



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I682000 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：104138400

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 19 日

(51)Int. Cl. : C08L81/06 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

C08J7/18 (2006.01)

(30)優先權：2015/06/26 美國

62/185,222

(71)申請人：美商恩特格林斯公司 (美國) ENTEGRIS, INC. (US)

美國

(72)發明人：賈伯 杰德 阿里 JABER, JAD ALI (LB) ; 玖卡 艾爾奇塔 GJOKA, ALKETA

(US) ; 萊 沙克沙薩 LY, SAKSATHA (US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 1654519A

CN 101307122A

CN 102040713A

CN 102911391A

CN 104201309A

CN 104324624A

JP 62-258711A

審查人員：林君燕

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：5 共 30 頁

(54)名稱

接枝聚砜膜

(57)摘要

本發明關於一種聚砜膜，其經改質使得單體接枝至該膜之表面上。該等聚砜膜可藉由將該膜與接枝溶液接觸，且將該膜暴露於通常在光譜之紫外線部分內的電磁輻射進行接枝。接枝的單體通常為陰離子或陽離子單體。該等接枝膜可用於自液體過濾雜質，諸如帶正電及帶負電粒子。陰離子膜提供經改良之對帶負電雜質之過濾，同時陽離子膜提供經改良之對帶正電雜質之過濾。

A polysulfone membrane is modified so that monomers are grafted onto the surface of the membrane. The polysulfone membranes can be grafted by contacting the membrane with a grafting solution and exposing the membrane to electromagnetic radiation, typically within the ultraviolet portion of the spectrum. The monomers that are grafted are typically anionic or cationic. The grafted membranes can be used for filtering impurities, such as positively and negatively charged particles, from a liquid. Anionic membranes provide improved filtration of negatively charged impurities, while cationic membranes provide improved filtration of positively charged impurities.

指定代表圖：

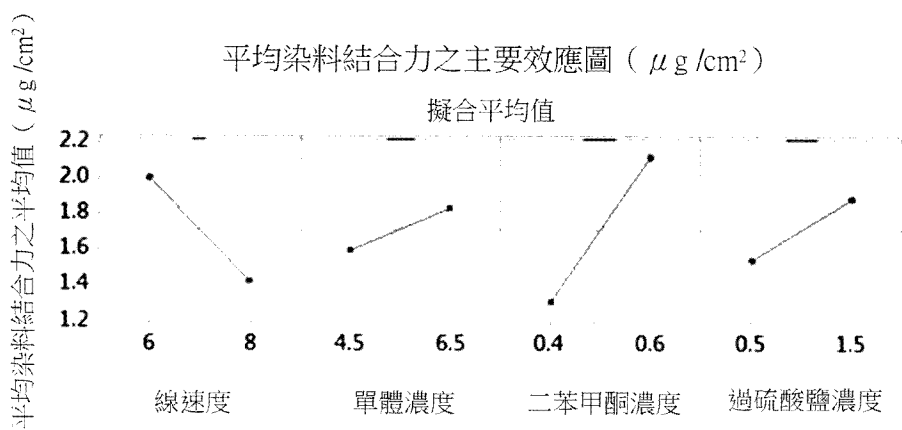


圖5

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

接枝聚砜膜

GRAFTED POLYSULFONE MEMBRANES

## 【相關申請案】

【0001】 本申請案主張 2015 年 6 月 26 號申請之美國臨時申請案第 62/185,222 號之權利。以上申請案的全部教示內容以引用的方式併入本文中。

## 【技術領域】

【0002】 本發明通常針對聚砜膜，其經改質使得單體接枝至該膜之表面上。聚砜膜可藉由將該膜與接枝溶液接觸，且將該膜暴露於通常在光譜之紫外線部分內的電磁輻射進行接枝。接枝的單體通常為陰離子或陽離子單體。接枝膜可用於自液體過濾雜質，諸如帶正電及帶負電粒子。陰離子膜提供經改良之對帶負電雜質的過濾，同時陽離子膜提供經改良之對帶正電雜質的過濾。

## 【先前技術】

【0003】 化學液體適用於多種製造方法。對於一些應用，諸如半導體製造，化學液體必須經過濾以移除顆粒狀雜質。多孔膜通常由化學上相容的且機械上穩定的聚合基質製成，且可具有可量測的保持性、孔徑或孔徑分佈及厚度。孔徑可視待移除雜質之粒徑或類型、壓降要求及應用之黏度要求而定來選擇。在使用時，通常將多孔膜併入至裝置中，其經調適以插入流體流內，以自製程流體移除粒子、微生物或溶質。自液體過濾的粒子可具有中性電荷，或其可帶正電或帶負電。

**【0004】** 流體過濾或純化通常藉由使製程流體在膜兩側的差壓下通過膜過濾器來進行，在該膜之上游側上產生比下游側上更高壓力的一區。被過濾之液體經歷跨多孔膜的壓降，且該膜經受機械應力。此壓差亦可導致溶解之氣體自液體沈澱；在多孔膜之上游側上的液體與多孔膜之下游側上之液體相比具有更高濃度之溶解氣體。此出現係因為諸如空氣之氣體與在較低壓力下液體中相比在較高壓力下液體中具有更大溶解度。隨著液體自多孔膜之上游側通至下游側，溶解之氣體可由溶液中產生，且在液體中及/或在多孔膜表面上形成氣泡。氣體之此沈澱一般稱為使液體除氣。

**【0005】** 因此，需要能夠過濾化學液體的經改良之膜，尤其可自化學液體過濾帶電粒子之膜。

#### **【發明內容】**

**【0006】** 本文描述一種製備接枝聚矽膜的方法。該方法包括使聚矽膜與其中具有 II 型光引發劑的醇溶液接觸，使該聚矽膜與交換水溶液接觸，使該聚矽膜與接枝水溶液接觸，及使該聚矽膜暴露於電磁輻射，由此得到接枝聚矽膜。接枝溶液可包括陰離子或陽離子單體、硫酸鈉及過硫酸鈉。

