

公 告 本

申請日期	86.11.25
案 號	86117656
類 別	C08T16/06

A4
C4

438816

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	聚 乙 烯 醇 水 凝 膠 及 其 製 法
	英 文	POLYVINYL ALCOHOL HYDROGEL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME
二、發明人 創作	姓 名	1. 藤 井 弘 明 2. 阿 部 匡 信 3. 岡 桂 子
	國 籍	1. 日 本 2. 日 本 3. 日 本
	住、居所	1. 岡 山 縣 岡 山 市 福 島 2-6-5 2. 岡 山 縣 岡 山 市 福 島 4-20-16-206 3. 岡 山 縣 倉 敷 市 福 島 501-3
三、申請人	姓 名 (名稱)	可 樂 麗 股 份 有 限 公 司 (株 式 會 社 ク ラ レ)
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	岡 山 縣 倉 敷 市 酒 津 1621番 地
	代 表 人 姓 名	松 尾 博 人

438816

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權
日本

1996年11月28日特願平8-317522(主張優先權)
1996年11月28日特願平8-317523(主張優先權)
1997年1月24日特願平9-011057(主張優先權)

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明之背景本發明之範圍

本發明係關於適合作為用於廢水處理，生物反應器等中微生物的載體之水凝膠，及亦關於其製造方法。

先前技藝之敘述

聚合物凝膠業經強力研究作為生物催化劑之載體，保水劑，冷卻劑，生物凝膠之取代例如，眼，皮膚，關節，藥物之受控制的放釋物料及調節器之基本材料。

所熟知之聚合物水凝膠包括瓊脂，海藻酸鹽，鹿角菜膠，聚丙烯醯胺，聚乙烯醇(下文中稱為"PVA")和光固化之樹脂。其中，現已積極研究含PVA之凝膠，其具有高機械強度和優良親水性性質(含水之能力，微生物之棲息性等)，特別集中注意力於作為微生物之載體。

經使用作為微生物和生物反應器之載體的水凝膠，必須具有高保持微生物及水之能力及捕集微生物和其他精細物質之高能力。自不同之角度，研究此等能力的更進一步改良。

舉例而言，日本專利特許公開申請案第41516/1995揭示經由下列操作所獲得之PVA凝膠：使含有PVA和海藻酸鈉之水溶液與含水之氯化鈣溶液等接觸而固化存在至少在PVA溶液表面上之海藻酸鈉而形成混合物，然後經由冷凍和解凍之重複循環，或經由與PVA之凝結液體接觸而膠凝成形之物質。然而，經由與PVA之凝結液體接觸所獲得之凝膠，因為其平滑表面，具有捕集微生物之能力(見第4圖)。經由冷凍和解凍之重複循環所獲得之

五、發明說明(2)

凝膠具有突出物和凹處在其表面上，然而，突出物和凹處不能滲透入凝膠的內部，而且具有稠密層接近表面，以致微生物不能進入內部且可能僅在凝膠的表面上存活（見第5圖）。

日本專利特許公開申請案第17904/1988揭示經由下列操作所獲得之巨大粒狀多孔PVA：分散PVA和一種自發凝膠加速劑例如，氯化鈉的混合水溶液在一種有機溶劑中，例如甲苯中而形成球狀顆粒，然後容許彼等單獨膠凝。經由此方法，PVA自含水之混合溶液中沈澱出及造成相分離，以便沈澱具有異質結構而因此產生巨多孔之PVA顆粒。然而，此方法僅可產生具有平滑表面之凝膠，像經由與PVA凝結液體相接觸所獲得者（第4圖）。

日本專利特許公開申請案第276488/1988揭示一種方法，其包括添加碳酸氫鈉等至含水之PVA溶液而產生細氣泡，然後致使該混合物冷凍和解凍處理而實施膠凝。然而，所獲得之凝膠具有平滑表面而因此，具有捕集微生物之低能力。此外，該凝膠具有自氣泡所形成之大孔隙（尺寸：至少 $100\mu m$ ），以致不能保持容易侵入內部之微生物歷長久時間。

日本專利特許公開申請案第251190/1995揭示具有一種結構之凝膠，其中將短纖維植在像鬍鬚之表面上。該凝膠係經由逐滴添加PVA和海藻酸鈉之混合溶液至具有經分散之短纖維之氯化鈣水溶液中予以獲得。然而，經由此方法而黏附短纖維導致凝膠性質之退化此外，鬍

五、發明說明(3)

鬚狀纖維的存在易於使凝膠顆粒相互纏結，以致迅速損壞此等顆粒。另外，沒有具有許多纖維之網狀結構可形成在表面上，其導致捕集微生物能力之不充分改良。

本發明之概略

因此，本發明的一個目的在提供具有優良性質之PVA凝膠，包括捕集微生物之能力及微生物之棲息性。

本發明的另外目的在提供製造PVA凝膠之有效方法。

本發明提供：

- 1) 具有一表面層之聚乙烯醇水凝膠，包含經由纏結具有0.1至50 μ m直徑之纖維狀物件所形成之網狀結構；
- 2) 根據(1)之聚乙烯醇水凝膠，另外具有圓球形狀其具有1至10mm直徑；
- 3) 將根據(1)項或(2)項之聚乙烯醇水凝膠更進一步縮整化；
- 4) 一具生物反應器包含根據(1)至(3)項之任一項的聚乙烯醇水凝膠；
- 5) 使用根據(1)至(3)項之任一項的聚乙烯醇水凝膠的一種淨化裝置；
- 6) 一種成形之聚乙烯醇物件係經由移除經包含在根據(1)項至(3)項之任一項的聚乙烯醇水凝膠中，至少部份的水所獲得；
- 7) 一種凝膠具有經由鹼處理形成聚乙烯醇水凝膠的特徵，此水凝膠具有包含網狀結構之表面層，該網狀結構係經由纏結具有直徑為0.1至50 μ m之纖維狀物件所形

五、發明說明(4)

成；

8)一種製造聚乙烯醇水凝膠之方法，其包括下列步驟：

將能致使聚合物溶液相分離的物質(物質C)加至含有乙烯醇聚合物(聚合物A)和與陽離子接觸時會形成凝膠的聚合物(聚合物B)之混合聚合物溶液中而製成相分離之液體；

使該相分離之液體與含有陽離子之液體接觸，而固化至少存在於該相分離之液體表面上之聚合物B；及

使所獲得之固體與對於聚合物A具有凝結功能之凝固液接觸而實施膠凝；

9)一種製造聚乙烯醇水凝膠之方法，其包括下列步驟：

將能致使聚合物溶液相分離的物質(物質C)加至含有乙烯醇聚合物(聚合物A)和與陽離子接觸時會形成凝膠的聚合物(聚合物B)之混合聚合物溶液中而製成相分離之液體；

使該相分離之液體與含有陽離子之液體接觸，而固化至少存在於該相分離之液體表面上之聚合物B；

使所獲得之固體與對於聚合物A具有凝結功能之凝固液接觸而實施膠凝；及

自所獲得之凝膠中，部份或全部移出聚合物B；

10)一種製造聚乙烯醇水凝膠之方法，其包括下列步驟：

將能致使聚合物溶液相分離的物質(物質C)加至含有乙烯醇聚合物(聚合物A)和與陽離子接觸時會形成凝膠的聚合物(聚合物B)之混合聚合物溶液中而製成相

五、發明說明(5)

