

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4317945号  
(P4317945)

(45) 発行日 平成21年8月19日(2009.8.19)

(24) 登録日 平成21年6月5日(2009.6.5)

(51) Int.Cl. F I  
**DO6M 14/28 (2006.01)** DO6M 14/28  
**BO1J 20/26 (2006.01)** BO1J 20/26 E

請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2003-329830 (P2003-329830)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成15年9月22日 (2003.9.22)		独立行政法人 日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2005-97758 (P2005-97758A)		茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(43) 公開日	平成17年4月14日 (2005.4.14)	(74) 代理人	100089705
審査請求日	平成18年9月20日 (2006.9.20)		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】 合成繊維をグラフト重合する方法及びその後の加工法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材のポリエチレンまたはポリプロピレン繊維系に熱又は機械加工を施すことにより繊維系を捲縮加工処理し、その捲縮加工処理した繊維系をピン又はチーズ状の治具に巻き返し、この巻き返した繊維系に放射線照射を行った後、アミドキシム基若しくはリン酸基を有するモノマー、又はアミドキシム基若しくはリン酸基を導入可能なモノマーを通液して繊維系にグラフト重合処理を施すことを含む、有害金属捕集材を得る方法。

【請求項2】

繊維系の捲縮が、繊維系に風を吹き付けて繊維系を毛羽立てることにより行われる請求項1に記載の方法。

【請求項3】

反応後のグラフト繊維をモール状(モップ状)に加工する請求項1又は2に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、河川、湖水、工場廃水の有害金属の除去、河川、海水中などに溶存する有用金属の捕集、又はウラン廃棄物の除染に使用される合成繊維をグラフト重合する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

合成繊維をチーズ巻き（糸をコアに巻き付けた形がチーズ状をしている巻き方）、またはポビン巻きに巻き取る際には、繊維の特性上、巻き滑りが生じ、ポビンに巻いた繊維を反応液で処理する装置、例えば、染色屋で使用するチーズおよびビーム染色機などで使用されるグラフト重合装置（特許文献1）への装填が困難であった。また、まき直しを可能にさせる場合は滑り防止のため、巻き力を強度にするがゆえ、固く巻かれてしまう。ゆえに、ポビン内への反応液の通液効果が不良になり、ポビンに巻かれた繊維との反応が不均一になった。

【0003】

又、従来、有害金属の捕集材としてリン酸を交換基とする陽イオン交換樹脂が使用され（例えば、非特許文献1）、又は放射線グラフト重合法により作成したアミドキシム吸着材を使用して海域でウランが捕集されていた（例えば、非特許文献2、非特許文献3又は非特許文献4）。

10

【特許文献1】特開2002-332321号公報

【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】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

【非特許文献3】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系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.215-221

20

【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

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

合成繊維の巻き直し時に滑りが生じないよう、繊維に捲縮をかけて毛羽立たせることで巻き直しを可能にさせる。捲縮をかける方法としては、熱的および機械的にかける方法と、風力（エアースプレーのようなもの）で行う方法もある。

30

【0005】

捲縮をかけることでポビンへの巻き直しがソフト（肌感としてスポンジ状）に行えるため、ポビンの内から外（または外から内へまたはその両方）へ循環方式で反応液を通液させる方法においては液の通液効率が格段に上がり、ポビンの内外で反応率の不均一さがなくなる。

【0006】

有害物を吸着除去するための吸着材を大量に作製するにあたり、大型の装置を用いて反応液との反応を行うことが常法である。しかし、素材にポリエチレンやポリプロピレンなどの合成繊維を用いた場合、巻き直し時に滑りが生じ、まき直した際にも反応時に均一に反応液と反応させることが困難であった。ゆえに、製品化した際の性能のばらつきが生じる。つまり、これまでの方法で大量に作製した製品（吸着材）は既に加工したもの（布等）に化学修飾（基材の糸にグラフト重合等の化学反応を行う）するケースが多く、特に、その均一性を保持することに困難さがあった。

40

【0007】

本発明の方法では原糸（フィラメント）に直接反応を行うことにより、性能の均一性の保持が可能になり、反応後の製品への加工が容易になる。また、原料に衣類や繊維加工品に用いられる原料糸を使用することから、成型する際の用途幅が格段に増加する。特に、原料糸にポリエチレンや、ポリプロピレン等の合成繊維を用いることが可能になったことから、これまで強度不足等で使用範囲が限定されていた製品にも適応可能なる。

50

## 【0008】

この方法は、上記特許文献で提案されているが、原料にポリエチレンやポリプロピレンなどの合成繊維を用いた場合は、その系の性質上、チーズまたはボビン巻きにする際に系の滑りが生じるため反応容器に装填することが不可能であった。また、上記特許文献においては、その後の後加工においてモール状に形成する方法は記載されていない。