**【0007】** 該陰離子單體可為以下中之一或多者：2-乙基丙烯酸、丙烯酸、丙烯酸 2-羧基乙酯、丙烯酸 3-磺丙酯鉀鹽、2-丙基丙烯酸、2-(三氟甲基)丙烯酸、甲基丙烯酸、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸鈉鹽、順丁烯二酸單-2-(甲基丙烯醯氧基)乙酯及甲基丙烯酸 3-磺丙酯鉀鹽、2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸、3-甲基丙烯醯胺基苯基硼酸、乙烯基磺酸及乙烯基膦酸。在一些情況下，該陰離子單體為乙烯基磺酸或乙烯基磺酸鈉鹽。

**【0008】** 該陽離子單體可為以下中之一或多者：丙烯酸 2-(二甲胺基)

乙酯鹽酸鹽、氯化[2-(丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨、甲基丙烯酸 2-胺基乙酯鹽酸鹽、甲基丙烯酸 N-(3-胺基丙基)酯鹽酸鹽、甲基丙烯酸 2-(二甲胺基)乙酯鹽酸鹽、氯化[3-(甲基丙烯醯基胺基)丙基]三甲基銨溶液、氯化[2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨、氯化丙烯醯胺基丙基三甲基銨、2-胺基乙基甲基丙烯醯胺鹽酸鹽、N-(2-胺基乙基)甲基丙烯醯胺鹽酸鹽、N-(3-胺基丙基)-甲基丙烯醯胺鹽酸鹽、氯化二烯丙基二甲基銨、烯丙胺鹽酸鹽、乙基咪唑鎊鹽酸鹽、乙基吡啶鎊鹽酸鹽及氯化乙基苯甲基三甲基銨。在一些情況下，該陽離子單體為氯化二烯丙基二甲基銨。

**【0009】** 該醇溶液可包括 II 型光引發劑。二苯甲酮為 II 型光引發劑之非限制性實例。在不希望受理論束縛的情況下，該 II 型光引發劑進行雙分子反應，使得該光引發劑之激發態與第二分子（例如，聚矽聚合物鏈）相互作用，生成自由基。該醇溶液可包括異丙醇。該交換水溶液可包括離液鹽，諸如硫酸鈉。交換水溶液可包括 I 型光引發劑。在不希望受理論束縛的情況下，II 型光引發劑在 UV 輻射後進行單分子鍵裂解，得到自由基。各種過硫酸鹽，諸如過硫酸鈉及過硫酸鉀，為 I 型光引發劑之非限制性實例。在一些情況下，交換水溶液可包括硫酸鈉及過硫酸鈉中之一或多者。在一些情況下，該醇溶液可包括二苯甲酮及異丙醇，且該交換水溶液可包括硫酸鈉及過硫酸鈉。

**【0010】** 通常，該電磁輻射之波長在約 200 nm 至約 600 nm 之間。

**【0011】** 本文描述一種製備接枝聚矽膜的方法。該方法包括使聚矽膜與包括 II 型光引發劑（例如，二苯甲酮）的醇溶液接觸，使該聚矽膜與交換水溶液接觸，使該聚矽膜與接枝水溶液接觸，及使該聚矽膜暴露於電磁

輻射，由此得到接枝聚砜膜。接枝水溶液可包括陰離子或陽離子單體、硫酸鈉及 I 型光引發劑（例如，過硫酸鈉、過硫酸鉀或過硫酸銨）。

【0012】 本文描述一種接枝聚砜膜。通常，該接枝聚砜膜具有一或多種接枝至該膜之一或多個表面上的陰離子或陽離子單體，其中該接枝聚砜膜具有為未接枝聚砜膜之水流動速率之至少 75% 的水流動速率。在一些情況下，當藉由 HFE 7200（乙氧基-九氟丁烷）起泡點測試測定時，該接枝聚砜膜之起泡點在約 65 psi 至約 75 psi 之間。在一些情況下，該接枝聚砜膜具有為未接枝聚砜膜之水流動速率的至少 75% 之水流動速率，當藉由 HFE 7200（乙氧基-九氟丁烷）起泡點測試測定時，該接枝聚砜膜之起泡點在約 65 psi 至約 75 psi 之間。

【0013】 在一些情況下，該單體為陰離子單體。該陰離子單體可為 2-乙基丙烯酸、丙烯酸、丙烯酸 2-羧基乙酯、丙烯酸 3-磺丙酯鉀鹽、2-丙基丙烯酸、2-(三氟甲基)丙烯酸、甲基丙烯酸、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸鈉鹽、順丁烯二酸單-2-(甲基丙烯醯氧基)乙酯及甲基丙烯酸 3-磺丙酯鉀鹽、2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙磺酸、3-甲基丙烯醯胺基苯基硼酸、乙烯基磺酸或乙烯基膦酸。在一些情況下，陰離子單體為氯化二烯丙基二甲基銨。在一些情況下，陰離子單體為乙烯基磺酸或乙烯基磺酸鈉鹽。

【0014】 在一些情況下，該單體為陽離子單體。該陽離子單體可為丙烯酸 2-(二甲胺基)乙酯鹽酸鹽、氯化[2-(丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨、甲基丙烯酸 2-胺基乙酯鹽酸鹽、甲基丙烯酸 N-(3-胺基丙基)酯鹽酸鹽、甲基丙烯酸 2-(二甲胺基)乙酯鹽酸鹽、氯化[3-(甲基丙烯醯基胺基)丙基]三甲基銨溶液、氯化[2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨、氯化丙烯醯胺基丙基三甲基銨、

