

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)

※ 申請案號：P21067P6

※ 申請日期：P21.3.26

※IPC 分類：C08F10/02 (2006.01)

壹、發明名稱：(中文/英文)

經聚合物接枝之載體聚合物

POLYMER GRAFTED SUPPORT POLYMERS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商沙坎公司

SACHEM, INC.

代表人：(中文/英文)

理查 古汀

RICHARD GOODIN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德州奧斯汀市東伍瓦路 821 號

821 EAST WOODWARD, AUSTIN, TX 78704, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

馬克 赫爾穆斯

MARK HELLUMS

住居所地址：(中文/英文)

美國德州奧斯汀市沙凡卡維路 9901 號

9901 SALVIA COVE, AUSTIN, TX 78759-6161, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家(地區)申請專利：

1. 美國；2002 年 03 月 26 日；10/106,157

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記

1. 美國；2002 年 03 月 26 日；10/106,157

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

格式請依：申請日；申請案號數 順序註記

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記

☐ 國外微生物 格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

技術領域

本發明係關於一種包含被接枝至載體聚合物諸如聚烯烴之聚合物之組合物，包含該組合物之離子交換樹脂，以及製備該組合物及膜之方法。更特定而言，本發明係關於藉由使用水性懸浮液之方法所製備之組合物。

先前技術

離子交換膜之用途十分廣泛。離子交換膜用途之一為用於電化學製程，包括電合成、電滲析及電解。電化學製程能夠進行許多有用之操作諸如鹽水脫鹽、從鹽水製造氯及氫氧化鈉，以及在燃料電池中產生電流等。

用於上述製程之習知離子交換膜通常將聚苯乙烯連結到一聚烯烴薄膜。不幸地，就習知離子交換膜而言，將聚苯乙烯連結到聚烯烴上之製程經常使用危險的放射源，如鈷-60 γ 射線。

曾嘗試採用各種方法以圖在不使用放射源下將聚苯乙烯連結到聚烯烴。在此等方法之一中，將載體聚合物直接浸漬在熱苯乙烯或連同有機溶劑之熱苯乙烯中，使之膨脹。然後將膨脹之載體聚合物在含或者不含有機溶劑之熱鹽水浴中聚合。不幸地，此方法將產生來自溶劑及苯乙烯均聚物之過量有機廢物，其必須藉由大量清洗才能從產物中洗除。使用此種方法之另一缺點為，聚苯乙烯對聚烯烴之連結程度不高。

基於上述原因，期望尋找一將聚苯乙烯或其他聚合物連結到載體聚合物(如聚烯烴)上之新方法。進一步希望，此種方法能產生聚合物對聚烯烴之高連結率，同時不使用放射線，且無來自溶劑及被均聚之未連結聚合物之大量有機廢物。如果容易將生成之組合物轉變為一有用之離子交換膜將亦有益。

發明內容

現有利地發現一種將聚合物連結到載體聚合物之新方法。該方法產生一組合物，其包含被大量接枝到載體聚合物之聚合物。該組合物易被轉變為有用的離子交換膜，該膜排除離子之能力遠優於習知之膜。此種新方法包括：(1)將引發劑與待接枝之單體混合，形成單體-引發劑混合物；(2)將該單體-引發劑混合物懸浮於水中，形成水性懸浮液；以及(3)在足以使單體聚合及將聚合物接枝到載體聚合物之條件下，將載體聚合物與該水性懸浮液接觸。

實施方式

測試方法及定義

除非另有指定，本案將採用下列測試方法，其之各個皆以參考之方式被列入本文：

在本文中，“接枝”係指聚合物(也可以包括殘餘單體)與載體聚合物不易分離，例如：聚合物無法藉由在甲苯中溶離而從聚烯烴上分離。所以被接枝之聚合物包括與載體聚合物共價鍵結之聚合物以及為與載體聚合物形成之交互穿透基質之一部份之聚合物。

在本文中，“載體聚合物”包括取代之或未取代之聚烯烴、乙烯系聚合物、氟聚合物及其混合物。

在本文中，“接枝到載體聚合物之聚合物”包括由疏水性乙烯系單體，如取代或未取代之苯乙烯、乙烯苄基氯化物、二乙烯基苯、丙烯酸丁酯，及其混合物衍生之聚合物。

接枝到載體聚合物之聚合物之重量通常以接枝引起載體聚合物重量增加之百分率來表示。因此，要確定接枝前乾燥之載體聚合物重量及接枝後接枝聚合物與載體聚合物之總重量。增加重量占接枝前載體聚合物重量之百分率用質量增加率(%)表示。

使用本發明之技術，接枝到載體聚合物上之聚合物占接枝前載體聚合物重量之百分率(質量收率)至少約為5%，較佳至少約為20%，更佳至少約為35%，甚至更佳至少約為40%，最佳至少約為45%。質量增加率常常因載體聚合物及疏水性單體之類型而改變。例如，當載體聚合物為聚乙烯，疏水性單體為苯乙烯時，質量增加率通常至少約為30%或更高。相反地，如果疏水性單體為乙烯苄基氯化物及苯乙烯之混合物，質量增加率可能只有20%或更高。一般而言，載體聚合物為氟聚合物時，質量增加率可能更低。因此，本方法優點之一係可以通過改變原料種類，以及改變根據本說明之方法中的一些參數來改變質量增加率。

