

公 告 本

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：91135853

※IPC分類：C08J⁵/₂₀, B01J²⁰/_{28, 20/_{26, 20/₃₀}}
G01N³⁰/₄₈

※申請日期：91-12-11

壹、發明名稱

(中文) 有機多孔質體，其製造方法及有機多孔質離子交換體

(英文) ORGANIC POROUS MATERIAL, PROCESS FOR MANUFACTURING THE
SAME, AND ORGANIC POROUS ION EXCHANGER

貳、發明人(共2人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 井上洋

(英文) Hiroshi INOUE

住居所地址：(中文) 日本國東京都江東區新砂1丁目2番8號 オルガノ株式会社
內

(英文) c/o ORGANO CORPORATION, 2-8, Shinsuna 1-chome, Koto-ku,
Tokyo 136-8631 JAPAN

國籍：(中文) 日本

(英文) Japanese

參、申請人(共1人)

申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 奧璐佳璫股份有限公司

(英文) ORGANO CORPORATION (オルガノ株式會社)

住居所或營業所地址：(中文) 日本國東京都江東區新砂1丁目2番8號

(英文) 2-8, Shinsuna 1-chome, Koto-ku, Tokyo 136-8631 JAPAN

國籍：(中文) 日本

(英文) Japanese

代表人：(中文) 橋本勉

(英文) Tsutomu HASHIMOTO

發明人 2

姓名：(中文) 山中弘次

(英文) Koji YAMANAKA

住居所地址：(中文) 同1

(英文) Ditto

國籍：(中文) 日本

(英文) Japanese

發明人 3

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文)

(英文)

發明人 4

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文)

(英文)

發明人 5

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文)

(英文)

發明人 6

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文)

(英文)

捌、聲明事項

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為：_____

本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 日本；2001/12/21；2001-390011
2. _____
3. _____
4. _____
5. _____
6. _____
7. _____
8. _____
9. _____
10. _____

主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

個。在中孔半徑未滿 $0.01 \mu\text{m}$ 時，則液體或氣體透過時之壓力損失係變得非常大，因此，並不理想。另一方面，在中孔半徑超過 $100 \mu\text{m}$ 時，則液體或氣體和有機多孔質體或有機多孔質離子交換體間之接觸係變得不充分，結果，吸附特性或離子交換特性係降低，因此，並不理想。有機多孔質體和有機多孔質離子交換體之構造，係可以藉由成爲前述連續氣泡構造，均勻地形成巨孔群或中孔群，同時，還比起 F. Svec, Science, 273, 205 ~ 211 (1996) 等所記載之粒子凝集型多孔質離子交換體，還更加使得細孔容積變得非常大。

本發明之有機多孔質體和有機多孔質離子交換體，係還使得細孔分布曲線主波峰之半值幅寬 (W) 除以該主波峰半徑 (R) 之值 (W/R) 成爲 0.5 以下。細孔分布曲線係藉由水銀壓入法而求得之所謂細孔分布微分曲線。該細孔分布曲線主波峰之半值幅寬係指由細孔分布曲線之底線開始之該主波峰高度 H 之一半高度 $H/2$ 之該主波峰幅寬，顯示前述 (W/R) 值越小，則細孔分布係越加銳利。在本發明之有機多孔質體和有機多孔質離子交換體，於 (W/R) 值成爲 0.5 以下時，則藉由均勻地存在形成連續氣泡構造之巨孔群和中孔群，中孔分布變得銳利，而格外地提高吸附特性或分離特性。此外，由於消除巨孔，因此，也提高隨著構造缺陷部位之消失所造成之物理強度之提升或對於膨潤・收縮之耐久性。因此，即使是相同組成、相同構造之有機多孔質體或有機多孔質離子交換體，認爲 (W/R)

劑之合計量在大約 2~70% 之範圍內。

作為聚合起始劑，係適合使用藉由熱及光照射而產生自由基之化合物。聚合起始劑係可以是水溶性或油溶性，列舉例如偶氮二異丁腈、偶氮二環己腈、偶氮二環己腈、過氧化苯醌、過硫酸鉀、過硫酸銨、過氧化鐵-氯化亞鐵、過硫酸鈉-酸性亞硫酸鈉、四甲基二烴胺基荒醌二硫化物等。但是，隨著狀態不同，也會有即使不添加聚合起始劑也僅藉由加熱或光照射來進行聚合之系統存在，因此，在這樣系統，不需要添加聚合起始劑。

作為混合不包含離子交換基之油溶性單體、界面活性劑、水及聚合起始劑而形成油中水滴型乳膠時之混合方法係並無特別限制；可以使用總括各種成分而一度進行混合之方法、在分別均勻地溶解成為油溶性單體、界面活性劑及油溶性聚合起始劑之油溶性成分、以及成為水或水溶性聚合起始劑之水溶性成分後而混合各個成分之方法等。也可以配合需要而混合習知之沉澱劑。

作為用以形成乳膠之混合裝置，係可以使用稱為將被處理物裝入至混合容器而藉由在該混合容器呈傾斜之狀態以公轉於公轉軸之周圍同時進行自轉來攪拌及混合被處理物之所謂遊星式攪拌裝置。該遊星式攪拌裝置係例如揭示在日本專利特開平 6-71110 號公報或特開平 11-104404 號公報等之裝置。本裝置之原理係藉由使得混合容器進行公轉同時進行自轉，而利用其離心力作用，使得該被處理物中之比重大之成分，移動至外側，進行攪拌，同時，將所混

入之氣體，擠出至其相反方向，進行除泡。此外，該容器係進行公轉及自轉，因此，在該容器內之該被處理物，呈螺旋狀地產生流動（渦流），提高攪拌作用。該裝置係可以在大氣壓下，進行運轉，但是，爲了在短時間內，完全地進行除泡，因此，最好是在減壓下，進行運轉。

此外，混合條件係可以任意地設定能夠得到目的之乳膠粒徑或分布之公轉以及自轉旋轉數或攪拌時間。理想之公轉旋轉數係也根據旋轉之容器之大小或形狀，但是，成爲大約 500~2000 旋轉 / 分鐘。此外，理想之自轉旋轉數係公轉旋轉數之 1 / 3 前後之旋轉數。攪拌時間係也隨著內容物之性狀或容器之形狀・大小而大幅度地發生變動，但是，一般係設定成爲 0.5~30 分鐘，最好是 1~20 分鐘間。此外，所使用之容器形狀係最好對於底面直徑來使得填充物之高度成爲 0.5~5 而成爲能夠收容填充物之形狀。此外，前述油溶性成分和水溶性成分之混合比，係主要可以任意地設定在重量比之（油溶性成分） / （水溶性成分） = 2 / 98~50 / 50、最好是在 5 / 95~30 / 70 之範圍內。

聚合這樣所得到之油中水滴型乳膠之聚合條件，係可以根據單體之種類、聚合起始劑系而選擇各種條件。例如在使用偶氮二異丁腈、過氧化苯醌、過硫酸鉀等而作爲聚合起始劑時，在惰性氣氛下之密封容器內，可以在 30~100℃，進行 1~48 小時之加熱聚合，在使用過氧化氫 - 氯化亞鐵、過硫酸鈉 - 酸性亞硫酸鈉等而作爲聚合起始劑時，在惰性氣氛下之密封容器內，可以在 0~30℃，進行 1~48

