五、發明說明（1）

本發明的關於以一種處理劑來處理氣體分離用之複合膜的方法藉以改良該氣體分離層之抗溶劑性並同時遮蓋殘留瑕疵。

此方面技藝已知一類能選擇地使混合氣體內一種成分與另一種成分相分離之不對稱複合膜。就商業上實用操作而言，此複合膜必須耐用，幾無瑕疵，具有合格程度之所希成分的選擇性及顯現出使混合氣體中成分快透過之高透過率。然而，基體表面上澱積之氣體分離層經常不能完全符合要求所需；例如，其也許不能適當地耐抗在氣體分離法中凝續在膜表面上之氣體／蒸汽混合物的溶劑效應，或者，其也許有極小（微視）的殘窗小孔或其他缺陷，於是，需繼續努力以期改良複合膜之構造和效率。

整體表層不對稱膜目前應用於許多氣體分離法，雖然幾無缺陷之極高通量（流量）的不對稱膜之製造在此方面乃已知的一例如請看美國專利4,902,422號和美國專利4,772,392號，且知係極其困難的，於是，此方面技藝常將此類氣體分離膜處理以有效地除去可能存在於極薄膜中分離層內之缺陷。Henis 和 Tripudi兩氏在美國專利4,230,463號中已提及不對稱之氣體分離膜內缺陷之存在，乃施用一種塗料。憑此塗佈法製成之多成分膜一般地為在玻璃狀聚合體製成之不對稱膜表面上塗有一層矽酮橡膠。另外之修補缺陷法可查看美國專利4,877,528



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)
81. 5. 20,000(H)

五、發明說明 (2)

號，美國專利4,746,333號和美國專利4,776,936號。

另一不同類之氣體分離膜即複合膜可由使一薄的氣體分離層澱積在一種多孔支持體上而製成，其中該澱積層之材料決定整個構造之氣體分離性質。這些複合膜有時更宜，乃因彼等可使特殊氣體分離應用所需之材料條件與多孔支持體所需之工程設計條件分開。此方面技藝已知多種之分離層材料，支持構造體及製膜方法可用來製造複合膜。複合之氣體分離膜的典型例請參看美國專利4,243,701號，美國專利3,980,456號，美國專利4,602,911號和美國專利4,881,954號。

在供氣體分離用之無缺陷複合膜尤其是有極高之內聚能密度之氣體分離材料似含有離子基之聚合物材料的製備中，有時亦遭遇困難。吾人已發現：此類複合膜之某些缺陷可由用一種能與氣體分離層材料起化學反應或能以離子鍵連接至氣體分離層材料上的物質之稀溶液來處理氣體分離層本身以矯止。除增進氣體分離效用外，本發明之膜經常會顯現出良好之抗溶劑性。

1976年予於W.R.Browall氏之美國專利3,980,456號揭示一種修補複合膜中裂痕之方法，其法為在複合膜整個表面上澆上一層密合之聚合材料以覆蓋複合膜之整個外表面（第2段37-40行）來遮蓋表面上粒子雜物並封閉小孔。1988年8月30日予於B.Bikon諸氏之美國專利4,767,422號揭示一種修補複合膜內缺陷之方法，其法為用一種揮



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)
81. 5. 20,000(H)

五、發明說明（3）

發溶劑其內或有或無少量添加物者來後處理且繼之以蒸發。用一種易起反應之處理劑來處理複合膜中氣體分離層及使該易起反應之處理劑以離子鍵連接至該複合膜中氣體分離層此概念既未暗示也未揭示於美國專利3,980,456號和美國專利4,767,422號。

1986年7月29日　予於I.Cabasso諸氏之美國專利4,602,922號揭示改良複合膜之製備，即使一薄層之氨基代有機官能聚矽氧烷澱積於多孔聚合物基體似聚碸基體之表面上並在原處以二異氰酸酯來交連氨基代矽氧烷單元（單位）及用此交連之聚矽氧烷為導氣層（gutter layer），在此層上覆加一氣體分離層而成雙層複合膜，其比交連之聚矽氧烷具有較高之分離係數。

1981年1月6日予於Riley諸氏之美國專利4,243,701號揭示一種塗佈一層預先形成之多孔載膜之方法，其法為使其表面通過一種含有可形成半透性氣體分離膜的預聚物與交連劑之混合物的溶液，繼加熱該已被塗佈之表面以使該預聚物交連成複合膜，此專利並未揭示或暗示用一種易起反應之處理劑來處理一預先形成之複合膜。

在1989年10月31日予於D.T.Friesen諸氏之美國專利4,877,528號中揭示矽氧烷接枝之纖維素半透膜，不對稱之纖維素氣體分離膜中氣體分離層之缺陷可由一種含多個官（功）能基之聚矽氧烷以共價鍵連接至纖維素物而遮蓋。此兩反應物反應並被醚鍵，酯鍵，醯胺鍵或丙烯



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)
81. 5. 20,000(H)