在本文中，“組合物”包括合成該組合物之原料之混合物，以及這些原料通過反應及分解所生成之的產物。

在本文中，“衍生於”係指由特定原料生成或混合而得

之物質，而不必然為該等原料之簡單混合。衍生於特定原料之物質可以係原料之簡單混合，也可以係包括該等原料之反應產物，甚至完全由該等原料之反應及分解產物組成。

本案提到之任何數值包括由低限到高限區間之、至少以1單位遞增之所有數值(假定低限到高限之間至少有2單位之間隔)。例如，如果提到一組分之量或一方法之參數值(如溫度、壓力、時間等)可變，比如本說明特別列舉之資料若從1到90，較佳從20到80，更佳從30到70，其係指諸如15到85，22到68，43到51，30到32等等。小於1之數值，1單位可考慮為0.0001, 0.001, 0.01或0.1較為合適。此等僅為被特定指出之範圍之例子，在本案中最低值與最高值之間所有可能的數值組合皆是以相似方式來表明。

方法

本發明之方法主要包括：(1)將引發劑與待接枝之單體混合，形成單體-引發劑混合物；(2)將該單體-引發劑混合物懸浮於水中，形成水性懸浮液；以及(3)在足以使單體聚合及聚合物接枝到載體聚合物之條件下，將載體聚合物與該水性懸浮液接觸。通常單體聚合與接枝到載體聚合物之反應幾乎同時發生，但也可以任意順序發生，只要能生成期望之聚合物即可。

單體與引發劑之混合

待接枝到載體聚合物上之單體可為任何可被聚合及接枝之化合物或化合物之混合物。通常適用之單體包括具有

乙烯基且為疏水性(即不溶於水)之單體。單體較佳能夠進行自由基聚合，並且在常溫下為液態。較佳之單體包括取代之或未取代之乙烯基鹵化物、丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，以及苯乙烯及苯乙烯衍生物，如 α -烷基苯乙烯及 α -鹵代苯乙烯。更佳之單體包括取代之或未取代之苯乙烯、乙烯苄基鹵化物、二乙烯基苯及丙烯酸丁酯。這些單體可以被單獨或混合使用。

先將待接枝單體與引發劑(必要時可加混合助劑或交聯劑)混合，形成單體-引發劑混合物。所使用之引發劑種類不具關鍵性，只要能引發單體之聚合反應即可。引發劑通常可溶於有機溶劑，以及所使用之引發劑並可根據單體、載體聚合物及希望之接枝數量而改變。適用之引發劑包括偶氮引發劑及有機過氧化物，如偶氮二異丁腈(AIBN)，偶氮雙環己烷甲腈(Vaso88)，過氧化苄醯基等。在S.R.Sandler與W.Karo合著之《聚合物合成》第一卷，第二版(1992，學術出版社)中列有一份自由基引發劑清單，該文以參考之方式併入本文中。

與單體混合之引發劑用量依單體之類型、引發劑、水性懸浮液用量以及希望之接枝數量而變化。引發劑之用量通常至少應足以引發希望數量之聚合，但不要多至使過量之引發劑干擾希望之接枝率及最終組成。引發劑用量一般至少為待接枝單體重量之0.01%，較佳至少為1.0%，最佳至少為3.0%。相對應地，引發劑用量應低於待接枝單體重量之20%，較佳應低於10%，最佳應低於5.0%(此處百分比按

重量計)。

一般而言，形成單體-引發劑混合物所用之溫度與攪拌器類型不十分重要。通常期望形成一均勻混合物。同樣地，通常期望在低於引發劑之引發溫度下進行混合，如此亦較方便。因此，單體與引發劑混合之較佳溫度應低於45°C，更佳應低於35°C，尤佳應低於30°C。以此種方式，不欲之單體均聚及未接枝聚合物將被減至最低或消除。

單體-引發劑被懸浮

單體-引發劑混合物一旦形成之後，將與水充分混合以形成水性懸浮液。被加至水中之單體-引發劑混合物之量取決於單體及引發劑之相對數量，單體及引發劑之類型，以及希望接枝之數量。水性懸浮液中單體-引發劑混合物之典型用量應當至少足以形成接枝載體聚合物，但不會多至在反應結束後殘留過多不希望之有機物諸如被均聚之單體。按重量計，單體-引發劑混合物之典型用量至少為懸浮液總重量之約0.5%，較佳至少約1.0%，最佳至少約2.0%。

雖然懸浮劑可在水中使用，但水較佳不含顯著量之有機溶劑(單體及引發劑之外)。不宜使用之溶劑包括苯、環己烷、硝基苯、甲苯、低分子量醇類、三氯乙烯、氯仿、二氧陸園、乙酸甲酯、乙醚、二甲苯、甲基乙基酮、二氯乙烯及四氫呋喃等。這些有機溶劑在本製程中會引起過量不希望之有機廢物產生或減少接枝數量。“不含顯著量之有機溶劑”一般係指單體及引發劑以外之任何有機溶劑用量應低於系統中可聚合單體重量之9%，較佳約低於5%，

更佳約低於1%，最佳約為0(按重量計)。同樣水性懸浮液較佳不含顯著量之鹽諸如硫酸鈉或硫酸鉀、及氯化鈉或氯化鉀等鹽類。該等鈉鹽或鉀鹽可能會以吸取熱因而聚合需要過多能量之方式干擾後續之聚合步驟。該等鹽類也會減少接枝數量。“不含顯著量之鹽”一般係指水性懸浮液中所含鈉鹽或鉀鹽之量低於約18%，較佳低於約10%，更佳低於約1%，最佳約為0(其中百分率按重量計)。

