

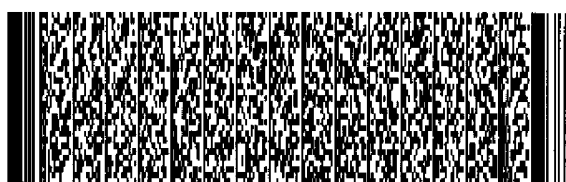
申請日期：88-7-16	89年7月19日	修正
類別：28/04	案號：8812109	日

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

460532

一、發明名稱	中文	親水性聚烯烴
	英文	A HYDROPHILIC POLYOLEFIN
二、發明人	姓名 (中文)	1. 羅伯 W. 卡拉罕 2. 胡伊 V. 吉顏
	姓名 (英文)	1. ROBERT W. CALLAHAN 2. KHUY V. NGUYEN
	國籍	1. 美國 2. 美國
	住、居所	1. 美國北卡羅萊納州夏洛特市佛格路6701號 2. 美國北卡羅萊納州夏洛特市蘭格南路1106號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商希爾格得有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. CELGARD INC.
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國麻薩諸塞州伯靈頓市伯靈頓廣場路20號325室
	代表人 姓名 (中文)	1. 詹姆士·鮑伊德
	代表人 姓名 (英文)	1. JAMES G. BOYD



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

美國 US

1998/08/14 09/134,622

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)

發明範圍

本發明係一種親水性聚烯烴物件，其中親水性聚烯烴物件係塗覆界面活性劑與EVOH的混合物。

發明背景

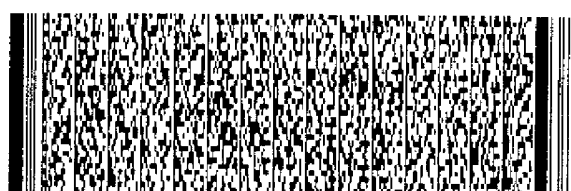
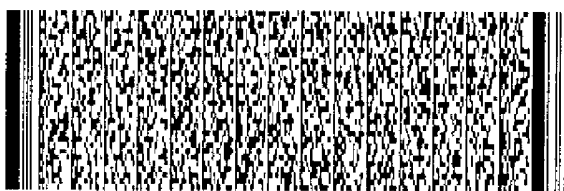
親水性係指一種可保濕(wet-out)液體的能力。而"保濕"則指使液體(例如水溶液)更容易穿透或分佈在另一個材質表面上的能力。通常認為聚烯烴為疏水性。疏水性係指無保濕液體的能力。

多種使聚烯烴更具親水性的方法通常包括：以界面活性劑塗覆(或以表面活化劑或潤濕劑)；以聚合物(群)塗覆，且該聚合物(群)具有和聚烯烴不同(亦即更好)之表面活性；表面活化(例如經由電漿處理)；使表面粗糙化，以增加表面積(例如使該表面起泡)；及將聚烯烴與另一個聚合物(群)摻和，該摻合物具有與聚烯烴不同(亦即更好)之表面活性。前述實例係說明於日本公開案號：2-133608(1990年5月22日出版)；2-133607(1990年5月22日)；3-55755(1991年3月11日)；4-346825(1992年12月2日)；與5-106112(1993年4月17日)；及歐洲專利公告案號498,414 A2(1992年8月12日)；634,802 A1(1995年1月18日)；與203,459 A2(1986年12月3日)。

前述方法中，該聚烯烴之親水性可能會隨時間而退化。據此，需要一種具持久親水性之聚烯烴。

發明概要

本發明係關於一種親水性聚烯烴物件，包括一種具有含



五、發明說明 (2)

