



(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 I565738 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：100148433

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 23 日

(51)Int. Cl. : C08J5/22 (2006.01)

C08F220/34 (2006.01)

C08F212/36 (2006.01)

B01D61/46 (2006.01)

(30)優先權：2010/12/23 美國

12/977,923

(71)申請人：奇異電器公司(美國) GENERAL ELECTRIC COMPANY (US)

美國

(72)發明人：曾永強 ZHENG, YONGCHANG (US)；包柏 約翰 BARBER, JOHN (CA)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 101896271A

JP 2009-215500A

US 5118717

審查人員：楊艾琪

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 21 頁

(54)名稱

酸阻斷陰離子薄膜

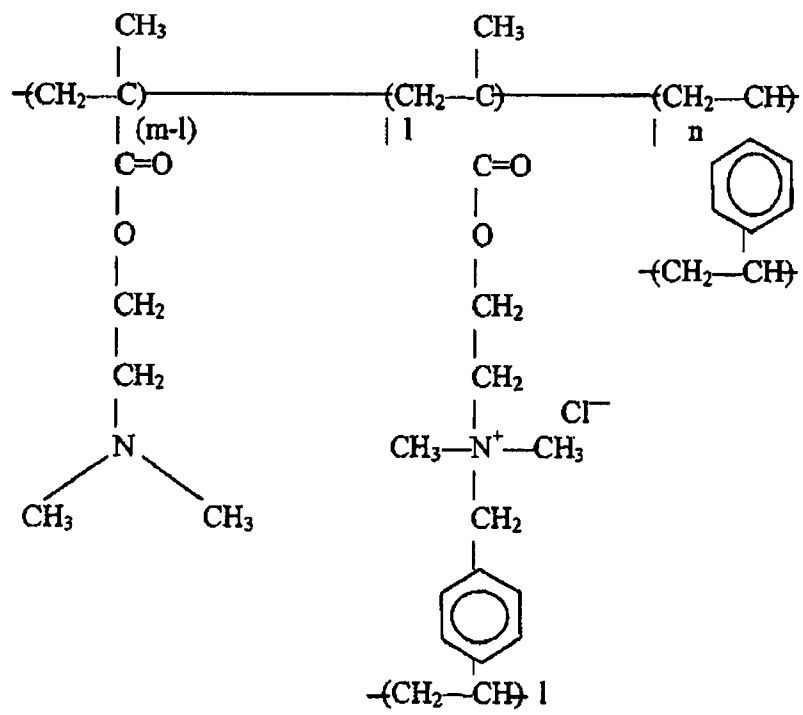
ACID BLOCK ANION MEMBRANE

(57)摘要

本發明提供具有織造或非織造布加強結構之類型之酸阻斷陰離子選擇性聚合薄膜。該薄膜之聚合物係藉由包含使組份 I、II 及 III 共聚合之方法製備，其中 I 係烯系不飽和脂肪族或芳香族第三或第四胺單體。II 係交聯單體，且 III 係乙烯基苄基氯。該反應係在存在自由基聚合起始劑之情況下實施。此外，本發明揭示電滲析裝置中使用之類型之陰離子交換薄膜，且該等薄膜包含經包含組份 I、II 及 III 之反應產物之共聚物浸漬之織造或非織造布。

Acid block anionic selective polymeric membranes are provided of the type having a woven or non-woven cloth reinforcing structure. The polymer of the membrane is prepared by the process comprising copolymerizing components I, II, and III wherein I is an ethylenically unsaturated aliphatic or aromatic tertiary or quaternary amine monomer. II is a cross-linking monomer, and III is vinylbenzyl chloride. The reaction is conducted in the presence of a free radical polymerization initiator. Additionally, anionic exchange membranes of the type used in electrodialysis apparatus are disclosed and comprise a woven or nonwoven cloth that is impregnated with a copolymer comprising the reaction products of components I, II, and III.

特徵化學式：



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：100148433

C08J 5/22 (2006.01)

※申請日：100. 12. 13

※IPC 分類：C08F 220/34 (2006.01)

C08F 212/36 (2006.01),

B01D 61/46 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

酸阻斷陰離子薄膜

ACID BLOCK ANION MEMBRANE

二、中文發明摘要：

本發明提供具有織造或非織造布加強結構之類型之酸阻斷陰離子選擇性聚合薄膜。該薄膜之聚合物係藉由包含使組份I、II及III共聚合之方法製備，其中I係烯系不飽和脂肪族或芳香族第三或第四胺單體。II係交聯單體，且III係乙烯基苄基氯。該反應係在存在自由基聚合起始劑之情況下實施。此外，本發明揭示電滲析裝置中使用之類型之陰離子交換薄膜，且該等薄膜包含經包含組份I、II及III之反應產物之共聚物浸漬之織造或非織造布。