分離之液體；

使該相分離之液體與含有陽離子之液體接觸，而固化至少存在於該相分離之液體表面上之聚合物B；

使所獲得之固體與對於聚合物A具有凝結功能之凝固液接觸而實施膠凝；及

同時實施連同上述凝膠作用(或在上述膠凝作用後實施)之縮醛化；

11)一種製造聚乙稀醇水凝膠之方法，其包括下列步驟：

將能致使聚合物溶液相分離的物質(物質C)加至含有乙稀醇聚合物(聚合物A)和與陽離子接觸時會形成凝膠的聚合物(聚合物B)之混合聚合物溶液中而製成相分離之液體；

使該相分離之液體與含有陽離子之液體接觸，而固化至少存在於該相分離之液體表面上之聚合物B；

使所獲得之固體與對於聚合物A具有凝結功能之凝固液接觸而實施膠凝；

同時實施連同上述凝膠作用(或在上述膠凝作用後實施)之縮醛化；及

自上述步驟中所獲得之凝膠，部份或全部移出聚合物B。

12)根據8)至11)項中任一項之方法，其中於一種陽離子接觸而膠凝之聚合物(聚合物B)是海藻酸鈉。

圖式之簡單敘述

當參照下列詳細敘述(關於附隨之圖式予以考慮時)而使本發明變得更佳了解時，可迅速獲得對本發明的更完

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

全了解及其許多伴隨之優點，其中：

第1圖是掃描電子顯微照相顯示：根據本發明之PVA水凝膠表面結構之一個實例(放大：60倍)；

第2圖是掃描電子顯微照相顯示：根據本發明，形成PVA水凝膠表面層之纖維狀物件的形狀(放大：1000倍)；

第3圖是掃描電子顯微照相顯示：根據本發明，PVA水凝膠表面橫截面(內部結構)實例(放大：60倍)；

第4圖是掃描電子顯微照相顯示：具有比較性實例1中所獲得之平滑表面之PVA水凝膠表面結構(放大：60倍)；及

第5圖是掃描電子顯微照相顯示：比較性實例2中所獲得之PVA水凝膠表面結構其具有粗糙表面，其上形成火出口狀突出物和凹處(放大：60倍)。

較佳具體實施例之詳述

本發明係基於下列發現予以完成：具有一個表面層之PVA凝膠，其包含經由纏結具有0.1至50 μ m直徑之纖維狀物體所形成之網狀結構者(見第1至3圖)在各種性能方面均優良。當使用此凝膠時，舉例而言，作為污水純化材料，形成粗糙表面之網狀結構增加捕集微生物之能力等且提供微生物之良好棲息地。污水純化之能力因為該凝膠予以更進一步加強，因其內部沒有什麼東西阻止液體通經其中，所以可容許液體容易通其內部。

因為相同原因，由於其顯著大的有效表面面積，該凝膠亦產生作為過濾器之優良效果以及作為色層分離法之

五、發明說明(7)

填充材料。表面層的網狀結構極鬆弛，而導致高吸水之性質，以致該凝膠具有作為冷卻劑和吸水劑之優良效果。

鑒於捕集微生物之能力，表面面積之增加，液體滲透性和吸水之性質，必須：形成網狀結構之纖維狀物件每一者具有範圍自 0.1 至 $50\mu m$ 直徑，宜為 0.2 至 $20\mu m$ ，最佳為 0.3 至 $10\mu m$ 。該表面層可包含（在不使本發明的效果受損之限制以內）其他纖維狀物件和除去本發明中所特定者以外之材料。

網狀物件不須具有相同形狀，但是彼等之厚度與長度不同。相同地，任何單一的纖維狀物件，其縱向方面可具有不同厚度，形狀等。

各種有利之效果可經由包含經由纏結此等纖維狀物件所形成之網狀結構之表面層予以產生。

本發明的凝膠之表面不一定需要使用纖維狀物件全部覆蓋。然而，所需要者：至少 30% ，宜至少 50% ，更宜至少 80% 的凝膠表面係由包含纖維狀物件之網狀結構（表面層）予以構成。

鑒於捕集微生物之能力及凝膠的強度和耐磨性，此表面層需要具有 0.1 至 20% （更宜具有大約 1 至 10% ）的凝膠直徑（最大直徑）之厚度。

亦需要者：本發明的凝膠之內部部份係由較表面層者更為精細之海綿狀結構所構成。當使用此凝膠作為生物催化劑之載體時，作為表面層之纖維狀物件的存在有助於容易捕集微生物，然後微生物可活在良好狀況中（於

五、發明說明(8)

此狀況下，有纖維存在)。在此情況中，包含較精細結構之內部部分可改良微生物之棲息地及增加凝膠強度，兩者均佳。鑒於凝膠強度，該內部部份宜包括具有許多微孔隙之交聯之海綿狀結構，並非由纖維狀物件所構成。

該內部部份的海綿狀結構之微孔隙宜具有範圍自0.1至100 μm 之直徑，更宜為0.5至50 μm ，最宜為自大約1至10 μm 。

鑒於凝膠的強度和耐磨性，需要該稠密之內部部份具有至少10%的凝膠直徑之厚度，更宜為至少40%，特別是至少50%凝膠直徑(最大直徑)而不超過其99.9%，更宜不超過其99%。

該凝膠的內部部份不須具有均勻結構。因此，該內部部份可具有以部份計，部份的不同結構，且，另外可經由具有不同結構之一個中間層予以連接至表面層。在後者情況中，所需要者，該中間層具有如此結構以致不會構成一個障壁在表面層與內部部份之間，以便微生物可進入內部部份中。鑒於液體滲透性，該中間層的孔隙度需要大於內部部份(微孔性層)者。因此，當使用該凝膠作為生物催化劑之載體時，厭氣細菌活在凝膠的內部部份中而需氧細菌則在中間層和表面層中，以致可以產生較佳之淨化效果。

特別所需要者：提供一個中間層在凝膠上，此中間層包含經由自內部部份向著表面層延伸之薄壁予以相互分隔之許多指狀空隙，如第3圖中所見。關於微生物之侵

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

入內部及液體滲透性，此種構造產生顯著之效果。此等空隙需要具有大約10至200 μ m之直徑。

該中間層的厚度未予特別限制，舉例而言，其可能是凝膠直徑(最大直徑)的大約1至50%於中間層具有較稠密內層者較大之孔隙的情況，太大之中間層的厚度會降低凝膠強度。因此，建議，根據凝膠之所意欲目的和用途，調整中間層的厚度。

本發明的凝膠可具有任何所需要之形狀例如球形，橢圓形，立方體，膜狀，圓柱形，空心圓柱形，平方柱狀，桿狀或無規形狀。鑒於耐久性，堆砌效應，污水處理槽中之流動性和處理能力，供使用作為生物反應器之載體或類似者，該凝膠意欲是圓球形。在此情況下，鑒於所製造之載體與污泥的分離性及微生物之活性，圓球形之凝膠的直徑(最大直徑)需要是1至10mm，更宜是3至5mm。

本發明的凝膠宜具有以重量計至少50%的水含量(溼基)，更宜為以重量計至少60%，更宜為以重量計至少90%。當使用於污水處理時，該凝膠需要具有儘可能高之水含量，只要它具有充分之強度。鑒於凝膠強度，宜將水含量設定在不超過以重量計98%。

此處之水含量其測定如下。將水凝膠浸沒入25℃下之水中歷24小時。在移去附著至表面上之水後，測量凝膠的溼重(W1)。然後，在105℃下予以乾燥歷4小時後，測量凝膠之乾重(W2)。水含量係使用下式，自溼重(W1)和乾重(W2)予以計算：

$$\text{水含量}(\%) = (W1 - W2) / W1 \times 100$$

五、發明說明(10)

雖然關於具有包含纖維狀物件之表面層之 PVA 凝膠之製法並無特別限制，但是推薦採用下列方法(其可有效率產生凝膠)。即，該方法包含下列步驟：

將能致使聚合物溶液相分離的物質(物質 C)加至含有乙烯醇聚合物(聚合物 A)和與陽離子接觸時會形成凝膠的聚合物(聚合物 B)之混合聚合物溶液中而製成相分離之液體；

使該相分離之液體與含有陽離子之液體接觸而固化至少存在於該相分離之液體表面上之聚合物 B；及

使所獲得之固體與對於聚合物 A 具有凝結功能之凝固液體接觸而實施膠凝；及

自所獲得之凝膠中，部份或全部移出聚合物 B；或

將能致使聚合物溶液分離的物質(物質 C)加至含有乙烯醇聚合物(聚合物 A)和與陽離子接觸時會形成凝膠的聚合物(聚合物 B)之混合聚合物溶液中而製成相分離之液體；

使該相分離之液體與含有陽離子之液體接觸而固化至少存在於該相分離之液體表面上之聚合物 B；

使所獲得之固體與對於聚合物 A 具有凝結功能之凝固液體接觸而實施膠凝；及

同時實施連同上述凝膠作用(或在上述膠凝作用後實施)之縮醛化；或

將能致使聚合物溶液相分離的物質(物質 C)加至含有乙烯醇聚合物(聚合物 A)和與陽離子接觸時會形成凝膠的聚合物(聚合物 B)之混合

五、發明說明(11)

