

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B01D 67/00



[12] 发明专利说明书

C08J 7/04 D06M 15/576  
C08G 18/28

[21] ZL 专利号 97181729.4

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1134287C

[22] 申请日 1997.10.15 [21] 申请号 97181729.4

[30] 优先权

[32] 1997.2.10 [33] US [31] 08/798,320

[86] 国际申请 PCT/US97/18452 1997.10.15

[87] 国际公布 WO98/34718 英 1998.8.13

[85] 进入国家阶段日期 1999.8.9

[71] 专利权人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 J·S·姆鲁兹英斯基

M·B·伯利 P·D·拉多万奥维

B·D·约翰逊

审查员 刘天佐

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 涂敷的多孔材料及其制备方法

[57] 摘要

涂敷过的多孔材料，对空气表现出可透气性和对表面张力至少等于或大于 20 达因/厘米的液体表现出相斥性，它适用于制造回肠造口术的出口过滤层、经皮肤的药物基层、农业和医用服装、也适用于涂料和化学行业的保护性外套。供多孔材料用的涂敷物以含有能就地交联的碳氟尿烷前体的可以固化的组合物的形式被施用。

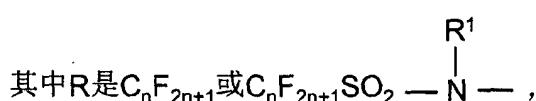
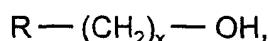
1. 制备涂敷过的多孔材料的方法，该方法包括：

将固体含量为 2-40 重量% 的可固化的碳氟尿烷前体涂敷组合物施用到多孔  
5 材料上，所述涂敷组合物含有：

(a) 多异氰酸酯；

(b) 具有 2-8 个碳原子的二元醇或三元醇，其中 (a) 或 (b) 的至少一种成分的  
官能度大于 2，和

(c) 全氟烷基醇，分子式为



这里 x 是 1-12，n 是 3-20， $R^1$  是 H、碳原子数为 1-4 的烷基或  $-(CH_2)_x-OH$ ，

所有成分都在有机溶剂中，所述多孔材料的孔尺寸为 0.01-250 微米，施用量足  
以覆盖所述材料，充分干燥涂敷层，以脱除溶剂，使尿烷前体以下方式交联，  
即涂料不阻断或不堵塞贯穿多孔材料的通道，由此形成可透气的对表面张力等于  
15 或大于 0.02 牛顿/米(20 达因/厘米)的液体具有相斥性的涂敷材料。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中涂敷组合物还含有催化剂。

3. 涂敷的多孔材料，该材料含有：

(a) 孔尺寸为 0.01-250 微米的多孔材料，

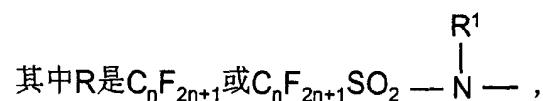
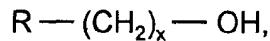
(b) 施用到该材料上固体含量为 2-40 重量% 的可固化的涂敷组合物，它

20 含有：

(i) 多异氰酸酯；

(ii) 具有 2-8 个碳原子的二元醇或三元醇；其中 (i) 或 (ii) 的至少一种  
成分的官能度大于 2，和

(iii) 全氟烷基醇，分子式为



这里 x 是 1-12，n 是 3-20， $R^1$  是 H、碳原子数为 1-4 的烷基或  $-(CH_2)_x-OH$ ，

其中该组合物在施用到所述材料上后加以交联，且涂料不阻断或不堵塞贯穿多孔

材料的通道。

4. 如权利要求 3 所述的涂敷过的多孔材料，其中多孔材料选自聚烯烃、聚氨酯、和聚四氟乙烯类。

5. 如权利要求 4 所述的涂敷过的多孔材料，其中聚烯烃是聚乙烯、聚丙烯、或聚丙烯-聚乙烯的共聚物。

6. 如权利要求 4 所述的涂敷过的多孔材料，其中聚烯烃与稀释剂共混。

7. 如权利要求 6 所述的涂敷过的多孔材料，其中聚烯烃共混物选自：聚丙烯与矿物油、二苄醚、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、或矿油精的共混物；聚乙烯与二甲苯、萘烷、癸酸、油酸、癸醇、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二辛酯、矿物油、或矿油精的共混物；和聚乙烯-聚丙烯共聚物与矿物油或矿油精的共混物。