界面活性劑與乙烯基乙烯醇(EVOH)共聚物的塗層之聚烯烴物件。

發明詳述

聚烯烴為一類或一群衍生自簡單烴類之熱塑性聚合物。聚烯烴通常包括聚乙烯，聚丙烯，聚丁烯，聚甲基戊烯及其共聚物。聚烯烴物件則通常包括纖維與薄膜，但亦包括微孔性薄膜與微孔性中空纖維。微孔性係指物件具有許多有效直徑等於或小於1微米的孔洞。疏水性聚烯烴係指表面能量等於或小於聚乙烯表面能量之聚烯烴。

該聚烯烴物件係利用一種塗層使其具親水性。該塗層中含有界面活性劑與乙烯基乙烯醇(EVOH)共聚物。塗料最好以界面活性劑與EVOH的混合物塗覆，但亦可依序塗覆，例如先塗上界面活性劑，然後再塗上EVOH。加到物件上之塗料之平均重量百分比最好在該物件重量之10-25%的範圍。咸信將界面活性劑加到EVOH中時，可加強EVOH與物件間的吸附，更因此而提高了塗層的持久性。

塗料最好以溶液形式塗至表面。該溶液可含有一種醇／水混合物(較佳為丙醇：水60：40)，與不超過0.9重量%的界面活性劑，及在1.5-3重量%之間的EVOH。其餘量為界面活性劑，其用量使該界面活性劑不會造成潮濕。本文述及之界面活性劑用量不應大於0.9重量%，且較佳為0.7到0.9重量%的範圍。選擇EVOH的用量，以確保表面持續濕潤，但須避免造成孔洞阻塞。濕潤量少於1.5%即變得不穩定，大於3.0%則可能發生孔洞阻塞。因此範圍應在

五、發明說明 (3)

2.0 到 3.0 重量 % 較佳。

修正
補充 本9年/月3日

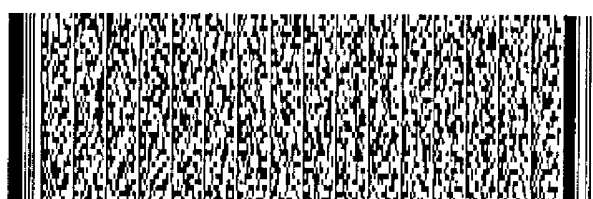
以任何適合之塗佈方法塗佈後，即除去醇/水的部分，例如乾燥法，包括強力熱空氣乾燥等方法，如此該物件可備用。

界面活性劑為任何一種可提高聚烯烴的表面能量到約48達因/公分者。這些界面活性劑包括但不限定為聚乙二醇二醇酯，壬基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇，三乙二醇二乙烯醚，及其組合。聚乙二醇二油酸酯可得自伊利諾州，古尼市(Gurnee)之PPG工業公司的MAPEG D0400。三乙二醇二乙烯醚可得自紐澤西州(NJ)，維恩市(Wayne)之ISP科技公司的Rapidcure DVE-3。壬基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇係得自紐澤西州，坎貝里市(Cranberry)之Rhône-Poulenc界面活性劑與Specialties公司之Igcpal CO 660。

EVOH可為任何市面上可得之EVOH共聚物。該EVOH之乙烯單體含量約38莫耳%較佳。適合之EVOH共聚物包括：來自日本大阪之Nippon Goshei公司的Soarnol K3835N；以及來自美國伊利諾州利斯里市(Lisle)之艾瓦(Eval)公司(Eval Company of America)的EVAL F104。

前述之親水性聚烯烴物件可用在任何需要或適用聚烯烴的塗覆方法中。例如空氣過濾，空氣清淨，水質過濾，水質清淨，水質純化，醫藥設備，分離設備，半導體製造，電池槽分隔板(尤其是具有水性電解質之電池)，超過濾設備及其類似物。

針對電池組分隔板，係將塗料塗佈至其微孔性聚烯烴膜



五、發明說明 (4)

