

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 J 7/18	CER	C 0 8 J 7/18	CER 4 D 0 1 9
B 0 1 D 39/00		B 0 1 D 39/00	A 4 F 0 7 3
39/16		39/16	D 4 L 0 3 3
D 0 6 M 14/28		D 0 6 M 14/28	
// C 0 8 L 101:00		C 0 8 L 101:00	
審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 5 頁)			

(21)出願番号	特願2001-46526(P2001-46526)	(71)出願人	000004097 日本原子力研究所 東京都千代田区内幸町 2 丁目 2 番 2 号
(22)出願日	平成13年 2 月 22 日 (2001. 2. 22)	(71)出願人	000000239 株式会社荏原製作所 東京都大田区羽田旭町11番 1 号
		(72)発明者	須郷 高信 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
		(74)代理人	100089705 弁理士 社本 一夫 (外 5 名)

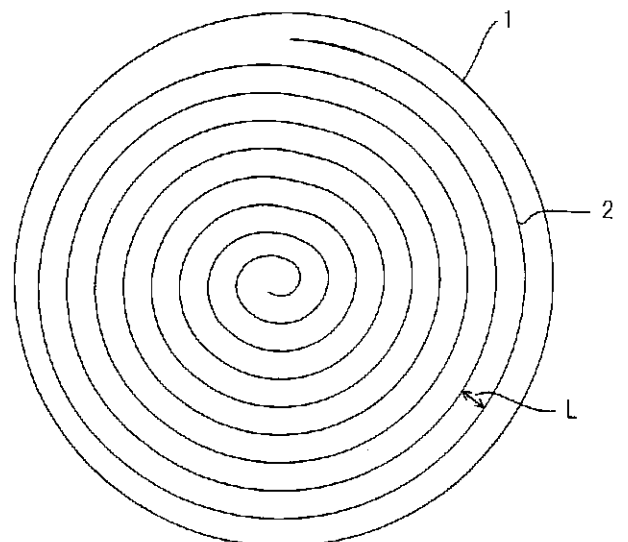
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子基材のグラフト重合方法

(57)【要約】

【課題】 気相グラフト重合法に関わる問題点を解消し、グラフトむらの問題を解消した簡便で実用的な気相グラフト重合方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係るグラフト重合方法は、放射線を照射した有機高分子基材を重合性モノマーの蒸気に接触させてグラフト重合する気相グラフト重合方法において、高分子基材同士に間隔をあけて高分子基材を折り畳むか又は巻回した状態でグラフト重合反応を行わせることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 放射線を照射した有機高分子基材を重合性モノマーの蒸気に接触させてグラフト重合する気相グラフト重合方法において、高分子基材同士に間隔をあけて高分子基材を折り畳むか又は巻回した状態でグラフト重合反応を行わせることを特徴とする高分子基材のグラフト重合方法。

【請求項2】 前記有機高分子基材が繊維、繊維の集合体である織布又は不織布から選ばれた請求項1に記載のグラフト重合方法。

【請求項3】 高分子基材をスパーサーと一緒に巻回した後、スパーサーを取り除くことによって高分子基材同士に間隔をあけて巻回した状態にしてグラフト重合反応を行わせる請求項1又は2に記載のグラフト重合方法。

【請求項4】 高分子基材を巻回する際に、基材の繰り出し速度を巻き取り速度よりも小さくすることによって基材同士に間隔をあけて巻回した状態にしてグラフト重合反応を行わせる請求項1又は2に記載のグラフト重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機高分子基材に対する放射線グラフト重合における改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 放射線グラフト重合法は、有機高分子基材に電離性放射線を照射してラジカルを形成させ、このラジカル部分に重合性単量体（モノマー）をグラフト反応させるというものであるが、様々な形状の高分子に機能性官能基を導入することができるので、分離機能性材料の製造方法として最近注目されている。特に、半導体産業などの精密電子工業や医薬品製造業においてクリーンルームの空気清浄に最近とみに用いられるようになった空気清浄用ケミカルフィルター素材及び純水製造装置に用いられるイオン交換フィルター素材を製造する方法として、放射線グラフト重合法が注目されている。

