）前記高軟化点樹脂成分がエチレン－グリシジルメタクリレート共重合体であり、低軟化点樹脂成分がポリ酢酸ビニルであること、
という態様を採用することもできる。
【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１６】
即ち、本発明のアニオン交換ネットは、上記のようにして製造されるアニオン交換樹脂をネット状に成形することにより得られる。
【手続補正１０】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１７】
本発明のアニオン交換ネットを形成するアニオン交換樹脂は、アニオン交換容量が１．５ｍｍｏｌ／ｇ以上と、かなり高いばかりか、２５％以上の極めて高い含水率を有していることが顕著な特徴である。即ち、このような高いアニオン交換容量を有するアニオン交換樹脂を用いて形成されたアニオン交換ネットを用いて電気透析を行うときには、イオン交換膜間の電気抵抗を低下させることができる。また、このアニオン交換樹脂は、高い含水率を有していることに関連して、このアニオン交換樹脂から形成されたアニオン交換ネットを電解液に浸漬したときに高い膨潤性を示し、この結果、イオン交換膜の間に配置して電気透析を行う場合、該ネットとイオン交換膜との間に十分な接触面積を確保することができ、液のリークなどを確実に防止し、イオン交換膜間の電気抵抗を低下させることができる。このように、本発明のアニオン交換樹脂は、電気透析に用いるアニオン交換ネットとして極めて有用であり、かかるアニオン交換樹脂から形成されたアニオン交換ネットを用いることにより、低電導度で効率よく、電気透析を行うことができる。
【手続補正１１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２１】

また、上記のアニオン交換樹脂が、柔軟性に富み、高い膨潤性を示すことは、含水率が高いためであるが、このような大きな含水率を示すのは、樹脂の内部までアニオン交換基が導入されているためであると考えられる。例えば、樹脂に導入されるアニオン交換基の量が多いほど、含水率が高くなることが知られている。この場合、樹脂の表面に存在する導入されたアニオン交換基が含水率の向上に最も大きく寄与するが、樹脂の内部に導入されたアニオン交換基も、表面に導入されたアニオン交換基ほどではないにしても、やはり、含水率の向上に寄与する。即ち、本発明のアニオン交換樹脂が高い含水率を示すのは、樹脂表面ばかりか、樹脂の内部にも効果的にアニオン交換基が導入されていることを物語っている。

【手続補正１２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２２】

さらに、ネット状に成形されるアニオン交換樹脂は、樹脂の表面のみならず、樹脂の内部にまでアニオン交換樹脂が導入されているため、後述する実験例１の実験結果（表１）からも理解されるように、アニオン交換容量と含水率から求められる固定イオン濃度（アニオン交換容量／含水率）が６乃至１０ｍｍｏｌ／ｇの範囲にあるという興味深い特性を示す。

例えば、アニオン交換基のほとんどが樹脂表面に導入されており、樹脂の内部にはあまり導入されていない場合には、樹脂表面のアニオン交換基が含水率に大きく寄与するため、この値は上記範囲よりも小さな値となる。一方、本発明で用いるアニオン交換樹脂では、含水率に大きく寄与する表面のアニオン交換基とともに、内部にも多くのアニオン交換基を有しているから、固定イオン濃度は、上記範囲のように比較的大きな値を示すものと考えられる。即ち、本発明で用いるアニオン交換樹脂は、固定イオン濃度が増加している分、内部に多くのアニオン交換基が導入された構造となっているものと考えられる。

【手続補正１３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２３】

このように、本発明において、ネット状に成形されるアニオン交換樹脂は、内部まで効果的にアニオン交換基が導入されているため、高いアニオン交換容量を示し、電気透析に際しての通電抵抗の増大を回避する上で有効であるばかりか、樹脂内部まで含水率の向上に寄与するアニオン交換基が導入されているため、電解液中に浸漬したときに、著しく高い膨潤性を示し、電気透析に際して、例えばイオン交換膜との間に増大した接触面積を確保することができ、高いアニオン高容量を示すこととも相俟って、効率よく、電気透析を実行することが可能となるものである。

