

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6008870号  
(P6008870)

(45) 発行日 平成28年10月19日 (2016. 10. 19)

(24) 登録日 平成28年9月23日 (2016. 9. 23)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C08J 5/22 (2006.01)</b>	C08J 5/22 I04
<b>C09D 201/02 (2006.01)</b>	C08J 5/22 CEZ
<b>C09D 171/12 (2006.01)</b>	C09D 201/02
<b>C09D 181/06 (2006.01)</b>	C09D 171/12
<b>C09D 125/16 (2006.01)</b>	C09D 181/06

請求項の数 19 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-543970 (P2013-543970)  
 (86) (22) 出願日 平成23年12月12日 (2011. 12. 12)  
 (65) 公表番号 特表2014-503634 (P2014-503634A)  
 (43) 公表日 平成26年2月13日 (2014. 2. 13)  
 (86) 国際出願番号 PCT/IL2011/050064  
 (87) 国際公開番号 W02012/081026  
 (87) 国際公開日 平成24年6月21日 (2012. 6. 21)  
 審査請求日 平成26年12月9日 (2014. 12. 9)  
 (31) 優先権主張番号 61/422, 173  
 (32) 優先日 平成22年12月12日 (2010. 12. 12)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505412650  
 ベン-グリオン ユニバーシティ オブ  
 ザ ネゲヴ リサーチ アンド デベロッ  
 プメント オーソリティ  
 イスラエル, 84105 ベール-シエ  
 バ, ピー. オー. ボックス 653  
 (74) 代理人 100114775  
 弁理士 高岡 亮一  
 (74) 代理人 100121511  
 弁理士 小田 直  
 (72) 発明者 リンデル, チャールス  
 イスラエル国, 76469 レホヴォット  
 , 57 ステロット チェン

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 陰イオン交換膜、その調製方法および用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陰イオン交換膜であって：

i) アルキル基を通じて第一の芳香族ポリマーの芳香族骨格に結合したカチオン性基を含む、第一の芳香族ポリマーと；

ii) 芳香族アミノ基を含む第二の芳香族ポリマーと；を含み、

ここで前記第一の芳香族ポリマーおよび第二の芳香族ポリマーが第一のポリマーの芳香族骨格の芳香族環と第二のポリマーのアミンとの間のアルキル架橋を通じて架橋される、陰イオン交換膜。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の陰イオン交換膜であって、カチオン性基を含む前記第一の芳香族ポリマーが、アルキル化ポリフェニレンオキシド、アルキル化ポリフェニルスルホン、ビスフェノール A ベースのポリスルホン、アルキル化ポリエーテルスルホン、アルキル化多環芳香族エーテルケトンおよび芳香族アルキル化ポリスチレンからなる群より選択されるポリマーに基づく、イオン交換膜。

【請求項 3】

カチオン性基を含む前記第一の芳香族ポリマーが、2, 6, ジメチルポリフェニレンオキシドに基づく、請求項 2 に記載の陰イオン交換膜。

【請求項 4】

前記カチオン性基のイオン交換能が、0.2 ~ 5 meq / gr におよぶ請求項 1 に記載

の陰イオン交換膜。

【請求項 5】

芳香族アミノ基を含んでいる前記第二の芳香族ポリマーが芳香族縮合ポリマーに基づく、請求項 1 に記載の陰イオン交換膜。

【請求項 6】

芳香族アミノ基を含む前記第二の芳香族ポリマーに対する前記アミン含量が  $0.2 \sim 4 \text{ meq / gr}$  におよぶ、請求項 1 に記載の陰イオン交換膜。

【請求項 7】

芳香族非誘導体化ポリマー、または疎水性部分で誘導体化された芳香族ポリマーをさらに含んでいる、請求項 1 に記載の陰イオン交換膜。

10

【請求項 8】

前記追加のポリマーが、前記膜の総ポリマー含量の最大 50% までを構成する、請求項 7 に記載の陰イオン交換膜。

【請求項 9】

非荷電の架橋された親水性のポリマー、または両性フィルムからできている表面コーティングをさらに備える、請求項 1 に記載の陰イオン交換膜。

【請求項 10】

前記表面コーティングが、薄い疎水性の中性層によって基礎にある膜から分離される、請求項 9 に記載の陰イオン交換膜。

【請求項 11】

膜表面をコーティングするための両性フィルムであって：

i) アルキル基を通じて第一の芳香族ポリマーの芳香族骨格に結合されたカチオン性基を含む第一の芳香族ポリマーと；

ii) 芳香族アミノ基を含み、さらにアニオン性基を含む第二の芳香族ポリマーと；

を備え、  
ここで前記第一の芳香族ポリマーおよび前記第二の芳香族ポリマーが、第一のポリマーの芳香族骨格の芳香族環と第二のポリマーのアミンとの間のアルキル架橋を通じて架橋される、両性フィルム。

20

【請求項 12】

電気透析ユニット中のスペーサーのためのコーティングであって：

i) アルキル基を通じて第一の芳香族ポリマーの芳香族骨格に結合したカチオン性基を含んでいる第一の芳香族ポリマーと；

ii) 芳香族アミノ基を含んでいる第二の芳香族ポリマーと、

を含み、  
ここで第一の芳香族ポリマーおよび第二の芳香族ポリマーが、第一のポリマーの芳香族骨格の芳香族環と第二のポリマーのアミンとの間のアルキル架橋を通じて架橋されている、コーティング。

30

【請求項 13】

カチオン性基を含んでいる前記第一の芳香族ポリマーが、アルキル化ポリフェニレンオキシド、アルキル化ポリフェニルスルホン、ビスフェノール A ベースのポリスルホン、アルキル化ポリエーテルスルホン、アルキル化多環芳香族エーテルケトンおよび芳香族アルキル化ポリスチレンからなる群より選択されるポリマーに基づく、請求項 12 に記載のコーティング。

40

【請求項 14】

カチオン性基を含んでいる前記第一の芳香族ポリマーが 2, 6, ジメチルポリフェニレンオキシドに基づく、請求項 13 に記載のコーティング。

【請求項 15】

芳香族アミノ基を含んでおり、かつさらにアニオン性基を含んでいる前記第二の芳香族ポリマーが芳香族縮合ポリマーに基づく、請求項 12 に記載のコーティング。

【請求項 16】

50

陰イオン交換膜の調製のためのプロセスであって：

i) 芳香族ハロアルキル基を含んでいる第一の芳香族ポリマーと芳香族アミノ基を含んでいる第二の芳香族ポリマーとを混合することと；

ii) (i)の混合物をキャストリングしてフィルムを形成することと、芳香族ハロアルキル基の少なくとも一部および芳香族アミノ基の少なくとも一部を架橋してアルキル架橋を形成することと；

を包含する、プロセス。

【請求項17】

非架橋の芳香族ハロアルキル基をカチオン性基に変換することをさらに包含する、請求項16に記載のプロセス。

10

【請求項18】

前記アミノ芳香族ポリマーに対する前記ハロ - アルキル化芳香族ポリマーの比が、98/2 ~ 50/50におよぶ、請求項16に記載のプロセス。

【請求項19】

ハロアルキル基を含んでいる前記芳香族ポリマーが、芳香族アミノ基を含んでいる芳香族ポリマーとの混合の前に三級アミンと混合される、請求項16に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は概して、膜の分野に関する。具体的には、本発明は、陰イオン交換膜、これをつくる方法、およびその用途に関する。

20

【背景技術】

【0002】

発明の背景

イオン交換膜は、電気 - 膜プロセス、例としては、例えば、電気透析、ドナン透析および拡散透析において広範に用いられる。効率的な電気 - 膜プロセスには、高い選択透過性、低抵抗、高い化学安定性および良好な形状安定性（制御可能な膨張とも呼ばれる）のような特性の組み合わせを有するイオン交換膜が、必要とされる。

【0003】

イオン交換膜は、異種膜を得る、不活性なマトリックスへのイオン交換材料の組み込みによって生成され得る。あるいは、イオン化基を担持する単一のポリマーまたはポリマー混合物からなる、同質の膜が調製されてもよい。イオン交換膜の表面コーティングは時に、一価のイオン選択性を達成するために用いられる（例えば、サタ・トシカツ（2000）, *Journal of Membrane Science*, 第167巻、1頁を参照のこと）。

30

【0004】

陰イオン交換膜（AEM）とは、特定の正に荷電された溶質を拒絶して、中性の分子または負に荷電された溶質は膜を通過させる膜である。例えば、陰イオン交換基を有するイオノマーを膜の調製のために用いてもよい。陰イオン交換基は、例えば、四級アンモニウム、ホスホニウムおよびスルホニウムから選択され得る。

40

【0005】

陰イオン交換基を有するイオノマーは、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリエーテルケトンのような芳香族縮合ポリマーを誘導体化して、例えば、ハロメチル化ポリマー（これは、四級アンモニウム、ホスホニウムおよびスルホニウム誘導体に変換される）を形成することによって作製され得る。このようなイオノマーの例としては、ハロメチル化エンジニアリングプラスチック、例えば、プロモメチル化ポリスルホンまたはポリエーテルスルホン（これは、三級アミンおよび多官能アミンと反応して架橋を誘導し得る）が挙げられる（KedemおよびWarslavsky, 米国特許第5,288,385号）。これらの膜は、費用効果的であるとはみなされない。なぜなら、上記のポリマーのハロメチル化は、極めて高価であって、得られるイオノマーは、良好な伝導率を達成す

50

るのに必要なイオン交換能力で膨張するからである。

【0006】

同質の陰イオン交換膜の他の例としては、不溶性ポリマーシート、例えば、架橋されたポリスチレン（ハロメチル化され、引き続きアミノ化されて四級アミン基が得られる）、およびジプロモまたはクロロアルカン類で架橋された、部分的にアミノ化されたポリ-4-ビニルピリジンを含んでいるフィルム（これも残りのピリジン基を四級化する）が挙げられる。これらの膜は、実質的に膨張することなく、良好な選択性および低抵抗の組み合わせを達成することはできない。さらに、乾燥した場合、この膜は、機械的に弱く、かつ脆性である。従って、このような膜のほとんどは、最終のポリマーフィルム内に包埋される、網状または多孔性の支持体と組み合わせて作製される。しかし、支持される乾燥膜は乾燥された場合、やはり脆性であり、かつ湿らされた場合は長さ/幅が増大する。

10

【0007】

架橋は、陰イオン交換膜の重要な態様である。例えば、ポリスルホン型のポリマークロロメチル化生成物とポリアミンとの反応によって得られる架橋された構造が提唱されており（特開平2-68146号）、このような架橋された構造を有しており、かつ良好な耐腐食性によって特徴づけられる陰イオン交換膜もまた提唱された（特開平6-80799号、特開平6-172559号および特開平6-271688号）。

【0008】

架橋された膜の他の例としては、米国特許第6,780,893号に記載される膜が挙げられ、この特許は、とりわけ、陰イオン交換基または陰イオン交換基に変換可能な活性基を有するポリマー（「ポリマー1」）のうちの25~95重量%、および陰イオン交換基も陰イオン交換基に変換可能な活性基も有さないポリマー（「ポリマー2」）のうちの5~75重量%を混合すること、ならびに得られた組成物を膜に形成することを含む、陰イオン交換膜を産生するためのプロセスを開示しており、このプロセスは、ポリマー1を構成する反復単位の芳香族環とポリマー1を構成する別の反復単位の芳香族環と、またはポリマー2の架橋可能な部位とを架橋するという工程、およびポリマー1が陰イオン交換基に変換可能な活性基を有しているポリマーである場合、この活性基を陰イオン交換基に変換するという工程を含む。

20

【0009】

米国特許第6,780,893号は、とりわけ、ハロアルキル化ポリスルホン、ポリエーテルケトンおよびポリフェニレンオキシド型ポリマーのようなハロアルキル化芳香族ポリマーに基づく陰イオン交換膜を記載する。

30

【0010】

米国特許第6,780,893号に記載される架橋は、一級または二級のアミン化合物、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミンまたはフェニレンジアリン、またはN,N,N',N'-テトラメチルジアミノメタン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,2-ジアミノエタン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ジアミノプロパン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ジアミノヘキサン、N,N,N',N'-テトラメチルベンジジン、N,N,N',N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ポリビニルピリジンまたは一級もしくは二級のアミノ化生成物（ポリクロロメチルスチレン由来）によってもたらされ得る。あるいは、ポリマー1は、Cl、Br、Iまたはヒドロキシル基を有するアルキル反復単位を有し、この架橋化反応は、熱処理またはフリーデル・クラフツ（Friedel-Crafts）反応によって行われてもよく、次いでこの残りの基質は、アミンと反応されて、陰イオン交換基が誘導される。別の方法では、置換基をポリアミンと反応させて、陰イオン交換基の導入および架橋を同時に行う。

40

【0011】

上記のアプローチは、ハロメチル化および架橋を含む多段階のプロセスの必要性のせいで、費用がかさむと考えられる。さらに、良好な伝導率を達成するためには、高いイオン

50

交換能が必要であり、これは高次元の膨張を生じるであろう。

【0012】

一般的に、公知の陰イオン交換膜は、比較的高価である。なぜならそれらの調製は、ハロメチル化のプロセスに参与するか、および/または実質的な寸法的な膨張なしには、必要な伝導率および選択性を達成できないからである。膨張する膜はまた、なんらかのシステムが乾燥される場合クラックを形成する傾向を有する。

【0013】

陰イオン交換膜のファウリング（汚染付着）は、別の大きな困難である。効率的な電気的 - プロセスでは、陰イオン交換膜の表面は、分極、水の分離および汚染物の吸着が最小限でなければならない。分極は、異種の陰イオン交換膜の場合には特に高い。

10

【0014】

異種の陰イオン交換膜の極めて高い分極を克服するための企図はなされている。例としては、Kedemら（1998）、「Low polarisation ED membranes」, Desalination, 第118巻およびOrenら（2003）Modified Environmental Engineering Science, 第19巻6号, 第512頁に記載のような親水性かつ伝導性の表面層の追加が挙げられる。分極は、異種のポリエチレンベースの膜で得られる高い分極に対してこの修飾を用いることによって軽減され得る。しかし、このようなコーティングは、ファウリングの問題を克服できないであろう。

【0015】

20

電気透析プロセスにおける分極はまた、陽イオン交換膜から陰イオン交換膜を分離するEDユニット中でコーティングされたスペーサーを用いることによって克服される場合がある。例えば、米国特許第6,090,258号は、少なくとも0.25 meq/grの平均イオン交換能をスペーサーに付与する、適用されるポリマーコーティング中に組み込まれる荷電基を有している電気透析スタック中のイオン伝導性スペーサーとしての使用のためのポリマーの網目状構造化（ネッティング）を開示する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

従って、依然として、良好な電気化学的能力および機械的強度の組み合わせ、ならびに低程度の次元の膨張、ファウリングおよび分極を保有する、費用効果的な陰イオン交換膜の必要性は残っている。

