201912237

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201912237 A

(43)公開日： 中華民國 108 (2019) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：106140435 (22)申請日： 中華民國 106 (2017) 年 11 月 22 日

(51)Int. Cl.： ***B01D69/02*** ***(2006.01)*** ***B01D71/06*** ***(2006.01)***

B32B27/20 ***(2006.01)*** ***C08J7/04*** ***(2006.01)***

A61L9/12 *(2006.01)*

(30)優先權：2017/09/01 美國 62/553,350

2017/11/10 美國 15/809,255

(71)申請人：美商片片堅俄亥俄州工業公司 (美國) PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (US)
美國

(72)發明人：帕林洛 路希安諾 M PARRINELLO, LUCIANO M. (US) ；郭 坤輝 GUO, QUNHUI (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：3 共 50 頁

(54)名稱

用於香氣傳遞之經處理之膜

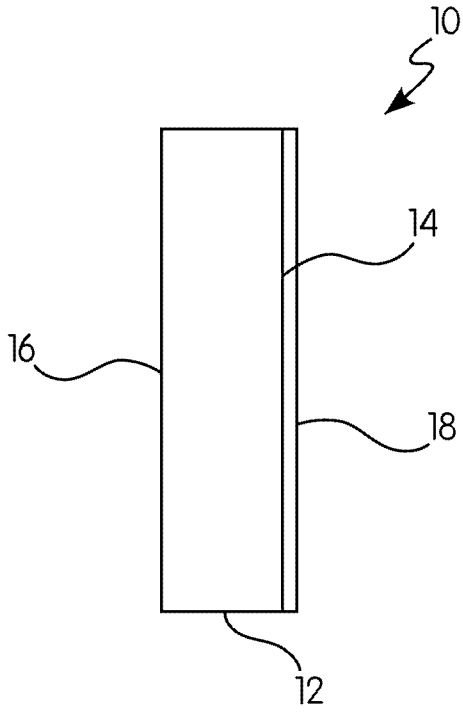
TREATED MEMBRANE FOR FRAGRANCE DELIVERY

(57)摘要

本發明係關於一種經處理之蒸氣可滲透的微孔膜，其包括：具有第一側面及與該第一側面相反的第二側面之微孔膜。該膜包括具有聚烯烴之熱塑性有機聚合物。該膜界定實質上在整個該膜中連通之互連孔之網狀結構。該經處理之膜進一步包括在整個該膜中分佈的細粉狀的粒狀填充物及在該第一側面至少一部分上之第一疏水性/疏油性材料。亦揭示一種製備該經處理之蒸氣可滲透的微孔膜之方法。

A treated vapor permeable microporous membrane includes: a microporous membrane having a first side and a second side opposite the first side. The membrane includes a thermoplastic organic polymer having a polyolefin. The membrane defines a network of interconnecting pores communicating substantially throughout the membrane. The treated membrane further includes finely divided, particulate filler distributed throughout the membrane and a first hydrophobic/oleophobic material over at least a portion of the first side. A method of preparing the treated vapor permeable microporous membrane is also disclosed.

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

10・・・經處理之蒸氣可滲透的微孔膜

12・・・微孔膜

14・・・第一側面/揮發性材料接觸面

16・・・第二側面/蒸氣釋放面

18・・・第一疏水性/疏油性材料

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於香氣傳遞之經處理之膜

【英文發明名稱】

TREATED MEMBRANE FOR FRAGRANCE DELIVERY

【技術領域】

本發明係關於經處理之蒸氣可滲透的微孔膜及製備經處理之蒸氣可滲透的微孔膜之方法。

【先前技術】

香氣傳遞裝置通常包括蒸氣可滲透的微孔膜以用於隨時間均勻釋放香氣，諸如香精油。該膜包括與呈液體形式之芳香油接觸之揮發性材料接觸面。與揮發性材料接觸面相反的係用於釋放呈蒸氣形式之芳香油的蒸氣釋放面。香氣傳遞裝置藉由使揮發性液體氣化且通過該膜來操作。在膜之蒸氣釋放面上將經氣化之油釋放至大氣中。

由包括蒸氣可滲透的微孔膜之已知香氣傳遞裝置造成的問題為防止芳香油在受限之氣流條件下「出汗(sweating)」。出汗在揮發性芳香油以液體形式彙集於膜之蒸氣釋放面上時出現。此可能導致香氣傳遞裝置將芳香油漏泄至香氣傳遞裝置周圍之區域上。舉例而言，出汗可能導致來自香氣傳遞裝置之液體芳香油漏泄至家用傢俱上或漏泄至汽車之內部表面上。

由包括蒸氣可滲透的微孔膜之已知香氣傳遞裝置造成的另一難題為在整個香氣傳遞裝置使用壽命中之均勻香氣傳遞。若芳香油釋放的速率太慢，則香氣可能無法偵測到且可能無法使周圍的空氣清新。相反，若芳香油釋放的速率太快，則香氣可能過於強烈，且在芳香油以高速消耗之情況

下香氣傳遞裝置之使用壽命可能縮短。

因此，此項技術中需要防止來自香氣傳遞裝置之液體油出汗的香氣傳遞裝置。此外，亦期望發展在整個香氣傳遞裝置使用壽命中釋放均勻且適當量之香氣的香氣傳遞裝置。

【發明內容】

本發明係針對一種經處理之蒸氣可滲透的微孔膜，其包括具有第一側面及與第一側面相反之第二側面的實質上水不溶性微孔膜。該膜包括具有聚烯烴之熱塑性有機聚合物。該膜界定實質上在整個膜中連通之互連孔之網狀結構。細粉狀之實質上水不溶性粒狀填充物分佈於整個膜中，按膜及粒狀填充物之總重量計構成10至90重量%之膜。第一疏水性/疏油性材料位於第一側面至少一部分上。按膜及粒狀填充物之總重量計，聚烯烴構成至少2重量%之膜。膜之平均孔徑為至多0.2 μm。

本發明亦關於一種製備經處理之蒸氣可滲透的微孔膜之方法。該方法包括：提供具有第一側面及與第一側面相反之第二側面之實質上水不溶性微孔膜，該膜包括具有聚烯烴之熱塑性有機聚合物，該膜界定實質上在整個膜中連通之互連孔之網狀結構，該膜具有在整個膜中分佈的細粉狀的實質上水不溶性粒狀填充物；且將第一疏水性/疏油性材料塗覆於第一側面至少一部分上。

【圖式簡單說明】

圖1展示根據本發明之經處理之蒸氣可滲透的微孔膜之非限制性實例；

圖2展示根據本發明之經處理之蒸氣可滲透的微孔膜之另一非限制性實例；且

圖3展示根據本發明之經處理之蒸氣可滲透的微孔膜之另一非限制性實例。

【實施方式】

出於以下詳細描述之目的，除非其中明確地相反指定，否則應理解本發明可採用各種替代性變化形式及步驟順序。此外，除任何操作實例中或以其他方式指示外，說明書及申請專利範圍中表達例如成分數量之所有數值應理解為在所有情況下藉由術語「約」修飾。因此，除非有相反指示，否則以下說明書及隨附申請專利範圍中所闡述之數值參數為近似值，其可視藉由本發明獲得之所需特性而變化。至少，且不試圖將等效物原則之應用限於申請專利範圍之範疇，各數值參數至少應根據所報導之有效數位之數目且藉由應用一般捨入技術來解釋。

儘管闡述本發明之廣泛範疇的數值範圍及參數為近似值，但應儘可能精確地報導具體實例中所闡述之數值。然而，任何數值均固有地含有某些必然由其各別測試量測中所存在之標準偏差造成之誤差。

此外，應理解本文中所述之任何數值範圍意欲包括其中包含之所有子範圍。舉例而言，「1至10」之範圍意欲包括所述最小值1與所述最大值10之間(且包括最小值1及最大值10)的所有子範圍，亦即最小值等於或大於1且最大值等於或小於10。

在本申請案中，除非另外特定陳述，否則單數之使用包括複數且複數涵蓋單數。另外，在本申請案中，除非另外特定陳述，否則「或」之使用意謂「及/或」，儘管「及/或」可明確地用於某些情況。此外，在本申請案中，除非另外特定陳述，否則「一/一種(a/an)」之使用意謂「至少一種」。舉例而言，「一個」油評等、「一種」含氟聚合物及其類似物係指一

或多種此等物品。此外，如本文所使用，術語「聚合物」意謂指預聚物、低聚合物、以及均聚物及共聚物二者。術語「樹脂」可與「聚合物」互換使用。

如本文所用，過渡術語「包含」(及其他類似術語，例如，「含有」及「包括」)為「開放式的」且用於指代本發明所必需的組合物、方法及其各別組分，但對包含未指定物質為開放的。術語「主要由……組成」係指給定實施例所需之彼等組分，且准許本質上不影響該實施例之特性或功能性特徵之組分存在。術語「由……組成」係指不包括未在實施例之該描述中所述的任何其他組分之組合物及方法。

參看圖1-3，經處理之蒸氣可滲透的微孔膜10 (以下簡稱「經處理之膜」)包括具有第一側面14及與第一側面14相反之第二側面16的微孔膜12。該膜包括含有聚烯烴之熱塑性有機聚合物。該膜界定實質上在整個膜12中連通之互連孔之網狀結構。 細粉狀的粒狀填充物可分佈於整個膜12中。第一疏水性/疏油性材料18可覆蓋第一側面14至少一部分。

微孔膜

膜12可包括熱塑性有機聚合物。在一些實例中，熱塑性有機聚合物可為實質上水不溶性熱塑性有機聚合物。實質上水不溶性意謂在25℃下於純水中之溶解度< 50 mg/L。

適用於膜12之聚合物之類型有很多。一般而言，可使用可擠製、壓延、壓製或輥壓為膜、薄片、條帶或網的任何實質上水不溶性熱塑性有機聚合物。聚合物可為單一聚合物或其可為聚合物之混合物。聚合物可為均聚物、共聚物、無規共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物、非規聚合物、等規聚合物、間規聚合物、線性聚合物或分支聚合物。在使用聚合物之混合

物時，混合物可為均質的或其可包含兩種或更多種聚合物相(polymeric phase)。

適合之實質上水不溶性熱塑性有機聚合物之實例包括熱塑性聚烯烴。按包括粒狀填充物之膜12之總重量計，聚烯烴可構成至少2重量%，諸如至少5重量%、至少10重量%、至少15重量%、至少25重量%、至少35重量%、至少45重量%、至少55重量%、至少65重量%、至少75重量%或至少85重量%之膜12。按包括粒狀填充物之膜12之總重量計，聚烯烴可構成至多95重量%，諸如至多85重量%、至多75重量%、至多65重量%、至多55重量%、至多45重量%、至多35重量%、至多25重量%或至多15重量%之膜12。按包括粒狀填充物之膜12之總重量計，聚烯烴可構成2至95重量%之膜12。適合之實質上水不溶性有機聚合物之類別的其他實例可包括聚(經鹵基取代之烯烴)、聚酯、聚醯胺、聚胺基甲酸酯、聚脲、聚(鹵化乙烯)、聚(鹵化亞乙烯)、聚苯乙烯、聚(乙烯酯)、聚碳酸酯、聚醚、聚硫化物、聚醯亞胺、聚矽烷、聚矽氧烷、聚己內酯、聚丙烯酸酯及聚甲基丙烯酸酯。自其中可選擇實質上水不溶性熱塑性有機聚合物之所涵蓋之混合類別包括例如，熱塑性聚(胺基甲酸酯-脲)、聚(酯-醯胺)、聚(矽烷-矽氧烷)及聚(醚-酯)。適合之實質上水不溶性熱塑性有機聚合物之其他實例可包括熱塑性高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯、聚丙烯(非規、等規或間規)、聚(氯乙烯)、聚四氟乙烯、乙烯及丙烯酸之共聚物、乙烯及甲基丙烯酸之共聚物、聚(偏二氯乙烯)、偏二氯乙烯及乙酸乙烯酯之共聚物、偏二氯乙烯及氯乙烯之共聚物、乙烯及丙烯之共聚物、乙烯及丁烯之共聚物、聚(乙酸乙烯酯)、聚苯乙烯、聚(ω-胺基十一酸)、聚(六亞甲基己二醯胺)、聚(ε-己內醯胺)及聚(甲基丙烯酸甲酯)。實質上水不

