

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4670001号  
(P4670001)

(45) 発行日 平成23年4月13日(2011.4.13)

(24) 登録日 平成23年1月28日(2011.1.28)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO8F 291/18</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 291/18	
<b>CO8F 2/24</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 2/24	Z
<b>BO1J 20/26</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 20/26	E

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-167017 (P2004-167017)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成16年6月4日(2004.6.4)		独立行政法人 日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2005-344047 (P2005-344047A)		茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(43) 公開日	平成17年12月15日(2005.12.15)	(74) 代理人	100089705
審査請求日	平成16年11月9日(2004.11.9)		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】 エマルショングラフト重合体とその生成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属吸着材の製造方法であって、  
高分子基材を照射量が1～50kGyとなるように放射線を照射して活性化する工程と、  
前記活性化した高分子基材を、界面活性剤、水溶媒及びモノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート： $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_2OPO(OH)_2$ 、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： $[CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_2O]_2PO(OH)$ 、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： $CH_2=CHCOO(CH_2)_2OPO(OH)_2$ 、ジ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート： $[CH_2=CHCOO(CH_2)_2O]_2PO(OH)$ 、又はこれらの混合モノマー、並びに次式： $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_1OCO-R-CO-OPO(OH)R'$  (式中、Rは置換基を有してもよい $(CH_2)_m$ 又は $C_6H_4$ であり、R'は水酸基又は $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_nOCO-R-CO-O$ -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。)を有するモノマーからなる群から選択される機能性官能基を有する反応性モノマーを含むエマルションと接触させて、前記機能性官能基を有する反応性モノマーを前記高分子基材にグラフト重合させる工程と、  
を有することを特徴とする金属吸着材の製造方法。

【請求項2】

金属吸着材の製造方法であって、

高分子基材を、照射量が1～50kGyとなるように放射線を照射して活性化する工程と、

前記活性化した高分子基材を、界面活性剤、水溶媒、並びにアクリロニトリル及びグリシジルメタクリレートからなる群から選択される反応性モノマーを含むエマルジョンと接触させて、前記反応性モノマーを前記高分子基材にグラフト重合させる工程と、

前記グラフト重合により形成される反応性モノマーのグラフト鎖にアミノ基を導入する工程を有することを特徴とする金属吸着材の製造方法。

【請求項3】

前記界面活性剤が、陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、両性イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項1又は2記載の金属吸着材の製造方法。

10

【請求項4】

前記高分子基材が、ポリオレフィン系繊維、若しくは天然高分子繊維を材質とする織布、不織布、フィルム、中空糸膜、平膜、又は糸の状態である、請求項1ないし3のいずれか1項記載の金属吸着剤の製造方法。

【請求項5】

金属イオンを吸着回収する方法であって、金属イオンを含有する媒体を、請求項1ないし4のいずれか1項記載の方法により製造された金属吸着材に通過させる工程を有することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、エマルジョングラフト重合法とその生成物に関する。本発明は、より詳しくは、水不溶性であるモノマーを界面活性剤の存在下で水に分散させたエマルジョンにおいて、架橋反応処理を施していない高分子基材をグラフト重合させる方法とその生成物に関する。

【背景技術】

【0002】

グラフト重合法は、所与の高分子基材に任意の反応性モノマーをグラフト鎖として導入する方法であり、機能性官能基を有する反応性モノマーをグラフト重合することにより、高分子基材に機能性を付与することができる点で有益である。

30

【0003】

このグラフト重合法の一方法として、水性成分と非水性成分とを含む分散系溶媒中での重合が検討されている。分散系溶媒中での重合、すなわち、エマルジョン重合においては、高分子基材を、反応性モノマー、乳化剤、及び水を含むエマルジョンとの反応によりグラフト重合させる。エマルジョングラフト重合の一方法としては、電気化学電池用の膜を製造するため、放射線架橋したポリマーを基材としてエマルジョン中で反応させる方法があり（例えば、特許文献1）、また別法として、ラジカルなどの活性種を形成することなく、界面活性剤によりエマルジョン化したモノマー溶液中でレドックス触媒を用いて酸化還元反応により重合させる方法も検討されている（例えば、非特許文献1）。