聚合物溶液中而製成相分離之液體；

使該相分離之液體與含有陽離子之液體接觸，而固化至少存在於該相分離之液體表面上之聚合物B；

使所獲得之固體與對於聚合物A具有凝結功能之凝固液體接觸而實施膠凝；及

同時實施連同上述凝膠作用(或在上述膠凝作用後實施)之縮醛化；及

自上述步驟中所獲得之凝膠，部份或全部移出聚合物B。

可使用任何型式的聚乙烯醇作為聚合物A，沒有特別限制。然而，需要使用具有至少1,000的平均聚合度之PVA，宜為至少1,500(鑒於所產生之凝膠強度和抗水性)，而不超過20,000，宜不超過10,000(自容易操作和成本之觀點)。鑒於抗水性，皂化度需要是至少95莫耳%，更宜為至少98莫耳%，最宜為至少99.8莫耳%，可使用未經改質之PVA在本發明中，沒有問題，但是亦可使用各種經改質之PVA，只要此等變型不會損及本發明之效果。

於和一種陽離子(宜為一種各價之金屬離子)接觸而膠凝之聚合物B的較佳實例是水溶性合成聚合物，例如聚乙二醇與其微生物；水溶性聚胺基甲酸酯及水溶性多醣類例如；海藻酸及其鹽類，鹿角菜，甘露聚糖和脫乙酰之甲殼質。此等聚合物可聯合使用，只要不損及本發明之效果，沒有限制。

五、發明說明(12)

在此等中，適當使用水溶性多醣類，其大部份與陽離子接觸時，大半會膠凝且具有良好形成捕集凝膠之性質。亦使用者是以與陽離子接觸時可凝結之一種官能基團所改質之PVAs，例如，經衣康酸改質之PVA及經馬來酸改質之PVA。

鑒於凝膠成形性及形成網狀結構之能力，較佳可使用海藻酸的鹼金屬鹽類，特別是海藻酸鈉。

所使用之混合聚合物溶液中，高PVA濃度導致所產生之凝膠的高強度，但是導致微生物之不良棲息性。因此，需要設定PVA濃度在1至40重量%，更宜在3至20重量%。自形成凝膠之能力的觀點，聚合物B的濃度需要在0.2至4重量%之範圍內，宜為0.5至2重量%。

聚合物A與聚合物B間，以重量計之混合比率需要在100:0.2至30的範圍內，特別在100:1至20範圍內，在總聚合物濃度需要在以重量計1至50%範圍內，兩者均以凝膠成形性，形成網狀結構之能力及凝膠強度為觀點。

關於欲使用之溶劑，鑒於容易產生凝膠，通常使用水。然而，亦可使用其他溶劑與水混合。其他溶劑的實例是各種醇，例如，乙二醇，甘油和聚乙二醇，二甲亞碸，二甲基甲醯胺及二仲乙基三胺。可以使用一種或至少兩種的此等溶劑與水混合。含水之硫代氰酸酯溶液亦可使用。

於使用主要含有水之溶劑時，需要使用一種水溶性聚

五、發明說明(13)

合物作為聚合物B，特別是水溶性多醣類。

鑒於所使用之聚合物的熱穩定性和溶液黏度，所製備之溶液的溫度意欲在大約10°至100℃之範圍內，特別是大約20°至80℃。

在本發明中，雖然意欲使用含有聚合物A與聚合物B之混合溶液，但是視須要，可添加除去此兩以外之聚合物，及另外，其他添加劑。可使用之其他添加劑的實例是微生物之培養基，增加凝膠強度之加固材料及用以調整比重之填料。

為了形成包含纖維狀物件之表面層，致使含有聚合物A與聚合物B之混合聚合物溶液歷經相分離甚為重要。為了此項目的，將能使此等聚合物相分離之一種物質(物質C)添加至含有聚合物A與聚合物B之混合聚合物溶液中而製備一種相分離之液體。

意欲使用鹽類作為物質C，唯關於物質C之選擇，並無特別限制。在各種鹽類中，鑒於形成凝膠之能力及對於縮醛化甚少影響，以含有至少二價的陰離子之鹽類較佳。在此情況下，鑒於凝膠成形性及形成相分離之液體的能力，作為與多價之金屬離子接觸而凝膠之聚合物B，意欲使用經由鹽析效應而沈澱之聚合物，尤其是海藻酸鈉。

可使用之鹽類的實例是各種碳酸鹽，例如碳酸鈉，碳酸鉀，碳酸鈣，碳酸銨和碳酸鎂；各種碳酸氫鹽，例如碳酸氫鈉，碳酸氫鉀，碳酸氫銨，碳酸氫鈣和碳酸氫鎂

五、發明說明 (14)

；各種硫酸鹽，例如硫酸鈉，硫酸鉀，硫酸銨和硫酸鎂；
；各種磷酸鹽，例如磷酸鈉，磷酸鉀，磷酸銨和磷酸鎂；
及各種鹵化物，例如氯化鈉和氯化鉀。亦可將此等鹽類
聯合使用。鑒於溶解度，成本和該項事實；在凝膠成形
過程後，彼等僅殘留少許，以碳酸氫鹽及硫酸鹽為特佳。

於使用海藻酸鈉作為聚合物B之情況，意欲使用碳酸
氫鈉及／或硫酸鈉作為物質C。

推介：以基於混合聚合物溶液的重量，大約0.01至1
重量%的數量，添加能使聚合物相分離之物質。

術語"相分離"本文中意指一種現象即於添加物質C時
，含有至少聚合物A和聚合物B之一種均相溶液分離成
為許多溶液，每一者具有一種特定組合物。所產生之多
相混合液體稱為"相分離之液體"。

相分離的發生可經由下列試驗予以核對。即：將物質C
添加至含有至少聚合物A和聚合物B之混合聚合物溶液
中並將混合物充分攪拌。然後經由吸光測定法(660nm)
測試該混合物之光吸收性。將所獲得之資料對所添加之
物質C數量繪圖，增加之吸收速率之迅速增加顯示：像
分離在該點發生。

相分離亦可經由容許將混合物靜置在60℃下歷1至7
天並目視觀察混合物的分離成為2層或多層予以核對。

鑒於容易操作，雖然需要添加物質C至聚合物A與聚
合物B的混合水溶液中，當然，可以改變添加順序之次
序。

五、發明說明 (15)

凝膠的網狀結構之狀況(纖維狀物件的直徑和密度,及表面層之厚度)可經由調整相分離的程度,所使用之聚合物的混合比率和黏度比率,混合狀況,混合溶液之溫度物質C的型式和數量;凝固溫度及其他狀況予以控制。

例如,增加物質C之數量或昇高聚合物A與聚合物B之混合聚合物溶液的溫度則增加表面層與中間層的厚度比率。反之,減少物質C之數量或降低聚合物A與聚合物B之混合聚合物溶液的溫度則增加內部層(微孔層)的容積。

包含聚合物A與聚合物B之相分離之液體(舉例而言,其中聚合物A是PVA(聚合度:1,700;皂化度:99.8莫耳%)而聚合物B是海藻酸鈉)係由含有聚合物A和聚合物B之混合層和含有單獨聚合物A或聚合物B之大體上單層所構成。在此情況下,容許所分離之層的比重變得接近或相似方法造成精細分散體,藉以,大略減小構成表面層之纖維狀物件的直徑。

然後,使如此所獲得之相分離之液體與含有一種陽離子之溶液接觸(宜為含有一種多價金屬離子者)。為了此目的,通常使用含有一種陽離子之水溶液。適在此情況下,首先需要充分混合該相分離之液體而獲得均相分散體,然後使該分散體接觸含有陽離子之溶液。此方法保證;所獲得之凝膠具有均勻結構。

為了此目的可使用之陽離子的實例是鹼土金屬係離子,例如,鈣離子,鎂離子,鋇離子和銣離子;多價金屬

五、發明說明 (16)

離子例如，鋁離子，鎳離子和銻離子；鉀離子和銨離子。此等陽離子亦可2種或多種聯合而使用。關於欲使用之溶劑，鑒於容易產生凝膠，通常使用水。鑒於成本，處理能力和形成凝膠之能力，以氯化鈣較佳。在此情況下，以聯合使用海藻酸鈉較佳，因為它產生形成凝膠的優良效果所產生之凝膠具有經由精細網狀結構所形成之表面。

鑒於形成凝膠的能力，含有陽離子之溶液的濃度宜在0.05至1莫耳／升之範圍內，更宜在大約0.1至0.5莫耳／升之範圍內。

相分離之液體與含有陽離子之溶液的接觸致使聚合物B至少存在於相分離之液體表面上而固化，成形混合物。當需要圓球形凝膠顆粒時，此形狀可經由表面張力之作用，經由逐滴添加或噴射該相分離之液體至含有陽離子之溶液中而迅速獲得。在此情況，需要使用一只擠壓噴嘴來實施添加。可以適當選擇擠壓噴嘴的直徑而通常是大約1至10mm。所需要之形狀亦可經由將混合物注射入塑模中或經由切削或處理所獲得之凝膠而獲得。