三、英文發明摘要：

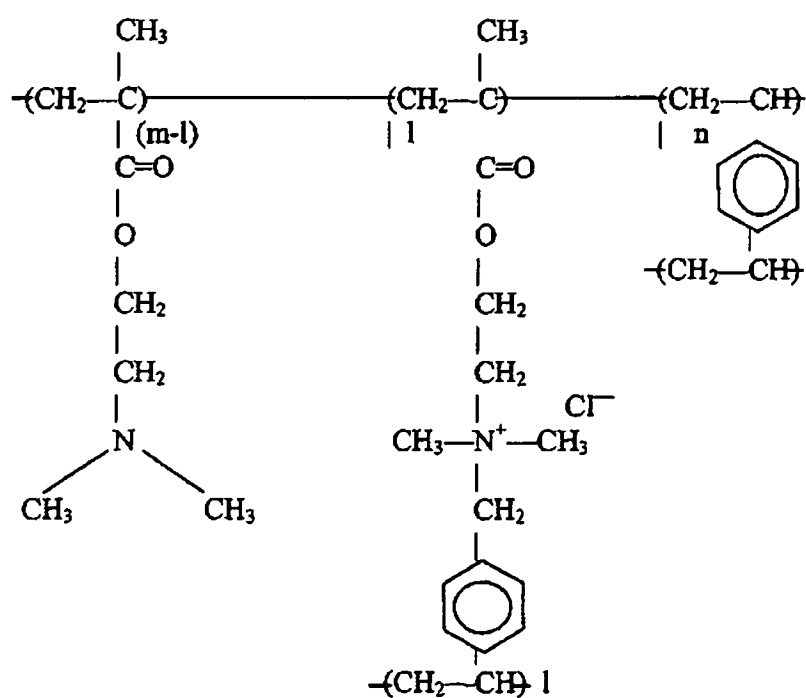
Acid block anionic selective polymeric membranes are provided of the type having a woven or non-woven cloth reinforcing structure. The polymer of the membrane is prepared by the process comprising copolymerizing components I, II, and III wherein I is an ethylenically unsaturated aliphatic or aromatic tertiary or quaternary amine monomer. II is a cross-linking monomer, and III is vinylbenzyl chloride. The reaction is conducted in the presence of a free radical polymerization initiator. Additionally, anionic exchange membranes of the type used in electrodialysis apparatus are disclosed and comprise a woven or nonwoven cloth that is impregnated with a copolymer comprising the reaction products of components I, II, and III.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（無）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於電滲析陰離子選擇性薄膜且係關於產生該等薄膜之方法。

【先前技術】

雙極電滲析(BPED)係可藉由電滲析水裂解方法自鹽溶液生成高純度酸及鹼溶液之薄膜分離方法。通常，經設計以執行該ED功能之裝置係由含有複數個安置於一對電極之間之陽離子選擇性薄膜、雙極薄膜及陰離子選擇性薄膜之堆疊組成。堆疊本身可包含單元槽之總成，其中每一單元槽包含以在毗鄰薄膜之間提供複數個流動路徑或通道之方式排列之以上薄膜。

當將直流電流施加至雙極薄膜時，水裂解成 OH^- 離子及 H^+ 離子，其分別遷移至陽極及陰極。陽離子選擇性薄膜容易使陽離子(帶正電荷之離子，例如 Na^+ 、 H^+)穿過其，而阻斷陰離子通過。相反，陰離子選擇性薄膜容易使陰離子(帶負電荷之離子，例如 Cl^- 、 OH^-)通過，而阻止陽離子遷移。若引導諸如 NaCl 等鹽溶液穿過陽離子選擇性與陰離子選擇性薄膜之間之通道，則該鹽溶液之濃度空乏，同時在毗鄰之含酸及含鹼通道中形成 HCl 及 NaOH 。

結合一些先前技術ED器件，已證明 H^+ 遷移跨過陰離子選擇性薄膜存在問題。此穿過陰離子選擇性薄膜之質子漏(proton leak)係眾所周知的且稱為Grotthuss機制，藉由該機制質子藉助水分子之氫鍵結網絡擴散。已顯示 H^+ 大量通

過或遷移之陰離子選擇性薄膜對電滲析方法係有害的，其導致陰離子轉移電流效率較差、酸及鹼之濃度較低且設備及能量成本較高。

【發明內容】

在一實例性實施例中，提供製備具有織造或非織造布加強結構之類型之酸阻斷陰離子選擇性聚合薄膜之方法。薄膜之聚合物係藉由包含在存在自由基聚合起始劑之情況下使以下組份共聚合之方法製備：(I) 烯系不飽和脂肪族或芳香族第三或第四胺單體、(II) 交聯單體、及(III) 乙烯基苄基氯。在一實例性實施例中，組份(I):(II):(III)之莫耳比係約20-60:30-70:1-19。在另一實例性實施例中，組份I:II:III之莫耳比係約35-45:45-55:10-15。上述百分數等於100莫耳%。

