

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3823283号  
(P3823283)

(45) 発行日 平成18年9月20日(2006.9.20)

(24) 登録日 平成18年7月7日(2006.7.7)

(51) Int. Cl.

F I

<b>B O 1 J</b>	<b>20/26</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B O 1 J</b>	<b>20/26</b>	<b>C</b>
<b>G 2 1 F</b>	<b>9/12</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G 2 1 F</b>	<b>9/12</b>	<b>5 O 1 A</b>
<b>G 2 1 F</b>	<b>9/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G 2 1 F</b>	<b>9/02</b>	<b>5 1 1 C</b>
<b>C O 8 F</b>	<b>8/30</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C O 8 F</b>	<b>8/30</b>	
<b>C O 8 F</b>	<b>291/18</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C O 8 F</b>	<b>291/18</b>	

請求項の数 14 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平11-119184	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成11年4月27日(1999.4.27)		独立行政法人 日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2000-309609(P2000-309609A)		茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(43) 公開日	平成12年11月7日(2000.11.7)	(74) 代理人	100089705
審査請求日	平成15年6月4日(2003.6.4)		弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100140109
			弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行
		(74) 代理人	100092015
			弁理士 桜井 周矩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化アルキルの除去剤及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

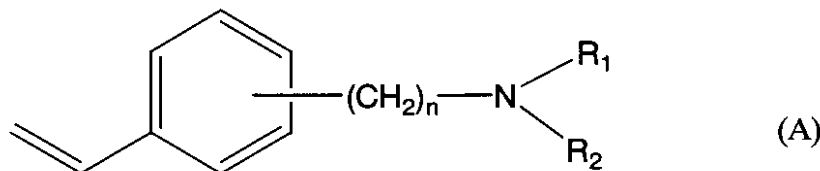
【請求項1】

高分子基材の主鎖上に、3級アミノ基を含む重合体側鎖を有することを特徴とする有機高分子材料から構成されるハロゲン化アルキル除去剤。

【請求項2】

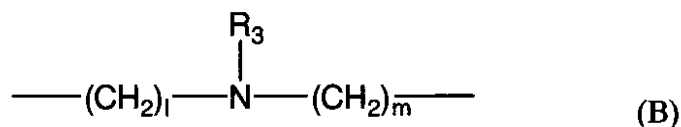
3級アミノ基を含む重合体側鎖が、次式A：

【化1】



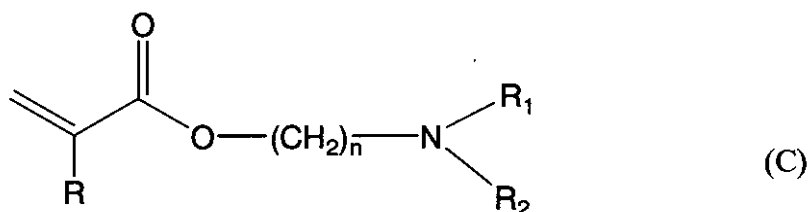
〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$  は、それぞれ、炭素数1～10のアルキル基であるか、或いは $R_1$ と $R_2$ とは一緒になって炭素数3～10のアルキレン基又は次式B：

【化 2】



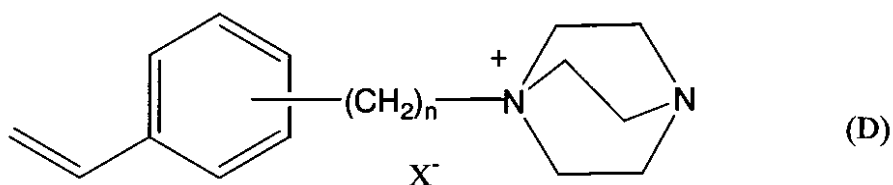
(式中、 $\text{R}_3$  は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、 $l$ 、 $m$  は、それぞれ 2 ~ 10 の整数を表す) で表される連結基を構成して、窒素原子と共に環を形成し;  $n$  は 1 ~ 10 の整数を表す] で示される化合物; 次式 C :

【化 3】



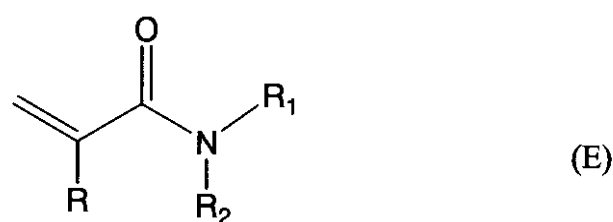
(式中、 $\text{R}$  は水素又はメチル基を表し、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $n$  は、上記に定義した通りである) で示される化合物; 次式 D :

【化 4】



(式中、 $\text{X}$  は、塩素、臭素又はヨウ素原子を表し、 $n$  は上記に定義した通りである) で示されるトリエチレンジアミン誘導体; 及び次式 E :

【化 5】



(式中、 $\text{R}$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  は上記に定義した通りである) で示される化合物からなる群から選択される重合性単量体から誘導される単位を有するものである請求項 1 に記載のハロゲン化アルキル除去剤。

【請求項 3】

高分子基材がポリオレフィン系の有機高分子よりなる請求項 1 又は 2 に記載のハロゲン化アルキル除去剤。

【請求項 4】

高分子基材が、繊維、繊維の集合体である織布、不織布、及びそれらの加工品並びにそれらの切断短体から選択される請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のハロゲン化アルキル除去剤。

【請求項 5】

3 級アミノ基を含む重合体側鎖が、放射線グラフト重合法によって高分子基材主鎖上に導入されたものである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のハロゲン化アルキル除去剤。

【請求項 6】

10

20

30

40

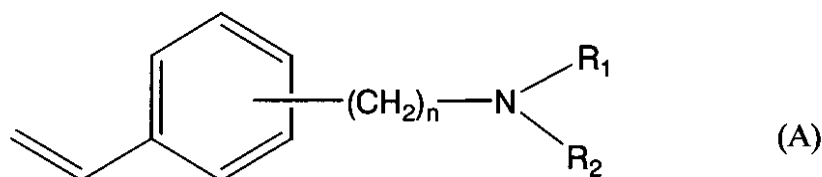
50

高分子基材に、2重結合及び3級アミノ基を有する重合性単量体をグラフト重合させることを特徴とする、ハロゲン化アルキル除去剤の製造方法。

【請求項7】

重合性単量体が、次式A：

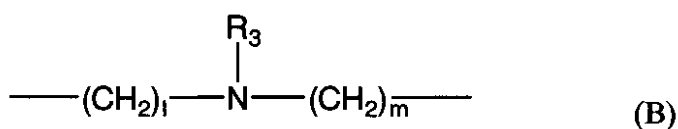
【化6】



10

[式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、それぞれ、炭素数1～10のアルキル基であるか、或いは $R_1$ と $R_2$ とは一緒になって炭素数3～10のアルキレン基又は次式B：