溶性熱塑性有機聚合物之此等類別及實例之復述不詳盡，且僅出於說明的目的提供。

實質上水不溶性熱塑性有機聚合物可尤其包括例如聚(氯乙烯)、氯乙烯之共聚物或其混合物。在一實施例中，水不溶性熱塑性有機聚合物包括選自以下之超高分子量聚烯烴：超高分子量聚烯烴(例如基本上線性超高分子量聚烯烴)，其固有黏度為至少10分升/公克；或超高分子量聚丙烯(例如基本上線性超高分子量聚丙烯)，其固有黏度為至少6分升/公克；或其混合物。在一特定實施例中，水不溶性熱塑性有機聚合物包括超高分子量聚乙烯，例如線性超高分子量聚乙烯，其固有黏度為至少18分升/公克。

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)不為分子量無窮大的熱固性聚合物，但技術上分類為熱塑性。然而，因為分子為實質上極長鏈，UHMWPE在加熱時軟化但不以正常熱塑性方式呈熔融液體流動。極長鏈及其提供至UHMWPE之獨特特性可在很大程度上有助於使用此聚合物製備之膜12的期望特性。

如先前所指示，UHMWPE之固有黏度為至少約10分升/公克。固有黏度通常為至少約14分升/公克。固有黏度通常為至少約18分升/公克。在多數情況下，固有黏度為至少約19分升/公克。儘管固有黏度之上限無特定限制，但固有黏度常常在約10至約39分升/公克範圍內，例如，在約14至約39分升/公克範圍內。在一些情況下，UHMWPE之固有黏度在約18至約39分升/公克或約18至約32分升/公克範圍內。

根據以下等式，UHMWPE之標稱分子量在經驗上與聚合物之固有黏度有關：

$$M(UHMWPE)=5.3\times10^{4}[\eta]^{1.37}$$

其中M(UHMWPE)為標稱分子量，且[η]為以分升/公克表達的UHMW聚乙烯之固有黏度。

如本文所用，固有黏度藉由將UHMWPE之若干稀溶液之降低的黏度或固有黏度外推至零濃度來測定，其中溶劑為已將0.2重量% 3,5-二第三丁基-4-羥基氫化肉桂酸、新戊烷四基酯[CAS註冊表第6683-19-8號]添加至其中的剛蒸餾之十氫萘。UHMWPE之降低的黏度或固有黏度由根據ASTM D 4020-81之通用程序使用Ubbelohde第1號黏度計在135℃下獲得之相對黏度來確定，但採用不同濃度之若干稀溶液。ASTM D 4020-81之全文以引用之方式併入本文中。

在一個特定實例中，基質包含固有黏度為至少10分升/公克之實質上線性超高分子量聚乙烯及ASTM D 1238-86條件E熔融指數為低於50公克/10分鐘及ASTM D 1238-86條件F熔融指數為至少0.1公克/10分鐘之低分子量聚乙烯(LMWPE)的混合物。 LMWPE之標稱分子量低於UHMWPE之標稱分子量。 LMWPE為熱塑性的且已知諸多不同類型。一種分類方法為根據ASTM D 1248-84 (1989年重新審批通過)藉由密度進行，以公克/立方公分表達且捨入至最接近之千分之一，概述如下：

表1

類型	縮寫	密度(g/cm^3)
低密度聚乙烯	LDPE	0.910-0.925
中密度聚乙烯	MDPE	0.926-0.940
高密度聚乙烯	HDPE	0.941-0.965

任何或所有此等聚乙烯可用作本發明中之LMWPE。對於一些應用，可使用HDPE，因為其通常往往會比MDPE或LDPE更為線性的。 ASTM D 1248-84 (1989年重新審批通過)之全文以引用之方式併入本文中。

已熟知且詳細記載用於製備各種LMWPE之方法。其包括高壓法、Phillips Petroleum Company法、標準石油公司(the Standard Oil Company，印地安那州(Indiana))法及齊格勒(Ziegler)法。

LMWPE之ASTM D 1238-86條件E (亦即，190℃及2.16公斤負載)熔融指數低於約50公克/10分鐘。條件E熔融指數通常低於約25公克/10分鐘。條件E熔融指數通常低於約15公克/10分鐘。

LMWPE之ASTM D 1238-86條件F (亦即，190℃及21.6公斤負載)熔融指數為至少0.1公克/10分鐘。在多數情況下，條件F熔融指數為至少約0.5公克/10分鐘。條件F熔融指數通常為至少約1.0公克/10分鐘。ASTM D 1238-86之全文以引用之方式併入本文中。

足夠的UHMWPE及LMWPE應存在於基質中以將其特性提供至膜12。其他熱塑性有機聚合物亦可存在於基質中只要其存在實質上不以不利方式影響膜12之特性即可。一或多種其他熱塑性聚合物可存在於基質中。可能存在的另一種熱塑性聚合物之量視該種聚合物之性質而定。可視情況存在的熱塑性有機聚合物之實例包括但不限於聚(四氟乙烯)、聚丙烯、乙烯及丙烯之共聚物、乙烯及丙烯酸之共聚物以及乙烯及甲基丙烯酸之共聚物。必要時，所有或一部分含羧基之共聚物之羧基可用鈉、鋅或其類似物中和。

在一些實例中，UHMWPE及LMWPE一起構成至少約65重量%之基質之聚合物。在一些實例中，UHMWPE及LMWPE一起構成至少約85重量%之基質之聚合物。在一些實例中，另一種熱塑性有機聚合物大體上不存在，從而使得UHMWPE及LMWPE一起構成大體上100重量%之基質之聚合物。在一些實例中，UHMWPE構成大體上所有基質之聚合物(例如，

LMWPE不包括於調配物中)。

UHMWPE可構成至少一重量%之基質之聚合物。在UHMWPE及LMWPE一起構成100重量%之膜12之基質的聚合物時，UHMWPE可構成大於或等於40重量%之基質之聚合物，諸如大於或等於45重量%、或大於或等於48重量%、或大於或等於50重量%、或大於或等於55重量%之基質之聚合物。此外，UHMWPE可構成少於或等於99重量%之基質之聚合物，諸如少於或等於80重量%、或少於或等於70重量%、或少於或等於65重量%、或少於或等於60重量%之基質之聚合物。包含基質之聚合物之UHMWPE的含量可在任何包括所述數值之此等數值之間的範圍內。

同樣，在UHMWPE及LMWPE一起構成100重量%之膜12之基質的聚合物時，LMWPE可構成大於或等於1重量%之基質之聚合物，諸如大於或等於5重量%、或大於或等於10重量%、或大於或等於15重量%、或大於或等於20重量%、或大於或等於25重量%、或大於或等於30重量%、或大於或等於35重量%、或大於或等於40重量%、或大於或等於45重量%、或大於或等於50重量%、或大於或等於55重量%之基質之聚合物。此外，，LMWPE可構成少於或等於70重量%之基質之聚合物，諸如少於或等於65重量%、或少於或等於60重量%、或少於或等於55重量%、或少於或等於50重量%、或少於或等於45重量%之基質之聚合物。 LMWPE之含量可在任何包括所述數值之此等數值之間的範圍內。

應注意，針對任何先前所描述之本發明之膜12，LMWPE可包含高密度聚乙烯。

膜12亦可包括遍及分佈之細粉狀的粒狀填充物，如隨後所描述。膜12亦可包括少量其他材料。按膜12、粒狀填充物及其他材料之總重量

計，少量可為少於或等於10重量%。用於加工之另一種材料可為潤滑劑、加工用塑化劑、有機萃取液體、水及其類似物。此外，按膜12、粒狀填充物及其他材料之總重量計，出於特定目的(諸如熱、紫外輻射及尺寸穩定性)引入之其他材料可視情況以例如少於或等於15重量%的少量存在於膜12中。該等其他材料之實例包括但不限於抗氧化劑、紫外光吸收劑、加強纖維，諸如短切玻璃纖維絲束，及其類似物。不包括出於一或多個特殊目的所應用之填充物及任何塗層、印刷油墨或浸漬劑之膜12的其餘部分基本上為熱塑性有機聚合物。

細粉狀之粒狀填充物

如先前所提及，膜12可包括在整個膜12中分佈之細粉狀之粒狀填充物。在一個實例中，粒狀填充物包括具有粒狀二氧化矽之矽質粒子。粒狀填充物可包括有機粒狀材料及/或無機粒狀材料。粒狀填充物可能經染色或未經染色。舉例而言，粒狀填充物材料可為白色或灰白色粒狀填充物材料，諸如矽質或黏土粒狀材料。

粒狀填充物可為實質上水不溶性填充物顆粒。實質上水不溶性意謂在25℃下於純水中之溶解度< 50 mg/L。

細粉狀之實質上水不溶性填充物顆粒可構成10至90重量%之膜12、填充物顆粒及其他材料(不包括塗覆於膜12之塗層)。舉例而言，該等填充物顆粒可構成20重量%至90重量%之膜12、填充物顆粒及其他材料(不包括塗覆於膜12之塗層)，諸如30%至70%，或諸如40%至60%。

細粉狀的粒狀填充物可呈最終顆粒、最終顆粒之聚集體或兩者之組合的形式。如藉由使用雷射繞射粒度儀器，來自Beckman Coulton之LS230所測定，用於製備膜12之至少約90重量%之粒狀填充物的粗粒度可

在0.5至約200微米範圍內，諸如1至100微米，該儀器能夠量測小至0.04微米的顆粒直徑。至少90重量%之粒狀填充物之粗粒度可在5至40、例如10至30微米範圍內。在處理用於製備膜12之成分期間粒狀填充物聚結之大小可減小。因此，膜12中之粗粒度之分佈可比原始填充物自身的小。

可用於本發明之膜12之適合有機及無機粒狀填充物的非限制性實例可包括描述於美國專利第6,387,519 B1號，第9欄第4行至第13欄第62行中之彼等，該案之所引用之部分以引用的方式併入本文中。

在本發明之一特定實施例中，粒狀填充物材料包括矽質材料。可用於製備微孔材料之矽質填充物之非限制性實例包括二氧化矽、雲母、蒙脫石、高嶺石、奈米黏土(諸如cloisite，其可自Southern Clay Products (Gonzales, TX)獲得)、滑石、矽藻土、蛭石、天然及合成沸石、矽酸鈣、矽酸鋁、矽酸鈉鋁、聚矽酸鋁、鋁矽凝膠及玻璃顆粒。除了矽質填充物以外，視情況亦可採用其他細粉狀之粒狀實質上水不溶性填充物。該等視情況選用之粒狀填充物之非限制性實例包括碳黑、活性炭、石墨、氧化鈦、氧化鐵、氧化銅、氧化鋅、氧化銻、氧化鋯、氧化鎂、氧化鋁、二硫化鉬、硫化鋅、硫酸鋇、硫酸鍶、碳酸鈣及碳酸鎂。一些該等視情況選用之填充物為產生色彩之填充物，且視使用量而定，可將色調或色彩添加至微孔材料中。在一非限制性實施例中，矽質填充物可包括二氧化矽及前述黏土中之任一者。二氧化矽之非限制性實例包括沈澱二氧化矽、矽膠、煙霧狀二氧化矽及其組合。