在本發明之另一態樣中，共聚合係在不存在不可聚合溶劑之情況下實施。

在另一實例性實施例中，薄膜之特徵在於具有約12-20 wt%之水含量百分比及大於約93%之電流效率。

在本發明之另一態樣中，提供電滲析裝置中所使用類型之陰離子交換薄膜。該薄膜包含織造或非織造布，其中該布經包含組份I、II及III之反應產物之共聚物浸漬，其中I係烯系不飽和脂肪族或芳香族第三或第四胺單體，II係交聯單體，且III係乙烯基苄基氯。

【實施方式】

在本發明之一態樣中，酸阻斷陰離子選擇性薄膜係藉由

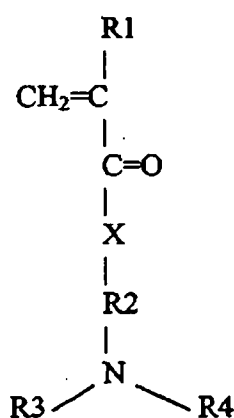
在存在(III) 乙烯基苄基氯(VBC)之情況下使(I) 烯系不飽和脂肪族或芳香族第三或第四胺單體與(II) 交聯單體共聚合來製備。亦存在自由基聚合起始劑(IV)。較佳地，不使用溶劑。如本文中所使用，「酸阻斷」意指陰離子選擇性薄膜具有增強之阻止 H^+ 遷移穿過其之能力。通常，此係藉由減少薄膜之水含量及/或增加聚合物之交聯來實現。

將組份I、II、III及起始劑IV混合以形成均質溶液。用所得溶液浸漬一片布，例如聚丙烯、聚酯、丙烯酸或副丙烯酸腈(modacrylic)類型之布。將如此浸漬之布放置於玻璃板之間，且然後加熱此玻璃夾層構造以起始聚合。完成聚合反應之後，移除玻璃片，留下經聚合物浸漬之布。

然後藉由浸泡於水性酸浴(例如2N HCl溶液)中使經聚合物浸漬之布溶脹。然後，經聚合物浸漬之布或片可在電滲析及其他應用中用作酸阻斷陰離子選擇性薄膜。

關於組份I，實例性脂肪族第三胺可由式A涵蓋。

式A-脂肪族第三胺

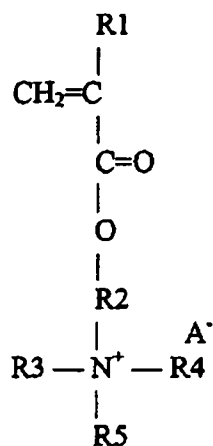


其中R1係H或 CH_3 ，X係O或NH，R2係較低碳數(C_1-C_6)

伸烷基，且 R3 及 R4 係獨立選自較低碳數 (C₁-C₆) 烷基。

實例性組份 I 脂肪族第四胺單體可由式 B 涵蓋。

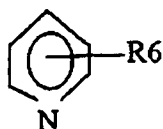
式 B-脂肪族第四胺



其中 R1、R2、R3 及 R4 係如式 A 中所定義；R5 係選自較低碳數 (C₁-C₆) 烷基；且 A 係選自鹵離子、亞硝酸根、硫酸根及其他無機或有機陰離子之陰離子。

實例性組份 I 芳香族第三胺單體可由式 C 涵蓋。

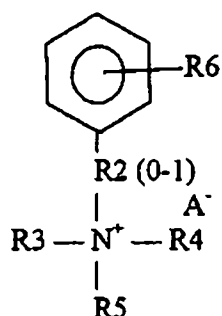
式 C-芳香族第三胺



其中 R6 係乙烯基。

實例性組份 I 芳香族第四胺單體可由式 D 涵蓋。

式 D



其中 R6 與式 C 中相同，R2 在存在之情況下與式 A 中相同；
R3、R4 及 R5 與式 B 中相同，且 A⁻ 與式 B 中所定義者相同。

可提及之(I)烯系不飽和脂肪族或芳香族第三胺或第四胺
單體之具體成員包括

i) 氯化甲基丙烯酸三甲胺基乙酯 (TMAEMC)

式 B-R1=CH₃，R2=Et，R3、R4 及 R5 係 CH₃，且 A=Cl⁻；

ii) 乙烯基苄基三甲基氯化銨 (VBTMAC)

式 D-R2=-CH₂-，R3、R4 及 R5=CH₃，R6=乙烯基，A=Cl⁻；

iii) 乙烯基吡啶

式 C-R6=乙烯基；

iv) 甲基丙烯酸二甲胺基乙酯 (DMAEMA)

式 A-R1=CH₃，X=O，R2=Et，R3 及 R4=CH₃；

v) 二甲胺基丙基甲基丙烯酸醯胺 (DMAPMA)