雖然懸浮過程中溫度可能會發生變化，但這不十分重要。為了加速反應，通常以加熱反應器或反應器夾套為較佳。被加熱物體到達之溫度常常依組分及所希望之反應速度而不同。一般而言，將反應器夾套加熱到至少約50°C，較佳至少約60°C，更佳至少約70°C。同樣地，懸浮期間以及該操作整個過程期間，壓力並不十分重要。因此，雖然可以採用低於或高於大氣壓之條件，但以採用常壓較為方便且較佳。

聚合與接枝

在足以使單體聚合及聚合物接枝到載體聚合物之條件下，將上述水性懸浮液與載體聚合物諸如聚烯烴接觸。接觸可採用任何方式，只要能使懸浮液與載體聚合物以可使預定聚合物被接枝到載體聚合物上之方式結合即可。因此，載體聚合物可以被浸沒、浸濕或浸漬在懸浮液中或被懸浮液噴霧及塗覆。同樣地，此類載體聚合物可以在懸浮液中直接製造。較佳地，將載體聚合物浸沒在懸浮液中。

適用之載體聚合物可以為任何大小、形狀或形式。無論

如何，如果膜於接枝後被製造，載體聚合物較佳為膜之形式。膜之厚度將視載體聚合物類型及預期之膜厚度而變。一般膜之厚度應當至少足以耐受懸浮液之接觸而不破碎，且不要厚至在整個厚度範圍內幾乎無法被均勻接枝。因此，適宜之膜厚度至少為約0.02毫米，較佳至少為約0.05毫米，最佳為約0.075毫米。相對應地，就許多膜應用而言，厚度小於約0.20毫米，較佳小於約0.15毫米，最佳小於約0.10毫米。

載體聚合物可以為任何熱塑型聚合物，但較佳包含乙烯、含約3-6個碳原子之 α -烯烴、或者乙烯系聚合物。較佳之聚烯烴係由下列各物組成之群組中選出：聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、以及其之共聚物或混合物。較佳之聚乙烯包括低密度聚乙烯、直鏈性低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、以及超高分子量聚乙烯。

其他可以被接枝之載體聚合物包括乙烯系聚合物，如氟聚合物。典型之氟聚合物有聚四氟乙烯(PTFE或特氟倫)、氟化乙烯丙烯(FEP)、全氟烷氧系樹脂(PFA)、聚四氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚共聚物(MFA)、聚偏二氟乙烯(PVDF)及乙烯四氟乙烯共聚物(ETFE)。

足以聚合單體及將聚合物接枝到載體聚合物之反應條件依所用引發劑、單體及聚烯烴之類型及數量，以及期望之接枝量而改變。一般而言，該反應條件包括常壓及高於室溫之溫度。通常使用高於引發溫度且低於原料之降解溫度之溫度。該溫度之範圍為至少約40°C，較佳至少約55°C，

最多約100°C，較佳約低於90°C。典型地，使用提高之溫度歷至少約8小時，較佳至少約10小時，至多約24小時或以上。一般而言，溫度越高，保持時間越長，接枝率越高。

提高之溫度可以經由任何適當的溫度增加手段達成。例如只要可以將單體聚合並接枝到載體聚合物上，可以用傳導或對流加熱之方法將載體聚合物及/或水性懸浮液加熱。

當聚合物接枝到載體聚合物以後，將任何與已接枝載體聚合物接觸之未被接枝之剩餘水性懸浮液分離出來。可藉由任何物理或化學分離方法進行分離，不過在大多數情況下，物理分離已經足夠且方便。例如，如果將載體聚合物浸沒在懸浮液中，已接枝之載體聚合物將可容易地從懸浮液中移出。

必要時，可以將載體聚合物表面之任何不期望產物，如未接枝之聚苯乙烯均聚物清除掉。清除工作可以藉由將不期望產物溶解在適當之溶劑如甲苯中而輕易完成。此可藉由將已接枝之載體聚合物物品浸沒在溶劑諸如甲苯中約1-5分鐘而達成。另外，用適當溶劑浸濕之毛巾或布擦拭該物品，可以很容易地將聚苯乙烯從表面去除。

生成之已接枝載體聚合物含驚人且超過預期數量之接枝聚合物。此外，應用本方法在水性懸浮液中產生很少之有機廢物，因為在水性懸浮液中單體被接枝之百分率比未被接枝之均聚物廢物之百分率要高。單體產率通常約在20-50%之間，其視單體種類而定。任何未被利用且未被均聚之單體可被再次使用。而任何未被納入已接枝膜中且最

終進入聚苯乙烯均聚物顆粒內之單體易被分離出來及丟棄。由於在本方法中很少或不使用有機溶劑，所產生之有機廢液很少。

如果期望製備離子交換膜，可以用標準方法將接枝之聚烯烴官能化。因此，若期望製備陽離子交換膜，聚合物可用一或多個能交換陽離子之酸性基團，如磺酸鹽、羧酸鹽、膦酸鹽或亞胺基二乙酸等取代。特佳之陽離子交換膜係將接枝之聚乙烯薄膜(其中接枝物包含苯乙烯、苯乙烯衍生物或乙烯苄基氯化物之聚合物)磺酸化而製造。可以採用一些方便之方法進行磺酸化，如使用溶於二氯甲烷之氯磺酸。本發明製備之陽離子交換膜顯示出驚人排除陰離子之能力，且特別適用於電化學製程。

若期望製備陰離子交換膜，聚合物可被一或多個能交換陰離子之鹼性基團，如取代之或未經取代之胺及膦、烷基胺、二烷基胺、三烷基胺、烷基膦、二烷基膦、及三烷基膦取代。特佳之陰離子交換膜為將三甲胺溶液與接枝之聚乙烯薄膜(其中接枝物包括苯乙烯、苯乙烯衍生物或乙烯苄基氯化物之聚合物)進行反應而製造。本發明製備之陰離子交換膜顯示出驚人排除陽離子之能力，且特別適用於電化學製程。

