

發明專利說明書

200413151

(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：

※申請日期：

※IPC 分類：

壹、發明名稱：(中文/英文)

聚合物薄膜的製造方法

POLYMER FILM PRODUCTION

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

波維爾股份有限公司/PORVAIR PLC

代表人：(中文/英文)

史托克斯 班/STOCKS, BEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

英國諾佛克金斯萊恩·河邊工業區河口路

Estuary Road, Riverside Industrial Estate, King's Lynn, Norfolk PE30 2HS, UK

國籍：(中文/英文)

英國/UK

參、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 斯瑞法爾 彼得/THRELFALL, PETER

2. 克里吉 艾倫 J./CLEGG, ALAN JAMES

住居所地址：(中文/英文)

1. 英國諾佛克金斯萊恩·南沃頓威羅路 52 號

52 Willow Road, South Wootton, King's Lynn, Norfolk PE30 3JW, UK

2. 英國諾佛克金斯萊恩·北沃頓霍華德斯 2 號

2 The Howards, North Wootton, King's Lynn, Norfolk PE30 3RS, UK

國籍：(中文/英文)

1.2. 英國/UK

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 主張國際優先權：
【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 英國；2002,09,25；0222194.3

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：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於聚合物薄膜的製造方法。更特別地(雖然不是絕對地)，本發明係關於親水性聚合物薄膜的製造方法，該親水性聚合物薄膜可供用於功能性薄膜，例如：可透氣聚合物薄膜、以及諸等被使用於衣物之複合層體。

【先前技術】

目前，有兩種可供用於連續式製造親水性薄膜之商業技術。這兩種技術是熔融擠塑法以及以溶劑為主之熔鑄法。然而，這兩種技術皆蒙受缺點或限制。熔融擠塑法是受限於親水性聚合物較一般擠塑塑膠之熱安定性低，此低熱安定性限制其為薄膜所需具有之特性。由於熔融溫度下需具聚合物安定性，因此能夠被擠塑之親水性聚合物材料的範圍亦受到限制。熔融擠塑法亦需要專家來控制及平衡其運作參數。

以溶劑為主之熔鑄法是商業上使用來供用於連續製造親水性聚合物薄膜，例如：可廣泛供用於功能性衣物膜層之胺基甲酸乙酯聚合物薄膜。此種以溶劑為主之熔鑄法所受之限制是環境考量以及製造交聯聚合物薄膜的困難度。使用顯著數量之溶劑，會需要再回收來供再利用，俾使環境影響減至最低。以溶劑為主之熔鑄法來製造親水性胺基甲酸乙酯薄膜時，會使用顯著數量之二甲基甲醯胺(DMF)溶劑。該DMF溶劑會被萃取入水中、或揮發。其後予以再回收然後乾燥，這會增高總製造製程成本，並限制生產速

度。

因此，所欲是發展一種可選擇之連續聚合物薄膜製造技術，該技術可避免或將已知之熔融擠塑法及以溶劑為主之熔鑄技術的缺點降至最低。

- 5 聚胺基甲酸酯是一種親水性聚合物的實例，且其可藉由令液體組份於一種反應容器內反應來予以製備。雖然該反應試劑於室溫或略高於室溫下混合時是液體，然而其所產生之聚合物於室溫下則為固體。該反應因此而通常於一溶劑中進行，這可使其於該聚合物之熔點溫度下，以一
- 10 種液體自該容器被移出。可以藉由進行上述反應來製造一個具有鏈非常短之聚合物，該聚合物在不使用溶劑下，於室溫下仍為液體。完成之聚合物被端部-套蓋，俾使該聚合物不再具有任何一種居於其分子端部之反應基團。如此能夠製備一種短鏈液體聚合物，該聚合物仍具有端部基團，
- 15 且該聚合物能夠被更進一步反應。此種聚合物被稱為一種預聚合物。

- 一胺基甲酸乙酯預聚合物具有可反應之居於其分子端部的異氰酸酯基團。此等基團可與任何一種包含-OH基團之材料(包含水)進行反應。該異氰酸酯基團被結合至該預聚
- 20 合物，然後藉此使其等不具有揮發性。該預聚合物較諸未反應之異氰酸酯而言，於被吸入時較不具有毒性。此種材料會非常安定，但有條件是其必須與所有-OH基團來源隔離。因此，此種預聚合物能夠具有一種長期或永久之“櫃存效期”。

設若一PU預聚合物呈正確比例被混合以一種包含超過1個OH基團之材料(例如：聚醇)之分子時，該兩種試劑會反應形成聚合物鏈。一聚合物只能夠在兩種預聚合物皆具有至少兩個具有活性之異氰酸酯，且聚醇具有至少兩個具活性OH基團之下方能形成。一異氰酸酯會與一個-OH基團反應形成一個胺基甲酸乙酯基團。設若一個分子具有2個或數個異氰酸酯基團(例如：二異氰酸酯，其具有2個異氰酸酯基團)，則該分子可與諸等包含超過1個OH基團之分子進行反應。此型之反應物稱為聚醇，且其形成連續長鏈，該長鏈包含許多胺基甲酸乙酯基團，且此種材料被稱為聚胺基甲酸酯。一預聚合物可藉由添加一過量之二異氰酸酯至一聚醇，然後於一反應容器內加熱該混合物來予以製備。設若該預聚合物被混合以一聚醇時，該預聚合物會與之反應形成一聚胺基甲酸酯。

15 本發明人現在設計適合供用於以擠塑裝置製造親水性薄膜之聚合物薄膜形成技術，其中一種實質不含溶劑之聚合物形成組成物被混合，然後接續地以一種連續薄膜形成技術，於室溫或接近室溫下自該擠塑裝置被卸出。

【發明內容】

20 依據本發明之一個方面而言，本發明係提供一種供用於連續製造聚合物薄膜的方法，於該方法中，一種液體聚合物形成組成物是於室溫或接近室溫下，被進料至一部狹縫鑄模擠塑裝置之入口，然後在通過該狹縫鑄模擠塑裝置之後，自該裝置之一個出口被卸載於一個移動擔體上，該

聚合物薄膜形成於該擔體上，然後被硬化或容許其硬化。

該聚合物形成組成物可以是一個單組份系統，例如：一聚胺基甲酸酯預聚合物，其可於通過該狹縫鑄模擠塑裝置被卸載至一個移動擔體上，然後接續地藉由將該薄膜(及擔體基材)通過做為一種反應物之水來予以硬化。可以令該薄膜與基材，呈類似已知之溶劑萃取水槽的方式，通過一個或數個水槽，藉此硬化該聚合物薄膜，其後於一烘箱中予以加熱，或以加熱鼓來完成該反應。

