

(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
2021年9月30日(30.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/192951 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/22 (2006.01) *B01J 39/20* (2006.01)
B01J 39/05 (2017.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/008905

(22) 国際出願日: 2021年3月8日(08.03.2021)

(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 2020-054653 2020年3月25日(25.03.2020) JP

(71) 出願人: 株式会社アストム (ASTOM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1050003 東京都港区西新橋二丁目6番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 高品直人 (TAKASHINA Naoto); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社アストム内 Yamaguchi (JP). 岸野剛之 (KISHINO Masayuki); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社アストム内 Yamaguchi (JP). 福田憲二 (FUKUTA Kenji); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社アストム内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人前田特許事務所 (MAEDA & PARTNERS); 〒5300004 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番1号 新ダイビル23階 Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CATION EXCHANGE MEMBRANE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: カチオン交換膜及びその製造方法

(57) Abstract: Provided is a cation exchange membrane in which a polyolefin base material is used, wherein swelling of an ion exchange resin is suppressed, and the cation exchange membrane has low electrical resistance. This cation exchange membrane is equipped with a base material made from a polyolefin woven fabric, and a cation exchange resin having sulfonate groups, the cation exchange membrane including 23-35 mass% (inclusive) of polyvinyl chloride in portions other than the base material.

(57) 要約: ポリオレフィン系基材を用いたカチオン交換膜であって、イオン交換樹脂の膨潤が抑制され、且つ電気抵抗の小さいカチオン交換膜を提供する。本発明のカチオン交換膜は、ポリオレフィン系繊維布からなる基材と、スルホン酸基を有するカチオン交換樹脂とを備えたカチオン交換膜であって、前記基材以外の部分には、ポリ塩化ビニルが23質量%以上35質量%以下含まれている。



WO 2021/192951 A1

明 細 書

発明の名称： カチオン交換膜及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、カチ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膜状にしたものであるが、そのままでは架橋構造を持つために機械的に脆い。そこで機械的強度を向上するために補強材としての機能を有する多孔性の基材を使用し、この基材を芯としてイオン交換樹脂層を設けた構造としている。このようなイオン交換膜の製造法として所謂ペースト法が知られており、このペースト法によれば、補強材としての機能を有する基材に、イオン交換基を有する或いはイオン交換基を導入可能な重合性モノマーペーストを塗布し、その後モノマーを重合させ、次いで必要によりイオン交換基を導入することにより、イオン交換膜が製造されている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] ところで、補強材としての機能を有する基材としては、ポリオレフィン系樹脂あるいはポリ塩化ビニルが一般に使用されている。ポリオレフィン系樹脂は、耐アルカリ性、強度及び耐熱性の面でポリ塩化ビニルよりも優れている。従って、耐アルカリ性、強度や耐熱性が要求される領域で使用されるイオン交換膜では、基材としてポリオレフィン系樹脂が用いられている。このようなポリオレフィン系樹脂製基材は、織布、不織布、多孔質シートなどの形態で使用されることが多い。

[0004] しかしながら、ポリオレフィン系樹脂製基材は、耐アルカリ性、強度及び耐熱性の面で優れているものの、重合性モノマーを重合させて、必要によりイオン交換基を導入することにより得られるイオン交換樹脂との密着性が劣っているという欠点がある。そのため、イオン交換樹脂の膨張や変形を抑制できず、例えば折り曲げの繰り返しにより容易に基材とイオン交換樹脂とが剥離してしまい、イオン交換膜としての機能を果たす事が出来なくなってし

まう。

[0005] そこで、特許文献2に開示されているように、110℃以上で重合性モノマーを重合させることにより密着性を挙げて、イオン交換膜の可撓性を向上させる技術が見いだされている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平6－329815号公報

特許文献2：特公昭57－34017号公報

特許文献3：特開一号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、110℃以上で重合を行うとポリオレフィン系樹脂製基材自体がダメージを受けて、ポリオレフィン系樹脂製基材の強度が低下してしまうという問題があり、強度を保つために基材を厚くするとイオン交換膜としての膜抵抗（電気抵抗）が増大するという問題があった。

[0008] 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、ポリオレフィン系基材を用いたカチオン交換膜であって、イオン交換樹脂の膨潤が抑制され、且つ電気抵抗の小さいカチ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

[0009] 本発明のカチオン交換膜は、ポリオレフィン系織布からなる基材と、スルホン酸基を有するカチオン交換樹脂とを備えたカチオン交換膜であって、前記基材以外の部分には、ポリ塩化ビニルが23質量%以上35質量%以下含まれている構成を有している。

[0010] 25℃にて0.5Mの食塩水を用いて測定した電気抵抗が $1.5\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上 $3.5\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下であり、破裂強度が0.5MPa以上1.2MPa以下であり、前記基材の厚みは90 μm 以上160 μm 以下であり、前記基

材の開口率は35%以上50%以下である構成を有していてもよい。

[0011] 前記基材はモノフィラメントのポリエチレン系織布からなってもよい。

[0012] 前記カチオン交換樹脂はポリスチレン系カチオン交換樹脂であってもよい。

[0013] 前記カチオン交換樹脂には α -アルキルスチレン由来の成分が含有されていてもよい。

[0014] 本発明のカチオン交換膜の製造方法は、スルホン酸基を導入可能な官能基又はスルホン酸基を有する単量体と架橋性単量体とを含む単量体成分、重合開始剤、及びポリ塩化ビニルを含有するカチオン交換樹脂形成用の重合性組成物をポリオレフィン系織布からなる基材に浸漬させる浸漬工程と、前記浸漬工程の後に、前記カチオン交換樹脂形成用の重合性組成物中の前記単量体成分を共重合させる共重合工程とを含み、前記カチオン交換樹脂形成用の重合性組成物には、前記単量体成分100質量部に対して前記ポリ塩化ビニルが55質量部以上98質量部以下含有されているという構成を有している。