40

【0004】

しかし、エマルジョングラフト重合においては、分散が不均一となるために十分に反応が進まないという問題があり、この問題は、特に、水に対する相溶性が乏しい反応性モノマーを使用する場合に有意である。重合反応の間、反応系の攪拌を続けることにより、エマルジョンの液滴形状を安定させる試み（例えば、非特許文献2）や、水溶性の高分子に対してエマルジョングラフト重合を行う例もあるが（例えば、非特許文献3）、架橋反応処理を施していない汎用の固体高分子基材を対象として反応性モノマーを効率よく重合させる例は存在しない。

【0005】

したがって、架橋反応処理を施していない汎用の固体高分子基材を対象とした水系溶媒

50

におけるエマルシヨングラフト重合法であって、水に対する相溶性が乏しい反応性モノマーを効率よく重合させて所望の特性を付与することができる方法に対する必要性が存在する。また、このような水系溶媒におけるエマルシヨングラフト重合法により製造した金属吸着材に対する必要性が存在する。

【特許文献1】特表2002-524626号公報

【非特許文献1】エヌ・ユウ・モシナ(N. Yu. Mosina)、外2名、「グリシジルメタクリレートのポリカプロアミド繊維への異相エマルシヨングラフト重合の特徴(SOME FEATURES OF THE HETEROPHASE EMULSION GRAFT POLYMERIZATION OF GLYCIDYL METHACRYLATE TO POLYCAPROAMIDE FIBRE)」,ケミストリー・アンド・テクノロジー・オブ・マンメイドファイバー(Chemistry and technology of man-made fiber),アメリカ,プレナム・パブリッシング・コーポレーション(Plenum Publishing Corporation),1992年,5,p.351-354

10

【非特許文献2】バル・エヌ・クドリアスブセフ(Val. N. Kudryasvtsev)、外3名、「N-ビニルカプロラクタムの放射線グラフト重合によるポリプロピレンの修飾(Polypropylene Modification by the Radiation Graft Polymerization of N-Vinylcaprolactam)」,High Energy Chemistry,オランダ,クルヴェル・アカデミック・パブリッシャーズ(Kluwer Academic Publishers),2003年,37,p.382-388

【非特許文献3】ブイ・エヌ・キスレンコ(V. N. Kislenko)、「エマルシヨングラフト重合:分散形成の機構(Emulsion graft polymerization: mechanism of formation of dispersions)」,Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,オランダ,エルゼビア・サイエンス(Elsevier Science),1999年,152,p.199-203

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、水系溶媒におけるエマルシヨングラフト重合法を提供すること、また、前記方法により重合した生成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

このような目的は、下記の本発明により達成される。

本発明の高分子基材のエマルシヨングラフト重合法は、

高分子基材に放射線を照射して活性化する工程と、

前記活性化した高分子基材を、界面活性剤、水、及び反応性モノマーを含むエマルシオンと接触させて、前記反応性モノマーを前記高分子基材にグラフト重合させる工程とを有することを特徴とする。

30

【0008】

これにより、架橋反応処理を施していない汎用の固体高分子基材を対象としたエマルシヨングラフト重合法であって、水に対する相溶性が乏しい反応性モノマーを効率よく重合させて所望の特性を付与することができる方法が提供される。また、水系溶媒を用いたエマルシオン中でグラフト重合を行うことで、活性化に必要な照射線量が低減され、高分子基材の損傷を抑制することができ、強度の高い吸着材が提供される。更に、有機溶媒を必要としないため、環境への負荷を軽減できる。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、水系溶媒におけるエマルシヨングラフト重合法を提供すること、また、前記方法により重合した生成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