將固體分離，然後與凝固液接觸，此接觸使膠凝作用進入內部，而產生所需要之凝膠。在先前步驟中，至少存在於相分離之液體表面上之聚合物B已固化。與凝固液之接觸亦致使聚合物A膠凝，藉以產生包含聚合物A與聚合物B之凝膠。宜將經包含在此凝膠中之部份或全部聚合物B移出而導致產生本發明之凝膠。

五、發明說明 (17)

聚合物 B 可經由任何方法移出並無特別限制，只要所採用之方法不會移出聚合物 A。例如，聚合物 B 係經由用含有一種鹼金屬鹽之水溶液處理或經由容許該凝膠靜置歷長久時間而移出，（靜置長久時間造成微生物之分解）。例如，浸沒入氫氧化鈉水溶液（1mole/l, 30℃）中歷 24 小時可幾乎完全移出聚合物 B。本發明之申請專利範圍第 7 項中所使用之術語“鹼處理”意指：使用氫氧化鈉水溶液之此型處理。

於移出聚合物 B 時，形成一個表面層，其包含經由纏結纖維狀物件所形成之網狀結構而在同時，形成孔隙在凝膠內部而增加表面表積，此等成形產生黏附微生物之能力，微生物之棲息地和液體滲透性等之優良效果為了充分產生此等效果，需要移除至少以重量計 50%，宜為至少以重量計 80% 的聚合物 B。然而，可以使該凝膠直接使用而不須實質上移除聚合物 B。因此，雖然在使用的較早階段，聚合物 B 部份地或全部存在，但是隨著時間過去，經由微生物或鹼的作用，可將它逐漸移出。因此，移出聚合物 B 之步驟係根據凝膠的所意欲之用途而予設定。

於製造具有表面層（其中具有如此之特別結構）之此種凝膠時所包括之歷程並不十分清楚，但是經估計如下。在聚合物 A 與聚合物 B 的相分離之液體中，聚合物 B 形成分散相（海組份）而聚合物 A 則形成一個經分散之相（島組份）。當使相分離之液體與含有陽離子之溶液接觸

五、發明說明 (18)

時，在形成分散相之聚合物B分子中，至少存在表面上或接近該表面之聚合物B固化。然後，於一種凝固液接觸時，形成島相之聚合物A就凝結。在移去聚合物B後，因此，纖維狀物件形成。

能凝結乙烯醇聚合物之適當凝固液的實例是各種液體其中含有由下列各化合物所組成之該圖中所選出之至少一種化合物：硫酸鈉，硫酸銨，硫酸鉀，硫酸鎂，硫酸鋁，檸檬酸鈉，檸檬酸銨，檸檬酸鉀，檸檬酸鎂，檸檬酸鋁，酒石酸鈉，酒石酸銨，酒石酸鉀，酒石酸鎂和酒石酸鋁。其中，以硫酸鈉水溶液（其具有高凝結能力）較佳。在此情況下，濃度意欲為至少50g/l，更宜為至少100g/l，且以使用飽和之硫酸鈉溶液最佳。

為了改良PVA凝膠的抗水性，在製造期間之任何步驟中，可實施其他處理例如交聯處理。尤其，以縮醛化較佳，因為它容易實施和改良抗水性達甚大程度。縮醛化可在任何步驟予以實施，但是宜與使用凝固液之凝固（膠凝）處理同時實施及／或在膠凝之後實施，自容易操作之觀點，特別以與凝固同時實施較佳。

該縮醛化意欲使用含有一種醛和一種酸之水溶液予以實施。自操作容易性之觀點，建議將一種醛摻合入所使用之凝固液中且與凝固（膠凝）同時實施縮醛化。由於凝固液之存在，此方法有效防止於有醛或酸存在時，水凝膠之膨脹或溶解，藉以產生較佳效果。

為了此目的可使用之醛的實例是乙二醛，甲醛，苯甲

五、發明說明 (19)

醛，琥珀醛，丙二醛，戊二醛，己二醛，對苯二醛，壬二醛及前述的縮醛化產物。特別，以甲醛，乙二醛，丙二醛及前述之縮醛化產物和戊二醛較佳。

可使用之酸的實例是各種強酸，例如硫酸，氫氯酸和硝酸；各種弱酸，例如乙酸，甲酸和磷酸；酸性鹽，例如硫酸氫鉍。其中，以各種強酸較佳，尤其是硫酸。

所需要者：鑒於所產生之凝膠抗水性和微生物之棲息性，PVA的縮醛化度係在10至65莫耳%的範圍內，更宜在30至60莫耳%範圍內。縮醛化的程度可經由調整所使用之醛和酸的濃度，反應時間，反應溫度等狀況予以控制。

於在凝結後，實施縮醛化之情況，需要：反應溶液的醛和酸之濃度，使用甲醛和硫酸時係各自係至少0.01g/l和0.5至300g/l。於與凝結作用同時實施縮醛化之情況，需要：反應溶液的醛和酸之濃度各自係0.05至200g/l和1至100g/l。在此情況，於使用硫酸鈉作為凝固劑之情況，其濃度意欲在10至300g/l範圍內，而處理溶液的溫度宜係10至80℃。

於使用本發明之凝膠作為生物及反應器之載體的情況，需要使經凝結（或更進一步縮醛化之）凝膠歷經水洗和中和處理。尤其，關於使用作為生物催化劑之載體，需要充分洗滌，因為醛的存在使微生物之棲息性變質。

本發明的水凝膠，具有包含網狀結構之一個表面，具有大表面面積而因此，具有優良之保水性質，藉以可使

五、發明說明(20)

用於各種用途。代表性用途是作為過濾器材料(用於移除懸浮固體之濾器)，保水劑，冷卻劑，生物膠凝之代用品例如眼，皮膚和關節，控制放釋藥物之材料，促動器之基本材料及色層分離法之填充材料。

尤其，本發明之水凝膠可適當使用作為固定生物催化劑例如酶和微生物之生物反應者及亦使用作為污水處理器等項目。

於容許水凝膠攜帶生物催化劑，例如微生物時，攜帶的方法未予特別限制。例如，可以採用一種包圍住的固定方法，其包括預先將微生物摻合入混合溶液中。於稍後使該凝膠歷經一種處理(此處理會不利影響欲予使用之生物催化劑)，例如縮醛化之情況，需要在完成凝膠生產後，添加生物催化劑。

為了此項目的，可使用任何生物催化劑而可使用之生物催化劑包括細菌 *antonomycetes*，霉和酵母，純或混合所培養者及活性污泥。

可使用之微生物的實例係屬於下列各屬：毛黴菌屬，鐮孢黴屬，分枝芽發菌屬，球發菌屬，動膠菌屬，水節黴屬，曲黴屬，根黴屬，假單胞菌屬，埃希氏菌屬，酵母菌屬和假絲酵母屬。另外，可述及硫細菌，甲烷細菌，丁酸細菌，乳酸細菌，枯草桿菌，黏液黴菌，不完全黴菌，硝酸細菌，亞硝酸細菌及脫氮細菌。

當為了污水處理之目的，使用本發明之水凝膠時，需要固定能產生蛋白酶，葡糖苷酶和脂酶之細菌在其上。

五、發明說明(21)

更具體而言，述及需氧細菌，例如硝化細菌及厭氣細菌，例如脫氮細菌，硫酸鹽還原細菌和甲烷細菌。作為欲予使用之酶，適當選擇可自任何來源的酶中作成，即；源自動物者及源自微生物者。

雖然經如此獲得之水凝膠具有優良效果，但是遇必要時，可能在經包含於其中之至少一部份的水已驅出後而使用彼等，或在乾燥後，可將彼等再浸沒入水中，然後使用。移除至少一部份的水導致重量輕和容易運輸。當然，此等凝膠不僅當其含有水時可以使用，而且在除去含有水之狀況外的狀況下可使用。

本文中之術語"含有水"並非受限為含有水之狀況，而且包括含有水與其他液體及／或固體的混合物之各種狀況。

本發明的其他特徵在例示之具體實施例的下列敘述過程中將變得顯然可見；示出此等例示之具體實施例係為了解釋本發明並無意欲限制本發明。

在下列之各個實例及比較性實例中，各種性質係根據下列方法而獲得。

凝膠結構

拍攝凝膠的表面和切割截面的電子顯微照相。觀察表面層中，纖維狀物件的直徑及表面層之厚度。

縮甲醛化之程度

將PVA水凝膠樣品在105℃下乾燥歷2小時。先前權衡出0.2克之樣品並置入裝滿25%硫酸溶液之一只蒸餾裝

五、發明說明(22)