[0015] 前記共重合工程では、40℃以上80℃未満にて共重合を行うことが好ましい。

[0016] 前記基材はモノフィラメントのポリエチレン系織布からなってもよい。

[0017] 前記スルホン酸基を導入可能な官能基又はスルホン酸基を有する単量体は、スルホン酸基を導入可能な官能基又はスルホン酸基を有するスチレン系単量体であってもよい。

[0018] 前記単量体成分には α -アルキルスチレンが含まれており、前記単量体成分全体に対して、 α -アルキルスチレンの量は1質量%以上13質量%以下であってもよい。

発明の効果

[0019] 本発明のカチオン交換膜は、ポリオレフィン系織布からなる基材を用いて、この基材以外の部分にポリ塩化ビニルが23質量%以上35質量%以下含

まれているので、イオン交換樹脂の膨潤の抑制と、低い電気抵抗とを両立できる。

発明を実施するための形態

[0020] 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。

[0021] (実施形態1)

背景技術の欄にて説明を行ったように、カチオン交換膜の基材としては、ポリオレフィン系樹脂またはポリ塩化ビニルが使われている。そして、カチオン交換膜として耐アルカリ性、強度及び耐熱性が必要な場合はポリオレフィン系樹脂を使用しており、このような場合にはポリ塩化ビニルを選択することは通常はなかった。しかしながら、ポリオレフィン系樹脂の基材を用いるとカチオン交換樹脂との密着性が劣るため、カチオン交換樹脂が吸水して膨潤すると基材から剥離してしまう問題があった。本願発明者らはこの問題を解決するため種々の検討を行い、ポリオレフィン系織布の基材とポリ塩化ビニルとを用いるという本願発明に想到するに言った。

[0022] 実施形態1に係るカチオン交換膜は、ポリオレフィン系織布からなる基材と、カチオン交換基としてスルホン酸基を有するカチオン交換樹脂とを備えたカチオン交換膜であって、基材以外の部分には、ポリ塩化ビニルが23質量%以上35質量%以下含まれている構成を有している。

[0023] <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、入手の容易さや薬品への耐性の面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。

[0024] 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50%以下が好ましい。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イオン交換樹脂との接触面積を小さくする、つまりイオン交換樹脂と基材との間隙を少なくする点から好ましい。また、用途に応じて適宜選択すれば良いが、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90 μ m以上160 μ m以下が好ましく、単糸の線径は1～70デニール（10～100 μ m）が好ましい。

[0025] <カチオン交換樹脂>

カチオン交換膜を形成する、スルホン酸基を有するカチオン交換樹脂は、それ自体公知のもの、例えば、骨格を形成する樹脂にスルホン酸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サイド、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カチオン交換樹脂が好ましい。

[0026] また、カチオン交換基は、スルホン酸基に特定される。スルホン酸基は強酸性基であり、水溶液中で強い負の電荷となり、強いカチオン交換性を呈するため、これを有するカチオン交換膜は、カチオン交換性が求められる各種用途に特に有利に使用できる。反面、ポリオレフィン系樹脂製基材との親和性は低くなり、密着性が劣る問題がより顕著になる。この密着性が劣る点がポリ塩化ビニルをカチオン交換樹脂に特定量配合することで良好に改善されるため、本発明の効果が特に顕著に発揮されて好ましい。

[0027] <ポリ塩化ビニル>

ポリ塩化ビニルとしては、公知のものを何ら制限なく使用することができる。例えば、塩化ビニルモノマーの単独重合体のみならず、ポリ塩化ビニルとしての特性や本実施形態の目的が損なわれない限りにおいて、他のモノマーが共重合された共重合体も使用することができる。共重合可能なモノマーとしては、エチレン、プロピレン等の α -オレフィン類、酢酸ビニル等のビニルエステル類等が一般に挙げられる。勿論、これらのポリ塩化ビニルは単独で用いても良く、2種類以上を併用することもできる。

[0028] ポリ塩化ビニルの塩素含有率は、30～80質量%、特に55～70質量%の範囲であることが好適である。塩素含有率がこの範囲内のものは、スチレンに対する親和性が高いため、前記接着機構において有利に作用する。

[0029] また、耐熱性の観点から、軟化点が高い、例えばクラッシュベルグ柔軟温度（JIS K6734）が60℃以上、更に好ましくは65℃以上のものが好適である。上記範囲に適合するものは、高温下でも高い接着性を保持することができるため、高温条件下での電気透析に際しても、膜剥がれを生じることなく、安定して電気透析を行うことが可能となるからである。また、クラッシュベルグ柔軟温度は、一般に、70℃以下である。

[0030] ポリ塩化ビニルの平均重合度は特に制限されないが、一般的には、500～3000、特に800～2000の範囲にあるものが好ましい。ポリ塩化ビニルの分子鎖が長いほど、カチオン交換樹脂等の分子との絡み合いの程度が大きく、高い接着性が得られるが、分子鎖が長すぎると溶媒への溶解性が低下する。平均重合度が上記範囲に適合するものは、高い接着性が得られ、リークの生じないカチオン交換膜を得ることができる。

[0031] ポリ塩化ビニルは、粉末状、ペレット状等の公知の形態で使用に供すればよいが、粉末状のものが好ましく、レーザ回折散乱法で測定して0.1 μ m～30 μ mの平均粒径を有する粉末状のものがより好ましい。粉末状のポリ塩化ビニルは、後述の骨格を形成する樹脂との馴染みが良く、均一分散させやすいからである。このようなポリ塩化ビニル粉末は、公知の懸濁重合法に