下列實施例僅係例示說明本發明之少數特定方式，而非意欲限制本發明。

實施例 1

將一8釐米 x 8釐米之超高分子量聚乙烯薄膜(UHMWPE)

在90°C烘箱中乾燥30分鐘。樣品膜厚度為0.075毫米，乾重為0.4613克。將膜放入懸浮在70°C恒溫熱矽油浴之50毫升試管中。以下材料被放入第二支試管：1.5克市售苯乙烯單體及0.30克偶氮二異丁腈引發劑粉末。搖動試管使引發劑溶於苯乙烯。將30克去離子水加入試管，密封並用力搖動30秒鐘。將得到之水/單體懸浮液倒入含有膜之試管，並放入熱浴加熱。要將試管密封以防氧氣進入。14.5小時後將試管從熱浴中取出，將反應後之水/單體懸浮液倒出，從試管中取出膜。用甲苯浸濕之紙巾擦去過量均聚物，然後將接枝之膜在90°C烘箱中乾燥1.5小時。乾燥後被接枝之膜重0.7281克。因結合接枝聚苯乙烯而使UHMWPE膜增加之重量百分率為：

$$(0.7281-0.4613)/0.4613=0.578 \text{ 或 } 57.8\%$$

將一批8釐米x 8釐米之聚烯烴膜用同樣步驟處理，但如下表所示做一些改變：

使用之膜為：0.075毫米厚之超高分子量聚乙烯(UHMWPE)，0.050毫米聚丙烯(Polypro)、0.05毫米聚偏二氟乙烯(PVDF)、0.050毫米低密度聚乙烯(LDPE)。

實施例 1-11

使用偶氮二異丁腈引發劑將聚苯乙烯接枝至各種聚烯烴膜反應。

樣品號	膜類型	溫度(°C)	水質量(g)	苯乙烯質量(g)	引發劑質量(g)	反應時間(hr)	初始膜重(g)	質量增加率(%)
1	UHMWPE	70	30	1.5	0.30	14.5	0.461	58
2	PTFE	70	30	1.5	0.30	14.5	0.760	5.8
3	UHMWPE	70	30	1.5	0.15	14.5	0.457	55
4	UHMWPE	70	30	0.8	0.15	14.5	0.456	47
5	UHMWPE	70	40	2.0	0.20	10	0.478	70
6	UHMWPE	70	40	1.0	0.10	10	0.443	70
7	UHMWPE	70	40	1.0	0.03	10	0.452	45
8	ETFE	70	30	0.8	0.04	12	0.332	31
9	Polypro	70	40	1.1	0.06	14	0.256	44
10	LDPE	70	40	1.1	0.06	14	0.263	44
11	PVDF	70	40	1.1	0.06	14	0.815	10

另一系列之膜按相同方式處理，但改變引發劑及單體所用單體為乙烯苄基氯化物(VBCI)及苯乙烯。所用引發劑為偶氮二異丁腈(AIBN)，過氧化苄醯基(BP)及偶氮雙環己烷甲腈(Vaso88)。所用膜為0.10毫米厚之低密度聚乙烯(LDPE)及0.075毫米厚之UHMWPE。

樣品號	膜類型	溫度(°C)	初始膜質量(g)	VBCI質量(g)	苯乙烯質量(g)	引發劑	引發劑質量(g)	時間(hr)	最終膜質量(g)	膜質量增加率
12	LDPE	90	0.4326	1.00	0.00	AIBN	0.05	12	0.5596	29.36%
13	LDPE	90	0.4399	1.00	0.00	BP	0.05	12	0.5621	27.78%
14	LDPE	90	0.4421	0.00	1.00	AIBN	0.10	12	0.5508	24.59%
15	LDPE	90	0.4420	0.75	0.25	AIBN	0.10	12	0.5563	25.86%
16	LDPE	90	0.4389	0.75	0.25	AIBN	0.05	12	0.5683	29.48%
17	LDPE	90	0.4307	0.75	0.25	BP	0.10	12	0.5758	33.69%
18	LDPE	80	0.4575	1.00	0.00	BP	0.10	12	0.5877	28.46%
19	LDPE	80	0.4423	1.00	0.00	BP	0.05	12	0.5762	30.27%
20	LDPE	80	0.4586	0.75	0.25	AIBN	0.10	12	0.5912	28.91%
21	LDPE	80	0.4473	0.75	0.25	AIBN	0.05	12	0.5960	33.24%
22	LDPE	80	0.4477	0.75	0.25	BP	0.10	12	0.6131	36.94%
23	LDPE	80	0.4564	0.75	0.25	BP	0.05	12	0.6573	44.02%
24	LDPE	80	0.4401	1.00	0.00	BP	0.05	12	0.5852	32.97%
25	LDPE	80	0.3990	1.00	0.00	Vazo88	0.10	12	0.4911	23.08%
26	LDPE	80	0.4150	0.75	0.25	AIBN	0.05	12	0.5517	32.94%
27	LDPE	80	0.4071	0.75	0.25	BP	0.05	12	0.5893	44.76%
28	LDPE	80	0.4473	0.75	0.25	Vazo88	0.05	12	0.6531	46.01%
29	LDPE	80	0.4339	0.75	0.25	Vazo88	0.10	12	0.6009	38.49%
30	LDPE	90	0.4081	1.00	0.00	Vazo88	0.10	12	0.5798	42.07%

