

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4194071号
(P4194071)

(45) 発行日 平成20年12月10日(2008.12.10)

(24) 登録日 平成20年10月3日(2008.10.3)

(51) Int. Cl.	F I	
B O 1 J 20/26 (2006.01)	B O 1 J 20/26	E
B O 1 J 45/00 (2006.01)	B O 1 J 45/00	J
C O 8 F 8/00 (2006.01)	C O 8 F 8/00	
C O 8 J 7/16 (2006.01)	C O 8 J 7/16	
D O 6 M 14/28 (2006.01)	D O 6 M 14/28	

請求項の数 2 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-262486 (P2002-262486)	(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2004-97921 (P2004-97921A)		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アミドキシム型捕集材の合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

不織布若しくは繊維の形態で存在する高分子基材にグリシジル基を有するビニル反応性モノマーである反応性モノマーをグラフト重合し、グラフト後にグラフト鎖にイミノプロピオニトリルを反応させることによりシアノ基を導入し、そしてシアノ基をアミドキシム化することを特徴とする、アミドキシム型捕集材の合成方法。

【請求項2】

反応性モノマーが、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメチルスチレン又はこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【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アミドキシム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できる技術がなかった。

しかし近年、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の研究開発

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)NH₂)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 2~4 参照)。これらの技術は、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、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(NH₂OH)と反応させることによりアミドキシム化するものである。

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】

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

20

【0005】

【非特許文献 3】

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 4】

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

30

【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においては、その製造過程において、グラフト重合により高分子基材にアクリロニトリルを導入しているが、アクリロニトリルは猛毒物質であり(致死量 20 ppm, 日本では 2 ppm が許容限度)、バッチ反応でももちろんのこと、工業化の際の大量合成時にはその作業環境の安全性管理に細心の注意が必要となる。

従って、今後の捕集材の大規模利用に際しては、アクリロニトリルを使用しないアミドキシム型捕集材とその合成方法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、従来製造過程において使用されたアクリロニトリルに代えてイミノプロピオニトリル等のシアノ基を有する化合物を使用することにより、作業の危険性を軽減しながら高い捕集能を有するアミドキシム型捕集材を合成できることを発見し本発明を完成した。

40

即ち本発明は、高分子基材に反応性モノマーをグラフト重合し、グラフト後にグラフト鎖にシアノ基を導入し、そしてシアノ基をアミドキシム化することを含む、アミドキシム型捕集材の合成方法であって、アクリロニトリルを使用することなくシアノ基を導入することを特徴とする方法を課題解決手段とする。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明は、従来のアミドキシム型捕集材の製造過程において使用されたアクリロニトリル

50

に代えて、シアノ基を有する化合物を使用することを特徴とするアミドキシム型捕集材の合成方法に関する発明である。

本発明は、具体的には、高分子基材に反応性モノマーをグラフト重合し、グラフト後にグラフト鎖にシアノ基を導入し、そしてシアノ基をアミドキシム化することを含む、アミドキシム型捕集材の合成方法であって、アクリロニトリルを使用することなくシアノ基を導入することを特徴とする方法である。

【0009】

本発明の合成方法は、(1)高分子基材に予め反応活性点を生成させる反応活性点生成反応；(2)高分子基材に反応性モノマーをグラフト重合するグラフト重合反応；及び(3)グラフト鎖にシアノ基を導入してアミドキシム化するキレート形成基導入反応の3段階からなる。

10

【0010】

(1) 反応活性点生成反応

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。かかる高分子基材に反応性モノマーをグラフト重合するため、以下の(a)~(c)のいずれかの方法により予め反応活性点を生成させる。

【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など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50~200kGyである。

20

(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~数時間基材を照射する。

(c) 開始剤の使用

窒素パブリック下室温から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ブチロニトリルや過酸化ベンゾイルを用いることができる。

30

【0012】

(2) グラフト重合反応

本発明の方法においては、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てグラフト重合を行い、高分子基材に反応性モノマーのグラフト鎖を導入する。本発明において使用できる反応性モノマーは、グリシジル基を有するビニル反応性モノマーである。かかるモノマーは、具体的にはグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメチルスチレン又はこれらの混合物からなる群から選択される。これらの反応性モノマーを用いてグラフト鎖を形成し、後のキレート基形成反応においてシアノ基を導入することにより、アセトニトリルを使用することなくアミドキシム基を形成することが可能となる。

40

【0013】

グラフト重合は窒素雰囲気下で行うことができるが、高いグラフト率を達成するため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と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、典型的には40~60℃であり、好ましくは40℃である。反応時間は30分~5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。反応溶媒中のモノマー濃度は通常10%前後であればよいが、反応温度及び反応時間とともに反応率を決定する因子になるので、必要とする反応率に従い適宜決定することができる。

