

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4465447号
(P4465447)

(45) 発行日 平成22年5月19日(2010.5.19)

(24) 登録日 平成22年3月5日(2010.3.5)

(51) Int.Cl.		F I		
C09K	3/00	(2006.01)	C09K	3/00 I08A
B01J	20/26	(2006.01)	B01J	20/26 E
C08F	291/00	(2006.01)	C08F	291/00
D06M	14/26	(2006.01)	D06M	14/26

請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2002-262502 (P2002-262502)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成14年9月9日(2002.9.9)		独立行政法人 日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2004-99715 (P2004-99715A)		茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(43) 公開日	平成16年4月2日(2004.4.2)	(74) 代理人	100089705
審査請求日	平成17年3月17日(2005.3.17)		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】 グラフト重合法によるリン酸基型捕集材の合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1 又は 2 官能性のリン酸基を有する反応性モノマーのうち、モノエステル及びジエステル構造を有する 2 つの前記モノマーを同時に高分子基材にグラフト重合することからなるリン酸基型捕集材の合成方法であって、前記反応性モノマーが、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、ジ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、又はジ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェートであることを特徴とする、リン酸基型捕集材の合成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有用金属を効率よく吸着して捕集するリン酸基型捕集材の合成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

海水には、バナジウム、コバルト、ウランなど日本では殆ど産出しない希少金属が溶存している。しかし、これらは海水 1 トン当たり数ミリグラムという希薄な濃度で存在するため、これまで経済的な価格で捕集することは極めて困難であった。

近年、このような海水中に溶存する稀少有用金属を捕集するための捕集材について、研究

開発が進められてきている。例えば、リン酸を交換基とする陽イオン交換樹脂により、河川水、海水から Pb(II) を吸着可能であることが分かっている（例えば、非特許文献 1 参照。）。

【0003】

また、海洋中のウランを選択的に吸着できる官能基としてアミドキシム（ $-C=N(OH)NH_2$ ）基が選択され、さまざまな高分子マトリクスに導入されたアミドキシム型捕集材が、海域での係留実験においてウランやバナジウムの捕集能を示すことが示されている（例えば、非特許文献 2～5 参照。）。これらの技術は、（1）不織布若しくは繊維（単繊維、フィラメント）にアクリロニトリルをグラフト重合するか又は、アクリロニトリルとメタクリル酸とを共グラフト重合した後、（2）グラフト鎖に導入されたシアノ基（ $-CN$ ）をヒドロキシルアミン（ NH_2OH ）と反応させることによりアミドキシム化する、2段階の工程からなるものである。

10

【0004】

【非特許文献 1】

城昭典、外 2 名、リン酸を交換基とする陽イオン選択性と応用，“フォスフォラス・レター（PHOSPHORUS LETTER）”，日本無機リン化学会，2001年2月1日，第40巻，p. 16 - 21

【非特許文献 2】

川井智美（Tomomi Kawai）、外 7 名、アクリロニトリルとメタクリル酸の共グラフト重合による最適化されたモノマー組成からの親水性アミドキシム繊維の調製（Preparation of hydrophilic amidoxime fibers by cograftering acrylonitrile and methacrylic acid from an optimized monomer composition）“ラジエーション・フィジクス・アンド・ケミストリー（Radiation Physics and Chemistry）”，（イギリス），エルゼビア・サイエンス・リミテッド（Elsevier Science Ltd.）2000年，第59巻，p. 405 - 411

20

【0005】

【非特許文献 3】

片貝秋雄、外 4 名、放射線共グラフト重合法により作成したアミドキシム吸着剤の海域でのウラン吸着，“日本原子力学会誌”，社団法人日本原子力学会，1998年，第40巻，第11号，p. 114 - 116

30

【非特許文献 4】

片貝秋雄、外 4 名、アクリロニトリルとメタクリル酸との共グラフト重合不織布のアミドキシム化による吸着材の作成および実海域吸着実験，“日本海水学会誌”，日本海水学会，1999年，第53巻，第3号，p. 109 - 113

