

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6715348号
(P6715348)

(45) 発行日 令和2年7月1日(2020.7.1)

(24) 登録日 令和2年6月10日(2020.6.10)

(51) Int.Cl.

F 1

BO 1 D	67/00	(2006.01)	BO 1 D	67/00
BO 1 D	71/26	(2006.01)	BO 1 D	71/26
BO 1 D	71/68	(2006.01)	BO 1 D	71/68
BO 1 D	71/28	(2006.01)	BO 1 D	71/28
BO 1 D	71/72	(2006.01)	BO 1 D	71/72

請求項の数 12 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-552101 (P2018-552101)
 (86) (22) 出願日 平成28年3月10日 (2016.3.10)
 (65) 公表番号 特表2019-507011 (P2019-507011A)
 (43) 公表日 平成31年3月14日 (2019.3.14)
 (86) 國際出願番号 PCT/CN2016/076029
 (87) 國際公開番号 WO2017/107317
 (87) 國際公開日 平成29年6月29日 (2017.6.29)
 審査請求日 平成30年8月16日 (2018.8.16)
 (31) 優先権主張番号 201510968406.3
 (32) 優先日 平成27年12月22日 (2015.12.22)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
中国(CN)

(73) 特許権者 518222468
康命源(貴州)科技發展有限公司
KANGMING YUAN (GUIZHOU) SCIENCE AND TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.
中華人民共和国 561104 貴州省安順市平▲▼区夏云工業園龍騰路1号
No. 1 Longteng Road,
Xia Yun Industrial Park, Pingba District, Anshun, Guizhou 561104 China
(74) 代理人 100095407
弁理士 木村 满

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】超音波現場重合を応用してポリマー分離膜に対する変性を行う方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一種の超音波現場重合を応用してポリマー膜に対する変性を行う方法であって、1) 重合性単量体及び重合開始剤を第一有機溶剤を用いて溶解を行い、均一な溶液を作成するステップと、

2) ポリマー膜をステップ1)で得た溶液中に入れ24時間以上浸漬してから超音波処理を行い、それで前記重合性単量体及び前記重合開始剤を前記ポリマー膜中に拡散と吸着させ、それらを前記ポリマー膜の表面及び孔内に吸着させるステップと、

3) 前記重合性単量体及び前記重合開始剤を吸着したポリマー膜を溶液中から取り出して、直ちに第一有機溶剤に入れ、超音波によるキャビテーションを利用して、前記重合性単量体が活性点を含むポリマー膜の表面及び孔内にグラフトされ、同時に現場重合反応を行い、共重合体変性層を形成するステップと、

4) 前記現場重合反応したポリマー膜を取り出し、第二有機溶剤で洗い、ポリマー膜変性の完成品を取得するステップと、を含むことを特徴とする、

一種の超音波現場重合を応用してポリマー膜に対する変性を行う方法。

【請求項 2】

前記ポリマー膜はポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン或いはポリフッ化ビニリデンを材料とする平板或いは中空纖維膜であることを特徴とする、

請求項1に記載の方法。

10

20

【請求項 3】

前記重合性单量体はスチレン、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸或いはメタクリル酸メチル中の一種或いは二種を任意の比率で組み合わせたものであることを特徴とする。

請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記第一有機溶剤と前記第二有機溶剤は各自に独立なエタノール、アセトン或いはトルエンであることを特徴とする。

請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

前記重合開始剤は過酸化ベンゾイルであることを特徴とする。

請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

前記重合開始剤は前記重合性单量体総質量の0 . 1 ~ 0 . 5 %であることを特徴とする

請求項1 ~ 5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 7】

前記重合開始剤は前記重合性单量体総質量の0 . 1 ~ 0 . 3 %であることを特徴とする

請求項1 ~ 5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 8】

前記重合性单量体総質量の前記ポリマー膜に対する質量比率は1 ~ 6 %であることを特徴とする。

請求項1 ~ 7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 9】

前記ステップ2) 中、温度は常温50 であって、超音波の周波数は30 K H Z ~ 50 K H Z であって、超音波の電力は100 ~ 500 W であって、超音波の強度は600 ~ 2000 W / m² であって、超音波の時間は1 ~ 3 h であることを特徴とする。

請求項1 ~ 8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 10】

前記ステップ3) 中、温度は60 ~ 80 であって、超音波の周波数は30 K H Z ~ 70 K H Z であって、超音波の電力は100 ~ 700 W であって、超音波の強度は600 ~ 5000 W / m² であって、超音波の時間は1 ~ 6 h であることを特徴とする。

請求項1 ~ 9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 11】

前記ステップ1) 中、重合性单量体総質量と第一有機溶剤体積の比率は0 . 05 ~ 0 . 12 g / m L であることを特徴とする。

請求項1 ~ 10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 12】

前記ステップ1) 中、重合性单量体総質量と第一有機溶剤体積の比率は0 . 06 ~ 0 . 08 g / m L であることを特徴とする。

請求項1 ~ 10のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は高分子材料技術分野、特に一種の超音波現場重合を応用してポリマー分離膜に対する変性を行う方法に及ぼす。