30

【課題を解決するための手段】

【0017】

発明の要旨

本発明は、陰イオン交換膜、これを作製するための方法、およびその用途を提供する。本発明の実施形態による陰イオン交換膜は、低い抵抗、高い選択透過性および低い程度の寸法的な膨張のうちの所望の組み合わせを達成する。本発明の実施形態による陰イオン交換膜はまた費用効果的である。

【0018】

40

本発明の実施形態による陰イオン交換膜は、電気 - 膜のプロセス、例えば、電気透析（ED）、EDの変動、例えば、極性転換電気透析（electrodialysis reversal）（EDR）、電気脱イオン化（EDI）および逆電気透析（reversed electrodialysis）（RED）、ドナン透析および拡散透析におけるフィルムとして適用を有し得る。

【0019】

本発明の実施形態によるポリマー材料の組み合わせはまた、イオン伝導性スペーサーのコーティングとして機能して、電気 - 膜プロセスで用いられ得る。本発明の実施形態によるポリマー材料の組み合わせはまた、両性膜コーティングの調製のために用いられてもよい。従って、本発明はさらに、電気透析ユニットにおけるスペーサーのためのコーティン

50

グ、および膜表面をコーティングするための両性フィルムを提供する。

【0020】

本発明の実施形態によれば、費用効果的かつ効率的な陰イオン交換膜は、以下を組み合わせることによって達成され得る：i) 八口基、例えば、プロモメチル化2,6,ジメチルポリフェニレンオキシド( $\text{BrCH}_2\text{PPO}$ )で置換されるアルキル基を含む芳香族ポリマー；およびii) アミノ化芳香族縮合ポリマー（アミン基は、芳香族環、例えば、アミノ化ポリフェニルスルホンに直接結合される）。「芳香族縮合ポリマー」という用語は、ほとんどの場合（ただし常にではないが）段階的な重合反応である、モノマー成分の間の反応基の縮合によって形成されるポリマーを指す。このクラスのポリマー反応によって形成されるポリマーの例としては、ポリスルホン類、ポリエーテルスルホン類、ポリフェニルスルホン類、ポリエーテルケトン類および当該分野で周知のその他多くが挙げられる。

10

【0021】

第一のポリマーの八口-アルキル基の一部を、反応させて、第二のポリマーのアミノ基の一部と架橋を形成し、その結果アルキル架橋を、第一のポリマーの芳香族環と第二のポリマーのアミンとの間で形成する。これによって、2つのポリマーを、アリール-アルキル-アミノ-アリール( $\text{Ar-R-NH-Ar}$ )結合を通じて連結する。

【0022】

第一のポリマーの残りの遊離の八口-アルキル基をさらに反応させて、永続カチオン性基、例えば、四級アンモニウムを形成する。四級化後、得られたフィルムは強力であり脆性ではなく、膜の平面におけるそれらの寸法は湿潤化の際にごくわずかにしか変化しない。

20

【0023】

一般的には、八口メチル化2,6,ジメチルポリフェニレンオキシドのようなポリマーは、良好なフィルム形成ポリマーであるとは考えられないが、それらの合成は、特に八口メチル化プロセスに比較して容易に行われる。アミノ化芳香族縮合ポリマーは概して、良好なフィルム形成物であると考えられ、それらはまた最終の膜の良好な形態学および形状の安定性も付与する。まとめると、ポリマーのこの組み合わせは驚くべきことに、良好な伝導率および選択透過性を有する形状安定性膜を生じることが見出された。

【0024】

最終の膜は、架橋をもたらすモジュール構成で機能し得、かつまたモジュールの電気透析ユニットの他の構成要素と一緒にまたはそれによって膜の封着を可能にし得る残留の遊離のアミノ基を含んでもよい。

30

【0025】

一態様によれば、本発明は、陰イオン交換膜であって

i) アルキル基を通じて第一の芳香族ポリマーの芳香族骨格に結合したカチオン性基を含む、第一の芳香族ポリマーと；

ii) 芳香族アミノ基を含む第二の芳香族ポリマーと；を含み、

ここでこの第一の芳香族ポリマーおよび第二の芳香族ポリマーが第一のポリマーの芳香族骨格の芳香族環と第二のポリマーのアミンとの間のアルキル架橋を通じて架橋される、陰イオン交換膜を提供する。

40

【0026】

いくつかの実施形態では、カチオン性基、アルキル架橋、またはその両方を含んでいる上記第一の芳香族ポリマーのアルキル基が、1~6個のメチレン基を含んでいる短鎖アルキルである。

【0027】

いくつかの実施形態では、カチオン性基、アルキル架橋、またはその両方を含んでいる上記第一の芳香族ポリマーのアルキル基は、分岐であってもよいし、または直鎖であってもよい。いくつかの実施形態では、このアルキル基は置換であっても、非置換であってもよい。

50

## 【0028】

いくつかの実施形態では、カチオン性基、アルキル架橋、またはその両方を含んでいる上記第一の芳香族ポリマーのアルキル基は、メチルである。

## 【0029】

いくつかの実施形態では、カチオン性基を含んでいる上記第一の芳香族ポリマーのアルキル基は、1~6個のメチレン基を含んでいる短鎖アルキルである。いくつかの典型的な実施形態では、カチオン性基を含んでいる上記第一の芳香族ポリマーのアルキル基は、メチルである。

## 【0030】

いくつかの実施形態では、上記カチオン性基は、四級アンモニウム、ホスホニウム、スルホニウム基、またはそれらの組み合わせである。各々の可能性は、本発明の別の実施形態に相当する。

10

## 【0031】

上記カチオン性基のイオン交換能は、0.2~5 meq/gr、0.6~4.0 meq/gr、1.0~3.5 meq/grにおよんでもよい。各々の可能性は、本発明の別の実施形態に相当する。

## 【0032】

芳香族アミノ基を含んでいる上記芳香族ポリマーのアミン含量は、0.4~4 meq/gr、0.8~3.4 meq/grにおよんでもよい。各々の可能性は、本発明の別の実施形態に相当する。

20

## 【0033】

いくつかの実施形態では、カチオン性基を含んでいる芳香族ポリマーは、アルキル化ポリエチレンオキシド、例えば、メチル化ポリエチレンオキシドに基づく。いくつかの典型的な実施形態では、2,6,ジメチルポリフェニレンオキシドが用いられる。一般には、縮合ポリマーであって、芳香族環をそれらの骨格に、およびメチルまたは短鎖アルキル(典型的には最大6個までのメチレン基)を有するポリマー、例えば、メチル化ポリフェニルスルホン、またはビスフェノールAに基づくポリスルホン、または多環芳香族エーテルケトンが用いられてもよい。芳香族メチル化ポリスチレン類もまた用いられてもよい。

## 【0034】

いくつかの実施形態では、芳香族アミノ基を含んでいる芳香族ポリマーは、芳香族縮合ポリマーに基づく。いくつかの典型的な実施形態では、芳香族縮合ポリマーは、ポリフェニルスルホン類、ポリスルホン類、ポリエーテルスルホン類、ポリエーテルケトン類、ポリエーテルエーテルケトン類およびポリフェニルスルフィドからなる群より選択される。各々の可能性は、本発明の別々の実施形態に相当する。

30

## 【0035】

いくつかの例示的な実施形態では、アミノ化ポリフェニルスルホンは、芳香族アミノ基を含んでいる芳香族ポリマーとして用いられる。追加の例示的な実施形態では、アミノ化ポリエーテルエーテルケトンが、芳香族アミノ基を含んでいる芳香族ポリマーとして用いられる。

## 【0036】

いくつかの実施形態では、上記膜はさらに、芳香族の非誘導体化ポリマーを含む。いくつかの例示的な実施形態では、上記芳香族非誘導体化ポリマーは、ポリフェニルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、およびポリエーテルエーテルケトンからなる群より選択される。各々の可能性は、本発明の別々の実施形態に相当する。他の実施形態では、上記膜はさらに、疎水性部分で誘導体化された芳香族ポリマーを含む。

40

## 【0037】

このようなポリマーの付加は、さらなる強度および形状の安定性を最終の膜に提供し得、そして電気-透析プロセスの間の水流を低下する場合がある。

## 【0038】

いくつかの実施形態では、追加的な非誘導体化ポリマーおよび/または疎水性部分で誘

50

導体化された芳香族ポリマーは、膜の総ポリマー含量の最大50%までを構成する。いくつかの代表的な実施形態では、この追加的な不活性ポリマーは、膜の総ポリマー含量の5%~30%を構成する。各々の可能性は、本発明の別々の実施形態に相当する。

【0039】

他の実施形態では、カチオン性基を含んでいる芳香族ポリマー、芳香族アミノ基を含んでいる芳香族ポリマー、またはその両方とも、芳香族環の少なくとも一部の上にニトロ基をさらに含む。追加的な実施形態では、カチオン性基を含んでいる芳香族ポリマー、芳香族アミノ基を含んでいる芳香族ポリマー、またはその両方とも、芳香族環の少なくとも一部の上にハライド基をさらに含む。いくつかの実施形態では、このハライド基は、F、ClまたはBrからなる群より選択される。各々の可能性は、本発明の別々の実施形態に相当する。

10

【0040】

上述の修飾は、上記膜の酸化安定性を向上し得る。

【0041】

いくつかの実施形態では、形状安定性の陰イオン交換膜であって、その横寸法（長さおよび幅）を乾燥条件および湿式条件の両方で、10%以下内、5%以下内、2%以下内に維持する陰イオン交換膜が提供される。各々の可能性は、本発明の別々の実施形態に相当する。

【0042】

本明細書において用いる場合、形状安定性、または膜の寸法に対する変化は、「膨張（swelling）」と呼ばれる。本明細書において用いる場合、「膨張のパーセンテージ（percentage of swelling）」とは、このような形状変化を指すのであって、ポリマーの水分含量を指すのではない。

20

【0043】

いくつかの実施形態では、上記膜は、単一層を含む。他の実施形態では、多重層が設けられる。多重層は、類似の組成物の層を含んでも、または異なる組成物の層を含んでもよい。いくつかの実施形態では、最後の表面層は、基礎にある層よりも高いイオン交換能を有する。

【0044】

いくつかの実施形態では、陰イオン交換膜はさらに、非荷電の架橋された親水性のポリマーからできているコーティング層を含む。コーティングを構成する親水性のポリマーの架橋は、例えば、ポリエポキシ、ハロ-トリアジン類またはジアジン類、フェノール/ホルムアルデヒド、多官能性プロモまたはヨードアルキル化合物などを用いて行われ得る。このような架橋剤は、ヒドロキシル、フェノールもしくはアミノのような基、または硫化物と親水性のポリマー上で反応し得る。いくつかの例示的な実施形態では、コーティング層は、ポリビニルアルコールからできている。いくつかの実施形態では、ポリマーコーティングは、ホモポリマー類から構成される。他の実施形態では、このポリマーコーティングは、コポリマー類から構成される。このコポリマー類は、アニオン性基、例えば、スルホン酸基を含んでもよい。このようなコーティング層は、ファウリングを予防するかまたは最小限にし得る。

30

40

【0045】

いくつかの実施形態では、陰イオン交換膜はさらに、両性フィルムからできている表面コーティングを含む。このような表面層は、汚染物質の吸着を抑制し得る。いくつかの実施形態では、両性コーティングフィルムは、ポリマーの親水性のマトリックスを含む。いくつかの実施形態では、ポリマーの親水性のマトリックスは、ポリビニルアルコール、アニオン性側鎖基を有するポリマー（例えば、スルホン酸基）、およびカチオン性基を有するポリマー（例えば、四級アンモニウム基）を含む。

【0046】

いくつかの実施形態では、本発明の陰イオン交換膜の調製のために用いられるこのポリマーおよびポリマーの組み合わせは、両性フィルムの調製に用いられる。

50

## 【 0 0 4 7 】

これらの実施形態によれば、両性層は、アニオン性基、例えば、スルホン酸基をさらに含む、アミノ基を含んでいる芳香族ポリマーを用いることによって調製され得る。いくつかの例示的な実施形態では、スルホン酸化したアミノ化ポリフェニルスルホンを用いる。追加の例示的な実施形態では、スルホン酸化したアミノ化ポリエーテルエーテルケトンを用いる。アミノ基およびアニオン性基を含んでいるこの芳香族ポリマーを、ハロメチル化ポリマー、例えば、プロモメチル化ポリフェニレンオキシドと混合する。このプロモメチル化ポリフェニレンオキシドをアミノ化してカチオン性基を形成してもよい。あるいは、あるポリマー上のハロゲン化されたアルキル ( a l k y ) 基を部分的に四級化して、過剰の芳香族アミンと架橋してもよい。負に荷電された基は、反応されていないアミンと結合され得る。得られた両性フィルムは、陰イオン交換膜上にコーティングされ得る。

10

## 【 0 0 4 8 】

表面コーティングの厚みは、サブミクロンから数ミクロン最大 1 0 0 ミクロンまでにおよぶ場合がある。いくつかの実施形態では、この厚みは、1 0 ミクロン未満である。いくつかの代表的な実施形態では、この厚みは、1 0 ミクロン ~ 5 0 ナノメートルにおよぶ。各々の可能性は、本発明の別々の実施形態に相当する。前述の表面コーティングは、薄い親水性の中性層、例えば、薄層のポリビニルアルコールによって、基礎にある膜から隔てられてもよい。

## 【 0 0 4 9 】

いくつかの実施形態では、両性フィルムのアニオン性基は、スルホン酸基である。いくつかの実施形態では、スルホン酸基のイオン交換能 ( I E C ) は、用いられるポリマー次第で 0 . 5 ~ 2 . 5 M e q / g r に変化する。いくつかの実施形態では、ポリフェニルスルホンを用いる。これらの実施形態によれば、好ましい I E C は、0 . 8 ~ 1 . 8 M e q / g r である。カチオン性基を有するポリマーの I E C は、1 つの好ましい実施形態では、スルホン酸基もしくはアニオン性基のものと等しくてもよいし、またはスルホン酸基もしくは他のアニオン性基の I E C の + / - 3 0 % の範囲内であってもよい。

20

## 【 0 0 5 0 】

従って、いくつかの実施形態では、膜表面をコーティングするための両性フィルムであって：

i ) アルキル基を通じて第一の芳香族ポリマーの芳香族骨格に結合したカチオン性基を含む、第一の芳香族ポリマーと；

30

i i ) 芳香族アミノ基を含んでおり、さらにアニオン性基を含んでいる第二の芳香族ポリマーと；を含み、

ここで前記第一の芳香族ポリマーおよび第二の芳香族ポリマーが第一のポリマーの芳香族骨格の芳香族環と第二のポリマーのアミンとの間のアルキル架橋を通じて架橋される、両性フィルムが提供される。

## 【 0 0 5 1 】

いくつかの実施形態では、上記アニオン性基はスルホン酸基である。他の実施形態では、上記アニオン性基は、カルボン酸基およびリン酸基からなる群より選択される。各々の可能性は、本発明の別々の実施形態に相当する。