31	LDPE	90	0.4237	1.00	0.00	Vazo88	0.05	12	0.6044	42.65%
32	LDPE	85	0.4163	1.00	0.00	Vazo88	0.10	12	0.5349	28.49%
33	LDPE	85	0.4137	1.00	0.00	Vazo88	0.05	12	0.5275	27.51%
34	LDPE	85	0.4405	0.90	0.10	Vazo88	0.10	12	0.6289	42.77%
35	LDPE	85	0.4134	0.90	0.10	Vazo88	0.05	12	0.5763	39.40%
36	LDPE	85	0.4469	0.75	0.25	Vazo88	0.10	12	0.6823	52.67%
37	LDPE	85	0.4309	0.75	0.25	Vazo88	0.05	12	0.6548	51.96%
38	LDPE	70	0.4054	0.00	1.00	AIBN	0.10	12	0.5196	28.17%
39	LDPE	70	0.4105	0.00	1.00	Vazo88	0.06	12	0.6783	65.24%
40	LDPE	70	0.4119	0.00	1.00	Vazo88	0.10	12	0.7163	73.90%
41	UHMWPE	70	0.3359	0.00	1.00	AIBN	0.06	12	0.4783	42.39%
42	UHMWPE	70	0.3386	0.00	1.00	AIBN	0.10	12	0.4599	35.82%
43	UHMWPE	70	0.3374	0.00	1.00	Vazo88	0.06	12	0.5348	58.51%
44	UHMWPE	70	0.3375	0.00	1.00	Vazo88	0.10	12	0.4931	46.10%
45	UHMWPE	70	0.4078	0.00	1.00	Vazo88	0.06	18	0.6700	64.30%
46	UHMWPE	70	0.3415	0.00	1.00	Vazo88	0.06	18	0.4999	46.38%
47	UHMWPE	70	0.4085	0.00	1.00	Vazo88	0.06	18	0.6199	51.75%
48	UHMWPE	70	0.3407	0.00	1.00	Vazo88	0.06	18	0.4456	30.79%
49	LDPE	80	0.4169	0.00	1.00	Vazo88	0.06	18	0.7538	80.81%
50	LDPE	80	0.4120	0.00	1.00	Vazo88	0.06	18	0.7148	73.50%
51	LDPE	75	0.4486	0.00	1.00	Vazo88	0.06	18	0.7147	59.32%
52	LDPE	75	0.4469	0.00	1.00	Vazo88	0.06	18	0.6369	42.52%
53	LDPE	90	0.4363	0.00	1.00	Vazo88	0.06	18	0.7360	68.69%
54	LDPE	90	0.4116	0.00	1.00	Vazo88	0.06	18	0.7018	70.51%
55	UHMWPE	90	0.3398	0.00	1.00	Vazo88	0.06	18	0.5272	55.15%
56	LDPE*	75	0.6552	0.00	1.00	Vazo88	0.06	18	0.8006	22.19%
57	LDPE*	90	0.6605	0.00	1.00	Vazo88	0.06	18	0.9404	42.38%

*該等實施例中之膜厚度為0.15毫米。

實施例 58

將第34例接枝之膜置於40%三甲胺水溶液中24小時。通過季銨化作用生成陰離子交換膜。將膜從胺液中取出，在DI水中漂洗。吸水後膜重0.8487克，乾燥後膜重0.6979克。凝膠水含量百分率為： $(0.8487-0.6979)/0.6979=21.6\%$ 。新材料之離子交換能力以用0.1M硝酸銀滴定法測得之樣品中氯含量除以樣品乾重表示。該膜測得之結果為1.31 meq/g。用同樣方法測定Tokuyama出售之AMH(一種市售陰離子交換膜)之離子交換能力，結果為0.99 meq/g。

薄膜電阻藉由將膜置於一個安裝陰陽鉑電極之玻璃電

化電池中，於室溫下測定。陽極液及陰極液為9%(以重量計)之氯化鈉溶液，電池中膜及電極之有效面積為3.14平方釐米。令直流電通過電池，使陽極產生氯，陰極產生氫，氯離子從陰極穿過膜到陽極。當電流改變時記錄電極間之電壓。從該數據測得單位面積池電阻為33歐姆/平方釐米。而以同樣設備及同樣條件測定之含市售陰離子交換膜-Tokuyama之AMH之池電阻為40歐姆/平方釐米。

實施例59，用苯乙烯接枝之大型卷式膜

將一0.05毫米厚之LDPE膜切成22英寸 x 31英寸大小。初始膜重19.8克。將銅線穿入膜之上下兩端以將膜繃緊。將膜纏繞於直徑為1/2英寸之不銹鋼管上，放入外徑為1.8英寸之銅線圈中。將線圈、管材及膜置於一個直徑2英寸、高32英寸帶夾套之不銹鋼反應器中。將溫度設定在70°C之循環熱水泵入反應器夾套內。按常規用少量氮氣吹掃反應器頂部。將0.25克AIBN引發劑溶於25克苯乙烯中製成單體溶液。然後在2升分液漏斗中將該溶液與800克脫離子水混合。用力搖動分液漏斗2分鐘。將生成之懸浮液倒入不銹鋼反應器中。再製備第二批同樣的單體/水懸浮液，將反應器注滿，使膜完全浸入懸浮液中。將反應器內物料加熱至接近夾套中熱水之溫度70°C。接枝過程開始，直到12小時後停止加熱。將用過之單體懸浮液從反應器放出。從反應器中取出膜，與線圈及管材分開，用120克甲苯洗掉粘在膜表面之聚苯乙烯。將膜置於空氣中乾燥5小時。重量為28.2克。由於納入聚苯乙烯所造成之重量增加率為43%。