五、發明說明（4）

酸酯以化學鍵連接成一種具有良好選擇性之矽氧烷接枝的纖維素膜。

在1989年9月5日予於O.M.Ekiner諸氏之美國專利4,863,496號中，揭示對氣體分離膜之反應性及處理，更明言之，該揭示方法需要將一種易起反應之單體物施加於表面上並使氣體分離膜表面上所施加之單體物聚合以期增進該帶有至少一對氣體之膜的滲透選擇性。

1987年1月6日予於Y.Nakagwa諸氏之美國專利4,634,631號及關於一類帶有至少二種不同之水溶性有機物被等會在半透膜上反應成水不溶或水極微溶之物質者的半透膜之順序處理。本發明需要併行至少二種順序處理，用一接觸立刻相互反應之物質的水溶液行之，例如，用胺水溶液之第一次處理及繼用醛水溶液之第二次處理。這系列之順序處理應用於不對稱膜表面或應用於由一支持體及其塗佈之薄膜（障）壁所成的複合膜表面。依本發明施行之處理用來在被處理過之不對稱膜和複合膜表面上形成一額外層。該專利教示在複合膜表面上形成一額外層，但其並未暗示或揭示使用一種能與氣體分離層或能以離子鍵連接至複合膜中氣體分離層本身之處理劑來處理氣體分離層之概念。

本發明關於用一種能與氣體分離層反應或能以離子鍵連接至氣體分離層之化學上活性物質的稀溶液來處理該複合膜中氣體分離層以增進複合膜之分離效果的方法，



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)
81. 5. 20,000(H)

五、發明說明（5）

於是，改良了該氣體分離層並同時遮蓋該層可能存有之殘留瑕疵。在本發明之複合膜中，幾乎全部之氣體分離係由氣體分離層供與而非多孔之支持體或基體。

本發明提供處理複合膜中氣體分離層之方法以改變其原有構造且同時遮蓋殘留之表面瑕疵如小孔及小的殘孔；本發明亦關於用該已處理過之膜來分離氣體混合物之方法，這已由"用一種能與氣體分離層材料反應且能減低複合膜表面張力（表面能）之物質的稀溶液來處理複合膜中氣體分離層"而達成。

已知此類複合膜係由至少二層即一層多孔基體及其表面上澱積之至少一個氣體分離層所組成，例如，一層多孔之聚碸空心纖維基體及在其表面上澱積一個磺化碸氣體分離層，這只是已知之多種基體及氣體分離層之一例。本發明本身一般關乎一類複合膜；其中（i）氣體分離層材料含有能與本發明方法所施用之處理劑相反應之基及（ii）施用該處理劑得顯著減低複合膜之表面能。本說明書全文中所用之"處理劑"（或其變體物）意指一種物質其與氣體分離層材料反應及減低複合膜之表面能者。

根據本發明方法接受後處理之複合膜在其多孔支持體（載體）上澱積一層或多層氣體分離層，然請了解：此複合物中負責最終氣體分離者（此為這些處理之主旨）為外層，即氣體分離層。

本發明方法之一重要優點為在後處理劑與複合膜中氣



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)
81. 5. 20,000(H)

五、發明說明（6）

體分離層材料間之直接化學結合作用或強力的物理相互作用，此後處理劑與氣體分離層材料反應，這相互作用供與良好之抗溶劑性並可經由後處理劑內之離子基與氣體分離層材料間的直接離子鍵結合而達成；或經由例如後處理劑內之伯胺基與氣體分離層材料中之過渡金屬（例如Co或Cu)平衡離子間之配價鍵合而達成；或經由後處理劑與氣體分離層材料間之強力多重氫鍵鍵合而達成。"已反應"此詞意指該經後處理過之氣體分離層變得幾乎抗溶且可被後續之溶劑清洗以除去。"已反應"此詞包括所有上述之相互作用的現象。本發明方法另一重要特點為使用一類能顯著減低複合膜中氣體分離層之表面張力（表面能）；該處理劑在20℃下之臨界表面張力經常少於約40達因／厘米，最好少於約30達因厘米，然請了解：雖此已處理過之氣體分離層的表面張力顯著低於其母體之未處理過的氣體分離層之表面張力，然其可略高於舟處理劑之表面張力，尤其當該澱積物之厚度在50埃（Å)以下更然。液態和固態之處理劑的表面張力值可查看適宜之出版物，例如，約翰韋廉父子出版公司在1986年出版之由J.A.Raddick,W.B.Bunser和T.K.Sakano等人所著之化學技術第II冊，即"有機溶劑，物理性質及純化方法"；或可由此方面技藝週知之方法，例如各科科學出版公司在1976年出版之由A.M. Adamson氏所撰"表面上之物理化學"者以決定。



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝・・・訂・・・線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)

81. 5. 20,000(H)