## 【0009】

このソフト巻きにする本発明の方法は、グラフト重合時および後の転化反応（例えばアミドキシム化反応）にも応用できる。特にグラフト重合等の反応を行った後は、反応率の増加に伴い繊維の径が増加するため、その後の2次反応においても通液が困難になる。この過程においてもこのソフトに巻き直す方法が適応される。

10

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明は、ポリエチレンやポリプロピレンなどの合成繊維に熱または機械的に捲縮をかけてボビン等に巻きつける際の滑りをなくす方法である。この捲縮方法は風を吹き付けることで、フィラメントを毛羽立たせることでも加工可能になる。同様な方法は糸をタスラン加工（糸を毛羽立たせて嵩高性を付与する加工法）することでも可能である。

## 【発明の効果】

## 【0011】

この合成繊維に捲縮をかけることで、糸で反応させるためのボビンまたはチーズ状の治具に巻き返すことが可能になった。また、ソフト巻きができるようになったことで、原系の内外で均一に反応させることができた。又、これまで、繊維の状態での反応が不可能であった合成繊維が反応可能になることで、これまで強度不足であった綿糸等の材質以外の基材を反応させることが可能になり、強度を保った繊維の加工が可能になる。

20

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

本発明においては、合成繊維系に捲縮加工を施したものがグラフト重合処理されるが、その際に、捲縮のかけていないポリエチレン繊維系若しくは捲縮かかったポリエチレン繊維系をボビンに巻き直した状態、繊維加工装置によりモール状（モップ状）に加工する状態、又はそれを製品化された状態を示すと、次のとおりである。

## 【0013】

図3は、捲縮のかけていないポリエチレン繊維系をボビンへの巻き直した状態を示している。これに対し、図4は、捲縮かかったポリエチレン繊維系をボビン巻き直した状態を示している。図5は、捲縮かかったポリエチレン繊維系をモール状（モップ状）に加工する風景を示している。図6は、繊維加工装置によりモール状（モップ状）に加工されて製品化されたモール状吸着材を示している。

30

## 【実施例】

## 【0014】

原系にポリエチレン繊維を用いた原系グラフト重合

## (1) ポリエチレン繊維のチーズ巻

紡糸したポリエチレン繊維を機械的に捲縮をかけ、ステンレス製の治具にソフトに巻き直す。

40

## 【0015】

## (2) チーズ巻きした基材[(1)の繊維]に照射を行う。

窒素雰囲気下（脱酸素化）にした基材を冷却下でガンマー線をまたは電子線を照射する。

## 【0016】

## (3) グラフト重合

照射済みの基材を所定の反応キャリアーに装填固定し、装置に装着する。装着後は予め脱酸素化したモノマーを移送させて反応を開始する。モノマー中の酸素濃度は限りなく低い方がよいが、1 ppm以下に抑えることで容易に反応することができる。

50

## 【0017】

(実施例1)(アミドキシム捕集系の作製)

捲縮かけたポリエチレンのマルチフィラメントをステンレス製のコアにソフトに巻く(以下基材)。この基材を窒素を用いて脱酸素化を行ったのち、窒素雰囲気下でドライアイスを用いて冷却した。冷却後、窒素雰囲気、冷却状態を保持した状態でガンマー線を160kGy照射した。反応液はアクリロニトリルとメタクリル酸が70対30重量%になるように調整した。溶媒としてアクリロニトリルとメタクリル酸の混合液に対して50重量%のジメチルスルホキシドを用いた。調整した反応液は窒素ガスを用いて脱酸素化を行い、照射した基材が装填されている反応釜に送液した。5時間の反応の後、ジメチルホルムアミドとメタノールを順次用いて1時間ごと洗浄を2回ずつ行った。反応率は100%であつた。

10

## 【0018】

グラフト反応後のグラフト繊維は3%のヒドロキシルアミン中性溶液でアミドキシム化を行った。アミドキシム化反応を行う際は、予めグラフト繊維をソフト巻きに巻き戻し行った。ステンレス製のポビンにソフト巻きにしたグラフト繊維を装填した反応槽に3%のヒドロキシルアミン中性溶液を注ぎ、78℃に昇温させた。昇温後0.1MPaの圧力下で45分反応させた。反応終了後、純水およびメタノールで洗浄し、目的物を得た。アミドキシム基密度の添加量は4.0mol/kgであつた。

## 【0019】

(実施例2)(リン酸捕集系の作製)

タスラン加工を施したポリプロピレン製のマルチフィラメントをソフト巻きにした後、窒素雰囲気および冷却下で160kGy、ガンマー線を照射した。照射後は、予め脱酸素化した反応液が充填してある反応槽中に装填した。反応液にはリン酸基を有するモノマーを溶媒の純水とメタノールの混合溶液に対して30重量%になるように調液した。7時間の反応の後、40℃ジメチルホルムアミド中で洗浄を1時間、2回行った。さらに、メタノールを用いて同様に洗浄した。リン酸基の導入量は5mol/kgであつた。