【非特許文献 5】

堀隆博、外 5 名、放射線グラフト重合法によるウラン吸着用中空糸状アミドオキシム樹脂の合成，“日本化学会誌”，社団法人日本化学会，1986年，第12巻，p. 1792 - 1798

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従来のアミドキシム型捕集材の製造方法は、（1）高分子基材に反応性モノマーを導入するグラフト重合工程と、（2）グラフト鎖に金属捕集基を導入する金属捕集基導入工程の2段階の工程を要するものであった。

40

従って、今後の捕集材の大規模利用に際しては、より少ない工程からなる簡便な方法による大量合成の必要性が存在する。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、本発明者らは、反応性モノマーとして1又は2官能性のリン酸基を有するモノマーを選択することにより、これまでのものに比べ簡便なリン酸基型捕集材の製造方法に関する本発明を完成した。

50

即ち本発明は、高分子基材に1又は2官能性のリン酸基を有する反応性モノマーをグラフト重合することからなる、リン酸基型捕集材の合成方法であって、リン酸基の導入が1段階の工程で行われることを特徴とする方法を課題解決手段とするものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明は、高分子基材に1又は2官能性のリン酸基を有する反応性モノマーをグラフト重合することからなる、リン酸基型捕集材の合成方法であって、リン酸基の導入が1段階の工程で行われることを特徴とする方法に関する発明である。ここで、「1段階の工程」とは、リン酸基の導入が、高分子基材に反応性モノマーをグラフト重合してから化学処理する複数の工程で行われるのではなく、リン酸基を有するモノマーをグラフト重合して直接高分子基材に導入する1段階の工程で行われることをいう。

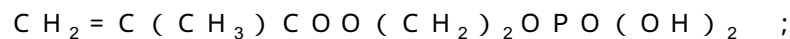
10

本発明において、高分子基材は、ポリエチレン、ポリプロピレン等いずれであってもよく、その形態は不織布若しくは繊維（単繊維、フィラメント）などを用いることができる。

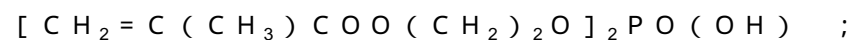
【0009】

かかる高分子基材に導入する反応性モノマーとしては、1又は2官能性のリン酸基を有するモノマーを使用することができ、具体的には、

モノ（2-メタクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート

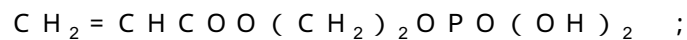


ジ（2-メタクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート

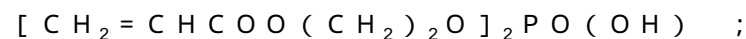


20

モノ（2-アクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート



ジ（2-アクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート



又はこれらの混合モノマーを使用することができる。

混合モノマーを用いる場合、それぞれのモノマーの混合比は適宜変更することができる。

【0010】

また、下記の構造をもつタイプも反応性モノマーとして使用することができる。



（式中、Rは置換基を有してもよい $(\text{CH}_2)_m$ 又は C_6H_4 であり、R'は水酸基又は $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{OCO} - \text{R} - \text{CO} - \text{O} -$ 基であり、1, m及びnはそれぞれ独立して1~6の整数である。）

30

本発明の方法において、グラフト重合は、高分子基材に反応活性点を生成させた後反応性モノマーを接触させることにより行うことができる。

反応活性点は、以下の(a)~(c)のいずれかの方法により生成することができる。

【0011】

(a)放射線照射

予め窒素置換した高分子基材に、窒素雰囲気下、室温又はドライアイスによる冷却下で放射線照射する。用いる放射線は電子線又は γ 線で、照射線量は反応活性点を生成させるのに十分な線量であることを条件に適宜決定することができるが、典型的には50~200 kGyである。

