

公告本**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

3 申請案號：95110606

4 申請日期：95年3月24日

※IPC 分類：C08J 9/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

可熱再生性鹽吸著樹脂之製法

METHOD OF MAKING THERMALLY REGENERABLE SALT SORBENT RESINS

二、申請人：(共 1 人)**姓名或名稱：(中文/英文)**

美商更新環技公司

NOVATION ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES, INC.

代表人：(中文/英文) 史密斯泰瑞爾 SMITH, TERRYLL R.**住居所或營業所地址：(中文/英文)**

美國內華達州史巴克斯柯雷坡巷1455號

1455 KLEPPE LANE, SPARKS, NEVADA 89431, USA

國 籍：(中文/英文) 美國 USA**三、發明人：(共 2 人)****姓 名：(中文/英文)**

羅傑強生 JOHNSON, ROGER E.

吉拉德可倫波 COLOMBO, GERALD

國 籍：(中文/英文) 均為美國 USA

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國； 2005.3.29； 11/094,089

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【相關申請案之優先權】

本案為 2004 年五月 28 日所提出第 10/856,119 號申請案之部分追加案，其優先權係依 35 USC 120 予以主張。據此依 35 USC 119(e)主張 2004 年四月 19 日所提出第 60/563,891 號臨時申請案之權益。據此將所述申請案各項揭示之全部以指述方式納入本文。

【發明領域】

本發明係屬一種製備有用於將水性流體內所含溶鹽濃度去除或減小之混成型可熱再生性鹽吸著劑(TRSS)樹脂之方法。

【發明背景】

本發明有關各種構成一由弱酸及弱鹼樹脂之離散粒子所成系統之混成型樹脂。該等混成型樹脂包含一稱為“主體”之巨型多孔性共聚物，其巨型孔隙內至少部分填充以稱為“客體”之不同本質交聯共聚物。因此，在各孔隙內為一類型之聚合物而在該混成型樹脂內為另一類型之聚合物。

“混成型”一詞指樹脂兼具有凝膠及巨型多孔性共聚物之一些特性或性質，但亦具有其本身之顯著性質。藉由引進不同量之客體共聚物或客體共聚物形成用單體，該巨型多孔性主體共聚物之孔隙可填充以利用不同交聯劑百分比之客體共聚物。該等樹脂亦可藉由將該巨型多孔性主體共聚物之孔隙可填充以具有不同交聯劑含量或不同量相位填充劑之不同量額外巨型網狀共聚物予以製備。

該主體共聚物擁有稱為巨型多孔性之多孔性結構，意指其擁有一延伸通過本體之微觀通道網絡。此等通道雖然小，但較凝膠中不可見之孔隙例如電子顯微照片中者大。一典型之巨型多孔性(MP)共聚物具有至少約 1 平方米／克之表面積及約大於 50-200 埃之孔隙。通常，MP 共聚物係製成粒徑在 10-900 微米左近之珠形。類似型式之單體物質予用於製備該 MP 共聚物及客體共聚物，但製程加以變化以賦予不同之特性譬如對該混成型樹脂不同相位之孔隙率。

如本中所用，“流洗”一詞係指將吸著程序期間已荷載於樹脂上之離子（陽離子及陰離子二者）移除。“再生”一詞係指將樹脂之官能基團恢復成兩性離子形式。此等操作各自為熱活化式而實質上係同時發生。因此，流洗必將亦涉及再生作用。

【本發明綜述】

一種混成型可熱再生性鹽吸著劑(TRSS)樹脂，係由一具有二個相對獨立相位之混成型樹脂前質予以形成。該混成型樹脂前質之形成係藉由：

(a) 在約小於 40°C 之溫度使(i)一多不飽和單體、一含有一個鹵烷基團之一乙烯式不飽和單體、及一聚合反應啓發劑所成非水性溶液與(ii)一乾燥固態巨型多孔性交聯主體共聚物親密混合，以使該非水性溶液浸吸入該巨型多孔性共聚物內；其中該巨型多孔性主體共聚物係由一多不飽和單體及一含有一可轉化成弱酸基團之官能基之一乙烯式不飽和單體形成；以及

(b) 在約 70℃ 至 100℃ 之溫度範圍內將步驟(a)中形成之混合物加熱達一段足以使該多不飽和單體與該含有一個鹵烷基團之一乙烯式不飽和單體聚合之時間，從而形成該混成型樹脂前質。

該巨型多孔性主體共聚物係由一多不飽和單體及一含有一可轉化成弱酸基團之官能基之一乙烯式不飽和單體形成。

所形成之樹脂前質係一混成型共聚物，含有一含有多個可轉化成弱酸基團之官能基之巨型多孔性交聯主體共聚物相，具有至少一些填充以一含有多個鹵烷基團之交聯客體共聚物相之孔隙。然後，將該混成型樹脂前質形成該混成型 TRSS 樹脂，係用一弱鹼處理以至少部分將鹵烷基團轉化成弱鹼基團而形成一非勻質混成型弱鹼樹脂；並用水解劑處理該非勻質混成型弱鹼樹脂，從而至少部分將官能基轉化成弱酸基團而形成一具有二個相對獨立相位之非勻質混成型 TRSS 樹脂。一相位包含具有多個弱酸基團之巨型多孔性交聯主體共聚物，而另一相位包含具有多個弱鹼基團之交聯客體共聚物。