矽膠通常藉由用酸在低pH下使可溶性金屬矽酸鹽(例如矽酸鈉)之水溶液酸化而商業方式地製造。儘管可使用二氧化碳，但所用酸通常為強無機酸，諸如硫酸或鹽酸。因為在黏度低時凝膠相與周圍液相之間的密度基

本上無差別，所以凝膠相並未析出，換言之，其無沈澱。因此，矽膠可描述為膠態非晶形二氧化矽之鄰接顆粒之非沈澱、凝聚性的、剛性的三維網。子部分之狀態在大固體塊至亞顯微顆粒範圍內，且水合作用程度在幾乎無水二氧化矽至按重量計含有約100份水/部分二氧化矽之軟凝膠塊範圍內。

沈澱二氧化矽通常藉由以下商業方式地製造：將可溶性金屬矽酸鹽(通常為鹼金屬矽酸鹽，諸如矽酸鈉)之水溶液與酸組合，從而使得二氧化矽之膠態顆粒將在弱鹼性溶液中生長且由所得可溶性鹼金屬鹽之鹼金屬離子凝聚。可使用各種酸，包括但不限於無機酸。可使用之酸之非限制性實例包括鹽酸及硫酸，但二氧化碳亦可用於製造沈澱二氧化矽。在無凝聚劑之存在下，二氧化矽在任何pH下不自溶液沈澱。在一非限制性實施例中，用於影響二氧化矽之沈澱之凝聚劑可為在形成膠態二氧化矽顆粒期間產生的可溶性鹼金屬鹽，或其可為額外的電解質，諸如可溶性無機鹽或有機鹽，或其可為兩者之組合。

諸多不同沈澱二氧化矽可用作用於製備微孔材料之矽質填充物。沈澱二氧化矽為熟知市售材料，且用於製造其之方法詳細地描述於諸多美國專利中，包括美國專利第2,940,830號及第4,681,750號。如藉由穿透式電子顯微鏡所測定，用於製備微孔材料之沈澱二氧化矽之平均最終粒度(不論最終顆粒是否聚集)通常低於0.1微米，例如低於0.05微米或低於0.03微米。自PPG Industries, Inc. (Pittsburgh, PA)可獲得諸多等級及形式之沈澱二氧化矽。此等二氧化矽以Hi-Sil商標出售。

出於本發明之目的，細粉狀之粒狀矽質填充物可構成至少50重量%、例如至少65或至少75重量%、或至少90重量%之粒狀填充物材料。矽

質填充物可構成50至90重量%、例如60至80重量%之粒狀填充物，或矽質填充物可構成大體上所有(超過90重量%)之粒狀填充物。

例如矽質填充物之粒狀填充物之表面積通常很高，其使得填充物攜帶大量用於製造本發明的微孔材料之加工用塑化劑組合物。高表面積填充物為粒度極小之材料、具有較高程度之孔隙率的材料、或同時呈現該等特性之材料。如根據ASTM D 1993-91藉由Brunauer, Emmett, Teller (BET)法所測定，例如矽質填充物顆粒之粒狀填充物之表面積可在20至1000平方公尺/公克範圍內，例如25至400平方公尺/公克、或40至200平方公尺/公克。BET表面積藉由自使用Micromeritics TriStar 3000™儀器進行的氮氣吸附等溫線量測擬合五個相對壓力點來測定。FlowPrep-060™台可用於在樣品製備期間提供熱且持續的氣流。在氮氣吸附之前，二氧化矽樣品藉由在流動氮氣(PS)中加熱至160℃持續1小時進行乾燥。所用任何非矽質填充物顆粒之表面積亦可在此等範圍中之一者內。填充物顆粒可為實質上水不溶性，且亦可實質上不可溶於任何用於製備微孔材料之有機加工液體。實質上水不溶性意謂在25℃下於純水中之溶解度< 50 mg/L。實質上不可溶於有機加工液體意謂在有機加工液體中之溶解度< 50 mg/L。此可有助於粒狀填充物在微孔材料內滯留。

膜12亦可包括互連孔之網狀結構，其實質上在整個膜12中連通。在無塗層、無印刷油墨及無浸漬劑基礎上，在藉由如本文進一步所描述之方法進行製備時，按膜12之總體積計，孔通常構成35至95體積%。按微孔材料之總體積計，孔可構成60至75體積%之膜12。如本文所用，以體積%表達之膜12之孔隙率(亦稱為空隙體積)根據以下等式測定：

$$孔隙率=100[1-d_1/d_2]$$

其中，d_1為樣品之密度，其由如由樣品尺寸之量測確定的樣品重量及樣品體積測定；且d_2為樣品之固體部分之密度，其由樣品之固體部分之樣品重量及體積測定。根據儀器隨附之操作手冊使用Quantachrome立體比重瓶(Quantachrome Instruments (Boynton Beach, FL))測定微孔材料之固體部分之體積。

根據儀器隨附之操作手冊使用Autoscan汞孔隙計(Quantachrome Instruments (Boynton Beach, FL))藉由汞壓孔率測定法測定膜12之孔之體積平均直徑。藉由孔隙計自動測定單次掃描的體積平均孔半徑。在操作孔隙計中，在高壓範圍內(138千帕斯卡絕對壓力至227兆帕斯卡絕對壓力)進行掃描。若2%或更低之總侵入體積處於高壓範圍之低端(138至250千帕斯卡絕對壓力)，則體積平均孔直徑取為藉由孔隙計測定之體積平均孔半徑的兩倍。否則，在低壓範圍內(7至165千帕斯卡絕對壓力)進行另一掃描，且體積平均孔直徑根據以下等式計算：

$$d=2[v_1 r_1/w_1 +v_2 r_2 /w_2]/[v_1/w_1 +v_2 /w_2]$$

其中，d為體積平均孔直徑；v_1為在高壓範圍內侵入之汞之總體積；v_2為在低壓範圍內侵入之汞之總體積；r_1為由高壓掃描測定之體積平均孔半徑；r_2為由低壓掃描測定之體積平均孔半徑；w_3為進行高壓掃描之樣品之重量；且w_2為進行低壓掃描之樣品之重量。

通常在無塗層、無印刷油墨及無浸漬劑基礎上，膜12之孔之體積平均直徑(平均孔徑)可為至多0.5微米，諸如至多0.3微米或至多0.2微米。孔之平均直徑可為至少0.02微米，諸如至少0.04微米或至少0.05微米。在此基礎上之孔之體積平均直徑可在任何包括所述數值之此等數值之間的範圍內。舉例而言，膜12之孔之體積平均直徑可在0.02至0.15微米範圍內，或

0.02至0.1微米、或0.02至0.075微米，在各情況下包括所述數值。

在借助於上述程序測定體積平均孔直徑之過程中，亦可測定所偵測到之最大孔半徑。若進行，則此獲自低壓範圍掃描；或者其獲自高壓範圍掃描。微孔材料之最大孔直徑通常為最大孔半徑的兩倍。

塗層法、印刷法及浸漬法可導致填充至少一些膜12之孔。另外，該等方法亦可能不可逆地壓縮膜12。因此，在應用一或多種此等方法之前，針對膜12測定關於孔隙率、孔之體積平均直徑及最大孔直徑之參數。

包括細粉狀之粒狀填充物及/或其他材料(不包括塗覆於膜12之塗層)的膜12之密度可在0.4 g/cm^3與1.0 g/cm^3之間。密度可在任何包括所述數值之以上所述數值之間的範圍內。如本文及申請專利範圍中所用，膜12之密度藉由量測微孔材料之樣品的重量及體積來測定。

膜12之孔隙率可依據氣流通過樣品之速率來量測，本文中量測且報導為格利(Gurley)孔隙率。包括細粉狀之粒狀填充物及/或其他材料(不包括塗覆於膜12之塗層)的膜12之格利孔隙率可高於15秒，諸如高於100秒、高於200秒、高於300秒、高於400秒或高於500秒。使用由(Troy, NY)的GPI (格利精密儀器，Gurley Precision Instruments)製造之型號4340的格利密度計測定格利孔隙率。所報導之格利孔隙率為氣流通過樣品之速率或其對氣流通過樣品的阻力的量測值。量測值之單位為「格利秒」，且表示使用4.88英吋水之壓力差動(12.2×10^2 Pa)使100 cc空氣通過1平方英吋(6.4×10^{-4} m^2)區域的以秒為單位的時間。較低數值等於較小氣流阻力(允許更多空氣自由通過)。使用手冊MODEL 4340 Automatic Densometer and Smoothness Tester Instruction Manual中所列出之程序完成量測。對於量測之基本原理亦可參考文章中之TAPPI方法T 460 om-

06-空氣阻力。

製造微孔膜

多種此項技術中公認的方法可用於製造膜12。舉例而言，膜12可藉由將填充物顆粒、熱塑性有機聚合物粉末、加工用塑化劑及少量潤滑劑及抗氧化劑混合在一起直至獲得實質上均勻的混合物而製備。用於形成混合物之粒狀填充物與聚合物粉末之重量比可基本上與待製造之膜12的重量比相同。可將混合物連同額外加工用塑化劑引入至經加熱之機筒中。壓片模頭可連接至擠壓機之末端。由模頭形成之連續薄片可轉遞而不接近一對經加熱之壓延輥，其合作性地作用以形成比脫離模頭的連續薄片厚度小的連續薄片。此時在製程中存在於連續薄片中之加工用塑化劑之含量可變化且可影響膜的密度。舉例而言，在如以下本文中所描述之萃取之前，存在於連續薄片中之加工用塑化劑的含量可高於或等於30重量%之連續薄片，諸如在萃取前高於或等於40重量%、或高於或等於45%。此外，萃取前存在於連續薄片中之加工用塑化劑之量可低於或等於70重量%之連續薄片，諸如在萃取前低於或等於65%、或低於或等於60%、或低於或等於57%。在萃取之前，此時在製程中存在於連續薄片中之加工用塑化劑之含量可在任何包括所述數值的此等數值之間的範圍內。在一個實施例中，加工用塑化劑之量可自57至62重量%變化，且在另一實施例中可低於57重量%。

可隨後使來自壓延機之連續薄片傳遞至第一萃取區，其中加工用塑化劑大體上藉由用有機液體萃取移除，該有機液體為加工用塑化劑之良好溶劑、有機聚合物之不良溶劑且比加工用塑化劑更易揮發。加工用塑化劑及有機萃取液體兩者可為大體上不可與水混溶的。可隨後使連續薄片傳遞至第二萃取區，其中殘餘有機萃取液體藉由蒸汽及/或水大體上移除。連

續薄片可隨後穿過強制空氣乾燥器以大體上移除殘餘水及其餘殘餘有機萃取液體。可將為膜12的連續薄片自乾燥器傳遞至拉緊輥。

加工用塑化劑在室溫下可為液體，且可為加工油，諸如石蠟油(paraffinic oil)、環烷油(naphthenic oil)或芳族油。適合之加工油包括符合ASTM D 2226-82.類型103及104之需要的油。根據ASTM D 97-66(1978年重新審批通過)之傾點低於220℃之加工油可用於製造膜12。適用於製備膜12之加工用塑化劑進一步詳細論述於美國專利第5,326,391號第10欄第26行至第50行中，該揭示案以引用之方式併入本文中。