【0003】 放射線グラフト重合法は、放射線を照射した高分子基材（照射済基材）とモノマーとの接触の仕方によって、液相グラフト重合法と気相グラフト重合法とに大きく分類される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 液相グラフト重合法は、照射済基材をモノマー液に浸漬したままグラフト重合反応を行わせる方法である、液相グラフト重合法は、均一にグラフト重合を行うことができるが、モノマー及び洗浄薬品を多量に消費するため、ランニングコストが高くなるという問題がある。しかも、基材の形状によってモノマー及び洗浄薬品の量が大きく異なる。例えば、不織布や織布のような繊維状の基材を使用すると、液切れが非常に悪いため、固液分離操作や洗浄操作に多大な労力を必要とする。また、多孔性の基材を使用した場合

には、基材の微細孔からの薬品のリークが長時間続くので、多量の洗浄薬品が必要で、洗浄時間も長くなる。したがって、非多孔性の粒子や膜以外のものを基材として用いて液相グラフト重合を行うと、ランニングコストがかなり高くなる。

【0005】 一方、気相グラフト重合法は、モノマーを気体状態（蒸気）で照射済基材と接触させる方法であり、重合装置に多少の配慮を必要とするが、使用するモノマー量が非常に少なく、洗浄工程も不要か又は極めて簡略化することができるため、コスト的に有利であることが知られている。更に、気相グラフト重合は、モノマーの量を調節することによってグラフト率のコントロールを行うことができる。しかしながら、気相グラフト重合法は、比較的蒸気圧の高いモノマーにしか適用できず、基材が大きくなる程グラフトむらが発生しやすくなるという欠点があり、現時点ではほとんど実施されていない。

【0006】 フィルムや織布・不織布などのように帯状の長い基材を用いて放射線グラフト重合を行う場合には、基材を順次送ってグラフトモノマーと接触させる方法が考えられるが、気相グラフト重合法の場合には、反応室の密閉性が要求されるので装置がやや複雑で大掛かりなものになってしまう。したがって、気相グラフト重合法においては、ある程度の長さの基材を一定時間密閉容器中に入れて重合反応を行う方法、即ちバッチ法が好ましく、この方法によればあまり規模を大きくすることはできないが、簡便で装置のメンテナンスも容易であるという利点を有する。

【0007】 バッチ式で基材を気相グラフト重合する場合には、基材を折り畳んだり巻いたりしてグラフト反応室内に収容する。特に、帯状の基材の場合には、巻物として取り扱うことが多く、操作性もよいため、巻物の状態でグラフト重合することができれば便利である。しかしながら、巻物の形態の基材をそのままの状態では気相グラフト重合にかけると、巻物の中心に近づくにつれてモノマー蒸気が到達しにくくなるので、グラフトむらが非常に大きくなってしまふ。

【0008】 このグラフトむらを解消するための手段としては、帯状で且つモノマーを通過させやすいものをスパーサーとして基材と一緒に巻き込むことにより、基材と基材との間隔を開けてモノマー蒸気の拡散を良くするという対策が考えられる。しかしながら、このような方法は、以下に述べる理由により実用化するには問題が多い。

【0009】 まず第1に、スパーサーを基材と一緒に巻き込んでグラフト重合反応を行わせると、グラフト終了後の基材にシワや変形が多く見られるという問題がある。一般に、基材に対してグラフト重合を行うと、基材が寸法変化を起こして膨張する。ところが、スパーサーは寸法変化を起こさないために、グラフト反応中に基材

が十分に動くことができず、その状態でグラフト重合が進行するため、基材にシワや変形が発生しやすいのである。この問題に起因して更にグラフトむらという第2の問題が発生する。例えば、スペーサーとして金網やネットなどを用いると、基材が膨張してスペーサーに対して強く押し付けられる。このため、基材とスペーサーとが接触している部分にモノマー蒸気が十分に到達せず、金網やネットの形にグラフトむらができてしまう。