8. 如权利要求 3 所述的涂敷过的多孔材料，其中多孔材料用表面活性剂预涂敷。

9. 如权利要求 8 所述的涂敷过的多孔材料，其中表面活性剂选自：一硬脂酸聚乙二醇酯、和琥珀酸二辛酯磺酸钠。

10. 如权利要求 3 所述的涂敷过的材料，其中可固化的涂敷组合物含有：

(i) 二官能或三官能的异氰酸酯，或它们的混合物；

(ii) 含 2-8 个碳原子的二元醇或三元醇，和

(iii) 全氟烷基      其中 R 是  $C_nF_{2n+1}SO_2-N-$ ， 这里 x 是 1-4， R<sup>1</sup> 是甲基、醇，

乙基或 CH<sub>2</sub>OH。

20 11. 如权利要求 3 所述的涂敷过的多孔材料，其中可固化的涂敷组合物还含有表面活性剂。

12. 涂敷过的多孔材料，该材料含有：

(a) 孔尺寸为 0.01-250 微米的多孔聚合物材料；和

(b) 来源于固体含量为 2-40 重量% 的可固化的组合物的交联聚氨酯，它含

25 有：

(i) 多异氰酸酯；

(ii) 具有 2-8 个碳原子的二元醇或三元醇，其中 (i) 或 (ii) 的至少一种成分的官能度大于 2；和

(iii) 全氟烷基醇，分子式为

$R - (CH_2)_x - OH,$

$R^1$

其中  $R$  是  $C_nF_{2n+1}$  或  $C_nF_{2n+1}SO_2 - N -$ ，

这里  $x$  是 1-12,  $n$  是 3-20,  $R^1$  选自 H、碳原子数为 1-4 的烷基和  $-(CH_2)_x-OH$ ,

其中涂料不阻断或不堵塞贯穿多孔材料的通道。

## 涂敷的多孔材料及其制备方法

### 5 发明的领域

本发明涉及涂敷的多孔材料，它呈现出可透气性和对表面张力至少等于或大于 20 达因/厘米的液体表现出相斥性

### 发明的背景

10 膜、织物、和含有纺织品的纤维基层使用未交联的含氟尿烷化合物处理，可赋予其对水和土壤的相斥性。由热诱导相分离 (TIPS) 方法制备的微孔膜是众所周知的。美国专利 No. 4, 539, 256 (Shipman)、4, 726, 989 和 5, 120, 594 (Mrozinski) 和 5, 260, 360 (Mrozinski 等) 描述了这样的膜，这样的膜含有大量彼此隔开的、无规分布的、各向等大的、不均匀形状的热塑性聚合物粒子。它也可用一种在聚合物结晶温度下与聚合物不溶混的液体进行涂敷，这是任选的。微孔可以透过包括湿气在内的气体，但是不能透过表面张力高的液体例如水。

微孔膜已可用尿烷涂敷，涂得使微孔被填塞，因而膜不能使气体通过。另一方面，美国专利 5, 286, 279 描述一种用尿烷的氟化合物进行涂敷的可透气膜，其中尿烷由 1, 4-环己烷二异氰酸酯或者甲烷 4, 4'-二苯基二异氰酸酯制备。

20

### 发明的概述

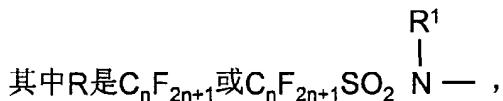
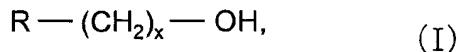
本发明满足了需要，它使用碳氟尿烷组合物的前体或可以固化的涂敷组合物来涂敷多孔材料，例如微孔的聚烯烃膜。尿烷前体就地交联，这样一经干燥，贯穿膜的通道不会被涂料阻断或堵塞。这样造成的结果是涂敷后保留了对气流的阻力和气泡点状的孔的尺寸数值。因为涂敷过的膜是高度可呼吸的、很耐久的，而且表面能低，所以它对于制作回肠造口术的出口过滤层、经皮肤的药物基层、农业和医用服装、以及涂料和化学上的保护性外套很有用。

因此，本发明的第一个方面是一种供多孔材料用固体含量为 2-40 重量% 的可以固化的涂敷组合物，它含碳氟尿烷前体，后者包括：

30

- (a) 多异氰酸酯
- (b) 具有 2-8 个碳原子的二元醇或三元醇，其中 (a) 或 (b) 的至少一个成员的官能度大于 2，和

(c) 全氟烃基醇，分子式如下：



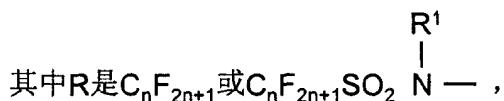
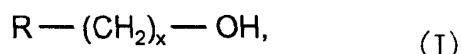
这里 x 是 1-12； n 是 3-20， R<sup>1</sup> 是 H、1-4 碳原子的烷基或—(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>—OH，其  
5 中该组合物可以交联。

本发明的第二个方面是涂敷的多孔材料，它包括一种孔尺寸为 0.01-250 微米的多孔材料和一种应用到该材料固体含量为 2-40 重量% 的可以固化的涂敷组合物，它包括下面的碳氟尿烷前体：

(i) 多异氰酸酯；

10 (ii) 具有 2-8 个碳原子的二元醇或三元醇； 其中(i)或(ii)的至少一个成员具有大于 2 的官能度，和

(iii) 全氟烃基醇，分子式如下：



15 这里 x 是 1-12； n 是 3-20， R<sup>1</sup> 是 H、1-4 碳原子的烷基或—(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>—OH。

本发明的又一方面是制作涂敷的多孔材料的工艺和方法，包括下列步骤：

将可以固化的涂敷组合物施用到多孔材料上覆盖材料，涂敷组合物包含上述定义的处于有机溶剂内的碳氟尿烷前体。然后充分干燥形成的涂层，脱除溶剂，并促进交联或固化，生成可透气的和对表面张力至少等于或大于 20 达因/厘米的  
20 液体表现出相斥性的涂层膜。

本发明的具有固化涂层的多孔材料包括无纺布、织物材料、穿孔膜片和微孔膜，在各种各样的持续应用期内可保持它们的排斥液体的和可透湿气的性能。

除了含碳氟尿烷的涂敷材料外，微孔的聚烯烃材料还可含有相容的液体或稀释剂例如矿物油，称为(含油)材料。这样的碳氟尿烷涂敷于含油的聚烯烃膜使膜  
25 能够不被像醇、甲苯、矿物油、水-表面活性剂溶液和乙二醇这样的流体浸湿，即使膜的孔壁用大约 35-40%(重量)的矿物油或另一种稀释剂涂敷。在不含稀释剂

(不含油)的聚烯烃膜上、或其他的膜上、或不是经热诱导相分离(TIPS)制备的材料上进行同样的涂敷，可使材料表现出更大的相斥性，这样使得涂敷材料对所有上述流体以及含氯烃例如三氯乙烷、和碳氢化合物例如癸烷、辛烷、庚烷、己烷具有

抗浸湿性。

这样具有固化涂层的涂敷过的多孔材料对包括上述有机流体在内的多种流体具有相斥性，而且它比美国专利 5,260,360 描述的含有经先前的碳氟涂料例如碳氟噁唑烷酮涂料涂敷的聚烯烃膜的膜，具有更大的相斥性。