用於製備膜12之加工用塑化劑組合物可對膜12之聚烯烴在60℃下有極少溶劑化影響，且在約100℃之高溫下僅有適度溶劑化影響。加工用塑化劑組合物在室溫下可為液體。可使用之加工油之非限制性實例可包括：SHELLFLEX® 412油、SHELLFLEX® 371油(Shell Oil Co. (Houston, TX))，其為來源於環烷原油之精煉且加氫處理油之溶劑；ARCOprimeX® 400油(Atlantic Richfield Co. (La Palma, CA))及KAYDOL®油(Witco Corp. (Greenwich, CT))，其為白色礦物油。加工用塑化劑之其他非限制性實例可包括鄰苯二甲酸酯塑化劑，諸如鄰苯二甲酸二丁酯、雙(2-乙基己基)鄰苯二甲酸酯、鄰苯二甲酸二異癸酯、鄰苯二甲酸二環己酯、鄰苯二甲酸丁苄酯及鄰苯二甲酸雙十三酯。任何前述加工用塑化劑之混合物可用於製備膜12。

有多種有機萃取液體可用於製備膜12。適合之有機萃取液體之實例包括描述於美國專利第5,326,391號第10欄第51行至第57行中之液體，該揭示案以引用之方式併入本文中。

萃取流體組合物可包括鹵化碳氫化合物，諸如氯化碳氫化合物及/或

氟化碳氫化合物。詳言之，萃取流體組合物可包括鹵化碳氫化合物，且具有在4至9 $(Jcm^3)^{1/2}$範圍內之所計算之溶解度參數庫侖項(coulomb term) (δclb)。適用作萃取流體組合物以用於製造膜12之鹵化碳氫化合物之非限制性實例可包括一或多種選自以下之鹵化碳氫化合物之共沸物：反1,2-二氯乙烯、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟戊烷及/或1,1,1,3,3-五氟丁烷。該等材料市售為VERTREL MCA (1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-二氫十氟戊烷及反1,2-二氯乙烯之二元共沸物：62%/38%)及VERTREL CCA (1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-二氫十氟戊烷、1,1,1,3,3-五氟丁烷及反1,2-二氯乙烯之三元共沸物：33%/28%/39%)，兩者均可購自MicroCare Corporation (New Britain, CT)。

按膜12之總重量計，膜12之殘餘加工用塑化劑含量可低於10重量%，且此量可使用相同或不同有機萃取液體藉由額外萃取進一步減少。按膜12之總重量計，殘餘加工用塑化劑含量可低於5重量%，且此量可藉由額外萃取進一步減少。

膜12亦可根據美國專利第2,772,322號；第3,696,061號；及/或第3,862,030號之一般原理及程序製造。在基質之聚合物為或主要為聚(氯乙烯)或含有大比例之聚合氯乙烯的共聚物時，此等原理及程序尤其適用。

視情況可拉伸藉由上述方法製造之膜12。拉伸膜12可導致材料之空隙體積增加及增大或提高之分子定向之區域的形成。如本領域中已知，多種分子定向的熱塑性有機聚合物之物理特性，包括拉伸強度、拉伸模數、楊氏模數(Young's modulus)及其他特性，例如顯著不同於有極少或無分子定向之對應熱塑性有機聚合物的物理特性。在大體移除如上文所描述之加工用塑化劑之後可實現拉伸。

各種類型之拉伸設備及方法已為一般技術者所熟知，且可用於實現膜12之拉伸。膜12之拉伸進一步詳細描述於美國專利第5,326,391號第11欄第45行至第13欄第13行中，該揭示案以引用之方式併入本文中。

經處理之微孔膜

可將後續材料塗覆至膜12上以形成經處理之膜10。在一些實例中，只有膜12之第一側面14接納材料。在一些實例中，只有膜12之第二側面16接納材料。在一些實例中，膜12之第一側面14及第二側面16兩者均接納材料。疏水性/疏油性材料、親水性塗層或其某種組合可塗覆至膜12上。

A.第一疏水性/疏油性材料

參看圖1-3，第一疏水性/疏油性材料18可塗覆至膜12上。第一疏水性/疏油性材料18可塗覆至膜12之第一側面14 (如圖1-3)及/或膜12之第二側面16上。

第一疏水性/疏油性材料18可為疏水性的。疏水性意謂第一疏水性/疏油性材料18塗覆於其上之膜12之側面(諸如第一側面14或第二側面16)展現使用Kruss液滴形狀分析的水接觸角至少為90°。第一疏水性/疏油性材料18塗覆於其上之膜12之側面可展現水接觸角至少為105°，諸如至少110°、至少115°、至少120°、至少125°、至少130°、至少135°、至少140°、或至少150°。

第一疏水性/疏油性材料18可為疏油性的。基於AATCC測試方法118-2007，疏油性意謂第一疏水性/疏油性材料18塗覆於其上之膜12之側面展現油評等為至少6，諸如至少7或至少8。

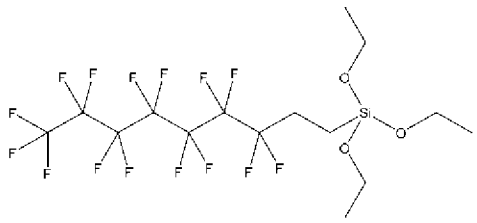
第一疏水性/疏油性材料18可為疏水性及疏油性的。

在一些實例中，第一疏水性/疏油性材料18可形成在膜12上之塗層。在其他實例中，第一疏水性/疏油性材料18可能不會形成在膜12上之塗層，但相反可為對膜12之表面處理。在此情況下，表面處理意謂第一疏水性/疏油性材料18與膜12 (諸如分散於整個膜12中之矽質填充物)起化學反應以形成膜12之疏水性/疏油性區域。

第一疏水性/疏油性材料18可包括至少一個含氟烷基且/或包括含有至少一個含氟烷基之聚合物。第一疏水性/疏油性材料18可為含有含氟烷基之共聚物。第一疏水性/疏油性材料18可為具有氟化聚合物之聚丙烯酸酯共聚物。在一個非限制性實例中，第一疏水性/疏油性材料18可包括可購自Daikin Industries, Ltd. (Osaka, Japan)以Unidyne商標名出售的產品。第一疏水性/疏油性材料18可包括描述於美國專利第6,013,732號或美國專利第8,551,895號中之含有含氟烷基之聚合物或共聚物中的任一者，該等案之全文以引用之方式併入本文中。第一疏水性/疏油性材料18可包括在聚合物之側鏈或末端中含有一些氟化的聚合物，其中聚合物之主鏈大體上不含氟基(可由全氟聚合物辨別)。

第一疏水性/疏油性材料18可包括具有至少一個含氟烷基之烷氧基矽烷化合物。 包括具有至少一個含氟烷基之烷氧基矽烷化合物之第一疏水性/疏油性材料18可藉由與填充物縮合反應而與膜12 (諸如與矽質填充物)相互作用，且可形成膜12之疏水性/疏油性區域。具有至少一個含氟烷基之烷氧基矽烷化合物之非限制性實例為(十三氟-1,1,2,2-四氫辛基)三乙氧基矽烷(參見下式I)或(十三氟-1,1,2,2-四氫辛基)三甲氧基矽烷。

式I



如圖1中所示，第一疏水性/疏油性材料18可塗覆於膜12之第一側面14上，而無任何材料塗覆於第二側面16上。或者，第一疏水性/疏油性材料18可塗覆於膜12之第一側面14上，且材料亦塗覆至第二側面16上(參見圖2及3)。可將其他材料塗覆於第一疏水性/疏油性材料18之頂端上或下方。在一些實例中，第一疏水性/疏油性材料18與膜12之第一側面14及/或第二側面16直接接觸。使用任何適合之方法，諸如噴霧塗覆技術、簾式塗佈技術、浸漬塗佈技術、槽模塗佈技術、絲網印刷技術及/或例如借助於刮漿刀或下引棒之下引塗佈技術，可將第一疏水性/疏油性材料18塗覆於膜12之第一側面14及/或第二側面16上。在一個非限制性實施例中，使用下引法將第一疏水性/疏油性材料18塗覆於膜12之第一側面14上，以使得只有膜12之第一側面14用第一疏水性/疏油性材料18塗佈，且不塗佈第二側面16。

B.第二疏水性/疏油性材料

參看圖3，膜可用第二疏水性/疏油性材料22塗佈。可將第二疏水性/疏油性材料22塗覆至膜12之第一側面14及/或膜12之第二側面16上(如圖3中所示)。

第二疏水性/疏油性材料22可為疏水性的。第二疏水性/疏油性材料22塗覆於其上之膜12之側面(諸如第一側面14或第二側面16)可展現水接觸角為至少105°，諸如至少110°、至少115°、至少120°、至少125°、至少

130°、至少135°、至少140°、或至少150°。

第二疏水性/疏油性材料22可選自先前所描述之第一疏水性/疏油性材料18之材料中的任一者。

如圖3中所示，可將第二疏水性/疏油性材料22塗覆於與第一側面14相反之膜12之第二側面16上，該第一側面14具有塗覆於其上之第一疏水性/疏油性材料18。第二側面16上之第二疏水性/疏油性材料22可為與第一側面14上之第一疏水性/疏油性材料18相同的疏水性/疏油性材料或不同的疏水性/疏油性材料。可將其他材料塗覆於第二疏水性/疏油性材料22之頂端上或下方。在一些實例中，第二疏水性/疏油性材料22與膜12之第一側面14及/或第二側面16直接接觸。

使用任何適合之方法，諸如噴霧塗覆技術、簾式塗佈技術、浸漬塗佈技術、槽模塗佈技術、絲網印刷技術及/或例如借助於刮漿刀或下引棒之下引塗佈技術，可將第二疏水性/疏油性材料22塗覆至膜12之第一側面14及/或第二側面16上。在一個非限制性實施例中，使用下引法將第二疏水性/疏油性材料22塗覆至膜12之第二側面16上，以使得只有膜12之第二側面16用第二疏水性/疏油性材料22塗佈，且不塗佈第一側面14。

C.親水性塗層

參看圖2，膜12可用至少一個親水性塗層20塗佈。可將親水性塗層20塗覆至膜之第一側面14及/或膜12之第二側面16上(如圖2中所示)。

親水性塗層20可為親水性的。親水性意謂親水性塗層20塗覆於其上之膜12之側面展現使用Kruss液滴形狀分析的水接觸角為小於90°。親水性塗層20塗覆於其上之膜12之側面可展現水接觸角為小於85°，諸如小於80°、小於70°、小於60°、小於50°、小於40°、小於30°、小於20°、或小

於10°。

在一些非限制性實施例中，親水性塗層20可包括以下中之一或多者：聚噁唑啉、基於聚(乙二醇)-聚(丙二醇)-聚(乙二醇)之三嵌段共聚物、聚醯胺、氧化聚乙烯或其衍生物、聚環氧乙烷、聚乙烯吡咯啶酮、聚(甲基)丙烯酸、聚乙二醇或其衍生物、聚環氧丙烷或其衍生物、聚(乙二醇)及聚環氧乙烷之共聚物、聚乙烯醇、纖維素或其衍生物、膠原蛋白、多肽、瓜爾豆(guar)、果膠(pectin)、聚醯亞胺、聚(甲基)丙烯醯胺、多醣、兩性離子聚合物、聚兩性電解質及聚伸乙亞胺。

