

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： 97128102

※ 申請日期： 97.7.24

※IPC 分類： B01D 69/12 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

親水性膜

HYDROPHILIC MEMBRANE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

DSM 智慧財產有限公司 / DSM IP ASSETS B.V.

代表人：(中文/英文)

寇斯特 N. / KOSTER, N.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭特荷蘭·海特歐弗隆 1 號

Het Overloon 1, 6411 TE HEERLEN, THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 / THE NETHERLANDS

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 霍文 亨德里克 D. / HOVING, HENDRIK DERK

2. 邱俊 / QIU, JUN

3. 利斯 珍斯 C. / THIES, JENS CHRISTOPH

4. 卡里 吉斯柏特斯 H.M. / CALIS, GIJSBERTUS HENDRIKUS MARIA

5. 坎普 喬漢納斯 L.M.O.D. / KAMP, JOHANNES LEONARDUS MARIA OP DEN

國 籍：(中文/英文)

1. 4. 5. 荷蘭 / THE NETHERLANDS

2. 中國 / CHINA

3. 德國 / GERMANY

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. EPO、 2007/07/25、 07014585.9

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

3. 德國 / GERMANY

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. EPO、 2007/07/25、 07014585.9

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於親水性膜，及關於製造此膜的方法及關於此膜的用途。

5 【先前技術】

膜普遍使用於溶液及懸浮液之分離及濃縮。其具有廣泛的應用範圍以及可使用於數種分子分離中，例如微濾、超濾、奈米濾、逆滲透、電析、電解去離子化、滲透萃取、滲透蒸發。應用的例子包括污水淨化、燃料電池、藥學組
10 成分的控制釋出，以及增濕器。

絕大部分的膜係由疏水性材料製造，例如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)。由於疏水性膜孔洞中的高毛細力，此等膜因為需要相當高的壓力梯度以使水通過膜，所以本身不適合用於
15 水過濾。此外，與親水性表面相較，疏水性表面易於積垢。有些膜是親水性的，例如以乙酸纖維素及耐綸為主的材料。然而，乙酸纖維素酯膜易於受到酶降解，以及因為耐綸難以製造高多孔性膜，耐綸具有固有的缺點，因此流通量受限制。相對地，許多疏水性聚合物本質上是安定的。
20 因此，長久以來已發展出使疏水性膜更具親水性的方法，藉此維持安定性及改良的流通量。

目前已使用許多使疏水性膜具親水性的方法。此等方法中之一，使用電漿處理（亦即氣體電漿處理）以改質膜的表面。電漿處理一般無法改質膜的內部。在另一方面中，

將以親水性丙烯酸酯單體為主的塗層施覆或接枝在表面上。藉由施與熱使單-及/或多官能性丙烯酸酯於醇或水中的溶液聚合，另一方面使用氧化還原基團引發劑，參見例如US4618533或US7067058。此等現用的方法具有缺點。在

5 使用水做為溶劑的例子中，濕潤能力仍有限，且亦難以濕潤小孔洞。在使用醇做為溶劑的例子中，濕潤可能比較沒問題，但在較高溫度下的熱固性聚合作用可能造成疏水性基質收縮，造成孔洞阻塞。再者，使用聚合物摻合物，其中親水性及疏水性聚合物係混合及加工成膜。然而，疏水

10 性膜之固有孔隙度已完全改變，或者，聚合物摻合的天然不相容性可能導致相分離，且其難以獲得理想的傳輸性能。

應注意到，WO2006/016800揭露可由塗覆組成物獲得的塗層，此組成物包含欲與反應性基團及親水性聚合物鏈接枝的顆粒。雖然塗層顯示數個優點，但未揭露應用於膜。

15 再者，雖然揭露例如氧化矽奈米顆粒的無機材料，但未揭露寡聚物。

再者，具有部分親水性特徵的膜需要進一步改良。

因此，膜之親水性及加工仍待進一步改良。

【發明內容】

20 與先前方法或改良所獲得的膜相較，本發明可提供具有較高流通量的膜。

在本發明之第一具體例中，親水性膜包含膜載體及親水性塗層，該塗層包含共價鍵結之無機-有機混雜材料。塗層係由親水性塗覆組成物製備，該組成物包含具有反應性

機團之無機-有機混雜材料，該無機部分為金屬氧化物寡聚物。

【實施方式】

顯見與未包含此等混雜材料的塗層相較，包含共價鍵
5 結於塗層中的無機-有機材料的塗層呈現較佳的親水性特性。無法預期地，包含此等混雜材料的塗層亦更安定地抗甲醇或水的沖洗。

在本發明中，塗層是定義為膜載體上的(半)連續層。其與可附著至膜的個別顆粒顯然有別。利用掃描式電子顯
10 微鏡(SEM)，形成塗層是可容易辨別的。

應注意到，膜載體被膜載體上的塗層浸透，亦即塗層是存在於膜載體之孔洞的內表面之顯著部分，以容許水滲透過膜。塗層較佳亦存在於膜之外(巨觀)表面上。

在第一具體例中，膜載體係塗覆親水性塗覆組成物，
15 該組成物包含具有反應性基團的無機-有機混雜材料。除非另外說明，在下文中，該無機-有機混雜材料意指親水性塗覆組成物中的無機-有機混雜材料，其被固化以形成親水性塗層之一部分。

無機-有機材料一般具有無機部分，一般為金屬氧化物
20 寡聚物。較佳地，金屬離子為單-，或二-，或三-或四-官能性氧化物且形成高度官能性網路。此材料在下文中亦稱為膠體狀金屬氧化物。

無機-有機材料具有在有機固化機制中能夠反應的基團，該基團在本發明中稱為反應性基團。有機固化機制意

指造成聚合作用發生之有機反應。如同下文中所例示說明者，可使用許多不同的固化反應。

適用於無機-有機材料中的金屬氧化物可包含氧化矽、氧化鈦、氧化鎂、氧化錫、氧化鋁、氧化鋯、氧化鋅、
5 氧化鈾及／或其等之混合物。除了金屬氧化物之外，熟習該項技術者顯然可知可使用金屬硫化物或其他分子。

在本發明之一較佳具體例中，金屬為矽、鈦、鋁、鋅或鋯，最佳為矽。

膠體狀金屬氧化物可由羥基及／或烷氧基金屬化合物
10 製備。烷氧基化合物較佳為例如四乙氧基矽烷、四乙氧基鋯酸酯及四甲氧基鈦酸酯。

在塗層中之無機-有機材料的有機基團較佳是原位形成，但可之後再添加。較佳地，使用有機矽烷或有機鈦化合物，例如有機官能性三甲氧基矽烷。官能性矽能的適當
15 實施例為丙烯醯基官能性矽烷、環氧官能性矽烷、巰基官能性矽烷及其類似物，其中該矽烷基化合物包含可水解的基團。

較佳地，有機矽烷可藉由水解形成矽烷醇基。矽烷化合物較佳地包含鍵結至矽原子之烷氧基、芳氧基、乙醯氧基、
20 胺基、鹵素或類似基團。較佳為烷氧基或芳氧基。做為烷氧基，較佳為含有1-8個碳原子之烷氧基，以及做為芳氧基，較佳為含有6-18個碳原子之芳氧基。較佳為甲氧基或乙氧基。

矽烷醇或矽烷醇形成基團為一結構單元，其可藉由縮

合或水解後縮合而鍵結至膠體狀金屬氧化物。

在本發明之一較佳具體例中，具有反應性基團之膠體狀金屬氧化物係藉由使四烷氧基金屬化合物(A)及三烷氧基有機金屬化合物(B)在溶劑中反應來製造。此等組份的莫耳量可改變。較佳地，四烷氧基金屬(A)的量為與有機金屬化合物(B)約相同的莫耳比例或更高的比例。更佳地，莫耳比例(A)：(B)為約2或更高。一航而言，比例(A)：(B)將為約20或更低，較佳為約15或更低。

在本發明之一較佳具體例中，無機-有機材料為具有反應性基團之金屬氧化物寡聚物。此寡聚物夠小，以致於幾乎所有用於塗層之任何膜的孔洞皆可通過，且實際上沒有孔洞會阻塞。此寡聚物之一例子為寡聚性TEOS，另一例子為多面體寡聚性矽倍半氧烷(silsesquioxane)，以及其他熟習該項技術人士明顯可知者。

利用GPC測量之分子量(Mw)較佳為約50,000道耳吞或更低，或較佳為約20,000道耳吞或更低，以及最佳為約10,000或更低。一般而言，由GPC明顯可知的分子量將為約500道耳吞或更高，較佳約1000或更高。利用GPC測量的分子量利用THF中之Waters Styragel管柱HR2來測定，以THF作為洗脫溶劑，例如在尺寸7.8 x 300 mm之管柱上，80 μ l之注射體積。

較佳地，寡聚物的多分散性為約1.8或更高，較佳為約2.1或更高。較高之多分散性容許廣大範圍之孔洞被膠體狀金屬氧化物濕潤。一般而言，利用GPC測量之多分散性為

約5或更低。

較佳地，利用動態光散射測量之寡聚物的尺寸為約0.5 nm或更高，較佳為約1 nm或更高。較佳地，利用光散射測量之表觀尺寸為約10 nm或更小，較佳為約5 nm或更小。