【0010】本発明者らは、グラフト反応に伴う基材の寸法変化に応じて、スペーサーも寸法変化させればよいと考えて、種々のスペーサー材料について実験を行ったが、問題点が多く、バッチ式の簡便性が失われてしまう場合がほとんどであった。また、非常に空隙の多い照射済みの高分子素材をスペーサーとして使用して、スペーサー自体にもグラフト反応を行わせることを検討したところ、グラフト物としてはシワや変形のない極めて優れたものが得られたが、スペーサーにも放射線グラフト重合を行うために必要なモノマー量が多くなり、またスペーサーの再使用が難しいなどの理由によりコスト高になってしまうという問題があった。

【0011】以上に説明したような種々の課題のために、気相グラフト重合は、多くの利点を有しながら、実用化には未だ問題が多い。上記のような問題は、基材を巻物として取り扱う場合だけでなく、基材を折り畳んでグラフト反応にかけるような場合であっても問題となる。

【0012】本発明は、有機高分子基材をバッチ式で気相グラフト重合する上で問題となっていたシワや変形の発生及びグラフトむらを解消して、実用的で簡便な気相グラフト重合法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、放射線を照射した有機高分子基材を重合性モノマーの蒸気に接触させてグラフト重合する気相グラフト重合方法において、高分子基材同士に間隔をあけて高分子基材を折り畳むか又は巻回した状態でグラフト重合反応を行わせることを特徴とする高分子基材のグラフト重合方法に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明に係る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、 α 線、 β 線、 γ 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 γ 線や電子線が適している。なお、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、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、本発明ではいずれの方法も採用することができるが、モノマーの単独重合物の生成が少ない前照射法の方が有利である。

【0015】本発明に係るグラフト重合法に用いることのできる有機高分子基材としては、有機高分子化合物の中でも、特に、ポリエチレン、ポリプロピレン等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-テトラフルオロエチレン共重合体、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体などが適しているが、この範囲に限定されるものではない。

【0016】かかる基材の形状は、シート状であればいかなるものにも適用することができる。例えば、繊維状基材としては、織布又は不織布の長い布地状のもの、粒子や粉末であればこれらをフィルムや繊維に保持させてシート状に成形したものなどを好適に用いることができる。

【0017】本発明に係る方法によれば、放射線を照射した有機高分子基材を、基材同士に間隔をあけて高分子基材を折り畳むか又は巻回した状態でグラフトモノマー蒸気と接触させてグラフト重合反応を行わせる。このように、基材同士に間隔を開けて折り畳むか又は巻回した状態でグラフトモノマー蒸気と基材とを接触させることによって、基材の全体に均一にグラフトモノマーを接触させることができ、グラフトむらの問題が解消される。更には、グラフト重合の進行に伴って基材が膨張して基材同士が密着することによってグラフトむらが生じることも防止することができる。

【0018】基材同士の間隔は、基材の材質にもよるが、グラフト重合後に基材同士が互いに密着しない程度の間隔が開いていればよく、一般に、基材の厚みの1倍～100倍の間隔であればよい。なお、この間隔は、平均的な値を示すもので、全ての基材表面での間隔が一定である必要は全くない。例えば、基材同士の間隔が、ある箇所では基材厚みの10倍で、別の箇所では基材厚みの100倍であってもよい。この間隔が基材の厚みの1倍以下であると、グラフト重合による基材の膨張により基材同士が密着してグラフトむらが生じやすい。一方、100倍以下としたのは、あまり基材同士の間隔が大きすぎると、重合装置が大型化してしまうためである。

【0019】基材同士の間隔を開ける方法としては、特に限定されるものではなく、どのような方法も採用することができる。例えば、帯状の基材を放射線グラフト重合にかける場合には、基材は密に巻かれた巻物(ロール)の形態で提供されることが殆どである。このような場合には、巻物の状態の基材をまず放射線照射にかけ、次に、グラフト重合反応を行うために他のロールに巻き替えることができる。その際、丸棒などの形状のスペーサーを基材の所定の長さ毎に配置して一緒に巻き込み、巻き替え終了後にスペーサーを取り除くことによって、基材同士に間隔を開けて巻回した状態にすることができる。この場合、基材同士の間隔は、丸棒の太さ或いは本