【0014】

50

(3) キレート形成基導入反応

本発明の方法においては、次いで、グリシジルメタクリレートが重合したグラフト鎖に、シアノ基を有する化合物を反応させてシアノ基を導入し、これをアミドキシム化することによりキレート形成基(アミドキシム基)とする。キレート形成基、即ちアミドキシム基は、海水中に溶存する有用金属とキレートを形成し、それにより捕集材としての効果を発揮するものである。

【0015】

シアノ基を有する化合物は、例えば、イミノプロピオニトリルを使用することができる。反応時間は、反応により得られるイミノプロピオニトリル密度に依存して決定することができる。イミノプロピオニトリル密度の反応時間依存性を図1に示す。

イミノプロピオニトリル化によりグラフト鎖に導入されたシアノ基は、ヒドロキシルアミンと反応させることによりアミドキシム基とすることができる。アミドキシム化の反応時間は、反応により得られるアミドキシム基密度に依存して決定することができる。アミドキシム基密度の反応時間依存性を図2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。

【0016】

【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、窒素雰囲気下で200kGyの線量で行った。次いで、グリシジルメタクリレートをメタノール、ジメチルスルフォキシド、又はこれらの1:1(重量比)混合溶媒中10~30%の濃度で30分~2時間、40℃で反応させ、不織布にグラフト鎖を導入した。

このグラフト物にイミノプロピオニトリルを80℃で12~80時間反応させ、続いて3~6%の塩酸ヒドロキシルアミン混合液(水/メタノール=1/1)中で1~2時間反応させた。

【0017】

得られた不織布捕集材のアミドキシム基密度は2~4mmol/gであった。この捕集材は、これまでの親水基を有する捕集材(海水1Lに対して捕集材10mgを接触させ30分間捕集試験を行うと、捕集材1kgあたり、5mgのウランを捕集することができる。または実海域に1ヶ月捕集材を浸漬した場合捕集材1kgあたり2gのウランが回収できる。)とほぼ同等の性能を有するものであった。また、バナジウム吸着に関しては速度が3倍速いことが分かった。

【0018】

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、窒素雰囲気下で電子線又はγ線をを用いてトータル線量が200kGyになるように行った。

次いで、グリシジルメタクリレートをメタノール、ジメチルスルフォキシド、又はこれらの1:1(重量比)混合溶媒中10%の濃度で1時間、40℃で反応させ、不織布にグラフト鎖を導入した。

このグラフト物にイミノプロピオニトリルを80℃で12時間反応させ、続いて3~6%の塩酸ヒドロキシルアミン混合液(水/メタノール=1/1)中で1~2時間反応させた。

得られた単繊維捕集材のアミドキシム基密度は2~4mmol/gであった。この捕集材はこれまでの親水基を有する捕集材(実施例1に示す)とほぼ同等の性能をもつものであった。

【発明の効果】

本発明の合成方法により、ラジカル重合(特にグラフト重合)によるアミドキシム型捕集

10

20

30

40

50

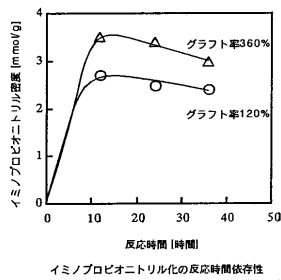
材の作製時の作業環境が向上し、大量合成が容易になる。また、合成に関してグラフト重合反応時の環境対策が緩和されるという利点がある。

【図面の簡単な説明】

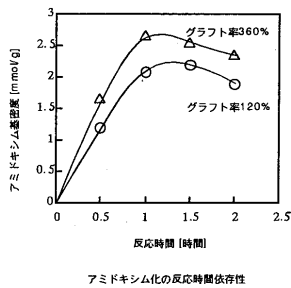
【図1】 図1は、イミノプロピオニトリル密度の反応時間依存性を示す図である。

【図2】 図2は、アミドキシム基密度の反応時間依存性を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
D 0 6 M 15/31 (2006.01) D 0 6 M 15/31

(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 小川 知宏

(56)参考文献 特開2 0 0 2 - 0 4 5 7 0 8 (J P , A)

特開昭6 0 - 2 1 0 5 3 2 (J P , A)

特開平0 1 - 1 4 5 3 2 6 (J P , A)

特開平0 3 - 0 2 1 3 4 4 (J P , A)

特開昭5 3 - 1 2 6 0 8 8 (J P , A)

桶田裕他, 橋かけグリシジルメタクリラートを基体とするアミドキシム型樹脂の合成とその性質
, 平成5年度日本化学会中国四国支部九州支部合同大会講演要旨集, 1993年, p269

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

B01J 20/26,

B01J 45/00,

C08F 8/00,

C08J 7/16,

D06M 14/28,

D06M 15/31