- 5 無機-有機材料具有能夠以有機固化機制反應的基團。反應性基團可為醇(C-O-H)、胺、巰基、異氰酸酯、丙烯酸酯、乙烯基、環氧，及／或羧酸，其等之混合物，及／或其等之反應性衍生物。哪一個反應性基團能以有機固化機制反應，係依所選擇之機制形式而定。舉例而言：巰
- 10 基或胺可與異氰酸酯或不飽和乙烯基反應；丙烯酸酯在自由基聚合作用中具有反應性；環氧、醇及氧雜環丁烷(oxetane)在陽離子可固化系統中具有反應性；乙烯基在自由
- 15 基及某些陽離子可固化系統中具有反應性；以及異氰酸酯、胺、環氧及羥基在異氰酸酯或環氧加成反應中具有反應性。

具有反應性基團之無機-有機混雜材料可為塗覆組成物中僅有的反應性組份(除了反應引發劑之外)，在此例子中，反應性基團較佳可均聚化。此類基團之適當例子包括環氧及丙烯酸酯。

- 20 在一較佳之具體例中，塗覆組成物進一步含有可與顆粒表面上之反應性基團聚合的組份。適當之組份的例子為單官能性反應性稀釋劑及多官能性交聯化合物，其等之例子將描述於下文中。

一般而言，無機-有機混雜材料之量將為塗覆組成物之

固體材料之約2 wt%或更高。固體材料為(非反應性)溶劑蒸發後的組成物。較佳地,混雜材料之量將為約5 wt%或更多。一般而言,如上文中所解釋說明者,實質上所有塗層可為混雜材料,但約50 wt%或更少對於得到良好特性
5 是非常適當的,以及因此是較佳的,以及約30 wt%或更少也是適當的。具有約30 wt%或更少的混雜材料可以是優點,以致於容許足夠低的交聯密度以保持大孔洞尺寸。

在本發明之另一具體例中,親水性膜包含膜載體及親水性塗層,親水性塗層係藉由包含開環聚合作用之聚合反
10 應而獲得。

較佳地,約30%或以上的聚合作用為開環聚合作用,較佳為約50%或更高,以及甚至更佳為約80%或更高。

出乎預料地,利用開環聚合作用獲得的塗層具有較例如自由基聚合之聚合物更佳的濕潤特性。

較佳地,塗覆組成物在固化時呈現收縮率為8 vol%或
15 更少,較佳為約6%或更少,以及最佳為約4 vol%或更少。丙烯酸酯系統及其他自由基可聚合系統在固化時一般造成10-15 vol%之收縮率。體積收縮率係藉由在所有維度上自由收縮之固化來測量。本案發明人假定塗層的較低收縮率
20 容許得到載體膜之較佳黏著性。藉此改良親水性膜之特性。

開環聚合作用之適當例子為環氧、噁唑啉(oxazoline)、氧雜環丁烷(oxetane)及己內酯(caprolactone)之聚合作用。在百分比之計算中,(例如)(活化)環氧與醇基之反應亦為開環聚合作用的一部分。

在此具體例中，專門術語“開環聚合作用”一詞包含異氰酸酯加成反應，因為此等一類似開環—確實造成有限的收縮率，以及造成雜原子存在於固化時形成在膜載體上的聚合物主鏈中。

- 5 在一較佳具體例中，塗覆組成物包含嵌段異氰酸酯，可利用聚醚胺或聚醚醇及其類似物來固化。

在又另一具體例中，塗覆組成物包含適合開環聚合作用的組份，例如噁唑啉(oxazoline)官能性組份及其類似物，其亦是陽離子可固化的。

- 10 在又另一具體例中，塗覆組成物包含適合開環聚合作用的組份，例如氮丙啶官能性組份及其類似物，其亦是陽離子可固化的。

在一較佳之具體例中，塗覆組成物含有一或多種環氧官能性化合物。

- 15 由包含環氧-官能基之組成物獲得的固化塗層，與以丙烯酸酯為主的系統相較，呈現較佳之塗覆膜的濕潤特性。

- 以環氧為主的塗覆組成物本身為已知，以及可包含如下文中例示說明之脂族或芳族環氧化合物。以環氧為主之塗覆組成物進一步可包含一元及／或多元醇。多元醚組份
20 之較佳例子為數種分子量之聚乙二醇、聚乙二醇-單甲基醚及其類似物。以環氧為主之塗覆組成物可為熱可固化的，但較佳為UV可固化的。

含有一或多種具有開環官能基之化合物的塗覆組成物，例如環氧樹脂，可進一步包含其他的可聚合系統，以

致能獲得混雜(雙重固化)之聚合系統，舉例而言，丙烯酸酯／環氧或環氧／異氰酸酯，丙烯酸酯／異氰酸酯。雙重固化系統可包含能夠在雙固化機制中反應的化合物，以獲得進一步交聯的塗層。舉例而言，縮水甘油基-甲基丙烯酸酯

5 可用於作為環氧/丙烯酸酯雙重固化系統中的單體。

為了藉由整個膜載體孔洞之塗層配方達到均一的濕潤，塗覆組成物之黏度較佳為約0.1 Pa.s或更低，較佳為約0.01 Pa.s或更低，以及最佳為約 5×10^{-3} Pa.s或更低。為了達到此低黏度，較佳為使用溶劑做為稀釋劑。可用的溶劑例

10 示如下。在本文中“溶劑”一字意指與塗覆組成物之組份實質上無反應性的化合物。相反地，亦使用於降低塗覆組成物之黏度的反應性稀釋劑一般包含一基團，其能夠與塗覆組成物之其他組份聚合。溶劑一般可蒸發。

塗覆組成物可進一步包含其他組份，舉例而言，例如

15 親水性均聚物或共聚物，以致能獲得混雜系統，類似(單一固化、互穿網路)，例如丙烯酸酯／聚乙烯醇、環氧／聚乙烯醇、丙烯酸酯／聚乙烯吡咯烷酮、環氧／聚乙烯吡咯烷酮、丙烯酸酯／乙烯共聚乙烯醇、環氧／乙烯共聚乙烯醇、丙烯酸酯／聚乙二醇、環氧／聚乙二醇。

20 塗覆組成物可進一步包含添加物，例如奈米尺寸的活性碳、酶、藥劑、類藥劑營養品(nutraceutical)、離子交換樹脂及其類似物。

膜載體可為任何已知的膜，以及新近發展的膜。適當的膜可為由無機(金屬、沸石、氧化鋁)或有機材料製成

的膜載體。有機膜較佳係由聚乙烯、聚丙烯、聚醚砜、聚砜、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚碳酸酯、混合之聚合物膜，以及可包含經電漿處理之膜，及其類似物。

在本發明之一具體例中，膜是以聚乙烯為主，較佳為
5 超高分子量聚乙烯，尤其是高度拉伸的UHMWPE。以UHMWPE為主的膜具有在應力下亦有高度尺寸安定性之優點，以及可製造具有高孔隙率之薄微孔性膜。尤其，發現到高含量之超高分子量聚乙烯(UHMWPE)是有利的，因為UHMWPE可藉由擠壓加工，以及之後經拉伸以形成非常
10 強固且負擔得起的膜，以及是兼備化學及機械安定性（例如關於熱循環及膨潤行為）的膜。可用的膜之實施例包括具有聚烯烴者，其包含20重量%之UHMWPE，或更佳地，膜載體包含約40重量%之UHMWPE或更高。若要求耐高溫的膜，有利地可使用具有約70重量%或更高之UHMWPE的
15 膜。現存的適當等級例如約25 wt%、約50 wt%、約75 wt%、約90 wt%及約100 wt%，材料之其餘部分較佳為另一聚烯烴，例如HDPE、LLDPE、LDPE、PP及其類似物。較佳地，使用HDPE及UHMWPE之混合物。較佳之以聚烯烴為主的膜載體包含40-60 wt%之UHMWPE及60-40 wt%之
20 HDPE。

在本發明之一較佳具體例中，膜載體為疏水性膜，包含可用於做為自支撐膜之UHMWPE。以包含UHMWPE之載體膜為主的親水性膜具有膜呈現高強度及高孔隙率等額外優點。

在一特別有利的具體例中，聚烯烴之UHMWPE部分實質上是由具有約500,000–10,000,000 g/mol之重量平均分子量的UHMWPE所組成。下限值對應膜所要求的（下限）抗張強度，而上限值對應材料變得太堅硬而無法加工的近似極限。UHMWPE可為雙組份或多組份混合物，因為其增加可加工性。

一般而言，形成本發明之膜的雙軸拉伸超高分子量聚乙烯膜提供機械方向之抗張強度為約7 MPa或更高，較佳為約10 MPa或更高。在要求非常高的例子中，膜可具有約40 MPa或更高的抗張強度。高強度容許更薄的膜及/或使用時不需要支撐硬質柵格的膜。再者，此類聚乙烯膜之斷裂伸長，在機械方向一般大約為30%。此容許在未破壞膜之性能之下，使用時之實質（彈性）變性。

較佳的膜具有約0.5 mm或更小之厚度，較佳為約0.2 mm或更小。更薄的膜具有實質較高之水流通量的優點。

在本發明之一具體例（關於自我軸承膜），膜之厚度將為約10 μ m或更大，較佳為約20 μ m或更大，以達到較高的強度。厚度一般為約500 μ m或更小，較佳為約200 μ m或更子。舉例而言，適當的膜可具有約50 μ m、約100 μ m或約120 μ m之厚度。雖然膜可為“自我軸承”的，數種形式之此類膜可用在載體上可改良強度。在本案說明書中，自我軸承意指膜可在無其他載體下製成，亦即由膜載體形成的膜且塗覆不需要利用其他載體而提供。