【手続補正１４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２４】

また、後述する実施例から理解されるように、上記のような特性を有するアニオン交換樹脂は、ビカット軟化点が７０℃以下の熱可塑性共重合体を用い、これに、アニオン交換基を導入することによって得られ、ビカット軟化点が上記範囲よりも大きい熱可塑性共重合体にアニオン交換基を導入する場合には、上記のような特性を有するアニオン交換樹脂

を得ることができない。
【手続補正１５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２５】
＜アニオン交換樹脂の製造＞
本発明で用いるアニオン交換樹脂は、アニオン交換基を導入し得る官能基を有する熱可塑性共重合体（以下、単に熱可塑性樹脂と呼ぶ）を使用し、これに、アミノ基を導入し、該樹脂中に固定されたアミノ基を第４級アンモニウム塩化することにより製造される。
【手続補正１６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３０】
本発明において、前述した官能基を有する熱可塑性樹脂としては、該官能基（グリシジル基、エポキシ基、無水マレイン酸基）で変性されたオレフィン系樹脂やアクリル系樹脂、例えば、エチレン－グリシジル（メタ）アクリレート共重合体、無水マレイン酸変性（メタ）アクリレート、無水マレイン酸変性ポリオレフィンなどがあるが、特にこれら重合体について、酢酸ビニル（或いはポリ酢酸ビニル）を共重合させることにより、ビカット軟化点を前記範囲に調整することができる。即ち、本発明では、酢酸ビニル或いはポリ酢酸ビニルが導入されて軟化点を前記範囲に調整したものが使用される。特に、本発明においては、成形性を損なうことなく、軟化点の調整が容易であるという観点から、エチレン－グリシジルメタクリレート共重合体を使用し、これに酢酸ビニルを共重合して軟化点が前記範囲に調整されたものを、原料熱可塑性樹脂として使用することが最も好適である。
【手続補正１７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３１】
例えば、エチレン－グリシジルメタクリレート共重合体であって、グリシジル基濃度が前述した範囲にあるものは、一般に、ビカット軟化点が８０℃よりも高い高軟化点成分であり、これに、適度なグリシジル基濃度を保持するために、酢酸ビニル構成単位の量が０．３乃至２．０ｍｍｏｌ／ｇの量で酢酸ビニル或いはポリ酢酸ビニルを共重合させることにより、ビカット軟化点を前記範囲に調整することができ、このようなエチレン－グリシジルメタクリレート－酢酸ビニル共重合体を、原料熱可塑性樹脂として使用することができる。
【手続補正１８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４７】
＜アニオン交換樹脂＞
かくして得られるアニオン交換樹脂は、多くのアニオン交換基が表面のみならず、内部にまで導入されているため、アニオン交換容量が高く、且つ含水率も高く、具体的には、アニオン交換容量が１．５ｍｍｏｌ／ｇ以上の範囲にあり、且つ含水率は、２５％以上と

極めて高い。さらには、アニオン交換基が内部にまで導入されているため、固定イオン濃度が６乃至１０ｍｍｏｌ／ｇの範囲にある。内部までアニオン交換基が効果的に導入されておらず、表面にアニオン交換基が多く分布しているものでは、高いアニオン交換容量や含水率を示したとしても、固定イオン濃度が上記範囲よりも低い。

【手続補正１９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４８】

上記のアニオン交換樹脂をネット状に成型して得られる本発明のアニオン交換ネットは、電気透析に用いるアニオン交換ネットとして極めて有用であり、特にアニオン交換膜とカチオン交換膜との間にスペーサーとして配置することにより、低電導度で効率よく、電気透析を行うことができる。特にスペーサーとして使用されるアニオン交換ネットは、単位面積当りでの開口面積率や厚みの設定は特に制限されないが、単位面積当りでの開口面積率は３０乃至７０％程度に設定され、その厚みは０．３乃至２．０ｍｍ程度に設定されていることが好適である。