

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：92123117

※申請日期：92-8-22

※IPC 分類：B01D 7/64, C08J 5/18

壹、發明名稱：(中文/英文)

多孔性膜片之製造方法，及多孔性膜片

METHOD FOR MAKING A POROUS FILM AND POROUS FILM

貳、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

泰舍爾化學工業股份有限公司/DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

代表人：(中文/英文) 小川大介/OGAWA, DAISUKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府堺市鐵砲町1番地

1, Teppo-cho, Sakai-shi, Osaka, Japan

國籍：(中文/英文) 日本國/JAPAN

參、發明人：(共2人)

姓名：(中文/英文)

1. 露本美智男/TSUYUMOTO, MICHIO

2. 大和洋/YAMATO, HIROSHI

住居所地址：(中文/英文)

1. 2. 地址同

日本國兵庫縣姬路市網干區新在家1239 泰舍爾化學工業股份有限公司
總合研究所內

c/o RESEARCH CENTER, DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD., 1239,
Shinzaike, Aboshi-ku, Himeji-shi, HYOGO, JAPAN

國籍：(中文/英文) 日本國/JAPAN

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本國 2002 年 11 月 12 日 特願 2002-328586 （主張優先權）

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於表面實質未具表皮層(skin layer)(緻密層)，並形成多數連續微小孔的多孔性膜片。此多孔性膜片可使用於精密過濾、分離濃縮等膜分離技術方面，或者藉由直接利用其空孔特性、或將空孔內填充功能性材料，便可使用為電池用隔離膜、電解電容器、電路用基板等廣範圍用途的基板材料。

【先前技術】

習知構成多孔性膜片的素材，已知有如：醯胺醯亞胺系聚合物或醯亞胺系聚合物、磺系聚合物、氟系聚合物、烯烴系聚合物等高分子化合物。製造由此類素材所構成多孔性膜片的方法，已知有例如將含上述高分子化合物的混合液澆注成薄膜狀後，再導入凝固液的方法(相轉換法)。但是，利用以上述高分子化合物為素材並利用上述方法所製得膜片表面，將存在表皮層(緻密層)，實質上並未存在開孔部，且即使有開孔存在，其開孔率亦偏低。譬如以醯亞胺系聚合物為素材的多孔性膜片，雖有揭示由聚醯亞胺所構成的多孔膜、或其製造方法(參照如：日本專利特開 2001-67643 號公報、特開 2001-145826 號公報、特開 2000-319442 號公報)，但是該等在為於表面上開設孔，而必須經由溶劑取代速度調整材進行製造，因此不僅將產生製造步驟繁雜，且未具充分開孔率與透過性的不良現象。

【發明內容】

有鑑於上述情事，本發明之目的乃在於提供一種膜片表面的開孔率高，且從膜片表面至內部均具有均質微小孔的多孔性膜片。

本發明之另一目的在於提供一種可簡單製造上述多孔性膜片的方法。

本發明者等為達成上述目的，經深入研究結果，發現採用高分子表面張力與基板表面張力間之差，具特定值以上的高分子與基板，將含該高分子的混合溶液，在該基板上澆注成膜片狀並進行相轉換，藉此便可獲得連接觸基板之側的膜片表面上，亦具有高開孔率之均質微小孔的多孔性膜片，遂完成本發明。

換句話說，本發明乃提供一種多孔性膜片之製造方法，係將高分子溶液在基板上澆注成膜片狀，且利用相轉換法而製造多孔性膜片的方法，其特徵在於：採用構成該多孔性膜片的高分子表面張力 S_a [$\text{mN/m} (= \text{dyn/cm})$] 與基板表面張力 S_b [$\text{mN/m} (= \text{dyn/cm})$] 間之差 ($S_a - S_b$)，在 -10 以上的高分子及基板。