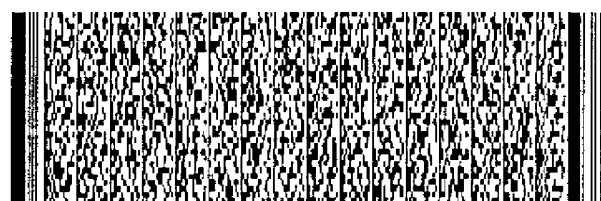
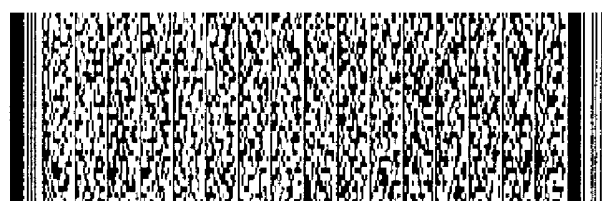
板之一個或較佳為兩個表面。這種膜板商業上可得自：南卡羅來納州(NC)，查洛特市(Charlotte)的CELGARD LLC；日本東京之Tonen KK；日本東京之Asahi 化學工業有限公司；日本大阪之Nitto Denko企業；及日本東京之Ube工業有限公司。該塗覆後之分隔板特別適用於含水鹼性二級電池，這些電池包括但不限定為鎳金屬氫化物(NiMH)，鎳化鎳(NiCd)，及鋅空氣電池。在此類用途中，分隔板表面最外塗覆約50-90%(最佳約60-80%)。最好為局部塗覆，因其可加速氣體的穿透性。在鹼性二級電池充電期間，氣體可在電極表面生成，而這些氣體則必須能夠穿透分隔板再組合。

針對分離，過濾，清淨及純化設備，尤其是使用微孔性聚烯烴中空纖維或平板狀膜板時，可藉由使用該塗層得到所有可能之較高迴流速率。適合之中空纖維與膜板接觸器(例如LIQUI-CEL[®]接觸器)係得自南卡羅來納州查洛特市之CELGARD LLC。

下列實例僅供進一步說明本發明的觀點，而不應推斷其為本發明的限制。

測量古利(Gurley)值，係使用一種來自Teledyne Gurley，型號4120或4150的古利密度計(Gurley Densometer)，其係在12.2 in水柱恒壓下，令10 cc的空氣通過1平方英吋的膜板時所需之時間秒數。〔參照ASTM D726(B)〕

以如下方式測量電阻(或電阻係數)：使用A R. A. I. AC



五、發明說明 (5)

之毫歐姆電阻測定計，型號2401，以及R.A.I. 測試電池電極(test cell electrode)(得自紐約郝伯格市(Hauppauge)之RAI 研究公司)。使用31重量%KOH溶液來潤濕樣品，測試期間不可使樣品變乾。並以毫歐姆-英吋²記錄測試結果。

實例

實例1

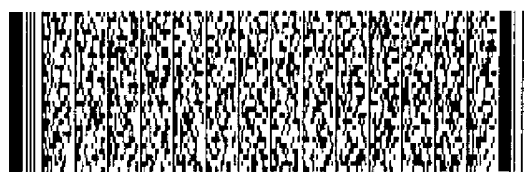
製備塗料溶液，其係將2克之Soarnol K3835N樹脂加到60:40之2-丙醇／水中(亦即60毫升2-丙醇與40毫升之去礦物質水)。EVOH在70℃下攪拌溶解，添加MAPEG D0400並攪拌10分鐘。

實例2

取微孔性聚丙烯膜板之環狀樣品(直徑55毫米)(CELGARD[®] 2500, 2402, 2400與2456)，將其浸入40-50℃並攪拌的溶液中(實例一)10分鐘。當其自溶液中移出後，以紙巾擦掉多餘的溶液。將樣品置於一個熱空氣烘箱(50℃)中乾燥30分鐘。

實例3

已塗覆之樣品依表1所列之方法測試。



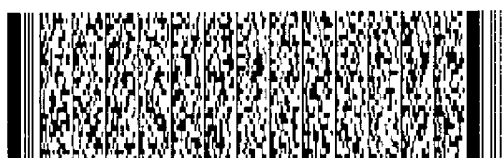
五、發明說明 (6)