五、發明說明（7）

從流體溶劑物系中施用該後處理劑，最好是成為稀溶液或有時成為細懸浮液，適合該後處理劑之溶劑物系應相當揮發且應與複合膜之構材互容，例如，該溶劑物系應不溶解或過分膨脹該複合物之氣體分離層材料或多孔基體。典型之溶劑包括脂煙如戊烷、己烷、環己烷等；氯煙、氟煙或氯氟煙；醇如甲醇、乙醇或彼等與水之混合物及低酮等。

應請更加注意：雖然複合膜中氣體分離層經常係在不受多孔支持體支持之那一邊被處理，但此處理亦可施於受多孔支持體支持之那一邊。為了確保整個膜表面與後處理劑液接觸，有時宜使整個膜上有壓力差，例如，施真空於"接觸後處理劑液之面的反面"，當然，所用之壓力差不應超過膜構造之屈伏點。

複合膜中氣體分離層經處理劑稀液處理；此液可含有多達約5%重量或更多但較佳為少於約2%重量之處理劑。用來配製稀液之溶劑為複合膜（基體和氣體分離層）材料之非溶劑但卻係處理劑之溶劑，其可為單一溶劑或為溶劑之混合物，然其也可為複合膜中氣體分離層材料之溫和膨脹劑；當希深度處理時，則這是相宜的。經常在此處理後繼之以洗除任何過量之未反應物。處理劑稀液或含有多種物質的混合物，其中某些者可能不與氣體分離層反應或不能不能與氣體分離層以離子鍵結合且更可能為高低分子量之寡聚物及／或聚合物的混合物。特宜



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝……訂……線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)

81. 5. 20,000(H)

五、發明說明（8）

的可為活性處理劑和不與膜中氣體分離層反應但確含有能與活性處理劑交（連造成相互滲透網）之官能基的物質之混合物。此交連係在複合膜處理已完全及揮發溶劑物系已被完全除去後進行。含有能在漸升溫度下起交連之反應基的聚矽氧烷物係特別有用。這活性處理劑應佔固體總含量之至少25%重量及所有處理劑應進一步滿足表面張力在約40達因／厘米以下之需求。

這處理劑至少含有一個對氣體分離層材料可反應之基；例如，處理劑中胺基與氣體分離層材料內磺基反應，反之亦然。此處理劑可為單官能的或多官能的；當為多官能時，則該處理會促致交連，這處理劑最好是多官能的。

可為本發明方法處理之表面層一般含有離子基例如磺酸基，亞磺酸基，羧酸基，磷酸基。用含有鹼性基例如伯胺基、仲胺基、叔胺基和季胺基之物質能有效地處理該等複合物俾在複合物材料與處理劑之間產生離子鍵合。反之，複合膜中分離層可含有鹼性基而處理劑可含有酸性基。氣體分離層材料之例包括陽離子交換材料如磺化聚碸、磺化聚苯乙烯、磺化聚芳醚酮、磺化聚苯撐氧，或反之包括陰離子交換材料如聚乙烯胺、聚乙烯基吡啶，聚碸和聚苯撐氧經氨官能基改性者。

複合物表面層內離子基之濃度從低至0.1毫克當量／克及更低達高至3毫克當量／克及更高，一般在0.5-2



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝……訂……線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)
81. 5. 20,000(H)

五、發明說明（9）

毫克當量／克之間並包含酸性基或鹼性基。當複合膜表面層含有酸性基，這些基或部分地或完全地為鹼金屬和鹼土金屬、過渡金屬或有機陽離子中和。進一步的發現即使當表面層內全部酸性基被中和，而經由配位鍵（例如在複合層中過渡金屬離子與處理劑中氨基之間）或經由多重氫鍵之與處理劑由鹼性劑的強力結合仍然發生。更進一步的發現就大多數有效處理言，處理劑之分子量最好應在200以上俾能成功地及一致地遮蓋任何殘留瑕疵，有時宜在500以上。

適合本發明實施用來處理複合膜之物質包括：聚有機矽氧烷；帶有含氟基包括下列構造單元的樹脂：$-CF_3$，$-CF_2$，$-CH_2-CFH-$，$-CF_2CFCl-$，$-CF_2-CH_2-$，$-CHF-CH_2-$，$-\underset{\underset{CF_3}{|}}{CF}-O-$；聚烯煙、聚二烯或聚乙炔，如聚丁烯，聚異丁烯，聚戊烯，聚己烯，聚甲基戊烯，聚丁二烯；基於聚苯乙烯和聚α-甲基苯乙烯之聚合物，尤其是含有全氟或矽氧烷基者。在所有情況下，處理劑必須含有能與複合膜中氣體分離層材料相結合或反應"之基及符合該臨界表面張力之需求。

可用含有氨官能基之氟煙或含有全氟煙基之氨基官能矽氧烷。

在一具體例中，此氨基官能之矽氧烷含有至少一個二甲基矽氧烷單元及至少一個氨基官能單元似



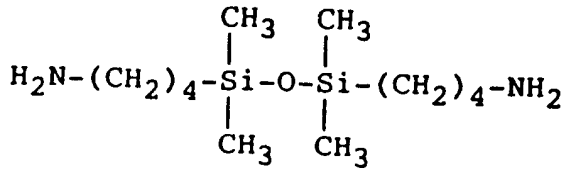
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝……訂……線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)
81. 5. 20,000(H)