40

## 【 0 0 5 2 】

いくつかの実施形態では、芳香族アミノ基を含んでおり、さらにアニオン性基を含んでいる芳香族ポリマーは、スルホン酸化されたアミノ化ポリフェニルスルホンである。他の実施形態では、芳香族アミノ基を含んでおり、さらにアニオン性基を含んでいる芳香族ポリマーは、スルホン酸化されたアミノ化ポリエーテルエーテルケトンである。

## 【 0 0 5 3 】

いくつかの実施形態では、膜の調製のために用いられるポリマーおよびポリマーの組み合わせを、EDユニットにおいて陽イオン交換成分から陰イオン交換成分を分離するスペーサーのためのコーティングの調製のために用いる。このようなコーティングは、EDプロセスにおける分極およびセル抵抗の減少を補助し得、これがそれらのエネルギーコスト

50

を有意に減少する。これらの実施形態によれば、電気透析ユニットにおけるスペーサーのためのコーティングが設けられ、これは：

i) アルキル基を通じて第一の芳香族ポリマーの芳香族骨格に結合したカチオン性基を含んでいる第一の芳香族ポリマーと；

ii) 芳香族アミノ基を含んでいる第二の芳香族ポリマーと；を含み、

ここで、第一の芳香族ポリマーおよび第二の芳香族ポリマーは、第一のポリマーの芳香族骨格の芳香族環と第二のポリマーのアミンとの間のアルキル架橋を通じて架橋されている。

【0054】

別の態様によれば、本発明は、陰イオン交換膜の調製のためのプロセスを提供し、このプロセスは：

i) 芳香族ハロアルキル基を含んでいる第一の芳香族ポリマーと芳香族アミノ基を含んでいる第二の芳香族ポリマーとを混合することと；

ii) (i) の混合物をキャストリングしてフィルムを形成することと、芳香族ハロアルキル基の少なくとも一部および芳香族アミノ基の少なくとも一部を架橋してアルキル架橋を形成することと；

を包含する。

【0055】

いくつかの実施形態では、上記アミノ芳香族ポリマーに対する上記ハロ - アルキル化芳香族ポリマーの比は、98/2 ~ 50/50 におよぶ。他の実施形態では、この比は、95/5 ~ 75/25 におよぶ。

【0056】

1. いくつかの実施形態では、上記のアルキル基は、1 ~ 6 個のメチレン基を含んでいる短鎖アルキルである。いくつかの実施形態では、上記アルキル基はメチルである。

【0057】

いくつかの実施形態では、上記ハロ基は、Br および Cl からなる群より選択される。各々の可能性は、本発明の別々の実施形態に相当する。

【0058】

いくつかの実施形態では、上記の方法はさらに、非架橋の芳香族ハロアルキル基をカチオン性基に変換することを包含する。

【0059】

いくつかの実施形態では、上記のカチオン性基は、四級アミン、ホスホニウム、スルホニウム基およびそれらの組み合わせからなる群より選択される。各々の可能性は、本発明の別々の実施形態に相当する。

【0060】

いくつかの実施形態では、非架橋の芳香族ハロアルキル基をカチオン性基に変換することは、ハロゲン三級アミン基で置き換え、それによってカチオン性四級アミンを形成することを包含する。

【0061】

いくつかの例示的な実施形態では、芳香族ハロアルキル基を含んでいる芳香族ポリマーは、プロモメチル化ポリフェニレンオキシドおよび/またはクロロメチル化ポリフェニレンオキシドからなる群より選択される。いくつかの代表的な実施形態では、2,6ジメチルポリフェニレンオキシドはベースのポリマーとして用いられる。

【0062】

いくつかの実施形態では、芳香族アミノ基を含んでいる芳香族ポリマーは、芳香族縮合ポリマーに基づく。いくつかの代表的な実施形態では、この芳香族縮合ポリマーは、ポリフェニルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン類、ポリエーテルエーテルケトン類およびポリフェニルスルフィドからなる群より選択される。各々の可能性は、本発明の別々の実施形態に相当する。

【0063】

10

20

30

40

50

いくつかの例示的な実施形態では、アミノ化ポリフェニルスルホンを、芳香族アミノ基を含んでいる芳香族ポリマーとして用いる。追加的な例示的な実施形態では、アミノ化ポリエーテルエーテルケトン類を、芳香族アミノ基を含んでいる芳香族ポリマーとして用いる。

【0064】

ハロアルキル基を含んでいる芳香族ポリマーおよび芳香族アミノ基を含んでいる芳香族ポリマーを、アミノ基が、溶液をゲル化点にする程度まで、ハロアルキル(halomal k y l)基と急速に反応しない条件下で混合することが理解されるべきである。

【0065】

いくつかの実施形態では、ハロアルキル基を含んでいる芳香族ポリマーを、三級アミンと、比較的少量で混合し、それによって、芳香族アミノ基を含んでいる芳香族ポリマーとの混合の前にハロアルキル基のいくつかを部分的に四級化する。典型的には、三級アミンは、混合物の1~40%を構成する。いくつかの実施形態では、三級アミンは、混合物の5~20%を構成する。この工程は部分的に、ハロアルキル化芳香族ポリマーを四級化して、その溶解度を改善し得る。ハロアルキル化芳香族ポリマーの溶解度の改善は、アミノ芳香族ポリマーとの異種の混合物を形成することを補助し得る。

【0066】

いくつかの実施形態では、ハロアルキル基と反応する試薬は、三級アミンである。いくつかの実施形態では、三級アミンはトリメチルアミンである。他の実施形態では、反応性剤は、トリエチルアミンである。追加の実施形態では、この反応性剤は、高次のアルキル鎖、例えば、最大6個までのメチレンを有するアルキルアミンである。さらに追加的な実施形態では、反応性剤は、メチル基およびエチル基のような種々のアルキル類の混合物を含んでいるアルキルアミンである。いくつかの実施形態では、ベースの安定性を要する膜に関しては、四級アンモニウム基は、D A B C O ( 1 , 4 - ジアゾピシクロ - [ 2 , 2 , 2 ] - オクタン)、1,3-ビス(ジメチルアミノ-2,2-ジメチルプロパン)からできていてもよい。上述の実施形態によれば、永久カチオン性基は、四級アンモニウムである。いくつかの実施形態では、三級アミンは、ヒドロキシル基のような他の基を担持するために親水性である。例えば、三級アミンは、トリエタノールアミンであってもよい。

【0067】

従って、いくつかの実施形態では、四級化は、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリエタノールアミンおよびD A B C O からなる群より選択される三級アミンを用いて行われる。各々の可能性は、本発明の別々の実施形態に相当する。

【0068】

いくつかの実施形態では、膜は、自立式のフィルムである。他の実施形態では、膜は、支持体上および/または強化材料もしくは基板の中でキャストイングされる。

【0069】

アミノ芳香族ポリマー上のアミノ基の濃度を決定し、その結果、キャストイング後に、第一のポリマー上に存在する比較的少数のハロアルキル基のみを、第二のポリマーのアミノ基と架橋し、それによって、残りのハロアルキル基のうち十分な量を残して、永久カチオン性基を形成する。

【0070】

本発明のこれらおよびさらなる態様および特徴は、以下の図面、詳細な説明、実施例および特許請求の範囲から明らかになる。

【0071】

本発明の実施形態の例示的な実施例を、下に、添付の図面を参照して記載する。この図面に示す構成要素および特徴の寸法は、概して、便宜上および提示の明確化のために選択しており、必ずしも縮尺を示すのではない。図は下に列挙する。

【図面の簡単な説明】

【0072】

【図1】図1は、本発明の実施形態による膜を形成するための例示的な手順の模式図を示

10

20

30

40

50

す。

【図2】図2は、電気透析の単一セルシステムの模式図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0073】

発明の詳細な説明

本発明は、低い抵抗、高い選択透過性および低い寸法的な膨張のような特性の固有の組み合わせを有する陰イオン交換膜に関する。本発明の実施形態による膜は必要に応じて、他のプラスチックおよび/または膜に対して密閉可能である。本発明は、さらにイオン伝導性スペーサーのためのコーティングおよび両性膜コーティングに関する。

【0074】

定義

「膜」という用語は、本明細書において言及される場合、特定の物質（例えば、分子および/またはイオン、液体および/または気体）が通過することを可能にし、一方では他の通過を保持する選択性のバリア（障壁）に関し得る。物質を識別する（例えば、それらの大きさおよび/または荷電および/または他の特徴に基づいて）膜の能力は、「選択性」と呼ぶこともできる。

【0075】

「選択透過性」という用語は本明細書において言及される場合、物理的特性に基づいて膜を横切る特定の分子/イオンの透過を制限する能力に関連し得る。特に、この用語は、反対の電荷の他のイオンの保持をともなうイオン交換膜を通じた特定のイオン種の優先的な透過に関する。好ましいイオンの輸送数とは、このイオンによって担持される電流の画分である。

【0076】

「イオン選択性」という用語は、同じ兆候を有するが潜在的には異なる原子価のイオンの間の差異を指す。

【0077】

「イオン交換能」という用語は、本明細書において言及する場合、交換プロセスに関し得るイオン部位の数に関し得る。この交換能は、1グラムあたりのミリグラム当量（ $\text{meq/gr}$ ）として表現される。

【0078】

「抵抗（*resistance*）」という用語は、本明細書において言及される場合、膜の電気抵抗に関してもよく、かつ単位面積あたりの電気抵抗（オーム）として表現される（ $\text{cm}^2$ ）。物質の単位長さ、面積または容積あたりの電気抵抗は、「抵抗率、抵抗性（*resistivity*）」として公知である。

【0079】

「フィルム」という用語は、本明細書において言及される場合、いくつかの実施形態によれば、自立式の選択性バリア（障壁）（例えば、支持体層によって支持されていない選択性のバリア（障壁））、または支持体層および/もしくは膜もしくはフィルムの上に沈着されるか/配置されるか/もしくはそれに接続されるコーティング層（ネットまたはフィルム内に包埋される他の多孔性支持性構造を有する）に関し得る。

【0080】

「ポリマー」という用語は、反復性の構造ユニット、またはモノマー（共有結合によって接続された）から構成される高分子量の分子から構成される物質を指してもよい。

【0081】

「コポリマー」とは、モノマーが1つだけ用いられるホモポリマーとは対照的に、2つ（またはそれ以上）のモノマー種に由来するポリマーを指す場合がある。

【0082】

「イオノマー」という用語は、イオン基および疎水性基の両方を含むポリマーおよび/またはコポリマーを指す場合がある。

【0083】

10

20

30

40

50

「架橋する、架橋すること (crosslinking)」または「架橋 (する) (crosslink)」という用語は、1つのポリマーおよび/またはオリゴマー鎖を別の鎖に連結する共有結合の形成を指してもよい。架橋はまた、静電気相互作用または疎水性相互作用のような共有結合以外の相互作用によってもたらされてもよい。別段言及しない限り、架橋とは共有結合を指す。

【0084】

「アリアル」(Ar)という用語は、ベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)のような芳香族環由来の基、官能基および/または置換基(例えば、フェニル、ベンジル、ナフタールなど)を指す場合がある。アリアルは、非置換であっても、または任意の置換基、例えば、アルキル、アルコキシ、アミンまたは任意の他の基で置換されてもよい。

10

【0085】

「アルキル」という用語(概してRという記号で略称される)は、非芳香族単結合の炭素原子および水素原子のみから構成される官能基または側鎖を指す場合がある。

【0086】

一態様によれば、陰イオン交換膜であって：(i)アルキル基(例えば、メチル)を通じてポリマーの芳香族環の少なくとも一部に結合した、カチオン性基(例えば、四級アンモニウム)を含んでいる第一の芳香族ポリマー(例えば、四級アンモニウム)と；(ii)芳香族アミノ基を含んでいる第二の芳香族ポリマーとを含んでおり、ここでこの2つのポリマーが、第一のポリマーの芳香族環と第二のポリマーのアミンとの間でアルキル架橋(例えば、メチル基)を介して架橋される、陰イオン交換膜が提供される。

20

【0087】

いくつかの実施形態では、陰イオン交換膜であって：

i)第一の芳香族ポリマーであって、その芳香族環の少なくとも一部の上に-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>X基を含んでおり、ここでnが1~6の整数であり、かつXがカチオン性基である第一の芳香族ポリマーと；

ii)芳香族アミノ基を含んでいる第二の芳香族ポリマーと；を含み、ここで、この第一の芳香族ポリマーおよび第二の芳香族ポリマーが、アリアル-アルキル-アミノ-アリアル(Ar-R-NH-Ar)結合を通じて架橋されている、陰イオン交換膜が提供される。

30

【0088】

いくつかの実施形態では、第一の芳香族ポリマーは、その芳香族環の少なくともいくつかの上に-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>X基を含み、ここでnは1~6の整数であり、かつXはカチオン性基である。

【0089】

ハロアルキル化ポリマーは、本発明の実施形態による膜の第一の構成要素を形成する。これらのポリマーは、限定するものではないが、アミノ化ポリフェニルスルホンを含むアミノ化芳香族縮合ポリマーで架橋され、これがまた良好な形態および形状の安定性を最終の膜に与える。これらのポリマーでは、架橋アミノ基は、芳香族環に直接結合される。このような良好なフィルム形成の芳香族ポリマー架橋剤の追加の例としては、限定するものではないが、アミノ化ポリフェニルスルホンおよびアミノ化ポリエーテルエーテルケトン類が挙げられる。

40

【0090】

例えば、芳香族環の少なくとも一部の上にメチル基を有する芳香族ポリマー、例えば、2,6,ジメチルポリフェニレンオキシド(PPO)を用いてもよく、ハロ基、例えば、ブロモ基がメチル官能基に導入されてブロモメチル化基を形成し得る。このような合成は、ハロメチル化と比較して容易に行われる。このようなハロメチル化2,6,ジメチルPPOは通常は、機械的に安定な膜を形成できない。従って、本発明の実施形態によれば、このポリマーは、良好なフィルム形成性の芳香族ポリマー架橋剤と混合され、ここでこの架橋性のアミノ基は、芳香族環、例えば、アミノ化ポリフェニルスルホンに対して直接結合される。この芳香族アミノ基はまた、ブロモメチル化2,6,ジメチル-PPOとの相

50

相互作用の動態を遅くして、良好なキャストリング溶液が均一な膜を形成することを可能にし得る。

【0091】

一般的には、メチルまたは短鎖アルキル（典型的には最大6個までのメチレン基）を有する芳香族縮合ポリマーを第一のポリマーとして用いてもよい。例えば、メチル化ポリフェニレンオキシド、メチル化ポリフェニルスルホン、またはビスフェノールAベースのポリスルホンまたはポリエーテルスルホンまたは多環芳香族エーテルケトン類を用いてもよい。各々の可能性は、本発明の別々の実施形態に相当する。芳香族メチル化ポリスチレンも用いられてもよい。