式 A-R1=CH₃，X=NH，R2=丙基，R3 及 R4=CH₃。

交聯單體 II 通常可闡述為含有烯系不飽和官能團且可選
自一大類已知交聯劑，例如二乙烯基苯 (DVB)、乙二醇二
甲基丙烯酸酯 (EGDM)、乙二醇二丙烯酸酯、1,10-癸二醇
二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯、亞甲基雙丙烯酸醯胺或雙甲
基丙烯酸醯胺、十二亞甲基雙丙烯酸醯胺或雙甲基丙烯酸醯胺、
二乙二醇二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二乙
烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、琥珀酸二乙烯酯、辛二酸
二乙烯酯或癸二酸二乙烯酯等。

關於可使用之聚合起始劑，該等聚合起始劑包括偶氮起

始劑，例如 2,2-偶氮雙(2-甲基丙腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基-丙腈)二鹽酸鹽、1,1'-偶氮雙(環己烷甲腈)、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)(純)等；過氧化物起始劑，例如過氧化苯甲醯、及第三丁基過氧基-2-乙基己酸酯、1,1-雙(第三-戊基過氧基)環己烷、1,1-雙(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(第三丁基過氧基)環己烷、2,4-戊二酮過氧化物、2,5-雙(第三丁基過氧基)-2,5-二甲基己烷、2-丁酮過氧化物、二-第三-戊基過氧化物、二異丙苯基過氧化物、月桂醯基過氧化物、第三丁基過氧基-2-乙基己基碳酸酯、過乙酸第三丁酯、第三丁基過氧化物及過氧基苯甲酸第三丁酯等。

在一實施例中，組份(I)、(II)及(III)之添加範圍係如下所述：組份 I:II:III - (37-40%):(48-50%):12-13%...莫耳比。

實例

實例 1(A-1)

ABA-091509-乙烯基吡啶/DVB/VBC/PP 470

向 12 克(0.108 莫耳)之 4-乙烯基吡啶、6 克(0.039 莫耳)之乙烯基苄基氯(VBC)及 24 克(0.147 莫耳)之 80% 二乙烯基苯(DVB)之混合物中添加 0.8 克(1.9 重量%)之第三丁基過氧基-2-乙基己酸酯。所得溶液係澄清溶液，其中未添加任何不可聚合溶劑。將溶液傾倒於大小為 6.5"×6.5"之 Mylar 盤中，其中該 Mylar 盤下面有一片玻璃，將一片聚酯布鋪放於溶液中，然後將一片 Mylar 片放在該布上。使布與 Mylar 片交替以形成 3 層之封裝，並在該總成之頂部放一片

玻璃。然後將該封裝移至溫度為90℃之烘箱中並持續2小時。拆開該封裝，獲得3片經加強之薄膜片。然後將薄膜片放置於2 N鹽酸溶液中並使其溶脹，直至平衡為止。最終薄膜係可用於雙極電滲析中自鹽回收無機酸之酸有效陰離子薄膜。

實例 2(A-2)

ABA-092409-DMAEMA/DVB/VBC/PP 447

向 10 克 (0.0604 莫耳) 之 甲 基 丙 烯 酸 二 甲 胺 基 乙 酯 (DMAEMA)、3 克 (0.0189 莫耳) 之 乙 烯 基 苄 基 氯 (VBC) 及 12 克 (0.0735 莫耳) 之 二 乙 烯 基 苯 (DVB) 之 混 合 物 中 添 加 0.5 克 (2.0 重 量 %) 之 第 三 丁 基 過 氧 基 -2-乙 基 己 酸 酯。所得溶液係澄清溶液，其中未添加不可聚合溶劑。將溶液傾倒於大小為 6.5"×6.5" 之 Mylar 盤中，該 Mylar 盤下面有一片玻璃，將一片聚丙烯 (#477) 布鋪放於該溶液中。然後，將一片 Mylar 片放置在該布上面。將另一片布及 Mylar 片放置於該溶液中。使布及 Mylar 片交替間隔開以形成 3 層之封裝，並在該總成之頂部放置一片玻璃。然後將該封裝移至烘箱，並在 90℃ 之溫度下維持 2 小時。拆開該封裝，獲得 3 片經加強之薄膜片。然後將薄膜片放置於 2N HCl 溶液中並使其溶脹，直至平衡為止。最終薄膜係可用於雙極電滲析中自鹽回收無機酸之酸有效陰離子薄膜。

實例 3(A-3)