該等 TRSS 樹脂有用於水性流體去離子化、海水淡化（脫鹽）、水淨化、水軟化、金屬回收、及其他需要將離子自水源去除之應用。

【簡要圖說】

在所附圖 1 中顯示一用於生成該等 TRSS 樹脂之較佳合成方法之圖解。

圖 2 為於荷載本發明樹脂 TRSS 36A 時傳導率（總離子濃度之量度）及硬度（鈣及鎂離子之量度）對柱床體積之圖表。

圖 3 為圖 2 中所示相同參數於荷載一已知樹脂 GR40 時之圖表。

【較佳具體形式詳述】

依據本發明形成一種混成型樹脂前質，方法為使一巨型多孔性交聯主體共聚物與一多不飽和單體、一含有一個鹵烷基團之一乙烯式不飽和單體及一聚合反應啓發劑所成非水性溶液親密混合，繼而加熱引發聚合反應以形成該客體共聚物。用以形成該客體共聚物之多不飽和單體係由相同於以下所揭示可用以形成該巨型多孔性主體共聚物之多不飽和單體集團中選出。

用以形成該客體共聚物之一乙烯式不飽和單體含有一個鹵烷基團，可予處理以將該鹵烷基團轉化成一弱鹼基團。此等鹵烷基團包括但不限於氯甲基及／或溴甲基。該等基團將附接於該單體之一乙烯式不飽和部分，如同在例如 p-乙烯基苯甲基氯(VBC)中。因此，該交聯客體共聚物前質可藉由 VBC 與二乙烯基苯（作為該多不飽和單體）聚合，以形成一具有懸垂氯甲基基團之客體共聚物前質而予形成。

該巨型多孔性主體共聚物之骨幹將為(1)一含有多個非共軛乙烯基團($\text{CH}_2=\text{C}-$)之多不飽和單體予(2)一含有一可轉化成弱酸基團之官能基之一乙烯式不飽和單體（芳香

族或脂肪族)所成交聯共聚物。

合宜之多不飽和單體包括二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、二乙烯基萘、酞酸二烯丙酯、二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、三甲基丙烯酸三甲醇丙烷酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯、二甲基丙烯酸雙酚 A 酯、季戊四醇、四及三甲基丙烯酸酯、二乙烯基二甲苯、二乙烯基乙基苯、二乙烯基砒、二乙烯基酮、硫二乙烯、丙烯酸烯丙酯、順丁烯二酸二烯丙酯、反丁烯二酸二烯丙酯、琥珀酸二烯丙酯、碳酸二烯丙酯、丙二酸二烯丙酯、草酸二烯丙酯、己二酸二烯丙酯、癸二酸二烯丙酯、癸二酸二乙烯酯、酒石酸二烯丙酯、矽酸二烯丙酯、三碳烯丙酸三烯丙酯、烏頭酸三烯丙酯、檸檬酸三烯丙酯、磷酸三烯丙酯、N,N'-亞甲基二丙烯醯胺、N,N'-亞甲基二甲基丙烯醯胺、N,N'-次乙基二丙烯醯胺、三乙烯基苯、三乙烯基萘、聚乙烯基蒽，以及乙二醇、丙三醇、季戊四醇、間苯二酚及二醇之一硫代或二硫代衍生物之聚烯丙醚與聚乙烯醚。

較佳之多不飽和單體為二乙烯基苯(DVB)。

對該巨型多孔性主體共聚物為屬合宜之含有一可轉化成弱酸基團之一乙烯式不飽和單體包括丙烯酸之酯類，譬如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸異冰片酯、丙烯酸苯甲酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸烷基苯酯、丙烯酸乙氧基甲酯、丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸丙氧基甲酯、丙烯酸丙氧基乙酯、丙烯酸

丙氧基丙酯、丙烯酸乙氧基苯酯、丙烯酸乙氧基苯甲酯、丙烯酸乙氧基環己酯；甲基丙烯酸、苯乙烯、o-、m-及 p-甲基苯乙烯與 o-、m-及 p-乙基苯乙烯、分解烏頭酸二甲酯、乙烯基萘、乙烯基甲苯及乙烯基萘等之對應酯類。特別有利之單體類別為由具有 C₁-C₁₀ 脂肪醇之丙烯酸及甲基丙烯酸之酯類組成。

該巨型多孔性交聯主體共聚物之形成將造成一將含有可轉化成弱酸基團之懸垂官能基之共聚物前質。參考例如圖 1，若將丙烯酸之酯用作該一乙烯式不飽和單體，則所得主體共聚物前質將含有可在稍後藉水解轉化成羧酸基團之羧酸酯基團。