数を変えることで所望の値に調節することができる。また、他の手段として、放射線照射を行った基材ロールをグラフト重合反応のために他のロールに巻き替える際に、基材の繰り出し速度を巻き取り速度よりも小さくすることによって基材同士に間隔をあけて巻回した状態にすることもできる。

【0020】また、基材シートを折り畳んで気相グラフト重合を行う方法においては、基材シート間に、例えば板状のスペーサーを配置して基材を折り畳んだ後、折り畳んだ基材を直立させてスペーサーを取り除くことによって、基材同士に間隔を開けて折り畳んだ状態にすることができる。

【0021】本発明方法によって有機高分子基材にグラフトさせることのできるグラフトモノマーとしては、それ自体が種々の機能性官能基を有する重合性単量体や、或いはそれをグラフトした後に更に2次反応を行うことによって機能性官能基を導入することのできる重合性単量体など、放射線グラフト重合法において従来公知の任意のモノマーを用いることができる。

【0022】例えば、本発明を利用してイオン交換フィルター素材を製造する場合、イオン交換基を有するモノマーとして、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ジメチルアクリルアミドなどをグラフトモノマーとして用いてグラフト重合反応を行うことにより、基材に直接機能性官能基を導入してイオン交換フィルター素材を得ることができる。

【0023】また、放射線グラフト重合の後に更に2次反応を行ってイオン交換基を導入することのできるモノマーとしては、アクリロニトリル、アクロレイン、ビニルピリジン、スチレン、クロロメチルスチレン、メタクリル酸グリシジルなどが挙げられる。例えば、メタクリル酸グリシジルをモノマーとして用いて、本発明に係るグラフト重合反応によって有機高分子基材に導入し、次に亜硫酸ナトリウムなどのスルホン化剤を反応させることによってスルホン基を導入したり、又はジエタノールアミンなどを用いてアミノ化することなどによって、イオン交換材料を得ることができる。

【0024】更に、本発明方法を利用して、キレート基を有する重金属吸着剤、触媒、アフィニティークロマトグラフィー用担体などを製造することもできる。

【0025】

【実施例】以下の実施例によって本発明方法を更に具体的に説明する。以下の説明は、本発明の可能な一態様を示すものであり、本発明の技術的範囲がこれによって限定されるものではない。

【0026】実施例
繊維径約15 μ mのポリエチレン繊維より構成された目

付55g/m²、厚み0.5mmの不織布の帯状シート（幅0.5m、長さ20m）を、窒素雰囲気下、ドライアイスで冷却しながら、ガンマ線を約160kGy照射した。次いで、この照射済み不織布シートを図1に示す高さ0.6m、直径30cmのポビンに巻き替えた。その際、不織布長さ約0.5m毎に、外径25mm、長さ0.5mの塩ビ製パイプを挟み込んで巻回を行った。巻き替えの終了後、ポビンを直立させ、不織布シート間に挟み込んだ塩ビ製パイプを取り除いた。この状態を上から見たものを図2に示す。図2に示すように、ポビン1に巻かれた不織布シート2は、各巻周の不織布間の距離Lが10~40mm開いていた。

【0027】この不織布シートが巻かれたポビンを、直径500mm、高さ700mmの円筒形の密閉容器に装入し、容器内でアクリル酸の蒸気を発生させて気相グラフト重合を行った。反応温度は50℃、反応時間は6時間であった。

【0028】反応終了後の不織布のグラフト率を重量増加率から求めたところ、全体で55%であった。また、不織布シートの巻回内側から1m毎にグラフト率を測定したところ、図3に示す通りであった。即ち、グラフト率は、不織布シート全体で49%から66%の間におさまっており、実用上十分に均一なグラフト物が得られた。また、不織布シートにシワや波打ち現象は何ら認められなかった。