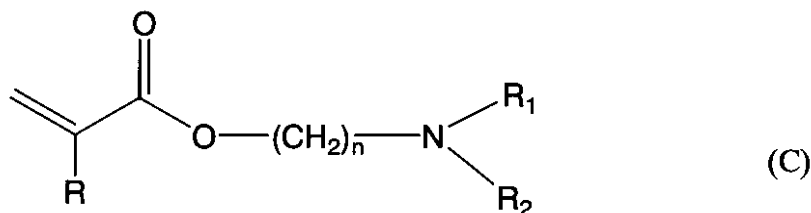
【化7】



(式中、 $R_3$ は炭素数1～10のアルキル基、 $l$ 、 $m$ は、それぞれ2～10の整数を表す)で表される連結基を構成して、窒素原子と共に環を形成し； $n$ は1～10の整数を表す]で示される化合物；次式C：

20

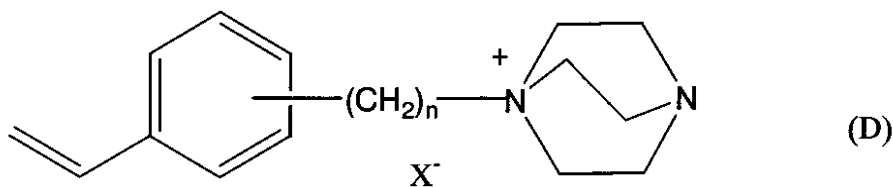
【化8】



30

(式中、 $R$ は水素又はメチル基を表し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $n$ は、上記に定義した通りである)で示される化合物；次式D：

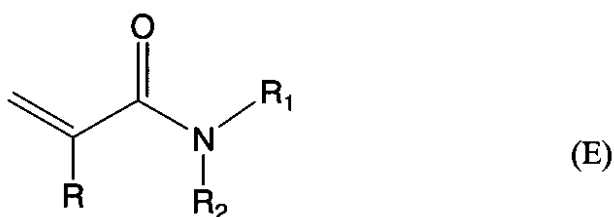
【化9】



(式中、 $X$ は、塩素、臭素又はヨウ素原子を表し、 $n$ は上記に定義した通りである)で示されるトリエチレンジアミン誘導体；及び次式E：

40

【化10】



(式中、 $R$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ は上記に定義した通りである)で示される化合物からなる群から

50

選択されるものである請求項 6 に記載のハロゲン化アルキル除去剤の製造方法。

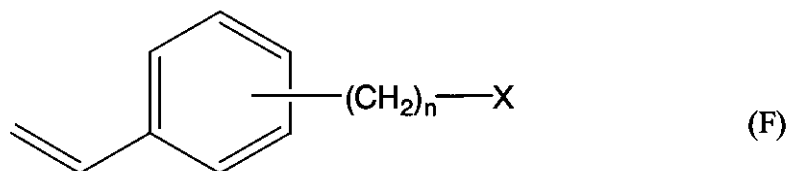
【請求項 8】

高分子基材に、2重結合及び3級アミノ基に変換し得る官能基を有する重合性単量体をグラフト重合させた後、3級アミノ基又は2級アミノ基を有する化合物を反応させて、該官能基を3級アミノ基に変換させることを特徴とする、ハロゲン化アルキル除去剤の製造方法。

【請求項 9】

2重結合及び3級アミノ基に変換し得る官能基を有する重合性単量体が、次式 F :

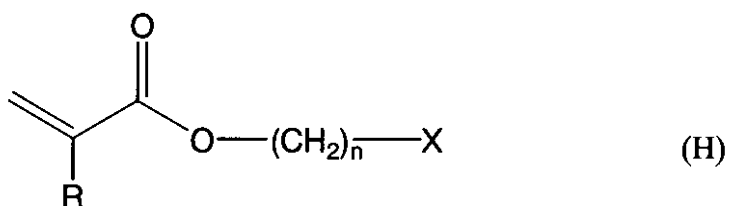
【化 1 1】



10

(式中、Xは塩素、臭素又はヨウ素を表し、nは1～10の整数を表す)で示される化合物；次式 H :

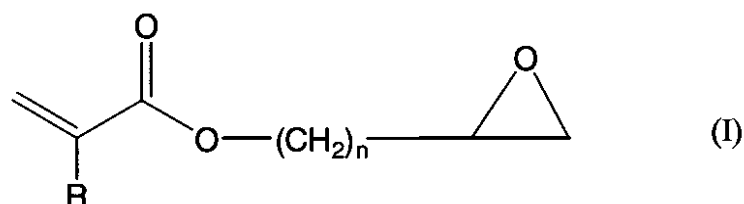
【化 1 2】



20

(式中、Rは水素又はメチル基を表し、X、nは上記に定義した通りである)で示される化合物；及び、次式 I :

【化 1 3】



30

(式中、R、nは、上記に定義した通りである)で示される化合物からなる群から選択され、3級アミノ基又は2級アミノ基を有する化合物が、次式 G :

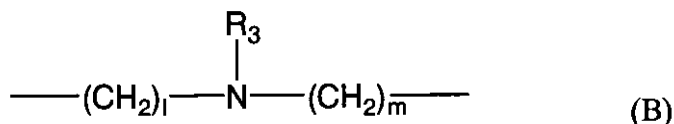
【化 1 4】



40

[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ、炭素数1～10のアルキル基であるか、或いはR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とは一緒になって炭素数3～10のアルキレン基又は次式 B :

【化 1 5】



(式中、 $\text{R}_3$  は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、 $l$ 、 $m$  は、それぞれ 2 ~ 10 の整数を表す) で表される連結基を構成して、窒素原子と共に環を形成する] で示される化合物である請求項 8 に記載のハロゲン化アルキル除去剤の製造方法。