小時之加熱聚合。在聚合結束後，取出內容物，如果需要的話，則以未反應單體和界面活性劑之除去，作為目的，藉由異丙醇等之溶劑，而進行萃取，得到有機多孔質體。也就是說，在油中水滴型乳膠中，油分係進行聚合而形成骨格構造，水滴部分係形成氣泡構造部。

接著，就本發明之有機多孔質離子交換體之製造方法，進行說明。做為該有機多孔質離子交換體之製造方法係並無特別限制，列舉在某一階段使得包含離子交換基之成分成為該有機多孔質離子交換體之方法、或者是在藉由前述方法等來製造有機多孔質體後而導入離子交換基之方法等。其中，由能夠嚴密地控制所得到之有機多孔質離子交換體之構造控制之方面來看的話，則最好是在製造有機多孔質體後而導入離子交換基之方法。

作為在前述有機多孔質體導入離子交換基之方法係並無特別限制，能夠使用高分子反應或接枝聚合等之習知方法。例如作為導入磺酸基之方法，係列舉如果有機多孔質體為苯乙烯-二乙烯基苯共聚物等的話則使用氯磺酸或濃硫酸、發煙硫酸而進行磺化之方法、在有機多孔質體導入自由基起始基或連鎖移動基而對於苯乙烯磺酸鈉或丙烯酸醯胺-2-甲基丙烷磺酸進行接枝聚合之方法、同樣在對於環氧丙基甲基丙烯酸酯進行接枝聚合後而藉由官能基轉換來導入磺酸基之方法等。此外，作為導入四元銨基之方法，係列舉如果有機多孔質體為苯乙烯-二乙烯基苯共聚物等的話則在藉由氯甲基甲基醚等來導入氯甲基後而和三元胺

進行反應之方法、藉由氯甲基苯乙烯和二乙烯基苯之共聚來製造有機多孔質體並且和三元胺進行反應之方法、在有機多孔質體導入自由基起始基或連鎖移動基而對於 N,N,N-三甲基銨乙基丙烯酸酯或 N,N,N-三甲基銨丙基丙烯酸酯進行接枝聚合之方法、同樣在對於環氧丙基甲基丙烯酸酯進行接枝聚合後而藉由官能基轉換來導入四元銨基之方法等。此外，作為導入甜菜鹼之方法，係列舉在藉由前述方法來導入三元胺至有機多孔質體後而使得碘代乙酸發生反應及進行導入之方法等。此外，作為所導入之離子交換基，係列舉羧酸基、亞胺基二乙酸基、磺酸基、磷酸基、磷酸酯基等之陽離子交換基；四元銨基、三元胺基、二元胺基、一元胺基、聚乙烯亞胺基、第三鎔基、磷基等之陰離子交換基；胺基磷酸基、甜菜鹼、磺基甜菜鹼等之兩性離子交換基。

(實施例)

接著，列舉實施例，而具體地說明本發明，但是，這個係僅是例舉，並非限制本發明。

實施例 1

(有機多孔質體之製造)

混合苯乙烯 19.24g、二乙烯基苯 1.01g、山梨糖醇酐單油酸酯 2.25g 及偶氮二異丁腈 0.05g，均勻地進行溶解。接著，將該苯乙烯／二乙烯基苯／山梨糖醇酐單油酸酯／偶氮二異丁腈混合物，添加在 180g 之純水，使用成為遊星式攪拌裝置之真空攪拌除泡混合器(EME 公司製)，在 13.3kPa

UTM-2.5TPL，使用 500kg-f 之測力傳感器。

此外，爲了檢討有機多孔質體對於膨潤・收縮之耐久性，因此，在二氯乙烷中，浸漬前述多孔質體 30 分鐘，進行膨潤後，取出該多孔質體，藉由風乾來除去二氯乙烷，使得多孔質體呈收縮。重複進行 3 次之該膨潤・收縮循環，但是，並無發現到裂縫之生成。

實施例 2~4

(有機多孔質體之製造)

除了將苯乙烯、二乙烯基苯、山梨糖醇酐單油酸酯和偶氮二異丁腈之裝入量，改變成爲表 1 所示之配合量以外，其餘係藉由相同於實施例 1 之方法，來製造有機多孔質體。將結果進行整理而顯示在表 1 及表 2，但是，在任何一種狀態下，也皆無巨孔產生，中孔之分布係相同於實施例 1 而變得銳利，降伏應力也變高，並且，在壓縮強度試驗中，也並無發現到試料之破壞。此外，即使是藉由相同於實施例 1 之同樣方法而進行膨潤・收縮試驗，也並無發現到裂縫之生成。

比較例 1

(有機多孔質體之製造)

除了作爲乳膠調製用攪拌裝置係使用一般之乳化分散機 (Creamix (機器名稱); Organo 公司製) 來取代真空攪拌除泡混合器，以 20000 旋轉 / 分鐘來進行 2 分鐘攪拌並且使得單體、乳化劑和水之裝入量成爲實施例 1 之 2.5 倍以外，其餘係藉由相同於實施例 1 之同樣方法，來製造有機

多孔質體。將結果顯示在表 1 及表 2。

將藉由 SEM 來觀察該有機多孔質體之內部構造之結果，顯示在圖 3，但是，比起實施例，巨孔和中孔之大小係混亂不均。此外，將藉由水銀壓入法所測定之該有機多孔質體之細孔分布曲線，顯示在圖 4，波峰係具有肩部，細孔分布曲線之波峰半徑 R 係 $7.7 \mu\text{m}$ ，波峰之半值幅寬 (W) 係 $4.0 \mu\text{m}$ ，半值幅寬除以波峰半徑之值 (W/R) 係 0.52 而大於實施例，中孔之分布係稍微寬於實施例。

此外，認定在有機多孔質體內部也有許多巨孔。此外，在藉由相同於實施例 1 之同樣方法而進行壓縮強度之測定時，降伏應力係 0.71MPa 而低於實施例，並且，在試驗中，產生裂縫，於試驗結束前，試料發生破壞。此外，在藉由相同於實施例 1 之同樣方法而進行膨潤・收縮試驗時，於第 2 次膨潤・收縮循環之膨潤，產生裂縫。

比較例 2

(有機多孔質體之製造)

除了以 13000 旋轉 / 分鐘來進行 2 分鐘攪拌之乳化條件以便於取代 20000 旋轉 / 分鐘來進行 2 分鐘攪拌之乳化條件以外，其餘係藉由相同於比較例 1 之同樣方法，來製造有機多孔質體。將結果顯示在表 1 及表 2，但是，在內部存在許多巨孔，半值幅寬除以波峰半徑之值 (W/R) 係 0.67 而大於實施例，中孔之分布係更加寬於實施例。此外，在藉由相同於實施例 1 之同樣方法而進行壓縮強度之測定時，降伏應力係也低於實施例，並且，在藉由相同於實施