五、發明說明（19

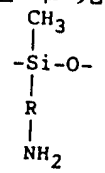
$NH_2$ R-

式中R為二價$C_1$-$C_6$煙基。

一例為1,3-雙(4-氨丁基)四甲基乙矽氧烷，其有下示構造：

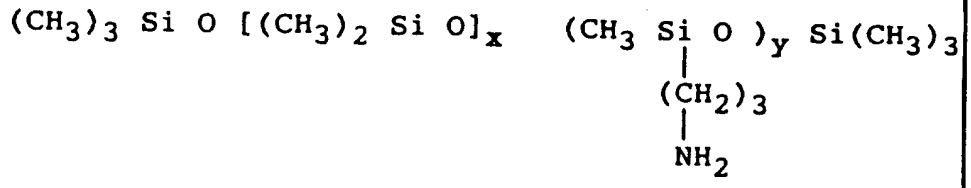


在另一具體例中，聚矽氧烷每分子含有多達約200個矽氧烷單元並為一含有"二個之三甲基化甲矽氧基單元及2-100個之二甲基代矽氧烷單元和2-6個似



之煙氨基矽氧烷單元"的無規三聚物，上式中R為二價之$C_1$-$C_6$烷基或二價之烷氧烷基-ROR'n-，其中R'含有2-4個C原子及n有1-約6或更多之值。

某些較佳之無規聚矽氧烷具有下示之平均式



式中X和Y有"使聚矽氧烷含有約7%莫耳氨基化矽氧烷單元"之值。



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)
81. 5. 20,000(H)

五、發明說明 (11)

能被本發明方法有效地處理之複合氣體分離膜可為平板或空心纖維並可由溶液澱積法或此方面技藝已知之任何其他方法以製之；在較佳具體例中，氣體分離膜為複合之空心纖維膜。

多孔聚碸空心纖維宜用為多孔支持體而使該薄分離層沈積於空心纖維之外面，該氣體分離層之厚度可高達10,000埃厚，經常在2000埃以下，有時小於1,000埃。此厚度經常地由特定之氣體／蒸汽分離應用之需求而決定。

如已詳言，依本發明方法經處理劑處理之複合膜中氣體分離層含有反應部位或可與處理劑中反應基反應或能離子鍵連接至處理劑中反應基之基並同時遮蓋表面層內任何殘留瑕疵。在此類氣體分離層材料中，可述及磺化之聚碸，諸如磺化之聚醚碸、磺化之聚芳醚碸、磺化之六氟聚碸、磺化之聚苯乙烯、磺化之聚芳醚酮及磺化之聚芳醚似磺化之聚苯撐氧等。在複合膜製造中有用之多孔聚碸空心纖維基體經常紡自市售聚碸(P-3500, Amoco Performance Products)在溶劑／非溶劑混合物內之溶液。這些程序被I.Cabasso氏述於應用聚合物科學23期1509-1523頁中複合之空心纖維膜"此文及述於水質研究和技術局與美國內政部之契約14-30-315號在1975年7月撰寫之研究和發展NS-1及海水逆滲透脫鹽所用之有關的空心纖維"此報告(PB248,666)。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝・・・訂・・・線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)

81. 5. 20,000(H)

五、發明說明 (12)

在習知的套管(tube-in-tube)噴絲技術用於這說明書中仿絲程序，以約室溫之水為纖維之外冷媒液並以空氣為內徑之驟冷媒液，驟冷之後繼之以大量清洗來除去成為物質，清洗後，在升高溫度下乾燥空心纖維並藉使空心纖維通過熱空氣乾燥箱以除去水分。

此類多孔之聚碸空心纖維用來製造複合磺化聚碸膜，這類纖維外直徑為6.5-0.35毫米，內直徑為0.33-0.15毫米以慣用之溶液澱積技術使這類乾燥之聚碸空心纖維以上覆蓋磺化聚碸之氣體分離層，繼行在下列諸例中詳述之本發明的後處理。

在本發明一具體例中，將由氨基官能之矽氧烷即1,3-雙(4-氨丁基)四甲基乙矽氧烷所成之處理液施於由"覆蓋有磺化之聚(氧-1,4-苯撐磺酸基-1,4-苯撐氧基-1,4-苯撐〔2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)亞乙基〕-〔1,4-苯撐〕(下文簡稱為F6-SPS)此薄氣體分離層的聚碸空心纖維所成之複合膜"之上。磺化之F6-SPS物質之製備詳述於美國專利4,971,675號中，該專利提供參考。該複合之磺化聚碸空心纖維膜製造詳情請查看尚在審查中之美國專利案07／609,625號，此專利亦提供參考。