【背景技術】**【0002】**

ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマー材料で製備した膜

10

20

30

40

50

製品はその原材料が安価で、良好な耐酸、耐アルカリと耐塩溶液性能及び化学安定性と、比較的高い機械強度を有するため、最も多く応用される膜製品となる。但し、この類の材料で液体分離膜を作成する際に一つ比較的大きな欠点が存在しており、それはその疎水性が比較的強いということである。水処理過程応用中に、疎水膜はその表面自由エネルギーが水分子の付着と親潤を抵抗するため、膜間圧が大きく、水通量が低くなる。同時に疎水膜が有機物及び微生物を吸着し易いため、汚染され易い。よって、親水変性技術は性能良好なポリマー中空纖維膜を製備するキー技術となる。

【0003】

今、ポリマー微孔性膜の表面変性に用いる多種の異なる方法が発展され、主に化学方法と物理方法に分けられる。化学変性の方法はとても多く、コロナ、紫外、プラズマ等の照射で簡単な処理を行い、一部の親水基団を基材にグラフトさせ材料の親水性能を改善する。但し、この種の変性方法で取得する中空纖維膜の内部は親水性ではないので、効率は比較的低い。また、この種の方法では比較的厳しい条件と高価な設備が必要となるし、膜に対する損傷が比較的大きく、親水化効果は良くないし、且つ持続性が悪い。物理変性方法は、例えば塗布法、親水剤（例えばアルコール、表面活性剤、重合電解質錯体等）で微孔性膜を処理すること或いは微孔性膜を直接に高分子溶液中に浸漬してから溶剤を蒸発させる。

【0004】

この種の技術は簡単であるが、ただ物理的な吸着作用によって表面変性剤を固定するため、表面変性剤が流失し易く、親水性が使用過程中において次第に下がる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従来技術に存在する技術問題としては、従来の化学方法で変性した高分子材料は中空纖維膜の内部では親水性のものではないし、且つ厳しい条件と高価な設備が必要となるし、膜に対する損傷が比較的大きく、物理変性法での高分子微孔性膜処理とは物理吸着作用によって表面活性剤を固定させることであり、表面活性剤が流失し易く、親水性が使用過程中において次第に下がる欠点が存在する。

【0006】

本発明は一種の超音波現場重合を応用してポリマー分離膜に対する変性を行う方法を提供し、その製備過程は簡単で、取得する中空纖維膜は効果的、継続的な親水性効果があり、水処理に応用するには、比較的良好な分離効果を有して、従来技術の不足を克服できる。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は従来技術の問題を解決するために、下記の技術案を提供することによってポリマー分離膜の変性を実現した。即ち、

一種の超音波現場重合を応用してポリマー分離膜に対する変性を行う方法であり、その特徴としては、以下のステップを含む。

【0008】

1) 重合性单量体及び重合開始剤を有機溶剤で溶解を行い、均一な溶液を作成するステップと、

2) ポリマー分離膜をステップ1)で得た溶液に入れ24時間浸漬してから、超音波処理を行い、前記重合性单量体及び前記重合開始剤の前記ポリマー分離膜中における拡散と吸着を加速させ、それらを前記ポリマー分離膜の表面及び孔内に充分吸着させるステップと、

3) 前記重合性单量体及び前記重合開始剤を吸着したポリマー分離膜を溶液中から取り出して、直ちに有機溶剤中に入れ、超音波によるキャビテーションを利用してポリマー高分子或いは低分子がラジカルを生成させ、それで前記重合性单量体が活性点を含むポリマー分離膜の表面にグラフトされ、同時に現場重合反応を行い、共重合体変性層を形成する

10

20

30

40

50

ステップと、

4) 前記現場重合反応したポリマー分離膜を取り出し、エタノールで繰り返し洗うことによって、残留オリゴマーと過量な前記重合開始剤を除去し、完成品を取得するステップ。

【0009】

その中で、好ましくは、前記超音波現場重合を応用してポリマー分離膜に対する変性を行う方法において、その特徴としては、前記ポリマー分離膜はポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン或いはポリフッ化ビニリデンを材料とする平板或いは中空纖維膜である。

【0010】

その中で、好ましくは、前記重合性单量体はスチレン、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸或いはメタクリル酸メチル中の一種或いは二種を任意の比率で組み合わせたものである。

【0011】

その中で、好ましくは、前記有機溶剤はエタノール、アセトン或いはトルエンである。

【0012】

その中で、好ましくは、前記重合開始剤は過酸化ベンゾイルである。

【0013】

その中で、好ましくは、前記重合開始剤は前記重合性单量体総質量の0.1~0.5%である。

10

【0014】

また、本発明は一種の超音波現場重合を応用してポリマー膜に対する変性を行う方法を提供し、その特徴としては、以下のステップを含む。

20

【0015】

1) 重合性单量体及び重合開始剤を第一有機溶剤を用いて溶解を行い、均一な溶液を作成するステップと、

2) ポリマー膜をステップ1)で得た溶液中に入れ24時間以上浸漬してから超音波処理を行い、それで前記重合性单量体及び前記重合開始剤を前記ポリマー膜中において前記ポリマー膜の表面及び孔内に拡散と吸着させるステップと、