該聚合物形成組成物可以是一個“雙組份”系統，該系統中至少有兩種具反應性組份被混合，然後以一種正進行反應或具反應性混合物被進料至該狹縫鑄模擠塑裝置，該系統中某些聚合物形成是發生於卸載至一個移動擔體之前。於此種雙組份系統中，所欲的是挑選該配於聚合物形成組成物內之聚合物形成反應物，藉此使該組成物具有一個大約5-10分鐘之凝膠時間，俾以避免其於自該狹縫鑄模被卸出之前形成聚合物膠體。由於使用此種雙組份系統是涉及於進料至該狹縫鑄模入口之前，迅即地混合至少兩種具反應性組份，因此這種雙組份系統被稱為反應擠塑。該聚合反應可以於擠塑之後，藉由加熱來予以加速。

本發明係提供一種排除或至少實質減少該為環境所不欲之溶劑(例如：二甲基甲醯胺(DMF))的方法。於某些本發明明具體例中，該配於雙組份系統內之一種組份是於室溫下被硬化，於此情形中，可容許使用少量的溶劑來溶解該組份。此等具體例是配製一低溶劑含量(大約不超過10 wt%，

但較佳是不超過7 wt%之溶劑)。較諸習用以溶劑為主之熔鑄法而言，此種位准之溶劑(設若被使用時)，仍代表一個減少大約70倍以下的溶劑含量。

5 雖然本發明提供一種可供用於連續製造親水性聚合物薄膜之便利方法，然而製備厭水性聚合物薄膜之方法亦被涵概於本發明且為可行之方法。藉由本發明製造之厭水性聚合物薄膜，可以被使用為一種居於一厭水性聚合物表面與一多孔性基材之間的中間結合層。此可容許在沒有實質喪失水滲透性之下，完全填滿深紋路表面。

10 較佳地，該等依據本發明製造之厭水性薄膜的擠塑厚度是落在一個5至50 μm 之範圍內，較佳是5至30 μm ，更佳是10至20 μm 。

使用雙組份反應擠塑系統來製造聚胺基甲酸酯聚合物薄膜之具體例可包含下列步驟：

- 15 a. 於一種惰性且不含濕氣之空氣下，令一多官能基異氰酸酯與一包含羥基、胺基或亞胺基團之多官能基反應物進行反應，藉此形成一具有反應性異氰酸酯端部之預聚合物；
- b. 以一種包含羥基、胺基或亞胺基團之鏈延伸劑，來
20 混合該預聚合物，俾以製成聚合物形成組成物；
- c. 任擇地將一種聚合催化劑添加至該組成物；
- d. 令該聚合物形成組成物於室溫或接近室溫下通過狹縫鑄模；
- e. 令該聚合物形成組成物自狹縫鑄模卸載至一移動擔

體基材上；以及

f. 硬化該薄膜。

該預聚合物較佳是包含1-5個重覆單元。於一較佳具體
例中，該預聚合物包含可選擇之聚醇單元及多官能基異氰
5 酸酯單元。該聚醇之分子量是居於500至5000之間。該預聚
合物亦可包含一低分子量液體二醇，例如：1,4-丁二醇。於
特佳之具體例中，該聚醇較佳是包含一個或數個聚丙二
醇、聚乙二醇或聚四甲二醇，但更佳是包含聚乙二醇或一
個由聚丙二醇/聚乙二醇所構成之攪合物或共聚物。

10 於該雙組份反應系統之較佳具體例中，該鏈延伸劑包
含具反應性羥基或亞胺基基團。於某些較佳具體例中，該
鏈延伸劑包含一個胺，雖然該鏈延伸劑於其他具體例中包
含一個任擇地攪合脂肪二醇之芳族二醇。該鏈延伸劑可便
利地包含之芳族二醇是氫醌二(β -羥基乙基)醚[HQEE]。此
15 鏈延伸劑可以呈依所欲性質所需之任何一種比例，來被配
製於二甲基甲醞胺(DMF)中。

使用一種液體鏈延伸劑(例如：一個丁二醇殘基)之優點
是有利於平衡之性質。液體延伸劑可將所欲特性賦予一個
100%固體(基本上為不含溶劑之系統)，且可更進一步地賦
20 予一個有利平衡之實質“操作時間(pot-life)”，以及一個可接
受之短的硬化時間。於此種“雙組份”反應系統中，所欲的
是：以最快速的硬化時間達成具有最長的操作時間。一種
聚合催化劑，較佳是一種阻障聚合催化劑，其只有在溫度
顯著高於室溫(25°C，RT)時，才具有催化劑功能，且可以

被使用來配製於該聚合物形成組成物內，俾以在不負面影響操作時間之下，加速硬化時間。該聚合物形成組成物可更進一步包含(設若為所需)一種做為一種脫釋試劑之矽烷二醇，藉此來協助一薄膜自其模鑄表面脫釋。該脫釋試劑亦提供抗互黏特性，且藉此改善該擔體之表面濕潤度。

本發明具體例亦提供親水性聚合物薄膜，較佳是適合供用於織物層體之聚胺基甲酸酯薄膜，藉此使一種織物置載於一聚胺基甲酸酯薄膜上，於該薄膜硬化期間，容許該織物之纖維於硬化製程期間結合該薄膜。例如：一反應聚合物可以於仍為濕潤時，以一種薄膜與一種織物或其他薄膜一起被擠塑及層體化。設若該層體材料是水蒸汽可穿透，此亦為商業上最有用之層體材料的情形，則該預聚合物能夠在水或水蒸汽存在下被硬化。

更進一步之本發明具體例是由親水性聚合物薄膜以及一種不同的塑膠材料(例如：微孔狀聚(四氟乙烯))所構成之複合層。此提供一種可透氣塑膠薄膜。

該聚合物被製成一種薄膜，該薄膜可與構成纖維素之一部分的-OH基團劇烈地反應。單組份與雙組份系統二者皆容許“單一步驟”製成層體織物，該層體織物大致是藉由化學反應來結合。這些反應薄膜之一種更進一步的重要性質是：由於沒有喪失溶劑，因此此等反應薄膜於硬化時不會顯著地縮小。此等反應薄膜因此而理想地適合供用以製造合理之平坦單一步驟製成層體，於該層體化製程中，同時進行硬化該薄膜。任何一種以凝結或揮發一薄膜於一可

層體化層體上之層體化產物，皆會顯現嚴重的捲曲。因此所有的層體化皆以存在於兩階段來進行(即薄膜製造)，繼之以分別之層體化。

5 本發明人已發現：以本發明方法製成之親水性聚合物薄膜，能夠非常有效地藉由包圍表面纖維素來與PTFE結合，藉此製成平坦的PTFE層體。這些層體被認為是難以達成，然而該單組份與雙組份系統卻皆適合被使用來製造此種層體。

【實施方式】

10 現在本發明將藉由僅供用為非限制性實施例來闡釋至少3個有用之本發明聚合物形成組成物的具體例。

首先製造一種低分子量預聚合物。其後此預聚合物於一靜態混合器中，被混合以一種鏈延伸劑，然後該聚合物形成組成物是以一種薄膜形成液體來通過一狹縫鑄模，其
15 後施加至一移動擔體(例如：一種脫釋紙網)。如此形成之薄膜於其後被硬化，然後可移除該擔體。