在本發明之另一具體例中，塗層包含在該膜載體上的

薄層，以及該層可為約20 nm或更厚，較佳為約80 nm或更厚。通常，此等層的厚度為約5 μ m或更薄，較佳為1 μ m或更薄。因此，此塗層是以一層的形式存在於該膜載體的外表面上，以及在載體的孔洞中。一般而言，此等膜係藉由
5 轉相來製造。或者，此等膜可藉由熱或冷拉伸製程。適當的例子包括聚醚砜、聚苯砜、聚丙烯腈、聚二氟乙烯、聚醚醯亞胺及聚砜膜。

在另一具體例中，膜載體為PVDF或PTFE或PP或PES。此等膜可為自我軸承膜之形式，厚度約50 μ m或更厚，以及
10 約500 μ m或更薄，具有適用於微過濾的孔洞尺寸。利用本發明，容易地製造具有PVDF或PTFE或PES之載體膜的親水性膜是可能的，該載體膜具有適用於微過濾及奈米過濾之孔洞尺寸。

疏水性膜之孔隙率較佳為約15%或更高（例如經處理
15 之PC膜），較佳為約40%或更高，以及例如可界於70及90%之間。出乎意料地，孔隙率不必然大幅受到親水性塗層的影響。此可由有限的厚度改變（小於5%）、有限的重量（1-3 g/m^2 ）及顯示孔隙性結構無實質改變的SEM圖片顯現。

20 如實施例中所顯示者，顯示出有可能藉由改變塗層之交聯密度來調整親水性膜之孔洞尺寸。出乎意料地，對於包含膜載體及塗層之親水性膜而言，有可能具有微米至奈米之可調的孔洞尺寸，具有在低壓力梯度下相當高的水流通量。具有例如以環氧為主之塗覆組成物，及具有0.4 μ m

之孔洞尺寸的膜載體，以及依塗覆組成物之環氧／羥基比例而定，親水性膜之孔洞尺寸係在0.06至0.18 μm 之間改變。

5 本發明亦關於調整膜之孔洞尺寸的方法。調整用於親水性膜之孔洞尺寸的方法包含：使用具有特定孔洞尺寸之膜載體，以及具有交聯密度之塗層，其中改變交聯密度以獲得不同的孔洞尺寸，交聯密度愈高產生愈小的孔洞尺寸。

較佳地，孔洞尺寸係由微米規格改變至奈米規格，以及親水性膜在低壓力梯度之外顯示相當高的水流通量。

10 較佳地，塗層為以環氧為主的塗覆組成物。

在本發明之較佳具體例中，膜載體之孔洞尺寸為約0.001 μm 或更大，較佳為0.01 μm 或更大。一般而言，孔洞尺寸將為約100 μm 或更小，較佳為約10 μm 或更小，較佳為約2 μm 或更小，以及更佳為1 μm 或更小。

15 親水性膜將具有約0.5 nm或更大的較佳孔洞尺寸，以容許逆滲透。在較佳之具體例中，孔洞尺寸為約10 nm或更大，以容許超過濾。在另一較佳具體例中，孔洞尺寸為約100 nm或更大，以容許最適微過濾。較佳的孔洞尺寸將為約10 μm 或更小，以達到高水流通量及顆粒過濾。在特佳的
20 具體例—容許微過濾及超過濾範圍中的良好過濾—孔洞尺寸將為約1 μm 或更小。

孔洞尺寸可直接利用PMI來測量—如實施例中所示—，以及間接地利用空氣流技術來測量。

獲得親水性膜之方法包含下述步驟：

(1)利用塗覆組成物塗覆膜載體，其中該塗覆組成物包含具有反應性基團之親水性組份及有機溶劑；

(2)任擇地，蒸發該溶劑；

(3)固化該塗層。

5 一般而言，於固化反應已完成之後，沖洗膜。在此沖洗步驟中，自膜沖洗掉餘留的未反應化學品及未交聯之寡聚物。一般而言，於沖洗之後，乾燥膜。當然在實質使用期間亦可沖洗，以及因此不需要乾燥。然而，最常見的是沖洗及乾燥膜。在本案說明書中，如實施例中所描述者，
10 親水性膜的特徵為經沖洗及乾燥的膜。

在本發明之其他具體例中，有機溶劑包含非極性溶劑。適當的非極性溶劑包括但不限制於脂族或芳族溶劑及醚類。適當的實施例包括煙鎊分、甲苯、甲基第三丁基醚(MTBE)及二噁烷。使用非極性溶劑具有最適化濕潤及固化
15 之前或之後快速蒸發的優點。較佳地，溶劑包含約50 wt%之非極性溶劑，以及甚至更佳地，約80 wt%或更多。

在本發明之另一具體例中，有機溶劑可進一步為或包含極性溶劑，其為非質子性。適當之實施例包括醚及酮，例如乙酸丁酯、乙酸乙酯、丙酮、甲基乙基酮(MEK)、甲
20 基異丁基酮(MIBK)及類似物。使用此等非質子性極性溶劑具有使用於親水性塗層之組份更好溶解，而聚合反應未被強烈影響（可能是利用質子性溶劑的例子）等優點。

在另一具體例中，有機溶劑包含質子性溶劑，其較佳是在固化前蒸發。例如醇類，可適當地使用醇、異丙醇及

丁醇及其類似物。雖然非較佳的例子，可存在相對少量的水。

在本發明之一具體例中，蒸發有機溶劑至約80 wt% (以塗覆組成物之有機溶劑量為基準) 或更多，較佳為約
5 90 wt% 或更多，以及最佳為約95 wt% 或更多。此具有在膜原纖或其他表面上形成薄塗層，以及幾乎無塗層材料充填充洞的優點。因此，在固化之前，獲得塗覆組成物的反應性組份與膜的原纖之間的緊密接觸。

在一較佳具體例中，固化係藉由電磁照射來實施，舉
10 例而言，UV光，(在本申請案中，UV光包括UV-VIS光)，或電子束。

藉由UV光引發之固化顯示出亦可能使膜具有不透明的外觀。出乎意料地，UV固化甚至足以獲得能抵抗嚴苛沖洗條件的塗覆膜。在本發明之一較佳具體例中，對厚度約
15 10 μ m 或更大的膜施與UV固化，膜具有對人類眼睛而言為不透明的外觀。

在另一具體例中，固化係由熱來實施，舉例而言，經由IR輻射或藉由施與熱。

在本發明之較佳具體例中，塗覆組成物係應用輓對輓
20 方法 (roll-to-roll process)。在此半連續式的方法中，膜載體係自一輓鬆開，任擇地拉動通過濕潤單元，拉動通過塗覆應用單元，通過乾燥及固化單元，以及再纏繞在下一輓上。

較佳地，固化係藉由UV或UV-VIS輻射來實施，因為

其容許快速固化。出乎意料地，塗覆有UV可固化塗層之厚度為 $100\ \mu\text{m}$ 以上的非透明性膜，可藉由UV光良好固化。溶劑之蒸發可在固化之前或之後完成。較佳地，溶劑係在固化之前蒸發至約80%或更多，以及固化是在之後實施。雖然較佳為UV光，利用熱固化之輥對輥方法（roll-to-roll process）是已知的，且可在沒有問題下進行，即使要求較長的時間（及因此較長的加熱爐或較慢的線形速度），可在沒問題下使用，造成較非最適化的經濟效益。

應用於本發明中之塗層最初可顯示出實質比例的可萃取物。然而，由實施例可看出，於沖洗之後，塗覆膜顯示出穩定的濕潤及其他特性。

在本發明之一較佳具體例中，將膜塗覆，固化塗層（任擇地在蒸發溶劑之後），以及使具有固化塗層之膜接受沖洗步驟處理，之後乾燥膜。

於沖洗及乾燥步驟之後，在自我軸承膜上測得之塗層的量一般將為約 $0.3\ \text{g}/\text{m}^2$ ，或更佳地為約 $1\ \text{g}/\text{m}^2$ 或更多。一般而言，量將為約 $10\ \text{g}/\text{m}^2$ 或更少，較佳為約 $5\ \text{g}/\text{m}^2$ 或更少。太低量可造成較非所欲之濕潤特性，太高量可造成孔隙率降低。

一般而言，於沖洗及乾燥步驟之後，塗層的量將為膜重量之約3%或更多，較佳為膜重量之約7%或更高。一般而言，量將為膜重量之約50%或更低，較佳為約30%或更低。膜重量為活性膜載體之重量，忽視任何用於固持膜之增強膜。

可與膠體狀金屬氧化物混雜材料之反應性基團聚合的組份，在分子中可包含一、二或多種可聚合基團。適當之可聚合基團包括例如環氧、氧雜環丁烷(oxetane)、羥基、胺、嵌段異氰酸酯、(甲基)丙烯酸酯及乙烯基)。其中，較佳為環氧及(甲基)丙烯酸酯。