如圖2中所示，可將親水性塗層20塗覆於與第一側面14相反之膜12之第二側面16上，該第一側面14具有塗覆於其上之第一疏水性/疏油性材料18。可將其他材料塗覆於親水性塗層20之頂端上或下方。在一些實例中，親水性塗層20與膜12之第一側面14及/或第二側面16直接接觸。

使用任何適合之方法，諸如噴霧塗覆技術、簾式塗佈技術、浸漬塗佈技術、槽模塗佈技術、絲網印刷技術及/或例如借助於刮漿刀或下引棒之下引塗佈技術，可將親水性塗層20塗覆至膜12之第一側面14及/或第二側面16上。 在一些實例中，使用下引法將親水性塗層20塗覆至膜12之第二側面16上，以使得只有膜12之第二側面16用親水性塗層20塗佈，且不塗佈第一側面14。

在一些實例中，(在將任何其他材料，諸如第一疏水性/疏油性材料18、第二疏水性/疏油性材料22或其他親水性塗層20，塗覆至膜12上之前)可預處理膜12。預處理可以塗層形式塗覆至膜12上，且預處理可為如先前所描述之親水性塗層。預處理可提高隨後塗覆之材料(諸如疏水性/疏油性材料或其他親水性塗層)之均一性。

可使用任何適合之方法將親水性預處理塗覆至膜12上。在一個實例中，可將膜12浸漬至包括親水性預處理之浴液中。可使用其他技術相關方法，諸如噴霧塗覆技術、簾式塗佈技術、槽模塗佈技術、絲網印刷技術及/或例如借助於刮漿刀或下引棒之下引塗佈技術，塗覆親水性預處理。可將親水性預處理塗覆至第一側面14、第二側面16或整個膜12上。在塗覆親水性預處理之後，在塗覆任何後續材料之前可乾燥經預處理之膜12。

揮發性材料

膜12可使揮發性材料在其中穿過。揮發性材料可在膜12之第一側面14上之儲集層中，以使得第一側面14為揮發性材料接觸面14。第二側面16可為不與儲集層中之揮發性材料接觸之蒸氣釋放面16，但為揮發性材料以氣態或蒸氣形式自其釋放至環境中的側面。

揮發性材料可為任何能夠轉化為氣態或蒸氣形式的材料，亦即，在環境室溫及壓力下且在不存在施加額外或補充能量(例如呈熱及/或攪拌形式)下能夠氣化的材料。揮發性材料可包含有機揮發性材料，其可包括包含基於溶劑之材料的彼等揮發性材料，或分散於基於溶劑之材料中之彼等。揮發性材料可呈液體形式及/或呈固體形式，且可天然存在或以合成方式形成。在呈固體形式時，揮發性材料可自固體形式昇華為蒸氣形式而不經過中間液體形式。揮發性材料可視情況與非揮發性材料(諸如載劑，例如水及/或非揮發性溶劑)組合或調配。在固體揮發性材料之情況下，非揮發性載劑可呈多孔材料形式，例如固體揮發性材料保存於其中之多孔無機材料。此外，固體揮發性材料可呈半固體凝膠形式。

揮發性材料可為香氣材料，諸如天然存在之或合成香料油。液體揮發性材料可自其中選擇之香料油之實例包括但不限於香柑(bergamot)油、

苦橙(bitter orange)油、檸檬油、柑橘(mandarin)油、葛縷子(caraway)油、雪松(cedar)葉油、丁香(clove)葉油、雪松木油、老鸛草(geranium)油、薰衣草(lavender)油、橙油、牛至草(origanum)油、苦橙葉(petitgrain)油、白雪松油、廣藿香(patchouli)油、橙花(neroili)油、玫瑰純油(rose absolute)及其組合。揮發性材料可自其中選擇之固體香氣材料之實例包括但不限於香草精(vanillin)、乙香草醛(ethyl vanillin)、香豆素(coumarin)、吐納麝香(tonalid)、西瓜酮(calone)、天芥菜屬植物(heliotropene)、麝香二甲苯(musk xylol)、雪松醇(cedrol)、麝香酮二苯甲酮(musk ketone benzophenone)、樹莓酮(raspberry ketone)、甲基萘基酮β、水楊酸苯基乙酯、肉味香精(veltol plus)、麥芽糖醇(maltol)、楓樹內酯(maple lactone)、原丁香酚乙酸酯(proeugenol acetate)、合成橡苔(evernyl)及其組合。

在揮發性材料自揮發性材料接觸面14轉移至膜12之蒸氣釋放面16時，據相信，揮發性材料呈選自液體、蒸氣及其組合之形式。另外，據相信，揮發性材料至少部分地移動通過實質上在整個膜12中連通之互連孔之網狀結構。揮發性材料之轉移可在15℃至40℃、例如15或18℃至30或35℃之溫度下且在環境大氣壓力下進行。

膜12之揮發性材料轉移速率可根據以下描述測定。由透明熱塑性聚合物製成測試儲集層，其內部容積足以含2毫升之標準揮發性材料，諸如乙酸苄酯、二丙二醇、甲醚乙酸酯、檸檬烯或其他類似材料(本文中將使用乙酸苄酯)。儲集層之內部尺寸由圓形直徑界定，該圓形直徑之敞開面之邊緣大約為4公分且深度不超過1公分。敞開面用於測定揮發性材料轉移速率。在測試儲集層平放(其中敞開面面向上)之情況下，將約2毫升乙酸苄酯引入測試儲集層中。在將乙酸苄酯引入測試儲集層中之情況下，厚度

為6至18密耳之微孔材料的薄片置放於測試儲集層之敞開面/側面上，以使得12.5 cm^2之微孔薄片的揮發性材料接觸面曝露於儲集層內部。稱量測試儲集層，得到整個經裝填之總成之初始重量。

可使用非受限流動條件量測揮發性材料轉移速率。對於非受限流動條件，含有乙酸苄酯且用微孔材料之薄片封閉之測試儲集層隨後豎直站立地置放於尺寸近似為5呎[1.52公尺](高度)× 5呎[1.52公尺](寬度)× 2呎[0.61公尺](深度)的實驗室化學通風櫥中。在測試儲集層豎直站立之情況下，乙酸苄酯與至少一部分微孔薄片之揮發性材料接觸面直接接觸。向下拉通風櫥之玻璃門，且調節通過通風櫥之氣流以使通風櫥體積有八(8)次轉變(或轉換)/小時。除非另有指示，否則通風櫥中之溫度維持在25℃±5℃。通風櫥內之濕度為環境濕度。測試儲集層在通風櫥中有規律地稱量。經計算之乙酸苄酯之重量減輕與曝露於測試儲集層內部的微孔薄片之經過時間及表面積組合用於測定微孔薄片之揮發性轉移速率，以mg/(小時× cm^2)為單位。

可使用受限流動條件量測揮發性材料轉移速率。對於受限流動條件，含有乙酸苄酯且用微孔材料之薄片封閉之測試儲集層隨後置放於尺寸近似為11英吋[0.28公尺](高度)× 19英吋[0.48公尺](寬度)× 11英吋[0.28公尺](深度)的HDPE封閉盒中。封閉容器的為11英吋[0.28公尺]× 19英吋[0.48公尺]硬紙板薄片，包裹有管道膠帶。經計算之乙酸苄酯之重量減輕與曝露於測試儲集層內部的微孔薄片之經過時間及表面積組合用於測定微孔薄片之揮發性轉移速率，以mg/(小時× cm^2)為單位。

在非受限流動條件下根據本發明之膜12之揮發性材料轉移速率(將乙酸苄酯用作標準揮發性材料)可小於或等於0.7 mg/(小時× cm^2)、或小於或

等於0.6 mg/(小時× cm^2)、或小於或等於0.55 mg/(小時× cm^2)、或小於或等於0.50 mg/(小時× cm^2)。膜12之揮發性材料轉移速率可等於或大於0.02 mg/(小時× cm^2)、或等於或大於0.04 mg/(小時× cm^2)、或等於或大於0.30 mg/(小時× cm^2)、或等於或大於0.35 mg/(小時× cm^2)。膜12之揮發性材料轉移速率可在此等上限數值與下限數值之任何組合之間的範圍內。舉例而言，膜12之揮發性材料轉移速率可為0.04至0.6 mg/(小時× cm^2)、或0.2至0.6 mg/(小時× cm^2)、或0.30至0.55 mg/(小時× cm^2)，在各情況下包括所述數值。

在受限流動條件下根據本發明之膜12之揮發性材料轉移速率(將乙酸苄酯用作標準揮發性材料)可小於或等於0.1 mg/(小時× cm^2)、或小於或等於0.08 mg/(小時× cm^2)、或小於或等於0.06 mg/(小時× cm^2)、或小於或等於0.05 mg/(小時× cm^2)。膜12之揮發性材料轉移速率可等於或大於0.02 mg/(小時× cm^2)、或等於或大於0.03 mg/(小時× cm^2)、或等於或大於0.04 mg/(小時× cm^2)、或等於或大於0.05 mg/(小時× cm^2)。膜之揮發性材料轉移速率可在此等上限數值與下限數值之任何組合之間的範圍內。舉例而言，膜12之揮發性材料轉移速率可為0.02至0.1 mg/(小時× cm^2)、或0.03至0.08 mg/(小時× cm^2)、或0.04至0.06 mg/(小時× cm^2)，在各情況下包括所述數值。

蒸氣釋放面16可大體上不含呈液體形式之揮發性材料。此藉由以下程序(例如，使用滲液評等)來判定。每24小時一次至少14天，視覺上檢驗各總成上之外部膜表面的液體積聚。滲液評等使用編號系統，其中「0」為無液體積聚；「1」為僅在基板上有液體積聚；「2」為在基板及固持器之金屬墊圈上有液體積聚；且「3」為在基板、固持器之密封部分及底部金

屬口上有液體積聚。對隨時間之所有評估取平均值以用於判定平均滲液評等。

經處理之微孔膜之應用

示於圖1-3中之經處理之膜10可經組態以用於香氣傳遞裝置。香氣傳遞裝置可包括儲集層中所含之有氣味的揮發性材料(如先前所描述)。經處理之膜10之揮發性材料接觸面14 (具有第一疏水性/疏油性材料18)可與呈液體或固體形式之揮發性材料接觸。經處理之膜之蒸氣釋放面16可不經塗佈(圖1)，可具有親水性塗層20 (圖2)，或可具有第二疏水性/疏油性材料22 (圖3)。應瞭解，在其他實施例中(圖1-3中未圖示)，經處理之膜10之揮發性材料接觸面14可未經處理，具有親水性塗層20，或具有疏水性/疏油性材料18，而蒸氣釋放面16具有疏水性/疏油性材料18。以此方式，經處理之膜10之一個側面(揮發性材料接觸面14或蒸氣釋放面16)可具有疏水性/疏油性材料18，而揮發性材料接觸面14及蒸氣釋放面16中之另一者視情況未經處理，具有親水性塗層20，或具有疏水性/疏油性材料18。

香氣傳遞裝置可包括具有第一及第二表面之可移除式頂蓋層。一黏接層可插入於膜12之蒸氣釋放面16與頂蓋層之第二表面之間，以使得膜12及揮發性材料在頂蓋層下方。可移除式頂蓋可為剝離密封部分，其視情況包括突片以有助於自膜12移除，由此曝露膜12以激活揮發性材料蒸發傳遞。頂蓋層可包括選自由金屬箔、聚合膜及其組合組成之群之至少一個層。舉例而言，頂蓋層可包括至少一個聚合膜，其已經印刷或塗佈從而呈現出金屬化或「箔狀」。可使用任何已知金屬箔，其限制條件為實現所需特性。適合之聚合膜可包括但不限於：聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚(對苯二甲酸乙二酯)膜、聚酯膜、聚胺基甲酸酯膜、聚(酯/胺基甲酸酯)膜或聚(乙