該預聚合物較佳是由1-5個重覆單元所構成，且典型地是一種具有低分子量之柔軟(或液體)材料。該預聚合物可典型地包含一系列可選擇之多官能基醇(聚醇)以及多官能基
20 異氰酸酯，其等以一種胺基甲酸乙酯接橋來連接。由於該異氰酸酯之芳族性質以及於該材料內形成結晶區域(通常稱為硬區塊，其為居於該柔軟聚醇之硬的局部結塊)，使該胺基甲酸乙酯接橋非常堅固。此等使該聚合物堅韌，且賦予強韌度。

該預聚合物可以(設若為所需)包含只有1-2個聚醇分子。於此長度時，該預聚合物會具有一種低熔點，且可容易地進入成為液體形式。

例如，於形成聚胺基甲酸酯之期間，一過量之異氰酸酯會典型地被使用來確保該預聚合物之端部殘基為異氰酸酯殘基。藉由調整聚醇對比異氰酸酯之莫耳反應比例，而可以控制該預聚合物分子之長度。

為了容許改變該薄膜硬度，可添加額外之低分子量二醇至該聚醇。所產生之二醇/異氰酸酯連接會產生短鏈之硬區塊。

典型地，該聚醇可包含聚酯或聚醚。設若使用為一聚酯時，該聚酯之組份可以被改變，俾以改變該薄膜之硬度。數種不同的聚醚皆適合供用為該較佳之聚醇。例如：以丙二醇(PPG)、乙二醇(PEG)、丙二醇(PPG)、四甲二醇(PTMEG)為主之聚醚皆可被使用，且可賦予該完成產物具有不同的性質。例如：PPG提供一種經濟型柔軟薄膜，PEG產生最親水性之薄膜，而PTMEG則產生最堅韌之聚合物薄膜。大致上，受聚醇形式之薄膜性質包含：彈性、抗磨損性、拉伸係數、透氣性及抗溶劑性。於製造濕蒸汽可滲透聚合物薄膜時，PEG或PPG/PEG攪合物是最佳之多官能基醇。

該預聚合物熔點典型地是視所使用之聚醇及其分子量而定：PPG產生一種稠密液體、聚酯產生更稠密之液體，而PTMEG與PEG則產生可於大約50°C溶解之固體。預聚合物之黏度會在加熱及溶劑下快速降低，可選擇性地，添加

額外之異氰酸酯來降低黏度(各種不同的預聚合物)。該預聚合物之低熔點係意指該聚合物能夠在不使用超過100°C之溫度下被製備、操作及混合。這會降低(例如)配於以PEG為主之聚醇內的醚橋接因不安定性而裂解之風險。

5 該預聚合物之端部異氰酸酯基團可以更進一步與一種鏈延伸劑反應，該鏈延伸劑是一種包含2個或更多個可與異氰酸酯反應之基團，例如：羥基基團及/或亞胺基團。該鏈延伸劑可包含一種胺。適合之商業上可購得的胺鏈延伸劑包含(例如)：Ethacure 100、Ethacure 300、及Unilink 4200。

10 可選擇地，水可以被使用為一種包含甲基二異氰酸酯(MDI)之預聚合物的一種鏈延伸劑。水與該MDI基團反應來產生該對應之胺，藉此胺與更多的MDI反應形成尿素基團，該尿素基團產生一種意想不到的堅韌區塊，該區塊會增加該最終聚合物薄膜之撕裂強度、彈性及楊氏模組。設
15 若此種聚胺基甲酸酯聚合物被擠塑入水或一種水蒸汽空氣中，該聚合物會反應形成一種具有商業所欲性質之彈性親水性聚合物。所產生之聚合物翅一種聚-尿素-胺基甲酸乙酯，其具有高度透氣性且適合供用為功能性衣物薄膜。

20 該預聚合物典型地是呈液體形式，容許更簡易地來操作反應物。由於必須具有數目相等之異氰酸酯與反應基團，因此於擠塑通過狹縫鑄模之前，該雙組份系統(預聚合物與鏈延伸劑)必須在不包埋空氣之下被徹底混合，俾使鏈延伸反應完全。任擇地，該預聚合物與該鏈延伸劑之混合，可以計量幫浦來進行，俾以確保該選定之反應比例。

典型地，該兩種組份之混合會引發反應，藉此產生最終聚合物。迅即於通過狹縫鑄模之前，於生產線上混合該等配於挑選之聚合物形成組成物內之反應物，可容許快速硬化，且因此加速生產線速度，藉此導向較低的製造成本。

- 5 聚合物結構可以其他方法來改變。例如，藉由改變挑選之預聚合物或鏈延伸劑，或藉由使用由此反應反應物所構成之混合物，可更進一步改變所產生聚合物材料之整體結構、鏈長度及物理化學性質。特別地，其能夠使用一種具有超過2個官能基基團之聚醇或異氰酸酯(例如：一具有3
- 10 個官能基之-OH聚醇)來製造一種交聯材料。此種交聯聚合物可能不如非交聯聚合物柔軟或具有物理可撓性，但此交聯聚合物通常更具有化學抗性，一種所欲供用於某些本發明應用中的性質。特別地，此種交聯薄膜可抗DEET(具有類似二甲基甲醯胺(DMF)之N,N-二乙基-3-甲基苯甲醯胺或
- 15 二甲基甲苯醯胺)及其他有機溶劑。

該最終聚胺基甲酸酯硬化薄膜可以視該聚醇尺寸及硬區塊含量來包含50-500重覆單元。該預聚合物與鏈延伸劑之反應速率是視該異氰酸酯之形式及該-OH或=NH基團之化學性質而定。較諸等芳族異氰酸酯而言，脂肪族異氰酸

20 酯之反應較慢。

因此，鏈延伸反應速率可於周遭溫度下，由瞬息反應轉變為緩慢反應，甚至可以在升高溫度下亦可。亦能夠撓合鏈延伸劑來產生一種步驟式硬化。於該雙組份反應聚合物形成組成物之情形中，一種延伸劑可被使用來快速反

應，藉此增高熔融強度，然後第二種較緩慢之延伸劑，可容許該液體有被施加至該脫釋表面之時間。該預聚合物與鏈延伸劑之間的反應是高度放熱反應。所產生過多的熱會引發副反應，該等副反應會導致不為所欲之交聯或膠凝。

- 5 因此最理想是於製造預聚合物以及與該鏈延伸劑混合後被施加期間能夠充分混合及散熱。此充分混合及散熱亦可有利於緩慢反應速率，藉此使產熱能夠更容易地被操控，且反應物溫度可以被更良好地控制。

典型地，為了藉由雙組份擠塑來製造親水性薄膜，該
10 聚合物形成組成物會被通過狹縫鑄模，然後被卸落到一個移動擔體(例如：一脫釋紙捲軸)，或其他適合之低能量表面上。為了使最終薄膜具有某些抗性，藉此遮蔽該最終薄膜，因此該模鑄基材表面必須具有一細緻但粗糙之剖面。較佳是令該聚合物形成組成物通過狹縫模鑄擠塑裝置，該狹縫
15 模鑄擠塑裝置被建構且設計成容許單一薄膜覆層被施加於一移動擔體上，且是以可控制厚度來施加。