【0029】比較例

塩ビ製パイプを使用しなかった外は上記実施例と同様の方法で、ポリエチレン不織布シートに対してアクリル酸の放射線グラフト重合を行った。なお、塩ビ製パイプを使用しなかった代わりに、ポビンに巻き替える際にゆるく巻き取った後、ポビンを立てて、手で不織布シート間の間隔を押し広げたが、十分ではなく、不織布シートが互いに接触する箇所が巻周の1カ所で認められた。グラフト反応終了後、全体のグラフト率及び不織布シート1m毎のグラフト率を実施例と同様に測定した。全体のグラフト率は51%と実施例とほぼ同等であったが、不織布シート1m毎のグラフト率は図3に示すように、大きくばらついており、グラフトむらが著しかった。

【0030】

【発明の効果】本発明方法によれば、気相グラフト重合方法を行うにあたって、高分子基材同士に間隔をあけて高分子基材を折り畳むか又は巻回した状態でグラフト重合反応を行わせることにより、グラフトむらを防止することができる。本発明によれば、簡便で実用的な気相グラフト重合法が提供される。

【図面の簡単な説明】

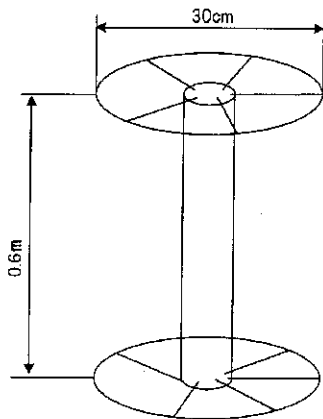
【図1】本発明の実施例において用いた基材シート巻き取り用のポビンを示す図である。

【図2】本発明の実施例において行った基材シートの巻回の状態を示す図である。

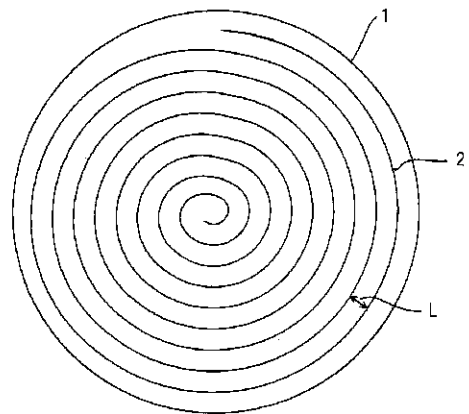
【図3】本発明の実施例及び比較例において得られたグラフト不織布シートの長さ1m毎のグラフト率を示すグ

ラフである。

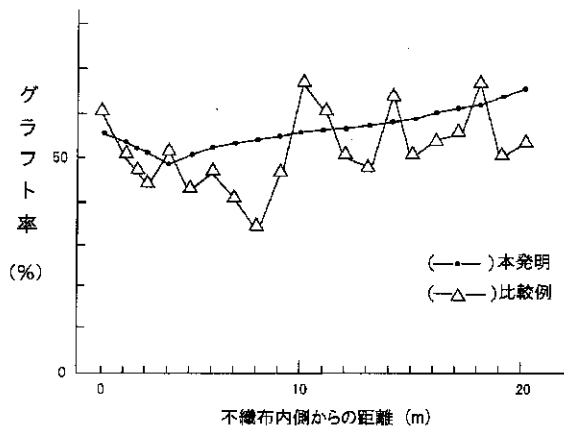
【図1】



【図2】



【図3】



不織布 1m 毎のグラフト率の変化

フロントページの続き

(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 藤原 邦夫
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株
式会社荏原総合研究所内

Fターム(参考) 4D019 AA01 BA13 BB03 BC04 BC07
CA03 CB04
4F073 AA11 BA07 BA08 BA13 BA16
BA17 CA41 FA03
4L033 AA05 AB05 AB07 AC15 CA13
CA18 CA23 CA69