以本發明的方法製成之已改良的複合膜可用來從一種氣態成分與另種氣體之混合物中分離出該氣態成分。例示之氣體混合物包括$O_2$／$N_2$，$CO_2$／$CH_4$，$CO_2$／輕煙，H／CO，H／$CH_4$，H／$N_2$，$NH_3$／$N_2$，$H_2S$／$CH_4$



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)
81. 5. 20,000(H)

五、發明說明 (13)

等。本發明此複合膜宜用於此等氣體分離法，諸如$N_2$之產生，從煉油廠液流中回收$H_2$，乾燥空氣流及天然氣流，從天然氣流中除去$CO_2$，此處只是列舉少數。

下列諸例用來進一步說明本發明而不應視之為限制附屬申請專利部份中所述之本發明的範圍。

例 1：

A. 磺化之F6-22A聚碸(F6-SPS)之製備

在一配備有機械攪拌器，溫度計和$N_2$進出管之反應瓶內使125克聚碸聚(氧-1,4-苯撐磺酸基-1,4-苯撐氧基-1,4-苯撐〔2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)亞乙基〕-〔1,4-苯撐〕)(下文簡稱為F6-Bis A)溶於1,250毫升$CH_2Cl_2$中，得反應瓶中內容物冷至-4℃並得66.14克氯磺酸溶於337毫升$CH_2Cl_2$中者在45分鐘內於$N_2$及-6℃下加入反應混合物中，使反應瓶達室溫即約25℃，攪拌反應混合物總共約6小時，反應終止，傾出$CH_2Cl_2$，沈澱經$CH_2Cl_2$三次後，溶於1000毫升乙醇內，旋轉蒸發以回收磺化之聚碸F6-SPS，使一部份之乾燥的經旋轉蒸發過之F6-SPS溶於乙醇-水此混合物中並用習知之纖維素透析袋以透析，將析出液旋轉蒸發至乾並在一真空烘箱內於70℃下乾燥至恒重，此乾燥樣品之磺化F6-Bis A-聚碸(F6-SPS)的離子交換力被決定為1.24毫克當量／克之乾燥聚合物($H^+$型)，這相當於0.75之磺化度(DS)

B. 複合之F6-SPS空心纖維膜之製造



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)

81. 5. 20,000(H)

五、發明說明 (14)

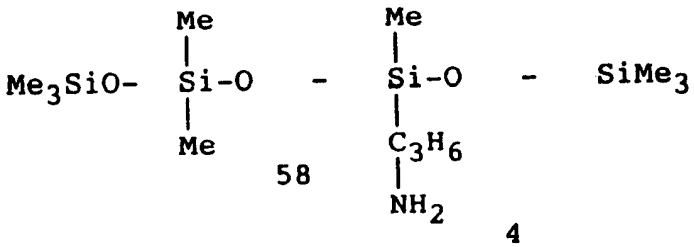
複合膜可由用F6-SPS溶於試劑醇之液來塗佈多孔聚碸(PS)空心纖維以製之，此塗佈液可由將依上文A部份所述製成之1.5克F6-SPS溶於100毫升試劑醇中而製成。藉使乾燥之聚碸空心纖維通過保持在46℃ ± 2℃之塗佈液以製造複合膜，使此已塗佈之纖維通過約95℃之乾燥箱歷42秒以蒸去溶劑。

C. F6-SPS之複合空心纖維膜的模塊製造及測試

供測試之模塊可由在環氧樹脂管板內將一束約20厘米長之長絲兩端封入以製之而使高壓側與低壓側分開，在接近零段切削狀況下測試此等模塊對$CO_2$和$CH_4$之分離力，進料氣體可已被水飽和之2% $CO_2$和80% $CH_4$的混合物（露點為約15℃）。

D. 用氨基官能之矽酮液滅理複合之空心纖維膜的摸塊樣品 I

使依上文C部份所述製成及測試述之F6-SPS空心纖維模塊再經多官能之氨基矽酮液處理：




此液可由將得自Genesee聚合物公司之氨基官能矽酮液GP-4 0.5克溶於100cc.環己烷以製成，得此等模塊浸入上液中一分鐘，取出，在測試前風乾16-20小時，已



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)
81. 5. 20,000(H)

五、發明說明 (15)

處理之樣品以及未處理之先質的氣體分離效力摘要列示於表 1。

模品 II

使依上文C 部份所述製成之F6-SPS空心纖維模塊經雙官能之氨基矽酮即1,3-雙(4-氨丁基)四甲基乙矽氧烷處理，該液可由使得自Petrarch System之雙官能的氨基矽酮B1704之1.0克溶於80% 環己烷和20% 丁醇(體積／體積)之溶劑混合中而製成。得該等模塊浸入上液一分鐘，取出，在測試前風乾16-20小時，氣體分離結果摘要列示於表1。