表 1

樣品標示	GURLEY	塗覆時間	加入%	ER	可濕水性	孔洞寬度	孔洞長度
2500 控制組	8.8					0.0551	0.2059
2500 塗覆 MAPEG	8.3	浸泡塗覆	4.1	9.8- 無限 大	否		
2500 塗覆混合物	10.1	浸泡塗覆	15.6	5.5	即刻		
2402 控制組	27					0.0499	0.1376
2402 塗覆 MAPEG	37.8	10 分鐘	3.1	54- 無限 大	否		
2402 塗覆混合物	76.7	10 分鐘	14.2	12.4	即刻		
2400 控制組	25.1					0.0433	0.1228
2400 塗覆 MAPEG	28	10 分鐘	3.9	600- 無限 大	否		
2400 塗覆混合物	40.7	10 分鐘	13.2	9.7	緩慢		
2456 控制組	17.3					0.0440	0.1390
2456 塗覆 MAPEG	15.6	10 分鐘	13.2	9.7- 無限 大	否		
2456 塗覆混合物	29.4	10 分鐘	14.5	21.2	緩慢		

實例 4

將含 3% Soarnol K3835N 與 0.7% Mapeg D0400 的塗料，按照模型塗覆 (Pattern coated) 至微孔性聚丙烯膜板 (CELGARD 2502)。該模型的形成係將 20 微升的塗料溶液，以每隔 0.5 英吋的距離滴加。已塗覆之膜板通風乾燥，然



五、發明說明 (7)

後在一個熱空氣烘箱(50℃)中乾燥30分鐘。乾燥後的塗覆薄膜之ER值為46 milliohm/in²(係經由親水性區域的離子傳導)，且氣體迴流速率為12cc/psi/分鐘(係因氣體流經疏水性區域)。

實例5

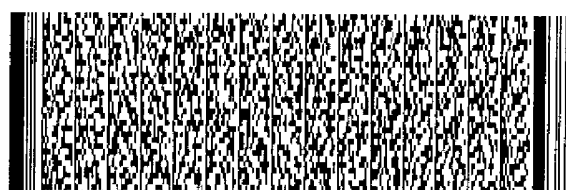
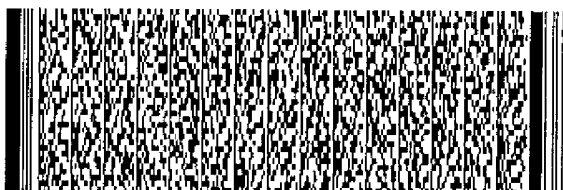
使三乙二醇二乙烯醚聚合，來修飾聚丙烯薄膜的表面能量，以藉由提高其表面能量值至48達因/公分(利用威斯康辛州哈特蘭市(Hartland)的比拉科技公司(Pillar Technologies, Inc.)的達因測試溶液套組測量)，改善其親水性。修飾後之薄膜再以含於60/40 2-丙醇/水之1.5% EVOH溶液(EVAL F104)塗覆，接著在熱空氣烘箱(50℃)中乾燥30分鐘。最後所得之薄膜則立刻加水保濕。

實例6

藉由以0.7%之聚乙二醇二油酸酯(Mapeg D0 400)溶液塗覆薄膜表面，來修飾聚丙烯薄膜的表面能量至48達因/公分(以達因測試溶液套組測量)，然後將修飾後的薄膜浸入含在60/40 2-丙醇/水之2% Soarnol K3835N溶液中30秒，並在50℃的熱烘箱中乾燥30分鐘。最後所得之薄膜則可經水濕化(Water wettable)。