【0092】

従って、カチオン性基を含んでいる芳香族ポリマーは、アルキル化ポリフェニレンオキシド、アルキル化ポリフェニルスルホン、ビスフェノールAベースのポリスルホン、アルキル化ポリエーテルスルホン、アルキル化多環芳香族エーテルケトンおよび芳香族アルキル化ポリスチレンからなる群より選択されるポリマーに基づいてもよい。各々の可能性は、本発明の別々の実施形態に相当する。

【0093】

芳香族アミノ基を含んでいる芳香族ポリマーは、芳香族縮合ポリマーに基づいてもよい。いくつかの代表的な実施形態では、この芳香族縮合ポリマーは、ポリフェニルスルホン類、ポリスルホン類、ポリエーテルスルホン類、ポリエーテルケトン類、ポリエーテルエーテルケトン類およびポリフェニルスルフィドからなる群より選択される。各々の可能性は、本発明の別々の実施形態に相当する。

【0094】

いくつかの例示的な実施形態では、アミノ化ポリフェニルスルホンは、芳香族アミノ基を含んでいる芳香族ポリマーとして用いられる。追加的な例示的な実施形態では、アミノ化ポリエーテルエーテルケトンは、芳香族アミノ基を含んでいる芳香族ポリマーとして用いられる。

【0095】

本発明の実施形態による膜は、示す膨張の寸法が低度である。この膜は、長さおよび幅の寸法に比較して厚みの寸法が優勢である、異方性膨張を示すことが見出された。この膨張の異方性は、膜の平面において折り畳みまたは包装を生じることなく、良好な伝導率をもたらす水の取り込みを可能にするという点で有利である。これは、EDスタックにおいて一般的には極めて重要であり、特に、本発明の出願人らに対するWO2009/077992に例えば記載されるように膜がお互いに対してシールされる場合、重要であった。上で注記されるとおり、本明細書に用いられるような膨張のパーセンテージは、側方の形状変化を指しており、ポリマーまたはポリマー混合物の水分含量を指すのではない。

【0096】

低膨張膜はまた、それらが、なんらかのシステムで乾燥された場合、クラック形成の低下を示すので有利である。

【0097】

アルキル基は典型的には、1~6のメチレン( $\text{CH}_2$ )基を含む短鎖のアルキル類から選択される。いくつかの実施形態では、このアルキル基はメチルである。

【0098】

カチオン性基は、四級アンモニウム、ホスホニウム、スルホニウム基またはそれらの組み合わせから選択され得る。各々の可能性は、本発明の別々の実施形態に相当する。

【0099】

いくつかの実施形態では、芳香族非誘導体化ポリマー（これには、限定するものではないが、非誘導体化ポリフェニルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリエーテルエーテルケトン、および/または疎水性部分で誘導体化された芳香族ポリマーを含む）を、キャストリング溶液に添加する。このようなポリマーの添加は、この膜またはフィルムに対してさらに強度および形状の安定性を提供し得、かつ電気-透析プロセス

10

20

30

40

50

の間の水流を低下し得る。この追加的なポリマー（単数または複数）は、膜の総ポリマー含量のうち最大50%までを構成し得る。いくつかの代表的な実施形態では、追加的な不活性ポリマーは、膜の総ポリマー含量のうち5%～30%を構成する。各々の可能性は、本発明の別々の実施形態に相当する。最終の膜またはフィルムを含む種々のポリマー構成要素の量は、上述の利点を有しながら、プロセス効率伝導性および選択透過性を達成する実験によって容易に最適化および決定される。例えば、所望のイオン交換能は、荷電されていないポリマーを付加する場合に希釈効果を克服するために、ハロメチル化ポリマーに対する荷電基の密度を増大することによって達成され得る。

【0100】

最終の陰イオン交換膜に対するアミノ基の反応性は必要に応じて、モジュール構築において架橋をもたらすように機能し得、かつまた膜の密閉を、そのモジュールユニットの他の構成要素と一緒に、またはそれらを用いて可能にし得る。

【0101】

本発明の実施形態による陰イオン交換膜の電気伝導率および選択透過性は、高い。このような膜は、支持体上にキャティングされ得るが、また支持されずに用いられてもよい。

【0102】

いくつかの代表的な実施形態では、本明細書に開示の陰イオン交換膜は、ポリマー架橋剤によって架橋された、四級アンモニウムメチル化ポリフェニレンオキシド（PPO）ポリマーを含む。アミノ化エンジニアリングプラスチックの使用（ここで、アミン基は直接芳香族基の上である）によって、最終の膜強化の機械的強度および低膨張が付与され、かつ良好な伝導率を有する薄膜の調製が可能になる。

【0103】

エンジニアリングプラスチックは、当業者に公知である。この用語は、芳香族骨格に基づくある分類のポリマーであって、高い強度、剛性および堅牢度を有し、それとともに高い熱安定性および酸化安定性、低いクリープ（変形）および熱可塑性プラスチックの標準的な技術によって加工される能力を有する、ポリマーを指す。非限定的な例としては、ポリスルホン類、ポリフェニルスルホン類および他のポリマー（それらの骨格中に芳香族基およびスルホン基を有する）、ならびにポリフェニレンオキシド類、ポリアセタール、ポリアミド、およびポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【0104】

本発明の実施形態による膜はまた、良好な化学的安定性を有する。酸化安定性は、ポリマー骨格の芳香族環の少なくともいくつかの上に、ニトロ基および/またはハロゲン、例えば、F、ClおよびBrをさらに含む、上記で詳細な芳香族ポリマーを用いることによってさらに増強され得る。アリールメチル基のハロゲン化のプロセスの間、ハロゲン化、例えば、例えば、臭素化がメチル上で生じるが、さらにハロゲン化が、また芳香族環上で生じる場合があり（例えば、米国特許第5,028,337号および同第5,151,182号を参照のこと）、これは酸化安定性を増大するために望ましい。芳香族環上の直接のハロゲン化はまた、安定性の増大のために用いられ得る（例えば、米国特許第7,550,216号を参照のこと）。同様に、架橋のために用いられるアミノ化芳香族ポリマーはまた、ニトロ基および/またはハロゲン類（例えば、F、ClまたはBr）を、直接ポリマー鎖の芳香族骨格のいくつかまたは全ての上も含んでもよい。

【0105】

良好な伝導率および選択透過性と組み合わせて膨張が低いイオン交換膜の重要な特徴によって、例えば、WO2009/077992に記載のような、EDおよびDDモジュールユニットの製造が可能になる。

【0106】

いくつかの実施形態では、AEMは、ポリビニルアルコールを含有するポリマーのような、非荷電の架橋された親水性の層でコーティングされ得る。このポリマーコーティングは、ホモポリマー類から構成されてもまたはコポリマー類から構成されてもよく、ここでこのコポリマー類は、スルホン酸基などのアニオン性基を含んでもよい。このコーティン

10

20

30

40

50

グは、ファウリングを予防するかまたは最小化し得る。

【0107】

本発明の実施形態による陰イオン交換膜は、薄い両性フィルムである薄い表面コーティングを有してもよい。このようなコーティング層は、最終膜の特性を有意に改善し得る。

【0108】

いくつかの実施形態では、この両性コーティングフィルムは、ポリマーの親水性のマトリックス、例えば、ポリビニルアルコールを含んでもよく、これは、追加として、スルホン酸基のようなアニオン性側鎖基を有するポリマーと、四級アンモニウム基のようなカチオン性基を有するポリマーとを含んでいる。このアニオン性およびカチオン性のポリマーは、他の実施形態について下に記載されるポリマーについて選択され得る。

10

【0109】

他の実施形態では、両性層は、アニオン性基、例えば、スルホン酸基を、架橋に用いられるアミノ基を含んでいるポリマーと結合することによって調製され得る。例えば、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、または他のポリ縮合ポリマー（芳香族部分をそれらの骨格鎖に有する）は、アミノ基およびスルホン酸基の両方を有するように誘導体化され得る。このポリマーは、プロモメチル化ポリフェニレンオキシド（PPOB<sub>r</sub>）溶液に添加されてもよい。希釈溶液を表面コーティングとして用いる。スルホン酸基およびアミノ基の両方を担持するポリマーと、プロモメチル化PPOとの間の反応、それに続くアミノ化によって、正の電荷および負の電荷の両方を担持している架橋ポリマーが生じる。

20

【0110】

従って、別の態様によれば、本発明は、膜表面をコーティングするための両性フィルムであって：

i) アルキル基を通じて芳香族骨格に結合されたカチオン性基を含んでいる第一の芳香族ポリマーと；

ii) 芳香族アミノ基を含んでおり、かつさらにアニオン性基を含んでいる第二の芳香族ポリマーと；を含み、

ここで、この第一の芳香族ポリマーおよび第二の芳香族ポリマーは、第一のポリマーの芳香族環と第二のポリマーのアミンとの間のアルキル架橋を通じて架橋されている両性フィルムを提供する。

30

【0111】

このような表面層は、汚染物質の吸着を抑制し得る。天然の供給水、特に地表水は負に荷電されたコロイド類を含む場合が多い。カルボキシル基のような負の基の中和は、疎水性部分を残す。親水性の中性の表面は、吸着がかなり少ない。薄い表面層の構成要素は、容易に調節されて両性、中性、正または負に荷電された表面が得られ、これによって膜の最適化で供給溶液を得ることが可能になる。

【0112】

いくつかの実施形態では、両性フィルムのアニオン性基は、スルホン酸基である。いくつかの実施形態では、スルホン酸基のイオン交換能（IEC）は、用いられるポリマー次第で、0.5 ~ 2.5 Meq / gr に変化する。いくつかの実施形態では、ポリフェニルスルホンが用いられる。これらの実施形態によれば、好ましいIECは、0.8 ~ 1.8 Meq / gr である。カチオン性基を有するポリマーのIECは、1つの好ましい実施形態では、スルホン酸基もしくはアニオン性基のIECと等しくてもよいし、またはスルホン酸基もしくは他のアニオン性基のIECの+ / - 30%の範囲内であってもよい。

40

【0113】

他の実施形態では、アニオン性基は、カルボン酸基およびリン酸基からなる群より選択される。各々の可能性は、本発明の別々の実施形態に相当する。

【0114】

いくつかの実施形態では、芳香族アミノ基を含んでおり、さらにアニオン性基を含んでいる芳香族ポリマーは、スルホン酸化したアミノ化ポリフェニルスルホンである。他の実

50

施形態では、芳香族アミノ基を含んでおり、さらにアニオン性基を含んでいる芳香族ポリマーは、スルホン酸化したアミノ化ポリエーテルエーテルケトンである。

【0115】

いくつかの代表的な実施形態では、両性コーティングを作製するための材料の組み合わせは、ブロモメチル化2,6ジメチルポリフェニレンオキシドおよびスルホン酸化したおよびアミノ化されたポリフェニルスルホン(SPPSUNH<sub>2</sub>)である。本発明の実施形態による両性の薄い表面層を作製するための例示的な手順は以下の工程を包含する：

1. PPOBrは、部分的に、トリエチルアミン(TEA)またはトリメチルアミン(TMA)で四級化されて、その溶解度が改善されて、これが混合されてSPPSUNH<sub>2</sub>との同種混合物が得られることが確認される。PPOBrは、部分的に、X、および2Xおよび1/2XモルのTEAまたはTMAで四級化されてもよい。次いで、この溶液をSPPSUNH<sub>2</sub>ポリマーの溶液に添加する。PPOBrの種々の程度の四級化によって、PPOBrとSPPSUNH<sub>2</sub>ポリマーとの間の溶解度パラメーターおよびポリマー-ポリマー間の相分離における相違という理由で、SPPSUNH<sub>2</sub>ポリマーでの種々の程度の均一性が生じる。

2. PPOBrの溶液は部分的にTEAまたはTMAと反応し、次にSPPSUNH<sub>2</sub>がキャストイングされてフィルムが形成される。

3. このフィルムを、陰イオン交換膜上にコーティングして、溶媒をエバポレートする(陰イオン交換膜を作製するために用いたのと同じ条件を用いて)。このフィルムを、残りの全てのBr基が反応されるまで、塩基性条件下でTMAの水溶液中に浸す。

【0116】

他の三級アミノ基、例えば、トリ-エタノール-アミンを、TEAおよびTMAの代わりに用いてもよく、ここではこの選択は、実験によって決定され得る。

【0117】

両性コーティングのためのカチオン性ポリマーおよびアニオン性ポリマーの両方を、陰イオン交換膜の他の構成要素について下に記載されたようにエンジニアリングプラスチックの全範囲で作製してもよい。アニオン性基およびカチオン性基の両方を導入するための化学は、当該分野で周知である。前述の表面コーティングはまた、ポリビニルアルコールの薄層のような薄い親水性の中性層によって基礎にある膜から隔てられてもよい。

【0118】

両性コーティング層を形成する別の実施形態は、ポリエチレンイミン(PEI)を、好ましくは水溶液中で用いて、AEMをコーティングすることである。次いでPEIコーティングを、周知の方法、例えば、ハロゲン化されたトリアジン類、ジアジン類、エポキシ、グルタルアルデヒド、ならびに多くの他の周知の方法(そのいくつかは米国特許第4,477,634号、同第4,584,103号、同第4,604,204号に記載される)の使用によって架橋してもよい。あるいは、架橋リンカーをPEIの溶液に添加して、一緒にコーティングしてもよい。乾燥の際、架橋されたシステムが達成され得る。次いで、PEIでコーティングされた膜を、ハロゲン化チアジン類のような、PEIと反応し得る基、およびスルホン酸基のようなアニオン性荷電官能基を含む試薬と反応させてもよい。このような組み合わせおよびその他は、前述の米国特許第4,477,634号、同第4,584,103号、同第4,604,204号に見出される。

【0119】

さらに別の実施形態では、スルホン酸基を含む試薬と反応したPEIポリマーでAEMをコーティングすることによってAEM上に両性層が形成され得る。コーティングの後、フィルムを上述の方法によって架橋してもよい。このような両性ポリマーは、例えば、米国特許第6,086,764号に記載される。PEIアミンは、ある範囲の分子量、例えば、2000~600,000であってもよく、ここで好ましい分子量は20,000~200,000の範囲である。

【0120】

表面コーティングの厚みは、サブミクロン~数ミクロン、最大100ミクロンまでにお

10

20

30

40

50

よんでもよい。いくつかの実施形態では、この厚みは10ミクロン未満である。いくつかの代表的な実施形態では、この厚みは、10ミクロン～50ナノメートルにおよぶ。各々の可能性は、本発明の別々の実施形態に相当する。