3) 前記重合性单量体及び前記重合開始剤を吸着したポリマー膜を溶液中から取り出して、直ちに第一有機溶剤中に入れ、超音波によるキャビテーションを利用して、前記重合性单量体が活性点を含むポリマー膜の表面及び/或いは孔内にグラフトされ、同時に現場重合反応を行い、共重合体変性層を形成するステップと、

30

4) 前記現場重合反応したポリマー分離膜を取り出し、第二有機溶剤で洗い、ポリマー膜変性の完成品を取得するステップ。

【0016】

その中で、好ましくは、前記ポリマー膜はポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン或いはポリフッ化ビニリデンを材料とする平板或いは中空纖維膜である。

40

【0017】

その中で、好ましくは、前記重合性单量体はスチレン、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸或いはメタクリル酸メチル中の一種或いは二種を任意の比率で組み合わせたものである。

【0018】

その中で、好ましくは、前記第一有機溶剤と前記第二有機溶剤は各自に独立なエタノール、アセトン或いはトルエンである。

【0019】

その中で、好ましくは、前記重合開始剤は過酸化ベンゾイルである。

【0020】

その中で、好ましくは、前記重合開始剤は前記重合性单量体総質量の0.1~0.5%

50

であり、更に好ましくは0.1~0.3%である。

【0021】

その中で、好ましくは、前記重合性单量体の前記ポリマー膜に対する質量比率は1~6%である。

【0022】

その中で、好ましくは、ステップ2)中、温度は常温50°であり、超音波の周波数は40KHZであり、超音波の電力は100~500Wであり、超音波の強度は600~2000W/m²であり、超音波の時間は1~3hである。

【0023】

その中で、好ましくは、ステップ3)中、温度は60°~80°であり、超音波の周波数は60KHZであって、超音波の電力は100~700Wであって、超音波の強度は600~5000W/m²であって、超音波の時間は1~6hである。 10

【0024】

その中で、好ましくは、ステップ1)中、重合性单量体総質量と第一有機溶剤体積の比率は0.05~0.12g/mL、好ましくは、0.06~0.08g/mLである。

【0025】

上述技術案を採用したため、従来技術と比べ、本発明は超音波によるキャビテーションを利用して、付近のポリマー高分子或いは低分子を分解させラジカルを生成し、それによつて単体がポリマー分離膜及びポリマー膜の表面及び孔内にグラフトされることを誘致し、且つ現場重合反応を行い、共重合体変性薄層を形成する。本発明が選んだ重合性单量体は一般的に入手し易く、コストが低く、なお製備方法は簡易で、操作過程を制御でき、変性で得たポリマー分離膜及びポリマー膜の孔隙率は62~89%であり、純水通量は256L/m²h以上に達し、変性後と変性前と比べ純水通量が50%以上改善され、さらには160%まで改善できるので、親水性能は安定で、長持ち、水処理の応用に、比較的良好な分離効果を有する。 20

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明の超音波現場重合方法イメージ図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

本発明は一種のポリマー膜、ポリマー分離膜変性の方法を提供し、好ましくは、一種の優先的な実施形態中において、本発明は一種の超音波現場重合を応用して、ポリマー分離膜に対して変性を行う方法を提供し、該方法は以下のステップを含む。 30

【0028】

1) 重合性单量体及び重合開始剤を有機溶剤を用いて溶解を行い、均一な溶液を作成するステップと、

2) ポリマー分離膜をステップ1)で得た溶液中に入れ24時間以上浸漬してから超音波処理を行い、それで前記重合性单量体及び前記重合開始剤の前記ポリマー分離膜中における拡散と吸着を加速させ、それらを前記ポリマー分離膜の表面及び孔内に充分吸着させるステップと、 40

3) 前記重合性单量体及び前記重合開始剤を吸着したポリマー分離膜を溶液中から取り出して、直ちに有機溶剤中に入れ、超音波処理を行い、超音波によるキャビテーションを利用して、ポリマー高分子或いは低分子がラジカルを生成させ、よつて前記重合性单量体が活性点を含むポリマー分離膜の表面と孔内表面にグラフトされ、同時に現場重合反応を行い、共重合体変性層を形成するステップと、

4) 前記現場重合反応したポリマー分離膜を取り出し、エタノールで繰り返し洗い、残留した低重合体と過量な前記重合開始剤を除去し、完成品を取得するステップ。

【0029】

前記ポリマー分離膜はポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン或いはポリフッ化ビニリデンを材料とする平板或いは中空纖維膜である。 50

【0030】

前記重合性単量体はスチレン、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸或いはアクリル甲酸或いはメタクリル酸メチル中の一種或いは二種を任意の比率で組み合わせたものである。

【0031】

前記有機溶剤はエタノール、アセトン或いはトルエンである。

【0032】

前記重合開始剤は過酸化ベンゾイルである。

【0033】

好ましくは、本発明中において、用いたポリマー分離膜或いはポリマー膜は多孔質膜である。 10

【0034】

また、好ましくは、本発明中において、前記重合開始剤は前記重合性単量体質量の0.1~0.5%であり、好ましくは、0.1~0.3%である。

【0035】

また好ましくは、前記重合性単量体の前記ポリマー分離膜に対する質量比率は1~6%である。

【0036】

また好ましくは、ステップ2)中、前記超音波の周波数は30KHZ~50KHZ、更に好ましくは、40KHZ、超音波の電力は100~500W、超音波の強度は600~2000W/m²、液体温度は室温から50まで、処理時間は1~3時間である。 20

