

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6165431号
(P6165431)

(45) 発行日 平成29年7月19日(2017.7.19)

(24) 登録日 平成29年6月30日(2017.6.30)

(51) Int.Cl.		F I	
BO1J 20/32	(2006.01)	BO1J 20/32	Z
BO1J 20/26	(2006.01)	BO1J 20/26	C
BO1J 20/28	(2006.01)	BO1J 20/28	A
CO8F 277/00	(2006.01)	CO8F 277/00	
CO8F 8/00	(2006.01)	CO8F 8/00	

請求項の数 2 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-233276 (P2012-233276)	(73) 特許権者	301032942
(22) 出願日	平成24年10月22日(2012.10.22)		国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構
(65) 公開番号	特開2014-83485 (P2014-83485A)		千葉県千葉市稲毛区穴川四丁目9番1号
(43) 公開日	平成26年5月12日(2014.5.12)	(73) 特許権者	000201881
審査請求日	平成27年7月29日(2015.7.29)		倉敷繊維加工株式会社
			大阪府大阪市中央区久太郎町2丁目4番31号
		(74) 代理人	100093230
			弁理士 西澤 利夫
		(72) 発明者	瀬古 典明
			群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸着材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エポキシ基を有する吸着材前駆体に、キレート形成基を導入する吸着材の製造方法であって、

前記エポキシ基を有する吸着材前駆体が、ポリオレフィン繊維からなる不織布で構成された基材に、エポキシ基を有するビニル基含有重合性モノマーをグラフト重合させたものであり、

アニオン系界面活性剤又はノニオン系界面活性剤の界面活性剤含有水溶媒のみに前記キレート形成基を有する化合物を溶解した反応液に、前記エポキシ基を有する吸着材前駆体を浸漬して反応させることにより、前記キレート形成基を導入することを特徴とする吸着材の製造方法。

【請求項2】

前記基材のポリオレフィン繊維が、ポリエチレン繊維又はポリプロピレン繊維であり、前記エポキシ基を有するビニル基含有重合性モノマーが、グリシジルメタクリレートであり、

前記キレート形成基を有する化合物が、ヒドロキシアルキルアミン類であることを特徴とする請求項1記載の吸着材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は吸着材の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、ホウ素イオンとキレート形成可能なN-メチル-D-グルカミン基等をキレート形成基として基材に導入した吸着材が知られている。

【0003】

キレート形成基の導入にあたり、基材に直接キレート形成基を導入することが難しい場合には、キレート形成基を導入可能な前駆体を作成して導入することが常法である。例えば、特許文献1では、繊維(基材)が有する反応性官能基に、グリシジルメタクリレートやグリシジリアクリレート等のエポキシ基を有する化合物を反応させて、エポキシ基を有する前駆体を作成した後、N-メチル-D-グルカミンを反応させることによって、N-メチル-D-グルカミン基を繊維に導入する方法を報告している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2000-24425号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

エポキシ基を有する前駆体にキレート形成基を導入する反応系においては、イソプロパノールや1,4-ジオキサンを溶媒として用いた反応系が主流である。これら溶媒はPRT法で定められている発がん性物質の対象となっているため、これらを工業的に扱う際には、廃液などの生成による環境負荷や作業者の健康面に配慮することが重要である。

【0006】

本発明は、以上のとおりの背景から、環境負荷を低減することができ、安全性を向上させることができる吸着材の製造方法を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するため、本発明の吸着材の製造方法は、エポキシ基を有する吸着材前駆体に、キレート形成基を導入する吸着材の製造方法であって、前記エポキシ基を有する吸着材前駆体が、ポリオレフィン繊維からなる不織布で構成された基材に、エポキシ基を有するビニル基含有重合性モノマーをグラフト重合させたものであり、アニオン系界面活性剤又はノニオン系界面活性剤の界面活性剤含有水溶媒のみに前記キレート形成基を有する化合物を溶解した反応液に、前記エポキシ基を有する吸着材前駆体を浸漬して反応させることにより、前記キレート形成基を導入することを特徴とする。

【0008】

この吸着材の製造方法においては、前記基材のポリオレフィン繊維が、ポリエチレン繊維又はポリプロピレン繊維であり、前記エポキシ基を有するビニル基含有重合性モノマーが、グリシジルメタクリレートであり、前記キレート形成基を有する化合物が、ヒドロキシルアルキルアミン類であることが好ましい。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、キレート形成基の導入に際して有機溶媒を使用しないため、環境負荷を低減することができ、安全性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】フッ素系界面活性剤含有水溶媒を用いて製造した吸着材におけるキレート形成基(グルカミン基)の転化率を測定した結果である。

