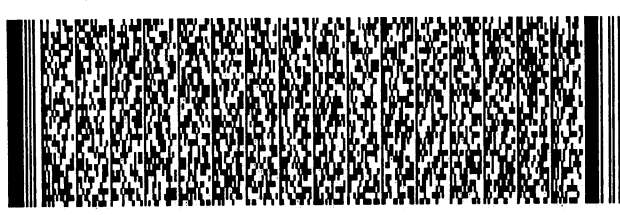


申請日期: 91.4.11	案號: 91107328 月 日
類別: C08J5/20, B01J41/2, B01D61/48	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	離子交換體與其製造方法，及脫離子模組與其用途
	英文	ION EXCHANGER AND ITS MANUFACTURING METHOD, DEIONIZATION MODULE AND USE THEREOF
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 井上洋 2. 山中弘次 3. 田村真紀夫 4. 吉田收作
	姓名 (英文)	1. Hiroshi INOUE 2. Koji YAMANAKA 3. Makio TAMURA 4. Shusaku YOSHIDA (吉田收作)
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本 4. 日本
	住、居所	1. 日本國東京都江東區新砂1丁目2番8號 オルガノ株式会社内 2. 同1 3. 同1 4. 同1
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 奧璐佳璫股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. ORGANO CORPORATION (オルガノ株式会社)
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都江東區新砂1丁目2番8號
	代表人 姓名 (中文)	1. 橋本勉
	代表人 姓名 (英文)	1. Tsutomu HASHIMOTO



I299340

申請日期：

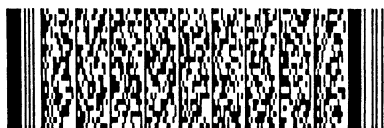
案號：

類別：

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	5. 中村日出夫
	姓 名 (英文)	5. Hideo NAKAMURA
	國 籍	5. 日本
	住、居所	5. 同1
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	



本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
日本 JP	2001/04/13	2001-116013	有
日本 JP	2001/05/22	2001-152108	有
日本 JP	2001/09/18	2001-283554	有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

【發明詳細說明】

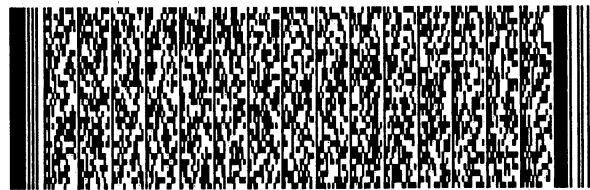
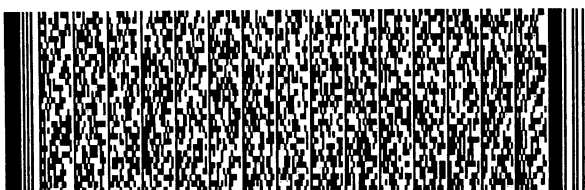
【技術領域】

本發明係關於使用於電式離子水製造裝置之離子交換體、固體酸觸媒及層析填充料的離子交換體。

【背景技術】

習知已實用化的電式脫離子水製造裝置，基本上在陽離子交換膜與陰離子交換膜所形成的間隙中，填充離子交換體的陰離子交換樹脂與陽離子交換樹脂之混合離子交換樹脂並當作脫鹼室，使被處理水通過該離子交換樹脂，同時透過上述二離子交換膜，使直流電流作用於被處理水流動方向的垂直方向，俾將流動於二離子交換膜外側之濃縮水中的被處理水中之離子予以電排除，而製造脫離子水。藉由此種操作，因為被處理水中的雜質離子將被去除，因此所填充的離子交換樹脂便完全不需要利用藥液的再生，便可連續的獲得脫離子水。

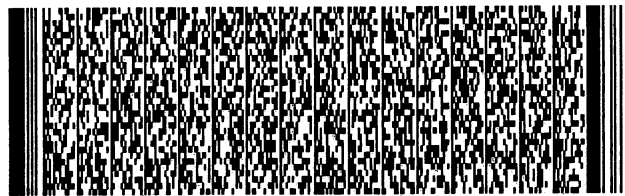
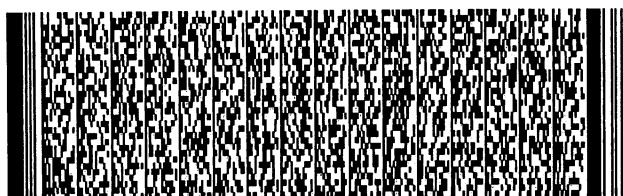
在電式脫離子水製造裝置中，因為不需要利用藥液的再生，因此其運轉成本便依消耗電量而決定。若將交流轉換成直流時的整流損失除外的話，電式脫水製造裝置的消耗電力，便由二電極間的直流電流 $\times$ 電壓表示。其中，直流電流係依被處理水所含離子量、離子種類及所要求處理水質而決定。換句話說，在電式脫離子水製造裝置中，必須將在脫鹼室中被離子交換樹脂所捕捉到的離子，利用電泳連續的排出於濃縮水端，而使離子泳動所需之一定以上的電流，在為使電式脫離子水製造裝置正常發揮其性能上便



五、發明說明 (2)

屬必須。所以，通常的情況在電式脫離子水製造裝置中，於此運轉條件下必須將所需的最低電流值，提昇並保留在一定電流值下進行定電流運轉。相對於此，電壓係藉由上述二電極間的電阻所決定，且大大的依存於電式脫離子水製造裝置所採用離子交換膜或交換樹脂的性能。換句話說，該電阻係配設於二電極間的電極室、濃縮室及脫鹼室的電阻總合，若將電極間距離及運轉溫度設定為一定的話，含於電極水與濃縮水中的離子濃度與種類、離子交換膜、離子交換樹脂種類與該離子交換基的平衡離子種類、甚或離子交換樹脂的填充方法(單床或多重床)、甚或該等所有電阻構成要件界面的接電阻抗均具有影響力。上述電阻構成要件內，含於電極水與濃縮水中的離子濃度與種類，雖依照被處理水之水質及被要求處理水水質而決定，但是其他要件亦依存於電式脫離子水製造裝置所採用的離子交換體性能與其使用方法。

惟，在習知的電式脫離子水製造裝置中，脫鹼模組中所填充的離子交換樹脂，係沿用自早以前便屬普及泛用品，但是確並未顧慮到應降低電式脫離子水製造裝置的運轉成本，以及上述電阻的極小化。換句話說，在習知的電式脫離子水製造裝置中，所填充的離子交換樹脂一般為在苯乙烯與二乙烯苯(DVB)共聚物中，導入陽離子交換基的磺酸基($R-SO_3^-H^+$)，與陰離子交換基的第四級銨鹼基($R-N^+R_1R_2R_3$)之後，所獲得直徑0.2~0.5mm程度的球狀物。此情況下，離子交換樹脂粒子內的電流傳導(即，電子與



五、發明說明 (3)

離子的傳導)，係透過高分子凝膠內均勻且密存在的離子交換基，而低阻抗的進行，相對於此，在離子交換樹脂粒子界面，於離子與電子移動之際，當離子之情況時該離子在水中泳動距離，與當電子之情況時透過水分子間的氫鍵而增長電子傳導路徑，且因為球狀粒子間的接觸面積將變小，因此離子流動將集中於該接點部位，而形成電流傳導阻礙的主要原因(即形成電阻的原因)，造成出自離子交換樹脂電阻的主要原因。

再者，因為習知電式脫離子水製造裝置係將泛用的離子交換樹脂填充於脫鹼室中，因此在製作上便需要相當的時間與勞力。特別係脫離子模組的組裝係採用黏著劑將三明治狀端複數片層積黏著，且必須均勻的填充經濕潤過的離子交換樹脂，在製作上必須相當程度的熟練而頗難自動化。此外，即便未使用黏著劑的情況時，經濕潤過的離子交換樹脂亦頗難取用處理。

該等的解決方法有提案如：將離子交換樹脂採用黏結材聚合物而具有黏結多孔質構造，俾保持特定水穿透性的多孔質離子交換體(日本專利特開平8-252579號、日本專利特開平10-192716號公報等)；採用黏著劑將陰離子交換體與陽離子交換體結合成一體，且將通液部與透液密封部形成特定構造的框體，或形成不需要離子交換膜的脫鹼室構造體(日本專利特開2000-218137號公報)；在陽離子交換膜或陰離子交換膜的部分表面上形成多孔質構造，並在該多孔質構造的部分表面上，使陽離子交換膜與陰離子交換

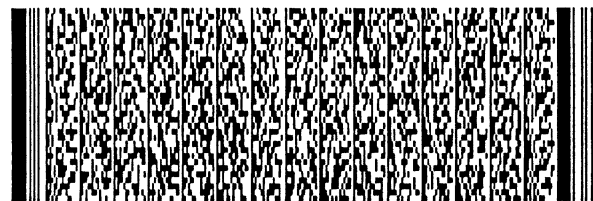
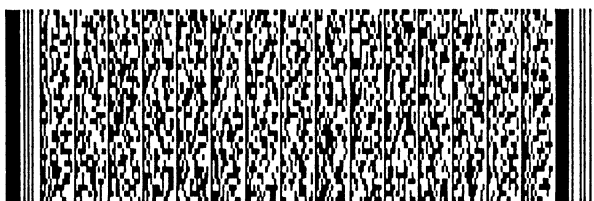


五、發明說明 (4)

膜相接觸，且使多孔質構造的多孔部分形成流通被處理水的流路俾達構造簡單化(日本專利特開平11-192491號公報)等。

惟當將日本專利特開平8-252579號公報等之中所記載多孔質構造體，當作脫離子模組填充物的情況時，雖改善隨上述粒狀離子交換樹脂的均勻填充而在裝置製作上所衍生的問題；但是，在此多孔質構造體中，將習知直接原樣填充於脫離子模組中的粒狀離子交換樹脂，採用黏結材聚合物黏結而形成多孔質構造體，此外依情況在黏結材聚合物中，亦必須導入離子交換基之所謂多孔質構造體製造上的新步驟，因此雖簡化裝置組裝的步驟，但是取而代之的卻使脫鹼室填充物的製造轉變為複雜化。此外，在此多孔質構造體中，隨上述粒狀離子交換樹脂填充而所獲得的高電阻改善並無法謂已足夠。換句話說，在該等多孔質構造體中，不論在結合高分子部分處是否有存在著離子交換基的情況，離子交換樹脂部分將產生合材料聚合物母體與離子交換基構造的差異，同時離子交換基的存在密度將低於離子交換樹脂部分，頗難形成整體均質的離子交換體。因此，並無法解決上述離子或電子移動的不均勻性問題，並無法謂可充分的降低離子交換體填充層的電阻抗，以及有效率的將捕捉離子排放於濃縮室。

如上述習知多孔質離子交換體均屬於將粒狀離子交換樹脂利用黏結材聚合物而結合成一體的構造物，但相關多孔構造並無具體記載，且諸如利用高分散相乳化聚合而所製



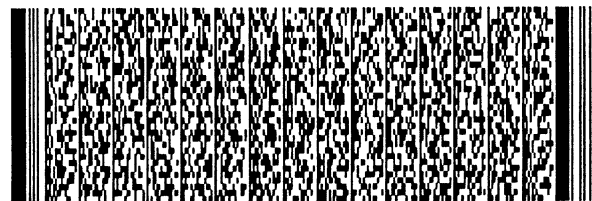
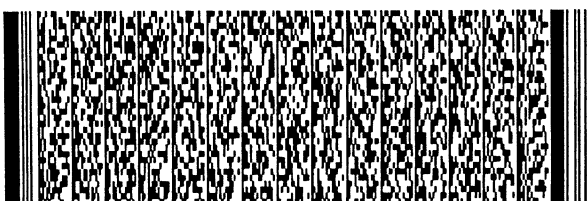
五、發明說明 (5)

得，在相互連接的巨孔與巨孔構造壁內形成水流路之具有多微孔結構的連續氣泡構造並未有揭示。在日本專利特公平4-49563號公報中，雖揭示利用高分散相乳化聚合而所製得可提高水性酸或有機酸吸收能力的多孔質聚合物，但是該多孔質聚合物因為膨潤或液體吸收能力過高，因此並不適用於脫離子的製造。

再者，習知在固體酸觸媒上雖有採用如沸石之類的氧化矽・氧化鋁化合物、雜多酸、陽離子交換樹脂等，但是除陽離子交換樹脂之外，當使用於含水之系統的情況時，因為明顯的降低活性並溶解，因此無法使用，在含水系統中所採用的固體酸觸媒幾乎屬於陰離子交換樹脂。

在為提高陽離子交換樹脂的觸媒活性上，已知只要將陽離子交換樹脂的粒徑變小的話便可，但是當在反應塔中填充陽離子交換樹脂並連續供應被處理液的情況時，若將粒徑變小的話，被處理液的穿透阻抗將變大，而無法維持較大的觸媒活性且無法提高處理量。此外，使反應更有效率進行的方法，雖已知有採用反應蒸餾的方法，但是當反應蒸餾用固體酸觸媒中採用習知的粒狀陰離子交換樹脂時，雖將陽離子交換樹脂填充於蒸餾塔中，但因為由原料或反應生成物所構成的氣體或液體之穿透性將明顯的造成阻礙，因此頗難應用於反應蒸餾上。

所以，解決上述缺點的方法便有提案如：將陽離子交換樹脂進行造粒的方法(日本專利特公昭62-42658號公報)、填充離子交換纖維的方法(日本專利特開昭57-7259號公

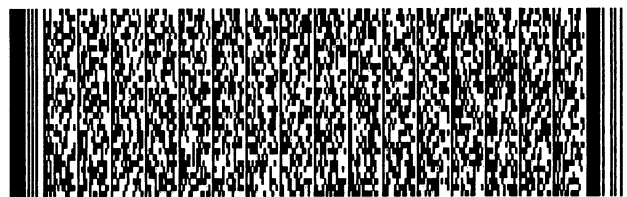
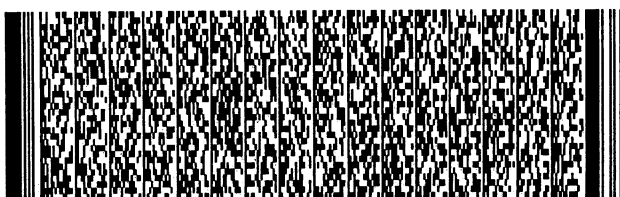


五、發明說明 (6)

報)、將離子交換基導入於利用接枝聚合而具有充分空隙的基體上之方法(專利第2846975號公報)等。

惟,將陰離子交換樹脂進行造粒的方法,但卻具有氣體或液體的穿透性改善上未足夠,且隨造粒有降低反應速度的缺點。此外,填充離子交換纖維的方法雖未降低反應速度,但因為纖維及織布等纖維加工品過於柔軟而強度不足,因此將吸收反應液而變形,而具有妨礙氣體穿透的缺點。將離子交換基導入於利用接枝聚合而具有充分空隙之基體上的方法,雖可認為具有補強上述填充離子交換纖維方法之缺點的機械強度不足的改善效果,但是因為隨放射線接枝聚合而可導入離子交換基的量將受到限制,因此具有離子交換容量不足,且反應速度受限制的缺點。如此在習知技術中,雖有提案將固體酸觸媒形成具有各種形狀的的粒子交換體,但是卻無法維持充分高的觸媒活性,並無法獲得大幅改善由原料或反應生成物所構成的氣體或液體之穿透性。