20

## 【産業上の利用可能性】

## 【0020】

ポリエチレンなどの合成繊維を用いたグラフト重合が可能になり、原料に糸を使用している製品への加工が容易になるとともに、用途幅が広がる。また、原糸グラフト重合装置などを用いることにより、均一に反応する素材が作製できる。

30

## 【0021】

又、本発明において、グラフト装置を用いた際のグラフト反応率の反応時間依存性をしめすと、図1に示されるように、反応時間が増加する程グラフト反応率が増加している。更に、捲縮加工した繊維をソフト巻きした場合と未捲縮の繊維をハード巻きした場合におけるグラフト重合処理された繊維の窒素分布を比較すると、図2に示されるように、前者の場合は、ソフト巻きの内側、中側及び外側において窒素分布が同等であるが、後者の場合は、中側においてその分布が極端に低いことが示されている。

## 【0022】

更に又、均一に作製できた捕集系は、モップ状などに加工が容易になり、海水からウランを捕集する捕集材やウラン廃棄物がでる施設での除染材料としての使用が期待される。

40

## 【図面の簡単な説明】

## 【0023】

【図1】装置を用いた際のグラフト率の反応時間依存性を示す図である。

【図2】グラフト反応後の窒素導入量の分布図を示す図である。

【図3】捲縮のかけていないポリエチレンのポビンへの巻き直しを示す図である。

【図4】捲縮のかけてあるポリエチレンのポビンへの巻き直しを示す図である。

【図5】モール状への加工風景を示す図である。

【図6】モール状吸着材を示す図である。

【 図 1 】

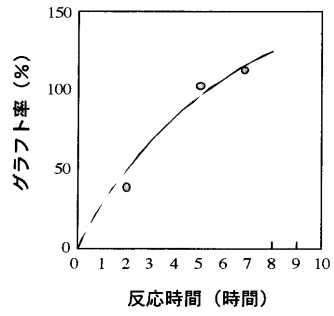


図1 装置を用いたグラフト反応率の反応時間依存性

【 図 2 】

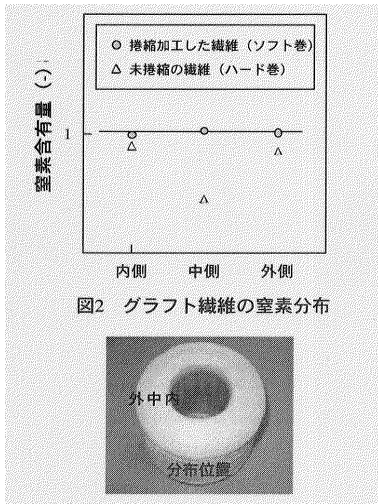
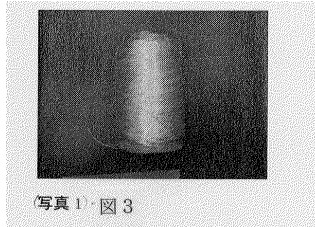


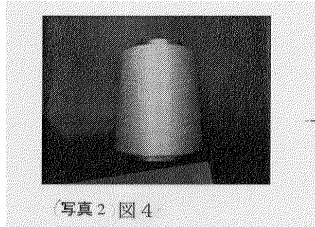
図2 グラフト繊維の窒素分布

【 図 3 】



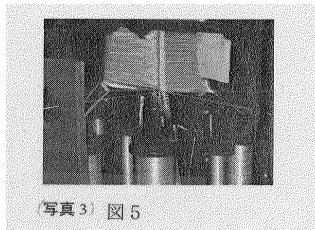
(写真1) 図3

【 図 4 】



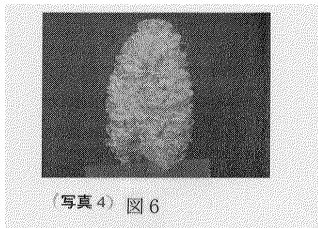
(写真2) 図4

【 図 5 】



(写真3) 図5

【 図 6 】



(写真4) 図6

## フロンツページの続キ

- (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 000230940  
日本原子力発電株式会社  
東京都千代田区神田美土代町1番地1
- (74)代理人 100089705  
弁理士 社本 一夫
- (74)代理人 100076691  
弁理士 増井 忠次
- (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
- (72)発明者 瀬古 典明  
群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力研究所 高崎研究所内
- (72)発明者 笠井 昇  
群馬県高崎市綿貫町1233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1233番地 日本原子力研究所 高崎研究所内
- (72)発明者 宮本 智司  
東京都千代田区神田美土代町1番地1
- (72)発明者 牧野 朋子  
東京都千代田区神田美土代町1番地1

審査官 平井 裕彰

- (56)参考文献 特開昭48-096894(JP,A)  
特開平05-044164(JP,A)  
特開平05-230765(JP,A)  
特開2002-332321(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D06M11/00-15/715  
B01J20/00-20/34