置中。加熱該裝置同時將蒸氣引入至其中。將所離析之甲醛連同水蒸餾並吸收入2% NaHSO₃水溶液中。游離甲醛的數量經由I₂反滴定過量NaHSO₃予以測定，縮甲醛化度自游離甲醛對PVA凝膠的羟基基團含量的莫耳比率予以計算。

水含量

將水凝膠樣品浸沒入25℃下之水中歷24小時，在移去黏附在表面上之水後，測量樣品之溼重(W1)。然後將該樣品在105℃下乾燥歷4小時並稱量其乾重(W2)。水含量之計算如下：

$$\text{水含量}(\%) = (W1 - W2) / W1 \times 100$$

移除TOC之速率(mg-TOC/l-凝膠·h)

使用具有較佳之微生物棲息能力之凝膠，TOC移除速率較高。

將500克，水凝膠樣品浸沒入Kuraray Okayama工廠的污水處理槽中歷一個月。然後取出100克並浸沒入已經調整至TOC為500mg/l之1升的污水中。將該污水充氣及測定：每凝膠重量，移除TOC的速率。

持久性(%)

將水凝膠樣品(500克)浸沒入Kuraray Okayama工廠的污水處理槽中。在一年後，試驗重量保留。

實例1

製備一種混合之水溶液，其中含有以重量計8%的PVA(平均聚合度：1,700；皂化度：99.8莫耳%)，以重量

五、發明說明 (23)

計1%的海藻酸鈉(由Kibun食品化學公司所造, DUCK ALGIN NSPL)和以重量計0.3%碳酸氫鈉。該混合之水溶液造成懸浮狀相分離且是白色混濁。將該相分離之液體以5ml/min之速率,經由一具輥筒泵饋供入,此泵配置有具有4mm內直徑之一支砂管及在其終端上,配置有具有3mm內直徑之噴嘴;並逐滴加至使用一具攪拌器予以攪拌之0.1mole/l氯化鈣水溶液上。將所添加之液滴,(具有存在至少在其表面上之海藻酸鈉在氯化鈣水溶液中被固化)沈澱。所獲得之固體粒子係圓球形。

將圓球形固體粒子在40℃下,浸沒入含有20g/l之甲醛,200g/l硫酸和100g/l硫酸鈉之水溶液中歷60分鐘,而歷經凝固成為凝膠顆粒,同時附以縮醛化。將所獲得之經縮醛化之凝膠顆粒用水洗滌,而產生具有良好撓性和具有大約5mm直徑之圓球形水凝膠顆粒。

觀察所獲得之凝膠的結構洩示:表示層具有經由纏結具有大約0.3至10 μ m直徑之纖維狀物件所形成之網狀構造以及該表面層具有大約5%的凝膠最大直徑之厚度。

亦經發現:有一個稠密內層形成在凝膠內部,該稠密內層具有大約75%凝膠最大直徑之厚度及具有範圍自大約1至10 μ m直徑之微孔隙。

另外發現:在表面層與內部層之間,形成一個中間層,此中間層係經由自該表面層向著內層定向之許多手指狀空隙(並具有大約100 μ m之孔隙直徑)所形成。該中間層具有大約20%凝膠最大直徑之厚度。

五、發明說明 (24)

實例 1 中所獲得之凝膠，由於其大表面面積且具有包含自精細纖維狀物件所形成之網狀結構之表面層，容許微生物迅速黏附至其上，並產生優良之處理污水之能力。

該凝膠，其內部包含具有細孔隙之一稠密內層，顯示高凝膠強度，並容許厭氣細菌等迅速生活在其中，藉以顯示優良之純化功能。

此外，實例 1 中所獲得之凝膠，其具有經由自該表面層向著內層定向之許多手指狀空隙所形成之一個中間層者，容許微生物侵入並迅速生活在內部。此結構亦容許污水迅速滲透通過凝膠藉以顯示更加之純化性質。

結果示於表 1 中。

實例 2

製備一種混合之水溶液，其中含有以重量計 5% 的 PVA (平均聚合度：4,000；皂化度：90.8 莫耳 %)，以重量計 1% 的海藻酸鈉 (由 Kibun 食品化學公司所造，DUCK ALGIN NSPL) 和以重量計 0.25% 硫酸鈉。該混合之水溶液造成懸浮狀相分離且是白色混濁。其後，使用此溶液，遵循實例 1 之程序而產生具有良好撓性和具有大約 5mm 直徑之圓球形水凝膠顆粒。

觀察所獲得之凝膠的結構洩示：表示層具有經由纏結具有大約 0.3 至 10 μ m 直徑之纖維狀物件所形成之網狀構造以及該表面層具有大約 5% 的凝膠最大直徑之厚度。

亦經發現：有一個稠密內層形成在凝膠內部，該稠密內層具有大約 80% 凝膠最大直徑之厚度及具有範圍自大

五、發明說明 (25)

約 2 至 20 μm 直徑之微孔隙。

另外發現：在表面層與內部層之間，形成一個中間層，此中間層係經由自該表面層向著內層定向之許多手指狀空隙（並具有大約 50 μm 之孔隙直徑）所形成。該中間層具有大約 15% 凝膠最大直徑之厚度。

相似於實例 1 中者，實例 2 中所獲得之凝膠具有優良性質。結果示於表 1 中。

實例 3

除去將相分離之液體擠壓入氯化鈣水溶液中而獲得一種纖維形狀之水凝膠以外，重複實例 1，切割所獲得之纖維形狀之凝膠而產生具有 5 mm 直徑和 5 mm 長度之圓柱形水凝膠小片。

觀察所獲得之凝膠的結構洩示：除去切割表面以外之表面具有經由纏結具有大約 0.3 至 10 μm 直徑之纖維狀物件所形成之網狀構造以及該表面層具有大約 5% 的凝膠最大直徑之厚度。

自觀察切割表面，亦經發現：有一個稠密內層形成在凝膠內部，該稠密內層具有大約 80% 凝膠最大直徑之厚度及具有範圍自大約 1 至 10 μm 直徑之微孔隙。

另外發現：在表面層與內部層之間，形成一個中間層，此中間層係經由自該表面層向著內層定向之許多手指狀空隙（並具有大約 80 μm 之孔隙直徑）所形成。該中間層具有大約 15% 凝膠最大直徑之厚度。

比較性實例 1

五、發明說明 (26)

除去使用一種混合之水溶液 (其中含有以重量計 8% 的 PVA (平均聚合度 : 1,700 ; 皂化度 : 99.8 莫耳 %) 及以重量計 1% 之海藻酸鈉), 代替相分離之液體外, 重複實例 1 而產生具有大約 5mm 直徑之水凝膠顆粒。

經如此獲得之凝膠, 其係未使用相分離之液體予以製備者具有光滑表面, 無包含纖維狀物件之表面層形成在其上 (見第 4 圖)。其結果是, 該凝膠具有不良之用以黏附微生物之能力且, 因其減少之表面面積而具有不充分之純化性質。

結果示於表 1 中。

比較性實例 2

使用一種混合之水溶液 (其中含有以重量計 8% 的 PVA (平均聚合度 : 1,700 ; 皂化度 : 99.8 莫耳 %) 及以重量計, 1% 之海藻酸鈉者代替實例 1 中所使用之相分離之液體。以與實例 1 中之相同方式, 將該溶液逐滴添加至相同氯化鈣溶液中。將所添加之液滴 (具有至少存在於其表面上之海藻酸鈉在氯化鈣水溶液中予以固化) 沈澱。所獲得之固體粒子係球形。

將圓球形顆粒與氯化鈣水溶液分離, 用水洗滌並置入一只淺盤中。將顆粒在 -20°C 下, 於冰箱中冷凍歷 24 小時, 然後在室溫下解凍而產生具有大約 5mm 直徑之圓球形水凝膠顆粒。經如此獲得之凝膠具有粗糙之表面, 火山口狀突出和凹處形成在其上 (見第 5 圖)。雖然該凝膠具有黏附微生物之高能力, 但是由於其稠密結構而阻擋微

五、發明說明(27)