再者,在相互連接的巨孔與巨孔構造的壁內,具有形成多微孔結構的連續氣泡構造,且在上述氣泡內壁上具有微孔構造的孔質體,已知有由氧化矽等所構成的無機多孔質體(美國專利第5624875號)。該無機多孔質體便被當作層析用填充劑而開發出靈活的用途。但是,因為此無機多孔質屬於親水性,因此在為當作吸收劑使用上,需要表面疏水處理等繁雜且導致成本上升的操作。此外,若將此無機多孔質體長時間保存於水中的話,因為隨氧化矽的加水



五、發明說明 (7)

分解而所產生的矽酸鹽離子將溶出於水中，因此不可能使用於供製造純水或超純水用的離子交換體上。此外，雖有報告若將上述無機多孔質體使用為層析用填充劑的話，相較於採用習知粒狀填充劑的情況下，可達大幅提昇性能功效，但是在其製法上，因為多微孔結構最大為 $50\mu\text{m}$ ，因此當利用低壓執行大流量處理時便將受限制。另外，因為微孔亦因為最大為 100nm 程度，因此在蛋白質或酵素之類的高分子化合物分離中，將產生高分子量成分劃分不足的問題。

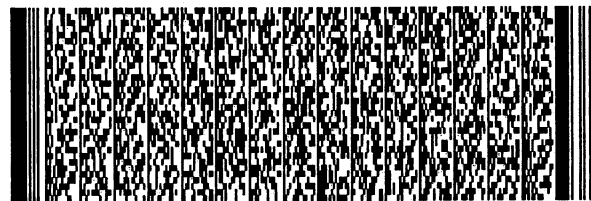
相對於此，便有揭示具連續孔的有機多孔質體，如F. Svec, Science, 273, 205~211(1996)等中所揭示的具粒子凝聚型構造之多孔質體。但是，利用此方法所獲得的多孔質體因為屬於粒子凝聚型構造，因此細孔容積較小，且多微孔亦無法變大，所以當在低壓下執行大流量處理時便將受到限制。此外，亦因為微孔的存在而不明確的使比表面積變小，因此採吸附劑時，將導致吸附能力的降低，在採用為層析用填充劑時，便較為困難將高分子化合物依每個分子量進行劃分。

【發明之揭示】

本發明之目的在於提供一種具特定連續氣泡構造，且細孔容積或比表面積特別大的多孔質離子交換體。

再者，本發明之另一目的在於提供一種組裝容易且構造簡單的脫離子模組。

再者，本發明之另一目的在於提供一種降低運轉時的電



五、發明說明 (8)

壓，並可降低消耗電力的省電力型電式脫離子水製造裝置。

再者，本發明之另一目的在於提供一種維持充分高的觸媒活性，且大幅改良由原料或生成物所構成、或由該等之混合物所構成的氣體或液體穿透性之由具特定構造之多孔質離子交換體所構成的固體酸觸媒。

再者，本發明之另一目的在於提供一種可當作具優越吸附量或吸附速度的吸附劑、或對膨潤或收縮具優越耐久性的離子交換體、或具優越高分子量化合物劃分特性之層析用填充劑使用的比表面積特別大的有機多孔質體、其製造方法及有機孔質離子交換體。

緣是，經本發明深入探討之結果，發現譬如將油中水滴型乳液施行聚合而所獲得具特定連續氣泡構造的多孔質體，因為可保持強度且細孔容積或比表面積特別大，因此適合於電式脫離子水製造裝置的離子交換體，遂完成本發明。

換句話說，本發明係提供一種多孔質離子交換體，乃在相互連接的巨孔與巨孔構造的壁內，具有平均粒徑 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 的多微孔之連續氣泡構造，總細孔容積為 $1 \sim 50 \text{ml/g}$ ，離子交換基均勻分布，且離子交換容積 0.5mg 當量/ g 乾燥多孔質體以上。此多孔質離子交換體為具特定連續氣泡構造之離子交換體，乃屬於與習知粒子凝聚型多孔質體完全不同的新穎構造。特別係該多孔質體保持強度，且可將細孔容積或比表面積變得特別的大。



五、發明說明 (9)

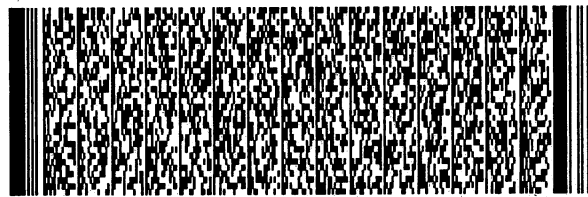
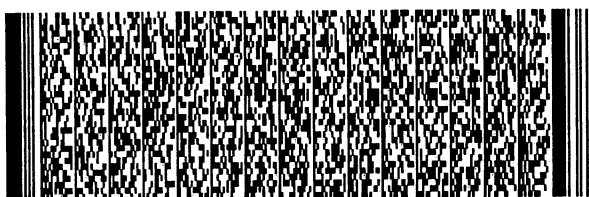
再者，本發明係提供一種脫離子模組，乃將上述多孔質離子交換體，填充於由框體一端上所封閉連接的陽離子交換膜，與另一端上所封閉連接的陰離子交換膜所形成之內部空間中，並使用於電式脫離子水製造裝置中。利用此脫離子模組的話，填充於離子交換膜間之空間內的多孔質離子交換體，因為可形成例如平板狀或圓筒狀，且可使用容易切斷的聚合物材，因此組裝較為容易且可形成簡單的構造。

再者，本發明係提供一種具備上述脫離子模組的電式脫離子水製造裝置。此電式脫離子水製造裝置形成可降低運轉時的電壓，且可減少消耗電力的省電型。

再者，經本發明者的深入探討結果，發現如上述的多孔質離子交換體屬於固體酸觸媒，遂完成本發明。

換句話說，本發明係提供一種固體酸觸媒，特徵在於由在相互連接的巨孔與巨孔構造的壁內，具有平均粒徑 $1 \sim 1,000 \mu\text{m}$ 的多微孔之連續氣泡構造，總細孔容積為 $1 \sim 50\text{ml/g}$ ，陽離子交換基均勻分布，且陽離子交換容積 0.5mg 當量/ g 乾燥多孔質體以上的多孔質離子交換體所構成。

再者，經本發明者的深入探討結果，發現將未含離子交換基的油溶性單體、特定沉澱劑、含有界面活性劑與水之油中水滴型乳液進行聚合而所獲得的有機多孔質體，因為保持強度且細孔容積或比表面積特別大，發現可適用於具優越吸附容量或吸附速度的吸附劑、或可低壓、大流量處



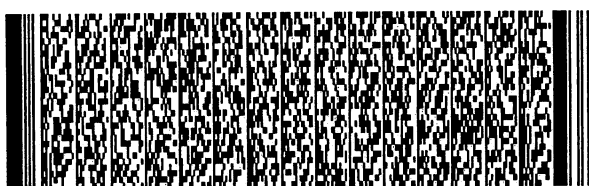
五、發明說明 (10)

理且對膨潤或收縮具優越耐久性之離子交換體、或高分子量化合物劃分特性佳的層析用填充劑，遂完成本發明。

換句話說，本發明係提供一種有機多孔質體，乃在相互連接的巨孔與巨孔構造之壁內，具有平均粒徑 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 之多微孔的連續氣泡構造，且在由上述巨孔與上述多微孔所形成的氣泡構造壁內，更具有平均孔徑 $5 \sim 800\text{nm}$ 非連續孔的微孔。此有機多孔質係具有特定連續氣泡構造，與習知的粒子凝聚型多孔質體完全不同的新穎構造。此外，該有機多孔質體因為保持強度，且可採用比較大的多微孔與非連續的微孔，因此可將細孔容積或比表面積變得特別的大。因此可適用為具優越吸附容量或吸附速度的吸附劑、或可低壓、大流量處理且對膨潤或收縮具優越耐久性之離子交換體、或高分子量化合物劃分特性佳的層析用填充劑。

再者，在本發明中，將含有未含離子交換基的油溶性單體、相對於使該油溶性單體聚合所得之聚合物屬貧溶劑且溶解油溶性單體的沉澱劑、界面活性劑與水之油中水滴型乳液進行聚合，其次去除未反應物之後，經乾燥而製得上述有機多孔質體。藉由採用相關的構造，便可簡單且確實的製造上述有機多孔質體。

再者，本發明係提供一種有機多孔質離子交換體，乃在相互連接的巨孔與巨孔構造之壁內，具有平均粒徑 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 之多微孔的連續氣泡構造，且在由上述巨孔與上述多微孔所形成的氣泡構造壁內，更具有平均孔徑 $5 \sim$



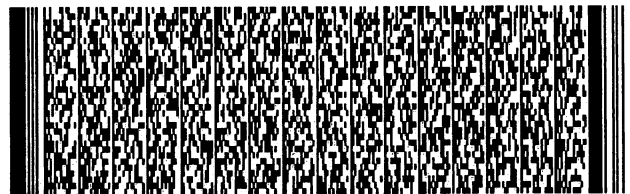
五、發明說明 (11)

800nm 非連續孔的微孔，離子交換容量0.5mg 當量/g 乾燥多孔質體以上。此有機多孔質離子交換體譬如填充於電式脫離子水製造裝置之離子交換膜間的空間內，而構成脫鹼室的話，便可形成對膨潤、收縮具優越耐久性，且可低壓、大流量流通被處理水。

【發明之較佳實施形態】

本發明之多孔質離子交換體係在相互連接的巨孔與巨孔構造之壁內，具有平均粒徑 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ (最好 $10 \sim 100 \mu\text{m}$)之多微孔的連續氣泡構造。換句話說，連續氣泡構造通常具有重疊平均粒徑 $2 \sim 5000 \mu\text{m}$ 之巨孔與巨孔，此重疊部分形成共通開口的多微孔，且大部分屬於開放孔構造。開放孔構造若流通水的話，該巨孔與該多微孔所形成的氣泡構造內便形成流路。巨孔與巨孔的重疊在1個巨孔中，有 $1 \sim 12$ 個，較多者有 $3 \sim 10$ 個。若多微孔的平均粒徑低於 $1 \mu\text{m}$ 時，當使用於水處理用的情況時，通水時的壓力損耗將變大；反之，若多微孔的平均粒徑大於 $1000 \mu\text{m}$ 時，脫鹼效率將降低，就此點而言極不佳。多孔質離子交換體構造藉由形成如上述的連續氣泡構造，便可均勻的形成巨孔組與多微孔組，同時相較於日本專利特開平8-252579號公報等中所記載的粒子凝聚型多孔質體，可將細孔容積或比表面積變得特別大。因此，若將其使用為電式脫離子水製造裝置的離子交換體的話，極有利於明顯提昇脫鹼效率。

再者，該多孔質離子交換體係總細孔容積 $1 \sim 50 \text{mL/g}$ 。若總細孔容積低於 1mL/g 的話，因為平均單位截面積的通



五、發明說明 (12)

水量將變小，且處理能力將降低，因此最好不要。反之，若總細孔容積超過 50mL/g 的話，因為譬如聚合物等骨架部分所佔比率將降低，而多孔質體強度將明顯降低，因此最好不要。總細孔容積在習知的多孔質離子交換體中，因為最多僅不過為 $0.1\sim 0.9\text{mL/g}$ ，因此可使用超越習知從未有的 $1\sim 50\text{mL/g}$ 之高細孔容積、高比表面積。此外，該多孔質離子交換體最好當厚度 10mm 時，水穿透速度為 $100\sim 100,000\text{L/分}\cdot\text{m}^2\cdot\text{MPa}$ 。若水穿透速度與空孔率在此範圍內的話，當將其使用為電式脫離子水製造裝置之離子交換體的情況時，便可形成同時均滿足多孔質體強度與脫鹼效率，就此點而言乃屬較佳狀況。形成連續氣泡構造之骨架部分的材料，最好採用具有交聯構造的有機聚合物材料，且該聚合物材料相對於構成聚合物材料的總構造單位，最好含有 $10\sim 90$ 莫耳%的交聯構造單位。若交聯構造單位低於 10 莫耳%的話，因為機械強度將不足，因此最好不要；反之，若超過 90 莫耳%的話，將離子交換基的導入將變為困難，而將導致離子交換容量的降低，因此最好不要。該聚合物材料的種類並無特別的限制，譬如可舉例如：聚苯乙烯、聚(α -甲基苯乙烯)、聚氯化乙烯苄基等苯乙烯系聚合物；聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴；聚氯化乙烯、聚四氟乙烯等聚(聚鹵化烯烴)；聚丙烯腈等腈系聚合物；聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯等(甲基)丙烯酸系聚合物；苯乙烯-二乙烯苯共聚物、氯化乙烯苄基-二乙烯苯共聚物等。上述聚合物係可為將單獨的單體施行聚合而所獲得的



五、發明說明 (13)

齊聚物，亦可將複數的單體施行聚合而所獲得的共聚物，此外亦可為混摻二種以上聚合物者。在該等有機聚合物材料中，就離子交換基導入的容易性與機械強度的強度而言，最好為以苯乙烯-二乙烯苯共聚物或氯化乙烯苄基-二乙烯苯共聚物為材料者。本發明之多孔質離子交換體的連續氣泡構造，利用SEM照片可比較容易觀察。

本發明之多孔質離子交換體係離子交換基均勻分布，離子交換容量0.5mg當量/g乾燥多孔質體以上，最好2.0mg當量/g乾燥多孔質體以上。若離子交換容量低於0.5mg當量/g乾燥多孔質體的話，因為脫鹼效率將降低，因此最好不要。此外，若離子交換基的分布不均勻的話，因為多孔質離子交換體內的離子或電子移動將不均勻。而無法較低電阻或將捕捉離子有效率的排出於濃縮室，因此最好不要。另外，所謂「離子交換基均勻分布」係指離子交換基的分布至少屬於 μm 級的均勻。離子交換基的分布狀況利用EPMA或SIMS等，便可比較簡單的確認。導入於多孔質離子交換體中的離子交換基，可舉例如：羧酸基、亞胺二醋酸基、磺酸基、磷酸基、磷酸酯基等陽離子交換基；第四級銨基、第三級胺基、第二級胺基、第一級胺基、聚乙烯亞胺、第三銨基、銨基等陰離子交換基；甜菜鹼、磺基甜菜鹼等兩性離子交換基。

本發明之多孔質離子交換體係具有巨孔組，及經巨孔與巨孔重疊而所產生特定開口之多微孔組均勻存在的連續氣泡構造，乃屬於與習知粒子凝聚型多孔質體完全不同的新

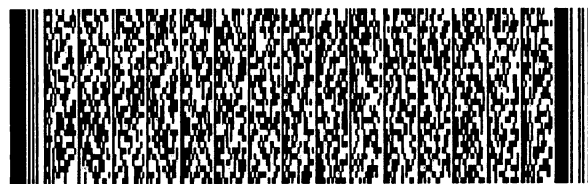


五、發明說明 (14)