烯醇)膜。可使用任何適合之聚合膜，其限制條件為實現所需特性。頂蓋層亦可包括單獨金屬化聚合膜或與金屬箔層、聚合膜層組合，或可包括兩者。頂蓋層可包括一個層或以任何組合多於一個層。

黏接層可包括任何已知黏著劑，其限制條件為黏著劑提供足夠的黏性以使裝置保持密封直至由消費者激活，同時維持頂蓋層之可移除性。在一特定實施例中，黏接層可包括壓敏黏著劑(pressure-sensitive adhesive，「PSA」)，諸如任何此項技術中已知之PSA材料。適合之PSA材料可包括基於橡膠之黏著劑、嵌段共聚物黏著劑、基於聚異丁烯之黏著劑、基於丙烯酸之黏著劑、基於聚矽氧之黏著劑、基於聚胺基甲酸酯之黏著劑、基於乙烯基之黏著劑及其混合物。

香氣傳遞裝置之經處理之膜10可經組態以自經處理的膜之蒸氣釋放面16釋放有氣味的蒸氣，同時揮發性材料接觸面14上之揮發性材料穿過經處理之膜10。蒸氣釋放面16可大體上不含揮發性液體。經處理之膜12可具有在關於以所需速率釋放有氣味的蒸氣先前所述範圍內之揮發性材料轉移速率。

經處理之膜10亦可經組態以用於液-液分離或固-液分離。在一個實例中，經處理之膜10可用於油-水分離。在其他實例中，經處理之膜10可用於膜蒸餾或氣體排放。

製備經處理之微孔膜之方法

可使用任何適合之方法製備如先前所描述之經處理的膜10。

根據一個非限制性實施例，可藉由提供具有第一側面14及第二側面16之膜12製備經處理之膜10。膜12可由先前所描述之包括聚烯烴之熱塑性有機聚合物製成。膜12可界定實質上在整個膜12中連通之互連孔之網

狀結構。膜12可包括先前所描述之在整個膜12中分佈之粒狀填充物。

諸如使用先前所描述之親水性組合物，可視情況預處理膜12。使用任何方法可塗覆預處理，且在一個實施例中，膜12浸漬於預處理中。在塗覆預處理之後且在塗覆任何其他材料之前可乾燥經預處理之膜12。

可將第一疏水性/疏油性材料18塗覆至膜12 (經預處理或未經預處理)之第一側面14及/或第二側面16至少一部分上。第一疏水性/疏油性材料18可使用任何方法塗覆，且在一個實施例中使用下引塗佈法僅塗覆至第一側面14。在另一實例中，第一疏水性/疏油性材料18可藉由將膜12浸漬於第一疏水性/疏油性材料18中來塗覆。

可將親水性塗層20塗覆至膜12 (經預處理或未經預處理)之第一側面14及/或第二側面16至少一部分上。親水性塗層20可使用任何方法塗覆，且在一個實例中使用下引塗佈法僅塗覆至第二側面16。

可將第二疏水性/疏油性材料22塗覆至膜12 (經預處理或未經預處理)之第一側面14及/或第二側面16至少一部分上。第二疏水性/疏油性材料22可使用任何方法塗覆，且在一個實例中使用下引塗佈法僅塗覆至第二側面14。在另一實例中，第二疏水性/疏油性材料22可藉由將膜12浸漬於第二疏水性/疏油性材料22中來塗覆。第一疏水性/疏油性材料18可與第二疏水性/疏油性材料22相同或不同。

展示以下實例以呈現本發明之一般原理。本發明不應視為受限於所展示之具體實例。除非另外指明，否則實例中之所有份數及百分比均以重量計。

實例1-3

經填充之微孔膜之經填充的微孔膜組合物之製備示於下表2中。

表2

成分(wt.%)	**實例1**	**實例2**	**實例3**
GUR® 4170[1]	9.08	-	-
GUR® 4130[2]	-	9.16	9.60
FINA® 1288[3]	-	9.16	8.75
HI-SIL® 135[4]	31.77	30.89	24.86
TIPURE® R-103[5]	1.40	1.28	1.71
$CaCO_3$	-	-	10.03
硬脂酸鈣	0.41	0.26	0.27
CYANOX® 1790[6]	0.33	0.26	0.18
TUFFLO® 6056[7]	57.01	49.00	44.59

[1]超高分子量聚乙烯(UHMWPE)，可購自Celanese Corporation (Irving, TX)

[2]超高分子量聚乙烯(UHMWPE)，可購自Celanese Corporation (Irving, TX)

[3]高密度聚乙烯(HDPE)，可購自Total Petrochemicals USA Inc. (Houston, TX)

[4]沈澱二氧化矽，可購自PPG Industries, Inc. (Pittsburgh, PA)

[5]金紅石(rutile)二氧化鈦，可購自The Chemours Company (Wilmington, DE)

[6]酚類抗氧化劑，可購自Cytec Solvay Group (Woodland Park, NJ)

[7]加工油，可購自PPC Lubricants (Jonestown, PA)

步驟1.混合物製備

將表2中指定之乾燥成分稱入具有高強度切碎機型混合刀片的FM-130D Littleford犁刀混合機。僅使用犁刀預混合乾燥成分15秒。僅用犁刀操作，隨後通過混合機頂端處之噴霧嘴藉由手動泵在超過45-60秒內抽吸加工油。打開高強度切碎機刀片以及犁刀，將混合物混合30秒，關閉混合機且向下刮混合機之內側以確保所有成分均勻混合。再打開混合機且同時

打開高強度切碎機及犁刀，且將混合物額外混合30秒。所得混合物如步驟2中所描述擠壓。

步驟2.擠製、壓延及萃取

使用擠製系統，包括如下描述之進料、擠製及壓延系統，實例1-3之混合物擠製且壓延為最終薄片形式。重量進料系統(K-iron型號#K2MLT35D5)之重量減輕用於將各別混合物之各者進料至27 mm雙螺桿擠壓機(型號#為Leistritz Micro-27gg)中。擠壓機機筒由八個溫度區及薄片模頭的經加熱之轉接器組成。擠製混合物進料口正好位於第一溫度區之前。大氣通風口位於第三溫度區中。真空通風口位於第七溫度區中。

以90 g/分鐘之速率將混合物進料至擠壓機。視需要亦將額外加工油注入第一溫度區，以達成擠製薄片中之所需油的總含量。自擠壓機排出之擠製薄片(擠製物)中所含之油在本文中以「擠出物油重量百分比」提及。

來自機筒之擠製物排出至具有1.5毫米排放開口之15公分寬的薄片Masterflex®模頭中。擠製熔融溫度為203-210℃且輸送量為7.5公斤/小時。

使用堆疊有一個夾持點及一個冷卻輥之三輥壓延機來實現壓延過程。各輥具有鉻表面。輥尺寸為大約長度為41 cm且直徑為14 cm。最高輥溫度維持在135℃至140℃之間。中間輥溫度維持在140℃至145℃之間。最低輥為冷卻輥，其中溫度維持在10-21℃之間。將擠製物壓延為薄片形式，且通過最低水冷式輥上方，且捲起來。

將切成寬度為至多25.4公分且長度為305 cm的薄片之樣品輥壓，且置放於罐中且曝露於熱液體1,1,2-三氯乙烯中大約7-8小時以自薄片樣品萃取油。然後，將經萃取之薄片風乾且進行下文中所描述之測試方法。

實例4-7及比較實例8-13

經塗佈之微孔膜之製備

步驟1.製備塗佈溶液

親水性塗層組合物2A：在4000 mL燒杯中溫和攪拌下將聚(2-乙基-2-噁唑啉) (20 g，重均分子量(Mw)為約50,000)分散於冷水(910 g)中。將混合物攪拌4小時，隨後添加PLURONIC®17R2 (10 g，嵌段共聚物表面活性劑，可購自BASF (Ludwigshafen, Germany))及2-丁氧基乙醇(60 g)，其後將所得溶液攪拌額外30分鐘。

親水性塗層組合物2B：使用藉由電攪拌馬達驅動之1英吋(2.54 cm)槳葉式攪拌器，在300 mL燒杯中溫和攪拌下將SELVOL® 325 (4 g，聚乙烯醇，可購自Sekisui Specialty Chemicals America (Dallas, TX))分散於冷水(96 g)中。將混合物加熱至190°F (87.8℃)且攪拌大約25分鐘直至完全溶解。在攪拌下使所得溶液冷卻至室溫。

疏水性/疏油性塗佈組合物2C：在400 mL燒杯中溫和攪拌下將UNIDYNE® 8112 (15 g，可購自Daikin America, Inc. (Orangeburg, NY))分散於冷水(85 g)中。

步驟2.塗層程序

在用任何塗佈組合物處理之前將所有膜切為8.5 × 11英吋[0.22 × 0.28 m]薄片。實例4-7包含疏水性/疏油性組合物2C。在塗覆疏水性/疏油性組合物2C之前實例5-7首先用親水性組合物2A處理。實例4-6僅用塗覆疏水性/疏油性組合物2C塗佈於一個側面上，而實例7塗佈於兩個側面上。

針對實例5-7，如表3中所指示，將親水性組合物2A直接塗覆至部分1中製備之膜上。 將8.5 × 11英吋[0.22 × 0.28 m]薄片浸沒於組合物2A中維

持五分鐘之時間段，其後移除薄片，且使過量溶液滴完。將經塗佈之微孔材料夾在裝配有墊圈以在乾燥期間防止膜收縮的鋁框上。框形膜隨後在95℃下於烘箱中乾燥15分鐘。

實例4以及以上經處理之實例5-7之膜隨後用塗覆疏水性/疏油性組合物2C處理。針對實例4，塗佈表3中所指示之膜而不進行預先處理。針對實例5-7，將疏水性/疏油性組合物塗覆至上文所描述之經事先處理之膜上。在各情況下，將8.5 × 11英吋[0.22 × 0.28 m]薄片置放於乾淨的玻璃表面上且沿較短側面黏貼。

將組合物2C直接塗覆至微孔基板或者若需要用組合物2A處理之微孔基板上。在側面A面朝上地將薄片置放於乾淨的玻璃表面上且使用膠帶將薄片之頂角黏附至玻璃上之前，各基板已在天平上稱皮重。放置一片透明的10密耳厚的聚酯11英吋(0.28 m) × 3英吋(0.08 m)以與整個薄片之頂部邊緣重疊且用膠帶黏附至玻璃表面。來自Diversified Enterprises之繞線計量棒#3置放於靠近頂部邊緣之聚酯上。使用拋棄式滴管將10至20 mL量之塗層沈積為直接緊靠且接觸計量棒之珠粒條帶(大約¼英吋(0.64 cm)寬)。

以大約恆定的速率將棒向下拉過薄片。所得濕潤薄片自玻璃表面移除，立刻置放於事先稱皮重之天平上稱量，隨後置放於強制空氣烘箱中且在95℃下乾燥2分鐘。乾燥薄片自烘箱移除，且僅針對實例5在側面B上重複同樣的塗佈程序。

保持比較實例未經塗佈，或僅用親水性塗層塗佈。比較實例11及比較實例12兩者均用如上文所描述之組合物2A處理。用其他親水性溶液2B將比較實例12塗佈於側面A上，其以與上文對組合物2C所描述之相同的方