實例7

將聚丙烯中空纖維膜板(得自南卡羅來納州，查洛特市之CELGARD LLC 的HF X20-305)浸入一種內含0.7%之聚乙二醇二油酸酯與2%之Soarnol K3835N的混合溶液(實例一)中2分鐘。該纖維在熱空氣烘箱(50℃)中乾燥30分鐘。最後



五、發明說明 (8)

所得之纖維則可經水濕化。

實例8

添加0.9%壬基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇(Igepal CO 660)至2% Soarnol K3835N 溶液中，並使用該混合物塗覆聚丙烯控制組。

實例5-8 的結果列於表2-5 中。

表 2

在聚丙烯控制組上塗覆 MAPEG DO 400 與 Soarnol K3835N 的混合物。

樣品標示	古利值 (Gurley)	重量 增加%	ER(毫歐姆-平方英吋)	水濕化性
聚丙烯控制組	8.8	--	主要為 2.7 w/MeOH	否
塗覆 0.7%MAPEG 之聚丙烯	8.3	4.1	9.8- 無限大	否
塗覆 2%Soarnol K3835N 之聚丙烯	11.6	14.0	無限大	否
雙重塗覆	10.1	15.6	5.5	是
單一塗覆 (混合物)	11.5	15.2	4.1	是

表 3

在聚丙烯薄膜上塗覆界面活性劑與 Soarnol K3835N 的混合物。

界面活性劑	EVOH (Soarnol)	古利值(秒)	重量增加(%)	ER
0.7% MAPEG DO400	2%	10.1	15.6	5.5
0.9% IGEPAL CO660	2%	12.6	17.3	4.4
單獨之 0.9%IGEPAL				161



五、發明說明 (9)

表 4

塗覆 0.7%之 MAPEG DO 400 與 2%之 Soarnol K3835N 的混合物。

	重量增加(%)	古利值(秒)	水迴流 (L/m ² /hr)
塗覆 0.7%MAPEG	3.1	13.4	32
塗覆混合物	13.6	20.2	119

表 5

2500 與 Rapidcure DVE-3 進行行接枝聚合反應，並塗覆 2%Soarnol K3835N。

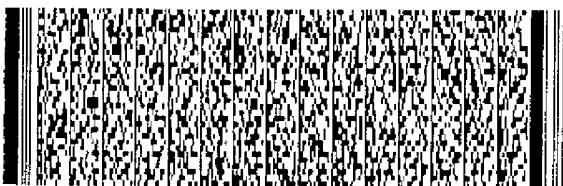
	古利值(秒)	重量增加%	水濕化性
與 20%之 DV-3 行 2500 接枝聚合反應	9.1	19.2	否
以 1.5%之 EVAL F104 塗覆 DVE-3 2500	11.1	24.8	是

實例 9

將依實例 1 所述方法塗覆之樣品浸入室溫下浸入之 31% KOH 溶液中 3 個月。每隔兩個禮拜，將薄膜取出並在熱空氣烘箱 (50 °C) 中乾燥 2 小時，每次均立刻以同樣的 KOH 溶液重新潤濕。

實例 10

製備一種內含 3% Soarnol K3835N 與 0.7% MAPEG D0400 之 60:40 丙醇/水之溶液。在 3psi 壓力下，抽取該溶液使其流經具 X20-240 CELGARD[®] 中空纖維之 LIQUI-CEL[®] 模板接觸器的間隙內側 (lumen side) (間隙內側表面積約為 1.12 平



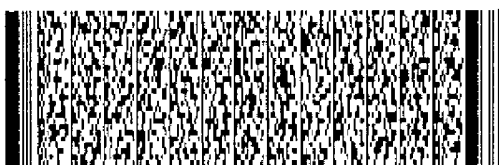
五、發明說明 (10)

方公尺)20分鐘。該接觸器在一個熱空氣烘箱(50℃)中乾燥12小時(商業操作上，乾燥時間可減為5分鐘)。該接觸器相當具親水性不同壓力下的水流速(來自管緣[shellside])則列於表6中。