供製備該巨型多孔性主體共聚物之方法已知於業界。參閱例如美國專利 3,275,548 號及 3,357,158 號。典型上，有用於本發明中將該巨型多孔性主體共聚物之孔隙填充以交聯客體共聚物之方法中之混成型樹脂可藉一“濕式”方法將一含有形成該交聯客體共聚物前質所需成份之單體混合物添加於該巨型多孔性主體共聚物前質在水中所成懸浮液予以製備。雖無意受特定理論拘束，一般相信各單體被吸附或浸吸入該巨型多孔性共聚物之孔隙內，而被浸吸之單體因該混合物受熱而在該巨型多孔性主體共聚物珠內部聚合。

有用於本發明中將各巨型多孔性主體共聚物孔隙填充以交聯客體共聚物之方法中之混成型樹脂可藉一新穎“乾式”方法將一含有形成該交聯客體共聚物前質所需成份之

單體混合物與一聚合反應啓發劑所成非水性溶液添加於乾燥固態之該巨型多孔性主體共聚物前質予以製備。雖無意受特定理論拘束，一般相信各單體被吸附或浸吸入該巨型多孔性共聚物之孔隙內。然後可藉加熱使被浸吸之單體在該巨型多孔性主體共聚物內部聚合。

將一由形成該交聯客體前質所需單體與一聚合反應啓發劑所成溶液添加於乾燥固態巨型多孔性主體共聚物前質並與其親密混合，以使該溶液浸吸入該主體共聚物前質之內。可使用典型隻自由基啓發劑，譬如過氧化物。較佳爲有機酸過氧化物譬如過氧化二苯甲醯。該溶液較佳爲非水性，使用譬如醇之溶劑。較佳爲甲基異丁基甲醇(MIBC)。用足夠體積之溶劑將各單體及啓發劑溶解，但不足以形成該乾燥固態主體共聚物前質之溶液或懸浮液。因此，雖將一溶液添加於該固態主體聚合物前質，但該混合物在整個添加及混合過程中仍爲粒狀固質，故稱爲“乾式”方法。該單體溶液添加及與該主體聚合物前質混合期間之溫度約小於 40°C，典型約爲室溫，以防過早在各單體浸吸入該主體聚合物前質內時將聚合反應啓發。

該浸吸步驟典型上耗用該乾燥混合物與單體溶液親密混合工作至少約 30 分鐘之時間。但混合工作可繼續 2 至 12 小時或更多，以達成徹底將各單體含括在該主體聚合物前質之孔隙內。然後可將該乾燥混合物冷藏或處理供進行聚合反應。

聚合反應係藉攪盪同時以約 70°C 至 100°C 範圍內之溫

度加熱與以進行。典型之溫度範圍約為 80℃ 至 90℃。較佳為用攪盪使熱均勻分布於各固質。繼續加熱（典型為 2 至 5 小時）以完成聚合反應。

繼浸吸程序之聚合反應後，將各離子官能基團引進以產生內部兩性離子關係。參考圖 1；此乃用弱鹼譬如二烷基胺處理該混成型樹脂將各鹵烷基團轉化成胺基團，並水解將較佳之羧酸酯基團或該主體聚合物前質上其他受保護弱酸官能基轉化成弱酸基團予以完成。

該等 TRSS 樹脂為粒狀且在樹脂基質內兼含有弱酸性基團及弱鹼性基團。該等樹脂為珠型之混成型樹脂，具有一由一多不飽和單體及一含有多個弱酸基團之一乙烯式不飽和單體所形成作為巨型多孔性基質之主體共聚物，該基質內之巨型孔隙至少部分填充以交聯客體共聚物。該客體共聚物係一多不飽和單體與一含有多個弱鹼基團之一乙烯式不飽和單體之共聚物。

由於該客體共聚物被固定於該主體共聚物之孔隙內，故各弱鹼及弱酸基團相接近而因此會形成內部之兩性離子。當荷載以包含一陽離子及陰離子之鹽時，該鹽之陽離子及陰離子個別與弱鹼及弱酸基團聯結，因而取代該等兩性離子之交互作用。由於不發生外部離子交換，故可以典型約在 60-100℃ 範圍內之較溫和溫度完成所吸附鹽之加熱去除。

該交聯客體共聚物前質在存在有該巨型多孔性主體共聚物前質時之形成作用乃一般在有聚合反應啓發劑存在時

實施之聚合反應。合宜之啓發劑包括提供自由基以作用如反應啓發劑者，包括過氧化二苯甲醯、過氧化第三丁烷、過氧化月桂醯、氫過氧化枯烯、過氧化四氫萘、過氧化乙醯、過氧化二苯甲醯、過氧化己醯、過苯甲酸第三丁酯、二過酞酸第三丁酯、過氧化甲基乙基酮。

過氧化物啓發劑之所需量粗略與該單體混合物之濃度成正比。常用之範圍為 0.01 重量 % 至 5 重量 % 之觸媒，以該單體混合物之重量為基準。最佳觸媒量大部分決定於所選特定單體之本質，包括可能伴隨單體之雜質之本質。