2-胺基乙基甲基丙烯醯胺鹽酸鹽、N-(2-胺基乙基)甲基丙烯醯胺鹽酸鹽、N-(3-胺基丙基)-甲基丙烯醯胺鹽酸鹽、氯化二烯丙基二甲基銨、烯丙胺鹽酸鹽、乙烯基咪唑鎊鹽酸鹽、乙烯基吡啶鎊鹽酸鹽或氯化乙烯基苯甲基三甲基銨。

【0015】 各單體可以適合之鹽形式提供。作為一實例，該單體乙烯基磺酸可以乙烯基磺酸鈉鹽之形式提供。

【0016】 在一些情況下，該接枝聚砜膜之染料結合力在約  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  至約  $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  之間，或在約  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  至約  $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  之間，或在約  $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  至約  $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  之間。

【0017】 在一些情況下，該接枝聚砜膜在加工方向上之脆性不超過該未接枝聚砜膜在加工方向上之脆性的 30% 以上。在一些情況下，該接枝聚砜膜在橫向網方向上之脆性不超過該未接枝聚砜膜在橫向網方向上之脆性的 30% 以上。

【0018】 本文描述一種自液體移除雜質的方法。該方法包括使該液體與如本文中所述接枝之聚砜膜接觸。該雜質可為帶負電粒子，諸如帶負電金，或帶負電離子，諸如麗春紅 (Ponceau-s)。該雜質可為帶正電粒子，諸如帶正電金，或帶正電離子，諸如亞甲基藍。

【0019】 本文所述之方法製備具有尤其針對溶液中帶電粒子之經改良之過濾性質的膜。將陰離子單體接枝至聚砜膜上，得到帶負電膜，其提供經改良之對帶正電染料及粒子的過濾。將陽離子單體接枝至聚砜膜上，得到帶正電膜，其提供經改良之對帶負電染料及粒子的過濾。此外，該方法製備具有高流動速率且保持未改質之膜的強度及完整性的膜。

【圖式簡單說明】

【0020】 前文將自以下對本發明之示例具體實例之較具體的描述顯而易見，如附圖中所說明，其中在全部不同的視圖中，相同的參考符號指相同部分。圖式不必按比例繪製，實際上為強調說明本發明之具體實例。

【0021】 圖 1 為展示具有使用在 665 nm 波長 ( $y=2329.9x$ ) 下操作之 Cary 光譜儀測定之已知濃度的三種亞甲基藍染料溶液之吸光度的校準曲線。

【0022】 圖 2 為展示具有使用在 520 nm 波長 ( $y=498.82x$ ) 下操作之 Cary 光譜儀測定之已知濃度的四種麗春紅染料溶液之吸光度的校準曲線。

【0023】 圖 3A 至圖 3C 為未接枝不對稱聚砜膜的影像。圖 3A 為在 5000x 放大率下的緊密側（例如，具有較小孔隙）。圖 3B 為在 5000x 放大率下的稀疏側（例如，具有較大孔隙）。圖 3C 為在 1400x 放大率下稀疏側在頂部上且緊密側在底部上之截面視圖。

【0024】 圖 4 為展示線速度、單體、二苯甲酮及過硫酸鹽濃度對接枝聚砜膜之平均水流時間之影響的一系列曲線。

【0025】 圖 5 為展示線速度、單體、二苯甲酮及過硫酸鹽濃度對接枝聚砜膜之染料結合力之影響的一系列曲線。

### 【實施方式】

【0026】 本發明之示例具體實例之描述如下。

【0027】 在描述本發明組成物及方法之前，應瞭解，本發明不限於所述特定分子、組成物、方法或方案，因為此等可改變。亦應瞭解，在說明書中所用之術語僅為了描述特定型式之目的，且並不意欲限制僅會由隨附申請專利範圍限制之本發明範圍。

【0028】 亦必須指出，除非上下文另有清晰規定，否則如在本文中及在隨附申請專利範圍中所用，單數形式「一 (a)」、「一 (an)」及「該 (the)」包括複數個參考物。因此，舉例而言，提及「孔隙」為提及一或多個孔隙及熟習此項技術者已知的其等效物，等等。除非另有定義，否則本文中用之所有技術及科學術語具有如一般熟習此項技術者所通常理解之相同的含義。儘管任何類似於或等效於本文所述之彼等的方法及材料可用於本發明之型式之實施或測試，但現在描述方法、裝置及材料之非限制性實例。

### 接枝至膜上的單體

【0029】 接枝係指將部分（諸如，單體、寡聚物或其他分子）以化學方式連結至聚合多孔膜表面，其包括該多孔膜之內部孔隙表面。接枝膜係指具有接枝至該膜之一或多個表面上之一或多種類型之單體的膜。

【0030】 所主張之本發明部分基於如下發現，單體在暴露於通常在UV 波長內的電磁輻射後可接枝至聚矽膜之表面上。通常，單體分類為陽離子或陰離子單體。

【0031】 適合之陽離子單體包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺及具有四級銨、咪唑鎗、鎘、鈷、銻或吡啶鎗官能基的乙烯基類型。適合之丙烯酸酯單體之實例包括丙烯酸 2-(二甲胺基)乙酯鹽酸鹽、氯化[2-(丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨。適合之甲基丙烯酸酯單體之實例包括甲基丙烯酸 2-胺基乙酯鹽酸鹽、甲基丙烯酸 N-(3-胺基丙基)酯鹽酸鹽、甲基丙烯酸 2-(二甲胺基)乙酯鹽酸鹽、氯化[3-(甲基丙烯醯基胺基)丙基]三甲基銨溶液及氯化[2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨。適合之丙烯醯胺單體之實例包括氯化丙烯醯胺基丙基三甲基銨。適合之甲基丙烯醯胺單體之實