生物侵入其內部，所以它具有不良之純化性質。

結果示於表1中。

比較性實例3

製備一種混合之水溶液，其中含有以重量計8%的PVA(平均聚合度：1,700；皂化度：99.8莫耳%)和以重量計5%的海藻酸鈉(係由Kibun食品化學公司所造，DUCK ALGIN NSPL)。通過具有0.8mm內直徑之一只噴嘴，將該混合之水溶液逐滴添加至0.5mole/l氯化鈣溶液中。在此氯化鈣水溶液中，預先分散入具有6mm長度和2旦尼爾的大小之PVA短纖維(係由Kuraray公司所造)。將所滴入之混合水溶液固化成為圓球，在同時，PVA纖維以重量計1.3%數量，鬚狀黏附在經固化之物質表面上。

在用水充分洗滌後，使經固化之物質在-20℃下歷經三個重複循環的冷凍歷20小時並在室溫下解凍歷12小時而產生PVA水凝膠，PVA纖維以鬚狀方式黏附至其上。基於水凝膠之重量，已黏附至凝膠上之纖維的數量是以重量計2%。自凝膠之表面突出之纖維長度是2至5mm。雖然該凝膠已黏附在剛性纖維狀物件之表面上，(此等纖維並非精細者，不像本發明那樣)，但是該凝膠僅具有不良之黏附微生物的能力。

另外，當此等凝膠顆粒相互接觸時，其粗糙纖維相互接觸而創造大摩擦力。其結果是，此等凝膠顆粒具有不良流動性且由於自此項接觸所產生之損壞，而具有不充分之耐久性。

五、發明說明(28)

結果示於表1中。

顯然按照上述教旨，本發明的甚多變型和變更係屬可能。因此，應了解者：在附隨之申請專利範圍的範圍以內，可以實踐本發明。

表1

	凝膠的 形狀	表面結構	縮甲醛 化度	水含量	TOC 移出率	持久性
實例1	圓球形	網狀	39	91.1	1550	99.7
2	圓球形	網狀	37	90.8	1510	99.6
3	圓球形	網狀	35	91.0	1500	98.6
比較性 實例1	圓球形	平滑	40	90.7	650	96.1
2	圓球形	火山口狀	0	89.4	520	41.6
3	圓球形	具有粗糙 纖維	0	87.5	470	38.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：

聚乙 烯 醇 水 凝 膠 及 其 製 法

一種聚乙 烯 醇 水 凝 膠 具 有 一 個 表 面 層，其 包 含 經 由 纏 結 具 有 0.1 至 50 μ m 直 徑 之 纖 維 狀 物 件 所 形 成 之 網 狀 結 構。此 種 凝 膠 具 有 大 表 面 面 積 及 黏 附 微 生 物 和 滲 透 液 體 之 高 能 力，藉 以 顯 示 優 良 之 淨 化 功 能。本 發 明 亦 提 供 製 造 上 述 水 凝 膠 之 方 法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱：POLYVINYL ALCOHOL HYDROGEL AND PROCESS)
FOR PRODUCING THE SAME

A polyvinyl alcohol hydrogel has a surface layer comprising a net-like structure formed by entanglement of fiber-like articles having a diameter of 0.1 to 50 μ m. This gel has a large surface area and high capability of adhering microorganisms and permeating liquid, thereby exhibiting excellent purifying function. Processes for producing the above hydrogel are also provided.

修正 89.4.21 日
補充

六、申請專利範圍

第 86117656 號「聚乙 烯醇水凝膠及其製法」專利案

(89 年 4 月 21 日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種聚乙 烯醇水凝膠，其具有一個表面層，其包括經由纏結具有 0.1 至 50 μm 直徑之纖維狀物件所形成之網狀結構。
2. 如申請專利範圍第 1 項之聚乙 烯醇水凝膠，其更具有 1 至 10 mm 直徑之圓球形狀。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之聚乙 烯醇水凝膠，其更經縮醛化。
4. 一種凝膠，具有經由鹼處理聚乙 烯醇水凝膠而成形之特徵，此聚乙 烯醇水凝膠具有網狀結構之一個表面層，該網狀結構係經由纏結具有 0.1 至 50 μm 直徑之纖維狀物件所形成。
5. 一種製造聚乙 烯醇水凝膠之方法，此方法包括下列步驟：

將能致使聚合物溶液相分離之物質(物質 C)添加至含有乙 烯醇聚合物(聚合物 A)和與陽離子接觸時會形成凝膠的聚合物(聚合物 B)之混合聚合物溶液中而製成相(phase)分離之液體，

使該相分離之液體與含有陽離子之液體接觸而固化至少存在於該相分離之液體表面上之聚合物 B；及

使所獲得之固體與對於聚合物 A 具有凝結功能之凝

六、申請專利範圍

固液接觸而實施膠凝。

6. 一種製造聚乙烯醇水凝膠之方法，此方法包括下列步驟：

將能致使聚合物溶液相分離的物質(物質 C)添加至含有乙烯醇聚合物(聚合物 A)和與陽離子接觸時會形成凝膠的聚合物(聚合物 B)之混合聚合物溶液中而製成相分離之液體；

使該相分離之液體與含有陽離子之液體接觸而固化至少存在於該相分離之液體表面上之聚合物 B；

使所獲得之固體與對於聚合物 A 具有凝結功能之凝固液接觸而實施膠凝；及

自所獲得之凝膠中，部份或全部移出聚合物 B。

7. 一種製造聚乙烯醇水凝膠之方法，此方法包括下列步驟：

將能致使聚合物溶液相分離之物質(物質 C)添加至含有乙烯醇聚合物(聚合物 A)和與陽離子接觸時會形成凝膠的聚合物(聚合物 B)之混合聚合物溶液中而製成相分離之液體；

使該相分離之液體與含有陽離子之液體接觸，而固化至少存在於該相分離之液體表面上之聚合物 B；

使所獲得之固體與對於聚合物 A 具有凝結功能之凝固液接觸而實施膠凝；及

同時實施連同上述凝膠作用(或在上述膠凝作用後實

六、申請專利範圍

施)之縮醛化。

- 8.一種製造聚乙烯醇水凝膠之方法，此方法包括下列步驟：

將能致使聚合物溶液相分離的物質(物質 C)添加至含有乙烯醇聚合物(聚合物 A)和與陽離子接觸時會形成凝膠的聚合物(聚合物 B)之混合聚合物溶液中而製成相分離之液體；

使該相分離之液體與含有陽離子之液體接觸，而固化至少存在於該相分離之液體表面上之聚合物 B；

使所獲得之固體與對於聚合物 A 具有凝結功能之凝固液接觸而實施膠凝；

同時實施連同上述凝膠作用(或在上述膠凝後實施)之縮醛化；及

自上述步驟中所獲得之凝膠，部份或全部移出聚合物 B。

- 9.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中聚合物 B 是海藻酸鈉。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