【請求項 10】

2 重結合及び 3 級アミノ基を有する重合性単量体、又は 2 重結合及び 3 級アミノ基に転換し得る官能基を有する重合性単量体に加えて、グラフト重合の反応性が高い他の重合性単量体を用いてグラフト重合反応を行う請求項 6 ~ 9 のいずれかに記載のハロゲン化アルキル除去剤の製造方法。

【請求項 11】

放射線グラフト重合法を用いてグラフト重合を行う請求項 6 ~ 10 のいずれかに記載のハロゲン化アルキル除去剤の製造方法。

【請求項 12】

高分子基材として、ポリオレフィン系の有機高分子を用いる請求項 6 ~ 11 のいずれかに記載のハロゲン化アルキル除去剤の製造方法。

【請求項 13】

高分子基材が、繊維、繊維の集合体である織布、不織布、及びそれらの加工品並びにそれらの切断短体から選択される請求項 6 ~ 12 のいずれかに記載のハロゲン化アルキル除去剤の製造方法。

【請求項 14】

ハロゲン化アルキルを含む気体又は液体媒体を、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のハロゲン化アルキル除去剤に接触させることを特徴とする、ハロゲン化アルキルを含む気体又は液体媒体からハロゲン化アルキルを除去する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、毒物及び劇物取締法により指定された化学物質或いは労働安全衛生法により指定された変異原性物質のうち、特にハロゲン化アルキルを含むガス或いは液体から、ハロゲン化アルキルを除去することができる除去剤の製造に関するものである。この除去剤の適用例としては、農産物や土壌の燻蒸後に残留する臭化メチルの除去や、原子力発電所及び使用済み核燃料再処理設備等の原子力施設から放出される放射性ヨウ化メチルの除去などを挙げることができる。

【0002】

【従来の技術】

臭化メチルは、農産物の病虫害駆除や、一年生雑草の防除などを目的として、燻蒸処理に用いられている。しかしながら、臭化メチルは、毒物及び劇物取締法により指定された劇物であり、大気中に放出した場合に人体や家畜に危険が及ぶ可能性がある。また、臭化メチルは、オゾン層を破壊するという報告があり、地球環境保全の立場からも、臭化メチルの規制が検討されている。したがって、燻蒸処理後に残留する残留臭化メチルを迅速に捕集除去することができる除去剤の開発が要請されている。

【0003】

従来、臭化メチルは、燃焼やアルカリ洗浄などによって処理されていることが多いが、これらの方法は、多大な費用が必要なため、一般農家では経済的に不可能であることから、大気中にそのまま放出されている場合が多い。そこで、安価な吸着剤として、ヘキサメチレンテトラミンやトリエチルジアミンなどのアミン化合物を、活性炭或いは活性炭を混合

10

20

30

40

50

した材料に添着させた添加剤が知られている。

【0004】

一方、放射性ヨウ化メチルは、原子力発電所、特に原子炉の排気系において、核燃料棒にピンホール等の破損が起こった際に、放射性ヨウ素である $^{129}\text{I}$ や $^{139}\text{I}$ の核分裂生成物の混合物として、単体のヨウ素( $\text{I}_2$ )及び次亜ヨウ素酸( $\text{HIO}$ )と共に排出される。そして、これらの放射性廃棄物は、安全性の面から、直接原子力施設外に排出することができず、捕集用フィルタを通して完全に処理してから施設外に排出するようにされている。

【0005】

従来、原子炉から排出される放射性ヨウ化メチルを除去する方法としては、添着活性炭を利用したものがある。具体的には、トリエチレンジアミンなどのアミン化合物を添着させた活性炭と接触させて、ハロゲン化4級アンモニウム化合物を生成する反応を利用する方法や、ヨウ化カリウム( $\text{KI}$ )を添着した添着活性炭を大量に使用して、放射性のヨウ素を非放射性のヨウ素をと同位体交換することにより捕集する方法などが挙げられる。

10

【0006】

また、核燃料再処理設備においては、多量に発生する放射性ヨウ素である $^{129}\text{I}$ を捕集するために、銀ゼオライトが使用されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来用いられているアミン化合物を添着した添着活性炭を使用する方法は、アミン化合物が、活性炭上から拡散したり、水や有機溶媒によって流れ出す性質のものであったり、活性炭を混合した材料の中から活性炭が剥がれ落ちるおそれがあり、安全性の面で問題がある。また、使用後の活性炭は、ヨウ化メチルが吸着された状態にあるので、バルクの状態のまま埋封などの廃棄処理を行わなければならない、コスト等の面で問題があった。

20

【0008】

ヨウ化カリウムを添着した添着活性炭を使用する方法は、大量の活性炭を必要とするためにコストが高くなると同時に、上記と同様に使用後の活性炭の処理が問題となっていた。

【0009】

銀ゼオライトを使用する方法は、銀ゼオライトが高価であると同時に、脱水や150の加熱が必要であることなど、プロセスが複雑で、且つ除去率が満足できるものではなかった。

30

【0010】

本発明は、従来技術の上記の問題点を解決し、土壌燻蒸後に残留する臭化メチルや、原子力発電所又は使用済み核燃料再処理設備等で発生する放射性ヨウ化メチルを除去することができる、新規な除去剤を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、高分子主鎖上に、3級アミノ基を含む重合体側鎖を導入した有機高分子材料が、ハロゲン化アルキル除去剤として極めて優れた特性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0012】

即ち、本発明は、高分子主鎖上に、3級アミノ基を含む重合体側鎖を有することを特徴とする有機高分子材料、及び該有機高分子材料から構成されるハロゲン化アルキル除去剤、並びにこれらの製造方法に関する。

【0013】

トリアルキルアミン類や、ジアミン類など、3級アミノ基を有する物質が、ヨウ化アルキルや臭化アルキルに代表されるハロゲン化アルキルと反応してハロゲン化4級アンモニウム化合物を生成することは古くから知られている。したがって、これらの3級アミノ基を有する物質を、ハロゲン化アルキルを含む気体と接触させるか、或いはハロゲン化アルキ