【図2】Span 20含有水溶媒を用いて製造した吸着材におけるキレート形成基(グルカミン基)の転化率を測定した結果である。

10

20

30

40

50

【図3】Tween 20含有水溶媒を用いて製造した吸着材におけるキレート形成基（グルカミン基）の転化率を測定した結果である。

【図4】SDS含有水溶媒を用いて製造した吸着材におけるキレート形成基（グルカミン基）の転化率を測定した結果である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明は、吸着材前駆体が有するエポキシ基と、キレート形成基を有する化合物とを、界面活性剤含有水溶媒中で反応させることにより、吸着体前駆体にキレート形成基を導入している。このようにして製造された吸着材は、キレート形成基を有しており、このキレート形成基の種類を選定することにより、ホウ素イオン、ヒ素イオンなど、様々なキレート形成イオンを補足することができる。

10

【0014】

本発明の製造方法に用いられる吸着材前駆体は、エポキシ基を有しており、キレート形成基が導入可能とされている。このような吸着材前駆体は、例えば、吸着材の主体を構成する基材に、エポキシ基が導入されている。

【0015】

基材は、例えば合成樹脂や天然高分子等の高分子材料で構成される。合成樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどを原料とするポリオレフィン系のもの、ポリ塩化ビニルなどを原料とするハロゲン化ポリオレフィン系のもの、ポリビニルアルコールなどを原料とする分子鎖中に水酸基を有するポリオール系のものなどが挙げられる。天然高分子としては、キチン、キトサン、セルロース、デンプンなどを原料とするものが挙げられる。

20

【0016】

基材の形態としては、特に制限されない。例えば、粒状や繊維状（糸状）であってもよいし、繊維の集合体である織布や不織布であってもよい。水中の有用金属や有害金属を捕集する吸着剤としての利用を考慮すると、シート状の織布や不織布は効率良く金属を捕集、吸着することができるので望ましい形態である。

【0017】

基材が繊維状の高分子材料で構成される場合、芯成分と鞘成分とが異種材料で構成されている芯鞘構造を有するものを用いることができる。例えば芯成分がポリプロピレン、鞘成分がポリエチレンである芯鞘構造を有する高分子材料を例示することができる。また、中空構造を有する高分子材料を用いることもできる。

30

【0018】

上記した基材にエポキシ基を導入する方法としては、例えば、基材が有する反応性官能基（例えば、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシル基、イミノ基等）に、エポキシ基を有するビニル基含有重合性モノマーを反応させることで、エポキシ基を導入することができる。

【0019】

また、エポキシ基を有するビニル基含有重合性モノマーを放射線グラフト重合することによってもエポキシ基を導入することができる。この方法では、エポキシ基を有するビニル基含有重合性モノマーによって形成されたグラフト鎖が、基材に導入される。このグラフト鎖は、エポキシ基を含むものである。このようなグラフト鎖を有する基材は、公知の放射線グラフト重合法（例えば、電子線前照射法、線照射法など）に従って製造される。

40

【0020】

エポキシ基を有するビニル基含有重合性モノマーは、具体例として、（メタ）アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、グリシジルビニルエーテル、2-ビニルオキシラン、（メタ）アクリル酸2-メチルオキシラニルメチル、イタコン酸ジグリシジル、ペンテン酸グリシジル、ヘキセン酸グリシジル、ヘプテン酸グリシジル等が挙げられる。

【0021】

50

本発明は、上記のとおり、吸着材前駆体が有するエポキシ基と、キレート形成基を有する化合物とを界面活性剤含有水溶媒中で反応させることにより、エポキシ基を開環させ、吸着体前駆体にキレート形成基を導入している。

【0022】

キレート形成基は、吸着材の吸着対象とキレート形成する基であり、代表的には、グルカミン基等のヒドロキシアルキルアミノ基を挙げることができる。また、イミノ二酢酸基などのカルボン酸誘導体やオール基、アミン基等、またはこれらのポリマーも挙げることができる。

【0023】

上記した反応系に用いられるキレート形成基を有する化合物は、吸着材前駆体が有するエポキシ基と反応させることによりキレート形成基を導入できるような化合物である。例えば、ポリヒドロキシアルキルアミン等のヒドロキシアルキルアミン類が挙げられる。具体例として、N-メチル-D-グルカミン等、グルカミン構造の化合物を挙げることができる。また、イミノ二酢酸、2,2'-イミノ二エタノール、2-アミノ-2ヒドロキシメチル1,3プロパンジオール、ジ-2-プロパノールアミン等も例示できる。