【0037】

また好ましくは、ステップ3)中、前記超音波の周波数は30KHZ~70KHZ、更に好ましくは60KHZ、超音波の電力は100~700W、超音波の強度は600~5000W/m²であり、超音波下で行う現場重合反応温度は60~80、時間は1~6時間である。その中でステップ1)中、重合性単量体総質量と第一有機溶剤体積の比率は、0.05~0.12g/mL、好ましくは0.06~0.08g/mLである。

【0038】

本発明の超音波現場重合方法を通じて一種のポリマー膜親水性と親水通量をアップすることによって一種の水処理に用いる分離効果が優れるポリマー分離膜を提供できる。 30

【0039】

以下、具体的な実施例を通じて、本発明の方法を詳しく説明する。

【0040】

その中で、以下の実施例に使用した超音波機器の型番はSCQ-9200C、生産メーカーは無錫雷士超音波有限公司であり、その中で、中空纖維膜孔隙率に対する測定方法は乾燥、濡れた状態で膜の重量を量ることにより孔隙率を求め、で表示する。

【化1】

$$\varepsilon = \frac{(W_1 - W_2) / d_{H_2O}}{V} \times 100\%$$

40

ε ：孔隙率、W₁：濡れ膜の重さ(g)、W₂：乾いた膜の重さ(g)、 d_{H_2O} ：水密度(g/cm³)、V：膜の見かけ体積(cm³)である。

【0041】

純水通量測定方法においては、操作圧力は0.1MPa、室温下で、一般機器で単位時間、単位膜面積の純水透過量を測定する。

【0042】

また、以下のすべての実施例中においてステップ2)中で、用いた超音波の周波数は40KHZであり、ステップ3)中で、用いた超音波の周波数は60KHZである。ステッ 50

プ2)とステップ3)中で用いた超音波の出力電力はすべて500Wであり、その中で、ステップ2)中の超音波の強度は1000W/m²であり、ステップ3)中の超音波の強度は2000W/m²である。また、以下のすべての実施例中で、用いた重合性单量体総量のポリマー膜に対する質量比率は5%である。

【0043】

(実施例1)

超音波現場重合を応用してポリマー分離膜に対する変性を行う方法は、以下のステップを含む。

【0044】

1) 9.8g無水マレイン酸、10.4gスチレン、0.05gジベンゾイルパーオキシドを300mLのアセトン中に溶解させ、均一な溶液を作成するステップと、

2) 孔径は0.1~0.2μmポリプロピレン中空纖維膜をステップ1)で得た溶液中に入れ24時間浸漬してから、室温下で1時間超音波処理を行い、よって重合性单量体及び重合開始剤のポリプロピレン中空纖維膜中における拡散と吸着を加速させ、それらをポリプロピレン中空纖維膜の表面及び孔内に充分吸着させるステップと、

3) 重合性单量体及び重合開始剤を吸着したポリプロピレン中空纖維膜を溶液中から取り出して、直ちに200mLのエタノール中に入れ、70℃下で5時間超音波処理を行い、それで重合性单量体が活性点を含むポリプロピレン中空纖維膜の表面及び内孔表面にグラフトされ、同時に現場重合反応を行い、共重合体変性層を形成するステップと、

4) 現場重合反応したポリマー分離膜を取り出し、エタノールで繰り返し洗うことによって、残留オリゴマーと過量な重合開始剤を除去し、完成品を取得するステップ。

【0045】

上記ステップにより得た中空纖維膜を測定し、孔隙率は65%、0.1MPa下では、その純水通量は未変性時の140L/m²・hから256L/m²・hまで上昇した。

【0046】

(実施例2)

超音波現場重合を応用してポリマー分離膜に対する変性を行う方法は、以下のステップを含む。

【0047】

1) 9.8g無水マレイン酸、10.4gスチレン、0.05gジベンゾイルパーオキシドを300mLのエタノール中に溶解させ、均一な溶液を作成するステップと、

2) 孔径は0.1~0.2μmのポリプロピレン中空纖維膜をステップ1)で得た溶液中に入れ24時間浸漬してから、室温下で1時間超音波処理を行い、よって重合性单量体及び重合開始剤のポリプロピレン中空纖維膜中における拡散と吸着を加速させ、それらをポリプロピレン中空纖維膜の表面及び膜の孔内に充分吸着させるステップと、

3) 重合性单量体及び重合開始剤を吸着したポリプロピレン中空纖維膜を溶液中から取り出して、直ちに200mLのエタノール中に入れ、70℃下で5時間超音波処理を行い、それで重合性单量体が活性点を含むポリプロピレン中空纖維膜の表面及び内孔表面にグラフトされ、同時に現場重合反応を行い、共重合体変性層を形成するステップと、

4) 現場重合反応したポリマー分離膜を取り出し、エタノールで繰り返し洗うことによって、残留オリゴマーと過量な重合開始剤を除去し、完成品を取得するステップ。

【0048】

上記ステップにより得た中空纖維膜を測定し、孔隙率は67%、0.1MPa下では、その純水通量は未変性時の140L/m²・hから263L/m²・hまで上昇した。

【0049】

(実施例3)