50

ルが溶解した液体中に浸漬させることによって、ハロゲン化アルキル類を選択的に除去することができる。しかしながら、これら3級アミノ基を有する物質の中には、それ自体毒性を有するものや、刺激臭をもつものなど、危険なものが少なくない。例えば、これら3級アミノ基を有する物質が、水や有機溶媒によって流れ出す性質のものであったり、気温の高い日に揮発や分解をする性質のものでは、前述の用途には到底使用することができない。一方、これら3級アミノ基を有する物質が安定していても、これらの物質とハロゲン化アルキルとの反応生成物が不安定で、大気中にハロゲン化アルキルが放出されるようなことがあってはならない。

#### 【0014】

本発明に係る高分子材料は、化学的にも安定で且つ十分な機械的強度を有する有機高分子基材の高分子主鎖上に、3級アミノ基を含む重合体側鎖を導入したものである。化学的にも極めて安定である。更に、重合体側鎖中の3級アミノ基とハロゲン化アルキルとが反応すると、ハロゲン化アルキルのアルキル基が3級アミノ基と共有結合して、安定で分解しない4級アンモニウム塩の構造を形成するので、反応物が散逸することがないという利点も有する。加えて、使用後には、4級アンモニウム塩のうちハロゲン化物イオンのみをアルカリで洗い流すことによって取り除くことができる。例えば、放射性ハロゲン化アルカリの処理に用いる場合には、放射性を有するハロゲン化物イオンのみを分離することができるので、埋封処理等をしなければならない処理廃棄物を大きく減容化することができる。

10

#### 【0015】

本発明に係る高分子材料は、有機高分子基材の高分子主鎖上に、3級アミノ基を含む重合体鎖の形態の側鎖を導入することによって形成される。3級アミノ基を含む重合体側鎖を導入する方法としては、グラフト重合法を用いることができる。中でも、放射線グラフト重合法は、ポリマー基材に放射線を照射してラジカルを生成させ、それに重合性単量体(グラフトモノマー)を反応させることによって、所望のグラフト重合体側鎖を基材に導入することのできる方法であり、グラフト鎖の数や長さを比較的自由にコントロールすることができ、また、各種形状の既存の高分子材料に重合体側鎖を導入することができるので、本発明の目的のために用いるのに最適である。

20

#### 【0016】

本発明において高分子主鎖上に3級アミノ基を含む重合体鎖の形態の側鎖を導入する有機高分子基材として用いることができる高分子材料としては、ポリオレフィン系の有機高分子材料が好ましく用いられる。ポリオレフィン系の有機高分子材料は、放射線に対して崩壊性ではないので、放射線グラフト重合法によってグラフト側鎖を導入する目的に用いるのに適している。好適に用いることができるポリオレフィン系高分子材料の具体例としては、ポリエチレン及びポリプロピレンに代表されるポリオレフィン類、PTFE、塩化ビニル等に代表されるハロゲン化ポリオレフィン類、エチレン-四フッ化エチレン共重合体及びエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVA)等に代表されるオレフィン-ハロゲン化オレフィン共重合類などを挙げるができるが、この範囲に限定される訳ではない。

30

#### 【0017】

また、かかる有機高分子基材の形状としては、表面積が大でハロゲン化アルキルの除去速度が大きい高分子素材繊維やその集合体である織布や不織布を好適に用いることができる。繊維状の高分子は、成形加工が容易であるという特徴を有する。これらの形状の具体例としては、長繊維及びその加工品、短繊維及びその加工品並びにそれらの切断短体などが挙げられる。長繊維としては例えば連続フィラメントが挙げられ、短繊維としては例えばステープルファイバーが挙げられる。長繊維及び短繊維の加工品としては、これらの繊維から製造される種々の織布及び不織布が挙げられる。織布/不織布基材には、それ自体で例えば濾過機能を有するものがあり、このような機能を有する基材に3級アミノ基を導入することによって、ハロゲン化アルキルの除去剤としてだけでなく、微粒子等も同時に除去することができるので、複合機能材料を形成することができる。また、織布/不織布材

40

50

料は、放射線グラフト重合用の基材として好適に用いることができ、また、軽量でフィルタ状に加工することが容易であり、本発明に係る高分子材料をフィルタとして用いる場合に好適である。更に、電離性放射線による放射線グラフト重合を行う場合、基材として使用する繊維状高分子の繊維径や繊維の断面の形状に特に制約がないため、用途に相応した材料を種々選択して用いることができる。また、織布/不織布から製造したフィルタは、使用済みのフィルタの取り扱いも簡単で、容易に焼却処理することもできる。

【0018】

本発明において、有機高分子基材に導入される重合体側鎖を構成する重合性単量体としては、炭素-炭素の二重結合を有し、且つ3級アミノ基を有するか又は3級アミノ基に変換し得る官能基を有する重合性単量体が用いられる。

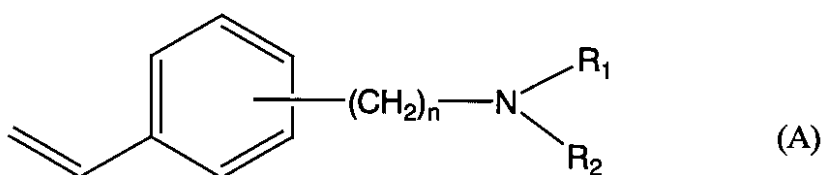
10

【0019】

本発明において用いることのできる炭素-炭素二重結合を有し且つ3級アミノ基を有する重合性単量体としては、次式A：

【0020】

【化16】



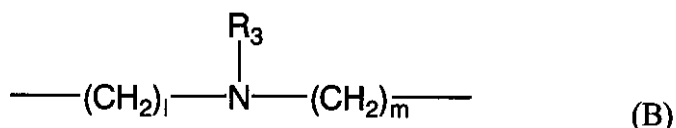
20

【0021】

[式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、それぞれ、炭素数1~10のアルキル基であるか、或いは $R_1$ と $R_2$ とは一緒になって炭素数3~10のアルキレン基又は次式B：