此種狹縫模鑄擠塑裝置較佳是包含一種具有坐落於其內有一內部凹槽之模鑄區塊，該內部凹槽由寬漸窄引入一個狹縫，經由該狹縫來擠壓該聚合物形成組成物；而該裝置
20 置與一模鑄擠塑裝置之區分是在於該裝置更進一步包含：一個被裝設可與該基材接觸之乾燥模唇以及一個可協助分散該聚合物形成組成物之濕潤模唇。

模鑄厚度之閉環控制，可任擇地以一自動擴張之狹縫間隙來協助，或者可予以併入該狹縫鑄模。

最佳是該反應速率與溫度皆被小心控制。該速率應足夠慢到可容許完全混合且於凝膠之前施加至擔體，但仍足夠快到可容許於一連續製程中完成反應。該反應速率可藉由改變所使用之聚醇、異氰酸酯及鏈延伸劑形式來予以改變，且可以催化劑形式及位准來予以改變。

該藉由預聚合物與鏈延伸劑反應所製成之薄膜，是於施加至擔體表面之後硬化。一種商業販賣之芳族胺鏈延伸劑，例如：Ethacure 100於周遭溫度下之凝膠時間是居於2-5分鐘，或者於50-60°C時是居於5-20秒，其較諸丁二醇擠塑而言，Ethacure 100之硬化時間是一種相對縮短。藉由使用可選擇之材料(例如：Ethacure 300及Unilink 4200)之下，硬化時間變慢可以達到居於3-10倍之間的差異。

由於是一種可選擇之胺鏈延伸劑，因此一種二醇可使用一種催化劑。這可產生一種在不影響所欲為大約1分鐘之硬化時間下具有較佳之操作時間。

本發明方法可容許親水性薄膜是以高速來予以模鑄，例如：以每分鐘超過10公尺薄膜之模鑄速度。於傳統溶劑模鑄法中，其速率限制步驟為移除溶劑。於本發明明具體例中，實質或完全不含溶劑可助益於增快生產線速度。

20 實施例1-能夠進行接續式鏈延伸之基本線性預聚合物樹脂

一個此種產物的實例是包含：一種藉由MDI(4,4'-亞甲基二苯基異氰酸酯)與一分子量2000之聚乙二醇反應製成之預聚合物、以及做為一種鏈延伸劑之1,4-丁二醇。

		公克	莫耳數	
聚醇	PEG	976.4	0.4882	PEG 2000 Purograde
鏈延伸劑	BD	16.86	0.1873	1,4-丁二醇 例如：BASF
異氰酸酯	MDI	506.8	2.072	例如：Bayer之Desmodur 44

該等材料是於乾燥氮氣下，以45-70°C進行反應，直至所有的羥基官能基都與異氰酸酯反應為止。

以一略微增量之DMF(79克)來配製此配方，可確保此
5 配方於25°C為液體，藉此可容許(設若為所欲)更容易之操作。

俟該反應完成，迅即量測該異氰酸酯含量，通常是以DNB(二-n-丁基胺)來滴定。其後該材料與該所需數量之鏈
10 延伸劑快速混合，然後以一種薄膜來被模鑄於一脫釋紙上。於使用Ethacure 100做為一種鏈延伸劑之情形中，該混合物具有一種於周遭溫度下之凝膠時間為大約20秒。為了完成該反應，於移除該薄膜之前先加熱該薄膜/擔體。

實施例2-具高度固體反應性之擠塑預聚合物

材料

- 15 1. 分子量2000之聚乙二醇(PU等級，例如：Uniqemi)，此種高分子量聚醇可增加透氣性。
2. HQEE[羥基醌 二-(二羥基乙基醚)](例如可購自 Arch Chemical)，此種芳族二醇可形成薄膜內之硬結塊，俾以增進抗互黏(blocking)。
- 20 3. 異氰酸酯為可購自 Bayer之Desmodur 44M屑片(貯存於-15至-20°C之一個密封金屬容器內)。

4. 溶劑為二甲基甲醯胺(例如可購自 Whyte Chemical)。
5. 對甲苯磺酸(pTSA)(例如可購自 BDH)，為供用以中和配於DMF之胺的中和試劑。
6. 添加物：Trganox 245(例如可購自 Ciba)，為供用以抗氧化之加熱安定劑。
7. 添加物：Tinuvin 326(例如可購自 Ciba)，為UV吸收劑。
8. 亞甲基氯(例如可購自 Albion Chemicals (formerly Hays))，為材料(6)及(7)之溶劑。
9. Vinyzene(例如可購自 Rohm Haas)，為滅菌劑。
10. Polycat SA1/10(例如可購自 Air Products)，為互黏催化劑，俾以提供延長操作時間，但縮短硬化時間。
11. 0.1N 氫氯酸(例如可購自 BDH)(供測定異氰酸酯濃度)。
12. 四氟乙烯(例如可購自 BDH)(供測定異氰酸酯濃度)。
13. 配於四氟乙烯之0.1N二丁基胺溶液(供測定異氰酸酯濃度)。
14. 供應乾燥氮氣(供用以除濕)。
15. Felix Scholler 051模鑄紙。
16. 工業用甲基化spirits(指示劑之溶劑)
17. 蒸餾水(指示劑之溶劑)
18. 溴酚藍指示劑溶液0.2 g/L之50/50 IMS/蒸餾水(指示劑之溶劑)

儀器

1. Colette model MP20之平面式攪拌器
2. 25毫升滴定管

3. 10毫升吸管
4. 2L有蓋不鏽鋼鍋
5. 實驗用烘箱，周遭溫度至200°C。
6. 供氮氣供應使用之壓力控制閥
- 5 7. 實驗用溫控循環器(Tachne C-85A)
8. 實驗用天平，200公克x 0.0001公克，以及16000公克x 0.1公克
9. Werner-Mathis 刮刀覆層儀器，或適合之手動覆層刮刀
(例如可購自：Sheen Instrumnets)
- 10 10. 2L反應槽，配備有動力攪拌槳及氮氣清洗
11. 1公升量杯
12. 50毫升Quickfit錐形瓶及瓶塞
13. 配備循環裝置且可調控至0.1°C之水浴槽
14. 配備4號針及擠壓裝置之Brookfield LVT黏度計

15 方法

測定自由異氰酸酯之濃度

1. 精確稱重錐形瓶及瓶塞
2. 添加1公克預聚合物至錐形瓶內，然後再次稱重
3. 使用吸管來添加10毫升之四氫乙烷(THF)及10毫升之
20 0.1N DNB溶液
4. 塞蓋錐形瓶，然後搖晃使其溶解
5. 添加數滴溴酚藍溶液
6. 以0.1N氫氯酸滴定至一綠/黃終點，注意所使用之HCl
溶液體積