よって得ることができる。

[0032] ポリ塩化ビニルは、スチレン等の単量体やジビニルベンゼン等の架橋剤成分に対しての親和性が極めて高いため、カチオン交換樹脂としては特に、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体をスルホン化したカチオン交換樹脂を用いることが好ましい。ポリ塩化ビニルが、スルホン酸基を有する単量体またはスルホン酸基導入可能な反応基を有する単量体や架橋性単量体に相溶した状態で重合が行われるため、カチオン交換樹脂の分子鎖に絡み合った状態でポリ塩化ビニルが存在することとなり、ポリ塩化ビニルの脱離が効果的に防止され、ポリ塩化ビニルによりイオン交換樹脂の膨潤が効果的に抑制されるからである。

[0033] ポリ塩化ビニルは、カチオン交換膜（乾燥質量に対して）において基材以外の部分に、23質量%以上35質量%以下含まれていることが必要である。好ましくは24質量%以上32質量%以下、より好ましくは25質量%以上29質量%以下の量である。ポリ塩化ビニルの量が少なすぎると、カチオン交換膜の膨潤が大きくなり剥離しやすくなり、また、多すぎると、膜の電気抵抗が増大する等の不都合を生じる虞がある。

[0034] 特にカチオン交換膜の抵抗は、効率的な電気透析等の観点から、 $1.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上 $3.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、好ましくは $1.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上 $3.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、より好ましくは $1.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上 $3.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である。

[0035] また、樹脂の剥離は透水量の増加を引き起こし、電気透析における電流効率等を低下させる。透水量は、0.1 MPaの加圧水を用いて測定した値が $600 \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot \text{hr})$ 以下であり、 $500 \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot \text{hr})$ 以下であることが好ましく、 $300 \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot \text{hr})$ 以下であることがより好ましい。

[0036] <カチオン交換膜の製造>

本実施形態に係るカチオン交換膜は、以下のように製造される。

[0037] スルホン酸基を有する単量体、架橋性単量体、重合開始剤等のカチオン交

換樹脂形成用重合硬化性成分とポリ塩化ビニル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カチオン交換樹脂を生成する。これにより、目的とするカチオン交換膜を得ることができる。

[0038] 重合硬化温度は、ポリオレフィン系織布の熱劣化を抑えるため、該ポリオレフィン系織布の融点を大きく下回る温度に設定するのが好ましい。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℃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50℃以上80℃未満である。過度に低温で重合を行うと、モノマーの重合が十分に進行せず未重合な分が増加し、溶出するために空隙が生じ、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、ポリオレフィンの融点を超えることになり、ポリオレフィン系樹脂系基材の強度が低下する虞がある。

[0039] 重合硬化性成分におけるスルホン酸基を有する単量体は、カチ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、 α -ハロゲン化ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸等のスルホン酸系単量体、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。スルホン酸基を有する単量体の量は、単量体成分全体に対して30質量%以上98質量%以下が好ましく、40質量%以上90質量%以下であることがさらに好ましい。なお、単量体の一部として、 α -アルキルスチレンが含まれていることが好ましく、 α -アルキルスチレンの量は単量体成分全体に対して1質量%以上13質量%以下であることが好ましい。 α -アルキルスチレンを含有させることで、重合が急激に進むことを抑制することができ、重合硬化温度が目的とする温度よりも突発的に上昇してしまうことを防止できる。

[0040] また、架橋性単量体は、カチ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る。このような架橋性単量体は、一般に、単量体成分全体に対して、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。

[0041] 更に、上述したスルホン酸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、単量体成分全体に対して、0～50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、5～40質量%配合されることが好ましい。

[0042] 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、10時間半減期温度が80℃未満のものが好ましい。具体的には、ジイソブチルパーオキシド、ジ(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジコハク酸パーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物が用いられる。重合開始剤は、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。

[0043] 以上の重合硬化性成分に対し、最終的に得られるカチオン交換膜が前述した組成を有するようにポリ塩化ビニルを配合して、重合性組成物が調整される。具体的には、単量体成分100質量部に対して、ポリ塩化ビニル（粉末形状が好ましい）を55質量部以上98質量部以下配合することが好ましい。より好ましくは57質量部以上86質量部以下、特に好ましくは60質量部以上75質量部以下である。ポリ塩化ビニルの配合方法には特に制限はなく、重合硬化性成分と室温で均一な重合性組成物となるよう攪拌しても良く

、或いは、重合硬化性成分の重合が進行しない程度の温度、具体的には40℃以下の温度に加温して攪拌混合しても良い。

[0044] 上記の重合性組成物には、必要に応じて更に、塩素化ポリオレフィン、増粘剤、公知の添加剤等を含有させてもよい。

[0045] 増粘剤としては、平均粒形10μm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。

[0046] 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、スチレノキサイド、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、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。

[0047] 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侵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侵を行うこともできる。

[0048] 上記のようにして、ポリオレフィン系織布に含侵された重合性組成物は、加熱オーブ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。

[0049] 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0.1～1.0MPa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。

[0050] 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カチオン交換膜が得られる。

[0051] また、本実施形態においては、カチオン交換樹脂形成用重合硬化性成分に代えて、スルホン酸基を導入可能な反応基を有するカチオン交換樹脂前駆樹脂形成用重合硬化性成分を用いて、カチオン交換膜を形成することもできる。具体的には、前記スルホン酸基を有する単量体に替えて、スルホン酸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、カチオン交換膜前駆体を製造する。この場合も、後述するスルホン酸基導入工程を追加する点を除き、スルホン酸基を有する単量体を配合する場合と同様にしてカチオン交換膜前駆体を作成すれば良い。

[0052] スルホン酸基導入可能な反応基を有する単量体は、カチ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、スチレン、メチルスチレン、ビニルキシレン、エチルビニルベンゼン、 α -アルキルスチレン（具体的には、 α -メチルスチレン）、ビニルナフタレン、 α -ハロゲン化スチレン類等を挙げることができる。なお、単量体の一部として、 α -アルキルスチレンが含まれていることが好ましく、 α -アルキルスチレンの量は単量体成分全体に対して1質量%以上13質量%以下であることが好ましい。