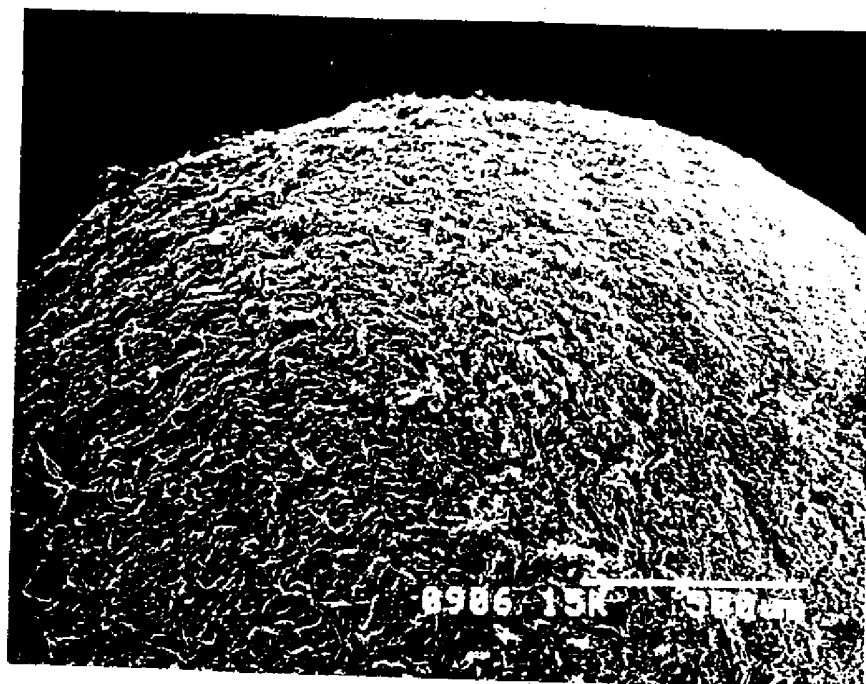
訂

結

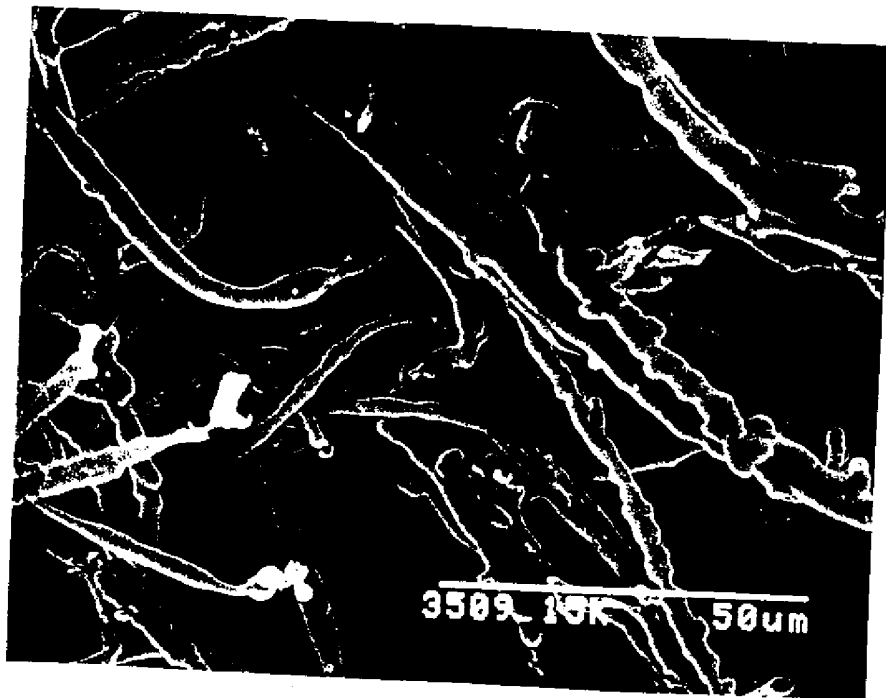
4388.16
公告本

9714-86

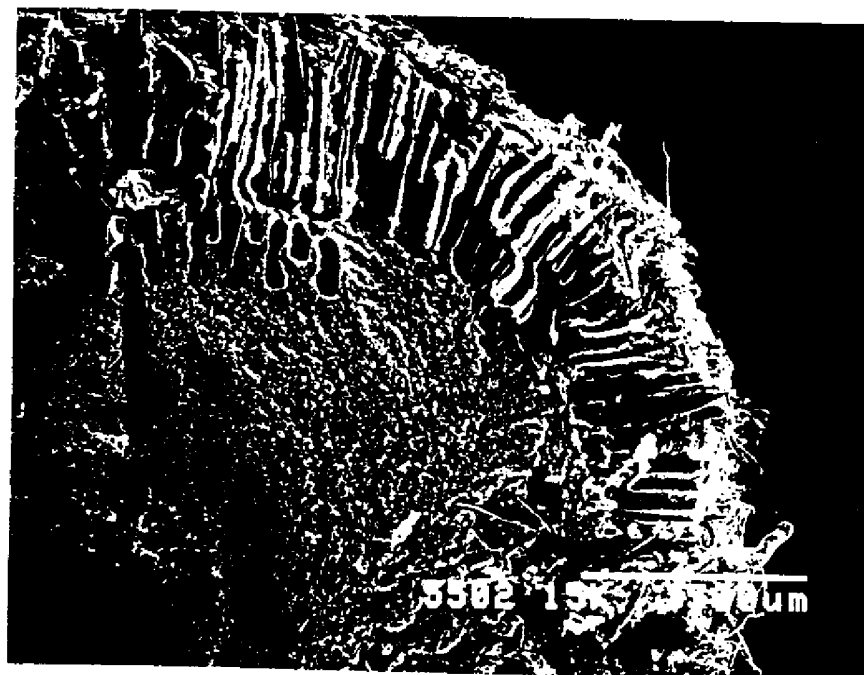
86117657



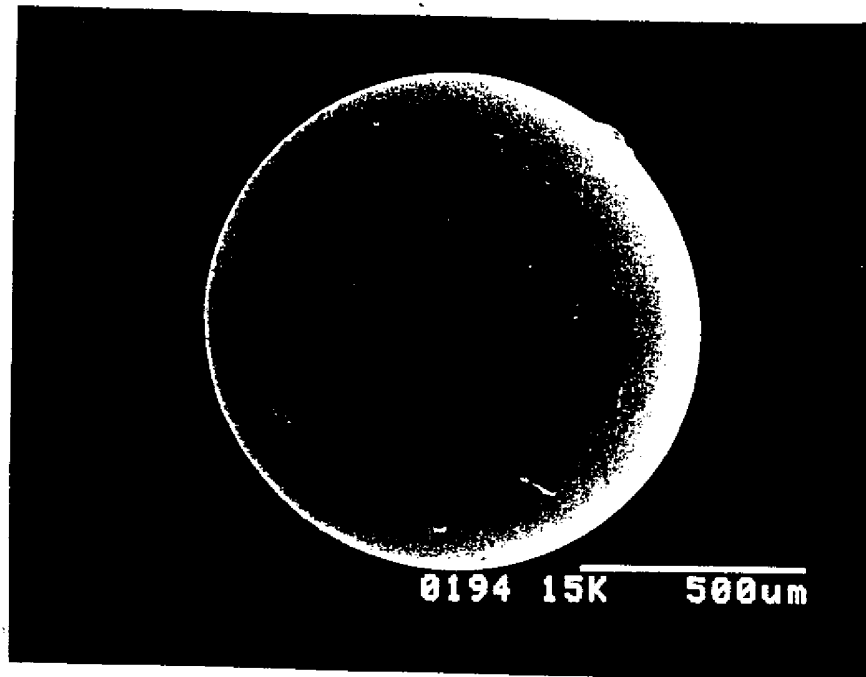
第1圖



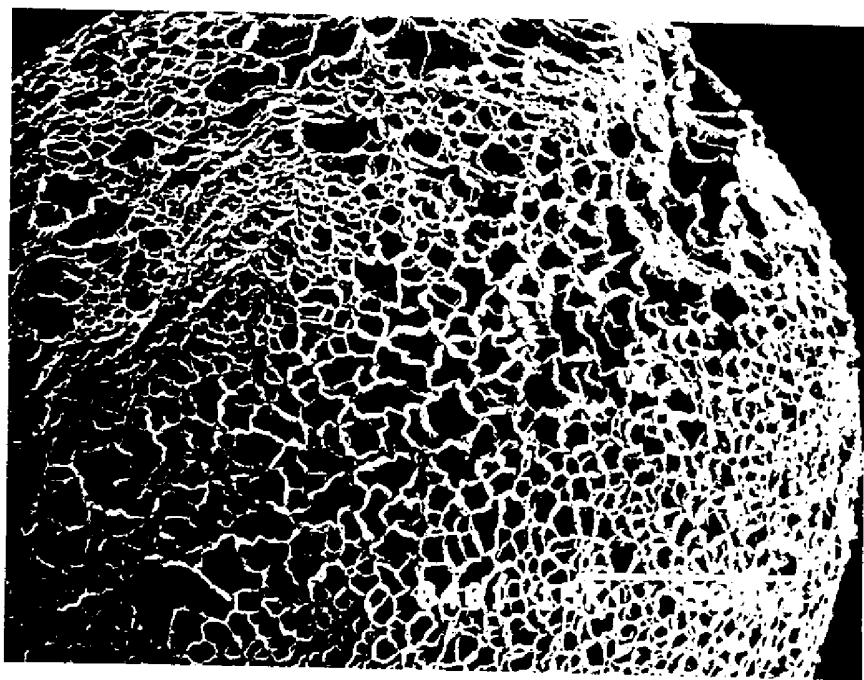
第2圖



第3圖



第4圖



第5圖

五、發明說明(4)