例 1 之同樣方法而進行膨潤・收縮試驗時，於第 1 次膨潤・收縮循環之膨潤，產生裂縫。

【表 1】

	苯乙烯	二乙烯 基苯 (g)	山梨糖醇 酐單油酸 酯 (g)	偶氮二 異丁腈 (g)	水 (ml)
實施例 1	19.24	1.01	2.25	0.05	180
實施例 2	30.46	1.60	1.71	0.08	180
實施例 3	16.20	4.05	2.25	0.08	180
實施例 4	13.16	7.09	2.25	0.10	180
比較例 1	48.10	2.53	5.63	0.12	450
比較例 2	48.10	2.53	5.63	0.12	450

【表 2】

	R (μ m)	W (μ m)	W / R	全細孔容 積 (ml / g)	降伏應 力 (MPa)	有無裂縫
實施例 1	6.6	2.8	0.42	8.4	0.92	無
實施例 2	5.8	2.3	0.40	4.5	0.95	無
實施例 3	6.0	2.4	0.40	7.4	1.04	無
實施例 4	6.5	3.1	0.48	7.2	0.97	無
比較例 1	7.7	4.0	0.52	7.9	0.71	有
比較例 2	8.3	5.6	0.67	8.1	0.69	有

實施例 5

(有機多孔質離子交換體之製造)

切斷在實施例 1 所製造之有機多孔質體，分取 5.9g，添加二氯乙烷 800ml，在 60℃ 進行 30 分鐘後，接著，冷卻至室溫為止，逐漸地添加氯硫酸 30.1g，在室溫進行 24 小時之反應。然後，添加乙酸，在大量水中，投入反應物，進行水洗，得到多孔質陽離子交換體。該多孔質離子交換體之離子交換容量係以乾燥多孔質體換算而成為 4.8mg 當量 / g。對於該濕潤狀態之有機多孔質離子交換體，在 85℃，進行 24 小時減壓乾燥，成為絕乾狀態，但是，在乾燥過程中，並無產生裂縫。

前述有機多孔質離子交換體之內部構造係具有連續氣泡構造，使用絕乾狀態之樣本，藉由水銀壓入法所求得之細孔分布曲線之波峰半徑 R 係 6.7 μ m，波峰之半值幅寬

(W) 係 $2.7 \mu\text{m}$ ，半值幅寬除以波峰半徑之值 (W/R) 係 0.40。此外，全細孔容積係 8.5ml/g 。

比較例 3

(有機多孔質離子交換體之製造)

除了藉由切斷而分取在比較例 1 所製造之有機多孔質體 10.8g 以便於取代在比較例 1 所製造之有機多孔質體 5.9g 之切斷，並且，添加氫硫酸 52.9g 來取代氫硫酸 30.1g 之添加以外，其餘係藉由相同於實施例 5 之同樣方法，來製造有機多孔質離子交換體。在製造過程中，隨著多孔質體之膨潤，而產生少量之裂縫，但是，繼續進行反應。所得之多孔質離子交換體之離子交換容量係以乾燥多孔質體換算而成為 4.4mg 當量/g 。此外，在對於潤濕狀態之有機多孔質離子交換體進行乾燥之階段，生成新的裂縫，使得形狀崩裂。

實施例 6

(在實施例 5 所得到之有機多孔質離子交換體之性能評價)

將在實施例 5 所得到之離子交換體，分別填充在內徑 7mm × 長度 90mm 之柱中，以流速 24ml/min ，對於 0.2M 鹽酸進行 30 分鐘通液，使得離子交換基之離子對成為氫離子形式後，接著，以同樣流速，對於 0.2M 氯化鈉水溶液，進行 1ml 通液，吸附鈉離子。接著，再一次地以同樣流速，對於 0.2M 鹽酸，進行通液，除掉所吸附之鈉離子，同時，測定柱入口及出口之導電係數，求出導電係數差 (入口 -