7. 使用不含預聚合物做為對照測試，重覆上述步驟
8. 以下式計算該異氰酸酯含量

$$\text{異氰酸酯濃度(毫升當量/公克)} = \frac{(\text{對照組HCl}-\text{滴定HCl}) \times 0.1}{\text{樣品重量}}$$

製備預聚合物

- 5 3.0%氮100%固體之預聚合物配方：

配方：	聚乙二醇2000PU	1344克
	HQEE	32克
	MDI	624克

1. 於有蓋不鏽鋼鍋中，以130°C溶解配於聚乙二醇之HQEE，歷時45分鐘。不時地搖動容器來使其溶解。
2. 一旦完全溶解，容許混合來冷卻至60°C。
3. 設定Collete水浴槽溫度為50°C
- 10 4. 移取PEG/HQEE至該Collete混合器之混合鉢，然後以氮氣清洗該容器
5. 俟溫度安定於50°C時，添加MDI屑片。以高速混合10分鐘，直至所有的MDI都溶解為止。
6. 降低攪拌速度，設定溫度為60°C。令其反應另加之3小
- 15 時，或直至達到一恆定之異氰酸酯濃度。
7. 量測該預聚合物之自由異氰酸酯濃度。
8. 將預聚合物移入一個空氣密閉容器或施加裝置內，且以該量測之NCO數值標記。該預聚合物具有具反應性異氰酸酯端部基團，且必須隔離空氣及濕氣。

20 鏈延伸劑

1. 所需HQEE之數量之計算如下：

$$\text{HQEE之重量} = \frac{0.95 \times (\text{以毫升當量/公克表示之NCO濃度}) \times \text{批次重量克數} \times 99}{1000}$$

2. 令HQEE溶解於DMF中，藉此來配製一60%之固體溶液
3. 貯存於40°C，俾以防止HQEE沉澱。

安定劑

- 5 1. 藉由混合下列化合物來製備貯存溶液1：

Tinuvin 326	8.0克
Irganox 245	32.0克
亞甲基氯	140克

2. 藉由混合下列化合物來製備貯存溶液2：

Vinyzene	20.0克
二甲基甲醯胺(DMF)	80.0克

製備覆層混合物

1. 稱取100克之3.0%氮預聚合物
2. 對每一個100克之3.0%氮預聚合物，添加5.625克之安定劑溶液1及5.0%之安定劑溶液2
- 10 3. 對每一個100克之3.0%氮預聚合物，添加所需重量之HQEE/DMF
4. 對每一個100克之3.0%氮預聚合物，添加0.25克Polycat SA1/10
- 15 5. 充分混合，然後於抽氣下除氣2分鐘

製造薄膜

1. 將一適宜厚度之混合預聚合物以刮刀塗覆於該脫釋紙上
2. 於乾燥烘箱內，以150°C來使薄膜硬化，歷時1分鐘。
3. 容許冷卻，然後自紙移除
- 20 藉由使用個別為不需大量溶劑就能夠安定之反應物，

以及可以顯著地降低或實質刪除使用所有涉及之二級製程，因此而具有環境及經濟以及實施之優點。

- 藉由一種不含溶劑或實質不含溶劑之方法(該方法不需要熔融製程)所製成之親水性薄膜，可容許一種居於薄膜內之交聯程度，藉此使該薄膜具有溶劑抗性(一種以熔融製程或一種以溶液為主之製程不會產生此種交聯)，且使一種以不含溶劑為主之方法具有經濟及環境利益。

實施例3-以溶液為主之高度親水性薄膜

材料

- 10 同實施例2

儀器

同實施例2

製備聚合物

3.0%氮聚合物

配方：	PEG 2000PU	178.56克
	HQEE	38.58克
	MDI	82.9克
	DMF	700.03克
	PTSA	0.045克

- 15 1. 將PEG2000、HQEE、及DMF裝載入反應容器內
2. 設定水浴槽溫度為50°C，然後設定一緩慢之氮氣清洗
3. 令其處於一直攪拌下，直至溫度均恆。
4. 添加DMF，增加攪拌速度
5. 俟DMF溶解，降低攪拌速度
- 20 6. 停置15分鐘，其後增高溫度至60°C
7. 容許反應2小時，其後量測異氰酸酯濃度

8. 停置15分鐘，其後再次量測異氰酸酯濃度
9. 設若該NOC濃度下降，則再停置另一個15分鐘，並再次量測。持續此步驟，直至該數值穩定。或取第1及第2兩個數值之平均值。

5 校正階段：

1. 使用所量測之異氰酸酯濃度，添加以下式計算之乙二醇鏈延伸劑

2.
$$\text{二醇重量} = \frac{(\text{異氰酸酯濃度}) \times \text{批次重量克數} \times 45}{1000}$$

3. 以等量的DMF稀釋二醇，添加至該反應，然後於60
10 °C下予以攪拌
4. 每30分鐘量測黏度
5. 當黏度達到300Poisc時，添加配於等量DMF之5克二醇來覆蓋該反應。劇烈攪拌來分散該二醇，然後傾銷入密封之金屬罐內。

15 圖式簡單說明

現在參照檢附之圖式來看，其中：

第1圖是一個通過一適合形式之狹縫鑄模的剖面圖。

第2圖是一種形式適合可被附加至一狹縫鑄模來供用於一個反應性雙組份系統之靜態混合器的圖式

20 第3a圖顯示一種適合之單組份薄膜模鑄單元

第3b圖顯示第3a圖之裝置的其餘部分；以及

第4圖顯示一種適合供用於上述雙組份系統之聚合物薄膜製造裝置。

首先參照第1圖來看，一圖式闡釋所顯示之一種形式適合之狹縫鑄模。該鑄模本體1具有一個可銜接及卸除該移動擔體網6之乾燥模唇2，以及一個接鄰該乾燥模唇2之濕潤模唇4，該濕潤模唇4可協助分散施加之組成物，該組成物於其後形成該覆層於該網材料上之聚合物薄膜9。該網路徑會深受該鑄模之影響。該擔體網被顯示呈一種以1對移動滾筒7、8支撐之形式，該等移動滾筒7、8是以下描述之製造器具的一部分。

該選定之聚合物形成組成物被進料至一個狹縫鑄模進料入口3。這特別適合"單組份"系統，該系統中之聚合物組成物(例如)主要是包含一種聚胺基甲酸酯預聚合物(具有一個長或無限之操作時間)時，可以在不使用一種相關之混合器或攪拌器下，被進料至該狹縫鑄模入口。

該組成物於被壓迫通過一個訂定為窄通道之狹縫前，先進入一個鑄模凹槽10，其後該組成物被施加至該擔體網。該施加覆層厚度是以該被連接至濕潤模唇4之螺栓5構件來予以調整。