10

【0024】

上記した反応系に用いられる界面活性剤含有水溶媒は、界面活性剤が水に混合されている、水を主とする溶媒である。

【0025】

水は、蒸留水、イオン交換水、純水、超純水等が挙げられる。

20

【0026】

界面活性剤は、フッ素系、ノニオン系、アニオン系、カチオン系各種のものを用いることができる。

【0027】

フッ素系界面活性剤としては、例えば、構造式、 $R_f - (X)_n - Y$ で表わされるものを用いることができる。ここで、 R_f は、フッ素原子を1個以上有する直鎖又は分岐鎖を有する炭化水素基であり、炭化水素基は、アルキル基又はアルケニル基である。 R_f は、パーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基でもよい。 R_f の炭素数は、好ましくは5~18、より好ましくは、5~13である。 X は、フッ素原子、酸素原子、窒素原子を含んでもよい2価の有機基である。 n は、0又は1の整数である。 Y は、親水基である。親水基は、スルホン酸基(-SO₃M)、オキシスルホン酸基(-OSO₃M)、カルボン酸基(-COOM)、リン酸基(-PO₃M)、アミノ基(-NR₃Z)、オキシアルキレン基、又はオキシアルキルアミン基である。ここで、Mは、水素原子、アルカリ金属原子、又はアンモニウム基である。Rは、炭素数1~5のアルキル基である。 Z は、ハロゲン原子である。このようなフッ素系界面活性剤の具体例として、フルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルスルホンアミド誘導体、パーフルオロアルキルイミダゾリジン誘導体、パーフルオロアルキルアミン塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキル第4級アンモニウム塩、パーフルオロアルキルベタイン、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンパーフルオロアルキルフェノール、パーフルオロアルキルカルボン酸ソルビタンエステル等もしくは、パーフルオロアルケニル基含有のポリオキシエチレンを有するノニオン型界面活性剤、パーフルオロアルケニルスルホン酸塩、パーフルオロアルケニルカルボン酸塩、パーフルオロアルケニルジカルボン酸塩、パーフルオロアルケニルリン酸エステル、パーフルオロアルケニル4級アンモニウム塩、パーフルオロアルケニルアミン塩、パーフルオロアルケニル基含有の4級アンモニウム塩とカルボン酸を有するベタイン型等が挙げられる。

30

40

【0028】

ノニオン系界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソル

50

ピタン脂肪酸エステル等が挙げられる。ここで、ソルビタン脂肪酸エステル又はポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルのアシル基は、直鎖又は分岐鎖を有し、炭素数が、好ましくは5～22、より好ましくは8～18である。また、炭素数10～20のアルキル基を有するポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを挙げられることもできる。

【0029】

アニオン系界面活性剤としては、炭素数10～20のアルキル基を有する、モノアルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸塩等が挙げられる。

【0030】

カチオン系界面活性剤としては、炭素数6～22のアルキル基を有する、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩等が挙げられる。

【0031】

上記した界面活性剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0032】

上記した界面活性剤は、なかでも、パーフルオロアルキルベタイン、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルおよびモノアルキル硫酸塩から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0033】

界面活性剤含有水溶媒中の界面活性剤の割合は、キレート形成基を有する化合物や界面活性剤の種類に応じて適宜決定することができる。例えば、界面活性剤含有水溶媒中の界面活性剤の割合を、0.1～60wt%とすることができる。より好ましくは2～50wt%であり、なかでも2～40wt%が望ましい。

【0034】

吸着材前駆体が有するエポキシ基と、キレート形成基を有する化合物との反応は、例えば、界面活性剤含有水溶媒にキレート形成基を有する化合物を溶解し、次いでエポキシ基を有する吸着材前駆体を浸漬することによって行う。反応条件は、例えば、反応時間30分～20時間、反応温度20～85とすることができる。このようにして反応させることで、吸着材前駆体が有するエポキシ基が開環して、キレート形成基が導入され、吸着材が得られる。キレート形成基をより効果的に導入する観点から、反応時間は3～8時間、より好ましくは4～6時間とすることが望ましい。また、反応温度は、60～85とすることが望ましい。

【0035】

また、この反応においては、吸着材前駆体の重量と同量以上の反応液（界面活性剤含有水溶媒にキレート形成基を有する化合物を溶解した液）を用いることができる。例えば、吸着材前駆体と反応液とを1：1～1：500の重量比で反応させることができる。以下、吸着材前駆体が有するエポキシ基と、キレート形成基を有する化合物との反応において、吸着材前駆体と反応液との重量比を、固液比とも称する。

【0036】

キレート形成基の導入の反応においては、界面活性剤含有水溶媒を用いており、従来から用いられているイソプロパノールや1,4-ジオキサン等の有機溶媒が不要である。このため、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。また、作業員の健康面に与える影響を低減できるなど、安全性を向上させることができる。

【0037】

得られた吸着材は、導入されているキレート形成基を適宜選択することにより、各種の金属や半金属を吸着することができる。例えば、キレート形成基がポリヒドロキシアルキルアミノ基であれば、ホウ素イオンやヒ素イオンとキレート形成可能であるため、ホウ素吸着材やヒ素吸着材として利用可能である。