本發明的方法，譬如亦可為將由構成多孔性膜片之素材的高分子成分 8 至 25 重量%、水溶性聚合物 10 至 50 重量%、水 0 至 10 重量%、及水溶性極性溶劑 30 至 82 重量%所構成的混合溶液當作高分子溶液，並在將此高分子溶液在基板上澆注成膜片狀之後，再導入於凝固液中，並進行相轉換而獲得多孔性膜片的方法；亦可包含：在澆注成膜片狀之際，將該膜片在相對溼度 70 至 100%、溫度 15 至

90℃的環境下，保持 0.2 至 15 分鐘之後，再導入由高分子成分之非溶劑所構成凝固液中的步驟。

再者，本發明所提供的多孔性膜片，係存在有多數具連通性微小孔的多孔性膜片，該膜片厚度為 5 至 200 μm ，而相關膜片的二表面之表面平均孔徑為 0.01 至 10 μm ，表面的平均孔徑 A 與內部的平均孔徑 B 之比率(A/B)為 0.3 至 3，且表面的平均開孔率 C 與內部的平均開孔率 D 之比率 C/D 為 0.7 至 1.5。

再者，本發明所提供的多孔性膜片，係存在有多數具連通性微小孔的多孔性膜片，該膜片厚度為 5 至 200 μm ，膜片的雙面平均孔徑 A^1, A^2 均為 0.01 至 10 μm ，膜片的雙面平均開孔率 C^1, C^2 均在 48%以上，且其中一表面的平均孔徑 A^1 與另一表面的平均孔徑 A^2 之比率 A^1/A^2 為 0.3 至 3，而其中一表面的平均開孔率 C^1 與另一表面的平均開孔率 C^2 之比率 C^1/C^2 為 0.7 至 1.5。

依照本發明之製造方法的話，因為含高分子的混合溶液在基板上將呈良好的相分離構造，因而將提昇基板側表面的開孔率，並可輕易的獲得形成均質微小孔的多孔性膜片。因此，本發明的多孔性膜片，除可利用於精密過濾、分離濃縮等膜分離技術之外，藉由將其空孔內填充功能性材料，便可當作電池用隔離膜、電解電容器、電路用基板等廣範圍用途的基板材料。

【實施方式】

本發明的製造方法，係將含有構成多孔性膜片之素材

的含高分子成分之高分子溶液，在基板上澆注成膜片狀，並利用相轉換法而製造多孔性膜片。

高分子成分可例舉如：醯胺醯亞胺系聚合物、醯亞胺系聚合物、醯胺系聚合物、磺系聚合物、纖維素系聚合物、丙烯酸系聚合物、氟系聚合物、烯烴系聚合物等聚合物，惟並不僅限於該等。最好採用在水溶性之極性溶劑中具溶解性，並經相轉換法而可形成膜片者。具體而言，最好為醯胺醯亞胺系聚合物、醯亞胺系聚合物、聚醚磺、聚磺、丙烯酸系聚合物、纖維素醋酸酯等。該等高分子成分可單獨使用或組合 2 種以上使用。

基板可例舉如：玻璃板；由聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯等聚烯烴系樹脂、尼龍、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)等聚酯、聚碳酸酯、苯乙烯系樹脂、PTFE(聚四氟乙烯)、PVDF(偏二氟乙烯)等氟系樹脂、氯乙烯樹脂、其他樹脂所構成的塑膠薄片；不銹鋼板、鋁板等金屬板等。另外，亦可採用組合表面素材與內部素材不同的複合板。

本發明的主要特徵在於：採用構成多孔性膜片的高分子表面張力 $S_a[\text{mN/m}(=\text{dyn/cm})]$ 與基板表面張力 $S_b[\text{mN/m}(=\text{dyn/cm})]$ 間之差 $(S_a - S_b)$ ，在 -10 以上的高分子及基板，製造多孔性膜片。另外，當基板屬於表面素材與內部素材不同的複合板之情況時，僅要形成上述高分子接觸面的素材之表面張力滿足上述關係的話便可。當上述 $(S_a - S_b)$ 低於 -10 的情況時，因為高分子將凝聚於高分子與基板的界面處並形成緻密相，因而形成表面開孔率偏低且不耐