參照第2圖來看，所顯示為一部靜態混合器11，於該混合器中，該由計量預聚合物12與計量鏈延伸劑13所構成之雙組份系統被進料(較佳是通過精確計量)，然後迅即地於進料至該狹縫鑄模之前，經由進料線15來予以完全混合及攪拌。一個掃除裝置14被裝設來供用於製程停機之情形中，掃除該聚合物。該靜態混合器可以被附加至該狹縫鑄模，藉此使該具反應性混合物在不包埋空氣或濕氣下，自進料

線15被飼入該鑄模入口。

第3a圖顯示一個可供用於該“單組份”聚合物形成組成物之聚合物薄膜模鑄單元的一部分。

5 一個支撐網16連續地將一種擔體基材(例如：聚酯薄膜)6進料至該支撐滾筒7、8，而該狹縫鑄模1於該居於支撐滾筒7、8之間是呈一種方式來將該聚合物組成物施加至該擔體，藉此將聚合物薄膜9形成於該擔體上。任擇地，一種可層體化之網17被使用於生產線上，俾以將材料直接進料至該薄膜或組成物上。

10 經由安裝一種滾筒，該基材/薄膜會被輸送至一個具有浸泡滾筒20之水浴槽19。該模鑄單元之一個區段21會控制濕度，俾以起始該聚合物硬化製程。估計該停滯於控制濕度區段內之一個時間為大約2分鐘。

15 第3b圖顯示同第3a圖單組份形成單元之其餘部分。於水浴槽處理之後，該基材/薄膜被導引至溫度大約110°C之加熱鼓21上，其後於最終滾筒22、23進行薄膜/基材分離。分離薄膜被收納於產物捲軸24，而該擔體基材則被收納於基材網捲軸25。估計由該狹縫鑄模施加器至該加熱鼓之一個停滯時間為大約7分鐘。

20 最後，第4圖是顯示一個適合供用於以雙組份具反應性聚合物組成物製造聚合物薄膜之生產裝置。其適宜地，以同第3a圖與第3b圖所引用之參照標號來標示部件。因此，一個基材網16連續地將一種擔體基材6進料至該支撐滾筒7、8，而該狹縫鑄模1則呈同第1圖所述之方式，被裝設居

於支撐滾筒7、8之間。設若為所需，一個由可層體化材料18所構成之網17被使用於生產線上，俾以供用於將薄膜層體化形成於夾式滾筒之間。輸送該薄膜/基材至一具有一個大約100°C之一級加熱區27及一個大約150°C之二級加熱區28之烘箱26。估計該停滯於控制濕度區段內之一個時間為大約1分鐘。呈類似第3b圖使用產物捲軸24及基材網捲軸25之方式，於滾筒22、23處將該薄膜自基材分離。

該裝設可提供一種快速生產線速度，並避免於該聚合物形成組成物內配製顯著數量溶劑之需求，以及一個於水層硬化之缺點。可被瞭解的是：由於該等聚合物系統可以RF能量加熱，因此可使用其他的裝設(例如：一部微波烤箱)，故該被顯示於第1-4圖之裝設是僅供用以闡釋非限制性實施例。

【圖式簡單說明】

15 第1圖是一個通過一適合形式之狹縫鑄模的剖面圖。

第2圖是一種形式適合可被附加至一狹縫鑄模來供用於一個反應性雙組份系統之靜態混合器的圖式

第3a圖顯示一種適合之單組份薄膜模鑄單元

第3b圖顯示第3a圖之裝置的其餘部分；以及

20 第4圖顯示一種適合供用於上述雙組份系統之聚合物薄膜製造裝置。

【圖式之主要元件代表符號表】

1…鑄模本體	15…進料線
2…乾燥模唇	16…支撐網
3…狹縫鑄模進料入口	17…可層體化之網
4…濕潤模唇	18…可層體化材料
5…螺栓	19…水浴槽
6…移動擔體網	20…浸泡滾筒
7、8…滾筒	21…加熱鼓
9…聚合物薄膜	22、23…最終滾筒
10…鑄模凹槽	24…產物捲軸
11…靜態混合器	25…基材網捲軸
12…預聚合物	26…烘箱
13…鏈延伸劑	27…一級加熱區
14…掃除裝置	28…二級加熱區

伍、中文發明摘要：

一種供用以連續製造聚合物薄膜之方法，其中一種居於或落在室溫範圍內之液體聚合物形成組成物被施加至一個狹縫鑄模擠塑裝置之入口，然後於通過該狹縫鑄模擠塑裝置之後，自其一出口被卸載於一移動擔體上，該形成於擔體上之聚合物薄膜被硬化或容許硬化。

陸、英文發明摘要：

A process for the continuous production of polymer film in which a liquid polymer-forming composition at or in the region of room temperature is supplied to an inlet of slot die extrusion apparatus and after passing through said slot die extrusion apparatus is discharged from an outlet thereof onto a moving carrier, said polymer film forming on said carrier and being cured or allowed to cure.