以下實施例與實施例59相似。在此等實施例中使用機械攪拌器以增加接枝反應中不銹鋼管材之轉動。反應條件見

下表：

例號	反應器尺寸(in)	膜類型	初始質量	初始水平長度(in)	初始垂直長度(in)	苯乙烯質量(g)	引發劑	引發劑質量	攪拌器轉數	溫度(°C)	時間(hr)	最終質量	質量增加率(%)
60	2	LDPE	38.62	28.50	23.25	47.6+2.4g DVB**	AIBN	0.50	50	70	12	49.08	27.1
61	2	LDPE	38.30	28.50	23.25	50.0	AIBN	0.50	140	70	12	52.80	37.9
62	3	UHMWPE	33.32	31.00	24.00	150.0	AIBN	1.50	50	70	15	45.04	35.2
63	3	UHMWPE	39.04	36.00	24.25	150.0	AIBN	1.50	100	70	15	49.84	27.7
64	3	UHMWPE	22.80	24.25	20.87	150.0	AIBN	1.50	100	70	15	32.12	40.9
65	3	UHMWPE	31.66	29.00	24.25	137.5	AIBN	1.38	100	70	15	49.34	55.8
66	3	UHMWPE	32.56	30.00	24.25	137.5	AIBN	1.38	100	70	15	43.34	33.1
67	3	UHMWPE	32.76	30.00	24.25	137.5	AIBN	1.38	100	70	15	44.32	35.3
68	3	UHMWPE	33.24	30.50	24.25	137.5	AIBN	1.38	100	70	15	43.76	31.7
69	2	UHMWPE	34.32	31.32	24.25	50.0	AIBN	0.50	100	70	12	42.46	23.7
70	3	UHMWPE	33.68	31.00	24.25	137.5	AIBN	1.38	100	70	15	41.70	23.8
71	3	UHMWPE	32.66	31.00	23.25	137.5	AIBN	1.38	12	70	15	39.52	21.0
72	3	LDPE	41.60	30.87	23.62	137.5	Vazo88	6.88	12	70	18	60.84	46.2
73	3	LDPE	41.82	31.00	23.75	110.0	Vazo88	5.50	12	70	18	66.50	59.0
74	3	LDPE	42.90	30.87	23.62	88.0	Vazo88	4.40	50	70	18	59.30	38.2
75	3	LDPE	44.14	33.00	23.75	88.0	Vazo88	5.50	12	70	18	60.16	36.3
76	3	LDPE	45.22	33.00	23.75	88.0	Vazo88	5.50	12	70	18	61.30	35.6
77	3	LDPE	40.40	31.00	23.62	66.0	Vazo88	5.50	12	80	18	56.10	38.9
78	3	UHMWPE	32.88	31.00	23.62	66.0	Vazo88	5.50	12	80	18	44.56	35.5
79	3	UHMWPE	32.78	31.00	23.62	66.0	Vazo88	3.30	12	70	18	43.60	33.0

DVB**代表作為交聯聚合物之二乙烯基苯。

實施例80

製備2.5%(以重量計)氯磺酸溶於二氯甲烷之磺酸化溶液。將一片取自實施例64之重1.82克之15 x 15釐米之接枝膜放入裝有50毫升2.5%(以重量計)氯磺酸溶液中2小時。將膜從磺酸化溶液中取出，浸入DI水中。膜在DI水中被加熱到60°C，放置3小時。將膜從水中取出後之尺寸為17.2釐米 x 17.1釐米。膜之吸水量為3.82克。

在室溫下測定膜電阻，將膜置於一個裝有陰陽鉑電極之玻璃電化電池中。陽極液及陰極液為0.6當量之氯化鉀溶液，電池中膜及電極之有效面積為3.14平方釐米。將直流電通入電池中，使陽極產生氯，陰極產生氫，鉀離子從陽極穿過膜到陰極。當電流改變時記錄電極間之電壓。從該資料測得裝有膜之電池之面積電阻為59歐姆/平方釐米。在同樣設備、同樣條件下測定含R1010膜(一種低電阻的、用Pall RAI輻射接枝的市售陽離子交換膜)之電池電阻為58歐姆/平方釐米。

實施例 81—100

下表顯示用UHMWPE薄膜(0.075毫米厚)、苯乙烯單體及Vaso88引發劑製備全幅膜之實施例。將已接枝薄膜用在二氯甲烷溶液中之氯磺酸予以磺酸化，磺酸化及用熱水處理後之尺寸見下表。所選用之離子交換能力(IEC)及凝膠水含量亦被測量及列出。用吾人之方法測得市售之R1010膜之IEC=1.16及凝膠水含量=59.7%，以此做為對照。

計算凝膠水含量百分率、接枝百分率及IEC之公式如下：

$$\text{凝膠水含量百分率} = \frac{(\text{濕膜質量} - \text{乾膜質量})}{\text{乾膜質量}} \times 100$$

$$\text{接枝百分率} = \frac{(\text{接枝後薄膜質量} - \text{接枝前薄膜質量})}{\text{接枝前薄膜質量}} \times 100$$

$$\text{IEC}[\text{meq/g}] = \frac{(\text{酸之當量濃度}) \times (\text{空白組消耗滴定劑平均毫升數} - \text{樣品消耗滴定劑毫升數})}{\text{乾燥樣品質量}}$$