【0038】

金属、半金属を吸着させた後の吸着材は、溶離剤（例えば、無機酸や有機酸等の酸）に

10

20

30

40

50

接触させて金属、半金属を溶離させることで繰り返し使用が可能である。

【0039】

キレート形成基の導入の反応においてイソプロパノールや1,4-ジオキサン等の有機溶媒を用いてキレート形成基を導入した吸着材(従来品)は、吸着材の表面の損傷が大きく、繰り返し使用に限界がある。一方、本実施形態に係る吸着材は、水系の溶媒中で反応を行っていることから、吸着材の表面の損傷が従来品と比べて小さく、耐久性が向上している。

【0040】

以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん以下の例によって本発明が限定されることはない。

【実施例】

【0041】

<参考例1> 吸着材の製造1

ポリエチレン製の不織布基材にグリシジルメタクリレート(GMA)を電子線前照射法によってグラフト重合し、GMAのグラフト鎖を導入した吸着材前駆体を準備した。吸着材前駆体のグラフト率(グラフト重合の反応前後の重量増加により算出)は、143~145%であった。次いで、界面活性剤の混合比率を変えた界面活性剤含有水溶媒を準備し、この界面活性剤含有水溶媒に、N-メチル-D-グルカミン(キレート形成基を有する化合物)を10%の比(重量比)で溶解し、これに吸着材前駆体を浸漬し、80℃で所定時間反応させて、吸着材を得た。

【0042】

界面活性剤は下記のものを用いた。

・フッ素系界面活性剤(パーフルオロアルキルベタイン)

製造した吸着材について、キレート形成基(グルカミン基)の転化率を測定した。その結果を図1に示す。図1の横軸は、界面活性剤含有水溶媒中の界面活性剤の割合(wt%)を示し、縦軸は、グルカミン基の転化率(mol/kg)を示す。

【0043】

なお、転化率は、下記式で算出することができる。以下の実施例についても同様にして転化率を算出している。

【0044】

$$\text{転化率}[\text{mol/kg}] = 1000[(W2-W1)/(MW \times W2)]$$

ここで、W1は、反応前の吸着材の乾燥重量(つまり、吸着材前駆体の乾燥重量)であり、W2は、反応後の吸着材の乾燥重量である。MWは、キレート形成基を有する化合物の分子量である。N-メチル-D-グルカミンの分子量は、195.21である。

【0045】

この結果から、吸着材前駆体のエポキシ基と、キレート形成基を有する化合物とを、フッ素系界面活性剤含有水溶媒中で反応させることによって、吸着材前駆体にキレート形成基を導入できることが確認された。また、界面活性剤を含有しない水溶媒中で反応させた場合には、吸着材前駆体にキレート形成基がほとんど導入されないことも確認された。

<実施例2> 吸着材の製造2

ポリエチレン製の不織布基材にGMAを電子線前照射法によってグラフト重合し、GMAのグラフト鎖を導入した吸着材前駆体を準備した。吸着材前駆体のグラフト率は、129~282%の範囲であった。次いで、界面活性剤の混合比率を変えた界面活性剤含有水溶媒を準備し、この界面活性剤含有水溶媒に、N-メチル-D-グルカミンを10%の比(重量比)で溶解し、これに吸着材前駆体を浸漬し、80℃で所定時間反応させて、吸着材を得た。

【0046】

界面活性剤は下記のものを用いた。

・ノニオン系界面活性剤(Span 20:ソルピタンモノラウラート)

得られた吸着材について、キレート形成基(グルカミン基)の転化率を測定した。その結果を図2に示す。横軸は、界面活性剤含有水溶媒中の界面活性剤の割合(wt%)を示し

10

20

30

40

50

、縦軸は、グルカミン基の転化率 (mol/kg) を示す。

【0047】

この結果から、吸着材前駆体のエポキシ基と、キレート形成基を有する化合物とを、ノニオン系界面活性剤含有水溶媒中で反応させることによって、吸着材前駆体にキレート形成基を導入できることが確認された。

<実施例3> 吸着材の製造3

ポリエチレン製の不織布基材にGMAを電子線前照射法によってグラフト重合し、GMAのグラフト鎖を導入した吸着材前駆体を準備した。吸着材前駆体のグラフト率は、127~295%であった。次いで、界面活性剤の混合比率を変えた界面活性剤含有水溶媒を準備し、この界面活性剤含有水溶媒に、N-メチル-D-グルカミンを10%の比(重量比)で溶解し、これに吸着材前駆体を浸漬し、80 で所定時間反応させて、吸着材を得た。

10

【0048】

界面活性剤は下記のものを用いた。

- ・ノニオン系界面活性剤 (Tween 20: ポリオキシエチレンソルビタンモノラウラート)

得られた吸着材について、キレート形成基(グルカミン基)の転化率を測定した。その結果を図3に示す。横軸は、界面活性剤含有水溶媒中の界面活性剤の割合(wt%)を示し、縦軸は、グルカミン基の転化率(mol/kg)を示す。

【0049】

この結果から、吸着材前駆体のエポキシ基と、キレート形成基を有する化合物とを、ノニオン系界面活性剤含有水溶媒中で反応させることによって、吸着材前駆体にキレート形成基を導入できることが確認された。