ABA-100609-DMAEMA/DVB/VBC/PE

向 60 克 (0.363 莫耳) 之 甲 基 丙 烯 酸 二 甲 基 胺 乙 酯

(DMAEMA)、18克(0.114莫耳)之乙烯基苄基氯(VBC)及72克(0.442莫耳)之80%二乙烯基苯(DVB)之混合物中添加3克(2重量%)之第三丁基過氧基-2-乙基己酸酯。所得溶液係澄清溶液，其中未添加任何不可聚合溶劑。將溶液傾倒於大小為10"×11"之Mylar盤中，該Mylar盤下面有一片玻璃；將一片聚酯布鋪放於溶液中，然後將一片Mylar片放在該布上。使布與Mylar片交替以形成3層之封裝，並在該總成之頂部放一片玻璃。然後將該封裝移至溫度為90℃之烘箱中並持續2小時。拆開該封裝，獲得3片經加強之薄膜片。然後將薄膜片放置於2 N鹽酸溶液中並使其溶脹，直至平衡為止。最終薄膜係可用於雙極電滲析中自鹽回收無機酸之酸有效陰離子薄膜。

實例 4

利用以上薄膜及若干其他市售薄膜實施薄膜槽測試。藉由美國專利4,822,471之實例2中所闡明之方法量測薄膜電流效率。電流效率百分比意指使用給定百分比量之電流於輸送陰離子穿過陰離子薄膜。電流之剩餘百分比代表穿過陰離子薄膜之氫漏。記法「強」鹼意指第四胺官能團，且「弱」鹼表示第三胺官能團。首先藉由將薄膜浸泡於2N NaCl溶液中將薄膜轉化成Cl⁻(氯離子)形式並沖洗掉游離Cl⁻離子來量測薄膜中之第四胺。然後使用另一鹽(例如硝酸鈉)溶液來自薄膜交換出Cl⁻離子並滴定Cl⁻。從而可以meq/每克乾樹脂計算薄膜中第四胺之容量。為測定薄膜中之第三胺，測定包括第四及第三胺之總胺。然後，自存在

之總胺量減去第四胺之量。為測定包括薄膜中存在之第四及第三胺之總胺，首先藉由添加HCl將第三胺轉化成鹽。(此亦將第四胺轉化成Cl⁻形式)。然後，使用100%乙醇溶液沖洗掉過量HCl。然後，使用硝酸鈉溶液交換出Cl⁻離子並滴定Cl⁻離子。然後可計算胺之總量。獲得以下結果並將其展示於表I中。

表 I

薄膜編號	組成	容量 (強鹼) meq/g	容量 (弱鹼) meq/g	水 %	R ohm- cm ²	厚度 cm	電流 效應 %
C-1	市售脂肪族 陰離子薄膜	2.5	0	45	8	0.055	約50
C-2	市售芳香族 陰離子薄膜	2.2	0	35	12	0.060	約65
A-1	乙烯基吡啶/ DVB/VBC/PP	0.9	1.27	13.8	49	0.030	93及 以上
A-2	DMAEMA/DVB/ VBC/PP	0.53	1.52	17	98	0.062	93及 以上
A-3	DMAEMA/DVB/ VBC/PE	0.77	1.69	13.9	68	0.028	94及 以上
C-3*	參見下文	0	0.92	12.4	N/A	0.0165	N/A
C-4**	參見下文	0	1.17	9.1	N/A	0.0125	N/A
C-5	參見下文	N/A	N/A	N/A	40	0.012	92及 以上

C-3-與含氟共聚物放射性接枝之聚(乙烯基吡啶)；購自Solvay-Solvay ARA

*數據來自 *Journal of Membrane Science*, 326 (2009) 650-658。

C-4-與含氟共聚物放射性接枝之聚(乙烯基吡啶)；購自Solvay-Solvay AW

**數據來自 *Journal of Membrane Science*, 110 (1996) 181-190。

C-5-乙烯基吡啶/DVB/聚氯乙烯薄膜；購自Asahi Glass。

實例 5

(092509-470)向 46 克 (0.257 莫耳)之二甲胺基丙基甲基丙烯醯胺 (DMAPMA)、12.8 克 (0.084 莫耳)之乙烯基苄基氯 (VBC)及 48 克 (0.295 莫耳)之 80%二乙烯基苯 (DVB)之混合物中添加 2.1 克 (2 重量%)之第三丁基過氧基-2-乙基己酸酯。所得溶液係澄清溶液，其中未添加不可聚合溶劑。將溶液傾倒於大小為 10"×11"之 Mylar 盤中，該 Mylar 盤下面有一片玻璃，將一片聚丙烯布鋪放於該溶液中，然後將一片 Mylar 片放在該布上。使布與 Mylar 片交替以形成 3 層之封裝，並在該總成之頂部放一片玻璃。然後將該封裝移至溫度為 90℃ 之烘箱中並持續 2 小時。拆開該封裝，獲得 3 片經加強之薄膜片。然後將薄膜片放置於 2 N 鹽酸溶液中並使其溶脹，直至平衡為止。最終薄膜係可用於雙極電滲析中自鹽回收無機酸之酸有效陰離子薄膜。

比較實例：(C-6)(ABA-#082809 VP/DVB/PP 470)