拾、申請專利範圍：

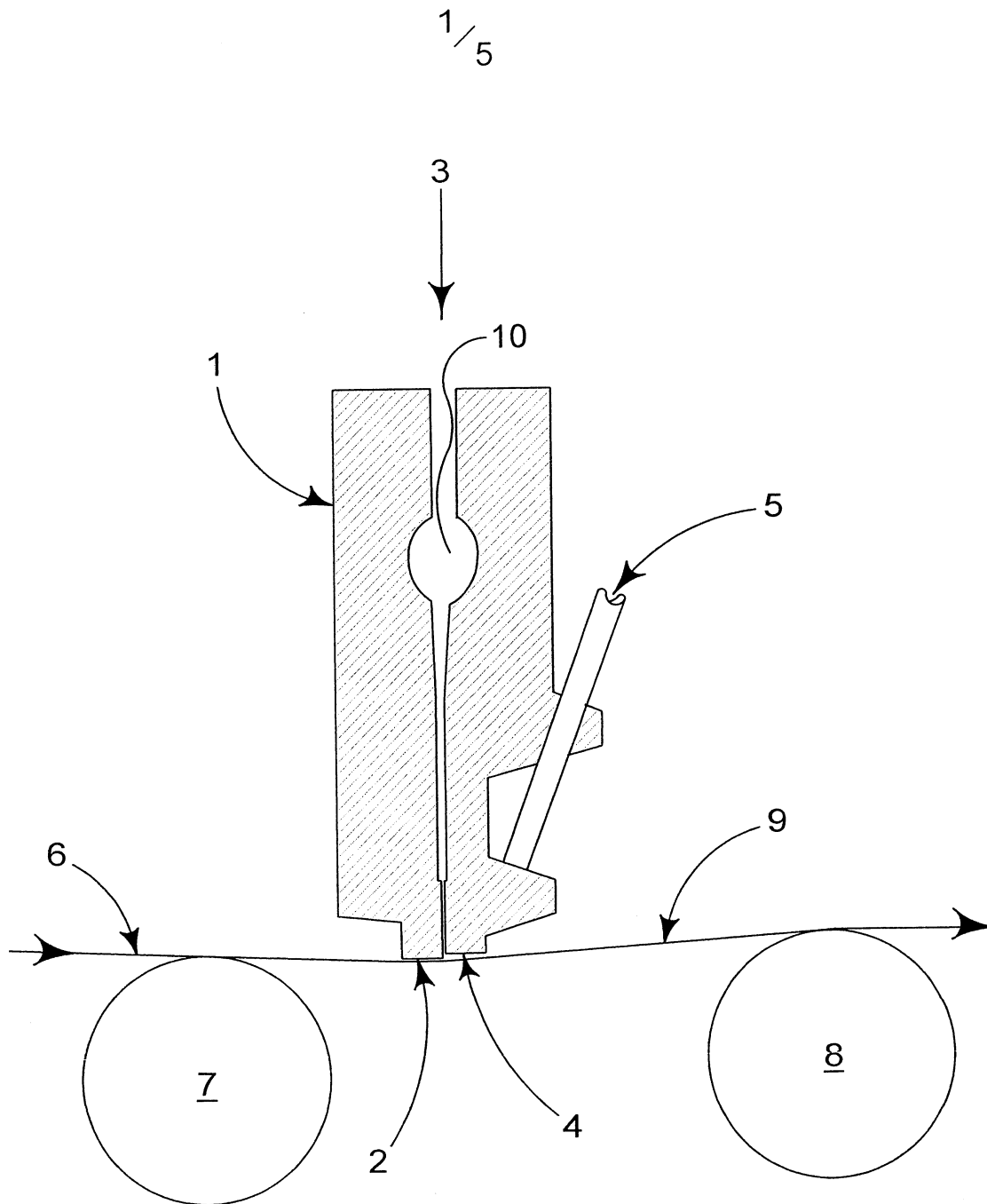
1. 一種供用以連續製造聚合物薄膜之方法，其中一種居於或落在室溫範圍內之液體聚合物形成組成物係被施加至一個狹縫鑄模擠塑裝置之入口，然後於通過該狹縫鑄模擠塑裝置之後，自其一出口被卸載於一移動擔體上，該聚合物薄膜係形成於擔體上且被硬化或容許硬化。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該聚合物形成組成物是不含溶劑、實質不含溶劑或以不含溶劑為主。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該聚合物形成組成物之溶劑含量，以該組成物之總重量計，為低於10 wt%。
4. 如前述申請專利範圍任一項之方法，其中該被形成之薄膜是一個具有一個厚度居於8-50 μm 之範圍內的聚合物薄膜。
5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該薄膜是具有一個厚度是居於10-20 μm 之範圍內。
6. 如申請專利範圍第1至5項中任一項之方法，其中該聚合物形成薄膜可供用以製備一種親水性聚合物薄膜。
7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該聚合物薄膜包含聚胺基甲酸酯或聚脲-胺基甲酸乙酯。
8. 如申請專利範圍第1至7項中任一項之方法，其中該液體聚合物形成組成物包含一種以預聚合物，例如，聚胺基甲酸酯預聚合物，為主之單組份系統。
9. 如申請專利範圍第1至7項中任一項之方法，其中該液體聚合物形成組成物包含一種以至少兩種反應性組份為

主的雙組份系統。

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該反應性組份包含一種預聚合物及一種鏈延伸劑。
11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該預聚合物包含以
5 異氰酸酯端化之反應性聚胺基甲酸酯預聚合物，且該鏈延伸劑包含反應性羥基、胺基或亞胺基基團。
12. 如申請專利範圍第1至11項中任一項之方法，其中該狹縫鑄模裝置之入口被裝設有一部可供用於其混合器接收及攪拌之靜態混合裝置，當兩種或數種反應性組份被
10 混合時，可產生該液體聚合物形成組成物。
13. 如申請專利範圍第1至12項中任一項之方法，其中一額外之材料層被施加至該聚合物薄膜，藉此成為該薄膜之層體。
14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該額外之層被進料
15 至生產線來接觸該聚合物薄膜或薄膜形成組成物。
15. 如申請專利範圍第13或14項之方法，其中該額外之層包含織物材料或聚四氟乙烯(PTFE)。
16. 一種可供用以連續製造如本案實際描述、例示或闡釋之前述申請專利範圍任一項聚合物薄膜的方法。
- 20 17. 一種參照如申請專利範圍第1至16項中任一項之方法來建構及裝設成可供用於連續製造之裝置，該裝置包含一個可供用於將該液體聚合物形成組成物供應至該移動擔體之狹縫鑄磨擠塑裝置。
18. 如申請專利範圍第17項之裝置，該裝置係組合一種由可

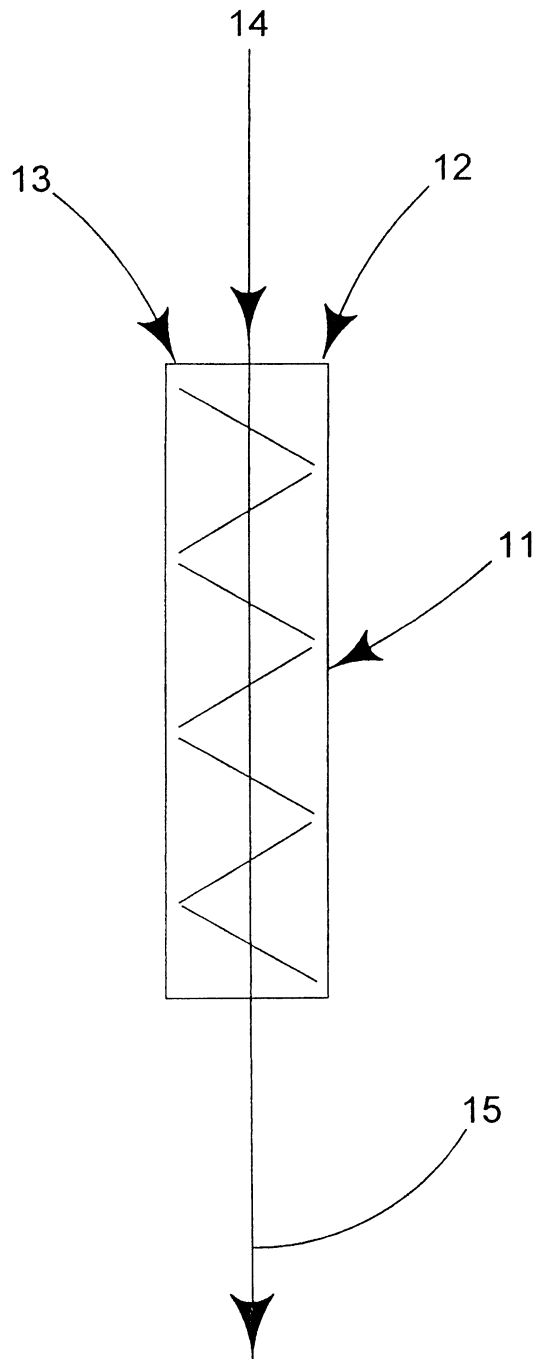
層體化材料所構成之網，該網係被設置以將該生產線材料供應至該聚合物薄膜或聚合物薄膜形成組成物。