表 1

氨基官能處理對F6-SPS的分離性及透過性的效應

| 名稱 | 處理 | P／t($CO_2$)[b] (x$10^6$) | ($CO_2$ α/$CH_4$) |
|---|---|---|---|
| 樣品 I | 未處理過 | 28.7 | 22.6 |
| 樣品 I | 處理過 | 26.6 | 40.2 |
| 樣品II | 未處理過 | 21.1 | 20.2 |
| 樣品II | 處理過 | 21.8 | 31.5 |

a)報導之值氣體透過和分離之結果切為三個或四個膜之模塊的平均值。

b)氣體分離性和透過性係在1066仟巴反常溫下測定，透過率之單位為立方厘米(標準溫度和壓力)／平方厘米



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁) 裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)
81. 5. 20,000(H)

五、發明說明 (16)

. 厘米Hg。

一如表1中數據所示，選擇率α在依本發明處理後之二例下均顯著增加。

例 2

A. 複合之磺化聚碸(SPS)空心纖維膜之製造

複合之氣體分離膜可由用"磺化聚碸(SPS)在醇／水此混合物內所成之液"塗佈多孔聚碸(PS)空心纖維而製成。此塗佈液係2%(單位容積內重量)之"磺化聚碸在90／10 2-丙醇／水內所成之液"。這複合膜可由使乾燥之聚碸空心纖維通過塗佈液而製成，塗佈液溫度保持在46℃±2℃，置該已被塗佈之纖維於77℃之乾燥器42秒以蒸去溶劑。本例所用之SPS聚合物可由仿例1所述者之方式用氯磺酸來磺化聚碸(Udel 3500,Amoco Performance Product)而製成。此磺化之聚碸具有已確定之1.95毫克當量／克之乾燥聚合物的離子交換力($H^+$型)或0.9之磺化度。

B. 複合之空心纖維滲透器之製造

一具螺旋形捲繞之空心纖維滲透器可由按照美國專利案07／479,475號中所述程序用A部份之複合空心纖維膜以製成，此空心纖維之外直徑為約0.511毫米及內直徑為約0.328毫米。這滲透器有0.25平方米之膜面積。

C. 複合之空心纖維膜滲透器經氨基官能之矽酮處理

樣品 I



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)
81. 5. 20,000(H)

五、發明說明 (17)

使B部份所述之複合的空心纖維膜滲透器經氨基官能之矽酮液處理，該矽酮液可以化學作用與磺化聚碸之氣體分離層結合並同時遮蓋任何殘留之膜瑕疵。1%（重量／容積）溶液可由使得自Genesee聚合物公司的氨基官能之矽酮液GP-4溶於環己烷而製成。此液隨後與滲透器進料側之空心纖維外表面接觸，30分鐘後，除去溶液，此膜之模塊可由乾燥空氣流通過滲透器約20-24小時而被乾燥。

D. 水和空氣之透過測試

C部份之滲透器用來將含有2,200ppmv水蒸汽之空氣流脫水，用管際空間進料（殼側進料來操作該滲透器並在空心纖維孔隙內使用乾燥之掃掠氣體（sweep gas），此掃掠氣體係以進料流方向之逆向流入，滲透器係依美國專利案07／479,475號例1中D部份所揭示者操作，測試模塊在791仟巴和22℃下之透水性和透氣性，進料之露點為-12℃，掃掠氣體含有約1 ppmv之水，係在117仟巴下導入，亦分開專測試滲透器之透氧性和透氮性，此等透氣結果摘列於表2。

樣品 II

為了比較，製成類似上文部C部份樣品I之空心纖維膜滲透器，惟該滲透器經"一種不含有與複合膜中氣體分離層離子鍵合之矽酮物質"處理，此情況下之處理液乃由二甲基矽氧烷所成。此處理液可由使得自Dow



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)
81. 5. 20,000(H)

五、發明說明 (18)

Corning公司之Sylgard 184一克溶於100毫升環己烷而製成。依上文部份D所述測試模塊之透水性和透氣性，結果亦摘列於表 2

表 2

SPS模塊之對水和空氣的透過性和分離性

| | $P/t(O_2)^a$ (x10⁸) | $P/t(N_2)^a$ (x10⁸) | $P/t(H_2O)^a$ (x10⁴) | $\alpha$ ($H_2O/O_2$) | $\alpha$ ($H_2O/N_2$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 樣品 I | 32 | 88.9 | 21 | 6600 | 24,000 |
| 樣品 II | 48 | 30 | 23 | 4700 | 7,400 |

a) 透過率以立方厘米(標準溫度和壓力)／平方厘米・秒・厘米Hg

表 2中結果顯示出：以活性之氨基官能之矽酮劑的處理提供明顯較高之$H_2O/O_2$和$H_2O/N_2$的選擇率。

例 3.