超音波現場重合を応用してポリマー分離膜に対する変性を行う方法は、以下のステップを含む。

【0050】

1) 14.7g無水マレイン酸、10.4gスチレン、0.05gジベンゾイルパーオ

10

20

30

40

50

キシドを300m¹のエタノール中に溶解させ、均一な溶液を作成するステップと、

2) 孔径は0.1~0.2μmポリプロピレン中空纖維膜をステップ1)で得た溶液中に入れ24時間浸漬してから、50下で1時間超音波処理を行い、よって重合性单量体及び重合開始剤のポリプロピレン中空纖維膜中における拡散と吸着を加速させ、それらをポリプロピレン中空纖維膜の表面及び孔内に充分吸着させるステップと、

3) 重合性单量体及び重合開始剤を吸着したポリプロピレン中空纖維膜を溶液中から取り出して、直ちに200m¹のエタノール中に入れ、70下で1時間超音波処理を行い、それで重合性单量体が活性点を含むポリプロピレン中空纖維膜の表面及び内孔表面にグラフトされ、同時に現場重合反応を行い、共重合体変性層を形成するステップと、

4) 現場重合反応したポリマー分離膜を取り出し、エタノールで繰り返し洗うことによって、残留オリゴマーと過量な重合開始剤を除去し、完成品を取得するステップ。

【0051】

上記ステップにより得た中空纖維膜を測定し、孔隙率は64%、0.1MPa下では、その純水通量は未変性時の140L/m²・hから355L/m²・hまで上昇した。

【0052】

(実施例4)

超音波現場重合を応用してポリマー分離膜に対する変性を行う方法は、以下のステップを含む。

【0053】

1) 14.7g無水マレイン酸、10.4gスチレン、0.05gジベンゾイルペーオキシドを300m¹のエタノール中に溶解させ、均一な溶液を作成するステップと、

2) 孔径は0.1~0.2μmポリプロピレン中空纖維膜をステップ1)で得た溶液中に入れ24時間浸漬してから、室温下で2時間超音波処理を行い、よって重合性单量体及び重合開始剤のポリプロピレン中空纖維膜中における拡散と吸着を加速させ、それらをポリプロピレン中空纖維膜の表面及び孔内に充分吸着させるステップと、

3) 重合性单量体及び重合開始剤を吸着したポリプロピレン中空纖維膜を溶液中から取り出して、直ちに200m¹のエタノール中に入れ、70下で6時間超音波処理を行い、それで重合性单量体が活性点を含むポリプロピレン中空纖維膜の表面及び内孔表面にグラフトされ、同時に現場重合反応を行い、共重合体変性層を形成するステップと、

4) 現場重合反応したポリマー分離膜を取り出し、エタノールで繰り返し洗うことによって、残留オリゴマーと過量な重合開始剤を除去し、完成品を取得するステップ。

【0054】

上記ステップにより得た中空纖維膜を測定し、孔隙率は64%、0.1MPa下では、その純水通量は未変性時の140L/m²・hから363L/m²・hまで上昇した。

【0055】

(実施例5)

超音波現場重合を応用してポリマー分離膜に対する変性を行う方法は、以下のステップを含む。

【0056】

1) 9.8g無水マレイン酸、10.4gスチレン、0.05gジベンゾイルペーオキシドを300m¹のエタノール中に溶解させ、均一な溶液を作成するステップと、

2) ポリスルホン中空纖維膜をステップ1)で得た溶液中に入れ24時間浸漬してから、室温下で2時間超音波処理を行い、重合性单量体及び重合開始剤のポリスルホン中空纖維膜中における拡散と吸着を加速させ、それらをポリスルホン中空纖維膜の表面及び孔内に充分吸着させるステップと、

3) 重合性单量体及び重合開始剤を吸着したポリスルホン中空纖維膜を溶液中から取り出して、直ちに200m¹のエタノール中に入れ、70下で6時間超音波処理を行い、それで重合性单量体が活性点を含むポリスルホン中空纖維膜の表面及び内孔表面にグラフトされ、同時に現場重合反応を行い、共重合体変性層を形成するステップと、

4) 現場重合反応したポリマー分離膜を取り出し、エタノールで繰り返し洗うことによ

10

20

30

40

50

って、残留オリゴマーと過量な重合開始剤を除去し、完成品を取得するステップ。

【0057】

上記ステップにより得た中空纖維膜を測定し、孔隙率は72%、0.1MPa下では、その純水通量は未変性時の $210\text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ から $354\text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ まで上昇した。

【0058】

(実施例6)

超音波現場重合を応用してポリマー分離膜に対する変性を行う方法は、以下のステップを含む。

【0059】

1) 14.7g無水マレイン酸、10.4gスチレン、0.05gジベンゾイルパーオキシドを300mLのエタノール中に溶解させ、均一な溶液を作成するステップと、

2) ポリスルホン中空纖維膜をステップ1)で得た溶液中に入れ24時間浸漬してから、40下で2時間超音波処理を行い、よって重合性单量体及び重合開始剤のポリスルホン中空纖維膜中における拡散と吸着を加速させ、それらをポリスルホン中空纖維膜の表面及び孔内に充分吸着させるステップと、