19. 如申請專利範圍第17或18項之裝置，該裝置是實際於本案被闡釋於檢附圖式之任一圖中。

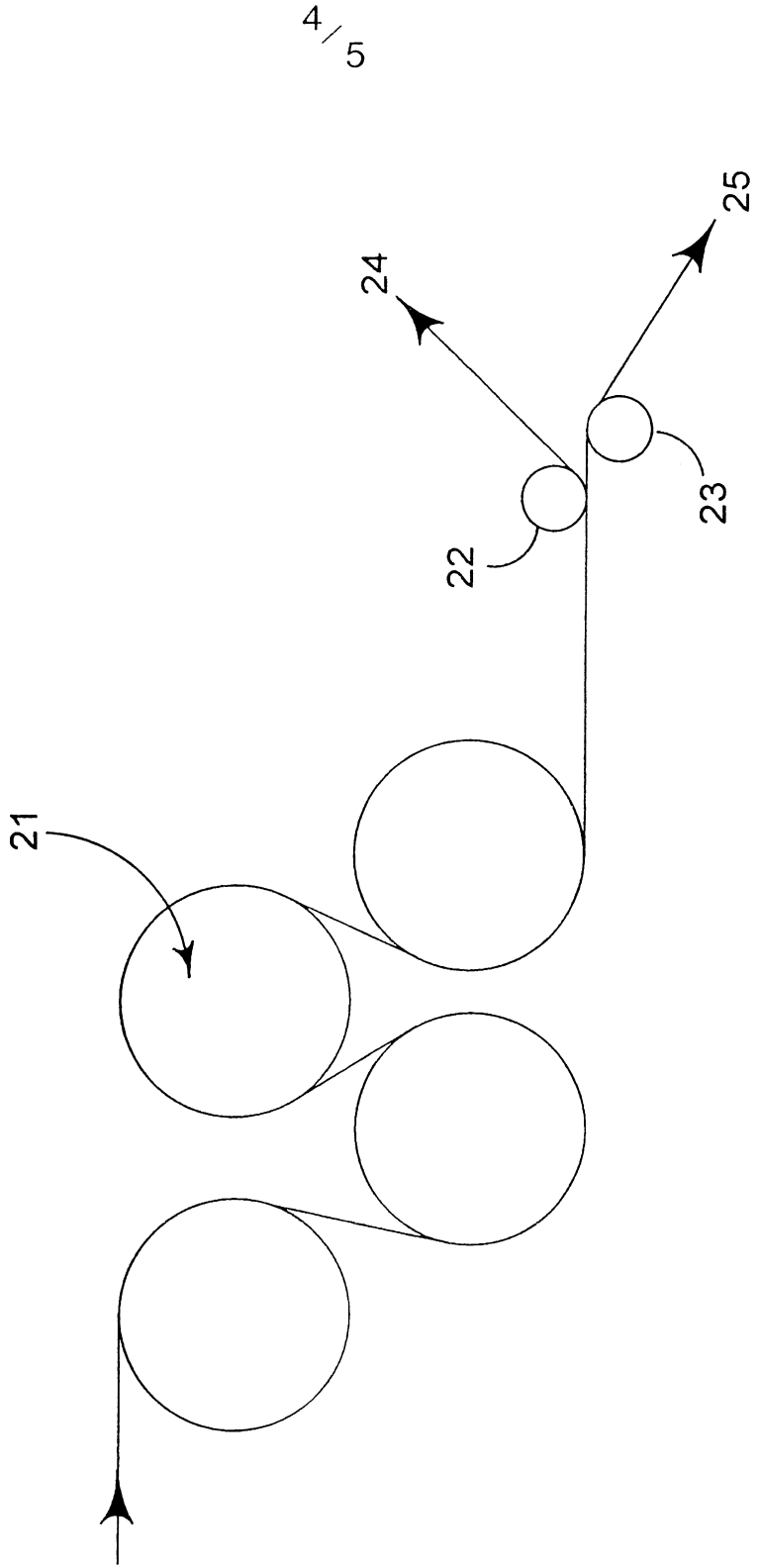


第 1 圖

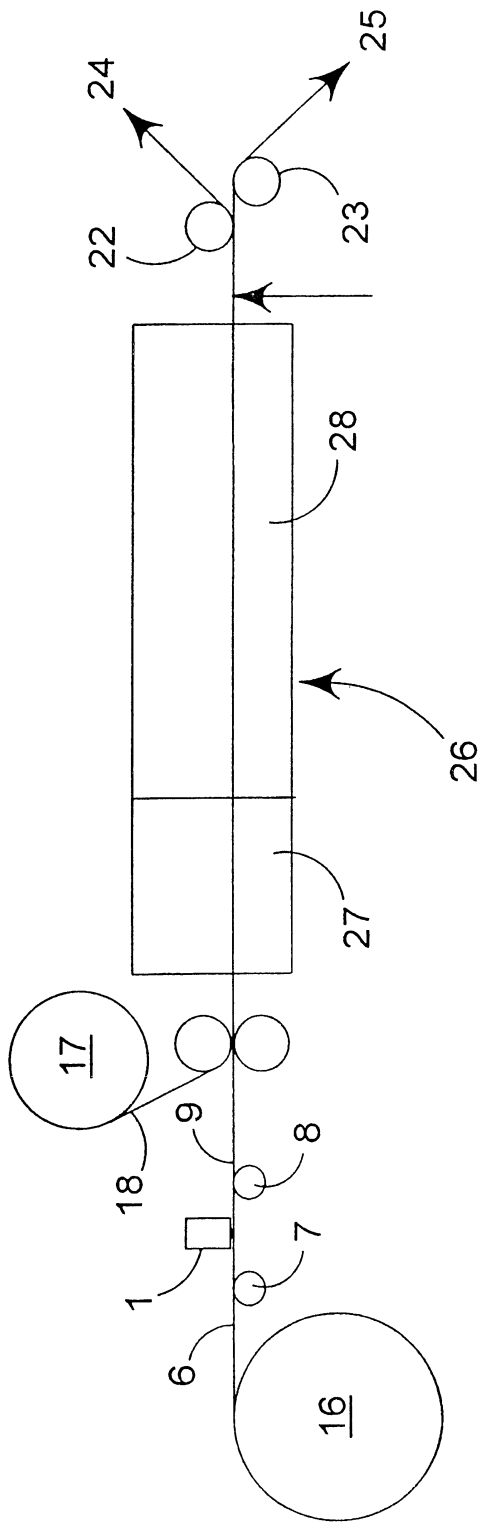
2/5



第 2 圖



第3b圖



第 4 圖



柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(3)圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1…鑄模本體

6…移動擔體網

7、8…滾筒

9…聚合物薄膜

16…支撐網

17…可層體化之網

18…可層體化材料

20…浸泡滾筒

21…加熱鼓

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：