式塗覆。得到比較實例13，其為與超疏水性組合物融合之PVDF膜。此材料以DURAPEL® GVSP市售可得，可購自MilliporeSigma (Billerica, MA)。

部分3.膜之物理特性測試

各膜、經處理之膜及比較性未經處理之膜由測試下文所描述之物理特性表徵。

格利孔隙率：此測試在乾燥膜樣品上進行。使用由GPI (格利精密儀器) (Troy, NY)製造之型號4340的格利密度計測定格利孔隙率。所報導之格利孔隙率為氣流通過樣品之速率或其對氣流通過樣品的阻力的量測值。量測值之單位為「格利秒」，且表示使用4.88英吋水之壓力差動使100 cc空氣通過1平方英吋區域的以秒為單位的時間。較低數值等於較小氣流阻力(允許更多空氣自由通過，例如更多多孔)。使用手冊MODEL 4340 Automatic Densometer and Smoothness Tester Instruction Manual中所列出之程序完成量測。對於量測之基本原理亦可參考文章中之TAPPI方法T 460 om-06-空氣阻力。

密度：上述實例之密度藉由量測4.5 × 5英吋(11.43 cm × 12.7 cm)的自各樣品切割的兩個試樣之平均重量除以彼等試樣之平均體積來測定。

孔徑：根據儀器隨附之操作手冊使用Autoscan汞孔隙計(Quantachrome Instruments (Boynton Beach, FL))藉由汞壓孔率測定法測定微孔材料之孔的體積平均直徑。藉由孔隙計自動測定單次掃描的體積平均孔半徑。在操作孔隙計中，在高壓範圍內(138千帕斯卡絕對壓力至227兆帕斯卡絕對壓力)進行掃描。若2%或更低之總侵入體積處於高壓範圍之低端(138至250千帕斯卡絕對壓力)，則體積平均孔直徑取為藉由孔隙計測

定之體積平均孔半徑的兩倍。否則，在低壓範圍內(7至165千帕斯卡絕對壓力)進行另一掃描，且體積平均孔直徑根據以下等式計算：

$$d=2[v_1 r_1/w_1+v_2 r_2/w_2]/[v_1/w_1+v_2/w_2]$$

其中，d為體積平均孔直徑；v_1為在高壓範圍內侵入之汞之總體積；v_2為在低壓範圍內侵入之汞之總體積；r_1為由高壓掃描測定之體積平均孔半徑；r_2為由低壓掃描測定之體積平均孔半徑；w_1為進行高壓掃描之樣品之重量；且w_2為進行低壓掃描之樣品之重量。

接觸角：使用1微升超純水在可購自AST Products, Inc. (Billerica, MA)之VCA 2500XE視訊接觸角系統(video contact angle system)上進行量測。在所有樣品上，接觸角在側面A上量測。

油評等：用AATCC測試方法118-2007進行量測。在側面A與B不同之情況下，油評等在側面A上進行量測。

表3

實例	基板	側面A	側面B	孔隙率，格利(秒)	密度 (g/cm^2)	平均孔徑(微米)	接觸角(側面A)	油評等(側面A)
4	實例3	2C	-	8477	0.9	0.03	107	7
5	實例1	2A/2C	2A	1297	0.57	0.05	118	7
6	實例3	2A/2C	2A	8477	0.9	0.03	107	7
7	實例3	2A/2C	2A/2C	3096	0.74	0.04	115	7
CE-8	實例1	-	-	1297	0.55	0.05	114	2
CE-9	實例2	-	-	5959	0.66	0.04	116	2
CE-10	實例3	-	-	8477	0.74	0.03	105	2
CE-11	實例2	2A	2A	5959	0.66	0.05	<20	2
CE-12	實例1	2A/2B	2A	1297	0.56	0.05	51	3
CE-13	DURAPEL® GVSP[8]	-	-	150	0.67	0.44[9]	153	6

[8]具有超疏水性表面之PVDF多孔膜，可購自MilliporeSigma (Billerica, MA)。

[9] Durapel GVSP據報導之平均孔徑為0.22微米。表3中之資料如根據

上文所描述之程序量測。

部分4.揮發性材料轉移速率及滲液評等測試

部分4A：測試設備之總成

用於膜之蒸發速率及效能測試之固持器總成由以下組成：具有金屬墊圈之前夾、後夾、測試儲集層杯及四個螺桿。測試儲集層杯由透明熱塑性聚合物製成，其內部尺寸由圓形直徑界定，該圓形直徑之敞開面之邊緣大約為4公分，且深度不超過1公分。敞開面用於測定揮發性材料轉移速率。

各固持器總成之夾具有1.5英吋(3.8 cm)直徑之圓形開口以容納測試儲集層杯且提供開口以使受測試之膜曝露。在放入受測試之膜時，固持器總成之後夾置放於軟木環之頂端上。測試儲集層杯置放於後夾中且如下文所述裝入一定量之乙酸苄酯，以用於模擬香氣組合物。在表4中，在指示「完全」測試時，將2 mL乙酸苄酯置放於儲集層中。「四分之一」測試指示將0.5 mL乙酸苄酯置放於儲集層中。大約2英吋(5.1 cm)直徑的圓片從膜薄片切出且直接置放於儲集層杯之邊緣上且與儲集層杯之邊緣接觸，以使得12.5 cm^2之微孔薄片之表面(所關注之側面)曝露於儲集層之內部。在使用經塗佈之微孔薄片時，使膜定向以使得側面A曝露於儲集層之內部，除實例5B之外，其中側面B曝露於儲集層之內部。

固持器之前夾謹慎地置放於整個總成上，其中對準螺桿洞且因此以免干擾膜圓片。連接且擰緊螺桿以足以防止漏泄。金屬墊圈形成密封部分。為各膜測試組裝五個複本。

部分4B：揮發性材料轉移速率測試

稱量各固持器總成，得到整個經裝填之總成之初始重量。隨後豎直

置放總成，以使得膜垂直定向且乙酸苄酯與至少一部分測試膜直接接觸。豎直(經垂直定向)總成置放於以下根據維持在25℃ ± 5℃下之風流界定之環境中。環境內之濕度為環境濕度。最少維持14天每24小時一次稱量測試儲集層。在整個時段內經計算之乙酸苄酯之重量減輕與曝露於測試儲集層內部的微孔薄片之經過時間及表面積組合用於測定微孔薄片之揮發性轉移速率，以mg/(小時× cm^2)為單位。針對表4中之整個總成測定複本之平均蒸發速率(mg/小時)。 根據下列式，平均蒸發速率轉換為揮發性材料轉移速率：

平均蒸發速率(mg/小時)/12.5 cm^2 =揮發性材料轉移速率(mg/(小時× cm^2))

表4中報導之數值為在整個測試時間段內所有五個樣品之平均值。

氣流條件

在「非受限」條件下測試之實例置放於尺寸近似為5呎(1.52 m)(高度)× 5(1.52 m)呎(寬度)× 2(0.61 m)呎(深度)的實驗室化學通風櫥中。向下拉通風櫥之玻璃門，且調節通過通風櫥之氣流以使通風櫥體積有八(8)次轉變(或轉換)/小時。

在「受限」條件下測試之實例置放於尺寸近似為11英吋(0.28 m)(高度)× 19英吋(0.48 m)(寬度)×11英吋(0.28 m)(深度)的HDPE封閉盒中。封閉容器的為11 × 19英吋(0.28 × 0.48 m)硬紙板薄片 ，包裹有管道膠帶。

部分4C：滲液評等

與揮發性材料轉移速率測試並行，每24小時一次至少14天，視覺上檢驗各總成上之外部膜表面的液體積聚。滲液評等使用編號系統，其中「0」為無液體積聚；「1」為僅在基板上有液體積聚；「2」為在基板及固

持器之金屬墊圈上有液體積聚；且「3」為在基板、固持器之密封部分及底部金屬口上有液體積聚。對用於所有五個複本隨時間之所有評估取平均值以用於判定以下表4中報導之平均滲液評等。

表4

實例	揮發性材料轉移速率(mg/(小時× cm^2)				滲液評等	
	完全非受限	完全受限	四分之一裝填非受限	四分之一裝填受限	完全非受限	完全受限
4	0.33	0.06	0.27	0.05	0	0
5A	0.28	0.04	0.18	0.04	0	0
5B	0.29	0.05	0.20	0.03	0	0
6	0.33	0.05	0.27	0.05	0	0
7	0.18	0.06	0.25	0.03	0	0
CE-8	0.3	0.12	0.17	0.04	2.15	2.4
CE-9	0.31	0.03	0.19	0.04	0	0.8
CE-10	0.29	0.04	0.3	0.04	0	0.47
CE-11	0.38	0.07	0.3	0.06	0	0.3
CE-12	0.25	0.04	0.17	0.03	0.14	0.25
CE-13	0.1	<<0.01[10]	0.1	<<0.01[10]	0	N/A[10]

[10]在14天時間段內，在受限條件下觀察到重量無可量測變化，指示膜未作為蒸氣可滲透膜操作。因此，滲液評等不相關。

本發明進一步包括以下條項之主題。

第1項：一種經處理之蒸氣可滲透的微孔膜，其包含：包含第一側面及與第一側面相反之第二側面之微孔膜，該膜包含含有聚烯烴之熱塑性有機聚合物，該膜界定實質上在整個膜中連通之互連孔之網狀結構；細粉狀之實質上水不溶性粒狀填充物，該粒狀填充物分佈於整個膜中且按膜及粒狀填充物之總重量計，構成10至90重量%之膜；及在第一側面至少一部分上之第一疏水性/疏油性材料，其中按膜及粒狀填充物之總重量計，聚烯烴構成至少2重量%之膜，其中膜之平均孔徑為至多0.2 μm。

第2項：如條項1之經處理之膜，其中第一疏水性/疏油性材料包含至少一個含氟烷基。

第3項：如條項1或2之經處理之膜，其中第一疏水性/疏油性材料包含含有含氟烷基之共聚物。

第4項：如條項1至3中任一項之經處理之膜，其中第一側面至少一部分展現基於AATCC測試方法118-2007，油評等為至少6。

第5項：如條項1至4中任一項之經處理之膜，其中第一側面至少一部分展現水接觸角為至少105°。

第6項：如條項1至5中任一項之經處理之膜，其中粒狀填充物包含含有粒狀二氧化矽之矽質顆粒。

第7項：如條項1至6中任一項之經處理之膜，其中膜之密度在0.4 g/cm^3與1.0 g/cm^3之間。

第8項：如條項1至7中任一項之經處理之膜，其進一步包含在第二側面至少一部分上之第二疏水性/疏油性材料。

第9項：如條項1至8中任一項之經處理之膜，其進一步包含在第二側面至少一部分上之親水性塗層。

第10項：如條項9之經處理之膜，其中親水性塗層包含以下中之一或多者：聚噁唑啉、基於聚(乙二醇)-聚(丙二醇)-聚(乙二醇)之三嵌段共聚物、聚醯胺、氧化聚乙烯或其衍生物、聚環氧乙烷、聚乙烯吡咯啶酮、聚(甲基)丙烯酸、聚乙二醇或其衍生物、聚環氧丙烷或其衍生物、聚(乙二醇)及聚環氧乙烷之共聚物、聚乙烯醇、纖維素或其衍生物、膠原蛋白、多肽、瓜爾豆、果膠、聚醯亞胺、聚(甲基)丙烯醯胺、多醣、兩性離子聚合物、聚兩性電解質及聚伸乙亞胺。