[0053] スルホン酸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、クロロメチルスチレン、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。

[0054] スルホン酸基導入工程は、重合性組成物を重合硬化してカチオン交換樹脂

前駆樹脂の膜を得た後に行う。かかる工程においては、スルホン化、クロルスルホン化等するために、得られた前駆樹脂にスルホン酸基導入剤として濃硫酸、クロルスルホン酸を作用させたり、加水分解などの処理を施すことによりスルホン酸基を導入する。これにより、目的とするカチオン交換膜を得ることができる。

[0055] 本実施形態では、カチオン交換樹脂前駆樹脂形成用の重合硬化性成分を用いることが好適である。というのも、本実施形態では、重合硬化性成分にポリ塩化ビニルを添加した重合性組成物からカチオン交換膜を作成する点に重要な特徴を有するが、スルホン酸基が導入されている重合硬化性成分よりも、スルホン酸基が導入されていない重合硬化性成分のほうにポリ塩化ビニルが高い溶解性を示すからである。

[0056] 上記のようにして製造されるカチ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、カチ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。

[0057] カチオン交換膜の破裂強度は、厚さにもよるが、0.5 MPa以上1.2 MPa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。

[0058] 本実施形態に係るカチ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てポリ塩化ビニルを基材以外の部分の23質量%以上35質量%以下含有させている。このように大量のポリ塩化ビニルを含有させているので、カチオン交換樹脂の原料である単量体がポリ塩化ビニルの粉末等の内部に入り込みその後共重合されることにより、カチオン交換膜が吸水して膨潤する度合いを抑制し、基材とカチオン交換樹脂とが剥離することを防止することができる。そのため基材の厚みを大きくしなくてもカチオン交換膜全体の強度を上げることができる。また、カチオン交換樹脂とポリ塩化ビニルが前述のように一体化するので、基材の開口部分をポリ塩化ビニルが塞いでしまうことがなく、カチオン交換膜の電気抵抗が増大することを抑制できる。

[0059] このような性状を有する本発明のカチオン交換膜は、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。

実施例

[0060] 本発明の優れた効果を次の例で説明する。なお、実施例、比較例においてイオン交換膜の特性は次のような測定により求めた。

[0061] 1) カチオン交換樹脂中のポリ塩化ビニル含有率

イオン交換膜を60℃で5時間減圧乾燥して乾燥時の重さ(D g)を測定した。

[0062] 次に、同じイオン交換膜を0.5 mol/l-FeCl₂水溶液に1時間以上浸漬し、イオン交換水で十分水洗した。その後10質量%の過酸化水素水に6時間以上浸漬し、得られた固形分をフィルターで回収した。

[0063] 次に、上記固形分をアセトンで洗浄することで基材を回収し、60℃で3時間乾燥して基材の乾燥時の重さ(B g)を測定した。

[0064] 次に、上記アセトン洗浄液から、エバポレーターを用いてアセトンを留去し、得られた固形分を赤外分光法により分析し、ポリ塩化ビニルであることを確認した。その後、得られたポリ塩化ビニルの乾燥時の重さ(Y g)を測定した。上記測定値に基づいて、イオン交換膜の樹脂中のポリ塩化ビニル含有率を次式により求めた。

[0065] ポリ塩化ビニル含有率 = $100 \times Y / (D - B)$ [%]

[0066] 2) イオン交換膜の透水量

円筒状のセルにイオン交換膜を挟み、上部に50 mlの水をいれ、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 cm²である。

[0067] 透水量 (ml / m² × hr) = $W_{pw} / (S \times t)$

式() 中、S : 膜の有効面積 (m²)、t : 試験時間 (hour)

[0068] 3) イオン交換膜のイオン交換容量及び含水率

イオン交換膜を 1 mol/l の HCl 水溶液に 10 時間以上浸漬する。

[0069] その後、 1 mol/l の NaCl 水溶液でイオン交換基の対イオンを水素イオンからナトリウムイオンに置換させ、遊離した水素イオン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）で定量した（ Amol ）。

[0070] 次に、同じイオン交換膜を 1 mol/l の 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（ $W\text{ g}$ ）を測定した。さらに、 60°C で 5 時間減圧乾燥して乾燥時の重さ（ $D\text{ g}$ ）を測定した。上記測定値に基づいて、イオン交換膜のイオン交換容量および含水率を次式により求めた。

[0071] $\text{イオン交換容量} = A \times 1000 / D$ [meq/g - 乾燥質量]

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

[0072] 4) イオン交換膜の厚さ

イオン交換膜を 0.5 mol/l の NaCl 水溶液に 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、マイクロメーター（MDE-25MX、ミットヨ製）を用いて測定した。

[0073] 5) イオン交換膜の電気抵抗

白金黒電極を有する 2 室セル中にイオン交換膜を挟み、イオン交換膜の両側に 0.5 mol/l の 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膜抵抗（ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ）を求めた。なお、上記測定に使用するイオン交換膜は、予め 0.5 mol/l の NaCl 水溶液中で平衡にしたものを用いた。

[0074] 6) イオン交換膜の電流効率

イオン交換膜を挟んだ 2 室セルを使用した。セル構成は陽極（Pt 板）（ 0.5 mol/l の NaOH 水溶液）/イオン交換膜/（ 3.0 mol/l の NaOH 水溶液）陰極（Pr 板）とし、液温 25°C で電流密度 10 A/d

m^2 で1時間通電した後、陽極側の溶液を回収した。回収した液と初期液の水酸化ナトリウム濃度を、硫酸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。

[0075] 電流効率 = $(C_B - C_S) / (I \times t / F) \times 100$ [%]