まず、本発明の高分子基材のエマルシヨングラフト重合法の好適な実施形態は、

高分子基材に放射線を照射して活性化する工程と、

50

前記活性化した高分子基材を、界面活性剤、水、反応性モノマーを含むエマルションと接触させてグラフト重合させる工程とを有することを特徴とする。

【0011】

ここで、本明細書中における「エマルション」とは、一般に、水に対して不溶性である反応性モノマー液の小滴が水溶媒中に分散した系をいう。反応性モノマー液の小滴の大きさに限定はなく、数nm～数十nm程度のマイクロエマルションや1nm程度のナノエマルションも含むものとする。したがって、水に対して不溶性である反応性モノマー液と水溶媒が存在する限り、界面活性剤の添加により、水/油間の界面張力を低下させて、見かけ上様に混ざり合った状態の系も含むものとする。

【0012】

[高分子基材]

高分子基材を構成する材質は、特に限定はなく、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系繊維、若しくはキチン、キトサン、セルロース、デンプンなどの天然高分子繊維が挙げられる。その形態は、織布、不織布、フィルム、中空系膜、平膜、又は糸の形態のいずれであってもよく、また、これらから製造される任意の形態であってもよい。

【0013】

高分子基材は、上記の材質及び形態であって、架橋反応処理を施していない汎用の基材を使用することができる。

[界面活性剤]

界面活性剤は、陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、両性イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤など、当技術分野において通常使用されるものを適宜選択して使用することができる。また、これらのうち複数種を組み合わせ使用してもよい。陰イオン系界面活性剤は、特に限定はないが、アルキルベンゼン系、アルコール系、オレフィン系、リン酸系、アミド系の界面活性剤などであり、例えば、ドデシル硫酸ナトリウムが挙げられる。陽イオン系界面活性剤は、特に限定はないが、オクタデシルアミン酢酸塩、トリメチルアンモニウムクロライドが挙げられる。非イオン系界面活性剤は、特に限定はないが、エトキシ化脂肪アルコール、脂肪酸エステルなどであり、例えば、Tween 80が挙げられる。両性イオン系界面活性剤は、特に限定はないが、例えば、アンヒトール（商標）（花王株式会社）が挙げられる。

【0014】

使用する界面活性剤の濃度は、特に限定はなく、反応性モノマーの種類、濃度に依存して適宜決定することができる。界面活性剤の濃度は、溶媒の全重量を基準として、0.1～10%が好ましい。

【0015】

界面活性剤を使用することにより、水に対して不溶性の反応性モノマーを水系溶媒への分散を促進することができる。エマルションの外観は、分散相の液滴の大きさに依存して種々変化するが、一般的には、乳濁状態であり、マイクロエマルションからナノエマルションへと液滴の大きさが小さくなるにつれ、透明を呈するようになる。

【0016】

[水]

水は、特に限定はなく、イオン交換水、純水、超純水が挙げられる。溶媒として有機溶媒ではなく水を使用することにより、廃液処理の問題を排除することができ、環境保護に資することとなる。

【0017】

[反応性モノマー]

反応性モノマーは、ビニル基を有する反応性モノマーを使用することができ、複数種のモノマーを混合して使用してもよい。混合モノマーを使用する場合、モノマーの濃度比は特に限定はなく、適宜決定することができる。

【0018】

10

20

30

40

50

ビニル基を有するモノマーとしては、特に限定はないが、例えば、アクリロニトリル、グリシジルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アリルアミンなどが挙げられる。

【 0 0 1 9 】

好ましい反応性モノマーは、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： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OPO}(\text{OH})_2$ 、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： $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_2\text{PO}(\text{OH})$ 、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： $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{OPO}(\text{OH})_2$ 、ジ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート： $[\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_2\text{PO}(\text{OH})$ 、又はこれらの混合モノマーである。

【 0 0 2 0 】

また、次式： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_l\text{OCO-R-CO-OPO}(\text{OH})\text{R}'$   
(式中、Rは置換基を有してもよい $(\text{CH}_2)_m$ 又は $\text{C}_6\text{H}_4$ であり、R'は水酸基又は $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{OCO-R-CO-O-}$ 基であり、l、m及びnはそれぞれ独立して1~6の整数である。)を有するモノマーも反応性モノマーとして使用することができる。