可用作啓發劑之另一類別之自由基產生用化合物包括偶氮化合物，包括例如偶氮異丁腈、偶氮異丁醯胺、偶氮雙 (α, α -二甲基戊腈)、偶氮雙 (α -甲基丁腈)、二甲基或二乙基或二丁基偶氮雙 (甲基戊酸酯)。作用如自由基啓發劑知此等及其他類似偶氮化合物含有一附接於脂肪族碳原子 (其中至少有一為第三級) 之 $-N=N-$ 基團。0.01 至 2 重量 % 之單體通常已足夠。

形成該浸吸入巨型多孔性主體共聚物前質內之單體混合物溶液所用非水性溶劑亦作用成所形成客體共聚物前質之沉澱劑。該溶劑在聚合反應條件下亦須為化學惰性。沉澱劑之存在導致所生成混成型共聚物之相分離。此等沉澱劑 隻確定及選擇均公知於業界。

客體聚合物前質及巨型多孔性 (MP) 主體共聚物前質之相對用量可在寬廣之範圍內變化。然而，每 100 份重之 MP 基底或主體聚合物前質宜用至少 50 份重之客體共聚物前

質，而最大量由可浸吸入或保留於該 MP 結構內或上之量予以指定。此最大值通常為每 100 份重之基底聚合物前質約 300 份重之客體共聚物前質，雖然亦可用較高之量。客體共聚物前質對 MP 基底之量較佳將在每 100 份重之 MP 聚合物約 100 至 200 份重之客體共聚物前質之範圍內。

該 TRSS 樹脂可用以將鹽類自水性溶液去除。因此，該等混成型樹脂有用於水去離子、海水淡化、尿脫鹽至一可直接用作植物、太空載具上水再生淨化、糖液脫色、及工業廢水去污或淨化用氫源。

該等 TRSS 樹脂將於典型約為 5°C 至 25°C 之溫度範圍與含有待去除鹽類之液體接觸。為將該 TRSS 樹脂再生，亦即將各個與所吸附鹽聯結之陽離子及陰離子自該樹脂去除，將於典型在約 60-100°C 範圍內之較高溫度用一水性液體接觸或沖洗該樹脂。

本發明之意料外之盡一步優點為本發明各樹脂之容量較業界已知之類似主體一客體混成型樹脂增進。

以下實例將盡一步例示本發明，但無意限制之。在本說明書中，除另予指明，份數及百分比均以重量計。

【實例】

實例 1

依據本發明之各樹脂亦可製成如下：

1. 將 110 克 VBC、46 克甲基異丁基甲醇、8.4 克 55% DVB 及 11 克過氧化二苯甲醯混合 15 分鐘使該過氧化物溶解。

2.在滾動容器中將步驟 1 之混合物添加於 100 克之 XE-275 (Rohm & Haas; a crosslinked macroporous copolymer formed from an acrylic ester and divinyl benzene)並浸吸起碼 3 小時。

3.於 80℃ 將滾動容器加熱起碼 1.5 小時以行聚合。

4.再通過 16 號篩後轉移至 3 頸燒瓶。

5.添加 800 毫升 1N NaOH 及 850 毫升 40% 二甲基胺。

6.加熱至沸騰並迴流 1.5 小時 (75℃)。

7.倒掉溶液並添加新鮮之 800 毫升 1N NaOH，在於 90℃ 加熱 1.5 小時。

8.倒掉液體並用去離子水清洗樹脂至傳導率為 200。

9.用 1N HCl 酸化，以 pH 不低於 4 之速率添加酸直到到達 pH 5.30 之穩定 (達 1 小時) 終點為止。此通常耗用若干小時及約 550 毫升 1N HCl。

收量：約 500 毫升完工樹脂。

實例 2

將本發明之各樹脂與一由 Bio-Rad 所製可熱再生性商用 AG MP-1 樹脂(在市面上以 AG-11 A8 銷售)及一以 GR-40 識別之已知可熱再生性樹脂(商品名為 XD-5)比較。GR-40 樹脂及以下測試之本發明各樹脂均皆使用相同之巨型多孔性主體共聚物 XE-275(Rohm & Haas)，係由一丙烯酸酯與二乙烯基苯在形成巨型多孔性交聯共聚物之條件下聚合予以形成。以下步驟用以形成一以樹脂 23 AHH 識別之本發明樹脂：