陸、(一)、本案指定代表圖為：第_____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

圖 1

公 告 本

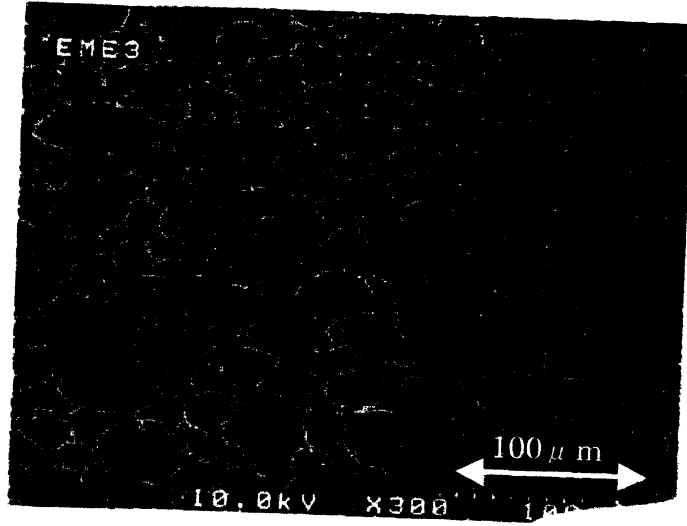
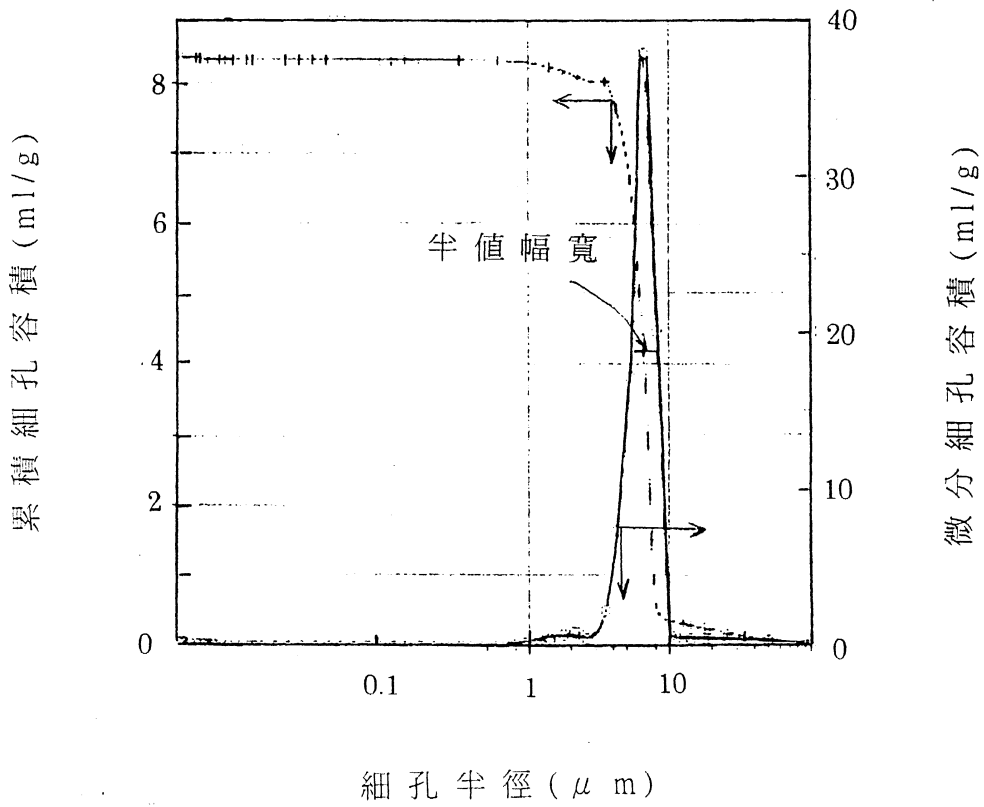
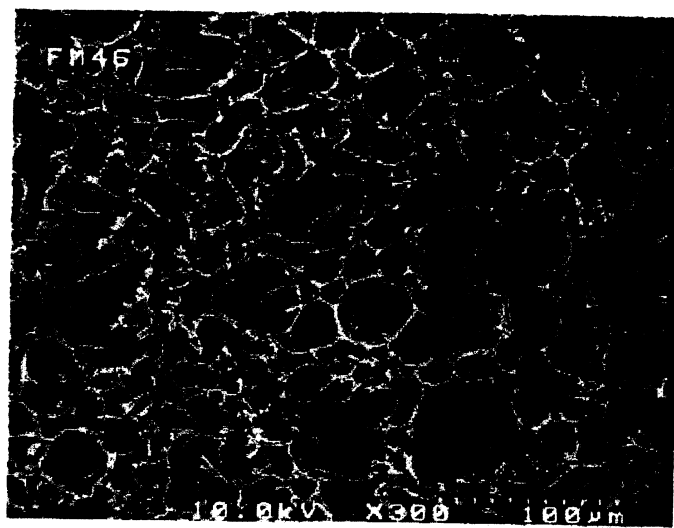
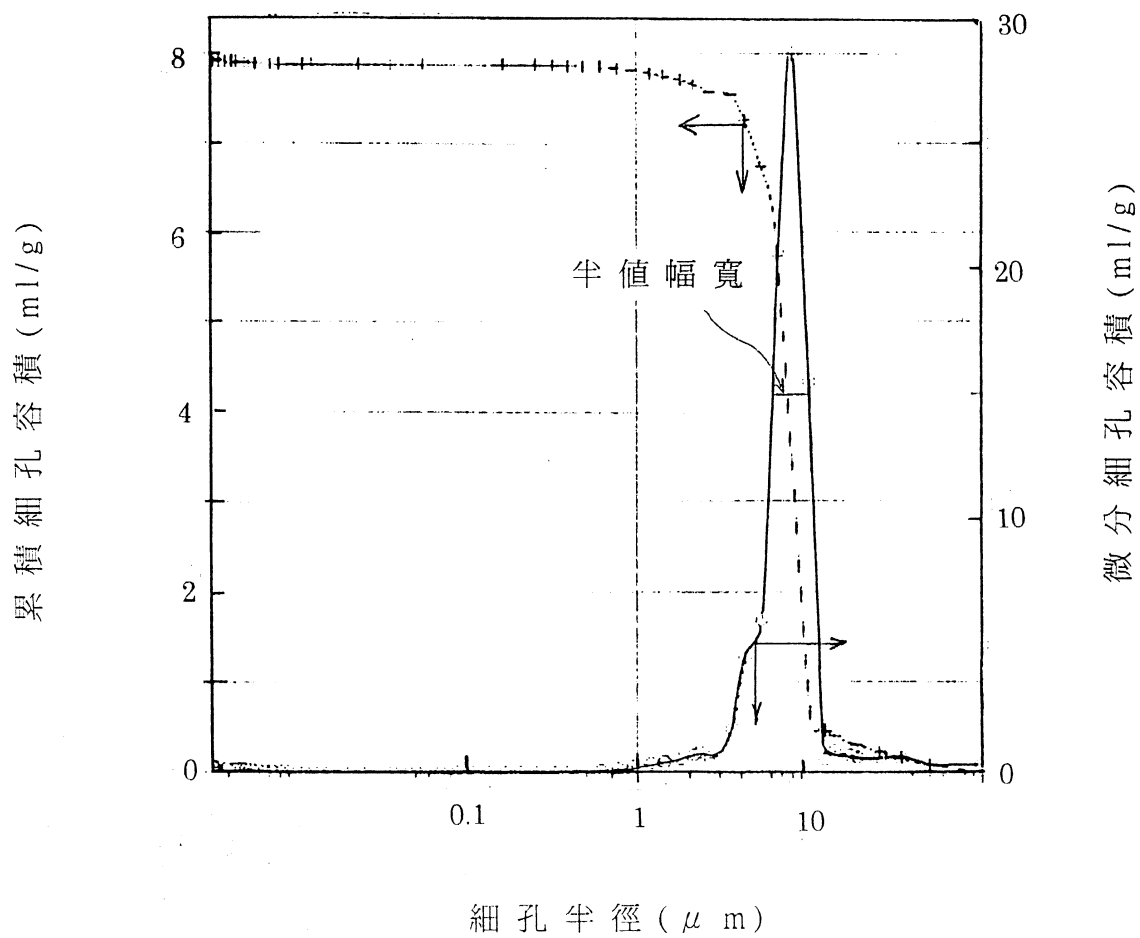


圖 2





4



玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種作為吸附劑、色層分析法用填充劑及離子交換體之有用之有機多孔質體，其製造方法及有機多孔質離子交換體。

【先前技術】

作為在相互連接之巨孔和巨孔之壁內具備中孔之連續氣泡構造之多孔質體，係知道藉由二氧化矽等所構成之無機多孔質體（美國專利第 5624875 號）。接著，該無機多孔質體係進行作為色層分析法用填充劑之活潑之用途開發。但是，該無機多孔質體係親水性，因此，為了使用作為吸附劑，結果，必須進行會造成表面之疏水處理等之繁雜及成本提高之操作。此外，在將該無機多孔質體長時間地保持在水中時，則由於二氧化矽之水解所產生之矽酸鹽離子，溶出在水中，因此，不可以作為用以製造純水或超純水之離子交換體。另一方面，還報告在使用前述無機多孔質體來作為色層分析法用填充劑時，能夠比起使用習知之粒狀填充劑之狀態，還更加格外地達到性能之提升；但是，在其製法上，中孔係最大為 $50 \mu m$ ，因此，在以低壓來進行大流量處理時，受到限制。此外，在色層分析法之領域，一般在填充劑之洗淨，使用 0.5M 氫氧化鈉水溶液等之強鹼性水溶。但是，在藉由這樣水溶液來重複地洗淨前述無機多孔質體時，由於發生多次水解而造成矽酸鹽等發生可溶化・溶出，結果，填充劑之重量係顯著地減少，所以，

會有所謂無法頻繁地實施前述洗淨操作之缺點產生。由於相同之理由，因此，在使用前述無機多孔質體來作為填充劑之系統，不可能使用鹼性洗離液，也會有所謂測定對象系統受到限定之缺點產生。

相對於此，作為具有連續孔之有機多孔質體，係在 F. Svec, Science, 273, 205 ~ 211 (1996) 等，揭示具有粒子凝集型構造之多孔質體。但是，藉由該方法所得到之多孔質體係粒子凝集型構造，因此，細孔容積小，中孔也無法變大，結果，在以低壓來進行大流量處理時，受到限制。此外，習知之有機多孔質體或者是在該有機多孔質體導入離子交換基之多孔質離子交換體，係在內部具有許多之構造缺陷，不僅強度低，對於膨潤・收縮之耐久性變低，並且，細孔分布寬，因此，在將前述有機多孔質體使用在色層分析法用填充劑時，會具有所謂分離能呈不充分之缺點。