3) 重合性单量体及び重合開始剤を吸着したポリスルホン中空纖維膜を溶液中から取り出して、直ちに200mLのエタノール中に入れ、80下で3時間超音波処理を行い、それで重合性单量体が活性点を含むポリスルホン中空纖維膜の表面及び内孔表面にグラフトされ、同時に現場重合反応を行い、共重合体変性層を形成するステップと、

4) 現場重合反応したポリマー分離膜を取り出し、エタノールで繰り返し洗うことによって、残留オリゴマーと過量な重合開始剤を除去し、完成品を取得するステップ。

【0060】

上記ステップにより得た中空纖維膜を測定し、孔隙率は71%、0.1MPa下では、その純水通量は未変性時の $210\text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ から $406\text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ まで上昇した。

【0061】

(実施例7)

超音波現場重合を応用してポリマー分離膜に対する変性を行う方法は、以下のステップを含む。

【0062】

1) 14.7g無水マレイン酸、10.4gスチレン、0.05gジベンゾイルパーオキシドを300mLのエタノール中に溶解させ、均一な溶液を作成するステップと、

2) ポリエーテルスルホン中空纖維膜をステップ1)で得た溶液中に入れ24時間浸漬してから、室温下で2時間超音波処理を行い、よって重合性单量体及び重合開始剤のポリエーテルスルホン中空纖維膜中における拡散と吸着を加速させ、それらをポリエーテルスルホン中空纖維膜の表面及び孔内に充分吸着させるステップと、

3) 重合性单量体及び重合開始剤を吸着したポリエーテルスルホン中空纖維膜を溶液中から取り出して、直ちに200mLのエタノール中に入れ、70下で6時間超音波処理を行い、それで重合性单量体が活性点を含むポリエーテルスルホン中空纖維膜の表面及び内孔表面にグラフトされ、同時に現場重合反応を行い、共重合体変性層を形成するステップと、

4) 現場重合反応したポリマー分離膜を取り出し、エタノールで繰り返し洗うことによって、残留オリゴマーと過量な重合開始剤を除去し、完成品を取得するステップ。

【0063】

上記ステップにより得た中空纖維膜を測定し、孔隙率は89%、0.1MPa下では、その純水通量は未変性時の $183\text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ から $372\text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ まで上昇した。

【0064】

(実施例8)

超音波現場重合を応用してポリマー分離膜に対する変性を行う方法は、以下のステップを含む。

【0065】

10

20

30

40

50

1) 14.7 g 無水マレイン酸、10.4 g スチレン、0.05 g ジベンゾイルパーオキシドを300m^lのエタノール中に溶解させ、均一な溶液を作成するステップと、

2) ポリフッ化ビニリデン中空纖維膜をステップ1)で得た溶液中に入れ24時間浸漬してから、室温下で2時間超音波処理を行い、よって重合性单量体及び重合開始剤のポリフッ化ビニリデン中空纖維膜中における拡散と吸着を加速させ、それらをポリフッ化ビニリデン中空纖維膜の表面及び孔内に充分吸着させるステップと、

3) 重合性单量体及び重合開始剤を吸着したポリフッ化ビニリデン中空纖維膜を溶液中から取り出して、直ちに200m^lのエタノール中に入れ、70下で6時間超音波処理を行い、それで重合性单量体が活性点を含むポリフッ化ビニリデン中空纖維膜の表面及び内孔表面にグラフトされ、同時に現場重合反応を行い、共重合体変性層を形成するステップと、

4) 現場重合反応したポリマー分離膜を取り出し、エタノールで繰り返し洗うことによって、残留オリゴマーと過量な重合開始剤を除去し、完成品を取得するステップ。

【0066】

上記ステップにより得た中空纖維膜を測定し、孔隙率は62%、0.1MPa下では、その純水通量は未変性時の230L/m²·hから451L/m²·hまで上昇した。

【0067】

(実施例9)

超音波現場重合を応用してポリマー分離膜に対する変性を行う方法は、以下のステップを含む。

【0068】

1) 19.6 g 無水マレイン酸、10.4 g スチレン、0.05 g ジベンゾイルパーオキシドを300m^lのエタノール中に溶解させ、均一な溶液を作成するステップと、

2) 孔径0.1~0.2μmのポリプロピレン中空纖維膜をステップ1)で得た溶液中に入れ24時間浸漬してから、室温下で2時間超音波処理を行い、よって重合性单量体及び重合開始剤のポリプロピレン中空纖維膜中における拡散と吸着を加速させ、それらをポリプロピレン中空纖維膜の表面及び孔内に充分吸着させるステップと、

3) 重合性单量体及び重合開始剤を吸着したポリプロピレン中空纖維膜を溶液中から取り出して、直ちに200m^lのエタノール中に入れ、70下で6時間超音波処理を行い、それで重合性单量体が活性点を含むポリプロピレン中空纖維膜の表面及び内孔表面にグラフトされ、同時に現場重合反応を行い、共重合体変性層を形成するステップと、