第11項：如條項1至10中任一項之經處理之膜，其中第一側面或第二側面包含揮發性材料接觸面，且第一側面及第二側面中之另一者包含蒸氣

釋放面，其中經處理之膜經組態以自香氣傳遞裝置之蒸氣釋放面釋放有氣味的蒸氣。

第12項：一種製備經處理之蒸氣可滲透的微孔膜之方法，該方法包含：提供包含第一側面及與第一側面相反之第二側面的微孔膜，該膜包含含有聚烯烴之熱塑性有機聚合物，該膜界定實質上在整個膜中連通之互連孔之網狀結構，該膜具有在整個膜中分佈的細粉狀之粒狀填充物；且將第一疏水性/疏油性材料塗覆於第一側面至少一部分上。

第13項：如條項12之方法，該方法進一步包含在將第一疏水性/疏油性材料塗覆於第一側面至少一部分上之前，將第一親水性塗層塗覆於第一側面至少一部分上。

第14項：如條項13之方法，其中第一親水性塗層包含以下中之一或多者：聚噁唑啉、基於聚(乙二醇)-聚(丙二醇)-聚(乙二醇)之三嵌段共聚物、聚醯胺、氧化聚乙烯或其衍生物、聚環氧乙烷、聚乙烯吡咯啶酮、聚(甲基)丙烯酸、聚乙二醇或其衍生物、聚環氧丙烷或其衍生物、聚(乙二醇)及聚環氧乙烷之共聚物、聚乙烯醇、纖維素或其衍生物、膠原蛋白、多肽、瓜爾豆、果膠、聚醯亞胺、聚(甲基)丙烯醯胺、多醣、兩性離子聚合物、聚兩性電解質及聚伸乙亞胺。

第15項：如條項13或14之方法，該方法進一步包含在將第一疏水性/疏油性材料塗覆於第一側面至少一部分上之前乾燥包含第一親水性塗層之膜。

第16項：如條項12至15中任一項之方法，其中使用下引塗佈法將第一疏水性/疏油性材料塗覆於部分第一側面上。

第17項：如條項12至16中任一項之方法，該方法進一步包含將第二

親水性塗層塗覆於膜之第二側面至少一部分上。

第18項：如條項12至17中任一項之方法，該方法進一步包含將第二疏水性/疏油性材料塗覆於膜之第二側面至少一部分上。

第19項：如條項12至18中任一項之方法，其中第一疏水性/疏油性材料包含至少一個含氟烷基。

第20項：如條項12至19中任一項之方法，其中粒狀填充物包含含有粒狀二氧化矽之矽質顆粒。

第21項：如條項1至11中任一項之經處理之膜，其中第一疏水性/疏油性材料包含具有至少一個含氟烷基之烷氧基矽烷化合物。

第22項：如條項12至20中任一項之方法，其中第一疏水性/疏油性材料包含含有含氟烷基之共聚物。

第23項：如條項12至20或22中任一項之方法，其中第一側面展現基於AATCC測試方法118-2007，油評等為至少6。

第24項：如條項12至20、22或23中任一項之方法，其中第一側面展現水接觸角為至少105°。

第25項：如條項12至20或22至24中任一項之方法，其中按膜及粒狀填充物之總重量計，粒狀填充物構成10至90重量%之膜。

第26項：如條項12至20或22至25中任一項之方法，其中膜之密度在0.4 g/cm^3與1.0 g/cm^3之間。

第27項：如條項17至20或22至26中任一項之方法，其中親水性塗層包含以下中之一或多者：聚噁唑啉、基於聚(乙二醇)-聚(丙二醇)-聚(乙二醇)之三嵌段共聚物、聚伸乙亞胺、聚醯胺、氧化聚乙烯或其衍生物、聚環氧乙烷、聚乙二醇、聚乙烯吡咯啶酮、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙

二醇衍生物、聚環氧丙烷或其衍生物、聚(乙二醇)及聚環氧乙烷之共聚物、聚乙烯醇、乙烯乙酸乙烯酯、纖維素或其衍生物、膠原蛋白、多肽、瓜爾豆、果膠、聚醯亞胺、多肽、聚(甲基)丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯醯胺、多醣、兩性離子聚合物、聚兩性電解質及聚伸乙亞胺。

第28項：如條項12至20或22至27中任一項之方法，其中第一側面包含揮發性材料接觸面且第二側面包含蒸氣釋放面，其中經處理之膜經組態以自香氣傳遞裝置之蒸氣釋放面釋放有氣味的蒸氣。

第29項：如條項6至11或21中任一項之經處理之膜，其中粒狀填充物進一步包含碳酸鈣。

儘管上文已出於說明之目的描述本發明之特定實施例，但將對熟習此項技術者將顯而易見的為，在不脫離隨附申請專利範圍中所定義之本發明之情況下，可進行本發明細節之大量變化。

【符號說明】

10	經處理之蒸氣可滲透的微孔膜
12	微孔膜
14	第一側面/揮發性材料接觸面
16	第二側面/蒸氣釋放面
18	第一疏水性/疏油性材料
20	親水性塗層
22	第二疏水性/疏油性材料

201912237

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於香氣傳遞之經處理之膜

【英文發明名稱】

TREATED MEMBRANE FOR FRAGRANCE DELIVERY

【中文】

本發明係關於一種經處理之蒸氣可滲透的微孔膜，其包括：具有第一側面及與該第一側面相反的第二側面之微孔膜。該膜包括具有聚烯烴之熱塑性有機聚合物。該膜界定實質上在整個該膜中連通之互連孔之網狀結構。該經處理之膜進一步包括在整個該膜中分佈的細粉狀的粒狀填充物及在該第一側面至少一部分上之第一疏水性/疏油性材料。亦揭示一種製備該經處理之蒸氣可滲透的微孔膜之方法。

【英文】

A treated vapor permeable microporous membrane includes: a microporous membrane having a first side and a second side opposite the first side. The membrane includes a thermoplastic organic polymer having a polyolefin. The membrane defines a network of interconnecting pores communicating substantially throughout the membrane. The treated membrane further includes finely divided, particulate filler distributed throughout the membrane and a first hydrophobic/oleophobic material over at least a portion of the first side. A method of preparing the treated vapor permeable microporous membrane is also disclosed.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

10	經處理之蒸氣可滲透的微孔膜
12	微孔膜
14	第一側面/揮發性材料接觸面
16	第二側面/蒸氣釋放面
18	第一疏水性/疏油性材料

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種經處理之蒸氣可滲透的微孔膜，其包含：

包含第一側面及與該第一側面相反之第二側面之微孔膜，該膜包含含有聚烯烴之熱塑性有機聚合物，該膜界定實質上在整個該膜中連通之互連孔之網狀結構；

細粉狀之實質上水不溶性粒狀填充物，該粒狀填充物分佈於整個該膜中且按該膜及該粒狀填充物之總重量計構成10至90重量%之該膜；及

在該第一側面至少一部分上之第一疏水性/疏油性材料，

其中按該膜及該粒狀填充物之總重量計，該聚烯烴構成至少2重量%之該膜，

其中該膜之平均孔徑為至多0.2 μm。

【第2項】

如請求項1之經處理之膜，其中該第一疏水性/疏油性材料包含至少一個含氟烷基。

【第3項】

如請求項1之經處理之膜，其中該第一疏水性/疏油性材料包含含有含氟烷基之共聚物。

【第4項】

如請求項1之經處理之膜，其中該第一側面至少一部分展現基於AATCC測試方法118-2007，油評等為至少6。

【第5項】

如請求項1之經處理之膜，其中該第一側面至少一部分展現水接觸角

為至少105°。

【第6項】

如請求項1之經處理之膜，其中該粒狀填充物包含含有粒狀二氧化矽之矽質顆粒。

【第7項】

如請求項1之經處理之膜，其中該膜之密度在0.4 g/cm^3與1.0 g/cm^3之間。

【第8項】

如請求項1之經處理之膜，其進一步包含在該第二側面至少一部分上之第二疏水性/疏油性材料。

【第9項】

如請求項1之經處理之膜，其進一步包含在該第二側面至少一部分上之親水性塗層。

【第10項】

如請求項9之經處理之膜，其中該親水性塗層包含以下中之一或多者：聚噁唑啉、基於聚(乙二醇)-聚(丙二醇)-聚(乙二醇)之三嵌段共聚物、聚醯胺、氧化聚乙烯或其衍生物、聚環氧乙烷、聚乙烯吡咯啶酮、聚(甲基)丙烯酸、聚乙二醇或其衍生物、聚環氧丙烷或其衍生物、聚(乙二醇)及聚環氧乙烷之共聚物、聚乙烯醇、纖維素或其衍生物、膠原蛋白、多肽、瓜爾豆(guar)、果膠(pectin)、聚醯亞胺、聚(甲基)丙烯醯胺、多醣、兩性離子聚合物、聚兩性電解質及聚伸乙亞胺。

【第11項】

如請求項1之經處理之膜，其中該第一側面或該第二側面包含揮發性

材料接觸面，且該第一側面及該第二側面中之另一者包含蒸氣釋放面，其中該經處理之膜經組態以自香氣傳遞裝置之該蒸氣釋放面釋放有氣味的蒸氣。

【第12項】

一種製備經處理之蒸氣可滲透的微孔膜之方法，該方法包含：

提供包含第一側面及與該第一側面相反之第二側面之微孔膜，該膜包含含有聚烯烴之熱塑性有機聚合物，該膜界定實質上在整個該膜中連通之互連孔之網狀結構，該膜具有在整個該膜中分佈的細粉狀之粒狀填充物；及

將第一疏水性/疏油性材料塗覆於該第一側面至少一部分上。

【第13項】

如請求項12之方法，該方法進一步包含在將該第一疏水性/疏油性材料塗覆於該第一側面至少一部分上之前，將第一親水性塗層塗覆於該第一側面至少一部分上。

【第14項】

如請求項13之方法，其中該第一親水性塗層包含以下中之至少一者：聚噁唑啉、基於聚(乙二醇)-聚(丙二醇)-聚(乙二醇)之三嵌段共聚物、聚醯胺、氧化聚乙烯或其衍生物、聚環氧乙烷、聚乙烯吡咯啶酮、聚(甲基)丙烯酸、聚乙二醇或其衍生物、聚環氧丙烷或其衍生物、聚(乙二醇)及聚環氧乙烷之共聚物、聚乙烯醇、纖維素或其衍生物、膠原蛋白、多肽、瓜爾豆、果膠、聚醯亞胺、聚(甲基)丙烯醯胺、多醣、兩性離子聚合物、聚兩性電解質及聚伸乙亞胺。

【第15項】

如請求項13之方法，該方法進一步包含在將該第一疏水性/疏油性材

料塗覆於該第一側面至少一部分上之前乾燥包含該第一親水性塗層之該膜。

【第16項】

如請求項12之方法，其中使用下引塗佈法將該第一疏水性/疏油性材料塗覆於該第一側面之該部分上。

【第17項】

如請求項12之方法，該方法進一步包含將第二親水性塗層塗覆於該膜之該第二側面至少一部分上。

【第18項】

如請求項12之方法，該方法進一步包含將第二疏水性/疏油性材料塗覆於該膜之該第二側面至少一部分上。

【第19項】

如請求項12之方法，其中該第一疏水性/疏油性材料包含至少一個含氟烷基。

【第20項】

如請求項12之方法，其中該粒狀填充物包含含有粒狀二氧化矽之矽質顆粒。

【第21項】

如請求項1之經處理之膜，其中該第一疏水性/疏油性材料包含具有至少一個含氟烷基之烷氧基矽烷化合物。

【第22項】

如請求項6之經處理之膜，其中該粒狀填充物進一步包含碳酸鈣。