【0121】

両性の架橋されたポリマーはまた、イオン伝導性スペーサーの調製のためのコーティングとして機能し得る。

【0122】

本発明の陰イオン交換膜の調製のために用いられるポリマーおよびポリマーの組み合わせは、EDユニットにおいて陽イオン交換膜から陰イオン交換膜を隔てるスペーサーのためのコーティングの調製のために用いられ得る。本発明の実施形態によるポリマーおよび架橋法が、EDユニットにおけるスペーサーのためのコーティングとして用いられる場合、EDにおける分極およびセル抵抗は、例えば、米国特許第6,090,258号に記載のように減少され得、これは有意に、EDプロセスのエネルギー費用を減少するか、または脱塩の速度を一定のエネルギー消費で増大し得る。

【0123】

従って、別の態様によれば、本発明は、電気透析ユニットにおけるスペーサーのためのコーティングを提供し、このコーティングは：

i) アルキル基を通じて芳香族骨格に結合されたカチオン性基を含んでいる第一の芳香族ポリマーと；

ii) 芳香族アミノ基を含んでいる第二の芳香族ポリマーと；を含んでおり、

ここで、この第一の芳香族ポリマーおよび第二の芳香族ポリマーが、第一のポリマーの芳香族環と第二のポリマーのアミンとの間のアルキル架橋を通じて架橋されている。

【0124】

別の態様によれば、陰イオン交換膜の調製のための方法が提供され、この方法は：

1) ハロアルキル基をその芳香族環の少なくとも一部の上に含んでいる芳香族ポリマー（例えば、プロモメチル化ポリフェニレンオキシド）と、芳香族アミノ基を含んでいる芳香族ポリマーとを混合することと（このポリマーは典型的には、アミノ基が第一のポリマーのハロメチル基と、溶液をゲル化点にさせる程度まで急速に反応しない条件下で共通の溶媒中で混合される）；

2) この溶液をキャストリングして、自立式のフィルムまたはキャストリング/コーティングを、織布、網目状構造（net）または多孔性支持体上に形成し、溶媒をエバポレートして、このフィルムを上昇した温度（ハロアルキル基のいくつかと、アミノ化基のいくつかとの間の架橋反応を増強する）で乾燥することと；

3) 乾燥したフィルムまたは膜を、試薬を含んでいる水性溶媒に入れて、ハロアルキル基を反応させて、永久カチオン性基（例えば、四級アンモニウム）を形成することと（この工程には必要に応じて上昇した温度での別の乾燥工程が続いてもよい）、を包含する。

【0125】

必要に応じて、ハロアルキル基を含んでいる芳香族ポリマーを、芳香族アミノ基を含んでいる芳香族ポリマーとの混合の前に、三級アミンのような、ハロアルキル基と反応する試薬と混合する。この工程は部分的に、ハロアルキル化芳香族ポリマーを四級化する。

【0126】

この順序の手順は、フィルムが除去されている固体支持体で行ってもよい。あるいは、この手順は、織布のような支持体上で行われてもよいし、または網目状構造もしくは多孔性フィルム上でキャストリングされてもよい。

【0127】

この工程の順序を、第一のフィルム（支持されるかまたはされない）上で繰り返して、同様の組成物の複数の層を形成しても、または異なる組成物の複数の層を形成してもよい。従って、この層は、同じ組成物を有しても、または異なる組成物を有してもよい。いくつかの実施形態では、最終の表面層は、基礎にある層よりも高いイオン交換能、従って高

10

20

30

40

50

い伝導性を有する。このような配置は、膜へのイオンの進入を、その膜の表面上の任意のポイントで容易にし得、かつ分極を低減し得る。

【0128】

いくつかの実施形態では、最終の層は、ファウリングを最小限にするアニオン性基およびカチオン性基の両方を含む表面コーティングである。表面層の組成物は、中性の、正に、もしくは負にまたは両性に荷電された表面を得るために、容易に調節されてもよく、これによって膜の最適化で供給溶液を得ることが可能になる。

【0129】

架橋ポリマー上のアミノ基の濃度は、キャスト後の第一のポリマー上に存在する比較的少数のハロメチル基のみが反応されて架橋を生じるが、一方では、十分な量の残りのハロアルキル基を残して、四級アンモニウム基のような永久カチオン性基を形成するように決定される。

10

【0130】

いくつかの実施形態では、エバポレーション工程の間、アミノ基のいくつかは、ハロアルキルと反応して、架橋を形成する。フィルムが、ハロアルキル基と反応する試薬、例えば、三級アミンを含んでいる溶液に浸漬される、次の工程では、pHおよび条件は、残りのアミノ基のうちいくつかとハロメチル基との間に追加の架橋反応が生じるようなものである。

【0131】

いくつかの代表的な実施形態では、ハロアルキル基と反応する試薬は、三級アミンである。いくつかの実施形態では、この三級アミンはアルキルアミンである。例えば、トリメチルアミンまたはトリエチルアミンを用いてもよい。他の実施形態では、この三級アミンは、少なくとも1つの芳香族部分を有する。

20

【0132】

いくつかの実施形態では、陰イオン交換膜は、芳香族ポリマーとベンジルハライド基とをポリアミン架橋剤を用いて組み合わせることによって行う。ベンジルハライド基を有する芳香族ポリマーの例としては、ハロアルキル化ポリ-芳香族エンジニアリングプラスチック、例えば、クロロまたはプロモメチル化ポリ芳香族エンジニアリングプラスチックが挙げられる。例えば、2,6ジメチルポリフェニレンオキシドが用いられてもよい。クロロまたはプロモメチル化アリアルポリアリアルスルホンまたはポリエーテルケトンも用いられてもよい。ポリアリアルスルホン類のようなハロメチル化アリアルポリマーの使用は、ハロメチル化2,6ジメチルポリフェニレンオキシドの使用よりも好ましくない。なぜならこれらのポリマーにおけるハロメチル化の合成の費用は、前者についてよりも高いからである。

30

【0133】

ポリアミン架橋剤の例としては、アミノ化芳香族エンジニアリングプラスチック、例えば、アミノ化ポリフェニルスルホンまたは他のエンジニアリング芳香族縮合プラスチック、例えば（限定するものではないが）ポリエーテルスルホン類、ポリスルホン類およびポリエーテルエーテルケトン類またはポリエーテルケトン類（アミノ基が直接芳香族に結合される）が挙げられる。

40

【0134】

芳香族アミノ基を有するがアルキルアミンは含まないポリマーを用いることの利点は、前者の改善された化学的安定性および機械的強度、ならびに溶液中の相互作用の率が低いことである（アミンポリマーがハロメチル化ポリマーと混合される場合）。これによって、膜形成手順が簡易化され、安定な低膨張膜が得られる。

【0135】

いくつかの実施形態では、三級アミンがキャスト溶液中に存在して、例えば、プロモメチル化2,6ジメチルポリフェニレンオキシド（PPO）上のある程度のハロメチル化基と反応する。ポリマーの部分的な誘導体化は、キャスト溶液中のハロメチル化ポリマーの溶液特性を改善し得、かつ良好な膜を形成し得る。三級アミンの量は、最終

50

の膜の透明度および均一性に対する一連の実験および観察によって容易に決定され得る。

【0136】

本発明の実施形態による膜を形成するための工程の上記の順序に変動を導入してもよい。例えば、調製されたカチオン性ポリマーと未反応のハロメチル基とを混合して、アミノ芳香族ポリマー（例えば、アミノポリフェニルスルホン）を有する共通の溶媒中の溶液を形成してもよく、この溶液をキャストリングして、自立式の、または支持されたまたは再強化されたフィルム/膜を形成してもよい。

【0137】

いくつかの実施形態では、形状安定性の陰イオン交換膜であって、それらの横寸法を乾燥状態および湿潤状態の両方で15%内、10%内、5%内、2%以内に維持する陰イオン交換膜が提供される。各々の可能性は、本発明の別々の実施形態に相当する。

10

【0138】

寸法の変化はさらに、以下の特性のうちの1つ以上に起因してポリマー材料の膨張を制限することによって最小化され得る：1) イオノマーポリマーの疎水性部分、2) 架橋の増大および/または3) その上に、またはその中に膜がキャストリングされ製造される寸法的に安定な膜支持体、および/または非イオン性および比較的疎水性のポリマー、例えば、ポリスルホン類、ポリフェニルスルホン類、またはポリエーテルスルホン類またはポリエーテルケトン類などの添加。このような非イオン性および比較的疎水性のポリマーは、電気抵抗を望ましくないレベルまで増大しないように、少量で添加されるべきである。

20

【0139】

上記のように、カチオン性ポリマー（事実上、陰イオン交換膜を形成するために用いられる陰イオン交換ポリマー）は架橋されてもよく、ここではカチオン性ポリマーは、例えば、多官能性ハロメチル化芳香族、オリゴマーまたはポリマー、例えば、好ましくはプロモまたはクロロメチル化ポリフェニレンオキシド、およびそれより好ましくはないが、フッ素誘導体またはヨウ素誘導体由来である。このようなポリマーの例としては、2,6ジメチルポリフェニレンオキシドが挙げられる。それより好ましくないポリマーとしては、プロモメチル化ポリスルホンまたはプロモメチル化ポリフェニルスルホンまたはクロロメチル化ポリスチレン（ハロメチル化反応によって形成される）が挙げられ、ここで架橋は、官能性の多芳香族によるこれらのハロメチル化基の小部分とアミノ基との直接の芳香族部分上での反応によってもたらされ、これには限定するものではないが、アミノ化ポリフェニレンオキシド類またはアミノ化ポリスルホンまたはアミノ化ポリフェニルスルホンまたはアミノ化ポリエーテルスルホン類またはアミノ化ポリエーテルケトンまたはアミノ化ポリスチレンが挙げられる。プロモメチル化およびクロロメチル化ポリマーは、クロロ基よりも比較的反応性であるプロモ基と相互に交換可能であることが理解されるべきである。ポリマーの選択はまた、合成の容易さおよび膜形成溶液内の相対的な反応性によって管理され得る。キャストリング溶液内の低い反応性は、膜を製造する条件を簡易にするために好ましい場合がある。

30

【0140】

いくつかの実施形態では、芳香族環に直接結合されたアミノ基を含んでいる芳香族ポリマーは、エンジニアリングプラスチック、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルケトンエーテルケトン、および下に列挙されるさらに多くのものである。

40

【0141】

本発明の実施形態によるカチオン性ポリマーは、高分子であって、ここで構成単位のマイナーであるが、かなりの割合がイオン化可能であるかもしくはイオン基（本発明のカチオン性ポリマーについては陽性）またはその両方を、非荷電の疎水性ポリマー構成要素とともに有するイオノマーとして公知のポリマーである。このようなポリマーと本発明の実施形態によるイオノマー架橋ポリマーとの組み合わせは、少なくとも膜またはフィルムの幅および長さの寸法において、良好な伝導性を伴い、膨張の程度が低いことで特徴付けら

50

れる膜を生じる。

【0142】

膨張はまた、エンジニアリングプラスチック、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルエーテルケトンから選択され得る、混合物中の不活性なポリマー画分の少量の添加によって低減され得る。これらのポリマーの優れた機械的特性に起因して、支持されていない膜を調製して、膜の厚みを低下することによって十分低い膜抵抗を維持することが可能であり得る。追加の不活性ポリマーの正確な量は、当業者によって容易に決定される。

【0143】

上記のように、好ましいハロメチル化誘導体は、芳香族骨格上にメチル基を含むエンジニアリングプラスチック由来である。いくつかの代表的な実施形態では、このポリマーは、市販の2,6ジメチルポリフェニレンオキシドである。他の芳香族ポリマー、例えば、ポリスルホン類、ポリフェニルスルホン類、ポリエーテルスルホン類またはポリエーテルケトン類（これは芳香族メチル基またはそれより好ましくはないがエチル基もしくはプロピル基を芳香族骨格上に有する）もまた用いられてもよい。

【0144】

陰イオン交換ポリマーを形成するポリマー、アミノ化誘導体を形成するポリマー（実際には、芳香族アミノポリマー）および疎水性ポリマーマトリックスは、以下のポリマー類から選択され得る：縮合重合体化からできているポリマー類、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリ-エーテル-ケトン、ポリエーテル-エーテル-ケトン、ポリエーテルケトン-エーテル-ケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルホンならびに同じポリマー中のスルフィドおよびスルホンの変化型、ならびにポリエーテルケトン類およびポリ-スルホンの他の変化型。従って、好ましいイオン性ポリマーのいくつかのカテゴリーは、以下に由来し得る：ポリスルホン（PSU）、ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリフェニレンスルホキシド（PPSO）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリフェニレンスルフィドスルホン（PPS/SO<sub>2</sub>）、ポリ-パラ-フェニレン（PPP）、ポリ-フェニル-キノキサリン（PPQ）、ポリ-アリール-ケトン（PK）およびポリエーテル-ケトン（PEK）ポリマー、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテル-エーテル-スルホン（PEES）、ポリアリールエーテルスルホン（PAS）、ポリフェニルスルホン（PPSU）およびポリ-フェニレン-スルホン（PPSO<sub>2</sub>）ポリマー；ポリイミド（PI）ポリマーは、ポリエーテルイミド（PEI）ポリマーを含む；ポリエーテル-ケトン（PEK）ポリマーは、ポリエーテル-ケトン（PEK）、ポリエーテル-エーテル-ケトン（PEEK）、ポリエーテル-ケトン-ケトン（PEKK）、ポリエーテル-エーテル-ケトン-ケトン（PEEKK）およびポリエーテル-ケトン-エーテル-ケトン-ケトン（PEKEKK）ポリマーのうち少なくとも1つを含む；ならびにポリフェニレンオキシド（PPO）ポリマーは、2,6-ジフェニルPPOまたは2,6-ジメチルPPOポリマーを含む。好ましいポリエーテル-ケトンポリマーとしては、ポリエーテル-ケトン（PEK）、ポリエーテル-エーテル-ケトン（PEEK）、ポリエーテル-ケトン-ケトン（PEKK）、ポリエーテル-エーテル-ケトン-ケトン（PEEKK）および

【0145】

いくつかの実施形態では、ハロゲン化2,6-ジメチルPPOポリマーを、ハロアルキル基を含んでいる芳香族ポリマーとして用いる。ハロゲン化されたポリマーを形成するための2,6-ジメチルPPOの誘導体化は比較的簡易である。このハロゲン基を、既にポリマー上のメチル基に導入する。誘導体化のプロセスが、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリ(p-フェニレンスルホン)、ポリスチレン類、ポリフェニレンオキシド類、ポリフェニレンスルフィド類、ポリエーテルケトン類（PEK）、ポリエーテルエーテルケトン類（PEEK）またはポリエーテルエーテルケトンケトン類（PEEKK）のよ