表 6

	內壓(Pressure-In) (psi)	外壓(Pressure-out) (psi)	流速 (cc/min)
接觸組 1	5	0.5	440
	10	1.5	940
	15	1.75	1240
	20	2.5	1575
	25	3.4	1800
	30	4.1	2160
	35	5.1	2350
接觸組 2	5	0.5	500
	10	1.7	1080
	15	2.3	1400
	20	3.4	1750
	25	4.6	2180
	30	5.5	2440
	35	6.5	2600

接著將該接觸器乾燥24小時，並置於室溫下3星期，接觸器仍相當具親水性。不同壓力下的水流速(來自管緣)則列於表7中。

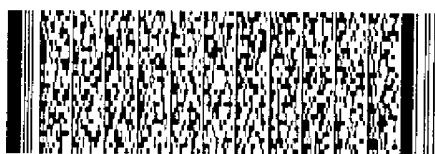


五、發明說明 (11)

表 7

	內壓(Pressure-in) (psi)	外壓(Pressure-out) (psi)	流速 (cc/min)
接觸組 1	5	0.5	475
	10	1.2	996
	15	1.75	1400
	20	2.75	1850
	25	3.8	2000
	30	4.8	2360
	35	6.2	2660
接觸組 2	5	1.0	740
	10	1.7	1320
	15	2.8	1650
	20	3.8	2000
	25	4.9	2380
	30	6.8	2652
	35	7.7	2950

相關技藝專家可根據本文說明對本發明進行許多其他的修飾及變化。因此需了解，在申請專利範圍之內，可利用除了在此特別敘述之外的方法施行本發明。

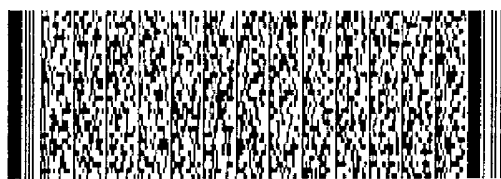


四、中文發明摘要 (發明之名稱：親水性聚烯烴)

本發明係關於一種親水性聚烯烴物件，其包含具有含界面活性劑與乙烯基乙烯醇(EVOH)共聚物之塗層的聚烯烴物件。

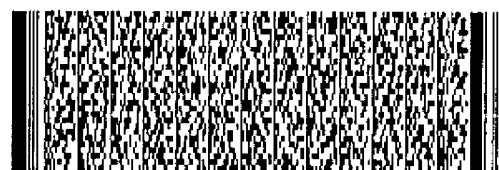
英文發明摘要 (發明之名稱：A HYDROPHILIC POLYOLEFIN)

The present invention is directed to a hydrophilic polyolefin article comprising a polyolefin article having a coating containing a surfactant and an ethylene vinyl alcohol (EVOH) copolymer.



六、申請專利範圍

1. 一種親水性聚烯烴物件，其包含一種具有含界面活性劑與乙烯基乙烯醇(EVOH)共聚物之塗層的聚烯烴物件。
2. 根據申請專利範圍第1項之物件，其中該聚烯烴的表面能量等於或小於聚乙烯的表面能量。
3. 根據申請專利範圍第1項之物件，其中該聚烯烴選自：聚乙烯，聚丙烯，聚丁烯，聚甲基戊烯，及其共聚物。
4. 根據申請專利範圍第1項之物件，其係一種纖維。
5. 根據申請專利範圍第1項之物件，其係一種薄膜。
6. 根據申請專利範圍第1項之物件，其係一種微孔性膜板。
7. 根據申請專利範圍第1項之物件，其係一種微孔性中空纖維。
8. 根據申請專利範圍第1項之物件，其中該界面活性劑提高聚烯烴表面能量至約48 達因/公分。
9. 根據申請專利範圍第1項之物件，其中該界面活性劑係選自：聚乙二醇二油酸酯，壬基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇，三乙二醇二乙烯醚，及其組合。
10. 根據申請專利範圍第1項之物件，其中該塗層含有約10-18重量%之該聚烯烴。
11. 根據申請專利範圍第1項之物件，其係用於一電池，其含有一個陰極，一個陽極，一種電解質。
12. 一種處理水的方法，其包括使該水與如申請專利範圍第1項中之該物件接觸之步驟。