4) 現場重合反応したポリマー分離膜を取り出し、エタノールで繰り返し洗うことによって、残留オリゴマーと過量な重合開始剤を除去し、完成品を取得するステップ。

【0069】

上記ステップにより得た中空纖維膜を測定し、孔隙率は63%、0.1MPa下では、その純水通量は未変性時の140L/m²·hから358L/m²·hまで上昇した。

【0070】

理解が必要なことは、本発明は上述の特定の実施例に限らず、本分野の技術者は請求項の範囲内で各種の変形或いは変更を行うことができ、本発明の実質内容に影響を与えない。

【0071】

以上内容は具体的な実施例に合わせて、本発明に対しての更に詳しい説明であり、本発明の具体的な実施はこれらの説明に限られていることを認定できない。本発明が属する技術分野の普通の技術者に対しては、本発明の構想から離れない前提下で、また他の若干簡単な導出或いは置換を行うことができるが、全ては本発明の保護範囲に属するものと見られるべきである。

【0072】

(付記)

(付記1)

一種の超音波現場重合を応用してポリマー分離膜に対する変性を行う方法であって、

10

20

30

40

50

1) 重合性単量体及び重合開始剤を有機溶剤で溶解を行い、均一な溶液を作成するステップと、

2) ポリマー分離膜をステップ1)で得た溶液中に入れ、24時間浸漬してから、超音波処理を行い、重合性単量体及び重合開始剤が膜材料中において拡散と吸着を加速させ、それらが膜表面及び膜孔内に充分吸着させるステップと、

3) 重合性単量体及び重合開始剤を吸着したポリマー分離膜を溶液中から取り出して、直ちに有機溶剤中に入れ、また超音波のキャビテーションを利用してポリマー高分子或いは低分子がラジカルを生成し、それで重合性単量体が活性点を含む基膜表面にグラフトされ、同時に現場重合反応を行い、共重合体変性層を形成するステップと、

4) 現場重合反応したポリマー分離膜を取り出し、エタノールで繰り返し洗うことによって、残留オリゴマーと過量な重合開始剤を除去し、完成品を取得するステップと、を含むことを特徴とする。10

一種の超音波現場重合を応用してポリマー分離膜に対する変性を行う方法。

【0073】

(付記2)

前記ポリマー分離膜はポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン或いはポリフッ化ビニリデンを材料とする平板或いは中空纖維膜であることを特徴とする、

付記1に記載の方法。

【0074】

(付記3)

前記重合性単量体はスチレン、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸或いはメタクリル酸メチル中の一種或いは二種を任意の比率で組み合わせたものであることを特徴とする、

付記1に記載の方法。

【0075】

(付記4)

前記有機溶剤はエタノール、アセトン或いはトルエンであることを特徴とする、

付記1に記載の方法。

【0076】

(付記5)

前記重合開始剤は過酸化ベンゾイルであることを特徴とする、

付記1に記載の方法。

【0077】

(付記6)

前記重合開始剤は重合性単量体総質量の0.1~0.5%であることを特徴とする、

付記1、3または5に記載の方法。

【0078】

(付記7)

一種の超音波現場重合を応用してポリマー膜に対する変性を行う方法であって、40

1) 重合性単量体及び重合開始剤を第一有機溶剤を用いて溶解を行い、均一な溶液を作成するステップと、

2) ポリマー膜をステップ1)で得た溶液中に入れ24時間以上浸漬してから超音波処理を行い、それで重合性単量体及び重合開始剤が膜材料中において拡散と吸着させ、それが膜表面及び膜孔内に吸着させるステップと、

3) 重合性単量体及び重合開始剤を吸着したポリマー膜を溶液中から取り出して、直ちに第一有機溶剤中に入れ、超音波のキャビテーションを利用して、重合性単量体が活性点を含む膜表面及び/或いは膜孔内にグラフトされ、同時に現場重合反応を行い、共重合体変性層を形成するステップと、

4) 現場重合反応したポリマー分離膜を取り出し、第二有機溶剤で洗い、ポリマー膜変50

性の完成品を取得するステップと、を含むことを特徴とする、
一種の超音波現場重合を応用してポリマー膜に対する変性を行う方法。

【0079】

(付記8)

前記ポリマー膜はポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン或いはポリフッ化ビニリデンを材料とする平板或いは中空纖維膜であることを特徴とする、

付記7に記載の方法。

【0080】

(付記9)

前記重合性単量体はスチレン、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸或いはメタクリル酸メチル中の一種或いは二種を任意の比率で組み合わせたものであることを特徴とする、

付記7に記載の方法。

【0081】

(付記10)

前記第一有機溶剤と前記第二有機溶剤は各自に独立なエタノール、アセトン或いはトルエンであることを特徴とする、

付記7に記載の方法。

【0082】

(付記11)

前記重合開始剤は過酸化ベンゾイルであることを特徴とする、

付記7に記載の方法。

【0083】

(付記12)

前記重合開始剤は重合性単量体総質量の0.1～0.5%であり、更に好ましくは0.1～0.3%であることを特徴とする、

付記7～11のいずれか1つに記載の方法。

【0084】

(付記13)

前記重合性単量体総質量のポリマー膜に対する質量比率は1～6%であることを特徴とする、

付記7～12のいずれか1つに記載の方法。

【0085】

(付記14)

前記ステップ2)中、温度は常温50 であって、好ましくは、超音波の周波数は30 KHZ～50 KHZ であって、更に好ましくは、超音波の電力は100～500W であって、更に好ましくは、超音波の強度は600～2000 W/m² であって、更に好ましくは、超音波の時間は1～3 h であることを特徴とする、

付記7～13のいずれか1つに記載の方法。

【0086】

(付記15)

前記ステップ3)中、温度は60 ～80 であって、好ましくは、超音波の周波数は30 KHZ～70 KHZ であって、更に好ましくは、超音波の電力は100～700W であって、更に好ましくは、超音波の強度は600～5000 W/m² であって、更に好ましくは、超音波の時間は1～6 h であることを特徴とする、

付記7～14のいずれか1つに記載の方法。

【0087】

(付記16)

前記ステップ1)中、重合性単量体総質量と第一有機溶剤体積の比率は0.05～0.