5

#### 详细说明

经涂敷和固化的多孔材料，例如本发明的微孔聚烯烃膜材料，表现出显著的可透气性和对水性以及非水性液体，包括表面张力至少等于或大约 20 达因/厘米的多种非水性液体具有相斥性。

10 本发明的具有固化涂层的多孔材料对流体的相斥性能，在经受摩擦、接触、折叠、弯曲、或磨损接触时表现出耐久性。它们还表现出憎油性，阻止油、油脂的渗入，而且其中一些(例如由聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、或 PE/PP 共混物制备的)可以进行热密封。对于本发明的含油的类型，膜材料的憎油性能和热密封性能是令人最感意外的，因为膜材料含有油性的、亲油的整理化合物时，凭直觉可预期  
15 的是，它会促进其他亲油材料的浸润，也会阻止热密封。

液体能够通过绝大多数多孔性的材料或织物是因为液体可以湿润材料。流经多孔材料的可能途径是液体首先浸湿材料的表面，接着进入材料表面的孔的开口，然后进一步湿润并穿过相联的孔，直至最终到达材料的另一表面。如果液体难于浸湿材料，一般地，渗入并穿过材料的液体量将会减少。在孔中将会产生相  
20 似的现象，孔中的可浸湿性低，于是被侵占的孔的量下降。通常液体表面张力与多孔材料的表面能的数值之差越大(后者是较低的)，液体浸湿多孔材料的可能性越小。

25 水性溶液含表面活性试剂(例如表面活性剂)情况下，多孔材料的浸湿通常是依赖于时间的，由表面活性剂扩散到多孔材料表面的慢的扩散和多孔材料表面对其进行的吸收所控制。

在本发明中，势垒保护的程度可以由四个等级来描述，其中前两个描述了现有的等级，后两个描述了本发明的涂层导致的保护等级。

等级 1 不含稀释剂的 TIPS 膜(聚丙烯(PP)或高密度聚乙烯(HDPE))，含稀释剂的 TIPS 膜、粒子填充膜、和聚四氟乙烯(PTFE)膜。就逾越水的相斥性而言，  
30 这些材料在 69 千巴(10 磅/英寸<sup>2</sup>)的恒定压力下可被 30 达因/厘米表面张力的含 0.1%(重量)表面活性剂的 Triton X-1000/水溶液马上湿透。这些微孔材料也容易被矿物油和溶剂象醇、甲苯、甲基乙基酮(MEK)等浸润。

等级 2 含碳氟噁唑烷酮(FCO)的 TIPS 含油 PP 膜，碳氟噁唑烷酮(FCO)用作熔融添加剂或论题中谈到的涂料。这些膜可在 69 千巴(10 磅/英寸<sup>2</sup>)压力下阻止上述表面活性剂/水溶液的渗入达 32 分钟。它们也阻止甲醇和水/异丙醇(IPA)混合物(最高达 80% IPA)的浸湿，但可以被纯 IPA、甲苯、MEK、和其他溶剂浸湿。

5 等级 3 本发明提供的用碳氟-尿烷涂层的 TIPS 含油 PP 膜。在 69 千巴(10 磅/英寸<sup>2</sup>)压力下三天以上的连续测试中，这些材料不能使上述表面活性剂/水溶液流过膜。另外，这些材料阻止被任何醇、甲苯、乙二醇、乙酸乙基酯和许多浓的表面活性剂所浸湿。

10 等级 4 本发明的 TIPS 无稀释剂(或无油)膜、PTFE、粒子填充膜、酰胺和用碳氟-尿烷涂敷的其他聚合物膜。这些材料阻止被表面活性剂、醇、MEK、甲苯、十二烷、癸烷、辛烷、庚烷、和己烷所浸湿。

15 本发明的憎油的、憎水的、可透湿气的、可透空气的、和涂敷过的多孔材料，可以通过将碳氟尿烷前体、可以固化的涂敷组合物经喷射或滚动、经浸渍涂层或移膜涂饰技术施加到多孔材料上来制作。在此操作完成后，将涂层充分干燥，脱除溶剂并促进碳氟尿烷涂层膜进行交联或固化。

多孔材料是指材料的孔的尺寸小于大约 250 微米。优选的尺寸是约 0.01-250 微米。材料包括无纺布、织物、和穿孔膜片。多孔聚合物材料包括聚氨酯、聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、优选聚四氟乙烯(PTFE)和聚烯烃。聚合物材料也可以是指微孔膜。

20 由热诱导相分离制备的膜的实例包括结晶或可结晶聚烯烃膜，在例如美国专利 No.4,539,256,(Shipman)，美国专利 No.4,726,989,(Mrozinski)，美国专利 No.4,863,792,(Mrozinski)，美国专利 No.4,824,718(Hwang)，美国专利 No.5,120,594(Mrozinski)，美国专利 No.5,260,360(Mrozinski)中有所描述。

25 穿孔膜片的实施例是聚碳酸酯的平坦表面的径迹蚀刻膜过滤网，从加利福尼亚的 Livermore 的 Poretics Corporation 可买得到。

此外，可固化的涂敷组合物可局部施用到例如上述的拉伸过的 PTFE，或不含稀释剂或相容液体(无油)的载有粒子的膜片等材料上。相容液体可以在取向前或后从微孔聚烯烃片材上脱除，形成无稀释剂的微孔聚合物材料。相容液体可以通过例如溶剂萃取、挥发、或任何其他方便的方法脱除。

30 适用于制作本发明涂敷过的微孔膜材料的可结晶烯烃聚合物在通常的加工条件下是可进行熔融加工的。亦即：一经加热，它们将容易软化和/或熔融，使之可以在通常的设备例如挤出机内加工，形成片材、管材、长丝、或中空纤维。熔

体在控制的条件下一经冷却，合适的聚合物会自发地形成几何学上规则的和有序的结晶结构。用于本发明的优选的可结晶的烯烃聚合物具有高结晶度，也具有至少大约 689 千巴(100 磅/英寸<sup>2</sup>)的拉伸强度。