穎構造，可保持多孔質離子交換體的強度，且可將細孔容積或比表面積變為特別大。

上述多孔質離子交換體的製造方法並無特別的限制，可舉例如：將含離子交換基的成分，利用一階段形成多孔質體的方法，或將未含離子交換基的成分形成多孔質體之後，再導入離子交換基的方法等。多孔質離子交換體的製造方法之一例如下所示。換句話說，該多孔質離子交換體係將未含離子交換基的油溶性單體、界面活性劑、水及配合需要的聚合起始劑予以混合，而獲得油中水滴型乳液，然後再將其經聚合而製得。

未含離子交換基的油溶性單體，係指如未含有羧酸基、磺酸基、第四級銨基等離子交換基，且對水的溶解性較低之親油性單體。該等單體的具體例可舉例如：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯甲苯、氯化乙烯苄基、二乙烯苯、乙烯、丙烯、異丁烯、丁二烯、異丙烯、氯化丙烯、氯化乙烯、溴化乙烯、氯化亞乙烯、四氟乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、醋酸乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯等。該等單體可單獨使用一種或組合二種以上使用。但是，在本發明中，至少將二乙烯苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯等交聯性單體選擇為油溶性



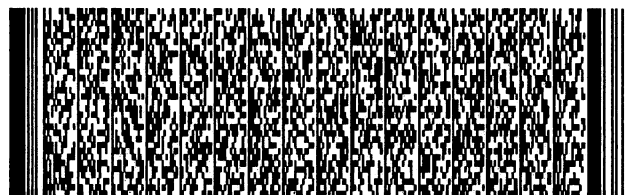
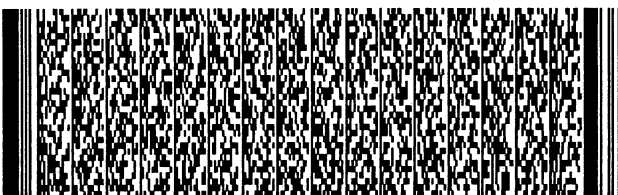
五、發明說明 (15)

單體的一成分，其含量在總油溶性單體中為10～90莫耳%，最好為12～80莫耳%，就在利用後述步驟而導入較多離子交換基時，可獲得所需的機械強度的觀點而言，乃屬較佳狀況。

界面活性劑係僅要在將未含離子交換基的油溶性單體與水進行混合之際，可形成油中水滴型(W/O)乳液的話便可，其餘並無特殊限制，可採用如：山梨糖醇單油酸酯、山梨糖醇單月桂酸酯、山梨糖醇單棕櫚酯、山梨糖醇單硬脂酸酯、山梨糖醇三油酸酯、聚環氧乙烷壬基苯醚、聚環氧乙烯硬脂醚、聚環氧乙烷山梨糖醇單油酸酯等非離子界面活性劑；油酸鉀、十二烷基苯磺酸鈉、磺基琥珀酸二辛基鈉等陰離子界面活性劑；氯化二硬脂基二甲基銨等陽離子界面活性劑；月桂基二甲基甜菜鹼等兩性界面活性劑。該等界面活性劑可單獨使用一種或組合二種以上使用。

另，所謂油中水滴型乳液係指油向為連續相，並在其中分散水滴的乳液。上述界面活性劑的添加量，雖因為隨油溶性單體種類與目的乳液粒子(巨孔)的大小而有大幅變動，而不可一概言之，但是相對於油溶性單體與界面活性劑總量，可選擇在約2～70%範圍內。此外，雖未必一定需要，但未控制多孔質離子交換體的氣泡形狀或尺寸，可在系統內共存如甲醇、硬脂醇等醇類；硬脂酸等羧酸；辛烷、十二烷等碳氫化合物。

聚合起始劑對利用熱與光照射而產生自由基的化合物頗為適用。聚合起始劑可為水溶性，亦可為油溶性，可舉例



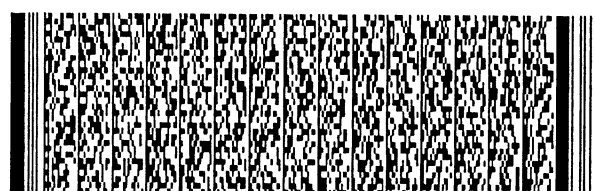
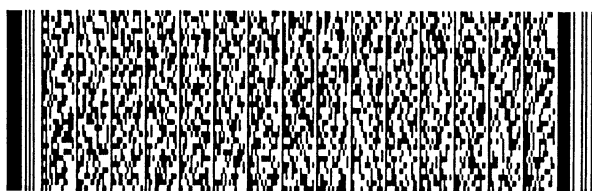
五、發明說明 (16)

如：偶氮二異丁腈、偶氮環己腈、偶氮環己烷碳腈、過氧化苯甲醯、過硫酸鉀、過硫酸銨、過氧化氫-氯化亞鐵、過硫酸鈉-酸性亞硫酸鈉、四甲基二硫化雙甲硫羰醯等。

其中，依情況亦有即便不添加聚合起始劑，僅利用加熱或僅利用光照射便可進行聚合的系統，因此在此類系統中便不需要添加聚合起始劑。

將未含離子交換基的油溶性單體、界面活性劑、水及聚合起始劑予以混合，而形成油中水滴型乳液時的混合方法並無特別的限制，可將各成分統籌一次混合的方法，或者亦可採用先將油溶性單體、界面活性劑及屬於油溶性聚合起始劑的油溶性成分、以及屬於水或水溶性聚合起始劑的水溶性成分，分別均勻溶解之後，在將各成分予以混合的方法等。供形成乳液用的混合裝置並無特別的限制，可採用普通的混煉機、均質機、高壓均質機等，配合獲得標的乳液粒徑，僅要選擇適當裝置便可。此外，相關混合條件亦無特別限制，可任意設定可獲得標的乳液粒徑的攪拌旋轉數或攪拌時間。

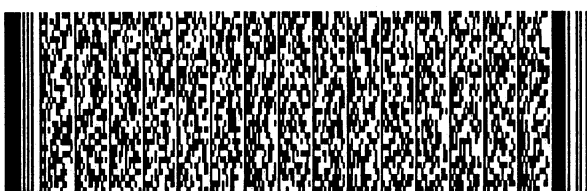
使依此方式所獲得的油中水滴型乳液產生聚合的聚合條件，依照聚合起始劑可選擇各種條件。譬如當聚合起始劑係採用偶氮二異丁腈、過氧化苯甲醯、過硫酸鉀等的情況時，僅要在非活性環境下的密封容器內，於30~100℃下施行1~48小時加熱聚合的話便可。當起始劑係使用過氧化氫-氯化亞鐵、過硫酸鈉-酸性亞硫酸鈉等之情況時，僅要在非活性環境下的密封容器內，於0~30℃下施行1~48



五、發明說明 (17)

小時加熱聚合的話便可。待聚合結束後，取出內容物，利用異丙醇等溶劑施行索克斯果特(S Soxhlet)萃取，俾去除未反應單體與殘餘界面活性劑之後便獲得多孔質體。

將離子交換基導入利用聚合步驟所獲得多孔質體的方法，並無特別的限制，可採用如高分子反應或接枝聚合等週知方法。譬如導入磺酸基的方法，若多孔質體屬於苯乙烯-二乙烯苯共聚物等的話，便有如採用氯化硫酸、濃硫酸、或發煙硫酸的磺化方法；將自由基起始劑或鏈轉移基導入多孔質體中之情況時，則有將苯乙烯磺酸鈉或丙烯酸鹽胺-2-甲基丙烷磺酸進行接枝聚合的方法；同樣的在將縮水甘油甲基丙烯酸酯施行接枝聚合之後，再利用官能基轉換而導入磺酸基的方法等。此外，導入第四級銨基的方法，若多孔質體屬於苯乙烯-二乙烯苯共聚物等的話，則可舉例如：在利用氯化甲基甲醚等導入氯化甲基之後，再與第三級胺進行反應的方法；利用氯化甲基苯乙烯與二乙烯苯進行共聚合而製造多孔質體，然後再與第三級胺進行反應而導入的方法；將自由基起始劑或鏈轉移基導入於多孔質體中，並使N,N,N-三甲基銨乙基丙烯酸酯或N,N,N-三甲基銨丙基丙烯酸鹽胺進行接枝聚合的方法；同樣的再使縮水甘油甲基丙烯酸酯進行接枝聚合之後，再利用官能基轉換導入第四級銨基的方法等。此外，導入甜菜鹼的方法，可舉例如：再利用上述方法將第三級胺導入於多孔質體中之後，再與單碘醋酸產生反應而導入的方法等。此外，所導入的離子交換基，可舉例如：羧酸基、亞胺二醋



五、發明說明 (18)

酸基、磺酸基、磷酸基、磷酸酯基等陽離子交換基；第四級銨基、第三級胺基、第二級胺基、第一級胺基、聚乙烯亞胺、第三銨基、銨基等陰離子交換基；甜菜鹼、磺基甜菜鹼等兩性離子交換基。

本發明之電式脫離子水製造裝置中所採用的脫離子模組，譬如圖1所示，將形成板狀的多孔質交換體100，填充於由連接於在框體103一端的陽離子交換膜101，與密封連接於另一端的陰離子交換膜102所構成的內部空間104中，而形成脫離子模組101A；或者如圖2所示，將形成板狀的多孔質離子交換體100a，填充於由連接於在框體103一端的陽離子交換膜101，及密封連接於框體103a與框體103b之間的中間離子交換膜105所構成的第一內部空間104a中，然後再將形成板狀的多孔質離子交換體100b，填出於由中間離子交換膜105與密封連接於框體103b另一端上的陰離子交換膜102所構成的第二內部空間104b內而所形成的脫離子模組10B。換句話說，本發明之填充於多孔質離子交換體的脫離子模組之形態，僅要達成脫離子水製造目的的話便可，其餘並無特別限制，亦可將習知脫離子模組的離子交換體，取代使用本發明多孔質離子交換體的填充形態。再者，本發明之脫離子模組可不使用框體，預先將離子交換膜與多孔質離子交換體，採用黏著劑等予以貼合而製得，可簡化電式脫離子水製造裝置的組裝作業。

另外，圖中如虛線所示，在框體103, 103a, 103b上，於其上邊、下邊分別設有流入口與流出口，俾可流通於框體



五、發明說明 (19)

103, 103a, 103b 的內部空間中。

本發明之電式脫離子水製造裝置係具備有上述脫離子模組，僅要屬於電式排除被多孔質離子交換體所捕捉到的雜質離子，而製造脫離子水的裝置的話便可，其餘並無特別的限制，可舉例如：平板型、圓筒型及螺旋型電式脫離子水製造裝置。平板型電式脫離子水製造裝置係可採用如：由具備有在陽離子交換膜與陰離子交換膜間填充多孔質離子交換體的脫鹼室、隔著上述陽離子交換膜、陰離子交換膜而設於脫鹼室二側的濃縮室、以及配設於該等二側的陽極與陰極所構成的裝置；或者在具備有：由陽離子交換膜、及配置於陽離子交換膜與陰離子交換膜間的中間離子交換膜所形成的第一小脫鹼室中，以及在由該中間離子交換膜與陽離子交換膜所形成的第二小脫鹼室中，分別填充多孔質離子交換體而所形成的脫鹼室；隔著上述陽離子交換膜、陰離子交換膜而設置於脫鹼室二側的濃縮室；以及配置於該等二側的陽極與陰極所形成的裝置。

以下，參照圖3說明本發明實施形態之電式脫離子水製造裝置。在圖3中，1係脫鹼室，2係濃縮室，構成該等脫鹼室1係製作如上述的模組品。在本例中，依已導入兩性離子交換基的多孔質離子交換體100c，形成被陰離子交換膜102與陽離子交換膜101所包挾的方式進行填充而形成脫離子模組10A。脫離子模組10A係相間隔並列配設複數個。在各脫離子模組10A, 10A之間，隔著由形成框狀的橡膠迫緊等水密構件所構成之分隔物(未圖式)，依此方式所形成

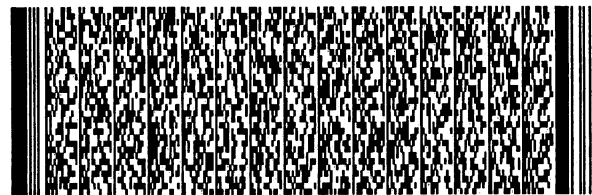
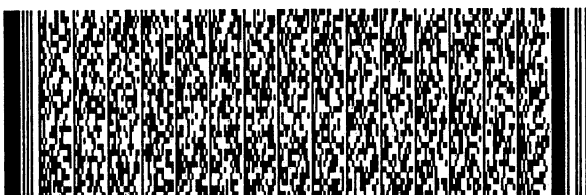


五、發明說明 (20)

的空間部便構成濃縮室2。在脫鹼室1與濃縮室2交插排列體的二側，配置陽極110與陰極109，在陽極110、陰極109附近分別設有分隔膜113, 114，並將該分隔膜113與陽極110間的空間部設定為陽極室111，將該分隔膜114與陰極109間的空間部設定為陰極室112。在圖3中，由於圖示的關係，多孔質離子交換體100c與配置於其二端的陰離子交換膜102、陽離子交換膜101，雖形成隔離的狀態，但是實際上多孔質離子交換體100c與陰離子交換膜102、陽離子交換膜101係相密接的。此外，在後述的圖4～圖7中，形成脫鹼室的多孔質離子交換體與離子交換膜亦是密接著的。

圖3所示電式脫離子水製造裝置係依如下述進行操作。首先，使被處理水流入於脫鹼室1內，使濃縮水流入於濃縮室2內，且在陽極室111、陰極室112中分別流入電極水。濃縮水，係同樣的使用通常供給脫鹼室1的被處理水。此外，將電壓施加於陽極110、陰極109之間，並在被處理水、濃縮水流動方向的垂直方向上，流通直流電流。流入於脫鹼室1內的被處理水，當流通於由多孔質離子交換體之巨孔與多微孔所構成的連續氣泡構造內之時，已導入於該連續氣泡構造內的離子交換基之離子將被捕捉，而該離子將通過陽離子交換膜101, 102而被排除於濃縮室2內。

圖4～圖7所示係另一實施形態之電式脫離子水製造裝置。因為脫離子模組數係依照處理能力等使用條件而適當的決定，在圖4～圖7中，在簡化圖面之目的下，顯示二個脫

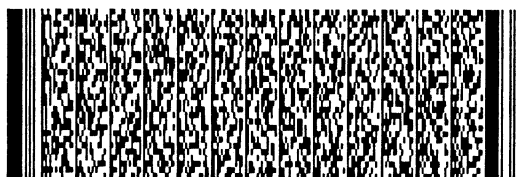


五、發明說明 (21)