例包括 2-胺基乙基甲基丙烯醯胺鹽酸鹽、N-(2-胺基乙基)甲基丙烯醯胺鹽酸鹽及 N-(3-胺基丙基)-甲基丙烯醯胺鹽酸鹽。其他適合之單體包括氯化二烯丙基二甲基銨、烯丙胺鹽酸鹽、乙基咪唑鎘鹽酸鹽、乙基吡啶鎘鹽酸鹽及氯化乙基苯甲基三甲基銨。

【0032】 適合之陰離子單體包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺及具有磺酸、羧酸、膦酸或磷酸官能基的乙基類型。適合之丙烯酸酯單體之實例包括 2-乙基丙烯酸、丙烯酸、丙烯酸 2-羧基乙酯及丙烯酸 3-磺丙酯鉀鹽、2-丙基丙烯酸及 2-(三氟甲基)丙烯酸。適合之甲基丙烯酸酯單體之實例包括甲基丙烯酸、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸鈉鹽、順丁烯二酸單-2-(甲基丙烯醯氧基)乙酯及甲基丙烯酸 3-磺丙酯鉀鹽。適合之丙烯醯胺單體之實例包括 2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙磺酸。適合之甲基丙烯醯胺單體之實例包括 3-甲基丙烯醯胺基苯基硼酸。其他適合之單體包括乙基磺酸及乙基膦酸。

【0033】 陽離子單體之一個實例為氯化二烯丙基二甲基銨 (DADMAC)。在不希望受理論束縛的情況下，單體之雙鍵部分適合於自由基聚合。帶正電基團，諸如 DADMAC 之四級氮原子，提供與帶負電雜質的靜電相互作用。

【0034】 陰離子單體之一個實例為乙基磺酸，其可以適合之鹽形式提供，諸如乙基磺酸鈉鹽。在不希望受理論束縛的情況下，單體之乙基或烯丙基部分適合於自由基聚合，尤其在還原劑存在下。帶負電基團，諸如乙基磺酸之磺酸根部分，提供與帶正電雜質的靜電相互作用。

【0035】 為了使單體接枝至聚矽膜上，該膜通常用醇潤濕，諸如異丙

醇 (IPA)，其可包括 II 型光引發劑，諸如二苯甲酮。接著，將膜置放於交換水溶液中，其可包括離液鹽，諸如硫酸鈉，及 I 型光引發劑，諸如過硫酸鈉。該交換水溶液移除濕潤溶液。接著，將膜置放於接枝溶液中，其含有單體以及通常與交換水溶液所用相同的離液鹽及 I 型光引發劑。為了將單體接枝至膜上，接著將該膜暴露於通常在光譜之紫外線部分內的電磁輻射。通常，UV 光源發射約 200 nm 至約 600 nm 的光，其具有約 200 nm 至約 350 nm 導致激發諸如二苯甲酮之 II 型光引發劑的 UV 輻射。

【0036】 組分之濃度變化可得到具有不同性質的膜，如實施例 13 中更徹底地描述。增加醇濕潤溶液中二苯甲酮光引發劑之濃度可導致染料結合力增加且水流動速率降低。增加過硫酸鈉自由基引發劑之濃度產生具有增加之流動速率且增加之染料結合力的膜，由此指示更多官能基已接枝至膜之表面上。亦可調節膜穿過 UV 室的線速度。通常，增加線速度得到具有更高流動速率，但減小之染料結合力的接枝膜。然而，以  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  量得的染料結合力減小，其指示更少單體已接枝至膜之表面上，由此減少在該膜上的電荷量。亦可調節單體濃度。增加單體濃度可增加染料結合力，且不影響流動速率。

## 膜

【0037】 多孔膜通常為聚砜膜、聚醚砜膜或聚芳砜膜。此等膜為適用於過濾應用的所需膜，因為其與其他膜（例如，耐綸及 PTFE）相比在低差壓下提供高流動速率。該膜之孔徑可在微孔至奈米孔範圍內。微孔膜可具有數量級為約 0.01 微米至約 50 微米範圍內的平均孔徑，且可視待移除雜質之粒徑或類型、壓降要求及所述應用之黏度要求而定來選擇。奈米孔膜可

具有在約 1 奈米至約 100 奈米範圍內的平均孔徑。

【0038】 多孔膜可包含單一多孔層、具有孔徑梯度的層或多層膜。多孔膜可包括多種形態，諸如網眼狀、線及節點狀、開放多孔狀、結節狀或其他膜形態。該膜可具有對稱或不對稱孔隙結構。對稱膜在該膜之兩側上具有類似大小之孔隙，而不對稱膜在該膜之兩側上具有不同大小之孔隙。

【0039】 該膜可具有任何適宜幾何組態，諸如平坦片狀、波紋片狀、中空纖維狀或其類似組態。該膜可為經支撐或未經支撐的、等向性或非等向性、去皮或未去皮的，或可為複合膜。該膜基板可具有在約 5 微米至約 250 微米之間，較佳在約 10 微米至約 200 微米之間，且更佳在約 100 微米至約 150 微米之間的厚度。在一些情況下，該膜厚約 130 微米。

【0040】 該膜可為具有提供篩分粒子保持性之孔徑或孔徑分佈的單層膜。在一些型式中，經處理之多孔膜包含孔隙在各個層中具有相同大小的多個層，而在其他型式中，該多孔膜可包含孔隙在各個層中具有不同大小的多個層。在一些型式中，多孔膜可包括藉由一或多個支撐層或具有不同孔隙率之層支撐的過濾層。該等層可提供對內部過濾層的支撐，例如在緊密、更小孔隙過濾層之任一側上的大孔徑支撐層。該層可為去皮膜，可為無可辨層狀結構的膜，或其可包括孔隙梯度或孔徑分佈。在一些型式中，該多孔膜可為奈米孔膜。