接枝在直徑3英寸之不銹鋼反應器中，於薄膜轉速為

12RPM及反應器夾套溫度被控制在70°C下進行18小時。

實施例 編號	樣品 號	初始膜 質量(g)	初始膜尺寸 (in.)	單體 質量 (grams)	引發劑 質量 (g)	最終接 枝物質 量(g)	接枝後尺寸(in)	接枝%	磺酸化 及水洗 後尺寸 (in.)	IEC (meq/g)	凝膠水 含量 (wt.%)
81	309	30.350	28x24 ¼	76	3.2	50.857	30x27 ½				
82	310	30.690	28x24 ¼	76	3.2	53.298	30 3/8 x27 ¾		37x 32½		
83	311	30.426	28x24 ¼	76	2.0	45.270	30 1/16 x27 ⅝	48.79	36½x 32 3/8		
84	313	30.420	28x24 ¼	76	6.0	45.848	30x27 ¾	50.72	35 ½ x32½		
85	314	30.346	28x24 ¼	76	6.0	46.878	30 1/2x27	54.45	38x 34½		
86	315	30.170	28x24 ¼	100	3.6	45.528	30 ¼ x27 ¾	50.9	37½x 34		
87	316	30.250	28x24 ¼	100	3.6	45.518	30 ¼x28	50.05			
88	317	30.429	28x24 ¼	100	4.8	45.293	30 ½ x27 ⅞	48.85			
89	318	30.198	28x24 ¼	80	4.0	45.568	30 ¼ x27 ¼	50.9	36¼ x 32 5/8		
90	319	30.323	28x24 ¼	80	3.6	44.908	30x27 ⅞	48.1	35 1/8x 31¼		
91	339	30.727	28x24 ¼	80	4.0	41.427	29 ⅞ x26 ⅜	34.8	34¼x 30 5/8		
92	340	30.719	28x24 ¼	68	4.5	46.855	30 ¼ x27 ⅝	52.5	37½x 35	2.5	103
93	341	31.471	29x24 ¼	68	4.5	45.729	31x27 ¼	45.3	37¾x 34 ¼	1.15	79.3
94	342	31.576	29x24 ¼	64	4.3	44.712	27 ⅞ x30 15/16	41.6	37 3/8x 34	1.11	68.4
95	347	31.533	29x24 ¼	72	4.8	46.052	31 ⅞ x27 ¼	46.04	38x 34 1/8	1.09	121
96	348	31.583	29x24 ¼	68	4.5	46.595	27 ⅝ x31 ⅞	47.5	38 1/8 x 35		
97	349	32.072	29x24 ¼	68	4.5	46.037	31 ½ x27 ½	43.5	37 1/3x 34½		
98	350	29.950	29x23	68	4.5	50.677	32 ⅜ x27 9/16	69.2			
99	352	30.062	29x23	68	4.5	42.978	30 ⅝x26	42.96			
100	358	30.426	29x23	68	4.5	46.595	31 ⅔ x26 ⅝	53.14			

伍、中文發明摘要：

一種經聚苯乙烯接枝之具有高接枝度之新型聚烯烴組合物，其係由將苯乙烯懸浮於水中之新方法製成。該經聚苯乙烯接枝之聚烯烴組合物可被轉變成離子交換膜，該離子交換膜在電解電池方面特別有用。

陸、英文發明摘要：

Novel polystyrene grafted polyolefin compositions having a high level of grafting are made using a novel process which involves suspending styrene in water. The polystyrene grafted polyolefin compositions can then be converted into ion exchange membranes that are particularly useful in electrolytic cells.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

拾、申請專利範圍：

1. 一種包含藉由非輻射方法被接枝至聚烯烴薄膜之聚合物之組合物，該非輻射方法包含將該聚烯烴薄膜與疏水性乙烯系單體及引發劑之水性懸浮液接觸，其中該被接枝至聚烯烴薄膜之聚合物由疏水性乙烯系單體製成，以及被接枝至聚烯烴薄膜之聚合物之重量至少為未接枝聚烯烴薄膜重量之約20%，但當被接枝至聚烯烴薄膜之聚合物係由被接枝至聚乙烯薄膜之聚苯乙烯組成時，被接枝至聚乙烯薄膜之聚苯乙烯之重量至少為未接枝聚乙烯薄膜重量之約30%。
2. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該被接枝至聚烯烴薄膜之聚合物之重量至少為未接枝聚烯烴薄膜重量之約35%。
3. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該被接枝至聚烯烴薄膜之聚合物之重量至少為未接枝聚烯烴薄膜重量之約40%。
4. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該疏水性乙烯系單體能夠進行自由基聚合，並且在室溫下為液態。
5. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該疏水性乙烯系單體選自經取代之或未經取代之苯乙烯、乙烯苄基氯化物、二乙烯基苯、丙烯酸丁酯以及其混合物所組成之群組。
6. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該聚烯烴薄膜包含乙烯薄膜或含3-6個碳原子之 α 烯烴薄膜。

7. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該聚烯烴薄膜選自聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚丁烯薄膜，以及該等聚合物之共聚物薄膜及混合物所組成之群組。
8. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該聚烯烴薄膜為聚乙烯薄膜。
9. 如申請專利範圍第8項之組合物，其中該聚烯烴薄膜選自低密度聚乙烯薄膜、直鏈性低密度聚乙烯薄膜、超低密度聚乙烯薄膜、高密度聚乙烯薄膜及超高分子量聚乙烯薄膜所組成之群組。
10. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該乙烯系單體為苯乙烯，以及該聚烯烴薄膜為聚乙烯薄膜。
11. 如申請專利範圍第10項之組合物，其進一步包括二乙烯基苯。
12. 如申請專利範圍第10項之組合物，其中該接枝至聚乙烯薄膜之苯乙烯之重量至少為未接枝聚乙烯薄膜重量之約50%。
13. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該乙烯系單體為乙烯苄基氯化物，以及該聚烯烴薄膜為聚乙烯薄膜。
14. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該聚合物被一個或多個能置換陽離子之酸性基團所取代。
15. 如申請專利範圍第14項之組合物，其中該酸性基團選自磺酸鹽、羧酸鹽、膦酸鹽、亞胺基二乙酸及亞胺基二膦酸所組成之群組。
16. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該乙烯系單體為苯