(甲基)丙烯酸酯化合物之適當例子為2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基-3-苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇單(甲基)丙烯酸酯、2-羥基烷基(甲基)丙烯酸酯、4-羥基環己基(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇單(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇單(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、叁(2-羥基乙基)異氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙甘醇二(甲基)丙烯酸酯，及雙(2-羥基乙基)異氰脲酸酯二(甲基)丙烯酸酯；藉由將環氧乙烷或環氧丙烷加成至此等(甲基)丙烯酸酯之羥基所製備之聚(甲基)丙烯酸酯；以及寡聚酯(甲基)丙烯酸酯、寡聚醚(甲基)丙烯酸酯、寡聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，及在分子中具有二或多個(甲基)丙烯酸酯基之寡環氧(甲基)丙烯酸酯、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己內醯胺(caprolactam)、乙烯基咪唑、乙烯基吡啶、丙烯酸酯基嗎啉、(甲基)丙烯酸、己內酯(caprolactone)

丙烯酸酯、四氫呋喃基(甲基)丙烯酸酯、丁氧基乙基(甲基)
 丙烯酸酯、乙氧基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基乙基(甲
 基)丙烯酸酯、聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇單(甲
 基)丙烯酸酯、甲氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基乙基
 5 (甲基)丙烯酸酯, 甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯, 甲氧
 基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙醯丙酮(diacetone)(甲基)丙
 烯醯胺、 β -羧乙基(甲基)丙烯酸酯、苯二甲酸(甲基)丙烯酸
 酯、異丁氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯
 醯胺、第三辛基(甲基)丙烯醯胺、二甲基胺乙基(甲基)丙烯
 10 酸酯、二乙基胺乙基(甲基)丙烯酸酯、丁基胺甲醯基乙基(甲
 基)丙烯酸酯、正異丙基(甲基)丙烯醯胺氟化(甲基)丙烯酸
 酯、7-胺基-3,7-二甲基辛基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基(甲
 基)丙烯醯胺、N,N-二甲基胺丙基(甲基)丙烯醯胺、羥基丁
 基乙烯基醚、乙二醇乙烯基醚、二甘醇基二乙烯基醚, 及
 15 三甘醇基乙烯基醚, 以及由下述式(I)所代表之化合物:

式I



其中 R^6 為氫原子或甲基; R^7 為含有2至8個碳原子之伸烷
 基, 較佳為2至5個碳原子; 以及 m 為整數0至12, 以及較佳
 20 為1至8; R^8 為氫原子, 或含有1至12個碳原子之烷基, 較佳
 為1至9個碳原子; 或 R^8 為具有4至20個碳原子之含有四氫呋
 喃基的烷基, 任擇地由具有1至2個碳原子之烷基所取代;
 或 R^8 為具有4至20個碳原子之含有二噁烷基的烷基, 任擇地
 由甲基所取代; 或 R^8 為芳族基團, 任擇地由 C_1 - C_{12} 烷基所取

代，較佳為C₈-C₉烷基，以及烷氧基化脂族單官能性單體，例如乙氧基化異癸基(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化月桂基(甲基)丙烯酸酯，及其類似物。

其中，較佳為以(聚)乙二醇為主且羥基官能性之丙烯酸酯。

可聚合組份較佳含有至少一含有環氧基的組份。根據本發明，使用於組成物之含有環氧化物的組份為分子中平均具有至少一1,2-環氧基的化合物。

含有環氧化物之組份，亦稱為環氧材料，是陽離子可固化的，藉此意指環氧基之聚合作用及／或交聯及其他反應係藉由陽離子引發。材料可為單聚性、寡聚性或聚合性的，以及有時候稱為“樹脂”。此類材料可具有脂族、芳族、環脂族，芳脂族或雜環族結構，其包含環氧基作為分隔的基團，或此等基團形成脂環族或雜環族之環系統的部分。此等形式之環氧樹脂一般是已知的且為商業上可取得的。

適當之環氧材料的例子包括聚羧酸之聚縮水甘油基及聚(甲基縮水甘油基)酯，或聚醚之聚(環氧乙烷基)醚。聚羧酸可為脂族，例如戊二酸、己二酸及其類似物；環脂族，例如四氫苯二甲酸；或芳族，例如苯二甲酸、異苯二甲酸、偏苯三酸，或均苯四甲酸。聚醚可為聚(四氫呋喃)。其同樣地可使用例如偏苯三酸及多元醇之羧基封端的加成物，例如甘油或2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷。

適當的環氧材料亦包括聚縮水甘油基或聚(-甲基縮水

甘油基)醚，其可獲自於具有至少一游離之醇式羥基及／或
 酚式羥基的化合物與適當地經取代的表氯醇之反應。此醇
 類可為無環醇，例如乙二醇、二甘醇基及較高級之聚(氧乙
 5 基環己基)甲烷、2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷，或1,1-雙(羥基
 甲基)環己-3-烯；或含有芳族核，例如N,N-雙(2-羥基乙基)
 苯胺或p,p'-雙(2-羥基乙基胺基)二苯基甲烷。

環氧化合物亦可衍生自單核酚，例如衍生自間苯二酚
 或氫醌，或其等可以多核酚為主，例如雙(4-羥基苯基)甲烷
 10 (雙酚F)、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(雙酚A)，或以酚類或甲
 酚類與甲醛在酸性條件下的縮合產物為主，例如線型酚醛
 樹脂(phenol novolacs)及甲酚線型酚醛樹脂(cresol
 novolacs)。

適當之環氧材料的例子包括聚(S-縮水甘油基)化合
 15 物，其為衍生自二硫醇之二-S-縮水甘油基衍生物，該二硫
 醇例如乙烷-1,2-二硫醇或雙(4-巯基甲基苯基)醚。

適當之環氧材料的其他例子包括雙(2,3-環氧環戊基)
 醚、2,3-環氧環戊基縮水甘油基醚、1,2-雙(2,3-環氧環戊基
 氧)乙烷、雙(4-羥基環己基)甲烷二縮水甘油基醚、2,2-雙(4-
 20 羥基環己基)丙烷二縮水甘油基醚、3,4-環氧環己基甲基
 -3,4-環氧環己烷羧酸酯、3,4-環氧-6-甲基環己基甲基-3,4-
 環氧-6-甲基環己烷羧酸酯、二(3,4-環氧環己基甲基)己二酸
 酯、二(3,4-環氧-6-甲基環己基甲基)己二酸酯、乙烯雙(3,4-
 環氧環己烷羧酸酯)、乙二醇二(3,4-環氧環己基甲基)醚、乙

烯基環己烯二酮、二環戊二烯環氧化物、 α -(環氧乙烷基甲基)- ω -(環氧乙烷基甲氧基)聚(氧-1,4-丁二基)、新戊二醇之二縮水甘油基醚，或2-(3,4-環氧環己基-5,5-螺-3,4-環氧)環己烷-1,3-二噁烷，及其等之組合。

- 5 然而，亦可能使用環氧樹脂，其中1,2-環氧基係鍵結至不同的雜原子或官能基。此等化合物包括例如4-胺基苯酚之N,N,O-三縮水甘油基衍生物、水楊酸之縮水甘油基醚縮水甘油基酯、N-縮水甘油基-N'-(2-縮水甘油基氧丙基)-5,5-二甲基己內醯脲，或2-縮水甘油基基氧-1,3-雙(5,5-二甲基
- 10 -1-縮水甘油基己內醯脲-3-基)丙烷。

此外，此類環氧樹脂與硬化劑之液體預反應加成物是適用於環氧樹脂。

根據本發明，當然亦可以使用組成物中環氧材料的混合物。

- 15 較佳之環氧材料為環脂族二環氧化物。尤其較佳為3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯、雙(3,4-環氧環己基甲基)己二酸酯及其等之組合。其他較佳之環氧材料是以多核酚為主，例如雙(4-羥基苯基)甲烷(雙酚F)、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(雙酚A)，或其等之寡聚物。

- 20 環氧材料可具有在廣範圍內改變的分子量。一般而言，環氧當量，亦即數量平均分子量除以活性環氧基之數目，較佳在44至1000的範圍內。

本發明之組成物亦可含有氧雜環丁烷(oxetane)作為開環形式之可聚合組份。氧雜環丁烷(oxetane)化合物包含至

少一氧雜環丁烷(oxetane)環。

氧雜環丁烷(oxetane)化合物可藉由在陽離子可聚合光引發劑存在下，藉由光照射來聚合或交聯。

氧雜環丁烷(oxetane)化合物之特定例子如下。

5 分子中含有一氧雜環丁烷(oxetane)環的化合物：

3-乙基-3-羥基甲基氧雜環丁烷、3-(甲基)烯丙氧基甲基-3-乙基氧雜環丁烷、4-甲氧基-[1-(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基]苯、[1-(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)乙基]苯基醚、異丁氧基甲基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、乙基二甘醇基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、2-羥基乙基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、2-羥基丙基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、丁氧基乙基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚。

10

分子中具有二或多個氧雜環丁烷(oxetane)環的化合物：

15

3,7-雙(3-氧雜環丁烷基)-5-噁-壬烷、3,3'-(1,3-(2-亞甲基)丙二基雙(甲醛))雙-(3-乙基氧雜環丁烷)、1,4-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基]苯、1,2-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基]乙烷、1,3-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基]丙烷、乙二醇雙(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、三甘醇雙(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、四甘醇雙(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、三羥甲基丙烷叁(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、1,4-雙(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)丁烷、1,6-雙(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)己烷、二季