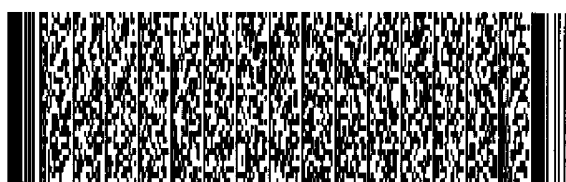
申請日期：88-7-16	89年7月19日	修正
類別：28/04	案號：8812109	日

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

460532

一、發明名稱	中文	親水性聚烯烴
	英文	A HYDROPHILIC POLYOLEFIN
二、發明人	姓名 (中文)	1. 羅伯 W. 卡拉罕 2. 胡伊 V. 吉顏
	姓名 (英文)	1. ROBERT W. CALLAHAN 2. KHUY V. NGUYEN
	國籍	1. 美國 2. 美國
	住、居所	1. 美國北卡羅萊納州夏洛特市佛格路6701號 2. 美國北卡羅萊納州夏洛特市蘭格南路1106號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商希爾格得有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. CELGARD INC.
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國麻薩諸塞州伯靈頓市伯靈頓廣場路20號325室
	代表人 姓名 (中文)	1. 詹姆士·鮑伊德
	代表人 姓名 (英文)	1. JAMES G. BOYD



五、發明說明 (3)

2.0 到 3.0 重量 % 較佳。

修正
補充 本9年1月3日

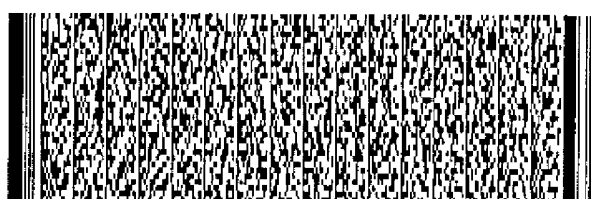
以任何適合之塗佈方法塗佈後，即除去醇/水的部分，例如乾燥法，包括強力熱空氣乾燥等方法，如此該物件可備用。

界面活性劑為任何一種可提高聚烯烴的表面能量到約48達因/公分者。這些界面活性劑包括但不限定為聚乙二醇二醇酯，壬基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇，三乙二醇二乙烯醚，及其組合。聚乙二醇二油酸酯可得自伊利諾州，古尼市(Gurnee)之PPG工業公司的MAPEG D0400。三乙二醇二乙烯醚可得自紐澤西州(NJ)，維恩市(Wayne)之ISP科技公司的Rapidcure DVE-3。壬基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇係得自紐澤西州，坎貝里市(Cranberry)之Rhône-Poulenc界面活性劑與Specialties公司之Igcpal CO 660。

EVOH可為任何市面上可得之EVOH共聚物。該EVOH之乙烯單體含量約38莫耳%較佳。適合之EVOH共聚物包括：來自日本大阪之Nippon Goshei公司的Soarnol K3835N；以及來自美國伊利諾州利斯里市(Lisle)之艾瓦(Eval)公司(Eval Company of America)的EVAL F104。

前述之親水性聚烯烴物件可用在任何需要或適用聚烯烴的塗覆方法中。例如空氣過濾，空氣清淨，水質過濾，水質清淨，水質純化，醫藥設備，分離設備，半導體製造，電池槽分隔板(尤其是具有水性電解質之電池)，超過濾設備及其類似物。

針對電池組分隔板，係將塗料塗佈至其微孔性聚烯烴膜



五、發明說明 (7)