【 0 0 2 1 】

[ 高分子基材活性化工程 ]

本発明方法においては、まず、高分子基材を活性化する。ここで、「活性化」とは、反応性モノマーを高分子基材にグラフト重合させるための反応活性点を生成させることをいう。この工程により活性化した高分子基材を、次のグラフト重合工程において、反応性モノマーを含むエマルジョンと接触させることにより、反応性モノマーを高分子基材にグラフト重合させることができる。反応活性点を形成する際には、同時に基材分子の切断により基材が損傷してしまうが、次の工程においてエマルジョン状態の水系溶媒中でグラフト重合を行うことにより、活性化に必要な照射線量が低減され、高分子基材の損傷を抑制することができる。

【 0 0 2 2 】

高分子基材の活性化は、次の(a)又は(b)の方法により行うことができる。

(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1~200 kGyである。

(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数分~数時間基材を照射する。

【 0 0 2 3 】

[ グラフト重合工程 ]

高分子基材活性化工程に次いで、活性化した高分子基材を、界面活性剤、水、及び反応性モノマーを含む溶媒と接触させて、反応性モノマーを高分子基材にグラフト重合させる。この工程により、高分子基材に反応性モノマーからなるグラフト鎖を導入することができる。

【 0 0 2 4 】

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トした反応性モノマーの重量増加分(%)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℃である。反応時間は30分~5時間であるが、反応温度と所望のグラフト率とに依存して決定することができる。モノマー濃度は通常5~30%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となるので、適宜決定することができる。

【 0 0 2 5 】

この工程において、機能性官能基を有する反応性モノマーを用いることにより、グラフト

10

20

30

40

50

ト鎖の形成とキレート形成基の導入を一工程で行うことができる。

以上、本発明の高分子基材のエマルシヨングラフト重合法の好適な実施形態によれば、水に対する相溶性が乏しい反応性モノマーを、一様に分散させて効率よくグラフト重合を行うことができる。活性化に必要な照射線量が低減されることから、高分子基材の損傷を抑制することができる。また、メタノールやジメチルスルホキシドなどの有機溶媒を使用しないため、環境への負荷も低い。

【0026】

次に、本発明の金属吸着材の製造方法の好適な実施形態は、高分子基材を活性化する工程と、

前記活性化した高分子基材を、界面活性剤、水、及び機能性官能基を有する反応性モノマーを含むエマルシヨンを接触させて、前記機能性官能基を有する反応性モノマーを前記高分子基材にグラフト重合させる工程を有することを特徴とする。

10

【0027】

この実施形態において、高分子基材活性化工程及びグラフト重合工程は、上記説明したとおりに行うことができる。

[機能性官能基導入工程]

グラフト重合工程に次いで、場合により、グラフト重合により形成される反応性モノマーのグラフト鎖に機能性官能基を導入する。この工程により、反応性モノマーから形成されるグラフト鎖に機能性官能基を導入することで、高分子基材にいずれかの所望な機能を付与することができる。

20

【0028】

[金属吸着材]

この実施形態により製造される金属吸着材は、金属イオンを含有する流体を通過させることにより、金属イオンを吸着回収することができる。金属イオンを含有する流体は、気体であっても液体であってもよい。また、吸着した金属を適当な溶離剤により洗浄することにより、再利用可能であることを特徴とする。溶離剤は、特に限定はないが、無機酸、有機酸若しくは有機溶剤が挙げられる。溶離後の吸着材は、純水で洗浄した後、塩酸及び水酸化ナトリウムで交互に浸漬させることにより再利用することができる。

【0029】

金属吸着材はイオン交換塔などに充填してもよく、充填塔を複数個直列又は並列に接続して流体を通過させることにより除去効率を高めることができる。また、吸着材層の間に任意にスペースを挟むことにより、流体抵抗を低減して、充填塔を通過する流体の流動状態を改善してもよい。