### 膜過濾

【0041】 為了評定接枝聚砵膜之效能特徵，可進行如實施例 6 及 7 中的染料結合測試。帶正電染料，諸如亞甲基藍，可結合至帶負電膜，且在接枝製程期間與該膜複合的染料之量與表面改質之量相關。類似地，帶

負電染料，諸如麗春紅染料，可結合至帶正電膜，且在接枝製程期間與該膜複合的染料之量與表面改質之量相關。染料結合測試為展示將帶電分子複合至接枝聚砒膜之表面的代表性實例。

**【0042】** 為了評定接枝聚砒膜在過濾帶電粒子中的有效性，該膜可如實施例 8 及 9 中用於過濾帶正電或帶負電金奈米粒子之模型溶液。用帶負電單體（諸如，乙烯基磺酸）接枝的聚砒膜可用於過濾帶正電金奈米粒子。類似地，用帶正電單體（諸如，氯化二烯丙基二甲基銨（DADMAC））接枝的聚砒膜可用於過濾帶負電金奈米粒子。可調節經過濾之模型溶液的 pH，使得溶液為酸性（例如， $\text{pH}<7$ ）、鹼性（例如， $\text{pH}>7$ ）或中性（例如， $\text{pH}=7$ ）。金奈米粒子過濾測試為展示藉由接枝聚砒膜對帶電粒子之經改良過濾的代表性實例。

#### **孔隙率測定法起泡點**

**【0043】** 孔隙率測定法起泡點測試方法量測將空氣推送穿過膜之潤濕孔隙所需要的壓力。起泡點測試為測定膜之孔徑的熟知方法。

#### **掃描電子顯微法（SEM）**

**【0044】** 掃描電子顯微法可用於觀測膜表面，且判定膜表面是否在接枝製程期間出現改變。本發明人已觀測到膜之起泡點實質上在接枝之前及之後。

#### **水流動速率**

**【0045】** 水流動速率藉由將膜切割成 47 mm 圓片，且用水濕潤該圓片，之後將其置放於具有用於容納水體積之儲集器的過濾固持器中來測定。該儲集器連接至壓力調節器。使水在 14.2 psi（磅/平方吋）差壓下流過

該膜。在達成平衡之後，記錄 10 ml 之水流過該膜的時間。

#### 例證

##### 實施例 1

【0046】 此實施例描述濕潤溶液之製備。

【0047】 將 0.16 公克之二苯甲酮 (99% , Sigma-Aldrich) 溶解於 40 ml 之異丙醇 (IPA) 中，獲得 0.4 重量%二苯甲酮溶液。

##### 實施例 2

【0048】 此實施例描述交換水溶液之製備。

【0049】 將 1.42 g 之硫酸鈉 (Sigma) 及 0.4 g 之過硫酸鈉 (Sigma) 在室溫下連續混合 10 分鐘溶解於 40 ml 之 DI 水中。

##### 實施例 3

【0050】 此實施例描述含有陰離子部分及自由基引發劑的接枝水溶液之製備。

【0051】 製備含有 2 g 乙烯基磺酸 (VS , 25%於水中 , Sigma) 、 1.43 g 硫酸鈉、0.4 g 過硫酸鈉及 36.17 g 水的溶液。在室溫下連續混合 10 分鐘之後，完全溶解。

##### 實施例 4

【0052】 此實施例描述含有陽離子部分及自由基引發劑的接枝水溶液的製備。

【0053】 製備含有 4 g 氯化二烯丙基二甲基銨 (DADMAC , 65%於水中 , Sigma) 、 1.43 g 硫酸鈉、0.2 g 過硫酸鈉及 34.37 g 水的溶液。在室溫下連續混合 10 分鐘之後，完全溶解。

## 實施例 5

【0054】 此實施例展現聚砒膜之表面改質以包括陽離子或陰離子部分。

【0055】 將評定為 30 nm 孔徑之聚砒膜 (Fuji) 的 47 mm 圓片用實施例 1 所述之 0.4% 二苯甲酮溶液潤濕 25 秒。用實施例 2 中所述之交換溶液沖洗該聚砒膜以便移除 IPA。接著將該膜圓片引入至實施例 3 或實施例 4 中所述之接枝溶液中。覆蓋該圓片，且將該膜浸泡於接枝溶液中 2 分鐘。移除膜圓片，且將其置放於 1 密耳聚乙烯薄片之間。藉由在該聚乙烯/膜圓片/聚乙烯夾層上方滾動橡膠滾筒，隨著其在台上變得平坦，移除過量溶液。接著將聚乙烯夾層黏貼至傳送單元，其將該總成輸送穿過發射 200 nm 至 600 nm 之波長的融合系統寬帶 UV 暴光實驗室單元。藉由組件移動穿過 UV 單元的速度控制暴光時間。在此實施例中，組件以 7 呎/分鐘移動穿過 UV 室。在自 UV 單元出現之後，將膜自夾層移除，且立即置放於去離子 (DI) 水中，其中藉由渦流洗滌 5 分鐘。接著，將經處理之膜樣品在甲醇中洗滌 5 分鐘。此洗滌程序之後，將膜在 50°C 下操作之烘箱中的固持器上乾燥 10 min。

【0056】 用 DADMAC 及 VS 改質膜測試的三個樣品之平均水流動速率分別為 82 及 87 ml/min。所測試之未改質膜之三個樣品之平均水流動速率為 104 ml/min。