實用的膜片。

藉由採用滿足上述條件的高分子與基板，在澆注時含該高分子的混合溶液，在該基板上產生具海-島構造的相分離，此便成為膜片微小孔的產生源。因而可獲得特別在膜片接觸到基板之一側表面(亦有稱「膜片之基板側表面」之情況)開孔率較高的多孔性膜片。特別係當上述(Sa-Sb)超過0的情況時，因為經相轉換法而凝聚的高分子不致濕潤基板表面而被彈開，因此可更有效率地開孔，所以屬於較佳狀況，尤以在3以上為佳，更以在7以上為更佳，特別以在13以上為最佳。(Sa-Sb)值的上限並無特別的限制，可為如100程度。

在本發明中，進行澆注的高分子溶液最好為如：由構成多孔性膜片之素材的高分子成分8至25重量%、水溶性聚合物10至50重量%、水0至10重量%、及水溶性極性溶劑30至82重量%所構成的混合溶液。此時，若高分子成分濃度過低的話，膜片強度將變弱；反之，若過高的話，空孔率將變小。水溶性聚合物乃為使膜片內部形成均質海綿狀多孔構造而添加的，此時若濃度過低的話，在膜片內部將發生超過 $10\mu\text{m}$ 的巨大孔隙而降低均質性。反之，若水溶性聚合物的濃度過高的話，除溶解性惡化之外，當超過50重量%的情況時，便容易發生膜片強度變弱等不良現象。

水溶性極性溶劑可例舉如：二甲亞磺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、N-甲基-2-吡咯烷酮

(NMP)、2-吡咯烷酮、及該等混合物等，可採用配合使用為上述高分子成分的聚合物之化學骨架而具溶解性者(高分子成分的優良溶劑)。該等溶劑可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

再者，在為將膜構造多孔化為海綿狀，除添加水溶性聚合物及水之外，控制澆注時的相分離構造為有效。水溶性聚合物可例舉如：聚乙二醇、聚乙基吡咯烷酮、聚環氧乙烷、聚乙烯醇、聚丙烯酸、多糖類等、或其衍生物等。該等水溶性聚合物可單獨使用，或者組合2種以上使用。該等之中，就從膜片中所存在微小孔的連通性之觀點而言，最好為聚乙基吡咯烷酮。在為多孔化方面，水溶性聚合物的分子量可為1000以上，最好為5000以上，特別以1萬以上(如：1萬至20萬程度)為佳。水之添加量可使用於孔隙徑的調整，藉由增加添加量便可使直徑變大。

將具有上述組成之混合溶液使用為高分子溶液，在將其於基板上澆注成膜片狀之後再導入凝固液，並經相轉換便可均質地形成微小孔。

在本發明中，當將高分子溶液澆注成膜片狀之際，最好將該膜片在相對溼度70至100%、溫度15至90℃的環境下，保持0.2至15分鐘之後，再導入由高分子成分之非溶劑所構成凝固液中。更佳的條件為相對溼度90至100%、溫度30至80℃，特別佳的條件為相對溼度100%(如：95至100%)、溫度40至70℃。當空氣中的水量較少於上述條件的話，將發生膜片開孔率不足的惡況。

藉由將澆注後之膜片置於上述條件中，特別可提升該膜片基板側表面的背面表面(亦有稱「膜片之空氣側表面」的情況)之開孔率。開孔率提昇的理由可認為乃因藉由置於加濕下，水分將從膜片表面滲入內部，而有效促進混合溶液之相分離的緣故所致。

使用於相轉換法的凝固液，僅要使高分子成分產生凝固之溶劑的話便可，可依使用為高分子成分的聚合物種類而適當選擇，可採用如：水；甲醇、乙醇等一元醇、甘油等多元醇等醇類；聚乙二醇等水溶性高分子；以及該等之混合物等。

依照本發明之製造方法的話，將可獲得開孔率高，且形成均質之微小孔的多孔質膜片。以下，針對經本發明之製造方法而所獲得多孔性膜片進行說明。

多孔性膜片的厚度譬如 5 至 200 μm ，最好為 10 至 100 μm ，尤以 20 至 80 μm 為佳。若厚度過薄的話，膜片的機械強度將嫌不足；反之，若過厚的話，頗難均勻的控制孔徑分佈。