上記式中、 C_B は初期液の濃度、 C_S は通電後に回収した液濃度、 I は電流値（A）、 t は通電時間（sec）、 F はファラデー定数（96500 C/mol）を表す。

[0076] 7) イオン交換膜の破裂強度

イオン交換膜を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。

[0077] <実施例1>

下記処方の単量体混合物を調整した。

[0078] スチレン（St） 58.1質量%

クロロメチルスチレン（CMS） 17.6質量%

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）
8.2質量%

アクリロニトリル（AN） 13.1質量%

α -メチルスチレン（ α -MeSt） 3.0質量%

この単量体混合物100質量部に、

エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.8質量部

アセチルクエン酸トリブチル（ATBC） 17.4質量部

過酸化ラウロイル（日本油脂製パーロイルL） 2.0質量部

を混合し、さらに、

塩化ビニル粉末（新第一塩ビ製 ZEST P22）65.3質量部

を加え、2時間攪拌して均一な重合性組成物を得た。

[0079] 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（PE 3 3 D 1 2 0 / 1 2 0）を用意した。

[0080] 高密度ポリエチレンモノフィラメント織布（PE 3 3 D 1 2 0 / 1 2 0）；

メッシュ数：1 2 0

線形：7 6 μ m（3 3 デニール）

厚さ：1 3 2 μ m

開口率：4 1 %

破裂強度：1. 0 M P a

上記の高密度ポリエチレンモノフィラメント織布（PE 3 3 D 1 2 0 / 1 2 0）の上に、上記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剤として両面被覆した後、4 5 °Cで1時間予備加熱した後、7 0 °Cで3時間重合を行った。

[0081] 得られた膜状高分子体を4 0 °Cで4 5 分間クロロスルホン酸によりスルホン化してカチオン交換膜を得た。得られたカチオン交換膜の特性は次の通りであった。

[0082] カチオン交換樹脂中のポリ塩化ビニル含有率：2 6. 1 %

膜厚：2 2 0 μ m

イオン交換容量：2. 0 m e q. / g - 乾燥重量

含水率：4 7 %

電気抵抗：1. 9 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

透水量：3 0 m l / ($\text{m}^2 \cdot \text{h r}$)

電流効率：7 4 %

破裂強度：0. 9 M P a

[0083] <実施例2>

下記処方の単量体混合物を調整した。

[0084] スチレン（S t） 5 7. 9 質量%

クロロメチルスチレン（C M S） 1 9. 5 質量%

ジビニルベンゼン（D V B：純度5 7 %、残りはエチルビニルベンゼン）

9. 1 質量%

アクリロニトリル (AN) 10.5 質量%

α -メチルスチレン (α -MeSt) 3.0 質量%

この単量体混合物 100 質量部に、

エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.8 質量部

アセチルクエン酸トリブチル (ATBC) 13.9 質量部

過酸化ラウロイル (日本油脂製パーロイルL) 2.0 質量部

を混合し、さらに、

塩化ビニル粉末 (新第一塩ビ製 ZEST P22) 63.4 質量部

を加え、2 時間攪拌して均一な重合性組成物を得た。

[0085] 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 (PE33D 120/120) を用意した。

[0086] 高密度ポリエチレンモノフィラメント織布 (PE33D 120/120) ;

メッシュ数 : 120

線形 : 76 μm (33 デニール)

厚さ : 132 μm

開口率 : 41 %

破裂強度 : 1.0 MPa

重合性組成物を上記のものに変更した以外は実施例 1 と同様の手順でカチオン交換膜を作成した。

[0087] 得られたカチオン交換膜の特性は次の通りであった。

[0088] カチオン交換樹脂中のポリ塩化ビニル含有率 : 25.5 %

膜厚 : 206 μm

イオン交換容量 : 2.1 meq. / g - 乾燥重量

含水率 : 38 %

電気抵抗 : 2.6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

透水量 : 88 ml / ($\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)

電流効率 : 83 %

破裂強度：0.9 MPa

[0089] <実施例3>

下記処方の単量体混合物を調整した。

[0090] スチレン (St) 45.4 質量%

クロロメチルスチレン (CMS) 19.6 質量%

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)
9.1 質量%

アクリロニトリル (AN) 22.9 質量%

α -メチルスチレン (α -MeSt) 3.0 質量%

この単量体混合物100質量部に、

エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.8 質量部

アセチルクエン酸トリブチル (ATBC) 17.4 質量部

アクリロニトリル・ブタジエンゴム (NBR) 1.0 質量部

過酸化ラウロイル (日本油脂製パーロイルL) 2.0 質量部

を混合し、さらに、

塩化ビニル粉末 (新第一塩ビ製 ZEST PQ135) 72.0 質量部

を加え、2時間攪拌して均一な重合性組成物を得た。

[0091] 次に、下記の高密度ポリエチレンモノフィラメント織布 (PE33D 120/120) を用意した。

[0092] 高密度ポリエチレンモノフィラメント織布 (PE33D 120/120)；

メッシュ数：120

線形：76 μ m (33デニール)

厚さ：132 μ m

開口率：41%

破裂強度：1.0 MPa

重合性組成物を上記のものに変更した以外は実施例1と同様の手順でカチオン交換膜を作成した。

[0093] 得られたカチオン交換膜の特性は次の通りであった。

[0094] カチオン交換樹脂中のポリ塩化ビニル含有率：28.7%

膜厚：219 μm

イオン交換容量：1.7 meq. / g - 乾燥重量

含水率：43%

電気抵抗：2.5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

透水量：183 ml / ($\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)