20

<実施例4> 吸着材の製造4

ポリエチレン製の不織布基材にGMAを電子線前照射法によってグラフト重合し、GMAのグラフト鎖を導入した吸着材前駆体を準備した。吸着材前駆体のグラフト率は、196%であった。次いで、界面活性剤の混合比率を変えた界面活性剤含有水溶媒を準備し、この界面活性剤含有水溶媒に、N-メチル-D-グルカミンを10%の比(重量比)で溶解し、これに吸着材前駆体を浸漬し、80 で3定時間反応させて、吸着材を得た。

【0050】

界面活性剤は下記のものを用いた。

- ・アニオン系界面活性剤 (ラウリル硫酸ナトリウム (SDS))

得られた吸着材について、キレート形成基(グルカミン基)の転化率を測定した。その結果を図4に示す。横軸は、界面活性剤含有水溶媒中の界面活性剤の割合(wt%)を示し、縦軸は、グルカミン基の転化率(mol/kg)を示す。

30

【0051】

この結果から、吸着材前駆体のエポキシ基と、キレート形成基を有する化合物とを、アニオン系界面活性剤含有水溶媒中で反応させることによって、吸着材前駆体にキレート形成基を導入できることが確認された。

<実施例5> 吸着材の製造5

ポリエチレン製の不織布基材にGMAを電子線前照射法によってグラフト重合し、GMAのグラフト鎖を導入した吸着材前駆体を準備した。吸着材前駆体のグラフト率は、196%であった。次いで、界面活性剤の混合比率を変えた界面活性剤含有水溶媒を準備し、この界面活性剤含有水溶媒に、N-メチル-D-グルカミンを10%の比(重量比)で溶解し、これに吸着材前駆体を浸漬し、80 で5時間反応させて、吸着材を得た。

40

【0052】

界面活性剤は下記のものを用いた。

- ・ノニオン系界面活性剤 (Span 20: ソルビタンモノラウラート)
- ・アニオン系界面活性剤 (ラウリル硫酸ナトリウム (SDS))

得られた吸着材について、キレート形成基(グルカミン基)の転化率を測定した。その結果を表1に示す。

【0053】

50

【表 1】

水と界面活性剤の混合比(重量比)			転化率 (mol/kg)
水	Span 20	SDS	
90	5	5	2.16
85	5	10	2.02

【 0 0 5 4 】

この結果から、吸着材前駆体のエポキシ基と、キレート形成基を有する化合物とを、異種の界面活性剤を含む水溶媒中で反応させることによって、吸着材前駆体にキレート形成基を導入できることが確認された。

10

<実施例 6> ホウ素吸着試験 1

上記参考例 1、実施例 2 ~ 5 と同様な方法で、グルカミン基を導入した各種の吸着材を製造した。

【 0 0 5 5 】

pH3, 4又は5.8に調整された40mlのホウ素溶液(ホウ素濃度10ppm(mg/L))に、吸着材を1時間浸漬させた後、ホウ素溶液中の残存ホウ素濃度(溶液濃度)を測定し、ホウ素吸着量を算出することによりホウ素吸着性能を評価した。

【 0 0 5 6 】

吸着量は、次式によって算出される。

20

【 0 0 5 7 】

吸着量(mg/kg) = { 初期濃度(ppm) - 溶液濃度(ppm) } × 溶液量(40ml) ÷ 乾燥重量(kg)

表 2 にその結果を示す。表中“-”は未実施であることを示す。また、ホウ素吸着試験に用いた吸着材の製造条件(グルカミン基を導入する反応に用いた界面活性剤含有水溶媒、反応条件、固液比)、グルカミン基の転化率、この吸着材に使用した吸着材前駆体のグラフト率をそれぞれ、表 3 に示す。なお、表中、フッ素系界面活性剤は、パーフルオロアルキルベタインである。

【 0 0 5 8 】

【表 2】

30

	吸着量(mg/kg)		
	pH3	pH4	pH5.8
吸着材1	1300	1800	-
吸着材2	-	1300	1600
吸着材3	-	2300	3100
吸着材4	-	1400	-
吸着材5	-	1400	-
吸着材6	700	-	-
吸着材7	900	1700	-
吸着材8	-	1800	1700
吸着材9	-	2000	1700

40

【 0 0 5 9 】

【表 3】

吸着材	界面活性剤含有水溶媒(重量比)	反応条件	転化率(mol/kg)	固液比 (吸着材前駆体/反応液)	グラフト率(%)
吸着材1	水:Span 20=98:2	80°C,19h	1.52	1/500	145
吸着材2	水:Span 20=95:5	80°C,3h	2.03	1/200	282
吸着材3	水:Span 20=95:5	80°C,6h	2.19	1/100	127
吸着材4	水:SDS=95:5	80°C,3h	0.92	1/200	295
吸着材5	水:SDS=80:20	80°C,3h	0.73	1/400	127
吸着材6	水:フツ素系界面活性剤=70:30	80°C,3h	1.07	1/300	143
吸着材7	水:フツ素系界面活性剤=60:40	80°C,3h	1.26	1/400	145
吸着材8	水:フツ素系界面活性剤=60:40	80°C,6h	1.12	1/50	120
吸着材9	水:フツ素系界面活性剤=60:40	80°C,6h	1.03	1/10	120