【0022】

【化17】



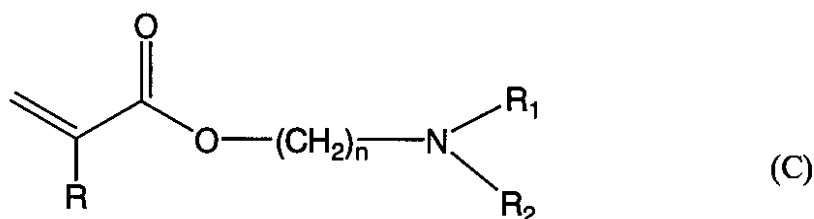
30

【0023】

(式中、 $R_3$ は炭素数1~10のアルキル基、 $l$ 、 $m$ は、それぞれ2~10の整数を表す)で表される連結基を構成して、窒素原子と共に環を形成し； $n$ は1~10の整数を表す]で示される化合物、例えば、4-(4-エチルピペラジニルメチル)スチレン、4-(4-エチルピペラジニルエチル)スチレン、次式C：

【0024】

【化18】



40

【0025】

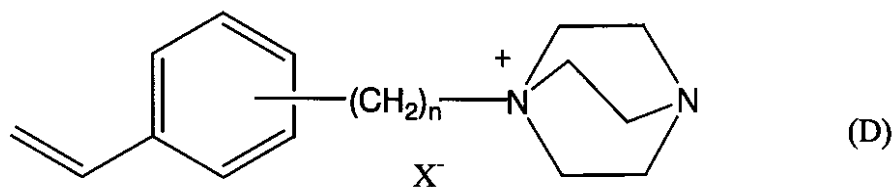
(式中、 $R$ は水素又はメチル基を表し、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $n$ は上記に定義した通りである)で示される化合物、次式D：

【0026】

50



【化19】

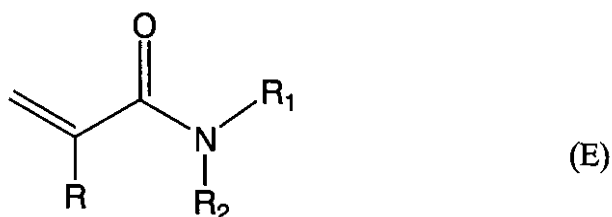


【0027】

(式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ素原子を表し、nは上記に定義した通りである)で示されるトリエチレンジアミン誘導体、次式E：

【0028】

【化20】



20

【0029】

(式中、R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は上記に定義した通りである)で示される化合物、などを好適に用いることができるが、これらに限定されるものではない。これらの重合性単量体を有機高分子基材にグラフト重合して、高分子基材の主鎖上に重合体側鎖の形態で導入することによって、本発明に係る有機高分子材料を形成することができる。

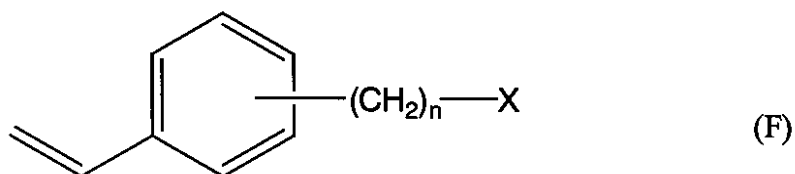
【0030】

また、本発明において用いることのできる炭素-炭素二重結合を有し且つ3級アミノ基に変換し得る官能基を有する重合性単量体としては、スチレン、クロロメチルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリロニトリル、アクリル酸グリシジル及びメタクリル酸グリシジル、次式F：

30

【0031】

【化21】



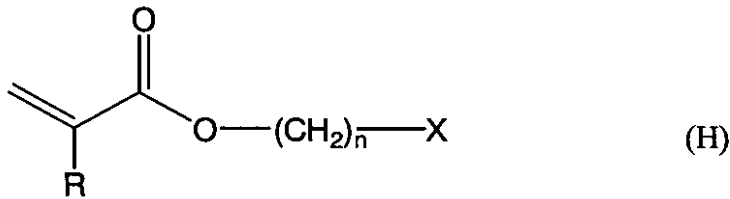
40

【0032】

(式中、X及びnは上記に定義した通りである)の化合物、次式H：

【0033】

【化22】



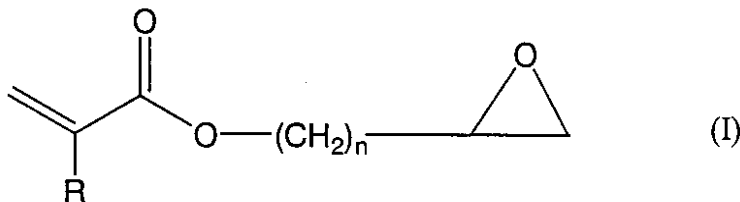
【 0 0 3 4 】

(式中、R、X及びnは上記に定義した通りである)の化合物、次式I:

10

【 0 0 3 5 】

【化23】



20

【 0 0 3 6 】

(式中、R及びnは上記に定義した通りである)の化合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

これらの炭素-炭素二重結合を有し且つ3級アミノ基に変換し得る官能基を有する重合性単量体を用いる場合には、これらの重合性単量体を有機高分子基材にグラフト重合して、高分子基材の主鎖上に重合体側鎖の形態で導入した後、3級アミノ基及び/又は2級アミノ基を有する化合物(以下、本明細書においては「アミン類」と称する)を反応させることによって、本発明に係る有機高分子材料を形成することができる。アミン類が液体の場合には、グラフト重合によって重合体側鎖を導入した基材をアミン類に浸漬させるか、又はアミン類を溶解させた溶液中に浸漬させることによって、基材の重合体側鎖中に3級ア

30

【 0 0 3 7 】

この目的で用いることのできるアミン類としては、例えば、次式G:

【 0 0 3 8 】

【化24】



40

【 0 0 3 9 】

(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は上記に定義した通りである)の化合物を用いることができる。

本発明に係る高分子材料は、上記に示したような重合性単量体をグラフト重合することによって製造されるが、種々の異なる重合性単量体を組み合わせて用いて、グラフト重合を行うことによって製造することもできる。この場合、重合体側鎖中に、異なる種類のグラフト鎖が混在することになる。例えば、一つの重合体側鎖中に異なる種類のグラフト鎖が混在していてもよいし、或いは、ある種類のグラフト鎖から形成された重合体側鎖と、他

50

の種類グラフト鎖から形成された重合体側鎖とが、高分子主鎖上に混在していてもよい。このように、種々の異なる重合性単量体を組み合わせて用いることにより、様々な用途や使用条件に対応して、高分子材料の諸特性を変化させることができる。