向 15 克 (0.136 莫耳)之 4-乙烯基吡啶及 30 克 (0.184 莫耳)之 80%二乙烯基苯 (DVB)之混合物中添加 0.8 克 (1.9 重量%)之第三丁基過氧基-2-乙基己酸酯。未向該溶液添加乙烯基苄基氯 (VBC)。所得溶液係澄清溶液，其中未添加不可聚合溶劑。將溶液傾倒於大小為 6.5"×6.5"之 Mylar 盤中，將一片聚丙烯布鋪放於該溶液中，然後將一片 Mylar 片放在該布上。使布與 Mylar 片交替以形成 3 層之封裝，並在該總成

之頂部放一片玻璃。然後將該封裝移至溫度為90°C之烘箱中並持續2小時。拆開該封裝，獲得3片經加強之薄膜片。然後將薄膜片放置於2 N鹽酸溶液中並使其溶脹，直至達到平衡為止。最終薄膜係酸有效陰離子薄膜。薄膜之性質列示於下文表II中：

表 II

樣品 編號	強鹼容量 Meq/g	弱鹼容量 Meq/g	水%	電阻* ohm-cm ²	厚度 cm	%C.E.
A-1	0.95	1.67	12.8-14.0	49	0.036	93-97
C-6	0.0	2.85	15.9-18.3	98	0.036	86-93

*電阻係在0.01N NaCl溶液中於1000 Hz下量測。

薄膜A-1含有第四胺(強鹼)及第三胺(弱鹼)且由於VBC與第三胺(乙烯基吡啶)反應而具有較高交聯度，此導致該薄膜具有較低水含量、較高電流效率，但具有低電阻。比較薄膜(C-6)僅含有第三胺(弱鹼)，此導致該薄膜具有低水含量及高電流效率，但具有高得多的電阻。

實例6(與美國專利4,822,471-實例2類似之程序)

使用三隔室電滲析測試槽測定本發明薄膜之電流效率(C.E.)，與彼等在酸溶液中所使用之先前技術比較。該槽包含位於該槽末端處之陰極及鉑塗佈鈦之陽極電極，其中兩個薄膜位於兩個電極之間，且兩個薄膜彼此之間及與電

極間之位置處具有墊片間隔件，以形成含有液體之隔室。因此，該佈置係如下：欲測試之陰離子交換薄膜、中間隔室、市售類型之陽離子交換薄膜(GE CR61CMP)、陽極隔室及最後陽極電極。

安裝於測試槽中之薄膜具有25 cm²之有效薄膜，且每一隔室各自具有約40 ml之液體體積及25 cm²之有效橫截面積。該槽中之溶液包含於陰極隔室中之1 N HCl、於中心隔室中之0.5 N HCl及於陽極隔室中之0.5N H₂SO₄。藉由使用磁力攪拌器攪拌該溶液並將其維持在25°C之溫度下。每一測試運行在20 mA/cm²下操作20分鐘之時期，此時藉由滴定測定槽中之酸濃度。結果顯示於如下表III中：

表 III

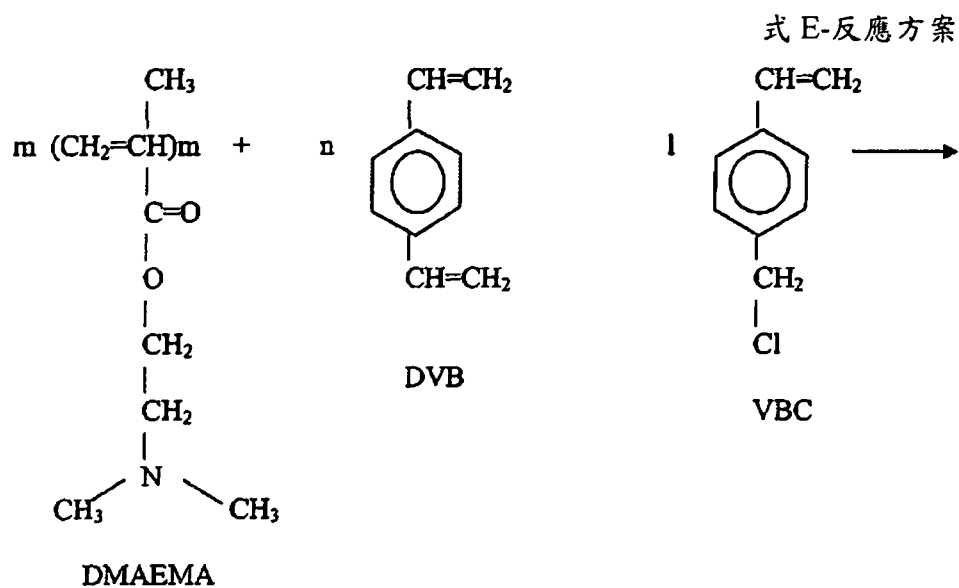
	陰離子薄膜	% C.E.
C-1	脂肪族第四銨型	約50%
C-2	芳香族第四銨型	約65%
C-7	根據美國專利4,822,471(實例2)，具有非四級銨化第三胺型之脂肪族酸高效薄膜	80.2%
C-8	具有非四級銨化第三胺型之芳香族酸高效薄膜	86%-93%
A-1 A-2 A-3	具有非四級銨化第三胺及第四胺型且具有高交聯度之本發明酸高效薄膜	93%及以上