10

20

30

40

【0060】

表2の結果から、界面活性剤含有水溶媒を用いてグルカミン基を導入した吸着材は、ホウ素吸着能を有していることが確認された。

<実施例7> ホウ素吸着試験2

上記参考例1、実施例2～5と同様な方法で、グルカミン基を導入した各種の吸着材を製造した。

【0061】

中性に調整された40mlのホウ素溶液(ホウ素濃度10ppm(mg/L))に、吸着材を1時間浸漬させた後、ホウ素溶液中の残存ホウ素濃度を測定し、ホウ素吸着量を算出した。また、吸着材を24時間浸漬させた後のホウ素吸着量も算出した。

50

【 0 0 6 2 】

表 4 にその結果を示す。また、ホウ素吸着試験に用いた吸着材の製造条件（グルカミン基を導入する反応に用いた界面活性剤含有水溶媒、反応条件、固液比）、グルカミン基の転化率、この吸着材に使用した吸着材前駆体のグラフト率をそれぞれ、表 5 に示す。なお、表中、フッ素系界面活性剤は、パーフルオロアルキルベタインである。

【 0 0 6 3 】

【表 4】

	吸着量 (mg/kg)	
	1h	24h
吸着材10	2900	3800
吸着材11	3900	5600
吸着材12	2700	3800
吸着材13	2400	4200
吸着材14	2100	3700
吸着材15	1700	3500
吸着材16	1800	3900
吸着材17	2300	4900
吸着材18	2400	4800
吸着材19	1300	3400

10

20

【 0 0 6 4 】

【表 5】

	界面活性剤含有水溶媒(重量比)	反応条件	転化率(mol/kg)	固液比 (吸着材前駆体/反応液)	グラフト率(%)
吸着材10	水:Span20=95:5	80°C,6h	2.19	1/100	127
吸着材11	水:Span20:SDS=90:5:5	80°C,6h	2.11	1/250	122
吸着材12	水:Span20:SDS=93:2:5	80°C,6h	1.51	1/350	122
吸着材13	水:Span20:SDS=88:2:10	80°C,6h	1.49	1/350	122
吸着材14	水:フツ素系界面活性剤=60:40	80°C,19h	1.33	1/300	145
吸着材15	水:フツ素系界面活性剤=60:40	80°C,6h	1.12	1/50	120
吸着材16	水:フツ素系界面活性剤=60:40	80°C,6h	1.03	1/10	120
吸着材17	水:フツ素系界面活性剤=60:40	80°C,6h	1.38	1/10	160
吸着材18	水:Span20=95:5	80°C,6h	1.58	1/50	160
吸着材19	水:Span20=95:5	80°C,6h	1.03	1/10	160

【0065】

表4の結果から、界面活性剤含有水溶媒を用いてグルカミン基を導入した吸着材は、ホウ素吸着について、時間依存性を有していることが確認された。

<実施例8> ホウ素吸着試験3

上記参考例1、実施例2～5と同様な方法で、グルカミン基を導入した各種の吸着材を製造した。

【0066】

pH5.4に調整された40mlのホウ素溶液(ホウ素濃度10ppm(mg/L))に、吸着材を1時間浸漬させた後、ホウ素溶液中の残存ホウ素濃度を測定し、ホウ素吸着量を算出した。また、吸着材を24時間浸漬させた後のホウ素吸着量も算出した。

【0067】

表 6 にその結果を示す。また、ホウ素吸着試験に用いた吸着材の製造条件（グルカミン基を導入する反応に用いた界面活性剤含有水溶媒、反応条件）、グルカミン基の転化率、この吸着材に使用した吸着材前駆体のグラフト率をそれぞれ、表 7 に示す。

【 0 0 6 8 】

【表 6】

	吸着量 (mg/kg)	
	1h	24h
吸着材20	4100	4900
吸着材21	5100	5500
吸着材22	3600	4700
吸着材23	4500	5800

10

【 0 0 6 9 】

【表 7】

	界面活性剤含有水溶媒(重量比)	反応条件	転化率(mol/kg)	グラフト率(%)
吸着材20	水:Span20:SDS=90:5:5	80°C,5h	2.16	196
吸着材21	水:Span20:SDS=85:5:10	80°C,5h	2.02	196
吸着材22	水:Span20=95:5	80°C,5h	2.23	196
吸着材23	水:Tween20=95:5	80°C,6h	1.87	196