離子模組。另外，相同構造要件便賦予相同元件編號，並省略說明，主要針對不同點進行說明。在圖4中，不同於圖3之點，在於改變構成脫離子模組的多孔質離子交換體種類。圖4之裝置所採用的脫離子模組10A係分別製作塊狀的已導入兩性離子交換基的多孔質兩性離子交換體100c、已導入陽離子交換基的多孔質陽離子交換體100d、已導入陰離子交換基的多孔質陰離子交換體100e，並由被處理水流入端起，依序層積多孔質兩性離子交換體100c、多孔質陽離子交換體100d、多孔質陰離子交換體100e、多孔質陽離子交換體100d、多孔質陰離子交換體100e，俾形成被陰離子交換膜102與陽離子交換膜101所包挾的構造形態。

在圖5中，不同於圖3之點，在於改變構成脫離子模組之多孔質離子交換體種類。圖5之裝置所使用的脫離子模組10A係使多孔質陽離子交換體100d與多孔質陰離子交換體100e，互相抵接於多孔質離子交換體上，並使該抵接面的背面二側形成被陰離子交換膜102與陽離子交換膜101包挾的構造形態。

在圖6中，不同於圖3之點，在於改變構成脫離子模組之多孔質離子交換體種類，以及串聯二個脫離子模組，其中一者之脫離子模組的流出水，成為另一脫離子模組的被處理水。換句話說，圖6之裝置所使用的脫離子模組10A，分別將已導入陽離子交換基的多孔質陽離子交換體100d，與已導入陰離子交換基的多孔質陰離子交換體100e，分別填充呈被陰離子交換膜102與陽離子交換膜101包圍的狀態，



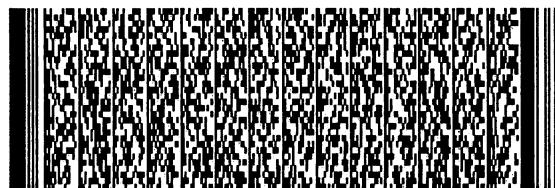
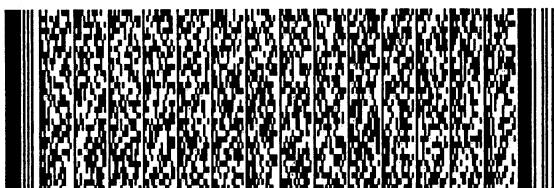
五、發明說明 (22)

並分別設定為脫陽離子模組 $10A_1$ 與脫陰離子模組 $10A_2$ ，且將脫陰離子模組 $10A_2$ 之流出水設定為脫陽離子模組 $10A_1$ 的被處理水。

圖3～圖6之裝置中所使用的脫離子模組中，均可採用圖1所示脫離子模組 $10A$ 。

此外，在圖7之裝置中所使用的脫離子模組，可使用圖2所示脫離子模組 $10B$ 。換句話說，圖7之裝置係由一端的陽離子交換膜 101 、另一端的陰離子交換膜 102 、以及位於陽離子交換膜 101 與陰離子交換膜 102 間之中間離子交換膜 105 ，劃分出二個小脫鹼室 $1a, 1b$ ，在靠陽離子交換膜 101 端的小脫鹼室 $1b$ 中，填充多孔質兩性交換體、或填充多孔質陰離子交換體與多孔質陽離子交換體的層積體 $100f$ ，另在靠陰離子交換膜 102 的小脫鹼室 $1a$ 中，則填充多孔質陰離子交換體 $100e$ ，而構成脫鹼室 1 ，並隔著陽離子交換膜 101 、陰離子交換膜 102 ，在脫鹼室二側設置濃縮室 2 ，俾形成將該等脫鹼室 1 與濃縮室 2 配置於陽極 110 與陰極 109 間的構造。在本例中，中間離子交換膜 105 係使用陰離子交換膜。

圖7之電式脫離子水製造裝置係依如下述進行操作。首先，使被處理水流入於小脫鹼室 $1a$ 內，其次使小脫鹼室 $1a$ 的流出水流入於相鄰的另一小脫鹼室 $1b$ 中，並使濃縮水流入於濃縮室 2 內，且分別使電極水流入於陽極室 111 、陰極室 112 中。濃縮水通常係使用與供應給小脫鹼室 $1a$ 之被處理水相同者。此外，將電壓施加於陽極 110 、陰極 109 之



五、發明說明 (23)

間，並使直流電流通於被處理水、濃縮水之流動方向的垂直方向上。流入於小脫鹼室1a內的被處理水係當流通於由多孔質陰離子交換體100e之巨孔與多微孔所構成的連續氣泡構造內之時，導入於該連續氣泡構造內的離子交換基之離子將被捕捉並被去除。此外，小脫鹼室1a之流出水在流通於多孔質兩性離子交換體、或由多孔質陰離子交換體、多孔質陽離子交換體之層積體100f的巨孔或多微孔所構成的連續氣泡構造內之時，導入於該連續氣泡構造內的離子交換基之離子將被捕捉並被去除。濃縮水將使各濃縮室上升，並接收經由陽離子交換膜101與陰離子交換膜102而移動至的雜質離子，將濃縮雜質離子的濃縮水排出於系統之外。

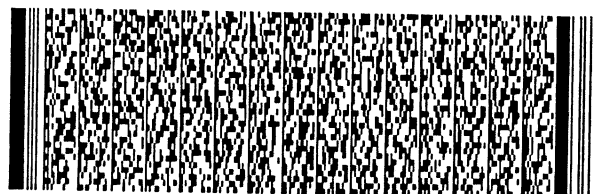
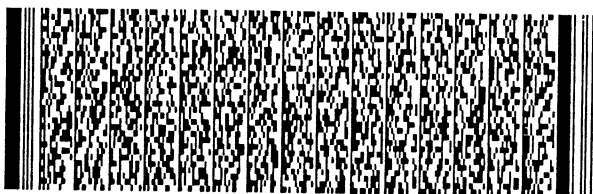
[實施例]

其次，舉實施例更具體說明本發明。為此僅為例示而已，並非限制本發明。

實施例1-1

(多孔質陽離子交換體之製造)

將苯乙烯27.7g、二乙烯苯6.9g、偶氮二異丁腈0.14g、及山梨糖醇單油酸酯3.8g予以混合，並均勻溶解。其次，將該苯乙烯/二乙烯苯/偶氮二異丁腈/山梨糖醇單油酸酯混合物，添加於450mL純水中，採用均質機以2萬轉/分進行攪拌2分鐘，而獲得油中水滴型乳液。經乳化結束後，便將油中水滴型乳液移往不銹鋼製壓力鍋中，經利用氮充分取代後再密封，然後於靜置下於60℃下進行24小時的聚



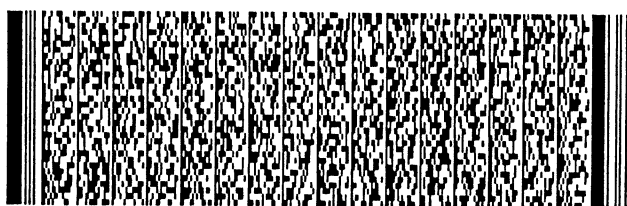
五、發明說明 (24)

合。待聚合完成後，取出內容物，利用異丙醇施行18小時的索克斯果特(S Soxhlet)萃取，俾去除未反應單體與山梨糖醇單油酯之後，於40℃下減壓乾燥一晝夜。將依此方式所獲得由苯乙烯/二乙烯苯共聚物所構成的交聯成分，分取含有14莫耳%的多孔質體5g，並添加四氯乙烷500g，於60℃下施行30分鐘加熱之後，冷卻至室溫。然後，徐緩添加氯化硫酸25g，於室溫下進行反應24小時。然後，添加醋酸，並將反應物投入於大量水中，經水洗、乾燥後獲得多孔質陽離子交換體。此多孔質體的離子交換容量，以乾燥多孔質體換算為4.0mg當量/g。利用使用EPMA的硫原子製圖，確認到磺酸基已均勻導入多孔質體內。此外，圖8所示SEM觀察結果，此多孔質體的內部構造具有連續氣泡構造，且平均粒徑30 μm 的巨孔大部分重疊著，由巨孔與多微孔重疊所形成之多微孔直徑平均值為5 μm ，總細孔容積為10.1mL/g。此外，將上述多孔質體切成厚度10mm，經測量水穿透速度為14,000L/分 $\cdot\text{m}^2\cdot\text{MPa}$ ，顯示良好的水穿透性。

實施例1-2

(多孔質陰離子交換體之製造)

除取代苯乙烯27.7g，改用對氯甲基苯乙烯18.0g，並採用二乙烯苯17.3g、偶氮二異丁腈0.26g之外，其餘均如同實施例1-1進行油中水滴型乳液聚合，而製得含50莫耳%之由對氯甲基苯乙烯/二乙烯苯共聚物所構成交聯成分的多孔質體。分取此多孔質體5g，並添加二氧環己烷500g，於



五、發明說明 (25)

80 °C 下施行30分鐘加熱之後，冷卻至室溫。然後，徐緩添加三甲胺(30%)水溶液65g，於50 °C下進行反應3小時後，在室溫下放置一晝夜。經反應結束後，取出多孔質體，經丙酮洗淨後，再經水洗、乾燥後便獲得多孔質陽離子交換體。此多孔質體的離子交換容量，以乾燥多孔質體換算為2.5mg當量/g。利用SIMS確認到三甲胺基已均勻導入於多孔質體內。此外，SEM觀察結果，此多孔質體的內部構造具有連續氣泡構造，且平均粒徑30 μm 的巨孔大部分重疊著，由巨孔與多微孔重疊所形成之多微孔直徑平均值為4 μm ，總細孔容積為9.9mL/g。此外，將上述多孔質體切成厚度10mm，經測量水穿透速度為12,000L/分·m²·MPa，顯示良好的水穿透性。

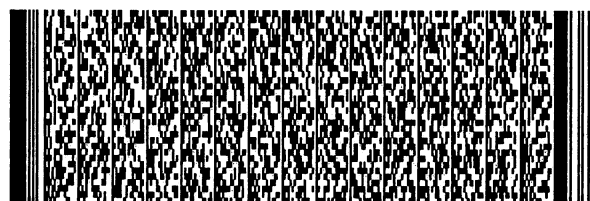
比較例1-1

除取代偶氮二異丁腈0.14g，改用過硫酸鈉0.60g，以及將山梨糖醇單油酸酯的使用量，由3.8g改為15.5g之外，其餘均施行如同實施例1-1的操作，而獲得多孔質陽離子交換體。雖所獲得多孔質體的離子交換容量，以乾燥多孔質體換算為4.0mg當量/g，總細孔容積為9.2mL/g，但是多微孔直徑的平均值則為0.2 μm 的較小值，進行如同實施例1-1的水穿透速度測量，為40L/分·m²·MPa。

實施例1-3

(脫離子模組之製作)

將實施例1-1與1-2所獲得的多孔質陽離子交換體、多孔質陰離子交換體、及多孔質兩性離子交換體，切斷成長



五、發明說明 (26)

100mm、橫100mm、寬8mm大小，分別形成5個小區塊。換句話說，將多孔質兩性離子交換體100c、多孔質陽離子交換體100d、多孔質陰離子交換體100e分別製成小區塊狀。由被處理水流入端起，依序層積多孔質兩性離子交換體100c、多孔質陽離子交換體100d、多孔質陰離子交換體100e、多孔質陽離子交換體100d、多孔質陰離子交換體100e，並將其填充為被陰離子交換膜102與陽離子交換膜101所包挾的狀態，而獲得如圖4裝置所使用的脫離子模組。

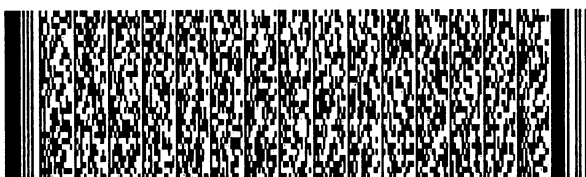
實施例1-4

(電式脫離子水製造裝置之製造及運轉)

使用所獲得的脫離子模組，製造電式脫離子水製造裝置。電式脫離子水製造裝置係由脫鹼室1室、陽極室1室、陰極室1室所構成的裝置。在脫鹼室與陽極室之間、脫鹼室與陰極室之間，分別插入分隔物而形成濃縮室。將自來水經逆滲透膜處理而所獲得導電率 $3.6 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的水當作被處理水，供應給此電式脫離子水製造裝置中，並進行運轉。利用電式脫離子水製造裝置的操作電流 0.40A ，獲得比阻抗 $5.0\text{M } \Omega\text{cm}$ 的處理水。此時的操作電壓為 20V 。

比較例1-2

取代連續氣泡構造的多孔質離子交換體，而改用將苯酚甲醛120B與苯酚甲醛402BL，依形成相同等量的離子交換容量之方式進行混合，除此之外，其餘利用如同實施例1-4相同的條件，運轉電式脫離子水製造裝置。將自來水



五、發明說明 (27)

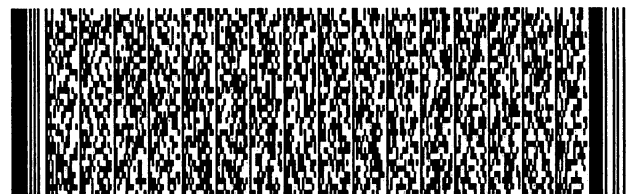
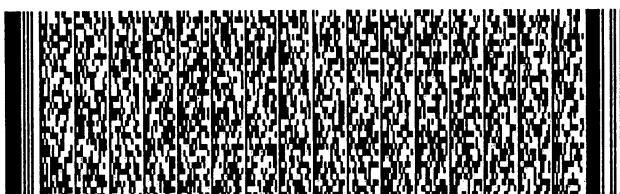
經逆滲透膜處理而所獲得導電率 $3.6 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的水當作被處理水，供應給此電式脫離子水製造裝置中，並進行運轉。利用電式脫離子水製造裝置的操作電流 0.40A ，獲得比阻 $5.0\text{M} \Omega\text{cm}$ 的處理水。此時的操作電壓為 30V 。

將實施例1-4比較於比較例2，藉由將離子交換體設定為多孔質離子交換體，便可確認到降低電式脫離子水製造裝置的操作電壓，而可節約消耗電力。此外，脫離子模組的製造，於比較例1中必須在濕潤狀態下均勻的填充離子交換樹脂，在製作上頗為辛苦；相反的，在實施例1-3及1-4中，則無須均勻填充離子交換樹脂的作業，屬較容易者。

依此本發明之多孔質離子交換體係具特定連續氣泡構造的離子交換體，屬於與習知離子凝聚型多孔質體完全不同的新穎構造。尤其是該多孔質體可保持強度，並將細孔容積與比表面積變為特別大。依照本發明之脫離子模組的話，填充於離子交換膜間之空間內的多孔質離子交換體，可形成譬如平板狀或圓筒狀，且因為可使用容易切斷的聚合物材料，因此組裝容易且構造簡單。此外，本發明之電式脫離子水製造裝置因為脫鹼效率較高，因此降低運轉時的電壓，並形成可減少消耗電力的省電型。