1.攪拌 10 克 Rohm & Haas 共聚物 XE-275(主體聚合物) 在 50 毫升水中與 1 克 Igepon-42 表面活性劑之混合物。

2.製成 10 克乙烯基苯甲基氯、0.7 克 55% 二乙烯基苯、4.3 克甲基異丁基甲醇與 1 克過氧化苯甲醯之混合物(客體單體混合物)。

3.將(2)中之混合物逐滴添加於(1)中之已攪拌聚合物漿液使(2)浸吸入(1)內。

4.加熱至 80℃ 使 XE-275 珠內之混合物(2)聚合。

5.倒掉溶液並添加 155 毫升 40% 二甲基胺。

6.加熱至 45℃ 使苯乙烯上之氯化物基團胺化。

7.倒掉液體並添加 20 毫升水及 20 毫升 1N KOH。

8.於 95℃ 加熱 1 小時使 XE-275 聚合物上醇基團水解。

9.倒掉液體並清洗至傳導率約為 $25\ \mu\text{S}$ 。

10.用 1N HCl 滴定並連續攪拌至 Ph 約 5.3。

11.當熱時於沸水中再生至傳導率約為 $25\ \mu\text{S}$ ，而於室溫時至 $20\ \mu\text{S}$ 。

本發明之其他樹脂 36A 及 27D 係如下示修改方式製成。每一樹脂均以 40 毫升分批測試。用 500 毫克／升氯化鈉(接近混合飲用水之高含鹽量)溶液產生突破(BT)曲線。該等試驗中所用流率在各情況下均相同，並再出流中偵測到 5 至 10ppm 時測定到達鹽突破之分鐘數。同樣，到達 50% 突破之時間定義成出流中鹽為 250ppm 時之偵測值。

試樣	到達 BT ¹ 分鐘數	到達 50% BT ² 分鐘數
Bio-Rad ³	2.5	4

GR 40 ⁴	4	36
23 AHH ⁵	72	150
36A ⁶	84	154
27B ⁷	108	153

¹ 鹽突破，亦即 5-10 ppm

² 於 250 ppm 之鹽突破

³ 商用樹脂

⁴ 已知樹脂由 XE-275 主體共聚物；客體單體混合物：苯乙烯、二乙烯基苯、甲基異丁基甲醇組成；客體單體混合物：主體共聚物比例 = 1 : 1。

⁵ 客體單體混合物：主體共聚物比例 = 1 : 1。見以下實例 3 步驟。

⁶ 與 23 AHH 相同，唯單體混合物中 DVB 減少 50%。

⁷ 與 23 AHH 相同，唯單體混合物中 MIBC 減少 50%。

如可由表中可見，本發明之樹脂顯現實質之鹽去除能力。

實例 3

對 8 加侖裝轉筒添加 4.72 千克之主體聚合物 XE-275。在一單另之容器中，將二乙烯基苯（397 克）及過氧化二苯甲醯（52 克）於 2171 克甲基異丁基甲醇中混合，然後在一較大燒瓶添加於乙烯基苯甲基氯（5188 克）並混合直到均勻為止。然後將整體混合物添加於含有 XE-275 之轉筒並於室溫滾動該轉筒 6 小時。停止滾動並於冷房內儲存該混合物過夜。在取用試樣進行聚合反應前將轉筒多滾動三

小時。對一容納溶劑萃取器且以水浴加熱之旋轉燒瓶添加 2.5 克之經浸吸混合物。將該旋轉燒瓶加熱至約 83°C 並旋轉 3 ³/₄ 小時。用甲醇沖洗該試樣將殘餘單體移除。同樣處理另外四批（各 2.5 千克）經浸吸混合物（於 85°C 加熱 4 ¹/₄ 小時）。將該 5 批之生成物篩過 4 號篩。碎屑（454 克）移除後回收該混成型共聚物（87% 收率）。

實例 4

將得自實例 3 之混成型共聚物（5.3 千克）注入一容納迴流冷凝器、攪拌器及水浴之燒瓶內。該水浴在 10°C 時添加 50% NaOH（2 千克）與約 500 毫升去離子水以形成漿液。該燒瓶內溫度升至 28°C。當其降至 23°C 時，以一在 10 至 20 毫升／分鐘間變化之速率逐滴添加二甲基胺（40%；4500 毫升；4000 克），同時將該燒瓶內溫度維持於 21°C - 25°C。在以約 2 ¹/₂ 小時添加 2.5 升之後，該燒瓶內之放熱現象停止。在總共 3 ³/₄ 小時後完成胺添加。該燒瓶內之最終溫度為 24°C。該燒瓶內之樹脂為黃綠色。將該反應混合物攪拌過夜。將上澄液（含有過量胺）移除並用去離子水沖洗（3x；1 升／沖洗）。然後添加 2 升去離子水製成漿液，後者轉移至另一燒瓶進行水解反應。

實例 5

對含有實例 4 樹脂漿液之燒瓶添加 1.5 升去離子及 2.5 千克 50% NaOH。將該燒瓶逐漸加熱直到生成餾出物為止，完成時為 68°C。該餾出物之溫度在後續約 2 ¹/₂ 小時內逐漸升至 90°C。該餾出物溫度保持 90°C 約達 ¹/₂ 小時，然後在

該餾出物內開始出現一第二相。一小時後，該餾出物之溫度逐漸升至 94.5℃。水解完成並停止加熱。

實例 6

舊法樹脂（譬如 GR40）已知對鈣及鎂離子之選擇力過強，造成於 95℃ 用水再生不完全，故使其等不具商業接受性。反之，本發明之樹脂 TRSS 36A 對鈣及鎂離子之選擇力較小，故於 95℃ 之再生較完全而產生可複製之荷載／再生循環，在工業及家庭軟化應用上具商業接受性。此等樹脂間之主要差異示於圖 2 及 3。