後在一個熱空氣烘箱(50℃)中乾燥30分鐘。乾燥後的塗覆薄膜之ER值為46 milliohm/in²(係經由親水性區域的離子傳導)，且氣體迴流速率為12cc/psi/分鐘(係因氣體流經疏水性區域)。

實例5

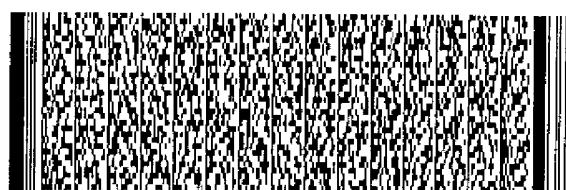
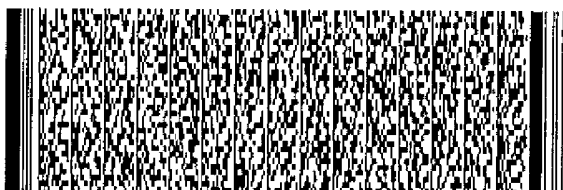
使三乙二醇二乙烯醚聚合，來修飾聚丙烯薄膜的表面能量，以藉由提高其表面能量值至48達因/公分(利用威斯康辛州哈特蘭市(Hartland)的比拉科技公司(Pillar Technologies, Inc.)的達因測試溶液套組測量)，改善其親水性。修飾後之薄膜再以含於60/40 2-丙醇/水之1.5% EVOH溶液(EVAL F104)塗覆，接著在熱空氣烘箱(50℃)中乾燥30分鐘。最後所得之薄膜則立刻加水保濕。

實例6

藉由以0.7%之聚乙二醇二油酸酯(Mapeg D0 400)溶液塗覆薄膜表面，來修飾聚丙烯薄膜的表面能量至48達因/公分(以達因測試溶液套組測量)，然後將修飾後的薄膜浸入含在60/40 2-丙醇/水之2% Soarnol K3835N溶液中30秒，並在50℃的熱烘箱中乾燥30分鐘。最後所得之薄膜則可經水濕化(Water wettable)。

實例7

將聚丙烯中空纖維膜板(得自南卡羅來納州，查洛特市之CELGARD LLC 的HF X20-305)浸入一種內含0.7%之聚乙二醇二油酸酯與2%之Soarnol K3835N的混合溶液(實例一)中2分鐘。該纖維在熱空氣烘箱(50℃)中乾燥30分鐘。最後



六、申請專利範圍

1. 一種親水性聚烯烴物件，其包含一種具有含界面活性劑與乙烯基乙烯醇(EVOH)共聚物之塗層的聚烯烴物件。
2. 根據申請專利範圍第1項之物件，其中該聚烯烴的表面能量等於或小於聚乙烯的表面能量。
3. 根據申請專利範圍第1項之物件，其中該聚烯烴選自：聚乙烯，聚丙烯，聚丁烯，聚甲基戊烯，及其共聚物。
4. 根據申請專利範圍第1項之物件，其係一種纖維。
5. 根據申請專利範圍第1項之物件，其係一種薄膜。
6. 根據申請專利範圍第1項之物件，其係一種微孔性膜板。
7. 根據申請專利範圍第1項之物件，其係一種微孔性中空纖維。
8. 根據申請專利範圍第1項之物件，其中該界面活性劑提高聚烯烴表面能量至約48 達因/公分。
9. 根據申請專利範圍第1項之物件，其中該界面活性劑係選自：聚乙二醇二油酸酯，壬基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇，三乙二醇二乙烯醚，及其組合。
10. 根據申請專利範圍第1項之物件，其中該塗層含有約10-18重量%之該聚烯烴。
11. 根據申請專利範圍第1項之物件，其係用於一電池，其含有一個陰極，一個陽極，一種電解質。
12. 一種處理水的方法，其包括使該水與如申請專利範圍第1項中之該物件接觸之步驟。