再者，相關本發明之多孔質離子交換體中，陽離子交換樹脂係可適當使用為固體酸觸媒。針對此進行說明。

換句話說，本發明之多孔質離子交換體係具有平均粒徑 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ (最好 $10 \sim 100 \mu\text{m}$)多微孔的連續氣泡構造。如此的話，藉由多孔質離子交換體構造形成如上述的連續氣



五、發明說明 (28)

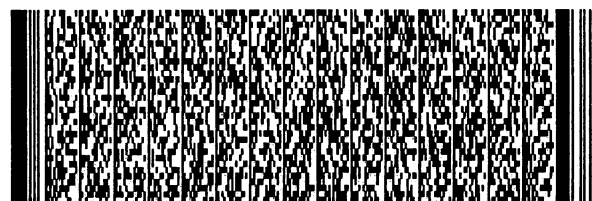
泡構造，便可形成均勻的巨孔組與多微孔組，同時相較於日本專利特公昭62-42658號公報中所記載的粒子凝聚型多孔質體，前者的細孔容積或比表面積將變得特別大。因此，若將其當作固體酸觸媒使用的話，便可大幅提昇觸媒活性，屬極有利。

使用為固體酸觸媒的多孔質離子交換體，基本上屬於上述多孔質離子交換體，在固體酸觸媒之情況時，便當作離子交換基而導入陽離子交換基。

所導入的離子交換基，可舉例如：羧酸基、亞胺二醋酸基、磺酸基、磷酸基等的陽離子交換基。

本發明之固體酸觸媒譬如可使用於酯化、酯之加水分解等有機反應中，特別係使用將所供應的反應原料，一邊在反應蒸餾塔中進行反應，一邊利用沸點差將反應生成物連續取出於反應系統外的反應蒸餾法，因為可維持充分高的觸媒活性，且可大幅提昇由原料或生成物、或該等混合物所構成氣體或液體的穿透性，就此觀點而言乃屬較佳狀況。

本發明之固體酸觸媒填充於反應塔的填充形態，並無特別限制，譬如直接原樣填充配合反應塔內形狀而所製作者的方法；分割成複數塊狀，再將其積層的填充方法；其中部分組合習知使用粒狀陽離子交換樹脂之層的方法等。再者，可填充將本發明固體酸觸媒與支撐構件經施行加工成型者。此情況下，反應塔內的固體酸觸媒支撐強度較高，即便反應塔內的通液速度較高的情況下仍可使用。



五、發明說明 (29)

實施例2-1

(多孔質陽離子交換體之製造)

使用上述實施例1-1之多孔質陽離子交換體。將此多孔質體切成10mm厚度，經測量水穿透速度及空氣穿透速度，分別為14,000L/分·m²·MPa、3,600 m³/分·m²·MPa，顯示出優越的穿透性。

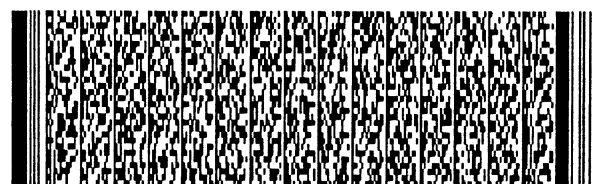
比較例2-1

使用上述比較例1-1之多孔質陽離子交換體。如同實施例2-1，測量水穿透速度及空氣穿透速度，分別為40L/分·m²·MPa、30 m³/分·m²·MPa，顯示穿透性差劣。

實施例2-2

(利用反應蒸餾的醋酸甲酯加水分解反應)

採用內徑25mm之設有殼套之管柱為反應蒸餾塔，在下半部填充直徑4mm玻璃製螺旋狀物至高度800mm，並當作回收部。將實施例2-1所獲得的多孔質陽離子交換體切成直徑25mm、高度800mm大小，並當作固體酸觸媒而填充於上半部，並將其當作反應部。填充量以乾燥重量計為27.5g。在此反應蒸餾塔中，將醋酸甲酯/甲醇混合液(莫耳比1.0/0.4)，從反應部下端，以100g/小時的速度進行供應，此外將水從反應部上端以100g/小時的速度進行供應，並進行反應。供給液均加溫至65℃後再供應，在反應蒸餾塔的殼套中循環著65℃熱水，蒸餾器中的液體加熱至85℃並全還流進行運轉。反應穩定後，測量加水分解率(反應率)，獲得平均97%的反應率。



五、發明說明 (30)

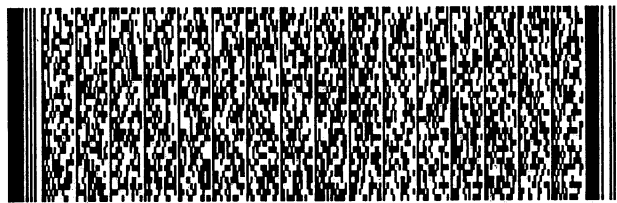
比較例2-2

在內徑25mm之設有殼套之管柱中，填充相當乾燥重量27.5g之水濕潤狀態苯酚甲醛15WET。在此管柱中，通過醋酸甲酯/甲醇混合液(莫耳比1.0/0.4)與水，依相同重量混合的液體。另外，供給液係加溫至50℃後再供應，在管柱中則循環50℃的熱水。反應率係隨通液速度的降低而上升，當通液速度為150mL/小時之時，反應率為55%。但是，即便通液速度低於150mL/小時的話，亦無法確認到反應率的上升。

由本發明之多孔質離子交換體所構成的固體酸觸媒，因為陽離子交換基密度較高，且具有較大的細孔容積與比表面積，因此顯示出較高的觸媒活性，同時由原料或生成物、或其混合物所構成的氣體或液體之穿透性便較優越，所以有機反應佳，並可進行短時間且高反應率的反應。不僅可使用於通常的有機反應程序，亦可當作反應蒸餾用固體酸觸媒，而應用於廣泛的用途領域。

其次，利用類似上述多孔質離子交換體的手法，針對有效的當作吸附劑、層析用填充材及離子交換體用的其他發明進行說明。

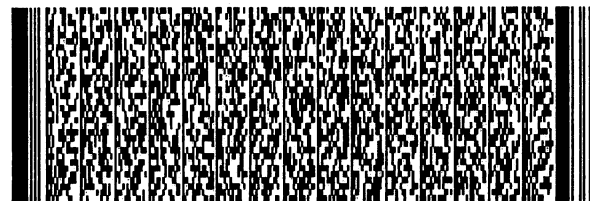
本發明之有機多孔質體與有機多孔質離子交換體之基本構造，係在相互連接的巨孔與巨孔壁內，具有平均粒徑1~1000 μm (最好5~100 μm)之多微孔的連續氣泡構造，且在上述巨孔與上述多微孔所形成的氣泡內壁上，更形成平均孔徑5~800nm(最好5~500nm)之非連續孔的微孔。換句



五、發明說明 (31)

話說，連續氣泡構造通常具有重疊平均粒徑 $2 \sim 5000 \mu\text{m}$ 之巨孔與巨孔，因為此重疊部分形成共通開口的多微孔，所以此部重量份便屬於開放孔構造。開放孔構造若流通液體或氣體的話，該巨孔與該多微孔所形成的氣泡構造內便形成流路。巨孔與巨孔的重疊在1個巨孔中，有 $1 \sim 12$ 個，較多有 $3 \sim 10$ 個。若多微孔的平均粒徑低於 $1 \mu\text{m}$ 時，因為液體穿透時或氣體穿透時的壓力損耗將變大，所以最好不要；反之，若多微孔的平均粒徑大於 $1000 \mu\text{m}$ 時，液體或氣體與多孔質離子交換體間的接觸將不足，結果吸附特性或離子交換特性將降低，所以最好不要。有機多孔質體與有機多孔質離子交換體的構造，藉由形成如上述的連續氣泡構造，而均勻的形成巨孔組與多微孔組，同時相較於F. Svec, Science, 273, 205 ~ 211 (1996)等中所揭示的粒子凝聚型多孔質離子交換體之下，細孔容積將變得特別大。

再者，藉由將上述平均孔徑 $5 \sim 800\text{nm}$ 的微孔，導入於氣泡構造內壁，便可將比表面積變得特別大。該微孔係由不定形狀的微小凹凸所形成，其平均孔徑可利用習知的氮吸附法或水銀擠入法求得。若微孔的平均粒徑低於 5nm 的話，不僅比表面積不致有多大的增加，同時即便當作層析用填充劑使用時，亦較難獲得優越的性能，因此最好不要；反之，若微孔的平均粒徑超過 800nm 的話，有機多孔質體或有機多孔質離子交換體的強度將降低，因此最好不要。本發明之有機多孔質體與有機多孔質離子交換體的比表面積，雖本發明之有機多孔質體與有機多孔質離子交換

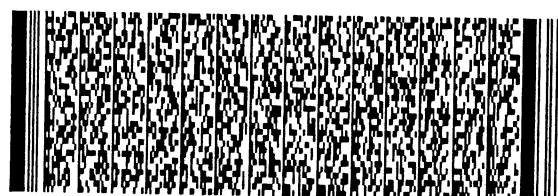
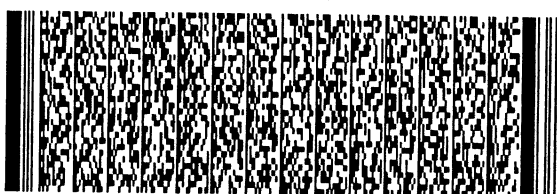


五、發明說明 (32)

體的比表面積，隨多孔質體的總細孔容積之設定而有頗大的變化，但是在 $10 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內均可任意設定。本發明之有機多孔質體或有機離子多孔質體的比表面積，因為在習知多孔質狀合成吸附劑或離子交換樹脂中，最多僅不過為 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ，因此可使用超越習知從未有的高細孔容積。特別係當將本發明之有機多孔質體當作吸附劑使用的情況時，比表面積在 $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內的話，就吸附效率將特別提昇的觀點，屬於比較佳的狀況。比表面積可利用BET法求得。

再者，該多孔質體與有機多孔質離子交換體係具有 $1 \sim 50 \text{ mL/g}$ 的總細孔容積。若總細孔容積低於 1 mL/g 的話，因為平均單位截面積的穿透液體或氣體量將變小，且處理能力將降低，因此最好不要。反之，若總細孔容積超過 50 mL/g 的話，該多孔質體與有機多孔質離子交換體的強度將明顯降低，因此最好不要。總細孔容積在習知的多孔質離子交換體中，因為最多不過為 $0.1 \sim 0.9 \text{ mL/g}$ ，因此可使用超越習知從未有之 $1 \sim 50 \text{ mL/g}$ （最好 $5 \sim 50 \text{ mL/g}$ ）的高細孔容積。

再者，該多孔質體與有機多孔質離子交換體的液體及氣體穿透性，採用代表液體的水，與代表氣體的空氣，當將該多孔質體與有機多孔質離子交換體的厚度設定為 10 mm 時，最好穿透速度分別在 $100 \sim 100000 \text{ L/分} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{MPa}$ 、 $100 \sim 50000 \text{ m}^3/\text{分} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{MPa}$ 的範圍內。若穿透速度、總細孔容積及比表面積在上述範圍內的話，當將其使用為吸附



五、發明說明 (33)

劑、離子交換體、或層析用填充劑之情況時，液體或氣體的接觸面積將變大，且液體或氣體的流通將變通暢，此外因為具有充分的機械強度，因此可發揮優越的性能。形成連續氣泡之骨架部分的材料係具交聯構造有機聚合物材料。且該聚合物材料相對於構成聚合物材料的總構造單位，最好含有10~90莫耳%的交聯構造單位。若交聯構造單位低於10莫耳%的話，因為機械強度將不足，因此最好不要；反之，若超過90莫耳%的話，將離子交換基的導入將變為困難，而將導致離子交換容量的降低，因此最好不要。

該聚合物材料的種類並無特別的限制，譬如可舉例如：聚苯乙烯、聚(α -甲基苯乙烯)、聚氯化乙烯苄基等苯乙烯系聚合物；聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴；聚氯化乙烯、聚四氟乙烯等聚(聚鹵化烯烴)；聚丙烯腈等腈系聚合物；聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯等(甲基)丙烯酸系聚合物；苯乙烯-二乙烯苯共聚物、氯化乙烯苄基-二乙烯苯共聚物等。上述聚合物係可為將單獨的單體施行聚合而所獲得的齊聚物，亦可將複數的單體施行聚合而所獲得的共聚物，此外亦可為混摻二種以上聚合物者。在該等有機聚合物材料中，就離子交換基導入的容易性與機械強度的強度而言，最好為以苯乙烯-二乙烯苯共聚物或氯化乙烯苄基-二乙烯苯共聚物為材料者。本發明之有機多孔質體或有機多孔質離子交換體的連續氣泡構造，利用SEM照片可比較容易觀察。此外，巨孔孔徑與多微孔孔徑亦可利用SEM觀



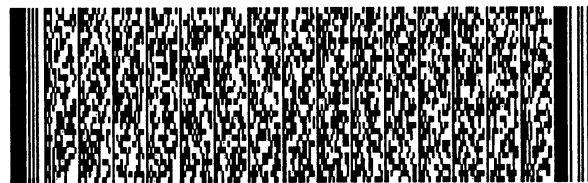
五、發明說明 (34)

察而決定。

當將本發明之有機多孔質體當作吸附劑使用的情況時，譬如在圓筒型管柱或方形管柱中，將有機多孔質體切割呈可插入該管柱中的形狀，並當作吸附劑而填充，若在其中流通含有苯、甲苯、苯酚、石蠟等疏水性物質之被處理水的話，上述疏水性物質便將有效率的被該吸附劑所吸附。習知多孔質狀合成吸附劑之比表面積與細孔容積，因為最大者亦不過 $10\text{m}^2/\text{g}$ 與 $0.9\text{mL}/\text{g}$ ，因此本發明之吸附劑便較習知型吸附劑，可獲得數倍以上的吸附能力。

當將本發明之有機多孔質體當作層析用填充劑使用的情況時，譬如在圓筒型管柱或方形管柱中，將有機多孔質體切割呈可插入該管柱中的形狀，並當作吸附劑而填充，若在其中流通含有蛋白質或酵素之類高分子化合物的被處理液的話，因為可保持強度，且接觸面積將變大，因此便可充分的進行上述蛋白質或酵素的高分子量成分劃分。在習知連續氣泡構造之無機孔質體中，因為微孔最大為 100nm ，因此本發明之層析用填充劑較習知型填充劑，可獲得較優越的高分子成分劃分。層析可舉例如：離子層析、反相液體層析、及順相液體層析。

本發明之有機多孔質離子交換體係離子交換基均勻分布，且具有 0.5mg 當量/ g 乾燥多孔質體以上，最好 2.0mg 當量/ g 乾燥多孔質體以上的離子交換容量。若離子交換容量低於 0.5mg 當量/ g 乾燥多孔質體的話，因為離子交換能力將降低，因此最好不要。此外，若離子交換基的分布不均