可买得到的合适的可结晶的聚烯烃的实例，包括聚丙烯、乙烯和丙烯的嵌段 5 共聚物或其他共聚物、或其他聚合物例如聚乙烯、聚丙烯、和聚丁烯聚合物，它们可以单独使用或混合使用。

作为整理化合物，适于与可结晶的聚合物混合以制造本发明的微孔膜材料的 化合物材料，是液体或固体，它们在室温下不是可结晶的聚合物的溶剂。然而， 在可结晶聚合物的熔融温度下，化合物变成聚合物的良溶剂，并溶解它形成均一 10 溶液。均一溶液通过例如一个膜模具挤出，冷却至可结晶的聚合物的结晶温度或 此温度以下，溶液发生相分离，形成一个相分离膜片。

优选地，这些第二相化合物在大气压下的沸点至少如聚合物的熔融温度那样 高。然而，低沸点的化合物也可以使用，使用场合是施加超大气压的场合，以提 15 高化合物的沸点至至少如聚合物的熔融温度那样高。一般合适的化合物的溶解度 参数和氢键常数位于聚合物的相同参数数值的几个单位数之内。

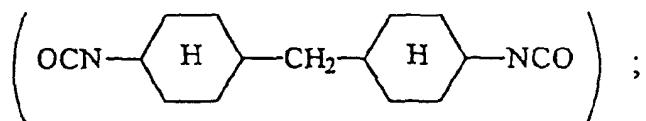
根据本发明，烯烃聚合物和对制造微孔材料有用的整理化合物的混合物的一些 实例包括含矿物油、二苄醚、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、或矿油 20 精的聚丙烯，含二甲苯、萘烷、癸酸、油酸、癸醇、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二 甲酸二辛酯、矿物油、或矿油精的聚乙烯，和含矿物油或矿油精的聚乙烯-聚丙烯 共聚物。通常的混合比例是 20-80%(重量)的聚合物和 20-80%(重量)的掺混化合 物。

聚合物和整理化合物的一种特定组合物可以包括一种以上的聚合物，即：两 种或更多种聚合物的混合物，例如聚丙烯和聚丁烯，和/或一种以上的掺混化合 物。矿物油和矿油精是整理化合物的混合物的实例，因为它们通常是碳氢化合物 25 液体的混合物。相似地，液体和固体的混合物也可以用作整理化合物。

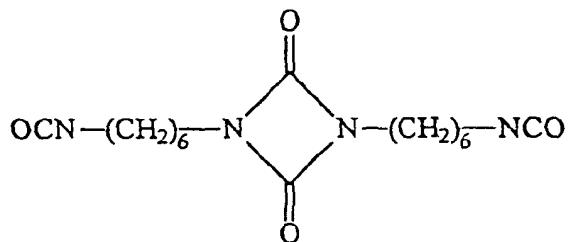
可固化的涂敷组合物或碳氟尿烷前体包括如上定义的多异氰酸酯、多元醇、 和全氟烃基醇。这些成分在一种有机溶剂中混合，形成的溶液如上所述施用到聚 烯烃膜。组合物包含至少是等摩尔量的多异氰酸酯和醇。优选地，使用过量的多 异氰酸酯。

作为多官能的在本发明可固化的涂敷组合物中使用的异氰酸酯成分，多种化 合物都可以使用，没有任何特定限制，只要它们是双官能的或官能度更高的。优 30 选的多异氰酸酯是二-或三-官能的异氰酸酯。例如二-官能的异氰酸酯化合物可以

包括芳香异氰酸酯如 2,4-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯和联茴香胺二异氰酸酯；脂环的二异氰酸酯例如 2-甲基-环己烷-1,4-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和氢化的 MDI



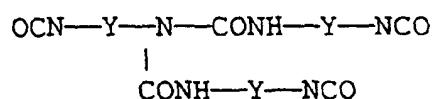
- 5 和脂肪族二异氰酸酯例如 1,6-己二异氰酸酯和 1,10-癸二异氰酸酯。这些化合物可以由分子式 OCN - Y - NCO 表示。当两个 OCN - Y - NCO 在水存在下反应时，将会形成分子式为 OCN - Y - NHCONH - Y - NCO 的二聚体。二官能异氰酸酯化合物包括这样的二聚体。另一种二官能异氰酸酯是



10

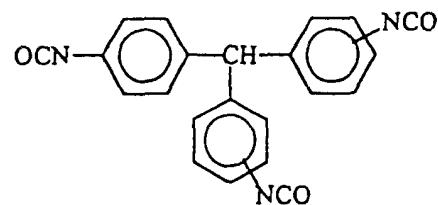
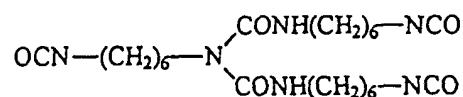
## Desmodur N3400

除了二官能异氰酸酯化合物，可以提及的多官能异氰酸酯化合物有例如三官能、四官能、或五官能异氰酸酯。三官能异氰酸酯化合物的具体例子，除后面要提到的化合物外，包括分子式为

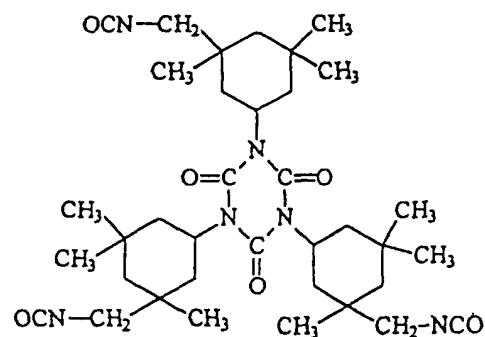
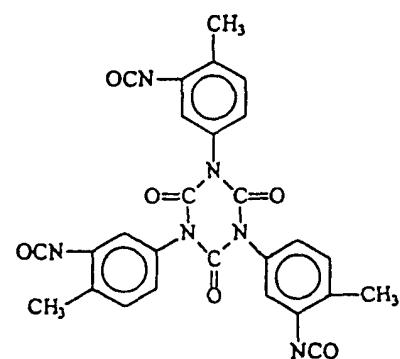