A. 複合之F6-SPS空心纖維膜之製造

複合之F6-SPS空心纖維膜可依例1所述由用1%(重量／容積)F6-SPS聚合物溶於醇／4-戊酮混合溶劑(99／1，以容積計)之液塗佈乾燥聚碸(PS)空心纖維而製成。本實驗所用之F6-SPS聚合物實有1.35毫克當量／克乾燥聚合物之離子交換力($H^+$型)。

B. F6-SPS複合空心纖維膜之模塊製備和測試

可依例1 C部份所述藉得一束約20至米長之長絲封入於環氧樹脂管板內而從A部份之複合膜以製之。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)
裝・・・訂・・・線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)
81. 5. 20,000(H)

五、發明說明（19）

C. 複合空心纖維膜經氨基官能之矽酮液處理

樣品 I

使依B部份製成之F6-SPS空心纖維模塊經氨基官能之矽酮處理，此氨基官能之矽酮以化學作用與磺化六氟聚碸（F6-SPS）膜結合而遮蓋殘留瑕疵且改變此具選擇性之氣體分離層。這氨基官能之矽酮液可由使得自Genesee聚合物公司之氨基官能矽桐液GP-4 1克溶於100cc環己烷而製之，得此等模塊浸入上液一分鐘，取出，在測試對$H_2$／$CH_4$之分離性之前，讓風乾16-20小時。

比較樣品A

為了比較，製成類似樣品I之空心纖維模塊的模塊，惟使該模塊經無官能之矽酮處理，此比較樣品之處理液乃由Dow Corning公司出品之二甲基矽氧烷Sylgard 184在環己烷（1%，重量／容積）內所成，亦測試比較樣品A對$H_2$／$CH_4$之分離性。

例 4

為了證明經本發明方法處理過之複合膜對比於早先技藝者之良好的抗溶劑性，用煙溶劑（環己烷）在室溫下分別清洗例3C部份樣品I之後處理膜及比較樣品A之膜而成樣品I-W及比較樣品A-W，在煙洗後，得此等膜風乾一夜，測試其時$H_2$／$CH_4$之分離性。

例3和4所得之結果摘列於表3。



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)

81. 5. 20,000(H)

五、發明說明 (20)

表 3[a,b]

| 複合膜 | 處理 | 接觸之溶劑 | p/t($H_2$) ($\times 10^6$) | ($H_2\alpha/CH_4$) |
|---|---|---|---|---|
| 樣品 I | 氨基官能之矽酮 | 無 | 40.9 | 117 |
| 樣品 I-W | 氨基官能之矽酮 | 煙洗之 | 44.4 | 131 |
| 比較樣品A | 無官能之矽氧烷 | 無 | 44.9 | 74 |
| 比較樣品A-W | 無官能之矽氧烷 | 煙洗之 | 69.6 | 6.5 |

a) 各例中之透氣性為2-4個膜之樣塊的平均值。

b) 氣體之透過性和分離性係用40／60之$H_2$／$CH_4$混合氣流在1480仟巴反常溫下測定。透過率乃以立方厘米（標準溫度和壓力）平方厘米・秒・厘米Hg此單位報告之。

數據顯示之雖經無官能之矽酮後處理之複合膜在短暫接觸煙溶劑後完全惡質化，由比較樣品A-W之選擇性陡降而示之，經氨官能之矽氧烷後處理之複合膜的氣體分離和透過效果在接觸煙溶劑後確實改良，如樣品I-W顯示。



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝・・・訂・・・線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)
81. 5. 20,000(H)

四、中文發明摘要（發明之名稱：反應處理之複合氣體分離膜，其製法及其分離之方法

一種複合之氣體分離膜，其中其係由一多孔支持體及在彼表面上澱積著至少一個氣體分離層所成，該氣體分離層包含磺化之聚砜或磺化聚苯撐氧可與包含氨基官能基之矽氧烷或者係含氨官能基或含氨官能矽氧烷之氟煙的處理劑進行反應，此處理劑具有在20℃下少於約40達因／厘米及低於上述氣體分離層表面張力之表面張力且可減低上述氣體分離層之表面能，及處理劑之分子量超過200。

英文發明摘要（發明之名稱：Reactive Treatment of Composite Gas Separation Membranes, its method of production and the process of separation thereof

A composite gas separation membrane comprised of a porous substrate having deposited on the surface thereof at least one gas separationlayer comprising a sulfonated polysulfone or a sulfonated polyphenylen oxide having a treating agent reacted with said gas separation layer, said treating agent comprising an amino-functional siloxane or a fluorohydrocarbon containing amino functional groups or an amino functional siloxane having a surface tension at 20°C of less than about 40 dyne/cm and lower than the surface tension of said gas separation layer and reducing the surface energy of said gas separationlayer, and the molecular weight of said treating agent is above 200.