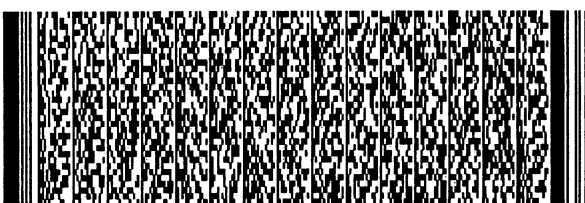


五、發明說明 (35)

勻的話，因為離子交換反應將產生分散不均，造成離子捕捉率降低，而頗難高速的進行離子交換處理，因此最好不要。另外，所謂「離子交換基均勻分布於多孔質體內」係指離子交換基的分布至少屬於 μm 級的均勻。離子交換基的分布狀況利用EPMA或SIMS等，便可比較簡單的確認。導入於有機多孔質離子交換體中的離子交換基，可舉例如：磺酸基、羧酸基、亞胺二醋酸基、磷酸基、磷酸酯基等陽離子交換基；第四級銨基、第三級胺基、第二級胺基、第一級胺基、聚乙烯亞胺、第三銨基、銨基等陰離子交換基；甜菜鹼、磺基甜菜鹼等兩性離子交換基。

本發明之有機多孔質體與有機多孔質離子交換體係在相互連接的巨孔與巨孔構造之壁內，具有平均粒徑 $1\sim1000\mu\text{m}$ 之多微孔的連續氣泡構造，且在由上述巨孔與上述多微孔所形成的氣泡構造壁內，更具有平均孔徑 $5\sim800\text{nm}$ 非連續孔的微孔。此有機多孔質係具有特定連續氣泡構造，與習知的粒子凝聚型多孔質體完全不同的新穎構造，並可保持多孔質體的強度，且可將細孔容積或比表面積變得特別大。

再者，上述有機多孔質體之製造方法的其中一例如下示。換句話說，該有機多孔質體係將未含離子交換基的油溶性單體、對可聚合該油溶性單體之聚合物屬貧溶劑且溶解油溶性單體的沉澱劑、界面活性劑與水、以及配合需要的聚合起始劑予以混合而調製油中水滴型乳液，然後在進行聚合而製得。



五、發明說明 (36)

未含離子交換基的油溶性單體，係指如未含有羧酸基、磺酸基、第四級銨基等離子交換基，且對水的溶解性較低之親油性單體。該等單體的具體例可舉例如：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯甲苯、氯化乙烯苄基、二乙烯苯、乙烯、丙烯、異丁烯、丁二烯、異丙烯、氯化丙烯、氯化乙烯、溴化乙烯、氯化亞乙烯、四氟乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、醋酸乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯等。該等單體可單獨使用一種或組合二種以上使用。但是，在本發明中，至少將二乙烯苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯等交聯性單體選擇為油溶性單體的一成分，其含量在總油溶性單體中為10~90莫耳%，最好為12~80莫耳%，就在利用後述步驟而導入較多離子交換基時，可獲得所需的機械強度的觀點而言，乃屬較佳狀況。

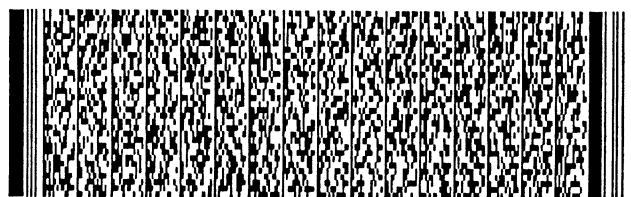
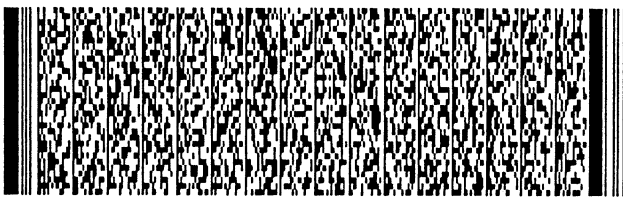
該對可聚合該油溶性單體之聚合物屬貧溶劑且溶解油溶性單體的沉澱劑，隨油溶性單體種類可有各種選擇。譬如當油溶性單體採用苯乙烯與二乙烯苯混合物之情況時，沉澱劑可採用如：己烷、庚烷、辛烷、異辛烷、壬烷等脂肪族碳氫化合物；1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-2-丁醇、甲基異丁基甲醇等醇類。該沉澱劑的添加量，係隨油溶性單體



五、發明說明 (37)

中的二乙烯苯含量而變動，相對於油溶性單體與沉澱劑總量為10～70%，最好選擇在20～60%範圍內。藉由上述沉澱劑的添加，譬如苯乙烯與二乙烯苯的初期聚合物較難溶解於油溶性單體等油份中，結果便依微粒狀沉澱，該等微粒狀物便形成聚集體，並使表面出現微小凹凸。若沉澱劑添加量過多的話，雖顯現出較多的微孔，卻有強度降低的傾向；反之，若過少的話，則較難顯現出微孔。此外，微孔的孔徑係配合適當選擇沉澱劑的調配量，或適當選擇交聯性單體與沉澱劑之調配比率，便可進行控制。形成上述微孔的方法，除添加上述沉澱劑之外，尚有如：添加屬油溶性單體之聚合物的直鏈狀聚合物之方法；將對可聚合該油溶性單體的聚合物屬於高溶劑的膨潤化劑，與上述沉澱劑同時添加的方法；以及合併採用上述直鏈狀聚合物、膨潤化劑或沉澱劑的方法。

界面活性劑係僅要在將未含離子交換基的油溶性單體與水進行混合之際，可形成油中水滴型(W/O)乳液的話便可，其餘並無特殊限制，可採用如：山梨糖醇單油酸酯、山梨糖醇單月桂酸酯、山梨糖醇單棕櫚酯、山梨糖醇單硬脂酸酯、山梨糖醇三油酸酯、聚環氧乙烷壬基苯醚、聚環氧乙烷硬脂醚、聚環氧乙烷山梨糖醇單油酸酯等非離子界面活性劑；油酸鉀、十二烷基苯磺酸鈉、磺基琥珀酸二辛基鈉等陰離子界面活性劑；氯化二硬脂基二甲基銨等陽離子界面活性劑；月桂基二甲基甜菜鹼等兩性界面活性劑。該等界面活性劑可單獨使用一種或組合二種以上使用。

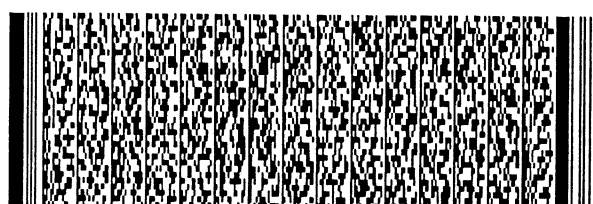
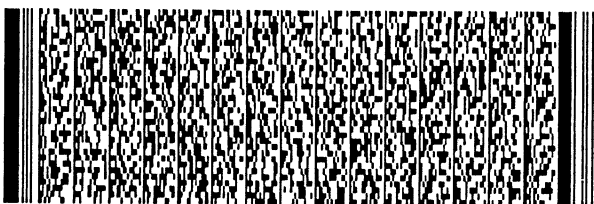


五、發明說明 (38)

另，所謂油中水滴型乳液係指油向為連續相，並在其中分散水滴的乳液。上述界面活性劑的添加量，雖因為隨油性單體種類與目的乳液粒子(巨孔)的大小而有大幅變動，而不可一概言之，但是相對於油性單體與界面活性劑總量，可選擇在約2~70%範圍內。

聚合起始劑係對利用熱與光照射而產生自由基的化合物頗為適用。聚合起始劑可為水溶性，亦可為油性，可舉例如：偶氮二異丁腈、偶氮環己腈、偶氮環己烷碳腈、過氧化苯甲醯、過硫酸鉀、過硫酸銨、過氧化氫-氯化亞鐵、過硫酸鈉-酸性亞硫酸鈉、四甲基二硫化雙甲硫羰醯等。其中，依情況亦有即便不添加聚合起始劑，僅利用加熱或僅利用光照射便可進行聚合的系統，因此在此類系統中便不需要添加聚合起始劑。

將未含離子交換基的油溶性單體、沈澱劑、界面活性劑、水及聚合起始劑予以混合，而形成油中水滴型乳液時的混合方法並無特別的限制，可將各成分統籌一次混合的方法，或者亦可採用先將油性單體、沈澱劑、界面活性劑及屬於油性聚合起始劑的油溶性成分、以及屬於水或水溶性聚合起始劑的水溶性成分，分別均勻溶解之後，在將各成分予以混合的方法等。供形成乳液用的混合裝置並無特別的限制，可採用普通的混煉機、均質機、高壓均質機、自轉・公轉式超級混煉機、真空攪拌脫泡混煉機等，配合獲得標的乳液粒徑，僅要選擇適當裝置便可。此外，相關混合條件亦無特別限制，可任意設定可獲得標的乳液



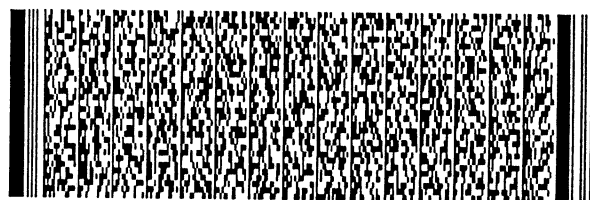
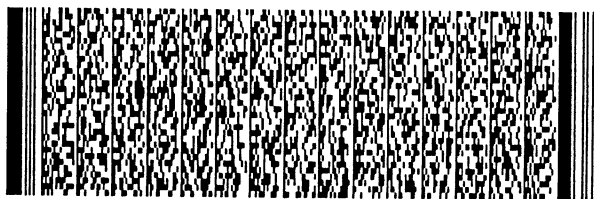
五、發明說明 (39)

粒徑的攪拌旋轉數或攪拌時間。另外，上述油性成分與水溶性成分的混合比，依重量比可任意設定在(油溶性成分/水溶性成分)=2/98~50/50，最好5/95~30/70的範圍內。

使依此方式所獲得的油中水滴型乳液產生聚合的聚合條件，依照聚合起始劑可選擇各種條件。譬如當聚合起始劑係採用偶氮二異丁腈、過氧化苯甲醯、過硫酸鉀等的情況時，僅要在非活性環境下的密封容器內，於30~100℃下施行1~48小時加熱聚合的話便可。當起始劑係使用過氧化氫-氯化亞鐵、過硫酸鈉-酸性亞硫酸鈉等之情況時，僅要在非活性環境下的密封容器內，於0~30℃下施行1~48小時加熱聚合的話便可。待聚合結束後，取出內容物，再配合需要，以去除未反應單體與界面活性劑之目的下，利用異丙醇等溶劑進行萃取後便獲得有機多孔質體。換句話說，在油中水滴型乳液之中，聚合油分而形成骨架構造，而水滴部分則形成氣泡部。

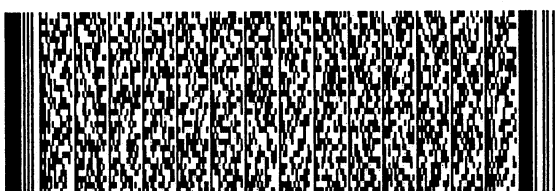
其次，針對上述有機多孔質離子交換體的製造方法進行說明。該有機多孔質離子交換體的製造方法並無特別的限制，可舉例如：將含離子交換基的成分，利用一階段便形成該有機多孔質離子交換體的方法；或者再利用上述方法等製造有機多孔質體後，再導入離子交換基的方法等。其中，製造有機多孔質體後，再導入離子交換基的方法，就所獲得有機多孔質離子交換體的構造控制可嚴密控制的觀點，屬於較佳的方法。

將離子交換基導入上述有機多孔質體的方法，並無特別



五、發明說明 (40)

的限制，可採用如高分子反應或接枝聚合等週知方法。譬如導入磺酸基的方法，若多孔質體屬於苯乙烯-二乙烯苯共聚物等的話，便有如採用氯化硫酸、濃硫酸、或發煙硫酸的磺化方法；將自由基起始劑或鏈轉移基導入多孔質體中之情況時，則有將苯乙烯磺酸鈉或丙烯酸鹽胺-2-甲基丙烷磺酸進行接枝聚合的方法；同樣的在將縮水甘油甲基丙烯酸酯施行接枝聚合之後，再利用官能基轉換而導入磺酸基的方法等。此外，導入第四級銨基的方法，若有機多孔質體屬於苯乙烯-二乙烯苯共聚物等的話，則可舉例如：在利用氯化甲基甲醚等導入氯化甲基之後，再與第三級胺進行反應的方法；利用氯化甲基苯乙烯與二乙烯苯進行共聚而製造多孔質體，然後再與第三級胺進行反應而導入的方法；將自由基起始劑或鏈轉移基導入於多孔質體中，並使N, N, N-三甲基銨乙基丙烯酸酯或N, N, N-三甲基銨丙基丙烯酸鹽胺進行接枝聚合的方法；同樣的再使縮水甘油甲基丙烯酸酯進行接枝聚合之後，再利用官能基轉換導入第四級銨基的方法等。此外，導入甜菜鹼的方法，可舉例如：再利用上述方法將第三級胺導入於多孔質體中之後，再與單碘醋酸產生反應而導入的方法等。此外，所導入的離子交換基，可舉例如：羧酸基、亞胺二醋酸基、磺酸基、磷酸基、磷酸酯基等陽離子交換基；第四級銨基、第三級胺基、第二級胺基、第一級胺基、聚乙烯亞胺、第三銨基、銨基等陰離子交換基；甜菜鹼、磺基甜菜鹼等兩性離子交換基。



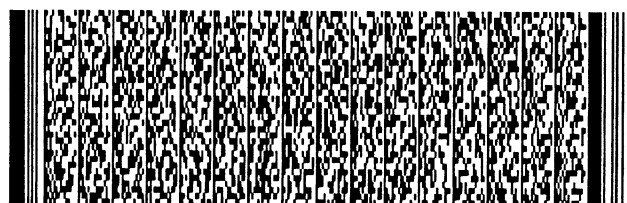
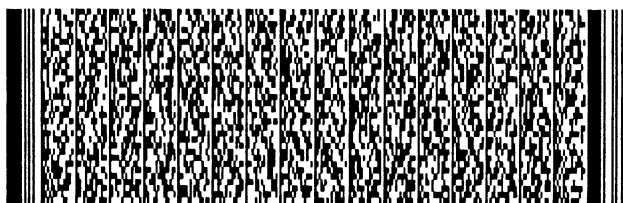
五、發明說明 (41)

其次，舉實施例更具體說明本發明。為此僅為例示而已，並非限制本發明。

實施例3-1

(有機多孔質體之製造)