因此，細孔容積大，物理強度高，細孔直徑大，並且，細孔直徑均勻地呈一致，因此，希望開發具有無巨孔等之內部構造缺陷之連續氣泡構造之有機多孔質體。

(發明所欲解決之問題)

因此，本發明之目的係解決前述先前技術之問題點，而提供一種物理強度高、可以使用作為吸附量或吸附速度良好之吸附劑、對於膨潤或收縮之耐久性良好之離子交換體、分離能高之色層分析法用填充劑之有機多孔質體，其製造方法及有機多孔質離子交換體。

【發明內容】

在這樣實情，本發明人們係盡全力進行檢討，結果，發現對於藉由特定之攪拌混合方法而處理不含有離子交換基之油溶性單體以及含有界面活性劑和水之被處理物的油中水滴型乳膠來進行聚合所得到之有機多孔質體，係保持強度，並且，具有使得細孔徑呈一致之細孔分布，而且，細孔容積係變得非常大，因此，適用於吸附量或吸附速度良好之吸附劑、可以進行低壓且大流量之處理而對於膨潤或收縮之耐久性良好之離子交換體、或者是分離能高之色層分析法用填充劑，以致於完成本發明。

也就是說，本發明（1）係提供一種在相互連接之巨孔和巨孔之壁內具備擁有半徑 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 之中孔之連續氣泡構造、全細孔容積為 $1 \sim 50 \text{ml/g}$ 並且細孔分布曲線主波峰之半值幅寬除以該主波峰半徑之值為 0.5 以下的有機多孔質體。該有機多孔質體係具有特定之連續氣泡構造，成為完全不同於習知之粒子凝集型多孔質體之新的構造。此外，該有機多孔質體係保持強度並且使得細孔容積變得格外地大。此外，細孔分布曲線係變得銳利，適用於吸附量或吸附速度良好之吸附劑、可以進行低壓且大流量之處理而對於膨潤或收縮之耐久性良好之離子交換體或者是分離能高之色層分析法用填充劑。

此外，本發明（2）係提供一種將不包含離子交換基之油溶性單體以及含有界面活性劑和水之被處理物，裝入至混合容器內，藉由以使得該混合容器呈傾斜之狀態，在公轉軸之周圍，進行公轉，同時進行自轉，來對於被處理物，

進行攪拌混合而調製油中水滴型乳膠後，進行聚合，接著，在除去未反應物後，進行乾燥，製造前述有機多孔質體的方法。可以藉由採用這樣構造，而簡便且確實地製造前述有機多孔質體。

此外，本發明（3）係提供一種在相互連接之巨孔和巨孔之壁內具備擁有半徑 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 之中孔之連續氣泡構造、全細孔容積為 $1 \sim 50 \text{ml/g}$ 並且細孔分布曲線主波峰之半值幅寬除以該主波峰半徑之值為 0.5 以下而且含有離子交換基所組成的有機多孔質離子交換體。該有機多孔質離子交換體，例如如果填充在電氣式除離子水製造裝置之離子交換膜間之空間而構成除鹽室的話，係可以具有良好之對於膨潤、收縮之耐久性，並且，以低壓、大流量，來對於被處理水，進行通水。此外，該有機多孔質離子交換體係也適用在分離能良好之色層分析法用填充劑。

【實施方式】

本發明之有機多孔質體及有機多孔質離子交換體之基本構造，係在相互連接之巨孔和巨孔之壁內具有半徑 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 、最好是 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特別最好是 $5 \sim 60 \mu\text{m}$ 之中孔之連續氣泡構造。也就是說，連續氣泡構造，通常係半徑 $0.2 \sim 500 \mu\text{m}$ 之巨孔和巨孔相互重疊，具有該重疊部分成爲共通開口之中孔，因此，該部分係開口狀孔構造。如果開口狀孔構造流動液體或氣體的話，則藉由該巨孔和該中孔所形成之氣泡構造內係成爲流路。巨孔和巨孔之重疊，係以 1 個巨孔成爲 $1 \sim 12$ 個，許多個巨孔者係 $3 \sim 10$

值成爲 0.5 以下者，係在性能和功能面，格外地進行改善。

此外，該有機多孔質體和有機多孔質離子交換體係具有 $1 \sim 50 \text{ ml/g}$ 之全細孔容積。在全細孔容積未滿 1 ml/g 時，每單位剖面積之透過液體或氣體量係變小，處理能力呈降低，因此，並不理想。另一方面，在全細孔容積超過 50 ml/g 時，則該有機多孔質體和有機多孔質離子交換體之強度係顯著地降低，因此，並不理想。全細孔容積係在習知之多孔質狀合成吸附劑或離子交換樹脂，至多成爲 $0.1 \sim 0.9 \text{ ml/g}$ ，因此，可以使用超過該習知之多孔質狀合成吸附劑或離子交換樹脂之前所未有之 $1 \sim 50 \text{ ml/g}$ 、最好是 $5 \sim 50 \text{ ml/g}$ 之高細孔容積者。

此外，該有機多孔質體和有機多孔質離子交換體之液體及氣體之透過性係使用作爲液體代表之水及作爲氣體代表之空氣，在該有機多孔質體和有機多孔質離子交換體之厚度成爲 10 mm 時之透過速度，係最好分別是在 $100 \sim 100000 \text{ L/分鐘} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{MPa}$ 、 $100 \sim 50000 \text{ m}^3/\text{分鐘} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{MPa}$ 之範圍內。如果透過速度和全細孔容積是在前述範圍的話，則在使用這個來作爲吸附劑、離子交換體或色層分析法用填充劑之狀態下，可以使得和液體或氣體間之接觸面積變大，並且，能夠達到液體或氣體之順暢流通，並且，具有充分之機械強度，因此，能夠發揮良好之性能。形成連續氣泡構造之骨格部分之材料，係具有交聯構造之有機聚合物材料。該聚合物材料係最好對於構成聚合物材料之全構造單位而包含 $5 \sim 90$ 莫耳%之交聯構造單位。在交聯

構造單位未滿 5 莫耳 % 時，則機械強度係不足，因此，並不理想，另一方面，在超過 90 莫耳 % 時，則離子交換基之導入係變得困難，離子交換容量係降低，因此，並不理想。

在該聚合物材料之種類，並無特別限制，列舉例如聚苯乙烯、聚(α -甲基苯乙烯)、聚乙烯基苄基氯化物等之苯乙烯系聚合物；聚乙烯、聚丙烯等之聚烯烴；聚氯乙烯、聚四氟乙烯等之聚(鹵化乙烯烯烴)；聚丙烯腈等之腈系聚合物；聚甲基丙烯酸酯甲基、聚甲基丙烯酸酯乙基等之(甲基)丙烯酸系聚合物；苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯基苄基氯化物-二乙烯基苯共聚物等。即使前述聚合物係藉由對於單獨之單體進行聚合所得到之均聚物，也可以是對於複數個單體進行聚合所得到之共聚物，並且，還可以是混合 2 種類以上之聚合物者。在這些有機聚合物材料中，由離子交換基導入之容易性和機械強度之高度來看的話，例舉苯乙烯-二乙烯基苯共聚物或乙烯基苄基氯化物-二乙烯基苯共聚物，作為理想材料。本發明之有機多孔質體或有機多孔質離子交換體之連續氣泡構造係可以藉由 SEM 來進行觀察。此外，巨孔之孔徑和中孔之孔徑係皆可以藉由 SEM 來進行觀察。