附註：本案已向 美 國（地區）申請專利，申請日期：1991年4月22日 案號：7-688327



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝 訂 線

公告本 82.1.21

212142

| | |
|---|---|
| 申請日期 | 81.5.7 |
| 案號 | 81103563 |
| 類別 | B01D 63/00、69/12 |

A4
C4

（以上各欄由本局填註）

# 發明 新型 專利說明書（82年1月修正）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

| | | |
|---|---|---|
| 一、發明創作名稱 | 中文 | 反應處理之複合氣體分離膜，其製法及其分離之方法 |
| | 英文 | Reactive Treatment of Composite Gas Separation Membranes, its method of production and the process of separation thereof |
| 二、發明創作人 | 姓名 | 1.班哲明(nmn)比克森 Renjamin (nmn)Bikson<br>2.裘西卡茲尼爾森 Joyce Katz Nelson |
| | 籍貫（國籍） | 1.美國<br>2.美國 |
| | 住、居所 | 1.美國02146麻塞諾塞州#3 布洛克利吉比街18<br>2.美國02173麻塞諾塞州利克斯金頓特尼路3 |
| 三、申請人 | 姓名（名稱） | 聯合電石工業瓦斯科技公司 Union Carbide Industrial Gasses Technology Corporation |
| | 籍貫（國籍） | 美國 |
| | 住、居所（事務所） | 美國康乃狄格州丹柏里舊里居柏里路 |
| | 代表人姓名 | 汀馬斯安必夏 (Timothy N.Bishop) |

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

212142

補充

公告本 A7 C7 D7

六、申請專利範圍

第81103563號「反應處理之複合氣體分離膜，其製法及其分離之方法」專利案　　（82年7月修正）

1. 一種複合之氣體分離膜，其中其係由一多孔支持體及在彼表面上澱積著至少一個氣體分離層所成，該氣體分離層包含磺化之聚碸或磺化聚苯撐氧可與包含胺官能基之矽氧烷或者係含胺官能基或含胺官能基矽氧烷之氟煙的處理劑進行反應，此處理劑具有在20℃下少於約40達因／厘米及低於上述氣體分離層表面張力之表面張力且可減低上述氣體分離層之表面能，及處理劑之分子量超過200。

2. 根據申請專利範圍第1項的複合之氣體分離膜，其中該處理劑為一種能以離子鍵合至氣體分離層之官能活性寡聚物或聚合物。

3. 根據申請專利範圍第1項的複合之氣體分離膜，其中該處理劑之表面張力小於約30達因／厘米。

4. 根據申請專利範圍第1項的複合之氣體分離膜，其中該膜為空心纖維。

5. 根據申請專利範圍第4項的複合之氣體分離膜，其中該空心纖維基體為聚碸。

6. 根據申請專利範圍第1項的複合之氣體分離膜，其中該處理劑為一種含有胺官能基之氟煙或一種含有全氟煙基之胺官能基矽氧烷。



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

7.一種由多孔基體及在彼表面上澱積至少一個氣體分離層所成之複合氣體分離膜之製法，此法乃使該複合氣體分離膜之表面與一種能與該氣體分離層材料反應之處理劑接觸，此處理劑具有在20℃下少於約40達因／厘米及低於上述氣體分離層表面張力之表面張力且可減低上述氣體分離層之表面能。

8.根據申請專利範圍第7項之製法，其中該處理劑之充入逆向於該氣體分離層材料之充入。

9.根據申請專利範圍第7項之製法，其中在整個膜上維持壓力差。

10.根據申請專利範圍第7項之製法，其中該處理劑為一種能以離子鍵合至上述氣體分離層之官能活性寡聚物或聚合物。

11.根據申請專利範圍第10項之製法，其中該處理劑為單官能的。

12.根據申請專利範圍第10項之製法，其中該處理劑為多官能的。

13.根據申請專利範圍第10項之製法，其中該處理劑為胺官能基之矽氧烷。

14.根據申請專利範圍第10項之製法，其中該處理劑為一種含有胺官能基之氟烴或一種含有全氟烴基之胺官能基矽氧烷。

15.根據申請專利範圍第7項之製法，其中使該複合之氣體分離膜接受烴洗之處理。



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210 × 297公釐）

六、申請專利範圍

16.一種從混合物中使一種氣態成分與至少一種其他氣態成分相分離之方法，此法乃使該混合物與一種由多孔基體及在彼表面上澱積至少一個氣體分離層所成之複合氣體分離膜接觸，該氣體分離層有可與之反應的處理劑，此處理劑具有在20℃下少於約40達因／厘米及低於上述氣體分離層表面張力之表面張力且可減低上述氣體分離層之表面能。

17.根據申請專利範圍第16項之方法，其中該處理劑為一種能以離子鍵合至氣體分離層之官能活性寡聚物或聚合物。

18.根據申請專利範圍第17項之方法，其中該處理劑為單官能的。

19.根據申請專利範圍第17項之方法，其中該處理劑為多官能的。

20.根據申請專利範圍第17項之方法，其中該處理劑為胺基官能基矽氧烷。

21.根據申請專利範圍第17項之方法，其中該處理劑為一種含有胺官能基之氟煙或一種含有全氟煙基之胺官能基矽氧烷。

22.根據申請專利範圍第16項之方法，其中該膜為空心纖維。

23.根據申請專利範圍第16項之製法，其中該表面張力小於約30達因／厘米。



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

24.根據申請專利範圍第16項之方法，其中該氣體分離層為磺化之聚碸。

25.根據申請專利範圍第16項之方法，其中該氣體分離層為磺化之聚苯撐氧。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製



本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）甲4規格（210 × 297公釐）