又，圖 2 及 3 顯示在有鈣及鎂離子存在時，舊法樹脂相較於在有此等離子存在時具顯著鈉容量之 TRSS 36A 實際上為不具有對鈉離子之容量。此資料指示，本發明之樹脂在脫鹽應用上較舊法樹脂更具商業活力。

五、中文發明摘要：

一種非勻質混成型可熱再生性鹽吸著劑樹脂，係由一混成型樹脂前質形成。該混成型樹脂前質係藉由使一乾燥固態巨型多孔性交聯共聚物與含有一多不飽和單體、一含有一個鹵烷基團之一乙烯式不飽和單體、及一聚合反應啓發劑之溶液親密混合，繼而加熱引發聚合反應予以形成。然後，用弱鹼處理該混成型樹脂前質，再蒙受水解條件以分別形成弱鹼基團及弱酸基團，而生成該混成型可熱再生性鹽吸著劑樹脂。

六、英文發明摘要：

A heterogenous hybrid thermally regenerable salt sorbent resin is formed from a hybrid precursor resin. The hybrid precursor resin is formed by intimately mixing a dry, solid crosslinked macroporous copolymer with a solution containing a polyunsaturated monomer, a monoethylenically unsaturated monomer containing a haloalkyl group and a polymerization initiator, followed by heating to cause polymerization. The hybrid precursor resin is then treated with a weak base, then subjected to hydrolysis conditions to form, respectively, weak base groups and weak acid groups to produce the hybrid thermally regenerable salt sorbent resin.