- 15 的三聚体，它由上述分子式为 OCN - Y - NHCONH - Y - NCO 的二聚体与分子式为 OCN - Y - NCO 的单体反应而得到。其他三官能异氰酸酯化合物的实例包括：

## Desmodur N-100

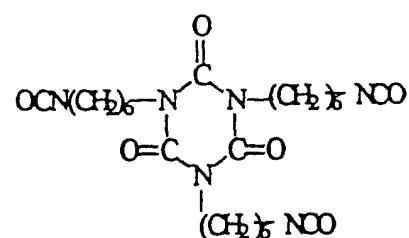


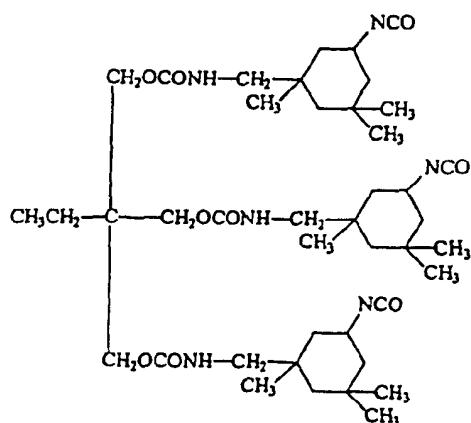
甲苯二异氰酸酯(TDI)的异氰脲酸酯



5

## Desmodur N3300





多元醇包括具有至少两个羟基的任何多官能醇单体。优选的多元醇具有 2-8 个碳原子，优选的是二醇或三醇。尤其有用的是例如 1,4-丁二醇、新戊二醇、或三羟甲基丙烷。

优选的全氟烃基醇是如上所述的分子式为 I 的醇，其中 R 是  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2-\text{N}-\overset{\text{R}^1}{|}$ ，

5 x 是 1-4,  $\text{R}^1$  是甲基、乙基或  $-\text{CH}_2\text{OH}$ 。

最优选的是分子式为 I 的醇，其中 R 是  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2-\text{N}-\text{R}^1$ ，其中 n 是 8，x 是 2， $\text{R}^1$  是甲基。

上述可固化的涂敷组合物的成分在一种溶剂中混合，其中在该溶液中含 2-40%(重量)固体，优选大约 5-10%(重量)的固体。最优选的组合物含大约 7%(重量)10 固体。此溶液如上所述施用到多孔材料上。

使可固化的涂敷组合物的组分增进交联的一种任选的成分是催化剂。这样的催化剂在本行业是众所周知的，可以包含：

- (a) 叔胺
- (b) 叔膦类
- 15 (c) 强碱
- (d) 强酸的酸式金属盐
- (e) 各种金属的螯合物
- (f) 各种金属的醇化物和酚盐
- (g) 有机酸与各种金属例如碱金属和碱土金属形成的盐
- 20 (h) 四价锡、三价和五价 As、Sb 和 Bi 的有机金属衍生物，和铁和钴的金属羰基化合物。

有机锡化合物作为催化尿烷形成反应的催化剂值得着重提及。这些化合物包括羧酸的二烃基锡盐，例如二乙酸二丁锡、二月桂酸二丁锡、马来酸二丁锡、二

乙酸二月桂锡、二乙酸二辛锡、双(4-甲基氨基苯甲酸)二丁锡、双(6-甲基氨基己酸)二丁锡等。相似地，可以使用一种三烷基氢氧化锡、二烷基氧化锡、二烷基二醇锡、或者二烷基二氯化锡。这些化合物的例子包括三甲基氢氧化锡、三丁基氢氧化锡、三辛基氢氧化锡、二丁基氧化锡、二辛基氧化锡、二月桂基氧化锡、二丁基-双(异丙氧化锡)、二丁基-双(2-二甲基氨基戊酸锡)、二丁基二氯化锡、二辛基二氯化锡等。对于本发明极其有用的是二丁基二月桂酸锡。

为前体的应用方便而使用的有机溶剂，有以下品种：一种醚，例如二噁烷、四氢呋喃、乙基·丙基醚；一种酰胺，例如甲酰胺、二甲基甲酰胺、或乙酰胺；酮类，例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丙基酮、或甲基异丁酮；和酯，例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、或乙酸丁酯。这样的一种溶剂的加入量通常是位于大约 60%(重量)到大约 98%(重量)的范围内，优选大约 90-95%(重量)，最佳的量是涂敷的前体总量的大约 93%(重量)，优选使用的溶剂是一种酮，例如甲基乙基酮。

某种常用的添加剂材料也可以以限定量与可固化的涂敷组合物混合。添加剂的用量选择应当以不扰乱微孔膜材料的形成或不导致不希望的添加剂渗出为准。这样的添加剂可以包括例如染料、颜料、增塑剂、紫外线吸收剂、抗氧剂、杀菌剂、杀真菌剂、抗电离辐射添加剂等。添加剂的含量一般应当少于聚合物成分的大约 10%(重量)，优选少于大约 2%(重量)。

本发明的另一方面是使用至少一种表面活性剂，它作为预涂敷层施用到多孔材料上，或成为可固化的涂敷组合物的一部分。

表面活性剂将亲水特性赋予多孔材料，并降低液体或液体体系对多孔材料内的孔表面的界面张力。通常使用的任何表面活性剂也是湿润剂，它会促使水湿润膜内孔表面。如果需要，可以在任一具体应用中使用不同湿润剂的混合物。

因此，任何一种表面活性剂，当它施用到多孔材料(即无涂敷的聚合物)上时，能将其表面张力降低到使底物与水的接触角小于大约 80°、优选小于大约 60°的程度，它就会赋予该底物亲水性，而且该表面活性剂可以连同涂敷的聚合物一起使用。