【0040】

また、本発明において用いられる炭素-炭素の二重結合を有し、且つ3級アミノ基を有するか又は3級アミノ基に変換し得る官能基を有する重合性単量体に加えて、グラフト重合反応性の高い他の重合性単量体を組み合わせて用いてグラフト重合を行うことにより、好ましいグラフト率を達成することもできる。この手法は、例えば、重合体側鎖として導入すべき3級アミノ基又は3級アミノ基に変換し得る官能基を有する重合性単量体が望ましいグラフト重合反応性を有していない場合(上式Dの化合物など)などにおいて、望ましいグラフト率を得るために有効な手段である。この目的で用いることのできるグラフト重合反応性の高い他の重合性単量体としては、例えば、メタクリル酸メチル、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-ビニルピロリドンなどを挙げることができるが、これらに限定されない。

10

【0041】

本発明の目的のために好適に用いることのできる放射線グラフト重合法において、用いることのできる放射線としては、 $\gamma$ 線、 $\beta$ 線、 $\alpha$ 線、電子線、紫外線などを挙げることができるが、本発明において用いるのには $\gamma$ 線や電子線が適している。放射線グラフト重合法には、グラフト用基材に予め放射線を照射した後、重合性単量体(グラフトモノマー)と接触させて反応させる前照射グラフト重合法と、基材とグラフトモノマーの共存下に放射線を照射する同時照射グラフト重合法とがあり、いずれの方法も本発明において用いることができるが、本発明においては、前照射法は、単独重合物の生成が少ないため、同時照射法に比べて有利に用いることができる。

20

【0042】

前照射法では、真空中又は窒素或いはアルゴン雰囲気中において、室温下~冷却下(例えばドライアイスによる冷却下)の条件で、電離性放射線を照射する。照射線量は、20~500kGyであることが好ましい。基材に導入される重合性単量体の量は、次式に示すグラフト率で表される。

【0043】

【化25】

$$\text{グラフト率 (\%)} = 100 \times (\text{グラフト後重量} - \text{グラフト前重量}) / \text{グラフト前重量}$$

30

【0044】

本発明において、グラフト率は、用途・使用条件等グラフト物の特性を考慮して、任意に定めることができる。

また、グラフト重合法には、モノマーと基材との接触方法により、モノマー溶液に基材を浸漬させたまま重合を行う液相グラフト重合法、モノマーの蒸気に基材を接触させて重合を行う気相グラフト重合法、基材をモノマー溶液に浸漬した後、モノマー溶液から取り出して気相中で反応を行わせる含浸気相グラフト重合法などが挙げられるが、いずれの方法も本発明において用いることができる。

40

【0045】

繊維や繊維の集合体である織布/不織布は本発明の有機高分子材料を形成するための基材として用いるのに最も適した素材であるが、これはモノマー溶液を保持し易いので、含浸気相グラフト重合法において用いるのに適している。

【0046】

本発明において使用される重合性単量体(グラフトモノマー)をグラフト重合する際に、重合性単量体が液体である場合には、重合性単量体をそのまま用いるか或いは重合性単量体を溶解し得る溶媒に溶解させた溶液を用いてグラフト重合を行うことができる。また、重合性単量体が固体である場合には、重合性単量体を溶解し得る溶媒に溶解させた溶液を

50

用いてグラフト重合を行うことができる。

【0047】

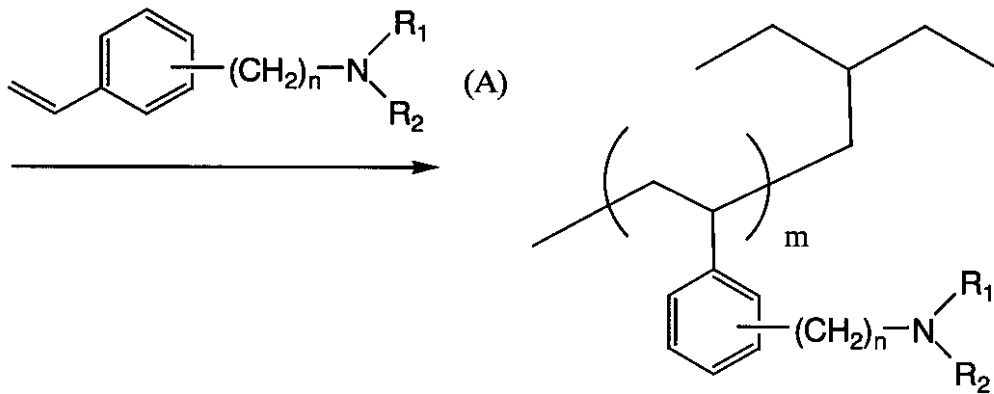
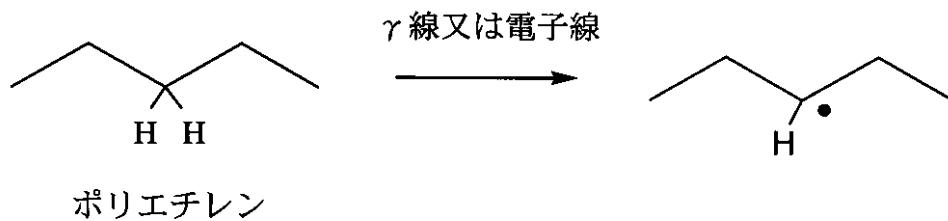
この目的のために用いることができる溶媒としては、用いる重合性単量体を溶解し得るものであれば特に限定されない。具体的には、用いる重合性単量体に応じて、水、メタノール、エタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、アセトン、トルエン、酢酸エチル、ジエチルエーテル及びヘキサンなどを選択して用いることができる。

【0048】

本発明に係る重合体材料を製造する反応の一例として、高分子基材としてポリエチレン製繊維よりなる不織布を用い、上述の式Aで示される化合物を重合性単量体として用いて、放射線グラフト重合法によって、本発明の一態様に係る高分子基材を製造する場合の反応を下記に示す。

【0049】

【化26】

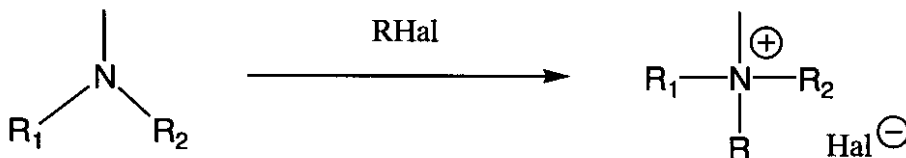


【0050】

上記のようにして製造された本発明に係る高分子材料を、ハロゲン化アルキルを含む媒体と接触させると、ハロゲン化アルキルが、高分子材料の重合体側鎖中に含まれている3級アミノ基と結合して、4級アンモニウム塩を形成する。これによって、ハロゲン化アルキルが媒体中から迅速に除去される。この反応は、例えば下記の反応式で表すことができる。