10

20

30

40

50

うなポリマー上の全体的なハロメチル基の導入を含む場合、これは好適度が劣る。

【0146】

いくつかの実施形態では、アミノ化ポリマーは、ポリアリールエーテル類、ポリアリールチオエーテル類、ポリスルホン類、ポリフェニルスルホン類、ポリフェニレンスルホン (polyphenylenesulfone)、ポリエーテルケトン類、ポリエーテルエーテルケトン類、ポリピロール類、ポリチオフエン類、ポリアゾール類、フェニレン類、ポリフェニレン-ピニレン類、ポリアズレン類、ポリカルバゾール類、ポリピレン類、ポリ-ヨードフェニル類 (poly-indophenines) および特にポリアリールエーテル類などのポリマー類に基づく。

【0147】

これらのポリマーのいくつかの市販の供給源の例としては以下が挙げられる: Solvay、ICI、および BASF。例えば、Solvay 由来の: RADEL (商標) R ポリフェニルスルホン、UDEL (商標) ポリスルホン、RADEL (商標) A ポリエーテルスルホンおよび SOLEF (商標) フルオロ-ポリマー。

【0148】

いくつかの実施形態では、ポリマーの組み合わせは、ハロメチル化 2, 6 - ジメチル PPO ポリマーおよびアミノ化 RADEL (商標) R ポリフェニルスルホンを含む。四級アンモニウム 2, 6 - ジメチル PPO ポリマーはそれだけでは、良好な機械的安定性を有さない。しかし、少量のアミノ化 RADEL (商標) R ポリフェニルスルホン (例えば、5 ~ 20%) との組み合わせ (ここでは、アミノ基は、ある程度のハロメチル化基と反応された) では、極めて安定な陰イオン交換膜が、ハロメチル基と三級アミンとの反応後に形成されて、四級アンモニウム類が形成され得る。

【0149】

いくつかの実施形態では、非荷電のポリマーが、芳香族エンジニアリングプラスチック、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルエーテルケトンから選択される。このイオノマーおよびアミノ化ポリマーはまた、これらのポリマーの修飾によって (周知の方法によって) 形成されても、またはそれらのモノマーユニットからの合成によって形成されてもよい。後者は、例えば、米国特許仮出願第 2006/0036064 号によって例示される。

【0150】

直鎖状ポリマーまたはわずかに分岐したポリマーに加えて、高度に分岐したポリマーもまた用いて、アミノ化芳香族ポリマーを形成してもよい。実際には、上記の縮合ポリマーはまた、さらに 2 つ以上の官能基を有するモノマーの使用によって分岐されて、さらに高度に官能化されて作製されてもよい。例えば、Fritsch D、Vakhtangishvilli L. および Kricheldorf H R (2002) J of Macromolecular Science A vol 39 (11): 1335 ~ 1347、および J polymer Science A Vol 40 (17): 2967 - 2978 における「Synthesis and functionalization of polyethersulfones based on 1, 1, 1 tris (4 - hydroxy [rho]henyl) ethane」ならびに米国特許出願公開第 2004/0242807 号を参照のこと。

【0151】

アミノ化ポリマーへの誘導体化のための芳香族ポリマーの別の有用なカテゴリーは、ポリフェニレンポリマー、例えば、ポリ (p - フェニレン) およびポリ (p - キシリレン) である。このようなポリマーの例は、米国特許出願公開第 2005/0261459 号に示される。例えば、単価のエンドキャッパー、二価の直鎖状単位および多価の分岐単位を含むポリマーがそこに開示されている。ポリマーの組成物は、3 種のモノマーの比を調節することによって管理され得る。

【0152】

他のポリフェニレンポリマーは、例えば、米国特許第 5, 227, 457 号に開示され

10

20

30

40

50

ており、例えば、米国特許第5,886,130号に開示のような半剛体であり、例えば、米国特許第5,625,010号に開示のような反応性側鎖基、または、例えば、米国特許第5,670,564号に開示のような末端基を有してもよい。ポリフェニレン類はまた、分岐した構造(Kovacicら, Chem. Rev., 1987, 87, 357~379)、または高度に分岐した構造(Kimら, Macromol., 1992, 25, 5561~5572)を有してもよい。

#### 【0153】

メチルまたはアルキルアリアル基上でハロゲン化を形成するために用いられる上記の芳香族骨格ポリマー、ならびに芳香族骨格上でのハロメチル化のためおよびアミノ基を有するポリマーのために用いられるポリマーは、全てが、さらに、部分的に誘導体化されて、十分確立された方法によって、F1、ClもしくはBrのような芳香族環ハロゲン基、またはニトロ基のいくつかに導入され得る。これは、陰イオン交換膜を作製するために用いられる最終ポリマーの酸化安定性を改善するために行われ得る。ハロゲン類およびニトロ基は、ポリマーのための酸化安定剤として公知である。なぜならそれらは、酸化剤がポリマー中で反応し得る部位の数を減らす電子求引基であるからである。ニトロ基またはハロゲン基の置換の程度は、0.1~3 meq/gr、あるいは0.5~2.0 meq/grの範囲で変化し得る。

#### 【0154】

本発明の実施形態によるカチオン性基は、四級アンモニウム、ホスホニウムおよびスルホニウムから選択され得る。上記のように、これらのカチオン性基を有するポリマーは、ハロメチル化ポリフェニレンオキシドのような前駆体ポリマーから作製され得る。より長い鎖のアルキル類、例えば、エチルも用いられてもよい。他のポリマー、例えば、(限定するものではないが)、芳香族縮合ポリマーのハロアルキル化誘導体が用いられてもよい。例としては、四級アンモニウム、ホスホニウムおよびスルホニウム誘導体に容易に変換される、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホンおよびPEEK、PEKEKおよびPEKが挙げられる。

#### 【0155】

四級アンモニウム基は、陰イオン交換部分として、アルキルアンモニウム類、例えば、メチル基に基づく場合がある。基部安定性を要する膜については、四級アンモニウム基を、DABCO(1,4-ジアゾビスクロ-[2,2,2]-オクタン)、1,3-bis(ジメチルアミノ-2,2-ジメチルプロパン)または別のジアミノ(アルカリ安定性であって、四級アンモニウムイオンを形成し得る)から作製してもよい。このような基は、DABCOとして、公知であり、例えば、米国特許第5,660,709号に記載されている。極めて親水性の膜に関して、表面層またはスペーサー、トリ-エタノール-アミンを用いてもよい。

#### 【0156】

四級アンモニウムカチオン性基のイオン交換能は、0.2~5 meq/grの間、0.6~4.0 meq/grの間、1.0~3.5 meq/grの間で変化してもよい。

#### 【0157】

芳香族骨格上にアミノ基を含むポリマー上のアミン含量は、0.4~4 meq/grの間、0.8~3.4 meq/grの間で変化してもよい。

#### 【0158】

本発明の好ましい実施形態では、カチオン性イオノマーおよびアミノ化ポリマーおよび任意の非誘導体化の比較的疎水性のポリマーの組み合わせは、織布または他の強化構造(例えば、包埋網目状構造(net))上で支持されてもよく、ここでは、支持体に対するポリマーの比較的良好的な結合がある。本発明の実施形態による膜は、自立式のフィルムを含むが、また補強材料または基板の上および/または中にポリマーをキャストすることによって形成されてもよい。

#### 【0159】

このような基板は、織ったおよび不織の合成の織布、例えば、ポリプロピレンクロス、

10

20

30

40

50

ポリアクリロニトリルクロス、ポリアクリロニトリル - コ - 塩化ビニルクロス、ポリ塩化ビニルクロス、ポリエステルクロスなどから選択され得る。他の適切な基板としては、ガラスフィルタークロス、ポリ塩化ビニリデンのスクリーン、紙やすり (glass paper)、処理済みセルロース紙電池 (treated cellulose battery paper)、ポリスチレンコーティングガラスファイバーマット、ポリ塩化ビニル紙電池などが挙げられる。

#### 【0160】

いくつかの実施形態では、この膜は、クロス、紙およびマットについて記載された同様の材料の包埋された網目状構造 (net) によって強化されたフィルムである。膜のポリマー構成要素 (単数または複数) と、基板または織布との間で結合があるようにこれらの支持体を改変するために行われ得る修飾としては、限定するものではないが、化学反応、例えば、表面酸化またはスルホン化、グラフト重合化、結合ポリマー (ホモポリマーであってもよいが、最も効果的には、1つの化学的組成および別のグラフト鎖の骨格を有する、グラフトポリマーのブロックコポリマーである) を含む溶液からのコーティングが挙げられる。

10

#### 【0161】

上記のような膜の形成の変数は (ただし限定するものではないが)、架橋の程度、ならびに特性の所望の組み合わせ、例えば、低い抵抗、高い選択透過性、および低い寸法的な膨張、および必要に応じて他のプラスチックまたは膜をシールする能力を達成するための非誘導体化の比較的疎水性のポリマーの存在と組み合わせると一緒に用いられて、最適化されてもよい。例えば、最適化され得る、この変数およびパラメーターとしては以下が挙げられる：

20

1) 架橋およびマトリックスポリマーでの織布強化の使用、これは、架橋されることに加えて、また、疎水性であって、ポリマーサーファクタントを用いるイオン交換材料と適合する。

2) より強化された膜を達成するため、薄い表面層を膜に結合するため、および薄層を支持体上に結合するための架橋の使用。

3) 架橋および織布強化の使用。

4) 疎水性マトリックスポリマーを有する架橋の使用。

5) 熱融着能力および寸法的な安定性を補助するため、ならびに水輸送を低下するための非架橋ポリマーの存在。

30

6) 膜の端部をフレームに対して化学的に封着する、エポキシ樹脂のような試薬と反応され得るアミン基の存在。

7) 酸化能力を増強するために部分的にハロゲン化されるかまたはニトロ化されているポリマーの使用。

8) 低分子量のポリマーではなく高分子量のポリマーの使用。

#### 【0162】

本発明の実施形態による膜は、選択されたポリマー、架橋の化学およびキャストリング製造方法を、織布、クロス、マットまたは網目状構造上のまたは内の強化の選択肢および疎水性ポリマーの添加と一緒に組み合わせることによってそれらの所望の特性を達成し得る。

40

#### 【0163】

本発明のイオン交換膜は、単一層を含んでもまたは複数層 (例えば、2つ以上、3つ以上の層) を含んでもよい。各々の層は、同じまたは異なるイオン交換能、架橋ポリマーの量、および (用いられる場合) 疎水性ポリマーの添加物を有し得る。いくつかの実施形態では、これらのパラメーターの各々は層の間で異なってもよい。

#### 【0164】

表面層は、ファウリングを最小限にするために、両性であっても、または混合荷電であってもよい。この表面層の組成物はまた、中性の、正にまたは負に荷電された表面であってもよく、これによって膜の最適化で供給溶液を得ることが可能になる。

50

## 【0165】

本発明の実施形態によるエンジニアリングプラスチックのアリアルミノ誘導体は、ニトロまたはアミノ含有ポリマー由来であってもよい。多くの方法が当該分野で公知である。ニトロ誘導体へのニトロ化および次にアミノ誘導体化ポリマーへのニトロ誘導体の還元を用いられる手順の例は、例えば、W. H. DalyおよびS. LeeおよびC. Rungaroonthaikul「Modification of Condensation Polymers」第1章、Chemical Reactions on Polymers, ACS Symposium Series 363 (1988)に示される。ニトロ化の程度が比較的高い場合、ニトロ基のごく部分的な還元が行われる場合があり、残りのニトロ基は、酸化安定性を向上するために用いられる場合がある。

10

## 【0166】

クロロおよび/またはプロモ - メチル誘導体を形成するための芳香族ポリマーのハロメチル化のための方法は当該分野で周知である。プロモメチル化誘導体を形成するための2,6ジメチルポリフェニレンオキシドの臭素化のための例示的な方法は、米国特許第5,028,337号および同第5,151,182号に示される。他の方法もまた、公知であり、ここでは、四塩化炭素溶媒を、クロロベンゼンのような他のさらに環境親和性の溶媒によって置き換えてもよい。芳香族環上の部分的な塩素化またはプロモ化のための方法はまた、最終の陰イオン交換ポリマーの酸化安定性を増強するためにも用いられてもよい。

## 【0167】

陰イオン交換膜の適用

電気透析(ED)は、イオン交換膜を含んでいるスタックを通じて電流を通過させることによって、イオンがフィードからブライン溶液に移される脱塩技術である。EVは、濾過プロセスで行われるように、供給水から塩を除去し、溶質から水を除去するのではない。従って、逆浸透(RO)とは異なり、これは、比較的少量の塩、または硝酸塩のような少量の望ましくない塩を含有する汽水(半塩水)の処理のために特に有利である。EDでは、高濃度の溶質は、高圧を必要とせず、種々の汚染物質を、ROよりも良好に取り扱うことができる。従って、EDは汽水の脱塩におけるブライン除去の、重大で、現在高価で、未解決の問題を解決し得る。EDはまた、海水の処置において、およびRO中で濃縮物の処理のために有用であり得る。その完全な能力を達成するために、EDは、いくつかの現在の技術的な問題例えば、修理および維持に關与する、EDスタックの高コストおよび操作上の問題を克服しなければならない。

20

30

## 【0168】

WO2009077992は本発明の出願人らに対して、EDユニットの特有のモジュールセル設計を開示する。本出願に記載される1つの重要な態様は、形状安定性の陽イオン交換膜であって、これは良好な選択性、低い抵抗を有し、モジュール構造に結合され得る。最先端の陽イオン交換膜は、必要な基準のいくつかに到達するが、それらは全ての基準を満たすわけではない。例えば、良好な伝導性を有するイオン交換膜は、十分な形状安定性を有さない。本発明の実施形態による膜は、これらの要件の全てを満たし得る。

## 【0169】

本発明の実施形態による膜は、EDの全てのバージョン、ならびにEDR、EDIおよびREDなどの電気 - 膜の慣習的な適用について用いられ得る。

40

## 【0170】

本発明の実施形態による膜はまた、ドナン透析、すなわち、膜を横切るイオン交換によるある程度の陰イオンの除去のために、および拡散透析(ここでは、いくつかの構成要素が優先的に膜を通過する)のために用いられ得る。このような分離プロセスの例は、タンパク質およびより大きい成分を保持しながら、水溶液から溶質を除去することである。本発明の実施形態による陰イオン交換膜は、高い効率の透析モジュールを作製するために用いられ得る良好な選択性、高い伝導性および形状安定性を有する。

## 【0171】

50

いくつかの実施形態では、本発明のポリマー材料の組み合わせを用いて、イオン交換膜の間で置き換えられる場合があり、かつ有意に膜分極を低減して、有意にプロセスの効率を向上する、イオン伝導性スペーサーを製造するためのスペーサーのためのコーティングを作製する（例えば、米国特許第6,090,258号を参照のこと）。本発明の実施形態によるコーティングされたスペーサーは、改良された電気伝導率、ならびに当該分野で公知のスペーサーと比較して改善された化学的安定性および寸法上の安定性を有し得る。