使用的表面活性剂可以是非离子型的、阳离子型、或阴离子型，或者为这些表面活性剂的两种或更多种的组合。

非离子表面活性剂的例子是：多羟基脂肪酸单甘油酯、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基烯丙基醚、和聚氧乙烯烷基醚磷酸酯。

阳离子表面活性剂的例子是：季铵盐、聚氧乙烯烷基胺、和烷基胺氧化物。

阴离子表面活性剂的例子是：烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、琥珀酸烷基酯磺酸盐、烷基磺酸酯盐、聚氧乙烯烷基磺酸酯盐、磷酸烷基酯、和磷酸聚氧乙烯烷基酯。

一种优选的非离子表面活性剂是，例如，一硬脂酸聚乙二醇酯。一种优选的  
5 阴离子表面活性剂是琥珀酸二辛酯磺酸钠。

在下面非限制性的实施例中，所有的份数和百分比都是指重量，除非另有说明。评价本发明的材料和比较材料时，使用下列的测试方法。

### 实施例

10

#### 测试方法

“格利时间”由透气度测定器测量，测得的数值(即流通时间)对于 50 厘米<sup>3</sup> 的空气在 124 毫米(4.88 英寸水柱)水压下通过圆形横截面积约 645 毫米<sup>2</sup>(1 英寸<sup>2</sup>) 的样品网至少为 2 秒。在测试过程中始终维持大约 23 -24°C (74-76°F) 的温度和 50% 的相对湿度。“格利”透气度测定器测定的数值或流通时间可以在纽约州 Troy 的 W.& L.E. Gurley 出售的商品号“Model 4110”型的透气度测定器上进行测试，此型仪器由 Gurley Teledyne 灵敏度测量仪(目录 No.4134/4135)校准，并与之一起使用。透气度测定器的“格利”时间的测定方法与佐治亚州的亚特兰大的纸浆与造纸工业技术协会的纸的不透气度标准测试方法(纸浆与造纸工业技术协会的法定测试方法 T 460 om-B3)相似。格利时间与测试网样品的空洞体积呈反比关系。  
15 格利时间也与测试样品的孔的平均尺寸成反比关系。  
20

### 实施例 1

将 38.5 克 1,6-己烷二异氰酸酯缩二脲(Desmodur<sup>TM</sup> N-75, Bayer, 费城, 宾夕法尼亚州)、和 56.8 克 N-甲基-N-2-羟乙基-全氟辛基磺酰胺(可从明尼苏达州  
25 St.Paul 的 Minnesota Mining and Manufacturing Company(3M)购买)、和 4.7 克 1,4-丁二醇(Aldrich Chemical Co., 威斯康星州的密尔沃基)混合于 1390 克甲基乙基酮(MEK, Aldrich)中形成 7.0%(重量)固体的溶液，而制成一种涂敷液。搅拌溶液并与 0.5 克二丁基二月桂酸锡(Aldrich)混合，接着使用轮转凹印涂敷工艺和表面具有倒金字塔形小凹陷的凹版辊将它施用到两种不同的微孔膜上。每厘米大约有 14  
30 条线(倒金字塔)(每英寸 35 条线)，每个金字塔大约 0.25 毫米深，内部有个齿状 90°角(在金字塔顶处的一个表面的平面内测量的金字塔两个边之间的角度)，倒金字塔之间的平区包含凹版辊表面的大约 50%。膜以 3 米/分钟的速率被传送通过

凹版辊设备。膜 1A 是厚 0.04 毫米的聚丙烯膜(“含油”的 KN 9400<sup>TM</sup> 多孔膜, 3M), 膜 1B 是支撑在聚硅氧烷剥离衬垫上的厚 0.05 毫米的聚乙烯膜(“不含油”Cotran<sup>TM</sup> 膜, 3M)。涂敷后, 每个膜在一个烘箱内于 99°C 下干燥, 脱除 MEK 溶剂, 并交联尿烷涂层。表 1 给出了涂敷膜的性能。

5

表 1

实施例	涂敷物用量 重量%	格利值, 秒/50 厘米 <sup>3</sup>	孔尺寸 微米	抗水/IPA 性能 <sup>A</sup>	抗油/庚烷 性能 <sup>B</sup>
1A 比较	0	56	0.26	2	0
1A	15	60	0.25	10	2-3
1B 比较	0	12	0.34	1	0
1B	30	17	0.32	10	6

A 值的范围是 1-10, 1 表示膜阻止异丙醇(IPA)的 10%(重量)水溶液的浸湿达 30 秒, 10 表示膜阻止纯 IPA 的浸湿。

10 B 值的范围是 0-8, 1 表示膜阻止 100%(重量)矿物油的浸湿达 30 秒, 2 表示膜阻止 65:35 的油:十六烷混合物的浸湿, 8 表示膜阻止 100%庚烷的浸湿达 30 秒。

15 表 1 表示不管膜是“含油”的(实施例 1A)还是“不含油”的(实施例 1B), 本发明的氟尿烷涂层都增加膜对水和油两者的抗浸湿性, 而不显著降低可呼吸性(格利值), 也不堵塞膜的孔。另外, 此表显示出本发明的涂敷层对聚丙烯和聚乙烯膜两者都有效。

## 实施例 2

如实施例 1 所述方法制作一种涂敷液, 将 35.1 克 1,6-己烷二异氰酸酯缩二脲 (Desmodur<sup>TM</sup> N-75, Bayer) 二异氰酸酯、和 51.3 克 N-甲基-N-2-羟乙基-全氟辛基磺酰胺、和 12.2 克聚乙二醇 400 一硬脂酸酯 (Aldrich)、和 1.4 克 1,4-丁二醇混合于 1329 克甲基乙基酮中形成 7.0%(重量)固体的溶液, 而制成一种涂敷液。搅拌溶液并与 0.5 克二丁基二月桂酸锡混合, 接着将它施用到厚 0.05 毫米的聚乙烯膜(“不含油”Cotran<sup>TM</sup> 膜, 3M Co.)上, 此膜由一聚硅氧烷剥离衬垫支撑。干燥并交联。涂敷层重量大约 30%(重量)。表 2 给出了涂敷膜的性能。