## 實施例 6

【0057】 此實施例展現用含有 VS 單體之接枝溶液接枝的聚砒膜之染料結合力。此實施例進一步展現實施例 5 之製程，當用實施例 3 之接枝溶液進行時，得到帶負電聚砒膜。

【0058】 將用實施例 3 之接枝溶液改質的實施例 5 之乾燥 47 mm 圓片膜置放於含有 0.00075 重量%亞甲基藍染料 (Sigma) 的燒杯中。覆蓋燒杯，且在室溫下在連續混合下浸泡膜 5 分鐘。接著移除膜圓片，且使用在 606 nm 下操作之 Cary 光譜光度計 (Agilent Technologies) 量測染料溶液之吸光度，且與起始溶液 (在膜浸泡之前) 之吸光度進行比較。染料在本質上為陽離子染料，且其以  $2.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  之平均染料結合力與帶負電膜結合。圖 1 中所描繪之校準曲線的斜率用於將在膜浸泡之前及之後的染料溶液吸光度資料轉換成染料之重量%，其接著轉換成每膜單位面積結合的染料之質量。相比之下，未改質之膜在類似實驗條件下的平均染料結合力為  $0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

#### 實施例 7

【0059】 此實施例展現用含有 DADMAC 單體之接枝溶液接枝的聚矽膜之染料結合力。此實施例進一步展現實施例 5 之製程，當用實施例 4 之接枝溶液進行時，得到帶正電聚矽膜。

【0060】 將用實施例 4 之接枝溶液改質的實施例 5 之乾燥 47 mm 圓片膜置放於含有 0.002 重量%麗春紅染料 (Sigma) 之燒杯中。覆蓋燒杯，且在室溫下在連續混合下浸泡膜 5 分鐘。接著移除膜圓片，且使用在 512 nm 下操作之 Cary 光譜光度計 (Agilent Technologies) 量測染料溶液之吸光度，且與起始溶液 (在膜浸泡之前) 之吸光度進行比較。染料在本質上為陰離子染料，且其以  $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  之平均染料結合力與帶正電膜結合。圖 2 中所描繪之校準曲線的斜率用於將在膜浸泡之前及之後的染料溶液吸光度資料轉換成染料之重量%，其接著轉換成每膜單位面積結合的染料之質量。相比之下，未改質之膜在類似實驗條件下的平均染料結合力為  $0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

### 實施例 8

【0061】 此實施例展現根據實施例 3 及 5 用 VS 單體接枝的聚砒膜在 pH 3、5 及 10.6 下自模型溶液移除模型雜質中之有效性。

【0062】 金奈米粒子之 50 ppb 模型溶液如下製備：將 1 ml 之金奈米粒子儲備溶液（帶正電的 5 nm 金）添加至 2 L 之 DI 水中。藉由添加幾滴 1 M 氫氧化鈉或 1 M 鹽酸溶液調節溶液之 pH。

【0063】 將根據實施例 3 及 5 製備的膜之 96 mm 圓片浸沒於 IPA 中，接著浸沒於 DI 水中，以將 IPA 與 DI 水交換。隨後，將膜置放於測試台中，且以 52 ml 之 50 ppb 模型溶液刺激，入口壓力為 8-15 psi 以維持 25 ml/min 之流動速率。使用 ICP-MS 定量在濾液及起始溶液中的金奈米粒子之濃度。經改質之膜的金奈米粒子移除效率在 pH 3、5 及 10.6 下均為 100%。相比而言，未改質之聚砒膜在 pH 3、5 及 10.6 下分別展示 2.2%、84%及 38%移除效率。

### 實施例 9

【0064】 此實施例展現根據實施例 4 及 5 用 DADMAC 單體接枝的聚砒膜在 pH 3、5 及 10.6 下自模型溶液移除模型雜質中之有效性。

【0065】 金奈米粒子之 50 ppb 模型溶液如下製備：將 1 ml 之金奈米粒子儲備溶液（帶負電的 5 nm 金）添加至 2 L 之 DI 水中。藉由添加幾滴 1 M 氫氧化鈉或 1 M 鹽酸溶液調節溶液之 pH。

【0066】 將根據實施例 4 及 5 製備的膜之 96 mm 圓片浸沒於 IPA 中，接著浸沒於 DI 水中，以將 IPA 與 DI 水交換。隨後，將膜置放於測試台中，且以 52 ml 之 50 ppb 模型溶液刺激，入口壓力為 8-15 psi 以維持 25 ml/min

之流動速率。使用 ICP-MS 定量在濾液及起始溶液中的金奈米粒子之濃度。經改質之膜的金奈米粒子移除效率在 pH 3、5 及 10.6 下均為 100%。相比而言，未改質之聚砜膜在 pH 3、5 及 10.6 下分別展示 8%、100%及 51%移除效率。

#### 實施例 10：起泡點

**【0067】** 孔隙率測定法起泡點測試方法量測將空氣推送穿過膜之潤濕孔隙所需要的壓力。

**【0068】** 測試藉由將乾燥膜樣品之 47 mm 圓片安裝於固持器中，其中膜之緊密側（例如，在不對稱膜中具有較小孔隙）向下來進行。該固持器以使操作員能夠將較小體積之液體置放於該膜之上游側上的方式來設計。首先藉由將在膜之上游側上的氣壓增加至 150 psi 量測該膜之乾燥氣流速率。接著將壓力釋放回至大氣壓，且將較小體積之乙氧基-九氟丁烷（可作為 HFE 7200 得到，3M Specialty Materials，St. Paul, Minnesota，USA）置放於膜之上游側上以潤濕該膜。接著藉由將壓力再次增加至 150 psi 量測濕潤氣流速率。自經 HFE 濕潤膜之孔隙移置 HFE 所需要的壓力來量測膜之起泡點。此關鍵壓力點定義為藉由流量計偵測到的濕潤氣流首次非線性增加下的壓力。