30

【0030】

以上、本発明のエマルシヨングラフト重合法、及び前記方法により製造した生成物について説明してきたが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】

【0031】

次に、本発明の具体的実施例について説明する。

【0032】

(実施例1)

以下に示すような方法により、エマルシヨングラフト重合を行った。

高分子基材としてポリエチレン製の中空糸膜を用い、ドライアイス冷却下でガンマ線を160kGy照射した。照射後の中空糸膜はすぐに、予め調液して窒素置換したエマルシヨン溶液に浸漬して、60 に保持しながら、8時間反応させた。使用したエマルシヨン溶液は、エマルシヨンの全体重量基準で、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30%と界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム2%を含む純水溶液である。また、温度を70 に保持した以外は、上記と同じ条件でエマルシヨングラフト重合を行った。

40

【0033】

また比較として、有機溶媒を用いたエマルシヨン化していない系である、純水70%及び

50

メタノール30%の混合溶媒中で同様な方法でグラフト重合を行った。モノマーであるジ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェートは、上記のエマルシヨングラフト重合と同様、全体重量基準で30%に調整した。

【0034】

図1に、反応時間及び反応温度がグラフト率に与える影響を示す。

水溶媒中、温度60 でエマルシヨングラフト重合を行った結果、8時間の反応後に高分子基材の重量増加に基づいて算出したグラフト率は80%であった。更に12時間まで反応を継続した後のグラフト率は120%に達した。反応中、エマルシヨンは無色透明であった。一方、エマルシヨン化していない混合溶媒中でのグラフト重合を行った結果、高分子基材の重量増加に基づいて算出したグラフト率は、反応時間8時間で120%に達した。メタノールを含むエマルシヨン化していない混合溶媒の沸点は65 であり、この系においては反応温度を上げられないが、水溶媒を用いたエマルシヨングラフト重合では更に温度を上昇させることができ、反応温度70 では、エマルシヨン化していない混合溶媒における反応系と同等のグラフト率を達成することができた。

10

【0035】

グラフト率が120%程度になるまで反応させることにより、吸着材として有効に作用する官能基量を得ることができる。

【0036】

(実施例2)

以下に示すような方法により、エマルシヨングラフト重合を行い、照射線量がグラフト率に与える影響を検討した。

20

【0037】

高分子基材としてポリエチレン単繊維を使用し、それぞれ、50、100、200kGyの電子線を窒素雰囲気中で照射した。照射後のポリエチレン単繊維を、予め調液し窒素置換したエマルシヨン状態のモノマー溶液に浸漬し、40 に保持しながら、エマルシヨングラフト重合反応を行った。使用したモノマー溶液は、溶液全体重量基準で、グリシジルメタクリレート(GMA)10%と界面活性剤であるTween 80(関東化学株式会社製)を1%含む純水溶液である。

【0038】

図2に、照射線量がグラフト率に与える影響を示す。

30

検討した照射線量のうち200kGy及び100kGyの線量では、所定のグラフト率を得るために要する時間に殆ど変化はみられず、1時間の反応により150%のグラフト率が達成された。50kGyの線量では、反応時間を3時間に延ばすことで、約120%のグラフト率が達成された。反応中、エマルシヨンは乳白色であったが、分散相は連続相に対して一様に分散していた。

【0039】

繊維強度を測定したところ、原料単繊維について、200kGyの照射を行った場合、その強度は未照射の5.8g/d(デニール)から5.0g/dに低下した。照射線量を100kGyまで低下させると、繊維強度は5.7g/dであり、未照射原料の強度とほぼ同等であった。

【0040】

また、界面活性剤として、それぞれ、ドデシル硫酸ナトリウム及びアンヒトール(商標)(花王製)を用いた以外は上記と同じ条件で反応を行ったところ、同様な結果が得られた。

40

【0041】

(実施例3)