【0172】

分極は、濃度の局所的な変化であり、イオン輸送現象から生じ、膜のすぐ近傍での溶液中の塩の枯渇によって生じる高い電気抵抗をもたらす。強力な分極は、ファウリングを促進して膜の損傷を生じる、pH変化をともなう「水の分離」を生じる。分極のこの効果は、本発明の実施形態による陰イオン交換コーティングを有する膜の間のスペーサーをコーティングすることによって最小限になり得る。例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンもしくはポリオレフィンのコポリマーまたはそれらの混合物の網目状構造の形態でのスペーサーは、陰イオン交換コーティングを形成するための本発明の実施形態によるポリマーの組み合わせを含んでいる溶液でコーティングされてもよい。本発明の実施形態による組成物および方法を用いることによって、より強力かつより容易に行われる陰イオン交換スペーサーコーティングが提供され得る。

【0173】

本発明の実施形態による膜は、2つの異なる供給流の塩濃度の相違が、電圧および電流を生じるために用いられ得る逆電気透析 (Reverse Electrodialysis) (RED) で利用されてもよい。

【0174】

いくつかの実施形態では、本発明による膜は、異なる価数の陰イオンと透析システムの酸との間の先鋭な分離をもたらす。ナノ濾過を適用すれば、浸透物は、Hoffer, E. および Kedem, O. 酸のネガティブリジェクションおよび超濾過によるイオンの分離 (Negative rejection of acids and separation of ions by ultrafiltration) Desalination 5, 167 (1968) に示されたように、供給物よりも濃縮され得る（いわゆるネガティブリジェクション）。この効果は、ドナン効果に起因して不浸透性塩の存在によって増強される (M. Perry および C. Linder, Desalination, 71, 233~245, (1989))。従って、酸マイニング濃縮溶液 (acid mining liquors) の極めて有効な処置が実行可能である。

【0175】

#### ポリマーの調製

以下の説明は、アミノ化ポリフェニルスルホンについて、および2,6ジメチルポリフェニレンオキシドについての特定の例であって、単なる例示目的のものを含む。以下においておよび実施例において、PPOという略号は、2,6ジメチルポリフェニレンオキシドを表し、PPSUは、ポリフェニルスルホンを表す。

【0176】

#### アミノ化ポリフェニルスルホン (PPSUNH<sub>2</sub>) の調製：

##### PPSUのニトロ化：

- 1) 20gのPPSUを、200mlのクロロホルム (CP) に溶解する。
- 2) 機械的スターラーを備える丸底フラスコに、160mlのクロロホルム (CP) を充填し、次いで4mlのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および4mlのHNO<sub>3</sub> 70%を添加した。この溶液を30分間攪拌する。
- 3) (1)のPPSU溶液をフラスコに注ぐ。
- 4) そのフラスコを、反応混合物に添加する20mlのクロロホルムで洗浄する。この混合物は緑になり、次いでオレンジになり、次に赤に変わる。その反応を3時間続ける。
- 5) その混合物をメタノール中に沈殿し、濾過し、空気中で乾燥し、水で洗浄し、メタノールで洗浄して乾燥する。

10

20

30

40

50

## 【0177】

最終生成物の窒素元素のパーセンテージ(%N)を、当業者に公知の分析の実験方法によって決定してもよい。この%Nは、例えば、3.3~3.8%に変化し得る。

## 【0178】

PPSUNO<sub>2</sub>の還元:

1) 6gのPPSUNO<sub>2</sub>を70mlのジメチルホルムアミド(DMF)分析物中に溶解する。

2) 18gのSnCl<sub>2</sub>水和物、分析物を、窒素雰囲気下で溶液に添加する。

3) この溶液を一晩攪拌し、次いで氷で沈殿して、水で洗浄し、HCl溶液で洗浄し、再度水で洗浄して、pHを中性にする。

4) この沈殿物を、メタノールで洗浄し、空气中で乾燥する。次いで、これをDMFに溶解し、冷アンモニア溶液で沈殿し、水で洗浄し、メタノールで洗浄して、最初に空气中で乾燥し、次いで真空オープン中で、50℃で乾燥する。

10

## 【0179】

低MW画分からの2,6ジメチルポリフェニレンオキシドの精製:

低分子量画分から高分子量画分を分離するための種々の方法は、当該分野で周知であり、低分子量画分はより良好な特性を示す場合が多い。このような精製方法の1例は、以下のとおりである: 400gr.の市販等級の2,6ジメチルポリ(フェニレンオキシド)ポリマーで、0.49dl/gという固有粘度を有する微細粉末型(これはAldrich Companyから入手可能)を、機械的攪拌下で約2リットルのメチルエチルケトンを用いて還流させて、スラリーを形成する。次いで、このスラリーを、温かいままで、粗焼結ガラス濾過器を通して濾過し、それによって、部分的に精製されたポリマーを固体型で回収する。この回収されたポリマーを約1リットルの新鮮なメチルエチルケトンで洗浄する。このポリマーを、上に示されるように、再度灌流し、濾過し、洗浄して、さらに精製されたポリマーを得る。このポリマーを、得られた濾過物が透明かつ無色になるまで洗浄する。このポリマーを、真空オープン中で、約80℃で一定重量まで乾燥する。ポリマー収率は約78%である。回収されたポリマーは、0.59dl/gという固有粘度を有するが、合わせた濾液(抽出部分)は、約0.34dl/gという固有粘度を有する。

20

## 【0180】

アミノポリマーに対するハロメチル化ポリマーの典型的な比は、98/2~50/50、95/5~75/25である。非誘導体化ポリマーのような他の非反応性のポリマー、例えば、PSUまたはPESまたはPEEKを添加する場合、それらは、総ポリマー含量の最大50%まで、または5~30%の範囲で添加されてもよい。他の非反応性の基が、F、ClおよびBrとして芳香族に直接結合されるハライドならびにニトロ基などの他の基のように、ハロメチル化のポリマー骨格およびアミノポリマーに付加されてもよい。芳香族骨格中にこのような基を導入するための方法の例は、技術および特許文献で十分に文書化される。このような基の導入は、最終のポリマーの酸化安定性を、従って考案されたフィルムおよび膜の酸化安定性を向上し得る。

30

## 【0181】

本発明の実施形態による膜の選択透過性は、以下の方法を用いて決定され得る:

40

## 【0182】

膜は、特徴づけの前に30℃で0.1~1NのNaCl溶液中で平衡化される。膜の選択透過性は、膜電位を測定することによって決定される。膜電位測定のために用いられる実験セルは、膜で閉鎖された3.14cm<sup>2</sup>の面積の環状ウィンドウで隔てられた2つの区画を有する。電位に対する境界拡散層の効果を最小化するために、両方の区画の溶液を、磁気スターラーで激しく攪拌する。膜電位測定は、異なる濃度、例えば、0.1~0.2Nおよび0.5~1NのNaCl溶液を用いて行う。膜を横切って発生する電位差(E<sub>m</sub>)は、試験した膜の両側に配置された1対のAg/AgCl参照電極を用いて測定する。

## 【0183】

50

陰イオンの輸率  $t$  は、以下のように測定電位から算出され：

$$t = 1 / 2 + E_m / (2 E_{I d e a l})$$

ここで理想電位  $E_{I d e a l}$  は以下によって示される

$$E_{I d e a l} = (R T / n F) * \ln (C_{1-} / C_{2-})$$

【0184】

膜抵抗の測定は、以下の方法を用いて行ってもよい：

【0185】

膜は、特徴づけの前に 0.1 ~ 1 N の NaCl 溶液中で、30 分で平衡化する。膜の比伝導率を、固定形状および明確に定義された形状を有するフローセル中で測定する。このセルは、研究した膜によって隔てられる 2 つのチャンバから構成される。各々のチャンバは、白金黒でコーティングされた白金電極を備える。0.1 N の NaCl 溶液を、蠕動ポンプによって各々のチャンバを通して循環させる。セルの電気伝導率は、2 つのチャンバを隔てる膜の有無である、導電率計 (El-Hamma Instruments, Israel, model TH-2300) によって測定した。1 cm<sup>2</sup> あたりの膜伝導率である  $k_m$  は次に、以下の式を用いる 2 つの測定の伝導率の差から算出する：

$$S / k_m = S (1 / k_{c m} - 1 / k_{c s})$$

$k_m$  は、膜の伝導率であり、 $k_{c m}$  および  $k_{c s}$  はそれぞれ、膜の有無における 1 膜面積あたりのセルの伝導率である ( $k_{c m}$  - 膜ありのセル； $k_{c s}$  - 溶液のみのセル)、そして  $S$  は測定された膜の面積である。伝導率の逆数は、膜抵抗である：

$$R_m = 1 / k_m$$

【0186】

以下の実施例は、本発明の特定の実施形態をさらに詳細に図示するために提示される。しかし、それらは、本発明の広範な範囲を限定すると解釈されるべきではない。当業者は本発明の範囲から逸脱することなく、本明細書に開示の原理の多くの変化および改変を容易に考案し得る。

【0187】

実施例

実施例 1：

ポリマー誘導体の調製

Radel 5900 ポリフェニルスルホン (PPSU) を、W. E. Daly、S. Lee および C. Rungaroonthaikul、「Modification of Condensation Polymers」: Chemical Reaction on Polymers, 第 1 章, 4 ~ 23 頁, ACS Symposium Series, Volume 364, 1988 に記載され、上記で詳細に示される手順によって、硝酸処理して、アミノ誘導体に還元し、2.8 meq / gr - NH<sub>2</sub> 基を有する PPSUNH<sub>2</sub> ポリマー誘導体を得た。

【0188】

さらに、2,6ジメチルポリフェニレンオキシド (PPO) は、Aldrich から購入した。もとのポリマー (PPO) または PPO の高分子量画分に対して、2,6ジメチルポリフェニレンオキシドのプロモメチル化 (精製後) を、米国特許第 4468501 号に記載の手順に従って行った。例えば、2.98 meq / gr という Br 容量 (NMR で決定) を形成するために、12.5 gr の PPO (0.104 モル) および 4 ml (0.075 モル) の臭素を用いた。PPO を 160 ml のクロロベンゼン (純粋、Carlo Erba) 中に溶解し、次いで還流させた。還流下で臭素を 2 時間にわたって緩徐に添加し、全ての臭素を添加した後、加熱をさらに 30 分間継続した。3.7 meq / gr という Br 容量 (NMR で決定) を作製するために、25 gr の PPO (0.208 モル)、8 ml (0.15 モル) の臭素および 320 ml のクロロベンゼンを用いた。臭素化は、クロロベンゼンの代わりに四塩化炭素を用いて米国特許第 5,028,337 号に記載の手順を用いて行ってもよい。Br の濃度および反応時間の条件を調節することによって、異なるプロモメチル化濃度の範囲が、1 meq / gr 未満から 4 meq / gr より上で

10

20

30

40

50

達成され得る。

【0189】

同じ臭素化反応を、2,6ジメチルポリフェニレンオキシドのサンプル上で、高分子量画分からの低分子量画分の分離なしに行い、臭素化の程度が上記のように調節され得るプロモメチル化ポリマーを得た。これらのプロモメチル化2,6ジメチルポリフェニレンオキシドはまた、良好な結果をともなって下に記載されるようにフィルムおよび膜を形成するために用いられてもよい。

【0190】

実施例2

自己支持性フィルムとしての陰イオン交換膜の調製

実施例1のポリマーから陰イオン交換フィルムを調製するために、下の溶液1および2の両方を調製した。溶液1および2の両方を3時間攪拌し、次いで溶液2を溶液1に添加し、その混合物をさらに1時間攪拌した。次いで、その溶液を、200ミクロンの湿ったフィルム厚に対してキャストイングして、オープン中で85で乾燥した。実施例1のポリマーを用いる、本明細書に記載のような膜を形成するための手順の模式図を図1に示す。

溶液1:

PPOBr (V101またはV137)	1.24 g.	
テトラヒドロフラン (THF) (分析用)	10 ml.	
CH <sub>3</sub> OH (CPまたは技術)	1.5 ml	20
トリエチルアミン (分析用)	0.4 ml	

溶液2:

PPSUNH <sub>2</sub> (%N > 3)	140 mg.
DMF (分析用)	6 ml

【0191】

次いで、乾燥したフィルムを、トリエチルアミンの飽和水溶液中に2日間浸漬し、次いで水で洗浄した。IECを決定するために、フィルムをNaOH (1N) 中に2日間浸漬した。そのフィルムを中性のpHまで再度水で洗浄し、次いで秤量した小片を0.01NのHClの測定した容積中で平衡化し、カチオン電荷の能力を、0.05NのNaOHを用いる逆滴定によって測定した。抵抗および輸率は、上記のように測定した。

【0192】

陰イオン交換フィルムの調製および能力の詳細は、下の表1に示す。

【0193】

40Fとして示されるフィルムを、ガラスシート上のキャストイングによって入手した。フィルム厚は83 μmであった。能力の低い(2 meq/g) PPOBrと能力の高い(3 meq/g) PPOBrとの混合物を、80:20の重量比で用いた。フィルム40Fは、4つの層を備え、各々の層は、表1に特定されるポリマー組成物から構成される。各々の層は、85で1時間硬化しながら、アプリケーター (Applicator) (Elcometer社のMotorized Film Applicator 4340)によって前の層上にコーティングした。

【0194】

フィルム41Fは、ポリマー組成物をガラス皿中でキャストイングすること、およびオープン中で、1時間85で硬化することによって得た。フィルム厚は、101 μmであった。ポリマー組成物41Fでは、1.24gのPPOBrは、能力の低い(2 meq/g) 1.116gのPPOBrおよび能力の高い(3 meq/g) 0.124gのPPOBrを、すなわち90:10の比で含む。

【0195】

フィルム42Fは、ポリマー組成物のガラス皿中のフリーキャストイング、およびオープン中で、1時間85で硬化することによって得た。フィルム厚は、87 μmであった。ポリマー組成物42Fでは、1.24gのPPOBrは、能力の低い(2 meq/g)

10

20

30

40

50

0.744 gのPPOBrおよび能力の高い(3 meq/g) 0.496 gのPPOBrを、すなわち60:40の比で含む。

表1 - 自立式フィルムとしての陰イオン交換膜

【表1】

フィルムの組成	抵抗 ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	陰イオンの輸率 0.1N~0.2N	陰イオンの輸率 0.5N~1N	能力 (meq/g)
40F ガラス上のキャストインクによって得られるフィルム  第一層: 90%PPOBr [ (2meq/g) / (3meq/g)=80 / 20]、 TEA, 10%PPSUNH <sub>2</sub> 。 層2~4: 第一層と同じ。 アプリアケータ-V=2、 H=200 $\mu\text{m}$	1.4	0.965	0.873	1.59 (逆滴定)
41F 皿中のキャストインクによって得られるフィルム  90%PPOBr [ (2meq/g) / (3meq/g)=90 / 10]、 TEA, 10%PPSUNH <sub>2</sub> 。	2.9	1.01	0.920	1.15 (標準滴定)
42F 皿中のキャストインクによって得られるフィルム  90%PPOBr [ (2meq/g) / (3meq/g)=60 / 40]、 TEA, 10%PPSUNH <sub>2</sub> 。	3.3	0.991	0.898	1.06 (標準滴定)