在使用本發明之有機多孔質體作為吸附劑之狀態下，例如如果在圓筒柱或角型柱，填充切出成為能夠將有機多孔質體插入至該柱中之形狀者，來作為填充劑，對此通過含有苯、甲苯、苯酚、石蠟等之疏水性性質之被處理水的話，則在該吸附劑，效率良好地吸附前述疏水性性質。習知之

多孔質狀合成吸附劑之細孔容積係變大而成爲至多 0.9 ml / g，因此，本發明之吸附劑係比起習知型吸附劑，還可以得到數倍以上之吸附能力。

在使用本發明之有機多孔質體作爲色層分析法用填充劑之狀態下，例如如果在圓筒柱或角型柱、毛細管柱等，填充切出成爲能夠將有機多孔質體插入至該柱中之形狀者，來作爲填充劑，在此透過被處理物的話，則能夠保持強度，並且，進行分離能高之分離。作爲色層分析法係可以列舉逆相液體色層分析法、順相液體色層分析法、或分配式色層分析法。此外，可以藉由在有機多孔質體，導入巨孔，而應用在凝膠浸透色層分析法，或者是在有機多孔質體，導入各種配位基，以便於也能夠應用在可以進行光學分割或蛋白質之分離之親和色層分析法。

本發明之有機多孔質離子交換體、其前述有機多孔質體，係還含有離子交換基，作爲其離子交換容量係並無特別限制，但是，由離子交換能之方面來看的話，係最好是 0.1 μ g 當量 / g 乾燥多孔質體以上，特別最好是 10 μ g 當量 / g 乾燥多孔質體以上，更加理想是 0.5 mg 當量 / g 乾燥多孔質體以上。作爲導入至有機多孔質體之離子交換基，係列舉磺酸基、羧酸基、亞胺基二乙酸基、磷酸基、磷酸酯基等之陽離子交換基；四元銨基、三元胺基、二元胺基、一元胺基、聚乙烯亞胺基、第三鏽基、鏽基等之陰離子交換基；胺基磷酸基、磺基甜菜鹼等之兩性離子交換基。

在使用本發明之有機多孔質離子交換體而作為色層分析法用填充劑之狀態下，例如如果在圓筒柱或角型柱、毛細管柱等，填充切出成為能夠將該有機多孔質離子交換體插入至該柱中之形狀者，來作為填充劑，在此透過被處理物的話，則能夠保持強度，並且，進行分離能高之分離。作為色層分析法係可以列舉離子交換色層分析法。此外，也可以藉由在填充劑，使用在導入巨孔之有機多孔質體而導入離子交換基之有機多孔質離子交換體，以便於應用在水系凝膠浸透色層分析法。

在以下，顯示前述有機多孔質體之製造方法之一例。也就是說，該有機多孔質體係混合不包含離子交換基之油溶性單體、界面活性劑、水以及配合需要所添加之聚合起始劑，調製油中水滴型乳膠，對此進行聚合，而製造有機多孔質體。

作為不包含離子交換基之油溶性單體，係指不包含羧酸基和磺酸基等之離子交換基、對於水之溶解性變低而成為親油性的單體。作為這些單體之具體例，係列舉苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基苄基氯化物、二乙烯基苯、乙烯、丙烯、異丁烯、丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯、氯化乙烯、溴化乙烯、氯化亞乙烯基、四氟乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙酸乙烯、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、丁基丙烯酸、丙烯酸-2-乙基己基、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、丁烷二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲基、甲基丙烯酸乙基、甲基丙烯酸丙基、甲基丙烯酸丁基、甲基丙

烯酸 - 2 - 乙基己基、甲基丙烯酸環己基、甲基丙烯酸苄基、甲基丙烯酸環氧丙基、乙二醇二甲基丙烯酸酯等。這些單體係可以單獨使用 1 種或者是組合 2 種以上來使用。但是，在本發明中，如果由在後面製程導入許多離子交換基量時而得到必要之機械強度之方面來看的話，則最好是至少選擇二乙烯基苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯等之交聯性單體，作為油溶性單體之某一成分，使得其含有量，成為全油溶性單體中之 1~90 莫耳%，更加理想是 3~80 莫耳%。

界面活性劑，如果在混合不包含離子交換基之油溶性單體和水時，能夠形成油中水滴型 (W/O) 乳膠的話，則並無特別限制；可以使用山梨糖醇酐單油酸酯、山梨糖醇酐單月桂酸鹽、山梨糖醇酐單棕櫚酸鹽、山梨糖醇酐單硬脂酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、聚羥基乙烯壬基苯基醚、聚羥基乙烯硬脂醯基醚、聚羥基乙烯山梨糖醇酐單油酸酯等之非離子界面活性劑；油酸鉀、十二烷基苯磺酸鈉、磺基琥珀酸二辛基鈉等之陰離子界面活性劑；二硬脂醯基二甲基銨氯化物等之陽離子界面活性劑；月桂基二甲基甜菜鹼等之兩性界面活性劑。這些界面活性劑係可以單獨使用 1 種或者是組合 2 種以上來使用。此外，油中水滴型乳膠係指油相成為連續相而在其中分散水滴之乳膠。前述界面活性劑之添加量係由於油溶性單體之種類以及成為目的之乳膠粒子（巨孔）之大小而大幅度地發生變動，因此，無法一言以蔽之，但是，可以選擇對於油溶性單體和界面活性

之減壓下，以底面直徑和填充物高度之比值 1:1、公轉旋轉數 1800 旋轉 / 分鐘、自轉旋轉數 600 旋轉 / 分鐘，進行 2.5 小時之攪拌，得到油中水滴型乳膠。在乳化結束後，接著，藉由氮來充分地置換系統後，進行密封，在靜置下，於 60°C，進行 24 小時之聚合。在聚合結束後，取出內容物，藉由異丙醇來進行 18 小時之索克斯果特 (Soxhlet' s) 萃取，在除去未反應單體、水及山梨糖醇酐單油酸酯後，在 85°C，進行一晝夜之減壓乾燥。

藉由 SEM 而觀察將含有 3 莫耳 % 之由這樣所得到之苯乙烯 / 二乙烯基苯共聚物所組成之交聯成分的有機多孔質體之內部構造的結果，顯示在圖 1。由圖 1 所明白顯示的，得知該有機多孔質體具有連續氣泡構造，使得巨孔和中孔之大小呈均勻。此外，將藉由水銀壓入法所測定之該有機多孔質體之細孔分布曲線，顯示在圖 2。由圖 2 所明白顯示的，細孔分布曲線係變得銳利，細孔分布曲線波峰之半徑 R 係 $6.6 \mu\text{m}$ ，波峰之半值幅寬 (W) 係 $2.8 \mu\text{m}$ ，半值幅寬除以波峰半徑之值 (W / R) 係 0.42。此外，該有機多孔質體之全細孔容積係 $8.4 \text{ml} / \text{g}$ 。此外，為了確認巨孔之有無，因此，切斷前述有機多孔質體，藉由目視來觀察內部狀態，但是，完全無巨孔存在。