20

戊四醇叁(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、二季戊四醇肆
(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、聚乙二醇雙(3-乙基-3-氧
雜環丁烷基甲基)醚、二季戊四醇六(3-乙基-3-氧雜環丁烷基
甲基)醚、二季戊四醇五(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、
5 二季戊四醇肆(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、經己內酯
(caprolactone)改質之二季戊四醇六(3-乙基-3-氧雜環丁烷
基甲基)醚、經己內酯(caprolactone)改質之二季戊四醇五(3-
乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、二三羥甲基丙烷肆(3-乙基
-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、經EO改質之雙酚A雙(3-乙基-3-
10 氧雜環丁烷基甲基)醚、經EO改質之氫化雙酚A雙(3-乙基-3-
氧雜環丁烷基甲基)醚、經EO改質之雙酚F(3-乙基-3-氧雜環
丁烷基甲基)醚。此等化合物可單獨使用或二或多者組合使
用。

較佳之氧雜環丁烷(oxetane)係選自於3-乙基-3-羥基甲
15 基氧雜環丁烷、2-乙基己基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)
醚、1,4-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基]苯、1,2-
雙[(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基]乙烷、1,3-雙[(3-
乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基]丙烷、乙二醇雙(3-乙基
-3-氧雜環丁烷基甲基)醚及雙(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)
20 醚所組成之組群。

氧雜環丁烷(oxetane)化合物可單獨使用或二或多者組
合使用。

可使用於本發明之組成物的其他陽離子可聚合組份包
括例如環內酯化合物、環縮醛化合物、環硫醚化合物、螺

原酸酯化合物，及乙烯基醚化合物。

根據本發明，當然可能使用組成物中陽離子可聚合組份的混合物。

在本發明之一具體例中，本發明之組成物可含有陽
5 離子可聚合組份，其具有陽離子可固化基團及至少一羥基。較佳地，此組份將具有一陽離子可固化基團以及一或多個羥基。據信，此等組份將亦有助於製造具有中間交聯密度之網路的三度空間物件。

較佳地，本發明之組成物包含：相對於組成物總重，
10 至少30 wt%之陽離子可固化組份，較佳為至少40 wt%，以及最佳為至少60 wt%。較佳地，本發明之組成物，相對於組成物總重，小於90 wt%之陽離子可固化組份，以及更佳為小於80 wt%。

本發明之組成物較佳地含有至少一羥基組份，其為具
15 有至少二羥基之多元醇。使用於本發明之羥基組份為可含有一級及／或二級羥基之多元醇。較佳地，羥基組份含有至少一個一級羥基。一級羥基為OH基，其共價地鍵結至具有2或3個氫原子之碳原子。較佳地，羥基組份含有二個一級羥基。在本發明之另一較佳具體例中，羥基組份為具有
20 位在烷基或烷氧基鏈末端之一級羥基及／或二級羥基的化合物，其中烷基或烷氧基鏈可具有1至100個C原子，較佳為2至50個C原子，更佳為5至40個C原子。雖然不希望受到理論的束縛，我們相信，此等一級及二級羥基較佳地在陽離子聚合反應中具有鏈轉移劑的功能。亦可使用不同的羥基

化合物之混合物。

羥基組份可為分子量小於200之二元醇，其中較佳為一個羥基，以及更佳為二個羥基都是一級羥基。適當之二元醇的例子包括：乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁
5 二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、一縮二乙二醇、二縮三乙二醇、三縮四乙二醇、一縮二丙二醇及二縮三丙二醇。

羥基組份較佳為已增加環氧乙烷或環氧丙烷之鏈延長的具有中心結構之分子。較佳地，羥基組份為烷氧基化多元醇或烷氧基化芳族二醇。更佳地，羥基組份為乙氧基多元醇或乙氧基化芳族二醇。
10

適當之羥基組份的例子為寡聚性及聚合性含羥基材料，包含聚氧乙烯二醇及聚氧丙烯二醇，以及分子量約200至約1500 g/mol之三元醇；可變分子量之聚丁二醇；聚(氧
15 乙烯-氧丁基烯)無規或嵌段共聚物；羥基封端之聚酯及羥基封端之聚內酯；羥基官能化聚烷二烯，例如聚丁二烯；脂族聚碳酸酯多元醇，例如脂族聚碳酸酯二醇；羥基封端之聚醚。

其他較佳之羥基組份為聚醚多元醇，其藉由利用例如
20 較佳為任擇地與環氧丙烷(PO)混合之環氧乙烷(EO)的環狀醚化合物，改質例如三羥甲基丙烷、甘油、季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖，或四元醇之含有二、三或多羥基之多元醇所獲得。特殊的例子包括EO改質之三羥甲基丙烷、EO改質之甘油、EO改質之季戊四醇、EO改質之山梨糖醇、EO改

質之蔗糖及EO改質之四元醇。其中，較佳為EO改質之三羥甲基丙烷及EO改質之甘油。

羥基組份之分子量較佳為100-1500 g/mol，以及更佳為160-1000 g/mol。使用於本發明之液態光可固化樹脂組成物的羥基組份之比例一般為1-35 wt%，較佳為5-30 wt%，以及特別佳為5-25 wt%。

自由基聚合作用可利用引發劑來引發。可得之傳統的引發劑，例如加熱產生活性自由基物種的化合物（熱聚合作用引發劑）及在暴露至輻射（光）時產生活性自由基物種的化合物（輻射聚合作用引發劑）。

對於輻射聚合作用（光聚合作用）引發劑無特殊限制，只要引發劑係藉由照射分解且產生能引發聚合作用的自由基。實施例之例子包括苯乙酮、苯乙酮苯甲基縮酮、1-羥基環己基苯基酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮、咕吨酮、芴酮、苯甲醛、芴、蔥醌、三苯基胺、呋唑、3-甲基苯乙酮、4-氯二苯酮、4,4'-二甲氧基二苯酮、4,4'-二胺基二苯酮、苯偶姻丙醚、苯偶姻乙醚、苯甲基二甲基縮酮、1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙-1-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、硫代咕吨酮、二乙基硫代咕吨酮、2-異丙基硫代咕吨酮、2-氯硫代咕吨酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基-丙-1-酮、2-苯甲基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1,4-(2-羥基乙氧基)苯基-(2-羥基-2-丙基)酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化磷、雙-(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基苯基氧化磷及寡聚(2-羥基-2-甲基

-1-(4-(1-甲基乙烯基)苯基)丙酮)。

在根據本發明之組成物中，可使用任何適當形式的光引發劑，其在暴露於光化輻射時，形成引發例如環氧材料之陽離子可聚合化合物之反應的陽離子。現有許多已知且技術上經證實的適當陽離子性光引發劑。其等包括例如具有弱親核性陰離子的鎘鹽。例子為鹵鎘鹽、氧鎘鹽或銻鹽，例如描述於已公開之歐洲專利申請案EP 153904及WO 98/28663中者，亞碲鹽，例如描述於已公開之歐洲專利申請案EP 35969、44274、54509及164314，或重氮鹽，例如描述於美國專利第3,708,296號及第5,002,856號中者。所有8篇文獻皆以全文併入本案中以供參考。其他陽離子型光引發劑為茂金屬鹽，例如描述於已公開之歐洲專利申請案EP 94914及94915中者，該等申請案係以全文併入本案中以供參考。

其他目前對於鎘鹽引發劑及／或茂金屬鹽的研究可發現於“UV固化科學及技術(UV Curing, Science and Technology)”，(編著者S. P. Pappas, Technology Marketing Corp., 642 Westover Road, Stamford, Conn., U.S.A.)或“用於塗層、墨水及塗料之UV及EB配方的化學及技術(Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints)”，第3冊(由P. K. T. Oldring編著)，以及此二書皆以全文併入本案中以供參考。

較佳的引發劑包括二芳基鎘鹽、三芳基銻鹽，或其類似物。

對於陽離子輻射聚合作用（光聚合作用）引發劑無特殊限制，只要引發劑係藉由照射分解及產生布忍司特酸（bronsted acid）以引發開環反應即可。芳基鎢六氟鎘酸鹽、芳基鎢六氟磷酸鹽、芳基碘鎢六氟鎘酸鹽、芳基碘鎢六氟磷酸鹽。其他較佳之陽離子型光引發劑包括碘鎢光引發劑，例如碘鎢肆（五氟苯基）硼酸鹽，因為其傾向不易黃化，尤其當與例如正乙基吡啶之光敏化劑組合使用時。

為了增加光效率，或使陽離子型引發劑對特定波長敏感，例如特定雷射波長或特定系列之雷射波長，亦可能依引發劑的形式而定來使用敏化劑。實施例為多環性芳族烴或芳族酮化合物。較佳敏化劑的特定例子係描述於已公開之歐洲專利申請案EP 153904中。其他較佳之敏化劑如美國專利第5,667,937號所述之苯并芘、1,8-二苯基-1,3,5,7-辛四烯，及1,6-二苯基-1,3,5-己三烯，該文獻以全文併入本案中以供參考。將認知到，選擇敏化劑之另一因素為本質及光化輻射來源的主要波長。

任擇地使用於本發明之聚合作用引發劑的量，以100重量份之組成物為基準，較佳為0.01-20重量份，及又更佳為0.1-10重量份。若量小於0.01重量份，固化產物的硬度可能不足。若量超過20重量份，固化產物的內部（內層）可能仍保持未固化。