表 2

实施例	格利值, 秒/50 厘米 <sup>3</sup>	孔尺寸 微米	抗水/IPA 性能 <sup>A</sup>	抗油/庚烷 性能 <sup>B</sup>
2 比较	12	0.34	1	0
2	17	0.32	10	8

A、B 如表 1 所示。

表 2 的数值显示伸展链的氟尿烷比起非伸展链的氟尿烷，可提供增强的抗油  
5 /庚烷性能。

### 实施例 3

44 克多羟基聚醚(Pluracol<sup>TM</sup> PEP 550, BASF Corp., Mt. Olive, 新泽西)、94 克 N-甲基-N-2-羟乙基-全氟辛基磺酰胺、和 150 克 Desmodur<sup>TM</sup> N-75 二异氰酸酯  
10 混合于 2212 克甲基乙基酮中形成一种溶液，搅拌，并与 2.5 克 Irganox<sup>TM</sup> 1010 抗  
氧剂(Ciba-Geigy, Ardsley, 纽约)、2.5 克二丁基二月桂酸锡混合，形成 10%(重量)  
的异氰酸酯/多元醇溶液。此溶液涂敷到多孔聚乙烯膜(3M, St.Paul, 明尼苏达州)，从浸涂盘中涂到具有 51 微米的容积因子和 135°齿状角的三螺旋凹印圆柱(40  
15 条线/2.54 厘米)上。涂敷速度是 3.65 米/分钟，然后饱和膜在三个连续的烘箱内于  
104°C 下加热(总停留时间 4 分钟)，形成聚氨酯。起始膜的重量是 4.5 克/米<sup>2</sup>，最后，固化的涂敷膜重量是 6.75 克/米<sup>2</sup>。涂敷膜的湿气传输速率(MVTR)是起始未  
涂敷膜片的 95%。未涂敷膜的格利孔隙率是 14 秒/50 厘米<sup>3</sup>，涂敷膜的孔隙率是  
142 秒/50 厘米<sup>3</sup>。涂敷膜不能被甲苯、辛烷、乙酸乙酯、和异丙醇浸湿，它能被  
庚烷、乙醚、和 Freon<sup>TM</sup> 113 浸湿。

20

### 实施例 4

各种配方对性能的影响。

为了评价某一聚氨酯配方，几种异氰酸酯、脂肪二醇、和碳氟醇按配方配成  
含油、不含油、和叠层的多孔膜的涂敷物。表 4 给出了结果。在表 4 中：

25 D-75 是 Desmodur 75N<sup>TM</sup>，己烷二异氰酸酯的三官能缩二脲(Bayer Corp., 宾夕法尼亚州的 Pittsburgh),

D-I 是 Desmodur I<sup>TM</sup>，甲苯二异氰酸酯(Bayer Corp.),

D-W 是 Desmodur W<sup>TM</sup>，甲烷双(4,4'-异氰酸基环己烷) (Bayer Corp.),

MDI 是甲烷双(4,4'-异氰酸基苯),

D-H 是 Desmodur H<sup>TM</sup>, 1,6-己烷二异氰酸酯(Bayer Corp.),

BDO 是 1,4-丁二醇,

TMP 是三羟甲基丙烷,

5 N-MeFOSE 是 N-甲基-N-(2-羟乙基)全氟辛烷磺酰胺(3M, 明尼苏达州的 St.Paul),

Zonyl Ba-N<sup>TM</sup>是全氟烷基乙醇(DuPont Chemical Co., 特拉华的 Wilmington),

不含油的 PP 膜是根据美国专利 No.5,120,594、实施例 1(引入以供参考)制备  
10 的, 预涂层格利值 = 10-12; W = 3; O = 0,

含油 PP 膜片是 KN 9400<sup>TM</sup>微孔膜(3M 公司); 预涂层格利值 = 80-125; W  
= 3; O = 0, 格利值如上所述, 以秒/50 厘米<sup>3</sup>为单位,

15 O 和 W 分别指防油和水性能, 如表 1 所示, 上述叠层指单层含油 KN 9400<sup>TM</sup>  
膜片叠层到 1 盎司聚丙烯纺粘网上(Polybond Inc., 弗吉尼亚的 Waynesboro), 如美  
国专利 No.5,260,360、实施例 17(引入以供参考);

对 4B 叠层的配方, 格利值 = 439,

对 4B 叠层的配方, 涂敷两次, W = 10, O = 4, 格利值 = 1140,

对 4I 叠层的配方, 格利值 = 336,

对 4I 叠层的配方, 涂敷两次, W = 10, 格利值 = 1403,

20 表 4 中数据显示几乎对于每种配方, 后涂敷的防浸湿性能几乎一致, 它比预  
涂敷的数值增高很多. 在每一个实施例中, 与预涂敷或未涂敷膜片相比而言, N-  
乙基 FOSE 和 Zonyl<sup>TM</sup>BA-N 两者对含油和不含油膜片都可提供出后涂敷的略低的  
防油和水浸湿性能.