電流効率：79%

破裂強度：0.9 MPa

[0095] <実施例4>

下記処方の単量体混合物を調整した。

[0096] スチレン (St) 58.3 質量%

クロロメチルスチレン (CMS) 19.5 質量%

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)
9.1 質量%

アクリロニトリル (AN) 13.1 質量%

この単量体混合物100質量部に、

エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.8 質量部

アセチルクエン酸トリブチル (ATBC) 17.4 質量部

過酸化ラウロイル (日本油脂製パーロイルL) 2.0 質量部

を混合し、さらに、

塩化ビニル粉末 (新第一塩ビ製 ZEST P22) 55.0 質量部

を加え、2時間攪拌して均一な重合性組成物を得た。

[0097] 次に、下記の高密度ポリエチレンモノフィラメント織布 (PE33D 100 / 100) を用意した。

[0098] 高密度ポリエチレンモノフィラメント織布 (PE33D 100 / 100) ;

メッシュ数：100

線形：76 μm (33デニール)

厚さ：132 μm

開口率：49%

破裂強度：0.9 MPa

重合性組成物を上記のものに変更した以外は実施例1と同様の手順でカチオン交換膜を作成した。

[0099] 得られたカチオン交換膜の特性は次の通りであった。

[0100] カチオン交換樹脂中のポリ塩化ビニル含有率：23.6%

膜厚：185 μm

イオン交換容量：2.3 meq. / g - 乾燥重量

含水率：48%

電気抵抗：1.7 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

透水量：541 ml / ($\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)

電流効率：72%

破裂強度：0.8 MPa

[0101] <実施例5>

単量体混合物に加える塩化ビニル粉末（新第一塩ビ製 ZEST P22）量を58.0質量部に変更した以外は実施例4と同様の手順でカチオン交換膜を作成した。

[0102] 得られたカチオン交換膜の特性は次の通りであった。

[0103] カチオン交換樹脂中のポリ塩化ビニル含有率：24.6%

膜厚：182 μm

イオン交換容量：2.3 meq. / g - 乾燥重量

含水率：47%

電気抵抗：1.8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

透水量：413 ml / ($\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)

電流効率：73%

破裂強度：0.8 MPa

[0104] <実施例6>

単量体混合物に加える塩化ビニル粉末（新第一塩ビ製 ZEST P22）量を

80.0質量部に変更した以外は実施例2と同様の手順でカチオン交換膜を作成した。

[0105] 得られたカチオン交換膜の特性は次の通りであった。

[0106] カチオン交換樹脂中のポリ塩化ビニル含有率：30.9%

膜厚：197 μm

イオン交換容量：2.1 meq. / g - 乾燥重量

含水率：32%

電気抵抗：3.1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

透水量：25 ml / ($\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)

電流効率：86%

破裂強度：0.9 MPa

[0107] <実施例7>

単量体混合物に加える塩化ビニル粉末（新第一塩ビ製 ZEST P22）量を90.0質量部に変更した以外は実施例2と同様の手順でカチオン交換膜を作成した。

[0108] 得られたカチオン交換膜の特性は次の通りであった。

[0109] カチオン交換樹脂中のポリ塩化ビニル含有率：33.5%

膜厚：195 μm

イオン交換容量：2.1 meq. / g - 乾燥重量

含水率：30%

電気抵抗：3.3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

透水量：29 ml / ($\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)

電流効率：87%

破裂強度：1.0 MPa

[0110] <実施例8>

下記処方の単量体混合物を調整した。

[0111] スチレン（St） 58.1質量%

クロロメチルスチレン（CMS） 17.6質量%

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）

8.2質量%

アクリロニトリル（AN） 13.1質量%

α -メチルスチレン（ α -MeSt） 3.0質量%

この単量体混合物100質量部に、

エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.8質量部

アセチルクエン酸トリブチル（ATBC） 17.4質量部

過酸化ラウロイル（日本油脂製パーロイルL） 2.0質量部

を混合し、さらに、

塩化ビニル粉末（新第一塩ビ製 ZEST P22）65.3質量部

を加え、2時間攪拌して均一な重合性組成物を得た。

[0112] 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（PE33D 130／130）を用意した。

[0113] 高密度ポリエチレンモノフィラメント織布（PE33D 130／130）；

メッシュ数：130

線形：76 μ m（33デニール）

厚さ：132 μ m

開口率：37%

破裂強度：1.1 MPa

上記の高密度ポリエチレンモノフィラメント織布（PE33D 130／130）の上に、上記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剤として両面被覆した後、45℃で1時間予備加熱した後、70℃で3時間重合を行った。

[0114] 得られた膜状高分子体を40℃で45分間クロロスルホン酸によりスルホン化してカチオン交換膜を得た。得られたカチオン交換膜の特性は次の通りであった。

[0115] カチオン交換樹脂中のポリ塩化ビニル含有率：26.0%

膜厚：214 μ m

イオン交換容量：2.0 meq. / g - 乾燥重量

含水率：41%

電気抵抗：2.3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

透水量：32 ml / ($\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)

電流効率：78%

破裂強度：1.1 MPa

以上のように、実施例1～8で得られた各カチオン交換膜は、低い電気抵抗を示し、またイオン交換樹脂の膨潤が抑制されたことで透水量も少なく、優れた性状を呈した。

[0116] <比較例1>

単量体混合物に加える塩化ビニル粉末（新第一塩ビ製 ZEST P22）量を45.0質量部に変更した以外は実施例4と同様の手順でカチオン交換膜を作成した。

得られたカチオン交換膜の特性は次の通りであった。

[0117] カチオン交換樹脂中のポリ塩化ビニル含有率：20.2%

膜厚：185 μm

イオン交換容量：2.4 meq. / g - 乾燥重量

含水率：51%

電気抵抗：1.5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

透水量：2102 ml / ($\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)

電流効率：67%

破裂強度：0.8 MPa

このように比較例1で得られたカチオン交換膜は、カチオン交換樹脂中のポリ塩化ビニル含有率が小さすぎるため、イオン交換樹脂の膨潤を十分に抑制できず、実施例4の膜と比較して透水量が大きくなる結果となった。