對於熱聚合作用引發劑的較佳例子，可得過氧化物及偶氮化合物。特定的例子包括苯甲醯基過氧化物、過氧苯甲酸第三丁酯及偶氮雙異丁腈。

尤其，固化產物可以塗覆形式獲得，其係藉由在物件上施用組成物，在較佳為 0°C 至 160°C 之溫度下，藉由去除揮發性組份來乾燥塗層，以及藉由熱及／或輻射固化塗層。在藉由施與熱固化組成物的例子中，組成物較佳是在

5 20°C 至 110°C 下固化10秒至24小時。當使用輻射時，較佳為使用紫外線或電子束。在此例子中，紫外線的劑量較佳為 $0.01\text{-}10\text{ J/cm}^2$ ，以及更佳為 $0.1\text{-}2\text{ J/cm}^2$ 。電子束較佳為在 $10\text{-}300\text{ kV}$ 、 $0.02\text{-}0.30\text{ mA/cm}^2$ 之電子密度，以及 $1\text{-}10\text{ Mrad}$ 之劑量的條件下照射。

10 本發明進一步關於高流通量膜。此等膜即使在可能施與低壓下，在要求的高流通量之膜應用上呈現有利的特性，該膜例如生物反應器。

在本發明之一具體例中，本發明關於親水性膜，其包含膜載體及塗層，親水性膜具有約 100 nm 或更小之孔洞尺寸，另一方面顯示出若在 0.5 巴壓力下測量的話， $3000\text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$ 之流通量。較佳地，流通量為約 $5000\text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$ 或更高。

15

較佳地，此流通量係利用具有約 100 nm 或更小之孔洞尺寸的膜來達成，因為具有較小的孔洞尺寸，進一步排除

20 生物積垢。

在本發明之另一具體例中，膜載體包含UHMWPE，具有約 200 nm 或更小之孔洞尺寸的親水性膜若在 0.5 巴壓力下測量的話，呈現 $500\text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$ 之流通量，較佳為約 $1500\text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$ 或更高，以及甚至更佳地，具有約 200 nm 或更小

之孔洞尺寸的親水性膜，若在0.5巴壓力下測量的話，呈現3000 L/(m²hbar)之流通量。

較佳地，膜相當薄，舉例而言，如20、40、60、80或100 μm般薄。

- 5 本發明之親水性膜可使用於要求過濾水或以水為主之混合物的許多應用。

在本發明之一較佳具體例中，親水性膜是用於分子分離，如同顆粒過濾、微濾、超濾、奈米濾、逆滲透。在本發明之一具體例中，在水純化的製程中，親水性膜係使用於膜生物反應器(MBR)。因為低溫下相對高的流速及積垢傾向低，本發明之膜特別適用於此等製程。

在本發明之另一具體例中，親水性膜係用於電化學應用，包括電析、電解去離子化及燃料電池。

在本發明之又另一具體例中，親水性膜係使用於控制釋出的應用，包括藥劑及類藥劑營養品(nutraceutical)組成分。

在本發明之另一具體例中，親水性膜是用於滲透萃取、滲透蒸發及接觸器之應用。

本發明將利用下述實施例來闡釋。

20 實施例

實施例1-4

使用具有不同孔洞尺寸之四種疏水性Solupor®膜。膜係由UHMWPE拉伸材料組成且具有基重約16-14 g/m² (參見型號16P或14P)。特性描述於表1中：

表 1

| 型號 | 厚度 μm | 透氣性 ($\text{L}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$) | 水流通量 $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$ | 孔洞 尺寸* μm | 孔洞尺 寸** μm | 孔隙率 % |
|--------|---------------------|--|---|----------------------------|-----------------------------|----------|
| 16P25A | 141 | 42.2 | 0 | 2.0 | 1.4 | 89 |
| 16P15A | 139 | 29.2 | 0 | 1.4 | 1.0 | 88 |
| 16P10A | 117 | 9.3 | 0 | 0.4 | 0.4 | 86 |
| 14P02E | 86 | 3.2 | 0 | 0.1 | 0.1 | 84 |

*孔洞尺寸係根據 ASTM F316-03，利用 PMI 裝置測量（以透氣性及 Galwick 濕潤流體為主）

**孔洞尺寸係在無濕潤流體之下，經由透氣性利用氣流技術間接測量。透氣性是根據 Gurley 測試方法及／或利用 PMI 毛細管流微孔測徑儀測量（以 $\text{L}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ 表示）。Gurley(50 cc) 數與透氣性之間的關係係描述於 ISO 5636-5，第 10.1 節。

測試方法：

透水性：

10 透水性係在室溫（ 20°C ）下，以 500 毫巴之過膜壓力梯度來測量。250 ml 之水是在此壓力通過膜。記錄滲透側 50 ml 所經過的時間。接下來，根據方程式 1 計算水流通量：

$$J = Q / AtP \quad (\text{方程式 1})$$

15 其中 J 為流通量（ $\text{L}/\text{m}^2\text{hbar}$ ），Q 為在時間區間（h）內通過膜之水量（以公升計），A 為膜之有效面積（ m^2 ），以及 P 為通過膜的壓力差。平均 5 個測量值，以及報導平均值。

透氣性：

Gurley 測試方法 (根據 ISO 5636-5) 涵蓋測量膜對空氣通過的阻滯性。方法係應用於在 1 秒或以上之內, 容許最高達 50 ml 之空氣通過的膜。在此測試中, 使用取自 Toyoseiki 之 Gurley 密度計, 型號 B, 每 0.1 秒記錄, 具有 50 毫升之量筒容量, 量筒重量為 567 克及測量表面為 6.45 平方公分 (1 平方英寸)。於校正之後, 將膜條帶沿著卷的寬度切割。以及將平滑、未受損的測試樣品放置夾持孔板上並夾緊。開始測量, 以及以 0.1 秒為單位計算時間, 其要求 50 毫升之空氣通過測試樣品。記錄 (平均之) Gurley 值, 以秒/50ml 為單位。

透氣性亦可利用 PMI 毛細管流微孔測徑儀來測量, 以 $L/cm^2 \cdot min$ 表示。其可經由經驗關係式 (在小於 $0.4 \mu m$ 的範圍內除以 21.5) 轉換成孔洞尺寸 (以 μm 計)。水吸收量:

在真空下, 在 $50^\circ C$ 下乾燥膜, 直至達到恆重 (Wd)。接下來, 在室溫 ($20^\circ C$) 下將樣品沈浸在蒸餾水中。於 2 小時後, 自水中取出樣品及利用紙巾輕柔地去除表面液滴。立刻記錄濕膜的重量 (Ww), 及藉由相對的獲水量 (Ww - Wd) 除以若所有膜的孔洞體積皆充滿水所計算得到的值來計算吸水力 ($\epsilon\%$), 乘上 100%。

20 官能化無機-有機材料之製備

官能化金屬氧化物寡聚物係藉由混合溶於 12.5 ml 之乙醇中的 10 g 之四乙氧基矽烷與 23 mmol 之有機矽烷來製備。在丙烯醯基化寡聚物的例子中, 使用(3-丙烯醯氧基丙基)-三甲氧基-矽烷, 在環氧官能性寡聚物的例子中, 使用 2-(3,4-

環氧環己基)乙基-三-乙氧基矽烷。於包含丙烯酸酯之聚合物中，添加聚合作用抑制（氫醌單甲基醚，相對於丙烯醯基-矽烷化合物為 1.5 wt%）。加熱反應混合物直至 40°C 及逐滴添加 0.1 N 之 HCl（丙烯酸酯混合物添加 2 ml，環氧混合物 5 添加 1.7 ml），以及在攪拌的同時，容許混合物在 40°C 下反應 24 小時。接下來，將材料稱為膠體。上述丙烯酸酯官能性寡聚物在 Styragel 管柱上的 GPC 分析結果為：Mw：6200，Mn：2200，多分散性：2.8-2.9。

塗覆組成物

10 製備四種塗覆組成物，具有如表 2 所示之組份。在 200 ml 之甲醇中製備塗覆組成物。

使用所製備之官能化膠體，且使用量以 ml 計算；其他組份是以 g 計算。

PEG 二-丙烯酸酯是聚乙二醇-二丙烯酸酯 (Mw 575)

15 PEG 丙烯酸酯為聚乙二醇-丙烯酸酯 (Mw 375)

光引發劑為 1-羥基-環己基-苯基-酮

UVR 為環氧-環己基甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯

PEG 為聚乙二醇 (Mw 600)

PEG 單甲基醚 (PEGm) 為聚乙二醇單甲基醚 (Mw 1100

20)

UVI 為混合型芳基鎂六氟鎘酸鹽（陽離子型光引發劑）。

表 2

| | | | | | |
|------|--------------|----------------|--------------|--------------|-----|
| 丙烯酸酯 | | | | | |
| | 丙烯酸鹽基 化膠體 | PEG-二-丙 烯酸酯 | PEG-丙烯 酸酯 | 光-引發 劑 | |
| 塗層 A | - | 0.25 | 5 | 0.025 | |
| 塗層 B | 2 ml | 0.25 | 5 | 0.025 | |
| | | | | | |
| 環氧 | | | | | |
| | 環氧化 膠體 | UVR | PEG | PEG-單甲 基醚 | UVI |
| 塗層 C | - | 5 | 5.32 | 4.87 | 0.2 |
| 塗層 D | 2 ml | 5 | 5.32 | 4.87 | 0.2 |