公告本

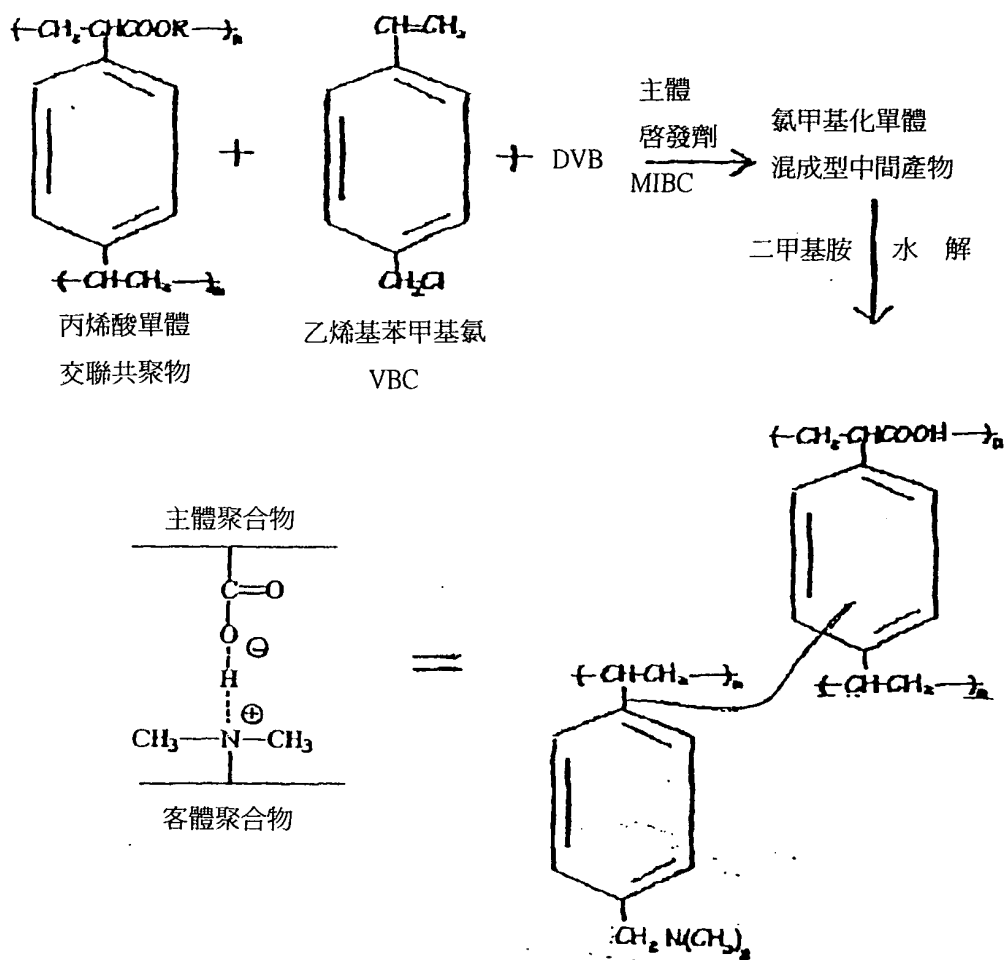


圖 1

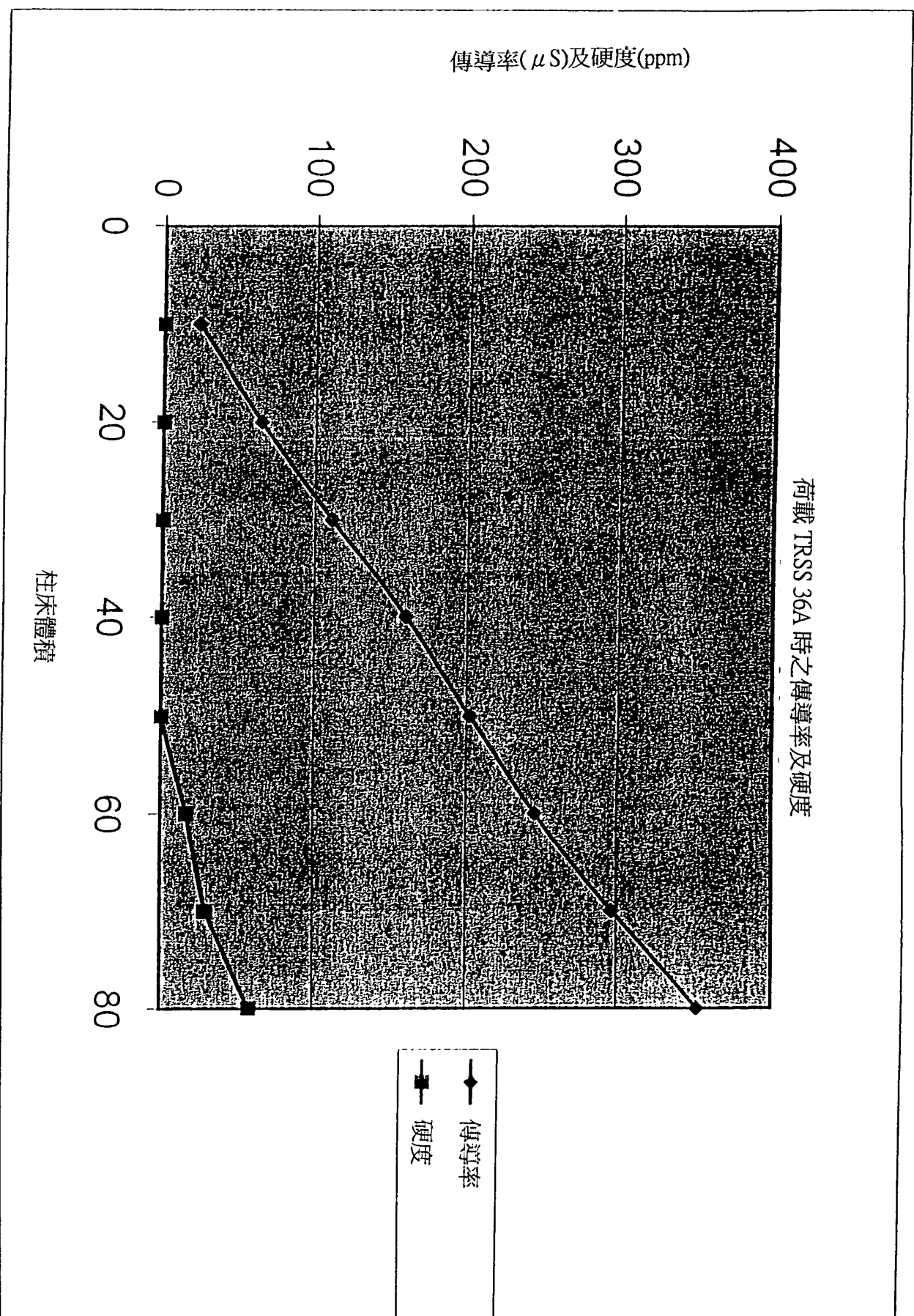
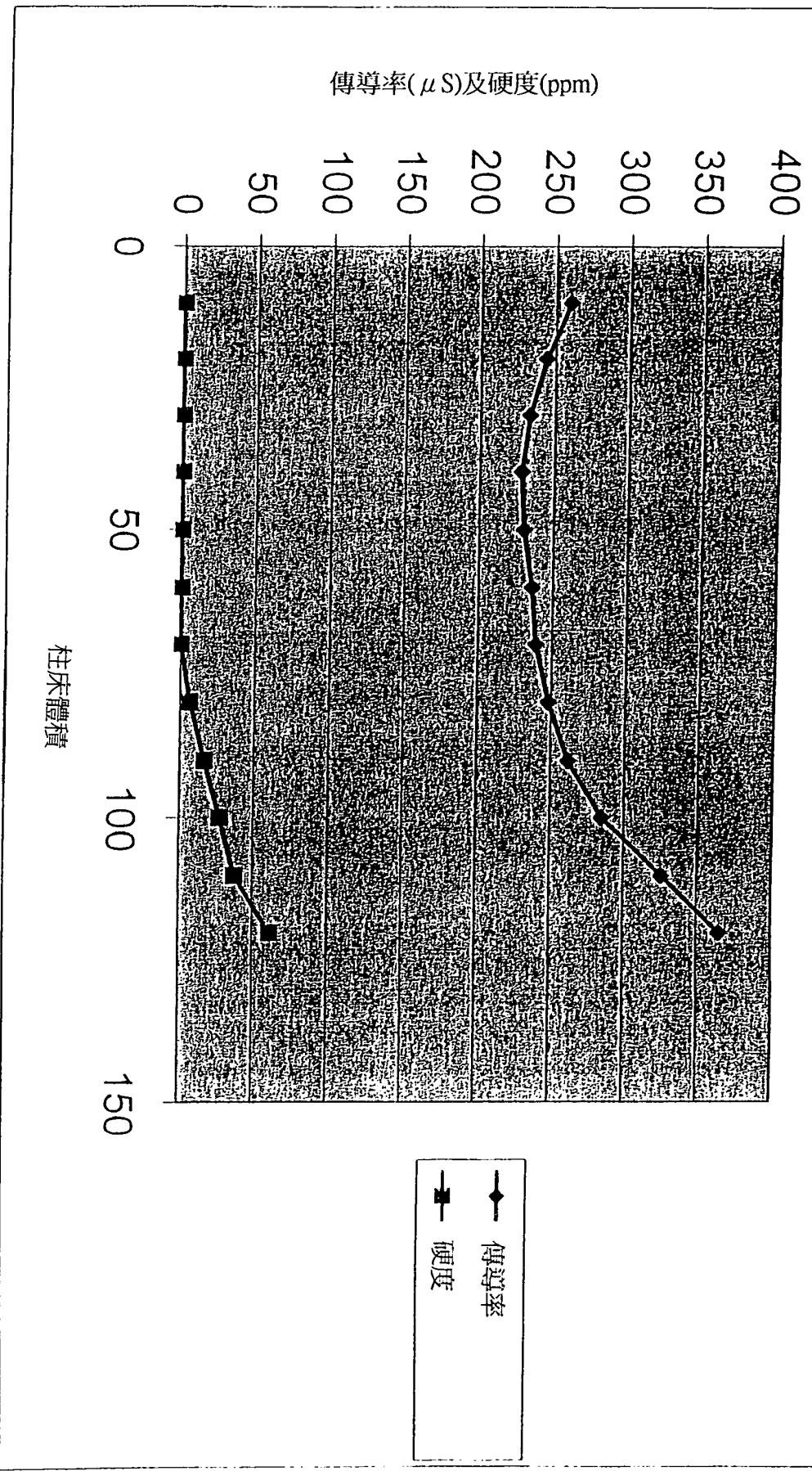