20

30

【 0 0 7 0 】

表 6 の結果から、界面活性剤含有水溶媒を用いてグルカミン基を導入した吸着材は、ホウ素吸着について、時間依存性を有していることが確認された。

<実施例 9> ヒ素吸着試験 1

上記参考例 1、実施例 2 ~ 5 と同様な方法で、グルカミン基を導入した各種の吸着材を製造した。

【 0 0 7 1 】

pH6.2 に調整された 40ml のヒ素溶液 (ヒ素濃度 1ppm (mg/L)) に、吸着材を 2 時間浸漬させた後、ヒ素溶液中の残存ヒ素濃度 (溶液濃度) を測定し、ヒ素吸着率を算出することによりヒ素吸着性能を評価した。

40

【 0 0 7 2 】

吸着率は、次式によって算出される。

吸着率 (%) = (初期濃度 - 溶液濃度) ÷ 初期濃度 × 100

表 8 にその結果を示す。また、ヒ素吸着試験に用いた吸着材の製造条件（グルカミン基を導入する反応に用いた界面活性剤含有水溶媒、反応条件、固液比）、グルカミン基の転化率、この吸着材に使用した吸着材前駆体のグラフト率をそれぞれ、表 9 に示す。なお、表中、フッ素系界面活性剤は、パーフルオロアルキルベタインである。

【 0 0 7 3 】

【表 8】

	吸着率 (%)
	pH6.2
吸着材24	99.2
吸着材25	94.0
吸着材26	97.7
吸着材27	98.7
吸着材28	98.3
吸着材29	92.9
吸着材30	92.4
吸着材31	95.3
吸着材32	64.2
吸着材33	86.8
吸着材34	93.8
吸着材35	95.5
吸着材36	96.7

10

20

【 0 0 7 4 】

【表 9】

	界面活性剤含有水溶媒(重量比)	反応条件	転化率(mol/kg)	固液比 (吸着材前駆体/反応液)	グラフト率(%)
吸着材24	水:Span 20=95:5	80°C,3h	2.03	1/200	282
吸着材25	水:Span 20=95:5	80°C,6h	2.19	1/100	127
吸着材26	水:SDS=95:5	80°C,3h	0.92	1/200	295
吸着材27	水:SDS=90:10	80°C,3h	0.70	1/400	127
吸着材28	水:フッ素系界面活性剤=60:40	80°C,19h	1.33	1/300	145
吸着材29	水:フッ素系界面活性剤=60:40	80°C,6h	1.12	1/50	120
吸着材30	水:フッ素系界面活性剤=60:40	80°C,6h	1.03	1/10	120
吸着材31	水:フッ素系界面活性剤=60:40	80°C,6h	1.38	1/10	160
吸着材32	水:Span 20=95:5	80°C,6h	1.58	1/50	160
吸着材33	水:Span 20=95:5	80°C,6h	1.03	1/10	160
吸着材34	水:Span 20:SDS=90:5:5	80°C,6h	2.11	1/250	122
吸着材35	水:Span 20:SDS=93:2:5	80°C,6h	1.51	1/350	122
吸着材36	水:1,4ジオキサン=10:90	80°C,1h	2.28	1/200	172

【0075】

表8の結果から、界面活性剤含有水溶媒を用いてグルカミン基を導入した吸着材は、ヒ素吸着能を有していることが確認された。また、従来品(吸着材36)と同程度のヒ素吸着能を有する吸着材を製造可能であることも確認された。

<実施例10>ヒ素吸着試験2

上記参考例1、実施例2~5と同様な方法で、グルカミン基を導入した各種の吸着材を製造した。

【0076】

pH6.7に調整された40mlのヒ素溶液(ヒ素濃度5ppm(mg/L))に、吸着材を2時間浸漬させた後、ヒ素溶液中の残存ヒ素濃度(溶液濃度)を測定し、ヒ素吸着率を算出することによりヒ素吸着性能を評価した。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 7 】

表 1 0 にその結果を示す。また、ヒ素吸着試験に用いた吸着材の製造条件（グルカミン基を導入する反応に用いた界面活性剤含有水溶媒、反応条件）、グルカミン基の転化率、この吸着材に使用した吸着材前駆体のグラフト率をそれぞれ、表 1 1 に示す。

【 0 0 7 8 】

【表 1 0】

	吸着率(%)
	pH6.7
吸着材37	81.0
吸着材38	84.6
吸着材39	83.6
吸着材40	97.3

10

【 0 0 7 9 】

【表 1 1】

	界面活性剤含有水溶媒(重量比)	反応条件	転化率(mol/kg)	グラフト率(%)
吸着材37	水:Span20:SDS=90:5:5	80°C,5h	2.16	196
吸着材38	水:Span20:SDS=85:5:10	80°C,5h	2.02	196
吸着材39	水:Span20=95:5	80°C,5h	2.23	196
吸着材40	水:Tween20=95:5	80°C,6h	1.87	196