表 4  
各种配方对性能的影响

样品	异氰酸酯, 克					脂肪二醇, 克		氯醇, 克					膜片, 涂敷后							
	D-75N	D-I	D-W	MDI	D-H	BDO	TMP	N-Me FOSE	N-Et FOSE	Zonyl™ BA-N	不含油 PP	含油 PP	格利值	防油,水性能	格利值	防油,水性能	格利值	防油,水性能	W	O
4A	825					67	838				12.6	10	6	128	10	10	3			
4B	825					68		838			12.0	10	6	84.5	10	3	10	3		
4C	383					67	838				12.2	9	6	157	9	3				
4D		396				67	838				12.6	9	6	156	9	3				
4E		429				67	838				25.1	10	8	1048	10	3				
4F		252				67	838				20.3	10	8	235	10	3				
4G		504	203			838					37.3	10	8	1200	10	3				
4H	825			68			860				12.9	6	6	209	5	2				
4I	577.5			68		838					13.0	10	6	180	10	2	10	2		
4J	825			68				771			22.0	10	6	180	5	1				
4K	1650			68		838					12.3	10	6	170	10	2				
4L	275			45	559						12.8	10	6	170	10	2				

### 实施例 5

各种底物上的涂敷效应。

为了说明许多微孔膜上氟尿烷涂层的有效性, 将 3.0 当量的 Desmodur N-75<sup>TM</sup> (Bayer Corp.)、1.5 当量的 N-甲基 FOSE(3M)、和 1.5 当量的 1,4-丁二醇(Aldrich 5 Chemical Co.)混合于甲基乙基酮溶剂中制成一种标准的混合物, 固体的百分含量如表 5 所示, 膜由实施例 1 所述方法涂敷。在一些情形(5F, 5M-O, 5R)下, 将一种表面活性剂加入到涂敷液, 它通常会增强膜的浸湿, 增强涂敷效果。

样品 5P 和 5Q 描述了在用聚氨酯前体溶液进行溶液涂敷前、由蜡状表面活性剂与聚丙烯/矿物油成核试剂的混合物经熔融混合而制备的亲水性膜。样品 5G 和 10 5H 使用尿烷前体溶液涂敷、干燥、然后再涂敷(因此标为“2X”)。在表 5 中:

含油 PP 指的是 KN 9400<sup>TM</sup> 微孔膜片(3M 公司);

不含油的 PP 指根据美国专利 No.5,120,594、实施例 1 制备的微孔膜;

PEGML 200 指 MW 200(Aldrich)的聚乙二醇单月桂酸酯表面活性剂;

叠层指单层含油 KN 9400<sup>TM</sup> 微孔膜片与 1 盎司聚丙烯纺粘网(Polybond Inc.,

15 弗吉尼亚的 Waynesboro)上叠压, 如美国专利 No.5,260,360、实施例 17;

PEGMS 400 指 MW 400(Aldrich)的一硬脂酸聚乙二醇酯表面活性剂;

TYVEK<sup>TM</sup> 指纺粘的聚乙烯材料(DuPont Co.);

EXXAIRE<sup>TM</sup> 指粒子填充的聚乙烯膜(Exxon Chemical Co.);

SONTARA<sup>TM</sup> 指含有纤维素和聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维(DuPont)的织物;

20 多孔 PTFE 指聚四氟乙烯膜, 格利值=5 秒/50 厘米<sup>3</sup>(Tetratec Corp. Feasterville, PA);

DOS<sup>3</sup> 指琥珀酸二辛酯磺酸钠(Aldrich)

表 5 中数据显示对于基本上任何类型的表面活性剂, 在尿烷前体涂敷液中使用一种表面活性剂, 或用尿烷前体溶液处理前涂敷在不含油的膜上, 都可改进浸 25 湿性, 因此, 与没有表面活性剂涂敷的膜相比, 改善了涂敷膜的抗油和水的性能。对于含油膜, 在挤出成形过程中熔融混合一种表面活性剂(而不是在尿烷前体溶液处理前用一种表面活性剂涂敷到含油膜上), 可以改善抗油和水性能, 将样品 5O(熔融)与 5G(论题中谈到的)对比。

表 5

各种底物上的涂敷效果

样品	说明	矿物油% <sup>+</sup> 添加剂%		溶液体中 固体%	涂前格利值 厘米/50厘米 <sup>3</sup>	涂后格利值 厘米/50厘米 <sup>3</sup>	W / IPA, W / IPA, 涂前	W / IPA, W / IPA, 涂后	油 / 庚烷, 涂前	油 / 庚烷, 涂后
		添加剤%	矿物油% <sup>+</sup>							
5A	含油 PP(3M)	27	7	80	85	3	10	0	0	3
5B	含油 PP(3M)	27	7	120	213	3	10	0	0	3
5C	含油 PP(3M)	27	20	120	450	3	10	0	0	3
5D	含油 PP(3M)	27	40	120	>5000	3	10	0	0	4
5E	含油 PP(3M)	27	2	120	125	3	10	0	0	1
5F	含油 PP(3M) 2X	27	7	295	510	3	10	0	0	2
5G	含油 PP(3M)+PEGML 200	27	7	120	300	3	9	0	0	1
5H	不含油 PP(3M)	0	7	12	12	3	10	0	0	6-7
5I	不含油 PP(3M)	0	20	12	20	3	10	0	0	6-7
5J	不含油 PP(3M)	0	40	12	240	3	10	0	0	6-7
5K	不含油 PP(3M)	0	2	12	12	3	8	0	4	
5L	不含油 PP(3M) + FC-13876	0	7	12	13	3	10	0	0	8
5M	不含油 PP(3M) + PEGML 200	0	7	12	13	3	10	0	0	7-8
5N	不含油 PP(3M) + PEGMS 400	0	5	12	15	3	10	0	0	8
5O	含油 PP + PEGML 200 熔融	37 + 3	7	25	47	0	10	0	0	2
5P	含油 PP+PEGMS 400	27	5	125	155	3	10	0	0	2
5Q	TYVEK <sup>TM</sup> (DuPont)	0	7	5	3	1	7	0	0	6
5R	EXXAIRE <sup>TM</sup> (Exxon)	0	7	185	950	3	10	0	0	6-7
5S	SONTARA <sup>TM</sup> (DuPont)	0	7	<1	<1	8	10	5	5	6-7
5T	多孔 PTFE(Tetratech)	0	7	5	4	4	10	0	0	8
5U	不含油 PP+DOS <sup>3</sup> 尿烷涂敷前	0	7	12	15	3	10	0	0	8
5V	不含油 PP+DOS <sup>3</sup> 在尿烷前体 涂敷中	0	7	12	15	3	10	0	0	8