成；

8)一種製造聚乙烯醇水凝膠之方法，其包括下列步驟：

將能致使聚合物溶液相分離的物質(物質C)加至含有乙烯醇聚合物(聚合物A)和與陽離子接觸時會形成凝膠的聚合物(聚合物B)之混合聚合物溶液中而製成相分離之液體；

使該相分離之液體與含有陽離子之液體接觸，而固化至少存在於該相分離之液體表面上之聚合物B；及

使所獲得之固體與對於聚合物A具有凝結功能之凝固液接觸而實施膠凝；

9)一種製造聚乙烯醇水凝膠之方法，其包括下列步驟：

將能致使聚合物溶液相分離的物質(物質C)加至含有乙烯醇聚合物(聚合物A)和與陽離子接觸時會形成凝膠的聚合物(聚合物B)之混合聚合物溶液中而製成相分離之液體；

使該相分離之液體與含有陽離子之液體接觸，而固化至少存在於該相分離之液體表面上之聚合物B；

使所獲得之固體與對於聚合物A具有凝結功能之凝固液接觸而實施膠凝；及

自所獲得之凝膠中，部份或全部移出聚合物B；

10)一種製造聚乙烯醇水凝膠之方法，其包括下列步驟：

將能致使聚合物溶液相分離的物質(物質C)加至含有乙烯醇聚合物(聚合物A)和與陽離子接觸時會形成凝膠的聚合物(聚合物B)之混合聚合物溶液中而製成相

五、發明說明(5)

分離之液體；

使該相分離之液體與含有陽離子之液體接觸，而固化至少存在於該相分離之液體表面上之聚合物B；

使所獲得之固體與對於聚合物A具有凝結功能之凝固液接觸而實施膠凝；及

同時實施連同上述凝膠作用(或在上述膠凝作用後實施)之縮醛化；

11)一種製造聚乙炔醇水凝膠之方法，其包括下列步驟：

將能致使聚合物溶液相分離的物質(物質C)加至含有乙炔醇聚合物(聚合物A)和與陽離子接觸時會形成凝膠的聚合物(聚合物B)之混合聚合物溶液中而製成相分離之液體；

使該相分離之液體與含有陽離子之液體接觸，而固化至少存在於該相分離之液體表面上之聚合物B；

使所獲得之固體與對於聚合物A具有凝結功能之凝固液接觸而實施膠凝；

同時實施連同上述凝膠作用(或在上述膠凝作用後實施)之縮醛化；及

自上述步驟中所獲得之凝膠，部份或全部移出聚合物B。

12)根據8)至11)項中任一項之方法，其中於一種陽離子接觸而膠凝之聚合物(聚合物B)是海藻酸鈉。

圖式之簡單敘述

當參照下列詳細敘述(關於附隨之圖式予以考慮時)而使本發明變得更佳了解時，可迅速獲得對本發明的更完

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(9)

入內部及液體滲透性，此種構造產生顯著之效果。此等空隙需要具有大約10至200 μm 之直徑。

該中間層的厚度未予特別限制，舉例而言，其可能是凝膠直徑(最大直徑)的大約1至50%於中間層具有較稠密內層者較大之孔隙的情況，太大之中間層的厚度會降低凝膠強度。因此，建議，根據凝膠之所意欲目的和用途，調整中間層的厚度。

本發明的凝膠可具有任何所需要之形狀例如球形，橢圓形，立方體，膜狀，圓柱形，空心圓柱形，平方柱狀，桿狀或無規形狀。鑒於耐久性，堆砌效應，污水處理槽中之流動性和處理能力，供使用作為生物反應器之載體或類似者，該凝膠意欲是圓球形。在此情況下，鑒於所製造之載體與污泥的分離性及微生物之活性，圓球形之凝膠的直徑(最大直徑)需要是1至10mm，更宜是3至5mm。

本發明的凝膠宜具有以重量計至少50%的水含量(溼基)，更宜為以重量計至少60%，更宜為以重量計至少90%。當使用於污水處理時，該凝膠需要具有儘可能高之水含量，只要它具有充分之強度。鑒於凝膠強度，宜將水含量設定在不超過以重量計98%。

此處之水含量其測定如下。將水凝膠浸沒入25°C下之水中歷24小時。在移去附著至表面上之水後，測量凝膠的溼重(W1)。然後，在105°C下予以乾燥歷4小時後，測量凝膠之乾重(W2)。水含量係使用下式，自溼重(W1)和乾重(W2)予以計算：

$$\text{水含量}(\%) = (W1 - W2) / W1 \times 100$$

五、發明說明(10)

雖然關於具有包含纖維狀物件之表面層之 PVA 凝膠之製法並無特別限制，但是推薦採用下列方法(其可有效率產生凝膠)。即，該方法包含下列步驟：

將能致使聚合物溶液相分離的物質(物質 C)加至含有乙烯醇聚合物(聚合物 A)和與陽離子接觸時會形成凝膠的聚合物(聚合物 B)之混合聚合物溶液中而製成相分離之液體；

使該相分離之液體與含有陽離子之液體接觸而固化至少存在於該相分離之液體表面上之聚合物 B；及

使所獲得之固體與對於聚合物 A 具有凝結功能之凝固液體接觸而實施膠凝；及

自所獲得之凝膠中，部份或全部移出聚合物 B；或

將能致使聚合物溶液分離的物質(物質 C)加至含有乙烯醇聚合物(聚合物 A)和與陽離子接觸時會形成凝膠的聚合物(聚合物 B)之混合聚合物溶液中而製成相分離之液體；

使該相分離之液體與含有陽離子之液體接觸而固化至少存在於該相分離之液體表面上之聚合物 B；

使所獲得之固體與對於聚合物 A 具有凝結功能之凝固液體接觸而實施膠凝；及

同時實施連同上述凝膠作用(或在上述膠凝作用後實施)之縮醛化；或

將能致使聚合物溶液相分離的物質(物質 C)加至含有乙烯醇聚合物(聚合物 A)和與陽離子接觸時會形成凝膠的聚合物(聚合物 B)之混合

五、發明說明(11)

聚合物溶液中而製成相分離之液體；

使該相分離之液體與含有陽離子之液體接觸，而固化至少存在於該相分離之液體表面上之聚合物B；

使所獲得之固體與對於聚合物A具有凝結功能之凝固液體接觸而實施膠凝；及

同時實施連同上述凝膠作用(或在上述膠凝作用後實施)之縮醛化；及

自上述步驟中所獲得之凝膠，部份或全部移出聚合物B。

可使用任何型式的聚乙烯醇作為聚合物A，沒有特別限制。然而，需要使用具有至少1,000的平均聚合度之PVA，宜為至少1,500(鑒於所產生之凝膠強度和抗水性)，而不超過20,000，宜不超過10,000(自容易操作和成本之觀點)。鑒於抗水性，皂化度需要是至少95莫耳%，更宜為至少98莫耳%，最宜為至少99.8莫耳%，可使用未經改質之PVA在本發明中，沒有問題，但是亦可使用各種經改質之PVA，只要此等變型不會損及本發明之效果。

於和一種陽離子(宜為一種各價之金屬離子)接觸而膠凝之聚合物B的較佳實例是水溶性合成聚合物，例如聚乙二醇與其微生物；水溶性聚胺基甲酸酯及水溶性多醣類例如；海藻酸及其鹽類，鹿角菜，甘露聚糖和脫乙酰之甲殼質。此等聚合物可聯合使用，只要不損及本發明之效果，沒有限制。

修正 89.4.21 日
補充

六、申請專利範圍

第 86117656 號「聚乙烯醇水凝膠及其製法」專利案

(89 年 4 月 21 日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種聚乙烯醇水凝膠，其具有一個表面層，其包括經由纏結具有 0.1 至 $50\ \mu\text{m}$ 直徑之纖維狀物件所形成之網狀結構。
2. 如申請專利範圍第 1 項之聚乙烯醇水凝膠，其更具有 1 至 10mm 直徑之圓球形狀。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之聚乙烯醇水凝膠，其更經縮醛化。
4. 一種凝膠，具有經由鹼處理聚乙烯醇水凝膠而成形之特徵，此聚乙烯醇水凝膠具有網狀結構之一個表面層，該網狀結構係經由纏結具有 0.1 至 $50\ \mu\text{m}$ 直徑之纖維狀物件所形成。
5. 一種製造聚乙烯醇水凝膠之方法，此方法包括下列步驟：

將能致使聚合物溶液相分離之物質(物質 C)添加至含有乙烯醇聚合物(聚合物 A)和與陽離子接觸時會形成凝膠的聚合物(聚合物 B)之混合聚合物溶液中而製成相(phase)分離之液體，

使該相分離之液體與含有陽離子之液體接觸而固化至少存在於該相分離之液體表面上之聚合物 B；及

使所獲得之固體與對於聚合物 A 具有凝結功能之凝