10

20

30

40

50

1.2 g / mL、好ましくは、0.06 ~ 0.08 g / mL であることを特徴とする、付記 7 ~ 15 のいずれか 1 つに記載の方法。

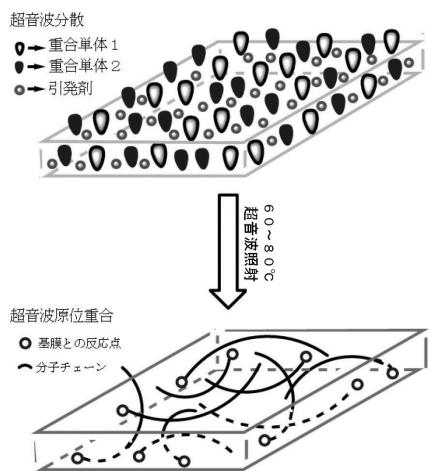
【0088】

(付記 17)

付記 1 ~ 16 のいずれか 1 つに記載の方法により変性で得られる一種のポリマー分離膜であって、その孔隙率は 6.2 ~ 8.9 % であり、純水通量は 256 L / m² h 以上であることを特徴とする、

一種のポリマー分離膜。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
B 0 1 D 71/40	(2006.01) B 0 1 D 71/40
B 0 1 D 71/34	(2006.01) B 0 1 D 71/34
B 0 1 D 69/06	(2006.01) B 0 1 D 69/06
B 0 1 D 69/08	(2006.01) B 0 1 D 69/08
C 0 8 F 291/00	(2006.01) C 0 8 F 291/00

(74)代理人 100132883

弁理士 森川 泰司

(74)代理人 100148633

弁理士 桜田 圭

(74)代理人 100147924

弁理士 美恵 英樹

(72)発明者 秦 舒浩

中華人民共和国 5 5 0 0 1 4 貴州省貴陽市白云区白云北路新材料産業園工イ2 - 6号

(72)発明者 邵 会菊

中華人民共和国 5 5 0 0 1 4 貴州省貴陽市白云区白云北路新材料産業園工イ2 - 6号

(72)発明者 韋 福建

中華人民共和国 5 5 0 0 1 4 貴州省貴陽市白云区白云北路新材料産業園工イ2 - 6号

(72)発明者 吳 斌

中華人民共和国 5 5 0 0 1 4 貴州省貴陽市白云区白云北路新材料産業園工イ2 - 6号

(72)発明者 羅 大軍

中華人民共和国 5 5 0 0 1 4 貴州省貴陽市白云区白云北路新材料産業園工イ2 - 6号

(72)発明者 張 凱舟

中華人民共和国 5 5 0 0 1 4 貴州省貴陽市白云区白云北路新材料産業園工イ2 - 6号

(72)発明者 張 敏敏

中華人民共和国 5 5 0 0 1 4 貴州省貴陽市白云区白云北路新材料産業園工イ2 - 6号

(72)発明者 姚 勇

中華人民共和国 5 5 0 0 1 4 貴州省貴陽市白云区白云北路新材料産業園工イ2 - 6号

(72)発明者 楊 敬葵

中華人民共和国 5 5 0 0 1 4 貴州省貴陽市白云区白云北路新材料産業園工イ2 - 6号

(72)発明者 崔 振宇

中華人民共和国 5 5 0 0 1 4 貴州省貴陽市白云区白云北路新材料産業園工イ2 - 6号

審査官 岡田 三恵

(56)参考文献 米国特許出願公開第2 0 0 7 / 0 1 7 5 8 1 8 (U S , A 1)

特開昭6 3 - 2 2 9 1 0 8 (J P , A)

米国特許第0 5 7 6 3 5 5 7 (U S , A)

特開昭6 1 - 1 5 9 4 2 8 (J P , A)

特開2 0 1 2 - 2 5 4 4 0 4 (J P , A)

特開平0 6 - 1 7 0 1 9 3 (J P , A)

特開2 0 0 5 - 1 5 4 2 9 9 (J P , A)

特開2 0 0 0 - 0 8 0 1 8 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B 0 1 D 6 7 / 0 0

B 0 1 D 6 9 / 0 6

B 0 1 D 6 9 / 0 8
B 0 1 D 7 1 / 2 6
B 0 1 D 7 1 / 2 8
B 0 1 D 7 1 / 3 4
B 0 1 D 7 1 / 4 0
B 0 1 D 7 1 / 6 8
B 0 1 D 7 1 / 7 2
C 0 8 F 2 9 1 / 0 0