接著，將樣本切出為 $2 \text{cm} \times 2 \text{cm} \times 2 \text{cm}$ 之角柱狀，在 25°C，以壓縮速度 $1 \text{mm} / \text{分鐘}$ ，來進行壓縮強度之測定。降伏應力係 0.92 MPa，一直到試驗結束為止，並無發現到試料之破壞。此外，測定所使用之裝置係 Tensiron

出口)，以 0.2M 氯化鈉水溶液通液開始時，作為時間原點，求出洗離曲線。將結果顯示在圖 5。

比較例 4

（在比較例 3 所得到之有機多孔質離子交換體之性能評價）

除了使用在比較例 3 所得到之有機多孔質離子交換體來取代在實施例 5 所得到之離子交換體以外，其餘係藉由相同於實施例 6 之同樣方法來進行，求出洗離曲線。將結果顯示在圖 5。

正如圖 5 所示，確認：實施例 5 係比起比較例 3，更加明確地使得波峰變得銳利，本發明之有機多孔質離子交換體係具有良好之離子吸脫附性能。

實施例 7

（有機多孔質體之製造）

除了裝入 p-氯甲基苯乙烯 16.20g、二乙烯基苯 4.05g 和偶氮二異丁腈 0.26g 並且將攪拌時間改成為 5 分鐘來取代苯乙烯 19.24g、二乙烯基苯 1.01g 和偶氮二異丁腈 0.05g 以外，其餘係藉由相同於實施例 1 之同樣方法，來製造有機多孔質體。結果，中孔分布係相同於實施例 1 而變得銳利，細孔分布曲線之波峰半徑 R 係 $4.5 \mu\text{m}$ ，波峰之半值幅寬 (W) 係 $2.0 \mu\text{m}$ ，半值幅寬除以波峰半徑之值 (W/R) 係 0.44。此外，該有機多孔質體之全細孔容積係 7.0ml/g 。此外，為了確認有無巨孔，因此，切斷前述有機多孔質體，藉由目視來觀察內部狀態，但是，完全無巨孔存在。此外，

即使是藉由相同於實施例 1 之同樣方法而進行膨潤・收縮試驗，也認為無裂縫產生。

實施例 8

(有機多孔質離子交換體之製造)

切斷在實施例 7 所製造之有機多孔質體，分取 6.0g，添加二噁烷 800ml，在 60℃ 進行 30 分鐘加熱後，接著，冷卻至室溫為止，添加三甲基胺 30% 水溶液 61.0g 後，進行升溫，在 40℃，進行 24 小時之反應。在反應結束後，於大量水中，投入反應物，進行水洗，得到多孔質陰離子交換體。該多孔質離子交換體之離子交換容量係以乾燥多孔質體換算而成為 2.9mg 當量 / g。對於該濕潤狀態之有機多孔質離子交換體，在 60℃，進行 72 小時減壓乾燥，成為絕乾狀態，但是，在乾燥過程中，並無產生裂縫。

前述有機多孔質離子交換體之內部構造係具有連續氣泡構造，使用絕乾狀態之樣本，藉由水銀壓入法所求得之細孔分布曲線之波峰半徑 R 係 4.6 μ m，波峰之半值幅寬 (W) 係 2.0 μ m，半值幅寬除以波峰半徑之值 (W / R) 係 0.43。此外，全細孔容積係 7.0ml / g。

實施例 9

(在實施例 8 所得到之有機多孔質離子交換體之性能評價)

將在實施例 8 所得到之離子交換體，填充在內徑 7mm x 長度 90mm 之柱中，以流速 24ml / min，對於 0.1M 氫氧化鈉水溶液進行 30 分鐘通液，使得離子交換基之離子對成為

氫氧化物離子形式後，接著，以同樣流速，對於 0.1M 氯化鈉水溶液，進行 1ml 通液，吸附氫氧化物離子。接著，再一次地以同樣流速，對於 0.1M 氫氧化鈉水溶液，進行通液，除掉所吸附之氫氧化物離子，同時，測定柱入口及出口之導電係數，求出導電係數差（入口－出口），以 0.1M 氯化鈉水溶液通液開始時，作為時間原點，求出洗離曲線。將結果顯示在圖 6。

正如圖 6 所示，確認：在實施例 9 之操作，得到銳利之氫氧化物離子溶出曲線，藉由本發明之有機多孔質離子交換體，而良好地進行利用強鹼性洗離液所造成之陰離子脫附。

實施例 10

（有機多孔質體之製造）

除了裝入苯乙烯 15.19g、二乙烯基苯 4.05g、環氧丙基甲基丙烯酸酯 1.01g 和偶氮二異丁腈 0.26g 來取代苯乙烯 19.24g、二乙烯基苯 1.01g 和偶氮二異丁腈 0.05g 以外，其餘係藉由相同於實施例 1 之同樣方法，來製造有機多孔質體。結果，中孔分布係相同於實施例 1 而變得銳利，細孔分布曲線之波峰半徑 R 係 $6.3 \mu\text{m}$ ，波峰之半值幅寬（W）係 $2.8 \mu\text{m}$ ，半值幅寬除以波峰半徑之值（ W/R ）係 0.44。此外，該有機多孔質體之全細孔容積係 8.2ml/g 。此外，為了確認有無巨孔，因此，切斷前述有機多孔質體，藉由目視來觀察內部狀態，但是，完全無巨孔存在。此外，即使是藉由相同於實施例 1 之同樣方法而進行膨潤・收縮試驗，也認為無裂縫產生。

實施例 11

(有機多孔質離子交換體之製造)

切斷在實施例 10 所製造之有機多孔質體，分取 7.1 g，添加異丙醇 200 ml，在進行 30 分鐘攪拌後，接著，添加在純水 800 ml 溶解亞硫酸鈉 90 g 之溶液，在室溫，進行 24 小時之反應。在反應結束後，於大量水中，投入反應物，進行水洗，得到多孔質陽離子交換體。該多孔質離子交換體之離子交換容量係以乾燥多孔質體換算而成為 $43 \mu\text{g}$ 當量 / g。對於該濕潤狀態之有機多孔質離子交換體，在 60°C ，進行 72 小時減壓乾燥，成為絕乾狀態，但是，在乾燥過程中，並無產生裂縫。

前述有機多孔質離子交換體之內部構造係具有連續氣泡構造，使用絕乾狀態之樣本，藉由水銀壓入法所求得之細孔分布曲線之波峰半徑 R 係 $6.2 \mu\text{m}$ ，波峰之半值幅寬 (W) 係 $2.6 \mu\text{m}$ ，半值幅寬除以波峰半徑之值 (W / R) 係 0.42。此外，全細孔容積係 $8.0 \text{ml} / \text{g}$ 。

(發明之效果)