以下に示すような方法により、エマルシヨングラフト重合を行い、界面活性剤がグラフト率に与える影響を検討した。

【0042】

高分子基材としてポリエチレン製の不織布を使用し、200kGyの電子線を窒素雰囲気中で照射した。照射後の不織布を、予め調液し窒素置換したエマルシヨン状態のモノマー溶液に

50

浸漬し、40 及び60 で反応させた。使用したモノマー溶液は、溶液の全体重量基準で、アクリロニトリル30%とTween 80を5%含む純水溶液である。

【0043】

また、比較として、200kGyの電子線を照射した不織布を、アクリロニトリル30%を含むジメチルスルホキシド中に浸漬して、40 でグラフト反応を行った。

図3に、界面活性剤がグラフト率に与える影響を示す。

【0044】

どちらの系においても反応時間の増加に伴いグラフト率は上昇したが、双方の反応を比較すると、エマルションの系における反応では、反応速度の低下が見られた。しかし、吸着材に必要なグラフト率120%は得られた。反応中、エマルションは乳白色であった。

10

【0045】

また、反応時間の短縮を図るためには、反応温度を60 にあげることで可能になり、グラフト率はほぼ直線的に増加した。

【0046】

(実施例4)

実施例3に示した方法により得られたグラフト重合体に化学処理を行い、金属吸着材を得た。具体的には、グラフト率100%のアクリロニトリルグラフト重合体を、3%のヒドロキシルアミン中性溶液に浸漬し、80 で30分~5時間反応させた。反応により得られる官能基密度は時間と共に上昇し、反応時間2時間で、吸着材キログラムあたり7モルの官能基を導入することができた。この値は、以下の従来法による吸着材と比較して、1.5~2倍の値であった。

20

【0047】

次いで、得られた金属吸着材の吸脱着試験を行い、金属イオンの吸着及び溶離特性を評価した。ウラン、ニッケル、鉛、コバルトを各々100ppbずつ含む混合溶液に吸着材を浸漬して、吸着温度を25 に保持し、pH=8で2時間攪拌した。更に、吸着後の吸着材を、0.5Mの塩酸に浸漬し25 で2時間攪拌して、吸着材から金属を溶出させた。

【0048】

更に、従来の方法との比較のため、以下の手順により吸着材を製造した。

高分子基材としてオレフィン系の不織布を用い、200kGyの電子線を照射した。照射後の基材を予め脱酸素化したモノマー溶液を真空中で浸漬し、40 で3~5時間反応させた。モノマー溶液は、アクリロニトリル70重量%、メタクリル酸30重量%のモノマー溶液をジメチルスルホキシド溶媒と1:1の重量比で調製した。次いで、得られたアクリロニトリルとメタクリル酸の共グラフト重合体を、3%のヒドロキシルアミン中性溶液に浸漬し、80 で30分~1時間反応させた。導入された官能基量は吸着材キログラムあたり3~5モルであった。

30

【0049】

図4に、本発明にしたがった金属吸着材と従来品の吸着材の吸着試験の結果を示す。

図に示すとおり、本発明の金属吸着材により、試験したすべての金属に対して、従来型の吸着材と同等の回収率が得られた。

【0050】

従来品の吸着材の作製には、照射線量200kGy、モノマー濃度50%、アクリロニトリル以外の共重合成分が不可欠であった。これらを考慮すると、本発明によって、コストの低減と、環境負荷の軽減を実現することができる。従来法との比較を表1に示した。

40

【0051】



【表 1】

表 1 従来法と本発明との比較

		従来法	本発明
グラフト反応	照射線量 (kGy)	200	30-50
	モノマー成分	2	1
	モノマー濃度	50%	5-30%
	反応溶媒	有機溶媒	水
総合評価	環境負荷	大	小
	省資源寄与	小	大
	製造コスト	大	小