10

20

30

40

50

## 【0196】

上記の全てのフィルム（表1に示す）は、数日間にわたって水溶液中に浸した後、その長さおよび幅において3%未満の増大、ならびにその厚みにおける10%未満の増大があった。

## 【0197】

実施例3支持された陰イオン交換膜調製

本実施例では、複数層の陰イオン交換組成物を、芳香族ポリエステル織布のクロス上にコーティングする。

材料

THF、DMF、TEA(CP)

メタノール(技術的)

10

## 【0198】

陰イオン交換フィルム調製および能力の詳細は、下の表2に示す。

## 【0199】

膜40M1および40M2は、上記の手順によって製造した。能力の低い(2meq/g)PPOBrと能力の高い(3meq/g)PPOBrとの混合物を、80:20の重量比で用いた。1.24gのPPOBrは、能力の低い(2meq/g)0.992gのPPOBrと能力の高い(3meq/g)0.248gのPPOBrとを含む。膜40M1は、2層のポリマーから、および膜40M2は4層のポリマーからなる。PPOBrおよびPPSUNH<sub>2</sub>は、上記のように調製した。

20

## 【0200】

2,6ジメチルポリフェニレンオキシドのプロモメチル化は、米国特許第4468501号に記載の手順に従って行った。例えば、2.98meq/grというBr容量(NMRで決定)を作製するために、12.5grのPPO(0.104モル)、4ml(0.075モル)の臭素を用いた。クロロベンゼン(純粋、Carlo Erba)の量および時間は、160mlであって、2時間の還流および4時間の加熱を加えた。3.7meq/grというBr容量(NMRで決定)を作製するために、25grのPPO(0.208モル)、および8ml(0.15モル)の臭素を用いた。クロロベンゼン(純粋、Carlo Erba)の量は、320mlであって、3時間の還流および1/2時間の加熱を加えた。

30

## 【0201】

溶液の調製

1. 所定の能力を有する1.24gのPPOBrを、カバーのあるボトルに入れて、15mlのTHFを添加して、完全に溶けるまで攪拌した。

2. 2mlのメタノールを添加して、PPOBrを溶解した。メタノール添加によって得られる白色ゲルを攪拌によって溶解した。

3. ゲルの完全な溶解後、0.4mlのTEAをボトルに注いで、反応を行うまで室温で3時間攪拌した。

4. 並行して、140mgのPPSUNH<sub>2</sub>をカバーつきの別のボトルに入れて、8mlのDMFを添加して、1時間攪拌した。

40

5. 反応の3時間後、PPSUNH<sub>2</sub>を含む第二のボトルを、PPOBrを含む第一のボトルに注ぎ、混合を1時間継続した。

6. 得られた混合物を、アプリアケーター(Applicator)(Elcometer社のMotorized Film Applicator 4340)の使用によって陰イオン交換膜調製のために用いた。

## 【0202】

表2の膜の調製

1. 市販のポリエステル織布を、膜支持体として用いた。織布の厚みは87μmであった；重量は45.87g/m<sup>2</sup>であった。この織布をなんら前処理することなく用いた。

50

織布の小片を、紙テープ Perfect の使用によってガラスシート上に固定した。

2. 固定織布を有するガラスシートをアプリケーター (Applicator) のプレートに置いた。15 ml のポリマー混合物を、ブレードにそって注いで、各々の層を形成した。アプリケーターの速度は、2 であり、ブレードの高さは 200  $\mu\text{m}$  であった。

3. 各々の層の調製後、膜を直ちにオープン中に 1 時間 85 でおいた。その後の層は、冷却した前の層の上のみおいた。

4. 仕上がった膜を、水の入った浴を用いることによってガラスシートから取り外し、TEA の 5% 水溶液中に 2 日間、攪拌しながらおいた。

5. TEA 中で 2 日後、この膜を、TEA 臭が完全になくなるように脱イオン水中で注意深く洗浄し、風乾し、次いでオープン中に、85 で 1 時間おいた。

6. 乾燥した膜を IEC 決定のために秤量して、1 N の NaOH 中に 48 時間入れた。後に OH - 型 IEC への膜の変換は、標準滴定法によって決定した。

表 2 - 支持された陰イオン交換膜および自立式のフィルム

【表 2】

膜の組成	抵抗 ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	輸率 0.1N~0.2N	輸率 0.5N~1N	能力 (meq/g)	
39M2 前処理：エタノール /H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /グリセロール中の PstyOHの1%溶液 第一層：90%PPOBr (2meq/g)、 TEA, 10%PPSUNH <sub>2</sub> 。 層2~3：第一層と同じ。 アプリアクター-V=2、H=200 $\mu\text{m}$	5.0	0.973	0.868	0.34	10
40M1 前処理なし。 第一層：90%PPOBr [ (2meq/g) / (3meq/g)=80/20]、 TEA, 10%PPSUNH <sub>2</sub> 。 第二層(第一層と同じ)。 アプリアクター-V=2、H=200 $\mu\text{m}$	5.1	0.993	0.926	0.42	20
40M2 前処理なし。 第一層：90%PPOBr [ (2meq/g) / (3meq/g)=80/20]、 TEA, 10%PPSUNH <sub>2</sub> 。 層2~4(第一層と同じ)。 アプリアクター-V=2、H=200 $\mu\text{m}$	3.4	0.999	0.968	0.68	30
40F 膜40M2調製によって得 られるフィルム。 第一層：90%PPOBr [ (2meq/g) / (3meq/g)=80/20]、 TEA, 10%PPSUNH <sub>2</sub> 。 層2~4(第一層と同じ)。 アプリアクター-V=2、H=200 $\mu\text{m}$	1.4	0.965	0.873	1.59	40

【0203】

上記の膜およびフィルムの全て(表1および表1に示す)は、湿した後、その長さおよ

び幅において3%未満の増大、ならびにその厚みにおいて10%未満の増大があった。

【0204】

実施例4

ED中の陰イオン交換膜の分極を減らすために、ある層を、既存の層よりも高いイオン交換能力を有する表面上に置く。従って実施例3の膜40M2を繰り返し、ここでは第四層を改変して、その結果高い能力(3meq/g)を有するPPOBrのみを、PPSUNH<sub>2</sub>と組み合わせて用いる。言い換えれば、90%のPPOBrは、3meq/gのポリマーしか含まない(2meq/gのポリマーはない)。

【0205】

実施例5

実施例4と同様に、ED中の陰イオン交換膜の分極を減らすために、追加の第五層を、第五層が改変されている実施例3の膜40M2に追加し、その結果、高い能力(3.3meq/g)を有するPPOBrのみを、PPSUNH<sub>2</sub>と組み合わせて用いる。言い換えれば、90%のPPOBrは、3.3meq/gのポリマーしか含まない(2meq/gのポリマーはない)。

【0206】

実施例6

実施例4と同様に、陰イオン交換膜の分極を減らすために、それらを、実施例2のフィルム41Fでコーティングする。このフィルムを、90%PPOBr(3meq/g)、TEAおよび10%PPSUNH<sub>2</sub>の追加の層でコーティングする。

【0207】

実施例7

実施例6を、追加的な層を追加して繰り返し、この追加的な層は、実施例6の最終層と同様の組成物を有し、ただし以下を改変している：10%PPSUNH<sub>2</sub>を、アミノ基(1.7%のN)およびスルホン酸基(1.2meq/g)の両方を含むポリフェニルスルホンで置き換えている。さらに、PPOBrおよびSPPSUNH<sub>2</sub>は50/50の比である。0.2%のポリマーを含有している溶液を表面コーティングのために用いる。最終の膜は、表面水で通常見出されるフミン酸の存在下で有意にファウリングが低下している。

【0208】

実施例8

EDユニットセルにおける膜の特徴付け

陰イオン交換膜を、下に記載の手順に従って、単一のEDセルユニット中でチェックした。電気透析の単一セルシステム(模式図は図2に示す)は、EDイオン交換膜を検査するための装置を提供する。このシステムは、1つの透析セル、2つのブラインセルおよび2つの電極セルを提供する、1対の陰イオンおよび陽イオンの交換膜から構成されるPlexiglas(登録商標)EDセルを備える。単一のセルをDC電源に、および4つのタンクに接続する：2つのタンクは電極溶液用(CおよびA)、1つは、希釈液用(D)および1つはブライン用(B)(図2)。これらのタンク中の溶液は、セルを通じてポンプで流、バッチ操作でタンクに戻る。温度をほぼ25℃に保持するために、恒温水循環槽を希釈タンクに接続する。伝導率およびpH電極を、希釈タンクに浸漬して、オンライン測定を得る。セルの電圧を、マルチメーターに接続される参照電極によって測定する。電源、pH計、導電率計およびマルチメーターを、実験の間に全てのデータを受容するPCコンピューターに接続する。

【0209】

このユニットセル内に、実施例6の膜40M2を、カウンター膜としてAsahi Glass陽イオン交換膜(「Asahi CEM」)を用いて試験した。希釈溶液の濃度は、NaClの0.005Nおよび0.01Nであって、ブライン濃度は、0.3NのNaClであった。全ての実験における線流速は、15cm/secであって、膜の活性面積は、22.5cm<sup>2</sup>であった。塩分離の有効性、限界電流および脱塩の時間を測定し

10

20

30

40

50

て、AEMが同じカウンターCEMを有するAsahi AMF(「Asahi AEM」)であるユニットセルと比較した。

【0210】

ED脱塩を、0.7~1Vの定電圧を用いて行う。この領域では、40M2-Asahi CEM対を用いる脱塩は、2つのAsahi膜を用いる脱塩程度には少なくとも有効であった。有利なことに、40M2-Asahi CEM対による電気透析は、より高い電流密度を有する2つのAsahi膜よりも低いセル抵抗を示した。40M2膜は、さらに利点があった-これは、Asahi膜によるかなり高い膨張に比較して、10%低い、有意に低い程度の膨張を示した。

【0211】

従って、この結果により、AEM 40M2は、広く用いられる市販のAEM膜の1つほどよくない程度によい。

【0212】

#### 実施例9

##### コーティングしたスペーサー

コーティングしたスペーサーを、0.6mmの厚みを有するポリプロピレン網目状構造(netting)Vexar(登録商標)(DuPont)から調製した。全てのスペーサーを、濃 $H_2SO_4$ 中で48時間、事前処理して、脱イオン水を用いて注意深くリンスして、乾燥した。次に、このスペーサーを、アセトン中のエポキシ3M Scotch-Weld(登録商標)の2%溶液中に浸漬して、振盪して過剰の溶液を除去し、15分間排水して、オープン中に85°Cで1時間置いた。以下のコーティング溶液を、全てのサンプルについて用いた：THF/DMF(容積として15/8)の溶液中のPPOBr/TEA/PPSUNH<sub>2</sub>(重量比で82/10/8)の8.5%溶液。このスペーサーを、50mlのTHFで希釈したコーティング溶液中に10回浸漬し、各々のディップの間には85°Cで30分乾燥した。次いでそのサンプルを10%のTMA水溶液中に2日間浸漬した。注意深く洗浄した後、そのサンプルをTMAの臭気が除去されるように0.01NのHCl中で2時間条件付けした。IECを、0.05NのNaOHによる逆滴定によって測定した。次いでそのサンプルを7日間50°Cで0.1NのNaCl中で条件付けした。典型的なIECは、2.14meq/grであった。このスペーサーを、実施例8に記載と同じ膜を有するユニットセル中に入れた場合、0.01N~0.004Nの脱塩に必要な時間は、約40%まで短くなった。

【0213】

特定の実施形態の前述の説明は、本発明の一般的性質を完全に明らかにしよう。本発明の一般的性質は、他では、現在の知識を加えることによって、過度の実験なく、全般的概念から逸脱することなく、そのような特定の実施形態の種々の適用に対して容易に改変および/または適合可能であり、従ってこのような適合および改変は、開示された実施形態の意味および等価物の範囲内であると理解されるものとする。本明細書で使用される用語または術語は、説明の目的であって限定の目的ではないことが理解されるべきである。種々の開示された化学的構造および機能を行うための手段、材料および工程は、本発明から逸脱することなく種々の別の形態をとる場合がある。

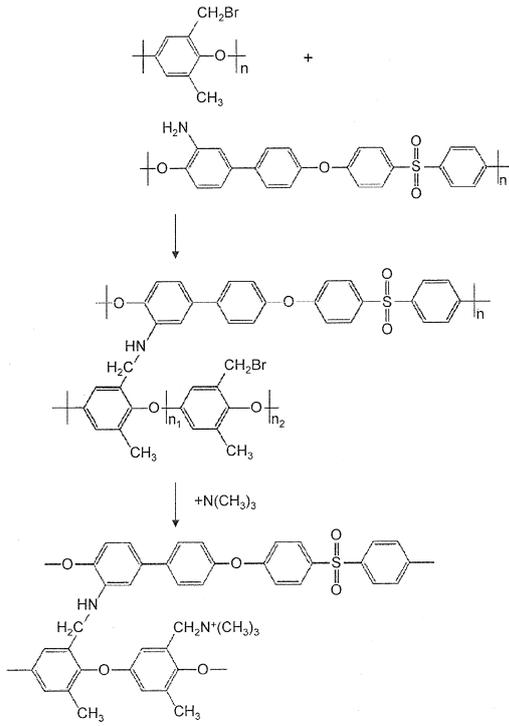
10

20

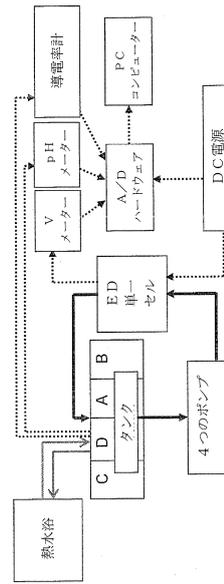
30

40

【 図 1 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
C 0 9 D 171/08 (2006.01) C 0 9 D 125/16  
C 0 9 D 181/04 (2006.01) C 0 9 D 171/08  
C 0 9 D 181/04

(72)発明者 ケデム, オラ  
イスラエル国, 3 4 7 5 2 ハイファ, 1 2 エデル ストリート  
(72)発明者 メスサレム, ラミ  
イスラエル国, 8 4 9 6 5 オメル, 2 5 ハゲフェン ストリート

審査官 大村 博一

(56)参考文献 特開2003-038965(JP,A)  
特開2003-155361(JP,A)  
特開2003-096219(JP,A)  
特開平06-271688(JP,A)  
特開平06-172559(JP,A)  
特開平06-080799(JP,A)  
特表2002-543244(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 8 J 5 / 0 0 - 5 / 0 2 ; 5 / 1 2 - 5 / 2 2  
C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0  
C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0  
B 0 1 J 4 1 / 1 2  
B 0 5 D 1 / 1 8