[0118] <比較例2>

単量体混合物に加える塩化ビニル粉末（新第一塩ビ製 ZEST P22）量を100.0質量部に変更した以外は実施例2と同様の手順でカチオン交換膜

を作成した。

[0119] 得られたカチオン交換膜の特性は次の通りであった。

[0120] カチオン交換樹脂中のポリ塩化ビニル含有率：35.9%

膜厚：190 μm

イオン交換容量：2.0 meq. / g - 乾燥重量

含水率：28%

電気抵抗：3.6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$

透水量：18 ml / ($\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)

電流効率：87%

破裂強度：1.0 MPa

このように比較例2で得られたカチオン交換膜は、カチオン交換樹脂中のポリ塩化ビニル含有率が大きすぎるため、実施例2の膜（電気抵抗：2.6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ）と比較して膜の電気抵抗が有意に増大する結果となった。

[0121]

[表1]

実施例	重合性組成の組成(質量部)											
	交換基導入芳香族モノマー		架橋性モノマー		その他モノマー		ポリ塩化ビニル粉末		その他の配合剤		重合開始剤	
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
1	St	58.1	DVB	8.2	AN CMS α -MeSt	13.1 17.6 3.0	PVC1	65.3	ATBC 40E	17.4 0.8	PL	2.0
2	St	57.9	DVB	9.1	AN CMS α -MeSt	10.5 19.5 3.0	PVC1	63.4	ATBC 40E	13.9 0.8	PL	2.0
3	St	45.4	DVB	9.1	AN CMS α -MeSt	22.9 19.6 3.0	PVC2	72.0	ATBC 40E NBR	17.4 0.8 1.0	PL	2.0
4	St	58.3	DVB	9.1	AN CMS	13.1 19.5	PVC1	55.0	ATBC 40E	17.4 0.8	PL	2.0
5	St	58.3	DVB	9.1	AN CMS	13.1 19.5	PVC1	58.0	ATBC 40E	17.4 0.8	PL	2.0
6	St	57.9	DVB	9.1	AN CMS α -MeSt	10.5 19.5 3.0	PVC1	80.0	ATBC 40E	13.9 0.8	PL	2.0
7	St	57.9	DVB	9.1	AN CMS α -MeSt	10.5 19.5 3.0	PVC1	90.0	ATBC 40E	13.9 0.8	PL	2.0
8	St	58.1	DVB	8.2	AN CMS α -MeSt	13.1 17.6 3.0	PVC1	65.3	ATBC 40E	17.4 0.8	PL	2.0
比較例1	St	58.3	DVB	9.1	AN CMS	13.1 19.5	PVC1	45.0	ATBC 40E	17.4 0.8	PL	2.0
比較例2	St	57.9	DVB	9.1	AN CMS α -MeSt	10.5 19.5 3.0	PVC1	100.0	ATBC 40E	13.9 0.8	PL	2.0

- St: スチレン
- DVB: ジビニルベンゼン(純度57%、残りはエチルビニルベンゼン)
- AN: アクリロニトリル
- CMS: p-クロロメチルスチレン
- α -MeSt: α -メチルスチレン
- PVC1: ポリ塩化ビニル粉末(商品名: ZEST P22 平均重合度1050/新第一塩ビ製)
- PVC2: ポリ塩化ビニル粉末(商品名: ZEST PQ135 平均重合度1350/新第一塩ビ製)
- ATBC: アセチルクエン酸トリブチル
- 40E: エチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名: エポライト40E/共栄社化学製)
- PL: 過酸化ラウロイル(商品名: パーロイル/日本油脂製)

[0122]

[表2]

実施例	ポリオレフィン系 フィラメント基材	重合温度 [°C]	イオン交換膜特性							
			膜厚[μm]	電気抵抗 [Ωcm^2]	イオン交換容 量[meq/g- 乾燥質量]	含水率[%]	透水性 [ml/m ² ·hr]	電流効率[%]	破裂強度 [MPa]	PVC含有率[%]
1	PE33d 120/120	70	220	1.9	2.0	47	30	74	0.9	26.1
2	PE33d 120/120	70	206	2.6	2.1	38	88	83	0.9	25.5
3	PE33d 120/120	70	219	2.5	1.7	43	183	79	0.9	28.7
4	PE33d 100/100	70	185	1.7	2.3	48	541	72	0.8	23.6
5	PE33d 100/100	70	182	1.8	2.3	47	413	73	0.8	24.6
6	PE33d 120/120	70	197	3.1	2.1	32	25	86	0.9	30.9
7	PE33d 120/120	70	195	3.3	2.1	30	29	87	1.0	33.5
8	PE33d 130/130	70	214	2.3	2.0	41	32	78	1.1	26.0
比較例1	PE33d 100/100	70	185	1.5	2.4	51	2102	67	0.8	20.2
比較例2	PE33d 120/120	70	190	3.6	2.0	28	18	87	1.0	35.9

●PE33d 120/120:高密度ポリエチレンモノフィラメント織布(厚さ:132 μm 、メッシュ数(縦/横):120/120、繊維径(縦/横):76/76 μm 、開口率:41%、融点:130°C)

●PE33d 100/100:高密度ポリエチレンモノフィラメント織布(厚さ:132 μm 、メッシュ数(縦/横):100/100、繊維径(縦/横):76/76 μm 、開口率:49%、融点:130°C)

●PE33d 120/120:高密度ポリエチレンモノフィラメント織布(厚さ:132 μm 、メッシュ数(縦/横):130/130、繊維径(縦/横):76/76 μm 、開口率:37%、融点:130°C)