* * * * *

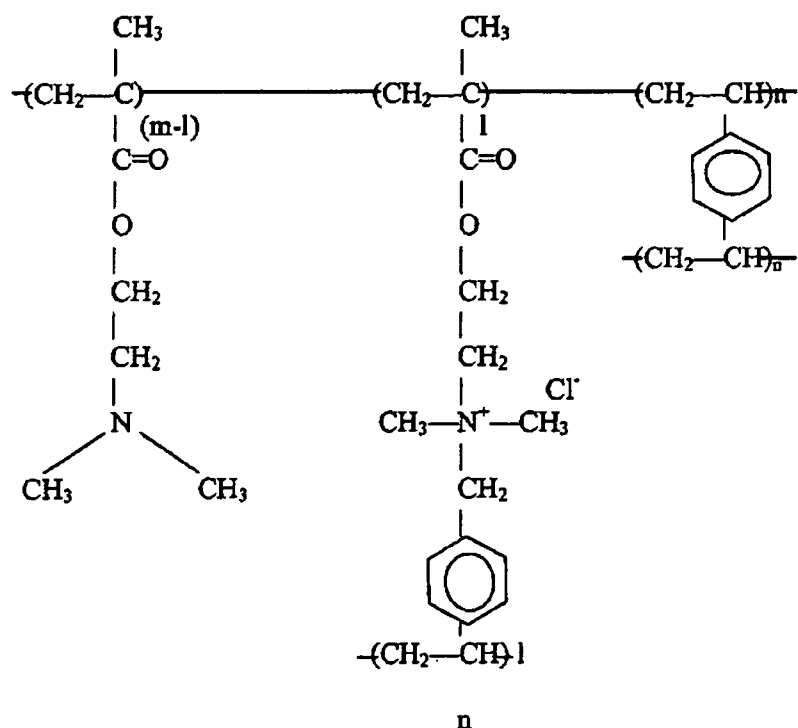
應瞭解，藉由將 VBC 添加至乙烯基吡啶 /DVB 或 DMAEMA/DVB 或 DMAPMA/DVB 之混合物中，混合物係均質的。因此，聚合不需要溶劑。在聚合時，VBC 亦與一部分第三胺反應，此導致具有第四胺及第三胺二者且具有高交聯度之薄膜。如表 III 中所顯示，所測試之 A-3 薄膜呈現極高 93% 及更高之酸電流效率。

藉由添加 VBC 以與單體 (例如乙烯基吡啶、DMAEMA、DMAPMA 等) 中之一部分第三胺反應，可控制所得薄膜中第四胺與第三胺之比率且亦可增加薄膜交聯。由於薄膜獲得高交聯度及低水含量，因此可自脂肪族單體 (例如 DMAEMA、DMAPMA 等) 獲得高電流效率。由於在薄膜中引入第四胺，電阻亦降低。

在本發明之一較佳態樣中，陰離子阻斷陰離子選擇性薄膜係 I) DMAEMC、II (DVB) 及 III (VBC) 之聚合反應產物。I:II:III 之莫耳比可係大約 20-60:30-70:1-19，且更佳 37-45:45-55:10-15。較佳起始劑係第三丁基過氧基-2-乙基己酸酯。更具體而言，此反應係由式 E 中所顯示之以下反應方案來顯示，且所得聚合物顯示於式 F 中。



式 F-所得聚合物



本發明之酸阻斷陰離子薄膜之特徵進一步在於具有約12-20%、較佳約13-18%之水含量。另外，其呈現約93%及更高之電流效率，且以存在之總胺計具有約20-70%之第四胺官能團，其中本文所示之具體實例顯示約30-40%之甚至更具體範圍。

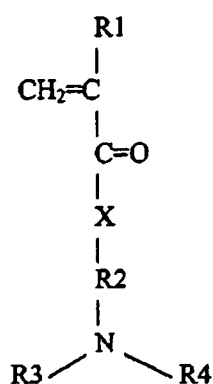
應理解，本文所述實施例僅為實例性的，且熟習此項技術者可作出許多改變及修改，而不背離隨附申請專利範圍中所定義之本發明之精神及範圍。