**【0069】** 所觀測到的膜之起泡點之範圍用於此應用（65-75 psi）。未接枝及接枝膜之平均起泡點均為 66 psi。

#### 實施例 11：掃描電子顯微法（SEM）

**【0070】** 掃描電子顯微法允許觀測膜之表面及截面特徵。

**【0071】** 膜之樣品為在掃描之前使用 FEI Quanta 200 SEM 系統（購自

FEI 公司，Hillsboro，Oregon，USA）以 10 kV 之加速電壓濺鍍的金。藉由在液氮中使樣品冷凍破裂獲得截面。

【0072】 圖 3A 至圖 3C 為未接枝、不對稱聚砜膜之 SEM 影像。圖 3A 為在 5000x 放大率下的緊密側（例如，具有較小孔隙）。圖 3B 為在 5000x 放大率下的稀疏側（例如，具有較大孔隙）。圖 3C 為在 1400x 放大率下稀疏側在頂部上及緊密側在底部上之截面視圖。

### 實施例 12

【0073】 此實施例說明所揭示之接枝技術對接枝膜之機械性質的影響。

【0074】 根據實施例 5 使用接枝溶液接枝有如實施例 3 中所述之乙烯基磺酸單體之膜用於此實施例。如 J Mater Sci (2010) 45: 242-250 中所述藉由計算膜脆性來測定所揭示之接枝技術對膜之機械性質的影響。

【0075】 脆性= $1/(SE)$ ，其中 S 為在斷裂時的拉應變，且 E 為如藉由動態機械分析 (DMA) 測定的儲存模數。使用裝備有 Instron™ 力轉換器模型 2519-102、電腦及 Blue Hill 軟體的 Instron™ 模型 3342 壓縮/拉伸儀器評估在接枝之前及之後在斷裂時膜之拉伸應變。在 0.05-2.0% 中在頻率 1.0 Hz 且在 30°C 之溫度下使用應變掃描自動態機械分析 (DMA) 收集接枝及未接枝膜之儲存模數 E 的資料。

【0076】 來自各膜的在加工方向上之三個樣品及在橫向網方向上之三個樣品藉由連續拉伸該樣品直至其斷裂來測試。使用金屬晶粒切割機切割具有 1"x4.5" 尺寸的樣品。對於 DMA 分析，樣品幾何形狀為長 10 mm 且寬 6.5 mm。

【0077】 與未接枝膜比較，接枝膜之脆性在加工方向上增加 25%，且橫向網方向上增加 13%，如表 1 中所指示。

	未接枝膜之脆性 (% Pa <sup>-1</sup> )	接枝膜之脆性 (% Pa <sup>-1</sup> )
平均加工方向	2.52E-10	3.15E-10
平均橫向網方向	2.62E-10	2.97E-10

表 1

### 實施例 13

【0078】 此實施例說明所揭示之接枝技術對接枝膜之機械性質的影響。

【0079】 用乙基磺酸鈉鹽接枝聚砜膜，且使用亞甲基藍測定染料結合力。圖 4 及 5 中說明結果。

【0080】 增加醇濕潤溶液中二苯甲酮光引發劑之濃度可導致染料結合力增加且水流動速率降低。舉例而言，將醇濕潤溶液中二苯甲酮光引發劑之濃度自 0.4 重量%增加至 0.6 重量%導致染料結合力自 1.3  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  增加至 2.1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，以及水流動速率降低，如藉由以下所量測，量測到 500 ml 之水在室溫下在 14.2 psi 正壓下之水流動時間自 370 秒增加至 425 秒。

【0081】 增加過硫酸鈉自由基引發劑之濃度導致膜之流動速率及染料結合力均增加，由此指示更多官能基已接枝至該膜之表面上。

【0082】 亦可調節膜穿過 UV 室的線速度。通常，增加線速度得到具有更高流動速率，但減小之染料結合力的接枝膜。在一個特定實施例中，將線速度自 6 呎/分鐘增加至 8 呎/分鐘導致接枝膜具有更高流動速率，其指示該膜不太堵塞。然而，以  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  為單位量得的染料結合力減小，其指示更少單體已接枝至膜之表面上，由此減少在該膜上的電荷量。

【0083】 亦可調節單體濃度。增加單體濃度可增加染料結合力，且不影響流動速率。

等效物

【0084】 雖然已根據一或多種實施方式展示且描述了本發明，但熟習此項技術者在閱讀且理解本說明書和附圖後將想到等效的更改及修改。本發明包括所有該等修改及更改，並且僅受限於以下申請專利範圍之範圍。另外，雖然本發明之特定特性或態樣僅根據若干實施方式中之一者來揭示，但該特性或態樣可與可對於任何既定或特定應用所需且有利的其他實施方式之一或多個其他特性或態樣組合。此外，就實施方式或申請專利範圍中使用術語「包括 (includes)」、「具有 (having)」、「具有 (has)」、「具有 (with)」或其變化形式而言，該等術語意欲以類似於術語「包含 (comprising)」之方式為包括性的。另外，術語「例示性 (exemplary)」僅欲意謂實施例而非最佳者。亦應瞭解，本文中所描繪之特性及/或元件以相對於彼此之特定尺寸及/或定向進行說明以便簡單容易地理解，且實際尺寸及/或定向可實質上不同於本文中所說明之尺寸及/或定向。

【0085】 雖然本發明已參照其示例具體實例特定展示及描述，但熟習此項技術者應理解，在不偏離由隨附申請專利範圍涵蓋的本發明之範圍之情況下，可在其中對形式及細節作出各種改變。