塗覆膜之製備

- 利用甲醇將膜預濕潤 5 min，以及接下來利用塗覆組成
- 5 物浸泡 5 min。自塗覆組成物中取出膜，以及在空氣中乾燥 3 min。於甲醇蒸發之後，利用 UV 輻射固化塗層（膜係放置在輸送帶上，該輸送帶在強度 1 J/cm^2 之 UV 燈下，以 10 m/min 之速度輸送 3 次）。利用甲醇將具有固化塗層的膜沖洗隔夜，以去除所有未反應的物質，以及接著利用水沖洗。
- 10 接下來，將膜浸泡在水中隔夜，以及在 50°C 之真空箱中乾燥，直至達到恆重。具有親水性塗層的膜在前方標記'E'。

塗覆膜之測試

利用甲醇沖洗塗覆膜 70 小時，利用水沖洗，以及在真空下，在 50°C 下乾燥。接下來，測量水流通量。結果如表 3

所示。

表 3 (甲醇沖洗後之水流通量，以 L/(m²hbar)計)

| 實施例 | 配方 | 膜 E16P25A | 膜 E16P10A | 膜 E14P02E |
|-----|------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 塗層 A | 12079 | 0 | Nd |
| 2 | 塗層 B | 20034 | 0 | 0 |
| 3 | 塗層 C | 9147 | 731 | 0 |
| 4 | 塗層 D | 23808 | 3608 | 0 |

此等結果顯示出，具有官能化金屬氧化物膠體的塗層 B 及 D，與不具有此等無機材料的塗層相較，顯示出較高的水流通量。再者，以環氧為主的塗層，顯示出利用具有較小最初孔洞的膜之有效流通量。應進一步注意到，具有小孔洞尺寸的膜能夠在比使用於此測試之 0.5 bar 稍高的壓力下，顯示出水流通量。獲得水流通量所需壓力實質上小於未經處理之膜獲得水流通量所需的壓力，顯示出塗層之有效親水化作用。

在下一組實驗中，在溫水（50°C）沖洗 70 小時後測量流通量。結果如表 4 所示：

表 4 (溫水沖洗後之水流通量，以 L/(m²hbar)計)

| 實施例 | 配方 | 膜 E16P25A | 膜 E16P10A | 膜 E14P02E |
|-----|------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 塗層 A | 29088 | 0 | 0 |
| 2 | 塗層 B | 34985 | 569 | Nd |
| 3 | 塗層 C | 58467 | 3608 | 361 |
| 4 | 塗層 D | 60018 | 3636 | 258 |

溫水沖洗稍不如甲醇沖洗般嚴苛。結果亦顯示出，以環氧為主的塗層在實施上優於以丙烯酸酯為主的塗層。結果進一步顯示出，以丙烯酸酯為主的塗層可利用經反應之膠體來改良，容許較高的流通量，以及較低孔洞尺寸下的有效流通量。

實施例 5-9

利用數個環氧基相對於羥基的比例，藉此已改變交聯密度，已製備許多塗覆組成物。量顯示於表 5 中。塗層係溶解於 200 ml 之甲醇中。

表 5

| 塗層 配方 | 環氧化 膠體 | UVR (g) | PEG (g) | PEG-m (g) | UVI (g) | 環氧/羥基 之比例 |
|----------|-----------|------------|------------|--------------|------------|--------------|
| 塗層 E | 2 ml | 5 | 1.5 | 1.5 | 0.2 | 6.29 |
| 塗層 F | 2 ml | 5 | 3.0 | 3.0 | 0.2 | 3.14 |
| 塗層 G | 2 ml | 5 | 4.5 | 4.5 | 0.2 | 2.10 |
| 塗層 H | 2 ml | 5 | 5.3 | 5.0 | 0.2 | 1.81 |
| 塗層 J | 2 ml | 5 | 6 | 6 | 0.2 | 1.57 |

16P10A 膜在其他實驗中用於作為膜載體(孔洞尺寸 0.4 μm ，無塗覆、疏水性膜無水吸收量及無水流通量)。

- 5 使膜如上述般塗覆膜，以及利用相對於未塗覆膜之氣流測量來孔洞尺寸，亦測量水吸收量及透水性。結果如表 6 所示。

表 6

| 實施例 | 塗層 | 塗層載荷 (g/m^2) | 孔洞尺寸 (μm) | 水吸收量 | 水流通量 ($\text{L}/\text{m}^2\text{hbar}$) |
|-----|----|-----------------------------------|---------------------------|------|--|
| 5 | E | 6.6 | 0.10 | 63% | 180 |
| 6 | F | 4.0 | 0.06 | 72% | 860 |
| 7 | G | 1.4 | 0.13 | 83% | 1440 |
| 8 | H | 0.8 | 0.17 | 65% | 380 |
| 9 | J | 1.0 | 0.18 | 57% | 380 |

10

此等實驗顯示出，即使自標準疏水性膜開始時，孔洞尺

寸、塗層載荷及交聯密度可用於影響及最適化水流通量、孔洞尺寸及其他特性。

實施例 10-12

具有塗層 G 的膜 (Solupor®16P15A) 係直接塗覆在 Minilabor 輥至輥式塗覆機，該塗覆機具有 1.5 m/min 之輥速及不同的凹版印刷速度 (分別為 60、100、150 rpm)。乾燥塗層，以及利用 UV 光固化 1-2 秒，以及如實施例 1 所述般處理成捲的膜。如實驗 A 及實驗 B 所述般進行實驗 2 次。如上述般測量水流通量。結果如表 7 所示。

10

表 7

| 實施例 | 凹版印刷 | 孔洞尺寸 | 水流通量 | 孔洞尺寸 | 水流通量 |
|-----|-------------|---------------------------|---|---------------------------|---|
| | 速度 (rpm) | (μm) 實驗 A | ($\text{L}/\text{m}^2\text{hrbar}$) 實驗 A | (μm) 實驗 B | ($\text{L}/\text{m}^2\text{hrbar}$) 實驗 B |
| 10 | 60 | 0.02* | 7162 | 0.08 | 6366 |
| 11 | 100 | 0.06 | 6857 | N.D | 8830 |
| 12 | 150 | 0.07 | 11114 | N.D | 12049 |

*可能為異常值

此等實驗顯示出，在未利用乙醇預濕潤之下，及在輥對輥塗覆機上，獲得非常良好的結果，適於商業開發。實驗 10-12 顯示出，本發明能夠製造具有低孔洞尺寸及水流通量相當高的膜 (高於傳統的 PS、PES、PVDF、CA 及纖維素)

。利用實施例 12 的膜，可進行如表 8 所示之進一步的安定性測試：

表 8：

| 測試 | 時間(hr) | 水流通量 (L/m ² hrbar) |
|---------|-----------------|----------------------------------|
| 2% 磷酸 | 46 | 8032 |
| 1% 次氯酸鈉 | 54 | 9479 |
| 沸水 | 1/4 (15 min) | 6139 |

- 5 此等結果顯示，本發明之親水性膜於嚴酷測試條件下，於處理之後，對於水流通量並無大的負面效果。

【圖式簡單說明】：無

【主要元件符號說明】：無

五、中文發明摘要：

本發明關於親水性膜，其包含膜載體及具有良好特性之親水性塗層。此塗層可包含共價鍵結之無機-有機混雜材料；或此塗層可包含開環之聚合組份，例如環氧樹脂。塗覆組成物較佳地係施用於溶劑中，蒸發此溶劑，以及利用 UV 輻射固化此塗層。親水性膜在水純化及其他應用中非常有用。

六、英文發明摘要：

The invention relates to an hydrophilic membrane comprising a membrane carrier and a hydrophilic coating with good properties. The coating may comprise covalently bound inorganic-organic hybrid material; or the coating may comprise ring-opening polymerized components like epoxy resins. The coating composition preferably is applied in a solvent, the solvent is evaporated, and the coating is cured with UV radiation. The hydrophilic membrane is very useful in water purification, and in other applications.