將苯乙烯32.91g、二乙烯苯17.72g、正庚烷21.70g、山梨糖醇單油酸酯8.04g、及偶氮二異丁腈(ABIBN)0.29g予以混合並均勻溶解。其次，將該苯乙烯/二乙烯苯/正庚烷/山梨糖醇單油酸酯/偶氮二異丁腈混合物，添加於450mL純水中，採用均質機以20000轉/分進行攪拌2分鐘，而獲得油中水滴型乳液。經乳化結束後，便將油中水滴型乳液移往壓力鍋中，經利用氮充分取代後再密封，然後於靜置下於60℃下進行24小時的聚合。待聚合完成後，取出內容物，利用異丙醇施行18小時的索克斯果特(S Soxhlet)萃取，俾去除未反應單體、正庚烷、水及山梨糖醇單油酯之後，於85℃下減壓乾燥一晝夜。將依此方式所獲得含有由苯乙烯/二乙烯苯共聚物所構成交聯成分26莫耳%的有機多孔質體內部構造，經SEM觀察的結果如圖9中所示。圖9中，中央部分所看到「<」字狀的部分為骨架構造之氣泡部內壁，右上角與左側較暗部分微孔。此外，在多微孔深側可看到骨架構造氣泡部的內壁。此有機多孔質體具有連續氣泡構造，且平均粒徑20 μm 的巨孔大部分重疊著，由巨孔與多微孔重疊所形成之多微孔直徑平均值在0.8~20.1 μm 範圍內，平均孔徑4.3 μm ，在巨孔與多微孔所形成的氣泡構造內壁上，觀察到不定形狀的微小凹凸(圖9之骨架



五、發明說明 (42)

構造部分的表面凹凸)。此氣泡之內壁面的微小凹凸係利用氮吸附法所求取到的孔徑在2~80nm範圍內，平均孔徑20nm的非連續孔便定義為微孔。再者，總細孔容積為5.0mL/g，BET比表面積64m²/g。

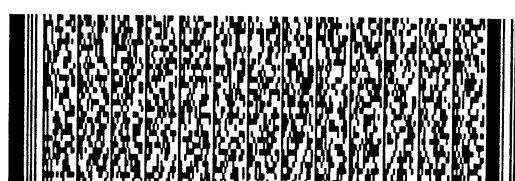
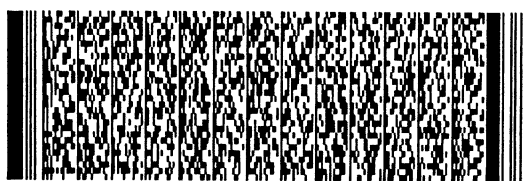
實施例3-2~3-4

(有機多孔質體之製造)

除將苯乙烯、二乙烯苯、正庚烷、山梨糖醇單油酸酯、及偶氮二異丁腈之添加量，變更為表1所示值之外，其餘均如同實施例3-1相同的方法進行製造有機多孔質體。結果整理於表2，不論何種情況的有機多孔質體，均具有如圖9所示氣泡構造，可確認到微孔的導入，BET比表面積亦獲得較大值。

參考例1

除未添加正庚烷及將山梨糖醇單油酸酯的添加量變更為如表1所示值之外，其餘均如同實施例3-4相同的方法進行製造有機多孔質體。結果如表2所示，BET比表面積較實施例3-4小約1/6，且亦未發現到微孔的存在。



五、發明說明 (43)

表 1

	苯乙烯 (g)	二乙烯苯 (g)	山梨糖醇單 油酸酯 (g)	正庚烷 (g)	AIBN (g)	水 (mL)
實施例 3-1	32.91	17.72	8.04	21.7	0.29	450
實施例 3-2	40.50	10.13	4.44	33.7	0.20	450
實施例 3-3	40.50	10.13	8.04	21.7	0.20	450
實施例 3-4	45.57	5.06	4.44	33.7	0.15	450
參考例 3-1	45.57	5.06	5.63	0	0.15	450

表 2

	多微孔平均孔徑 (μm)	微孔平均孔徑 (nm)	總細孔容積 (mL/g)	BET 比表面積 (m^2/g)
實施例 3-1	4.3	20	5.0	64
實施例 3-2	4.5	30	8.6	47
實施例 3-3	4.3	20	5.8	46
實施例 3-4	5.8	30	9.6	38
參考例 3-1	5.0	無	8.0	6



五、發明說明 (44)

由表1及表2得知，實施例3-1~3-4的有機多孔質體，相較於未添加沉澱劑的參考例之有機多孔質體，前者顯示出6-10倍大的BET比表面積。

實施例3-5

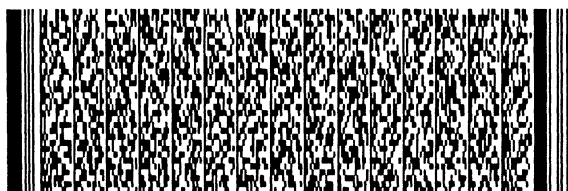
(有機多孔質離子交換體之製造)

將實施例3-4所製得有機多孔質體予以切斷，分取11.5g，添加二氯乙烷800mL，在60℃下加熱30分鐘後，冷卻至室溫。然後，徐緩添加氯化硫酸59.1g，於室溫下進行反應12小時。然後，添加醋酸，並將反應物投入大量水中，經水洗、乾燥後獲得多孔質陽離子交換體。此多孔質體的離子交換容量，以乾燥多孔質體換算為4.4mg當量/g。利用使用EPMA的硫原子製圖，確認到磺酸基已均勻導入多孔質體內。此多孔質體的內部構造具有連續氣泡構造，且平均粒徑40 μm 的巨孔大部分重疊著，由巨孔與多微孔重疊所形成之多微孔直徑平均值為5.0 μm ，總細孔容積為8.2mL/g。BET比表面積36m²/g、微孔的直徑平均值480nm。

實施例3-6

(有機多孔質體當作吸附劑使用)

將實施例3-1所製得有機多孔質體，切呈底面10mm×10mm、高度30mm的塊柱狀，並填充於底面10mm×10mm、高度30mm的管柱中。將濃度100 $\mu\text{g/L}$ 的2-乙基-1-己醇水溶液1公升，依50mL/分的速度供應給此管柱中，回收通過管柱後的水溶液，測量2-乙基-1-己醇濃度。結果，通過管



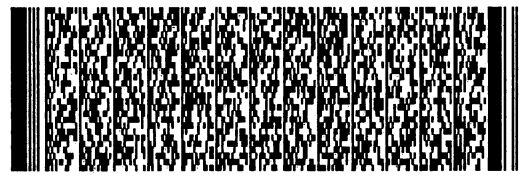
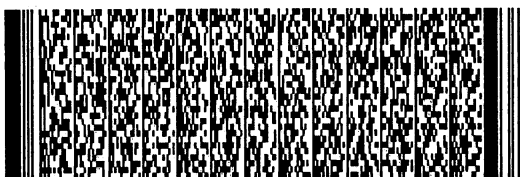
五、發明說明 (45)

柱後之水溶液中的2-乙基-1-己醇濃度為1 $\mu\text{g/L}$ 以下。藉由本例的有機多孔質體確認到可定量吸附去除。

由以上說明中得知，本發明之有機多孔質體及有機多孔質離子交換體，具有較大細孔容積與比表面積，此外因為氣體或液體的穿透性較優越，因此可有效的當作過濾器、吸附劑、現有離子交換樹脂的替代品、電式脫離子水製造裝置的脫鹼模組替代品的填充劑、各種層析用填充劑、固體酸或鹼基觸媒，可廣範圍的應用於各種用途領域。

【元件編號說明】

1	脫鹼室
1a, 1b	小脫鹼室
10A, 10B	脫離子模組
100	多孔質交換體
100a, 100b, 100c	多孔質離子交換體
100d	多孔質陽離子交換體
100e	多孔質陰離子交換體
100f	層積體
101	陽離子交換膜
102	陰離子交換膜
103	框體
103a, 103b	框體
104	內部空間
104a	第一內部空間
104b	第二內部空間



五、發明說明 (46)

105	中間離子交換膜
109	陰極
110	陽極
111	陽極室
112	陰極室
113, 114	分隔膜
10A ₁	脫陽離子模組
10A ₂	脫陰離子模組



圖式簡單說明

圖1為說明本發明之脫離子模組的模式圖。

圖2為說明本發明之另一脫離子模組的模式圖。

圖3為說明本發明之電式脫離子水製造裝置的模式圖。

圖4為說明本發明之另一電式脫離子水製造裝置的模式圖。

圖5為說明本發明之另一電式脫離子水製造裝置的模式圖。

圖6為說明本發明之另一電式脫離子水製造裝置的模式圖。

圖7為說明本發明之另一電式脫離子水製造裝置的模式圖。

圖8為實施例所獲得多孔質離子交換體的SEM照片。

圖9為依另一實施例所獲得有機多孔質體之SEM照片。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：離子交換體與其製造方法，及脫離子模組與其用途)

本發明所提供的多孔質離子交換體，係在相互連接的巨孔與巨孔構造的壁內，具有平均粒徑 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 多微孔的連續氣泡構造。總細孔容積為 $1 \sim 50 \text{ml/g}$ ，離子交換基均勻分布，且離子交換容積 0.5mg 當量/g 乾燥多孔質體以上。此多孔質離子交換體可當作填充於電式脫離子水製造裝置之脫離子模組中的離子交換體、固體酸觸媒、吸附劑、色層用填充劑使用。

英文發明摘要 (發明之名稱：ION EXCHANGER AND ITS MANUFACTURING METHOD, DEIONIZATION MODULE AND USE THEREOF)

A porous ion exchanger includes an open cell structure including interconnected macropores and mesopores whose average diameter is in a range of 1 to 1000 μm existing on walls of the macropores. Moreover, a total pore volume is in a range of 1 to 50 ml/g, ion exchange groups are uniformly distributed, and an ion exchange capacity is not less than 0.5 mg equivalent/g of dry porous ion exchanger. The porous ion exchanger can be used as an ion exchanger filled into a deionization module of an electrodeionization water purification device, solid acid catalyst, adsorbent, and filler for chromatography.



六、申請專利範圍

1. 一種多孔質離子交換體，係內部具有多數巨孔者；
該離子交換體係為：

(i) 含有由具有交聯構造之有機聚合物材料所構成的骨格部分；

(ii) 形成有在該骨格部分的內部所形成的複數個巨孔；

(iii) 該複數個巨孔彼此相連接而構成連續氣泡構造，
該連續的巨孔的連續氣泡構造成為水的流路；

(iv) 在骨格的巨孔的壁面具有屬於獨立之凹陷的多微孔；

(v) 在離子交換體中的總孔容積為 $1 \sim 50 \text{ ml/g}$ ；

(vi) 在骨格部分之中，均勻分布離子交換基；

(vii) 離子交換容積為 0.5 mg 當量/g 乾燥多孔質離子交換體以上；

(viii) 多微孔平均粒徑為 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 。

2. 一種脫離子模組，係電式脫離子水製造裝置中所使用者，係包括有：

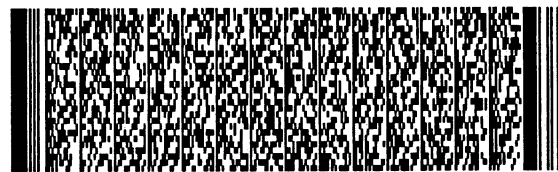
具有流入口與流出口，並具有既定厚度的框體；

依密封此框體一端之方式所設置的陽離子交換膜；

依密封此框體另一端之方式所設置的陰離子交換膜；以及

填充於由上述框體、陽離子交換膜、陰離子交換膜所形成之內部空間的離子交換體；

上述離子交換體係使用申請專利範圍第1項之多孔質離子交換體。



六、申請專利範圍

3. 一種脫離子模組，係電式脫離子水製造裝置中所使用者，係包括有：

具有流入口與流出口，並具有既定厚度的框體；

依密封此框體一端之方式所設置的陽離子交換膜；

依密封此框體另一端之方式所設置的陰離子交換膜；以及

將由上述框體、陽離子交換膜、陰離子交換膜所形成之內部空間，隔開為靠陽離子交換膜側的第一內部空間與靠陰離子交換膜側的第二內部空間的中間離子交換膜；

填充於上述第一內部空間與第二內部空間的離子交換體；

上述離子交換體係使用申請專利範圍第1項之多孔質離子交換體。

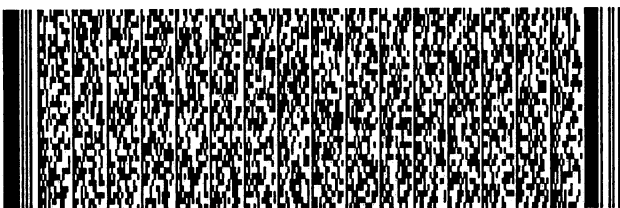
4. 如申請專利範圍第3項之脫離子模組，其中，上述中間離子交換膜係陰離子交換膜；

填充於上述第一內部空間內的多孔質離子交換體，係具有陰離子與陽離子雙方的離子交換能力；

填充於上述第二內部空間內的多孔質離子交換體係多孔質陰離子交換體。

5. 如申請專利範圍第4項之脫離子模組，其中，填充於上述第一內部空間的多孔質離子交換體係多孔質陰離子交換體與多孔質陽離子交換體的層積體。

6. 如申請專利範圍第4項之脫離子模組，其中，填充於上述第一內部空間的多孔質離子交換體係多孔質兩性離子



六、申請專利範圍

交換體。

7. 一種電式脫離子水製造裝置，係具備如申請專利範圍第2至6項中任一項之脫離子模組。

8. 一種如申請專利範圍第1項之多孔質離子交換體之製造方法，係製造內部具多數巨孔之多孔質離子交換體者；其係：

將油性單體與水予以混合，並使水滴分散於油相中，而形成油中水滴型乳液；

使此油中水滴型乳液中的單體產生聚合，而形成具有上述巨孔與巨孔透過多微孔而連接的連續氣泡構造，而上述多微孔平均粒徑為 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 的多孔質體。

9. 如申請專利範圍第8項之製造方法，其中，在使上述單體產生聚合而所形成的多孔體中，導入離子交換基。

10. 如申請專利範圍第8或9項之製造方法，其中，上述多孔質離子交換體係：

總孔容積為 $1 \sim 50 \text{ml/g}$ ；

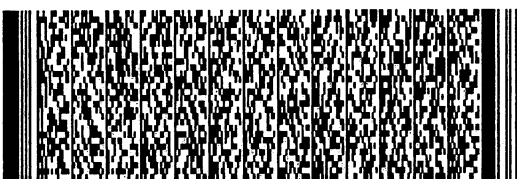
離子交換基實質上均勻分布；

離子交換容積為 0.5mg 當量/g 乾燥多孔質離子交換體以上。

11. 如申請專利範圍第1項之多孔質離子交換體，其中，上述離子交換基係陽離子交換基。

12. 如申請專利範圍第11項之多孔質離子交換體，其中，上述多孔質離子交換體係當作固體酸觸媒使用。

13. 如申請專利範圍第12項之多孔質離子交換體，其



六、申請專利範圍

中，上述多孔質離子交換體係當作反應蒸餾法中的固體酸觸媒使用。

14. 一種如申請專利範圍第1項之多孔質離子交換體，係內部具多數巨孔者；其係：

具有上述巨孔與巨孔透過多微孔而連接的連續氣泡構造；

上述多微孔平均粒徑為 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ ；且

劃分各孔之內壁上，具有屬於平均孔徑為 $5 \sim 800\text{nm}$ 之非連續孔的微孔。

15. 如申請專利範圍第14項之多孔質離子交換體，其中，離子交換容積為 0.5mg 當量/ g 乾燥多孔質離子交換體以上。

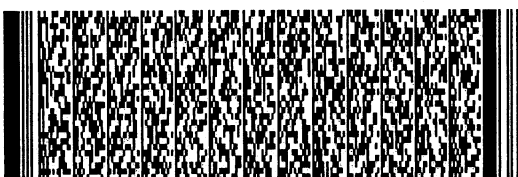
16. 如申請專利範圍第14項之多孔質離子交換體，其係當作吸附劑使用。

17. 如申請專利範圍第14項之多孔質離子交換體，其係當作層析用填充劑使用。

18. 一種如申請專利範圍第1項之多孔質離子交換體之製造方法，係製造內部具多數巨孔之多孔質離子交換體者；其特徵在於：

將油性單體、相對於上述油性單體可聚合之聚合物屬貧溶劑且會溶解上述油性單體的沉澱劑、界面活性劑及水予以混合，而形成使水滴分散於油相中的油中水滴型乳液；

使此油中水滴型乳液中的單體進行聚合而形成多孔質



六、申請專利範圍

體；

將離子交換基導入於所形成的多孔質體中；

藉由上述步驟，製造：具有上述巨孔與巨孔透過多微孔而連接的連續氣泡構造，上述多微孔平均粒徑為 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ ，且劃分各孔之內壁上具有屬於平均孔徑為 $5 \sim 800\text{nm}$ 之非連續孔之微孔的離子交換體。