#### 【符號說明】

無

I682000

## 發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

### 【發明名稱】(中文/英文)

接枝聚砜膜

GRAFTED POLYSULFONE MEMBRANES

### 【中文】

本發明關於一種聚砜膜，其經改質使得單體接枝至該膜之表面上。該等聚砜膜可藉由將該膜與接枝溶液接觸，且將該膜暴露於通常在光譜之紫外線部分內的電磁輻射進行接枝。接枝的單體通常為陰離子或陽離子單體。該等接枝膜可用於自液體過濾雜質，諸如帶正電及帶負電粒子。陰離子膜提供經改良之對帶負電雜質之過濾，同時陽離子膜提供經改良之對帶正電雜質之過濾。

### 【英文】

A polysulfone membrane is modified so that monomers are grafted onto the surface of the membrane. The polysulfone membranes can be grafted by contacting the membrane with a grafting solution and exposing the membrane to electromagnetic radiation, typically within the ultraviolet portion of the spectrum. The monomers that are grafted are typically anionic or cationic. The grafted membranes can be used for filtering impurities, such as positively and negatively charged particles, from a liquid. Anionic membranes provide improved filtration of

negatively charged impurities, while cationic membranes provide improved filtration of positively charged impurities.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 5 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

## 申請專利範圍

1. 一種接枝聚砜膜，其包含：  
一或多種接枝至該膜之一或多個表面上的單體，以及  
二苯甲酮，  
其中該接枝聚砜膜具有水流動速率，其為未接枝聚砜膜之水流動速率的至少 75%。
2. 如申請專利範圍第 1 項之接枝聚砜膜，其中該接枝單體為陰離子單體。
3. 如申請專利範圍第 2 項之接枝聚砜膜，其中該陰離子單體為以下中之一或多者：2-乙基丙烯酸、丙烯酸、丙烯酸 2-羧基乙酯、丙烯酸 3-磺丙酯鉀鹽、2-丙基丙烯酸、2-(三氟甲基)丙烯酸、甲基丙烯酸、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸鈉鹽、順丁烯二酸單-2-(甲基丙烯醯氧基)乙酯及甲基丙烯酸 3-磺丙酯鉀鹽、2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙磺酸、3-甲基丙烯醯胺基苯基硼酸、乙烯基磺酸及乙烯基膦酸。
4. 如申請專利範圍第 1 項之接枝聚砜膜，其中該接枝單體為陽離子單體。
5. 如申請專利範圍第 4 項之接枝聚砜膜，其中該陽離子單體為以下中之一或多者：丙烯酸 2-(二甲胺基)乙酯鹽酸鹽、氯化[2-(丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨、甲基丙烯酸 2-胺基乙酯鹽酸鹽、甲基丙烯酸 N-(3-胺基丙基)醯鹽酸鹽、甲基丙烯酸 2-(二甲胺基)乙酯鹽酸鹽、氯化[3-(甲基丙烯醯基胺基)丙基]三甲基銨溶液、氯化[2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨、氯化丙烯醯胺基丙基三甲基銨、2-胺基乙基甲基丙烯醯胺鹽酸鹽、N-(2-胺基乙基)甲基丙烯醯胺鹽酸鹽、N-(3-胺基丙基)-甲基丙烯醯胺鹽酸鹽、氯化二烯丙基二甲基銨、烯丙胺鹽酸鹽、乙烯基咪唑鎊鹽酸鹽、

- 乙烯基吡啶鎊鹽酸鹽及氯化乙烯基苯甲基三甲基銨。
6. 如申請專利範圍第 1 項之接枝聚砜膜，其中當藉由乙氧基-九氟丁烷起  
泡點測試測定時，該接枝聚砜膜之起泡點在約 65 psi 至約 75 psi 之間。
  7. 一種製備接枝聚砜膜的方法，該方法包含：
    - a) 使該聚砜膜與包含二苯甲酮的醇溶液接觸；
    - b) 使該聚砜膜與交換水溶液接觸；
    - c) 使該聚砜膜與接枝水溶液接觸，該接枝水溶液包含：
      - i) 陰離子或陽離子單體；
      - ii) 硫酸鈉；及
      - iii) 過硫酸鈉；及
    - d) 將該聚砜膜暴露於電磁輻射，由此得到接枝聚砜膜。
  8. 一種接枝聚砜膜，其包含一或多種接枝至該膜之一或多個表面上的單  
體，其中該接枝聚砜膜具有水流動速率，其為未接枝聚砜膜之水流動  
速率的至少 75%，且其中該接枝單體係包含以下中之一或多者的陽離  
子單體：丙烯酸 2-(二甲胺基)乙酯鹽酸鹽、氯化[2-(丙烯醯氧基)乙基]  
三甲基銨、甲基丙烯酸 2-胺基乙酯鹽酸鹽、甲基丙烯酸 N-(3-胺基丙基)  
酯鹽酸鹽、甲基丙烯酸 2-(二甲胺基)乙酯鹽酸鹽、氯化[3-(甲基丙烯醯  
基胺基)丙基]三甲基銨溶液、氯化[2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨、  
氯化丙烯醯胺基丙基三甲基銨、2-胺基乙基甲基丙烯醯胺鹽酸鹽、N-(2-  
胺基乙基)甲基丙烯醯胺鹽酸鹽、N-(3-胺基丙基)-甲基丙烯醯胺鹽酸  
鹽、氯化二烯丙基二甲基銨、烯丙胺鹽酸鹽、乙烯基咪唑鎊鹽酸鹽、  
乙烯基吡啶鎊鹽酸鹽及氯化乙烯基苯甲基三甲基銨。

9. 如申請專利範圍第 1 項或第 8 項之接枝聚砒膜，其中該接枝聚砒膜在加工方向上之脆性不超過該未接枝聚砒膜在加工方向及橫向網方向之一或兩者上之脆性的 30%以上。