40

(b)プラズマ照射

予め窒素置換した高分子基材に、窒素雰囲気下室温でプラズマを照射する。窒素雰囲気下、10MHz以上の高周波を用いて1~24時間基材を照射する。

(c)開始剤の使用

窒素バブリング下室温から50℃の範囲でラジカル開始剤を用いて反応活性点を生成させる。ラジカル開始剤としては、例えばアゾビスイソプロピロニトリルや過酸化ベンゾイルを用いることができる。

【0012】

グラフト重合は窒素雰囲気下で行うことができるが、より高いグラフト率を達成するため

50

には雰囲気中の酸素濃度が低いことが好ましい。ここで、「グラフト率」とは、高分子基材にグラフトした反応性モノマーの重量比(%)をいう。反応温度は反応性モノマーの反応性に依存するが、一般的には40~60である。モノマー濃度は溶媒に対して10~30%であればよい。反応時間は一般的には1~48時間であるが、反応温度と必要とされるグラフト率とに依存して決定することができる。本発明によるリン酸型捕集材のグラフト率の反応時間依存性を図1に示す。

以下、本発明を実施例により更に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0013】

【実施例】

実施例1 高分子基材として不織布を用いた捕集材の合成

高分子基材として不織布を使用し、これに放射線照射することにより反応活性点を生成させた。放射線照射は、電子線を用いて窒素雰囲気下でトータル線量が200kGyになる条件で行った。

【0014】

次いで、リン酸基を有するモノマーとしてモノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェートとジ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェートの混合モノマー(モノ/ジ=70/30%)を10~30%の濃度で、メタノールと純水の混合溶媒(メタノール10~30重量%)中で3~24時間、40~60で反応させ、不織布にグラフト鎖を導入した。反応率は60で2時間及び12時間反応させると、それぞれ90%、200%であった。

このようにリン酸基を導入したグラフト物に金属イオン(鉛、カドミウム、クロム等)を通液させると、理論吸着量の90%まで金属イオンを捕集することができ、本発明の捕集材が高い吸着能を有することが示された。

【0015】

実施例2 高分子基材として単繊維を用いた捕集材の合成

高分子基材として単繊維を使用し、これに放射線照射することにより反応活性点を生成させた。放射線照射は、電子線を用いて窒素雰囲気下でトータル線量が200kGyになる条件で行った。

次いで、リン酸基を有するモノマーとしてモノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェートとジ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェートの混合モノマー(モノ/ジ=70/30%)を10%の濃度で、メタノールと純水の混合溶媒(メタノール10~30重量%)中で12時間、50で反応させ、単繊維にグラフト鎖を導入した。反応率は2時間及び12時間反応させると、それぞれ120%、250%であった。

このようにリン酸基を導入したグラフト物に金属イオンを通液させると、鉛の場合12時間でほぼ100%除去可能であった。本発明のリン酸型捕集材の鉛に対する吸着性能を図2に示す。

【発明の効果】

本発明の合成方法により、グラフト重合反応のみの1段階反応で捕集材作製が可能になり、将来の商業的規模での大量生産が容易になるという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、リン酸型捕集材のグラフト率の反応時間依存性を示す図である。

【図2】 図2は、リン酸型捕集材の鉛に対する吸着性能を示す図である。

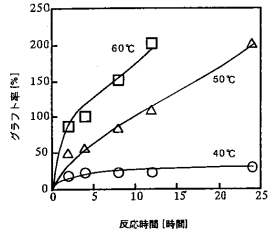
10

20

30

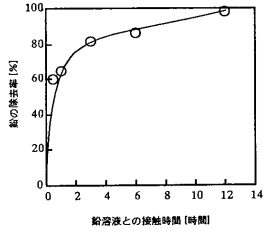
40

【 図 1 】



グラフト率の反応時間依存性

【 図 2 】



リン酸型捕集材の鉛に対する吸着性能

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
- (72)発明者 瀬古 典明
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 玉田 正男
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

審査官 天野 宏樹

- (56)参考文献 特開平04 - 309536 (JP, A)
特開2000 - 015046 (JP, A)
特開昭52 - 138490 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 3/00
B01J 20/26
C08F 291/00
D06M 14/26