圖 2

荷載樹脂 GR40 時之傳導率及硬度



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(本案屬化工製法，無機械元件)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(本案屬化工製法，無代表性化學式)

十、申請專利範圍：

1. 一種形成具有二個相對獨立相位之非勻質可熱再生性鹽吸著劑前質之方法，係藉由在有一巨型多孔性主體共聚物存在時使一第一多不飽和單體與一含有一個鹵烷基團之一乙烯式不飽和單體聚合以形成一交聯客體共聚物；其中所述巨型多孔性主體共聚物係由一第二多不飽和單體及一含有一可轉化成弱酸之官能基之一乙烯式不飽和單體形成，包含以下步驟：

(a) 在約小於 40℃ 之溫度使所述第一多不飽和單體、含有一個鹵烷基團之所述一乙烯式不飽和單體、及一聚合反應啓發劑所成非水性溶液與為固態之所述巨型多孔性共聚物親密混合，以使所述溶液浸吸入所述固態巨型多孔性共聚物內；以及

(b) 在約 70℃ 至 100℃ 之溫度範圍內將步驟(a)中形成之混合物加熱達一段足以使各所述單體聚合之時間，從而形成所述前質；

其中該交聯客體共聚物對該巨型多孔性主體共聚物之用量比範圍為每 100 份重之該巨型多孔性主體共聚物約 100 至 200 份重之該交聯客體共聚物；

其中所述第一及第二多不飽和單體包含二乙烯基苯；

其中所述鹵烷基團包含氯甲基基團；

其中所述聚合反應啓發劑包含有機酸過氧化物；且

其中所述可轉化成弱酸之官能基包含丙烯酸酯。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中含有一個鹵烷基團之所述一乙烯式不飽和單體包含乙烯基苯甲基氯。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所述步驟(a)包含(1)形成所述第一多不飽和單體與所述聚合反應啓發劑之溶液；(2)將含有一個鹵烷基團之所述一乙烯式不飽和單體添加於所述步驟(1)溶液；以及(3)使所述步驟(2)溶液與爲固態之所述巨型多孔性共聚物親密混合，以使所述溶液浸吸入所述巨型多孔性共聚物內。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟(a)之混合工作進行至少 30 分鐘之時間。

5.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中所述混合工作時間約在 2-12 小時之範圍內。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所述過氧化物包含過氧化苯甲醯。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所述步驟(b)內之溫度範圍約爲 80℃ 至 90℃。