【0051】

【化27】



【0052】

10

20

30

40

50

上記の反応で形成された4級アンモニウム塩は、安定化しているため、温度の上昇により再びハロゲン化アルキルが拡散したり、ハロゲン化物イオンが水や有機溶媒によって除去剤から流れ出すことはない。その一方、このハロゲン化物イオンは、アルカリで洗浄することによって容易に脱離させることができる。したがって、例えば、本発明に係るハロゲン化アルキル除去剤によって液体又は気体媒体を処理して、媒体中のハロゲン化アルキルを除去した後、ハロゲン化アルキルを吸着結合した使用済みの除去剤を、アルカリによって洗浄して結合しているハロゲン化物イオンを脱離させることによって、高分子材料を他の目的のために再使用可能にすることができる。例えば、ハロゲン化物イオンを脱離させた高分子繊維材料は、アニオン交換繊維として再使用することができる。なお、脱離させたハロゲンは、これを回収して処理することによって、例えば添着活性炭にハロゲン化アルキルを結合させて使用後に活性炭ごと廃棄する場合と比較して、最終的な廃棄物を減量することができる。

10

#### 【0053】

本発明に係る高分子材料は、ハロゲン化アルキル除去剤として用いることができる。その使用形態としては、不織布からなる本発明の一態様に係る高分子材料をフィルターの形状に形成して気体フィルター又は液体フィルターとして用いたり、繊維又は繊維の切断短体の形態で燻蒸後の土壤中に混ぜ込んで臭化メチルを除去するための除去剤として用いたり、これを液中に分散して液中のハロゲン化アルキル除去剤として用いたり、或いは中空糸の形態で液体フィルタとして用いること、などを挙げることができる。

#### 【0054】

20

#### 【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例は、単なる例示であり、本発明の範囲を制限するものではない。

#### 実施例 1

ポリエチレン製繊維よりなる不織布（繊維径10～16 $\mu$ m；目付50g/m<sup>2</sup>）4.0gに、ドライアイス冷却下で線を160kGy照射した。予めアルミナによって重合禁止剤を取り除いたクロロメチルスチレン（m-体70%；p-体30%、セイミケミカル社製、商品名CMS-AM）中に浸漬して、50で5時間グラフト反応を行い、グラフト率115%の不織布8.6gを得た。

#### 【0055】

30

この不織布2.60gを、ジメチルホルムアミド100ml中に浸漬し、更にN-エチルピペラジン11.6mlを加え、65で24時間反応させた。反応後のグラフト不織布を、純水、0.5N水酸化ナトリウム水溶液、純水、及びメタノールで、順次洗浄後、溶媒をふき取り、50で12時間以上減圧乾燥することにより、3.13gの本発明に係るハロゲン化アルキル除去剤1を得た。生成物の元素分析は以下の通りであった。

元素分析（%）；C：80.5；H：11.2；Cl：0.4；N：6.9。

#### 実施例 2

実施例1と同様の方法で放射線照射した不織布4.0gに、p-クロロメチルスチレン（p-体98%以上、セイミケミカル社製、商品名CMS-14）を、実施例1と同様の方法でグラフト重合することによって、グラフト率91%でp-クロロメチルスチレンがグラフトされた不織布7.64gを得た。

40

#### 【0056】

得られたグラフト不織布2.81gを、実施例1と同様の方法で、N-メチルピペラジンと反応させることによって、3.40gの本発明に係るハロゲン化アルキル除去剤2を得た。

生成物の元素分析（%）；C：81.8；H：11.9；Cl：0.4；N：5.6。

#### 実施例 3

p-クロロメチルスチレン30.0g及びN-エチルピペラジン25.0mlをメタノール400ml中に溶解し、更に炭酸カリウム40.9gを加え、65で24時間加熱した。不溶物を吸引濾過によって除去した後、メタノールを減圧下留去し、残渣を水と酢酸

50

エチルとに分配し、酢酸エチルで3回抽出した。有機相を合わせて、水及び食塩水で順次洗淨し、硫酸マグネシウムで乾燥した。これを吸引濾過し、濾液を減圧下濃縮することによって、4-(4-エチルピペラジニルメチル)スチレンの粗生成物47.2gを得た。これを、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(シリカゲル:富士シリシア社製NH-DM1020, 展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=50/1 20/1)で精製することにより、4-(4-エチルピペラジニルメチル)スチレン43.1gを得た。

生成物のプロトン核磁気共鳴スペクトル(測定溶媒:重クロロホルム、基準物質:テトラメチルシラン);  $\delta$  = 1.07(3H), 2.40(2H), 2.38-2.51(8H), 3.50(2H), 5.22(1H), 5.73(1H), 6.72(1H), 7.28(2H), 7.37(2H)。

10

#### 【0057】

実施例1と同様の方法で放射線照射した不織布1.0gを、上記で得られた4-(4-エチルピペラジニルメチル)スチレンのジメチルホルムアミド溶液(50重量%)中に浸漬し、60°Cで16時間グラフト重合し、反応後のグラフト不織布をアセトンで洗淨した。溶媒を拭き取り、60°Cで4時間減圧乾燥することにより、グラフト率74%で、1.74gの本発明に係るハロゲン化アルキル除去剤3を得た。

生成物の元素分析(%); C:81.9; H:12.2; N:5.3。

#### 実施例4

1リットルの三口フラスコに、トリエチレンジアミン11.2g(100mmol)を乾燥テトラヒドロフラン(400ml)に溶解したものを加え、65°Cに加熱し、そこにp-クロロメチルスチレン7.64g(50mmol)のジエチルエーテル溶液(100ml)を1時間かけて滴下した。滴下終了の10分後に加熱を止め、徐々に室温に戻し、ジエチルエーテル(200ml)を更に徐々に滴下した。更に12時間室温で撹拌した後、上澄みの溶媒を捨て、生成した白色粉末(トリエチレンジアミンのp-クロロメチルスチレン誘導体)をジエチルエーテルで洗淨することにより、過剰のトリエチレンジアミンを除去した。メタノール(26.4g)を加えて残渣を溶解し、更にN,N-ジメチルアクリルアミド(13.2g)を加えてモノマー溶液を調製した。