本發明之有機多孔質體及有機多孔質離子交換體、其細孔分布係尖銳，物理強度高，對於膨潤・收縮之耐久性也良好，並且，氣體或液體係均勻地通過多孔質體內部，因此，有利於作為過濾器或吸附劑；既有之離子交換樹脂之替代；EDI 填充劑；離子交換色層分析法、逆相液體色層分析法、順相液體色層分析法用填充劑、分配色層分析法、親和色層分析法等之填充劑；固體酸 / 鹽基觸媒，可以應

用在廣泛之用途領域。此外，製造本發明之有機多孔質體之方法係可以簡單且確實地製造前述有機多孔質體。

【圖式簡單說明】

圖 1 係在實施例 1 所得到之有機多孔質體之 SEM（掃描式電子顯微鏡）照片。

圖 2 係在實施例 1 所得到之有機多孔質體之細孔分布曲線。

圖 3 係在比較例 1 所得到之有機多孔質體之 SEM（掃描式電子顯微鏡）照片。

圖 4 係在比較例 1 所得到之有機多孔質體之細孔分布曲線。

圖 5 係在實施例 6 和比較例 4 所得到之離子色層分析法之洗離曲線。

圖 6 係在實施例 9 所得到之離子色層分析法之洗離曲線。

肆、中文發明摘要

本發明之有機多孔質體，係在相互連接之巨孔和巨孔之壁內具備擁有半徑 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 之中孔之連續氣泡構造、全細孔容積為 $1 \sim 50 \text{ml/g}$ 並且細孔分布曲線主波峰之半值幅寬除以該主波峰半徑之值為 0.5 以下之有機多孔質體，該有機多孔質體係可以使用作為物理強度高且吸附量或吸附速度良好之吸附劑、對於膨潤或收縮之耐久性良好之離子交換體、以及分離能良好之色層分析法用填充劑。

伍、英文發明摘要

An organic porous material having a continuous pore structure, which comprises interconnected macropores and mesopores with a radius of 0.01 to $100 \mu\text{m}$ existing on the walls of the macropores, having a total pore volume of 1 to 50ml/g and having pore distribution curve characteristics wherein the value obtained by dividing the half-width of the pore distribution curve at the main peak by the radius at the main peak is 0.5 or less. The organic porous material is useful as an adsorbent having high physical strength and excelling in adsorption capacity and adsorption rate, an ion exchanger excelling in durability against swelling and shrinkage, and a filler for chromatography exhibiting high separation capability.

公告本 拾、申請專利範圍

1.一種有機多孔質體，其特徵為：在相互連接之巨孔和巨孔之壁內，具備擁有半徑 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 之中孔之連續氣泡構造，全細孔容積為 $1 \sim 50\text{ml/g}$ ，並且，細孔分布曲線主波峰之半值幅寬除以該主波峰半徑之值為 0.5 以下。

2.如申請專利範圍第 1 項之有機多孔質體，其中，作為吸附劑予以使用。

3.如申請專利範圍第 1 項之有機多孔質體，其中，作為色層分析法用填充劑予以使用。

4.一種有機多孔質體之製造方法，其特徵為：將不包含離子交換基之油溶性單體以及含有界面活性劑和水之被處理物，裝入至混合容器內，藉由以使得該混合容器呈傾斜之狀態，在公轉軸之周圍，進行公轉，同時進行自轉，來對於被處理物，進行攪拌混合而調製油中水滴型乳膠後，進行聚合，接著，在除去未反應物後，進行乾燥，製造申請專利範圍第 1 項所記載之有機多孔質體。

5.一種有機多孔質離子交換體，其特徵為：在相互連接之巨孔和巨孔之壁內，具備擁有半徑 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 之中孔之連續氣泡構造，全細孔容積為 $1 \sim 50\text{ml/g}$ ，並且，細孔分布曲線主波峰之半值幅寬除以該主波峰半徑之值為 0.5 以下，而且，含有離子交換基所組成的。

6.如申請專利範圍第 5 項之有機多孔質離子交換體，其中，離子交換容量係 $0.1 \mu\text{g 當量/g}$ 乾燥多孔質離子交換體以上。

7.如申請專利範圍第5或6項之有機多孔質離子交換體，其中，使用作為色層分析法用填充劑。

圖 5

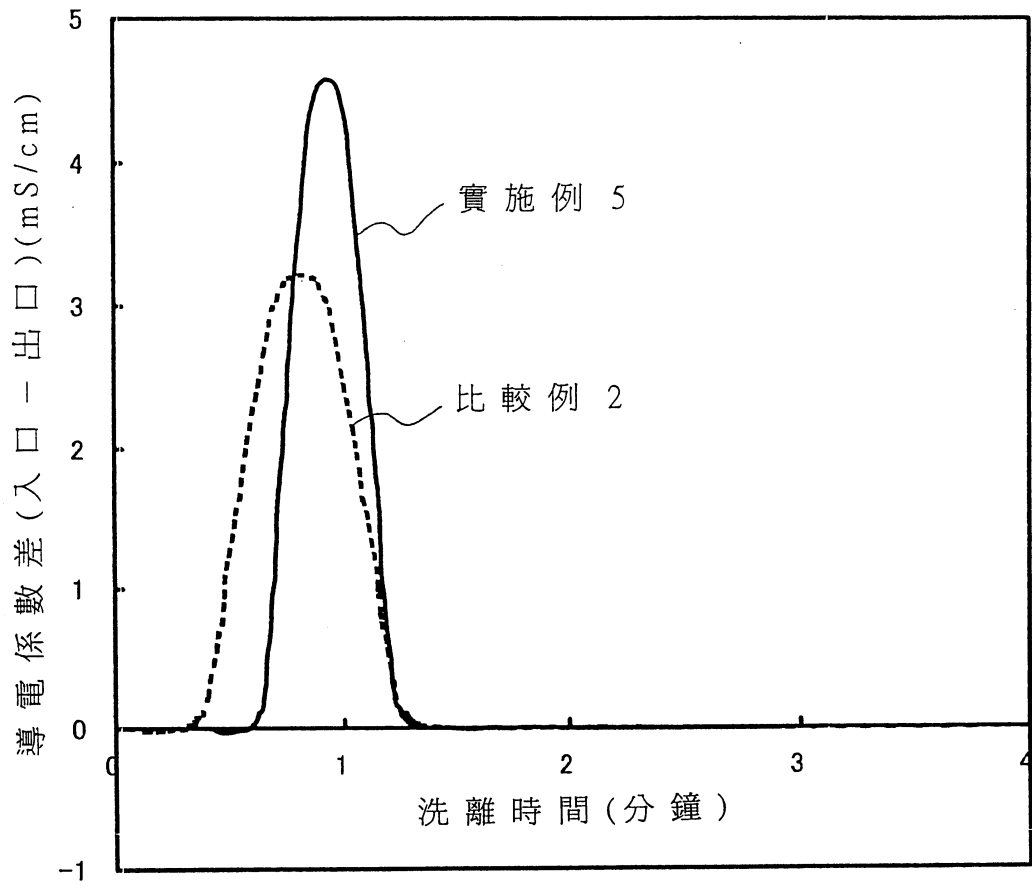


圖 6