十、申請專利範圍：

1. 一種親水性膜，包含多孔性膜載體及該膜中浸漬之親水性塗層，其中該塗層包含共價鍵結無機-有機混雜材料，及其中該塗層係由親水性塗覆組成物製備，該親水性塗覆組成物包含具有反應性基團之無機-有機混雜材料，該無機部分為金屬氧化物寡聚物。
5
2. 如申請專利範圍第 1 項之親水性膜，其中該金屬氧化物包含氧化矽、氧化鈦、氧化鎂、氧化錫、氧化鋁、氧化鋇、氧化鋅，及／或氧化鈾，較佳地該金屬氧化物為氧化矽。
10
3. 如申請專利範圍第 1 至 2 項中任一項之親水性膜，其中該金屬氧化物寡聚物係由羥基及／或烷氧基金屬化合物所製備。
4. 如申請專利範圍第 3 項之親水性膜，其中在該金屬氧化物寡聚物上之該反應性基團係由反應烷氧基-有機金屬化合物製得。
15
5. 如申請專利範圍第 4 項之親水性膜，其中該金屬氧化物寡聚物係由反應四烷氧基金屬化合物(A)及有機金屬化合物(B)來製造，以及其中四烷氧基金屬(A)的量為約與有機金屬化合物(B)之莫耳比例相同或為更高的比例，較佳地，莫耳比例(A)：(B)為約 2 或更高，以及其中比例(A)：(B)為約 20 或更低，較佳為約 15 或更低。
20
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之親水性膜，其中該反應性基團為醇(C-O-H)、胺、巰基、異氰酸酯、丙

烯酸酯、乙烯基、環氧，及／或羧酸，或其等之混合物，及／或其等之反應性衍生物。

7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之親水性膜，其中該無機-有機混雜材料之量，為該塗覆組成物之該固體材料的約 2 wt% 或更高，較佳為約 5 wt% 或更高。
8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之親水性膜，其中該親水性塗層係藉由包含開環聚合作用之聚合作用，自該塗覆組成物獲得。
9. 一種親水性膜，包含膜載體及親水性塗層，其中該親水性塗層係藉由包含開環聚合作用之聚合作用，自一塗覆組成物獲得。
10. 如申請專利範圍第 8 至 9 項中任一項之親水性膜，其中約 30% 或更多的聚合作用為開環聚合作用，較佳為約 50% 或更多，以及更佳為約 80% 或或更多。
11. 如申請專利範圍第 8 至 10 項中任一項之親水性膜，其中該塗覆組成物在固化時呈現 8 vol% 或更低的收縮率，較佳為約 6% 或更低，以及最佳為約 4 vol% 或更低。
12. 如前述申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之親水性膜，其中該塗覆組成物之黏度為約 0.1 Pa.s 或更低，較佳為約 0.01 Pa.s 或更低。
13. 如前述申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之親水性膜，其中該塗覆組成物包含至少一添加劑，較佳為奈米尺寸活性碳、酶、藥劑、類藥劑營養品 (nutraceutical)，或離子交換樹脂中之一。

14. 如申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之親水性膜，其中該膜載體實質上係由自無機材料或有機材料製成之膜載體所組成，該無機材料較佳為金屬、沸石或氧化鋁，該有機材料較佳地包含聚乙烯、聚丙烯、聚砜、聚偏
5 氟乙烯、聚四氟乙烯、膨脹型聚四氟乙烯、聚碳酸酯、混合之聚合物膜或經電漿處理之膜。
15. 如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之親水性膜，其中該膜載體包含超高分子量聚乙烯，尤其是高度拉伸的 UHMWPE，以及其中該載體膜較佳地包含約 20 重量%
10 或更多之 UHMWPE，較佳為約 50 重量%或更多之 UHMWPE，以及其中該膜載體較佳地包含具有 500,000—10,000,000 g/mol 之重量平均分子量的 UHMWPE。
16. 如申請專利範圍第 1 至 15 項中任一項之親水性膜，其中該膜的厚度為約 10 μm ，較佳為約 20 μm 或更高，
15 以及厚度為約 500 μm 或更低，較佳為 200 μm 或更低。
17. 如申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項之親水性膜，其中該塗層包含在該膜載體上之薄層，以及該層的厚度約
20 20 nm 或更多，較佳為約 80 nm 或更多，以及厚度為約 5 μm 或更少，較佳為 1 μm 或更少。
18. 如申請專利範圍第 1 至 17 項中任一項之親水性膜，其中在塗覆該親水性塗層之前，該膜載體的孔洞尺寸為約
0.001 μm 或更高，較佳為 0.01 μm 或更高，以及該孔洞尺寸為約 100 μm 或更低，較佳為 20 μm 或更低，較

佳為 $4\ \mu\text{m}$ 或更低。

19. 如申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項之親水性膜，其中該親水性膜的孔洞尺寸為約 $0.5\ \text{nm}$ 或更高，較佳為約 $10\ \text{nm}$ 或更高，更佳地，孔洞尺寸為約 $100\ \text{nm}$ 或更高，以及其中該孔洞尺寸將為約 $50\ \mu\text{m}$ 或更低，較佳為約 $10\ \mu\text{m}$ 或更低。
20. 如申請專利範圍第 1 至 19 項中任一項之親水性膜，其中該膜的孔洞尺寸為約 $0.01\ \mu\text{m}$ 或更大，以及約 $1.0\ \mu\text{m}$ 或更小，其中該膜若在 $0.5\ \text{bar}$ 下測量，呈現至少 $5000\ \text{l/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ 之水流通量。
21. 如申請專利範圍第 1 至 20 項中任一項之親水性膜，其中該膜載體之孔隙率為約 15% 或更高，較佳為約 40% 或更高，以及較佳為界於 70 至 90% 之間。
22. 一種親水性膜，包含膜載體及塗層，該親水性膜具有約 $100\ \text{nm}$ 或更小之孔洞尺寸，另一方面顯示出若在 $0.5\ \text{bar}$ 之壓力下測量， $3000\ \text{L}/(\text{m}^2\text{h bar})$ 之水流通量，較佳地，流通量為約 $5000\ \text{L}/(\text{m}^2\text{h bar})$ 或更高，以及較佳地，流通量係利用具有約 $100\ \text{nm}$ 或更小之孔洞尺寸的膜來達成。
23. 一種親水性膜，具有包含 UHMWPE 之膜載體，其中具有約 $200\ \text{nm}$ 或更小之孔洞尺寸的該親水性膜，若在 $0.5\ \text{bar}$ 之壓力下測量，呈現 $500\ \text{L}/(\text{m}^2\text{h bar})$ 之流通量，較佳為約 $1500\ \text{L}/(\text{m}^2\text{h bar})$ ，以及若在 $0.5\ \text{bar}$ 之壓力下測量甚至更佳地為約 $3000\ \text{L}/(\text{m}^2\text{h bar})$ 。

24. 一種獲得親水性膜之方法，包含步驟(a)利用塗覆組成物塗覆膜載體，(b)其中該塗覆組成物包含具有反應性基團之親水性組份，以及(c)有機溶劑。
25. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中該溶劑在固化之前被實質蒸發。
26. 如申請專利範圍第 24 至 25 項中任一項之方法，其中該固化係利用輻射來作用，較佳為藉由 UV 或 EB 來實施。
27. 如申請專利範圍第 24 至 26 項中任一項之方法，其中該溶劑包含非極性溶劑。
28. 如申請專利範圍第 24 至 27 項中任一項之方法，其中該溶劑包含極性非質子性溶劑。
29. 如申請專利範圍第 24 至 28 項中任一項之方法，其中該膜載體自一輥鬆開，任擇地通過濕潤單元，通過塗覆應用單元，任擇地通過乾燥單元，通過固化單元，以及其中該塗覆膜再纏繞在下一輥上。
30. 如申請專利範圍第 24 至 29 項中任一項之方法，其中該膜係經塗覆，固化該塗覆（任擇地於蒸發該溶劑之後），以及其中該方法進一步包含下述步驟：其中具有固化塗覆之該膜係接受沖洗及乾燥處理。
31. 如申請專利範圍第 24 至 30 項中任一項之方法，其中於沖洗及乾燥步驟後，在自我軸承膜上的該塗層量為約 0.3 g/m^2 或更多，較佳為約 1 g/m^2 或更多，以及約 10 g/m^2 或更少，較佳為約 5 g/m^2 或更少。

32. 如申請專利範圍第 24 至 30 項中任一項之方法，其中於沖洗及乾燥步驟後，該塗層量為膜重之約 3% 或更多，較佳為膜重之約 7% 或更多，以及為膜重之約 50% 或更少，較佳為約 30% 或更少。
- 5 33. 一種如申請專利範圍第 1 至 23 項中任一項所述之親水性膜或如申請專利範圍第 24 至 32 項中任一項所述之方法獲得的親水性膜之用途，其係用於分子分離，類似顆粒過濾、微濾、超濾、納濾、逆滲透。
- 10 34. 一種如申請專利範圍第 1 至 23 項中任一項所述之親水性膜或如申請專利範圍第 24 至 32 項中任一項所述之方法獲得的親水性膜之用途，其係用於電化學應用，包括電析、電解去離子化，及燃料電池。
- 15 35. 一種如申請專利範圍第 1 至 23 項中任一項所述之親水性膜或如申請專利範圍第 24 至 32 項中任一項所述之方法獲得的親水性膜之用途，其係用於包含藥劑及類藥劑營養品 (nutraceutical) 組份之控制釋出應用。
- 20 36. 一種如申請專利範圍第 1 至 23 項中任一項所述之親水性膜或如申請專利範圍第 24 至 32 項中任一項所述之方法獲得的親水性膜之用途，其係用於滲透萃取、滲透蒸發及接觸器應用。
37. 一種調整親水性膜之孔洞尺寸之方法，包含使用具有特定孔洞尺寸的膜載體，及具有交聯密度的塗層，其中改變該交聯密度以獲得不同的孔洞尺寸，較高的交聯密度獲得較小的孔洞尺寸。

38. 如申請專利範圍第 37 項之方法，其中該孔洞尺寸係由微米改變至奈米，以及其中該親水性膜在低壓力梯度下顯示相對高的水流通量。
39. 如申請專利範圍第 37 至 38 項中任一項之方法，其中該塗層為以環氧為主的塗覆組成物。
- 5
40. 如申請專利範圍第 37 至 39 項中任一項之方法，其中該方法係根據申請專利範圍第 24 至 32 項中任一項之方法來應用。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無