20

#### 【0058】

実施例1と同様の方法で放射線照射した不織布944mgを上記モノマー溶液中に浸漬し、60°Cで3時間グラフト重合し、反応後のグラフト不織布をメタノールで洗淨した。溶媒を拭き取り、60°Cで12時間減圧乾燥することにより、グラフト率144%で、2.303gの本発明に係るハロゲン化アルキル除去剤4を得た。

30

#### 実施例5

実施例1と同様の方法で放射線照射した不織布944mgを、メタクリル酸グリシジル中に浸漬し、60°Cで24時間グラフト重合し、反応後のグラフト不織布をアセトンで洗淨した。溶媒を拭き取り、60°Cで3時間減圧乾燥することにより、グラフト率159%で、メタクリル酸グリシジルをグラフトした不織布2.343gを得た。得られたグラフト不織布881mgを、エタノール15ml中に浸漬し、更にN-エチルピペラジン2.0gを加え、70°Cで24時間反応させた。反応後のグラフト不織布をメタノールで洗淨した後、溶媒を拭き取り、60°Cで3時間減圧乾燥することにより、1.241gの本発明に係るハロゲン化アルキル除去剤5を得た。

40

#### 実施例6: 除去剤のヨウ化メチル吸着試験

予め重量を測定した上記で得られた本発明に係る除去剤1~3を、三角フラスコ中で、20°Cにおいてヨウ化メチルに浸漬し、24時間、ゆっくりと撹拌した。除去剤を取り出し、ヨウ化メチルを拭き取り、更にジエチルエーテルで洗淨した後、ジエチルエーテルを拭き取った。これを50°Cで12時間減圧乾燥した後の除去剤の重量を測定した。また、乾燥後の除去剤の元素分析を行った。

#### 【0059】

比較として、グラフト処理を行っていないポリエチレン不織布(実施例1において用いたものと同様のもの)を除去剤に代えて用いて、上記と同様の操作を行い、同様に分析した

50

。

【 0 0 6 0 】

結果を下表 1 に示す。

【 0 0 6 1 】

【表 1】

	浸漬前の重量	乾燥後の重量	乾燥後の元素分析値 (%)
除去剤 1	576.2mg	931.2mg	C:51.1;H:8.0;N:4.0;I:32.4
除去剤 2	704.9mg	1140.4mg	C:53.3;H:8.5;N:3.5;I:29.5
除去剤 3	24.7mg	36.9mg	C:56.6;H:9.0;N:3.2;I:27.9
PE不織布	26.7mg	26.0mg	---

10

【 0 0 6 2 】

本発明に係るハロゲン化アルキル除去剤は、ヨウ化メチルを良好に吸着することが解った。PE不織布については、浸漬・乾燥後の重量増加がなく、逆に一部繊維が脱離することによって重量が減少した。したがって、ヨウ化メチルの吸着はなかったものと考えられる

20

【 0 0 6 3 】

【発明の効果】

本発明に係る高分子材料及びそれから構成されるハロゲン化アルキル除去剤は、成形加工が容易でコンパクトな高分子素材を基材として用いることができるので、温度や濃度及びスケールなどの条件に合わせて、官能基の量、繊維径などの諸特性を選択することができる。また、本発明に係るハロゲン化アルキル除去剤は、除去機能を有する官能基が高分子基材に直接、共有結合しているため、安定してハロゲン化アルキル除去性能を発揮することができる。更に、除去剤に吸着されたハロゲン化アルキルも安定して結合されているため、一旦吸着されたハロゲン化アルキルが、発熱や時間の経過などによって拡散することがない。その一方で、吸着されたハロゲン化アルキルは、アルカリによってハロゲン化物イオンのみを洗い流すことができるので、除去剤をアニオン交換繊維等の他の目的のために再利用することが可能になると共に、最終廃棄物を減量することが容易になる。更には、高分子基材の選定により、ハロゲン化アルキルと同時に、微粒子等も合わせて除去することができる、多機能ハロゲン化アルキル除去剤を提供することができる。

30

## フロントページの続き

- (74)代理人 100093713  
弁理士 神田 藤博
- (74)代理人 100091063  
弁理士 田中 英夫
- (74)代理人 100102727  
弁理士 細川 伸哉
- (74)代理人 100117813  
弁理士 深澤 憲広
- (74)代理人 100123548  
弁理士 平山 晃二
- (73)特許権者 000000239  
株式会社荏原製作所  
東京都大田区羽田旭町1 1 番 1 号
- (74)代理人 100089705  
弁理士 社本 一夫
- (74)代理人 100071124  
弁理士 今井 庄亮
- (74)代理人 100076691  
弁理士 増井 忠次
- (74)代理人 100075236  
弁理士 栗田 忠彦
- (74)代理人 100075270  
弁理士 小林 泰
- (74)代理人 100102727  
弁理士 細川 伸哉
- (72)発明者 須郷 高信  
群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
- (72)発明者 小松 誠  
神奈川県藤沢市本藤沢4 - 2 - 1 株式会社荏原総合研究所内
- (72)発明者 武田 収功  
神奈川県藤沢市本藤沢4 - 2 - 1 株式会社荏原総合研究所内
- (72)発明者 藤原 邦夫  
神奈川県藤沢市本藤沢4 - 2 - 1 株式会社荏原総合研究所内
- (72)発明者 高井 雄  
神奈川県藤沢市本藤沢4 - 2 - 1 株式会社荏原総合研究所内

審査官 宮本 純

- (56)参考文献 特開平10 - 279713 (JP, A)  
特開平05 - 192593 (JP, A)  
特開平08 - 041231 (JP, A)  
特開平08 - 323196 (JP, A)  
特開平08 - 084926 (JP, A)  
特開平06 - 222194 (JP, A)  
特開平06 - 049236 (JP, A)  
特開平05 - 156057 (JP, A)  
特開2000 - 258592 (JP, A)



(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

B01J 20/26

C08J 7/12- 7/18

C08F 8/30- 8/32

C08F291/18

G21F 9/02

G21F 9/12