20

【 0 0 8 0 】

表 1 0 の結果から、界面活性剤含有水溶媒を用いてグルカミン基を導入した吸着材は、ヒ素吸着能を有していることが確認された。

< 実施例 1 1 >

ポリエチレン製の高分子不織布基材にグリシジルメタクリレートを電子線前照射法によりグラフト重合して、グラフト率196%の吸着材前駆体を製造した。この吸着材前駆体にグルカミン基を導入した。グルカミン基の導入は、N-メチルDグルカミンを重量比で10%溶解させたSpan20とSDSの水溶液中（水：Span20:SDS=90：5:5）で80で行った。導入率（転化率）は時間とともに増加し、4時間で2mol-グルカミン基密度/kg-吸着材となり、それ以降6時間では2.1mol/kgとなり、最適な導入時間は4時間であることがわかった。

< 実施例 1 2 >

ポリビニルアルコール製の高分子繊維基材にグリシジルメタクリレートを一線照射法によりグラフト重合して、グラフト率127%の吸着材前駆体を製造した。この吸着材前駆体にグルカミン基を導入した。グルカミン基の導入は、重量比で5%のSpan20を水に溶解させた10%N-メチルDグルカミン溶液中で80で1時間から19時間行った。導入率（転化率）は、時間とともに増加し、6時間で1kgあたり2.2molのグルカミン基密度であった。6時間以降は逆に導入率が低くなる傾向を示した。

< 実施例 1 3 >

ポリプロピレン製の高分子不織布基材にグリシジルメタクリレートを電子線前照射法によりグラフト重合して、グラフト率122%の吸着材前駆体を製造した。この吸着材前駆体にグルカミン基を導入した。グルカミン基の導入は、N-メチルDグルカミンを重量比で10

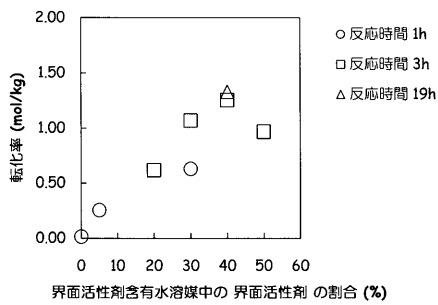
30

40

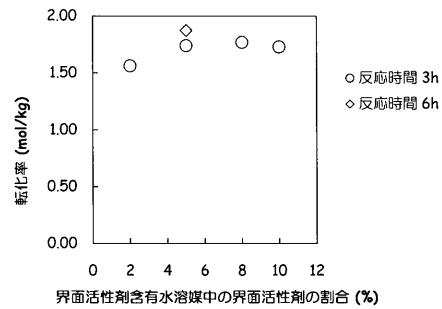
50

%溶解させたSpan20とSDSの水溶液中（水：Span20:SDS=90：5:5）で80 で行った。導入率（転化率）は6時間で2.1mol/kgとなった。

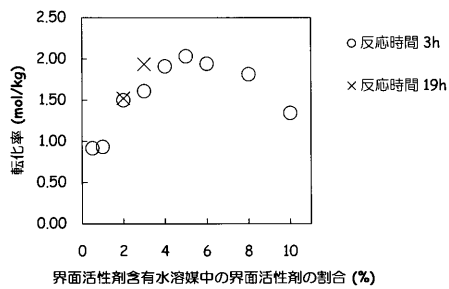
【図1】



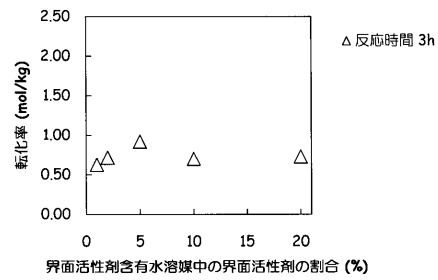
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
D 0 4 H 13/00 (2006.01) D 0 4 H 13/00

- (72)発明者 天田 春代
群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内
- (72)発明者 保科 宏行
群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内
- (72)発明者 村木 慎作
大阪府大阪市中央区久太郎町2丁目4番31号 倉敷繊維加工株式会社内
- (72)発明者 中野 正憲
大阪府大阪市中央区久太郎町2丁目4番31号 倉敷繊維加工株式会社内
- (72)発明者 柴戸 康弘
大阪府泉大津市臨海町2丁目11番

審査官 森井 隆信

- (56)参考文献 特開2011-231163(JP,A)
特開2009-091707(JP,A)
特開2009-090259(JP,A)
特開2009-013204(JP,A)
特開2000-024425(JP,A)
米国特許第05594150(US,A)
特開2004-337749(JP,A)
特開2012-214966(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 0 1 J 2 0 / 0 0 - 2 0 / 3 4
C 0 8 F 2 7 7 / 0 0
C 0 8 F 8 / 0 0