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 2 】

【図 1】 図 1 は、反応時間及び反応温度がグラフト率に与える影響を示す図である。

【図 2】 図 2 は、照射線量がグラフト率に与える影響を示す図である。

20

【図 3】 図 3 は、界面活性剤がグラフト率に与える影響を示す図である。

【図 4】 図 4 は、本発明にしたがった金属吸着材と従来の吸着材の吸着試験の結果を示す図である。

【図 1】

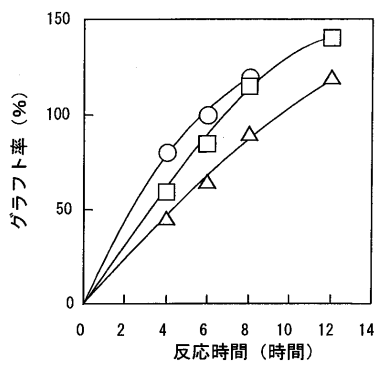
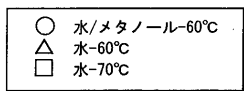


図 1 グラフト率の反応時間及び反応温度の影響



モノマー：リン酸型  
照射線量：160 kGy  
界面活性剤：ドデシル硫酸ナトリウム

【図 2】

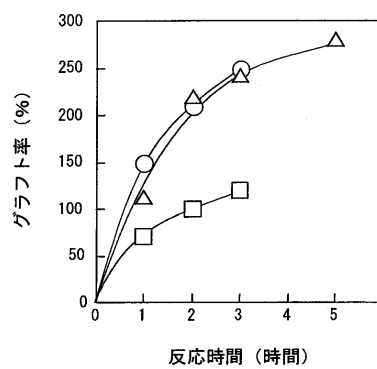
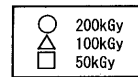


図 2 グラフト率の照射線量の影響



モノマー：GMA  
界面活性剤：Tween80, 1%

【 図 3 】

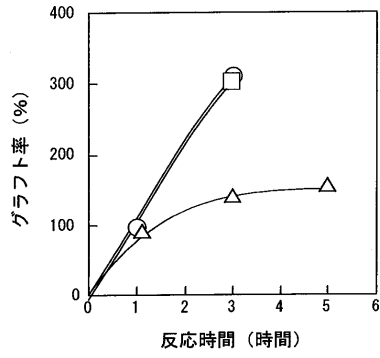


図3 グラフト率の界面活性剤の影響

モノマー：アクリロニリル30%  
照射線量：200kGy

○	溶媒：ジメチルスルホキシド	反応温度：40°C
△	溶媒：水+Tween5%	反応温度：40°C
□	溶媒：水+Tween5%	反応温度：60°C

【 図 4 】

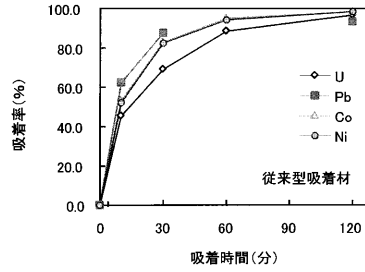
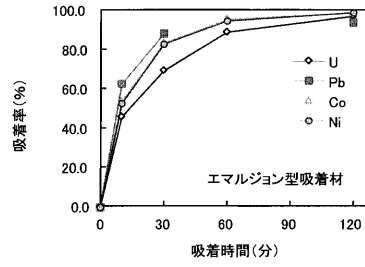


図4 各種金属を用いた吸着試験

## 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

審査官 佐々木 秀次

- (56)参考文献 米国特許第03481848 (US, A)  
特開平05-031343 (JP, A)  
特開2002-045708 (JP, A)  
特開2002-028401 (JP, A)  
特開2000-313925 (JP, A)  
特開2004-099715 (JP, A)  
ポリプロピレンへの酢酸ビニルの乳化グラフト重合, 高分子化学, 1962年, 第19巻, 第206号, 337頁 - 343頁  
高分子化学, 1962年, Vol.19, No.206, pp.337-343  
田畑米穂、荒木邦夫, 放射線加工, 日刊工業新聞社, 1969年 5月15日, pp.198-206, 209  
High Energy Chemistry, 2003年, Vol.37, No.6, pp.382-388

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F 291/18  
B01J 20/26  
C08F 2/24