七、申請專利範圍：

1. 一種製備酸阻斷陰離子選擇性聚合薄膜之方法，該薄膜具有織造或非織造布加強結構，該薄膜之聚合物係藉由包含在存在自由基聚合起始劑之情況下使以下組份共聚合之方法製備：(I)烯系不飽和脂肪族或芳香族第三胺單體、(II)交聯單體及(III)乙烯基苄基氯，該聚合物中第三胺：第四胺之比例為1.41-2.86：1(meq/每克乾樹脂)，及該薄膜具有93%或更大之電流效率。
2. 如請求項1之方法，其中組份I:II:III之莫耳比範圍係20-60:30-70:1-19，其中該I、II及III等於100莫耳%。
3. 如請求項2之方法，其中組份I:II:III之該莫耳比係35-45:45-55:10-15。
4. 如請求項1之方法，其中該共聚合係在不存在不可聚合溶劑之情況下實施。
5. 如請求項1之方法，其中該組份(I)實質上由烯系不飽和脂肪族第三胺組成。
6. 如請求項1之方法，其中該組份(I)實質上由烯系不飽和芳香族第三胺組成。
7. 如請求項5之方法，其中該組份I包含選自由甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(DMAEMA)及二甲胺基丙基甲基丙烯酸鹽胺(DMAPMA)組成之群之一者。
8. 如請求項6之方法，其中該組份I係乙烯基吡啶。
9. 如請求項7之方法，其中該起始劑(IV)包含過氧化物起始劑。

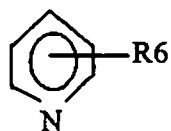
10. 如請求項7之方法，其中該交聯單體包含選自由二乙烯基苯(DVB)及乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDM)組成之群之一者。
11. 如請求項10之方法，其中該布包含選自由聚丙烯織造布、聚酯織造布及聚丙烯酸織造布組成之群之一者，該薄膜具有12 wt%至20 wt%之水含量%及在0.01N NaCl溶液中在1,000 Hz下所量測50至100 ohm-cm²之電阻R。
12. 如請求項10之方法，其中該布包含選自由聚丙烯織造布、聚酯織造布、聚酰胺織造布及聚丙烯酸織造布及副丙烯腈(modacrylic)織造布組成之群之一者。
13. 一種電滲析裝置中所用之陰離子交換薄膜，其包含織造或非織造布，該布經包含組份(I)、(II)及(III)之反應產物之共聚物浸漬，其中(I)係烯系不飽和脂肪族或芳香族第三胺單體，(II)係交聯單體，且(III)係乙烯基苄基氯，該共聚物中第三胺：第四胺之比例為1.41-2.86：1(meq/每克乾樹脂)，及該薄膜具有93%或更大之電流效率。
14. 如請求項13之陰離子交換薄膜，其中該組份(I)係選自由式A及C組成之群之成員，其中

式A-脂肪族第三胺



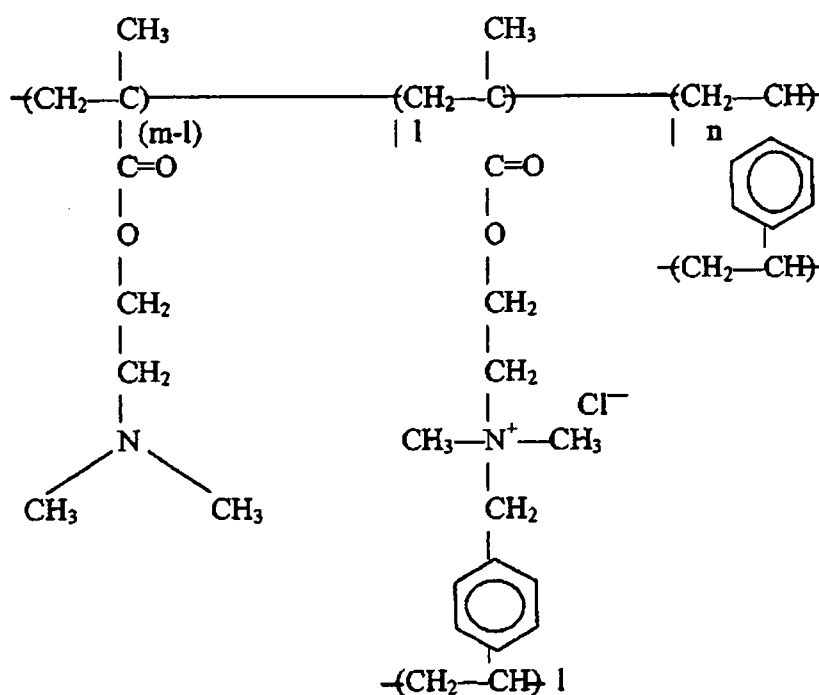
其中 R1 係 H 或 CH₃，X 係 O 或 NH，R2 係較低碳數 (C₁-C₆) 伸烷基，且 R3 及 R4 係獨立地選自較低碳數 (C₁-C₆) 烷基，

式 C-芳香族第三胺



其中 R6 係 乙 烯 基。

15. 一種陰離子交換薄膜，其包含聚合物加強織物，該聚合物具有以下結構：



其中 (m-1) : 1 之比例為 1.41-2.86 : 1 (meq/每克乾樹脂)。