乙烯，該聚烯烴薄膜為聚乙烯薄膜，並且該聚合物被一或多個能置換陽離子之酸性基團所取代。

17. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該乙烯系單體為乙烯苄基氯化物，該聚烯烴薄膜為聚乙烯薄膜，並且該聚合物被一個或多個能置換陽離子之酸性基團所取代，形成陽離子可通透之膜。
18. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該聚合物被一個或多個能置換陰離子之鹼性基團所取代。
19. 如申請專利範圍第18項之組合物，其中該鹼性基團選自經取代之或未經取代之胺所組成之群組。
20. 如申請專利範圍第19項之組合物，其中該鹼性基團選自烷基胺、二烷基胺、三烷基胺、季胺及其混合物所組成之群組。
21. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該乙烯系單體為乙烯苄基氯化物，該聚烯烴薄膜為聚乙烯薄膜，並且該聚合物被一或多個能置換陰離子之鹼性基團所取代，形成陰離子可通透之膜。
22. 一種製備經聚合物接枝之聚烯烴薄膜之非輻射方法，其包括：
 - (1) 將引發劑與待接枝的單體混合，形成單體-引發劑混合物；
 - (2) 將該單體-引發劑混合物懸浮於水中，形成水性懸浮液；以及
 - (3) 在足以使單體聚合及使聚合物接枝至聚烯烴薄膜之

條件下，將聚烯烴薄膜與水性懸浮液接觸。

23. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該待接枝單體為能夠進行自由基聚合之疏水性乙烯系單體。
24. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該待接枝單體在室溫下為液體。
25. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該待接枝單體選自經取代或未經取代之苯乙烯、乙烯苄基氯化物、二乙烯基苯、丙烯酸丁酯所組成之群組。
26. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該引發劑為可溶於有機溶劑之自由基引發劑。
27. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該引發劑為過氧化物類或偶氮類引發劑。
28. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該聚烯烴薄膜選自聚乙烯薄膜或含3-6個碳原子之 α 烯烴聚合物薄膜所組成之群組。
29. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該聚烯烴薄膜選自聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚丁烯薄膜，以及該等聚合物之共聚物薄膜及混合物所組成之群組。
30. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該聚烯烴薄膜選自聚四氟乙烯(PTFE或特氟綸)薄膜、氟化乙烯丙烯(FEP)薄膜、全氟烷氧系樹脂(PFA)薄膜、聚四氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚共聚物(MFA)薄膜、聚偏二氟乙烯(PVDF)薄膜及乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)薄膜所組成之群組。
31. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該聚烯烴薄膜為聚

乙烯薄膜。

32. 如申請專利範圍第31項之方法，其中該聚乙烯薄膜選自低密度聚乙烯薄膜、直鏈性低密度聚乙烯薄膜、超低密度聚乙烯薄膜、高密度聚乙烯薄膜及超高分子量聚乙烯薄膜所組成之群組。
33. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該待接枝單體為苯乙烯，以及該聚烯烴薄膜為聚乙烯薄膜。
34. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該待接枝單體為乙烯苄基氯化物，以及該聚烯烴薄膜為聚乙烯薄膜。
35. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該聚烯烴薄膜之厚度約為0.05至0.15毫米。
36. 如申請專利範圍第35項之方法，其中該聚烯烴薄膜為聚乙烯薄膜，及其中該待接枝單體選自苯乙烯及乙烯苄基氯化物所組成之群組。
37. 如申請專利範圍第22項之方法，其中與待接枝單體混合之引發劑之用量為待接枝單體重量之0.1-20重量%。
38. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該水性懸浮液包含約占懸浮液總重量0.5-10重量%之單體-引發劑混合物。
39. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該足以使單體聚合、並使聚合物接枝至聚烯烴薄膜之條件包含在約50-90°C下保持至少約8小時。
40. 如申請專利範圍第22項之方法，其進一步包括將已接枝之聚烯烴薄膜從懸浮液中分離出來。
41. 如申請專利範圍第22項之方法，其進一步包括將已接枝

之聚烯烴薄膜轉變成陽離子通透膜。

42. 如申請專利範圍第41項之方法，其中該已接枝之聚烯烴薄膜藉由磺酸化被轉變成陽離子通透膜。
43. 如申請專利範圍第22項之方法，其進一步包括將已接枝之聚烯烴薄膜轉變成陰離子通透膜。
44. 如申請專利範圍第43項之方法，其中已接枝之聚烯烴薄膜藉由季銨化轉變成陰離子通透膜。
45. 如申請專利範圍第22項之方法，其中接枝至聚烯烴薄膜之聚合物之重量至少為未接枝聚烯烴薄膜重量之約20%。
46. 如申請專利範圍第22項之方法，其中接枝至聚烯烴聚烯烴薄膜之聚合物之重量至少為未接枝聚烯烴薄膜重量之約30%。
47. 如申請專利範圍第22項之方法，其中單體增加率至少為20%(以重量計)。
48. 如申請專利範圍第22項之方法，其中水性懸浮液不含顯著量之有機溶劑及鹽。
49. 一種電化學設備，其包含陽極、陰極以及一或多個膜，其中該一或多個膜選自申請專利範圍第41項及申請專利範圍第43項之方法製備之產物所組成之群組。