[0123] (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。

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、スルホン酸基を有するカチオン交換樹脂とを備えたカチオン交換膜であって、
- 前記基材以外の部分には、ポリ塩化ビニルが23質量%以上35質量%以下含まれている、カチオン交換膜。
- [請求項2] 25℃にて0.5Mの食塩水を用いて測定した電気抵抗が $1.5\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上 $3.5\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、
- 破裂強度が0.5MPa以上1.2MPa以下であり、
- 前記基材の厚みは90 μm 以上160 μm 以下であり、
- 前記基材の開口率は35%以上50%以下である、請求項1に記載のカチオン交換膜。
- [請求項3] 前記基材はポリエチレン系織布からなる、請求項1又は2に記載のカチオン交換膜。
- [請求項4] 前記カチオン交換樹脂はポリスチレン系カチオン交換樹脂である、請求項1から3のいずれか一つに記載のカチオン交換膜。
- [請求項5] 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から4のいずれか一つに記載のカチオン交換膜。
- [請求項6] 前記カチオン交換樹脂には α -アルキルスチレン由来の成分が含有されている、請求項1から5のいずれか一つに記載のカチオン交換膜。
- [請求項7] スルホン酸基を導入可能な官能基又はスルホン酸基を有する単量体と架橋性単量体とを含む単量体成分、重合開始剤、及びポリ塩化ビニルを含有するカチオン交換樹脂形成用の重合性組成物をポリオレフィン系織布からなる基材に浸漬させる浸漬工程と、
- 前記浸漬工程の後に、前記カチオン交換樹脂形成用の重合性組成物中の前記単量体成分を共重合させる共重合工程と
- を含み、前記カチオン交換樹脂形成用の重合性組成物には、前記単量体成分100質量部に対して前記ポリ塩化ビニルが55質量部以上

9 8 質量部以下含有されている、カチオン交換膜の製造方法。

[請求項8] 前記共重合工程では、40℃以上80℃未満にて共重合を行う、請求項7に記載のカチオン交換膜の製造方法。

[請求項9] 前記基材はポリエチレン系織布からなる、請求項7又は8に記載のカチオン交換膜の製造方法。

[請求項10] 前記スルホン酸基を導入可能な官能基又はスルホン酸基を有する単量体は、スルホン酸基を導入可能な官能基又はスルホン酸基を有するスチレン系単量体である、請求項7から9のいずれか一つに記載のカチオン交換膜の製造方法。

[請求項11] 前記単量体成分には α -アルキルスチレンが含まれており、
前記単量体成分全体に対して、 α -アルキルスチレンの量は1質量%以上13質量%以下である、請求項7から10のいずれか一つに記載のカチオン交換膜の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/008905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 5/22 (2006.01) i; B01J 39/05 (2017.01) i; B01J 39/20 (2006.01) i
FI: C08J5/22 101; B01J39/20; B01J39/05; C08J5/22 GET

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)

C08J5/22; B01J39/05; B01J39/20

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A Y	JP 2017-190417 A (ASTOM CORPORATION.) 19 October 2017 (2017-10-19) claims, paragraphs [0025], [0028], [0033], [0036], [0053]-[0054], examples	1-5, 7, 9-10 8, 11 6
Y	JP 2008-045068 A (ASTOM CORPORATION.) 28 February 2008 (2008-02-28) claims, paragraphs [0011], [0023]-[0024], examples	6
A	JP 2010-132829 A (ASTOM CORPORATION.) 17 June 2010 (2010-06-17) claims, examples (in particular, comparative example 1)	1-11
A	JP 6-322156 A (TOKUYAMA CORPORATION) 22 November 1994 (1994-11-22) claims, paragraph [0016], examples	1-11



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

12 May 2021 (12.05.2021)

Date of mailing of the international search report

25 May 2021 (25.05.2021)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/008905

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-190417 A	19 Oct. 2017	US 2019/0118144 A1 claims, paragraphs [0032], [0035], [0040], [0043], [0060]-[0062], examples WO 2017/179672 A1 EP 3444295 A1 CN 109071852 A KR 10-2018-0134869 A (Family: none)	
JP 2008-045068 A	28 Feb. 2008	US 2011/0240463 A1 claims, examples WO 2010/067775 A1 EP 2368933 A1 CN 102224191 A (Family: none)	
JP 2010-132829 A	17 Jun. 2010		
JP 6-322156 A	22 Nov. 1994		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 5/22(2006.01)i; B01J 39/05(2017.01)i; B01J 39/20(2006.01)i FI: C08J5/22 101; B01J39/20; B01J39/05; C08J5/22 CET		
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（IPC）） C08J5/22; B01J39/05; B01J39/20 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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）		
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 2017-190417 A（株式会社アストム）19.10.2017（2017-10-19） 特許請求の範囲、[0025]、[0028]、[0033]、[0036]、[0053]-[0054]、実施例	1-5, 7, 9-10
A		8, 11
Y		6
Y	JP 2008-045068 A（株式会社アストム）28.02.2008（2008-02-28） 特許請求の範囲、[0011]、[0023]-[0024]、実施例	6
A	JP 2010-132829 A（株式会社アストム）17.06.2010（2010-06-17） 特許請求の範囲、実施例（特に比較例1）	1-11
A	JP 6-322156 A（株式会社トクヤマ）22.11.1994（1994-11-22） 特許請求の範囲、[0016]、実施例	1-11
☐ 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抵触するものではなく、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 12.05.2021		国際調査報告の発送日 25.05.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 岩田 行剛 4F 2931 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/008905

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-190417	A	19.10.2017	US 2019/0118144 A1 Claims, [0032], [0035], [0040], [0043], [0060]- [0062], Examples WO 2017/179672 A1 EP 3444295 A1 CN 109071852 A KR 10-2018-0134869 A	
JP	2008-045068	A	28.02.2008	(ファミリーなし)	
JP	2010-132829	A	17.06.2010	US 2011/0240463 A1 Claims, Examples WO 2010/067775 A1 EP 2368933 A1 CN 102224191 A	
JP	6-322156	A	22.11.1994	(ファミリーなし)	