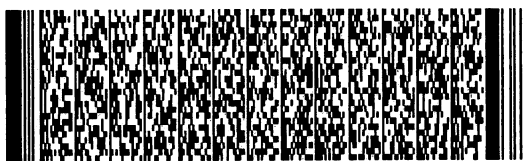


圖 1

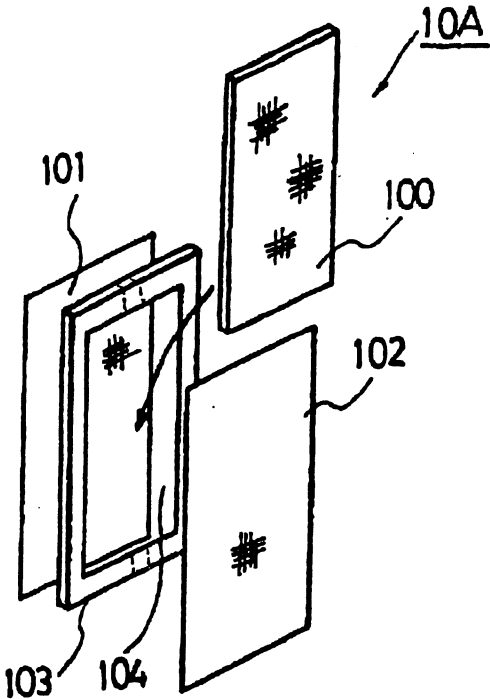


圖 2

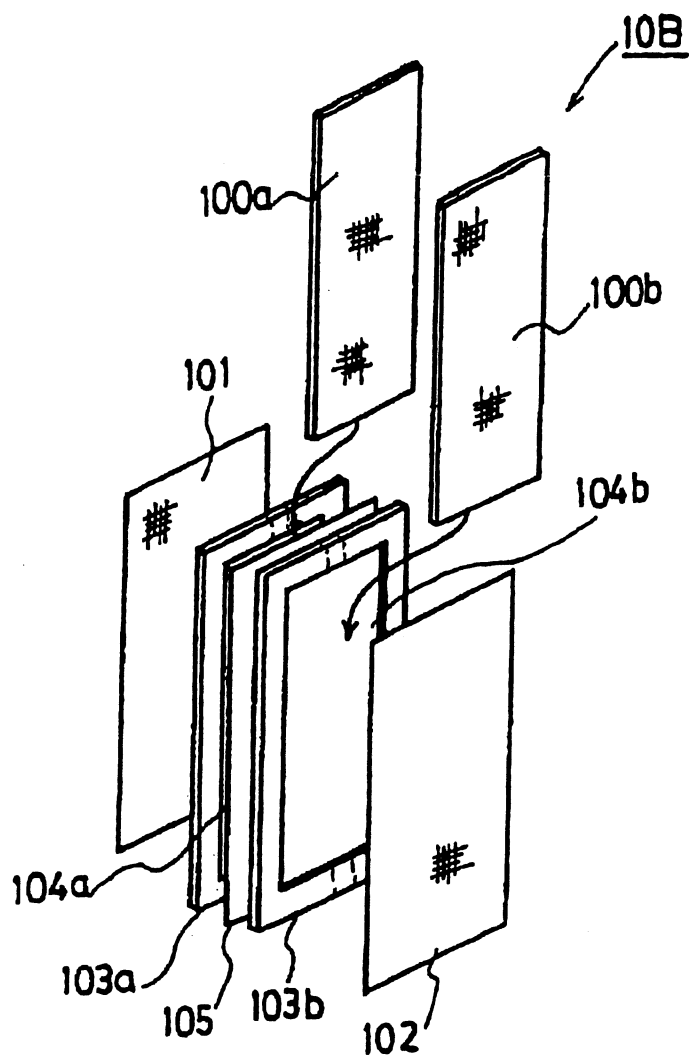


圖 3

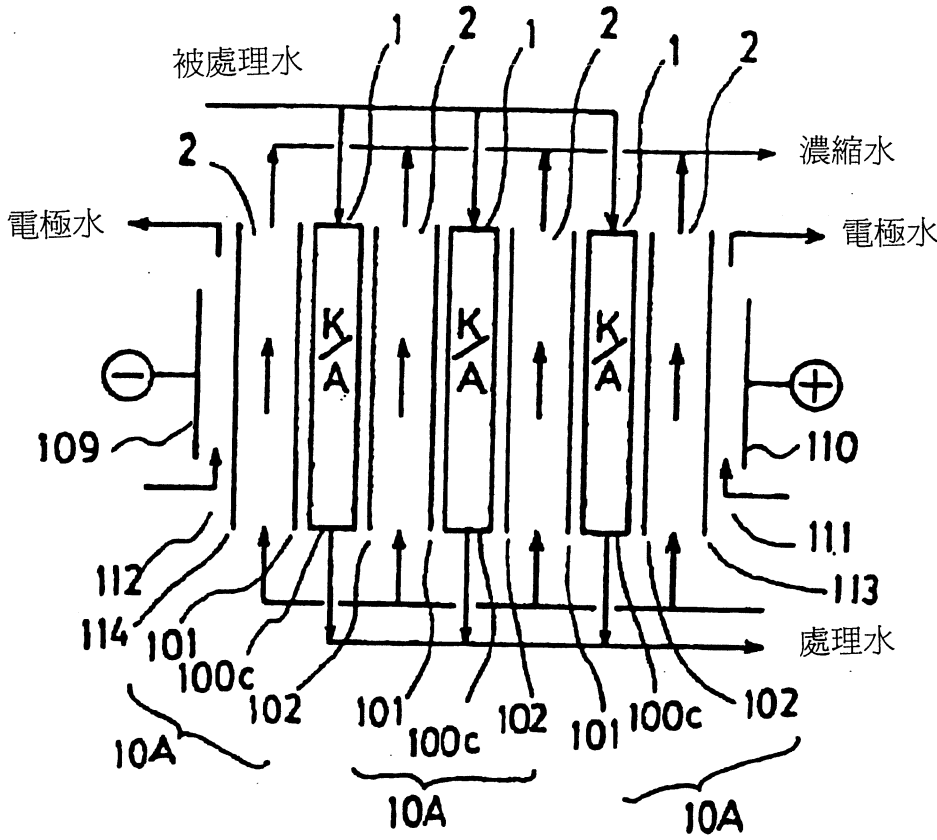


圖 4

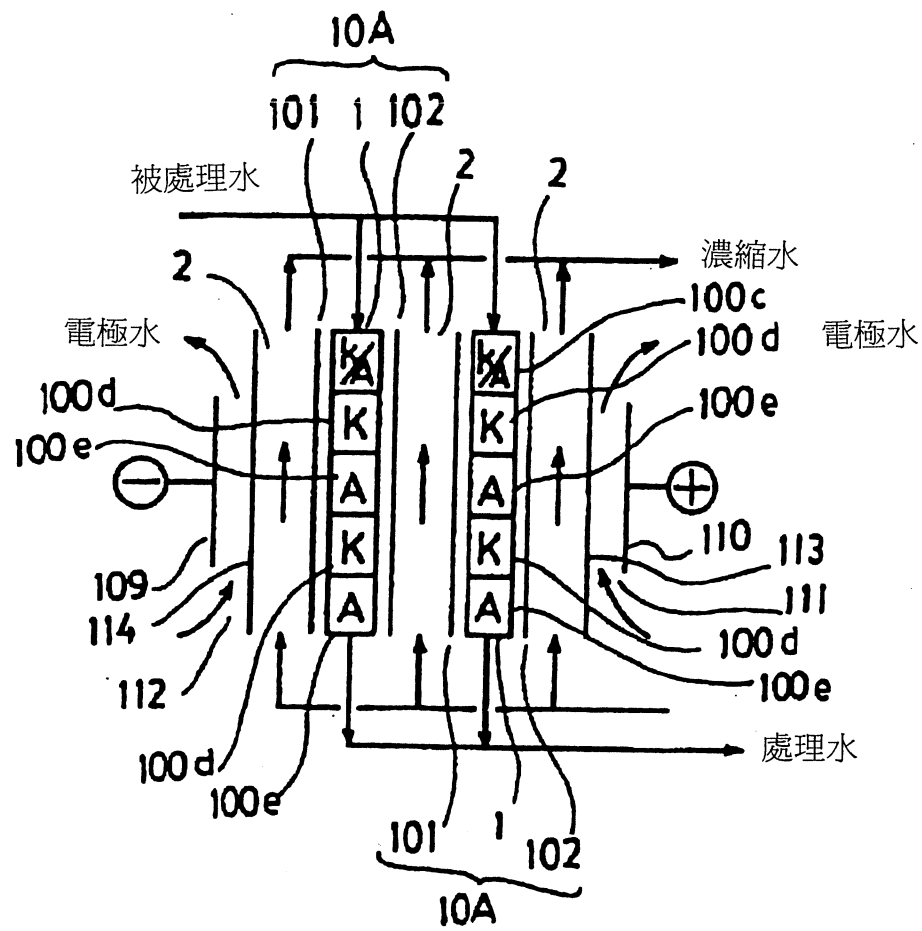


圖 5

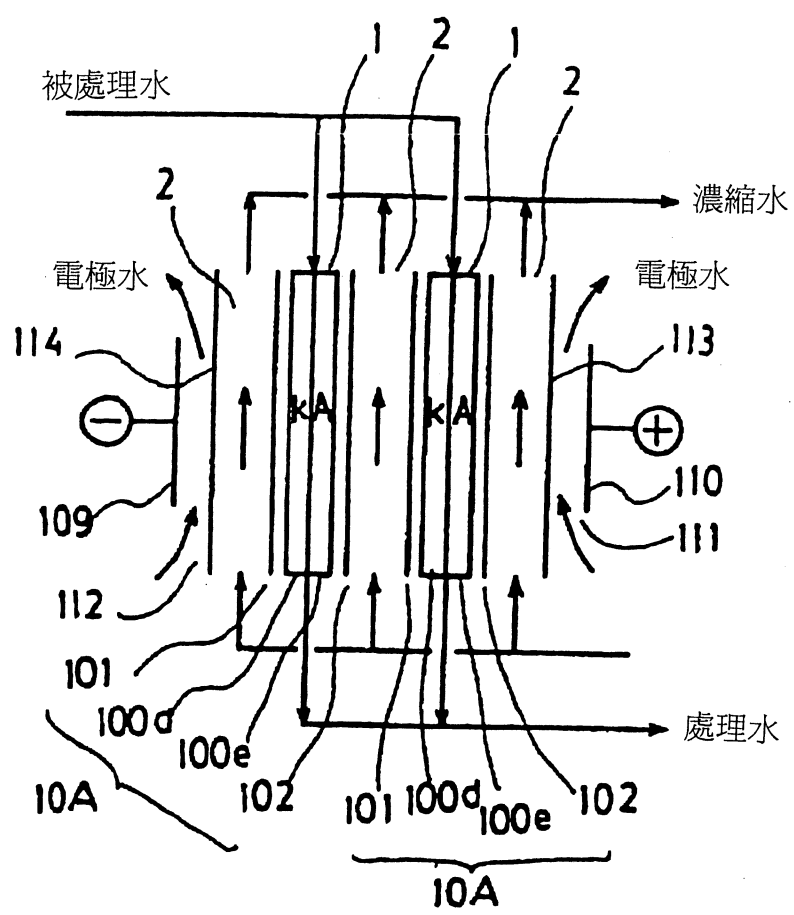


圖 6

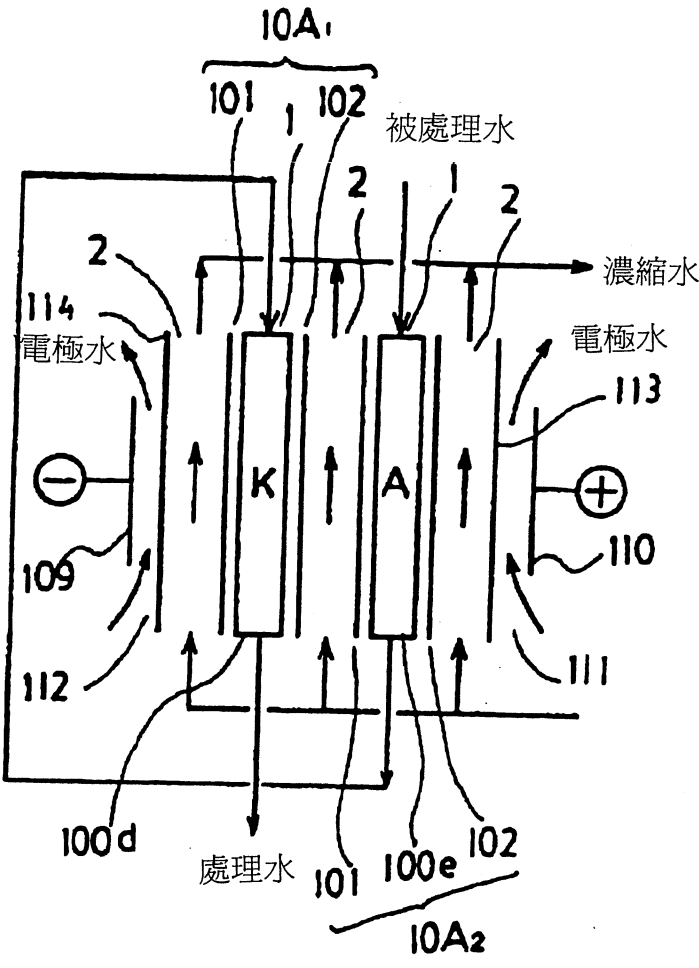


圖 7