多孔性膜片中所存在微小孔的平均孔徑(=膜片表面的平均孔徑)，依用途之不同，較佳尺寸亦有所不同，通常為 0.01 至 10 μm ，最好為 0.05 至 5 μm 。若尺寸過小的話，透過性能將惡化；若過大的話，將發生分離濃縮效率降低等不良現象。此外，當在多孔部中填充著功能性材料的情況時，最好可填充次微米至微米單位之分解能者，因此上述平均孔徑乃屬較佳範圍。若過小的話，將發生無法填充功

將嫌不足，且因為無法填充功能性材料，所以將無法發揮其功能。反之，純水透過速度大於此範圍的話，機械性強度將有劣化的可能。

較佳的多孔性膜片係存在有多數具連通性微小孔的多孔性膜片，該膜片厚度為 5 至 200 μm ，而相關膜片的二表面之表面平均孔徑 0.01 至 10 μm ，表面的平均孔徑 A 與內部的平均孔徑 B 之比率 A/B 為 0.3 至 3，且表面的平均開孔率 C 與內部的平均開孔率 D 之比率 C/D 為 0.7 至 1.5。

表面的平均孔徑 A 與內部的平均孔徑 B 之比率 A/B、及表面的平均開孔率 C 與內部的平均開孔率 D 之比率 C/D，最好 A/B 為 0.5 至 2 且 C/D 為 0.75 至 1.4，尤以 A/B 為 0.6 至 1.5 且 C/D 為 0.8 至 1.3 為佳。若該等比率過小的話，透過性能將劣化，且將有無法充分填充功能性材料的情況發生。反之，若過大的話，分離特性將惡化，且將有發生功能性材料填充不均等不良狀況的可能。

較佳多孔性膜片的其他態樣，乃多數存在具有連通性微小孔的多孔性膜片，該膜片厚度為 5 至 200 μm ，膜片的雙面平均孔徑 A^1, A^2 均為 0.01 至 10 μm ，膜片的雙面平均開孔率 C^1, C^2 均在 48% 以上，且其中一表面(譬如基板側表面)的平均孔徑 A^1 與另一表面(譬如空氣側表面)的平均孔徑 A^2 之比率 A^1/A^2 為 0.3 至 3，而其中一表面的平均開孔率 C^1 與另一表面的平均開孔率 C^2 之比率 C^1/C^2 為 0.7 至 1.5。

其中一表面的平均孔徑 A^1 與另一表面的平均孔徑 A^2

之比率 A^1/A^2 、及其中一表面的平均開孔率 C^1 與另一表面的平均開孔率 C^2 之比率 C^1/C^2 ，最好 A^1/A^2 為 0.5 至 2 且 C^1/C^2 為 0.75 至 1.4，尤以 A^1/A^2 為 0.6 至 1.5 且 C^1/C^2 為 0.8 至 1.3 為佳。若該等比率過小的話，透過性能將劣化，且將有無法充分填充功能性材料的情況發生。反之，若過大的話，分離特性將惡化，且將有發生功能性材料填充不均等不良狀況的可能性。

多孔性膜片之微小孔的直徑、空孔率、透氣度、開孔率，如上述藉由適當選擇所採用的基板、水溶性聚合物種類或量、水使用量、澆注時的溼度、溫度及時間等條件，便可調整為所需之值。

依照本發明之方法的話，特別就平均孔徑及平均開孔率而言，可輕易獲得表面與內部之比率、及基板側表面與空氣側表面之比率，在上述範圍內之特性的多孔性膜片。

[實施方式]

以下，根據實施例更詳盡的說明本發明，惟本發明並不僅限定於該等實施例。另外，表面張力的測量、及所獲得膜片的評估，乃如下述方式實施。該等結果如表 1 所示。表 1 中，「Sa-Sb」係指構成該多孔性膜片的高分子表面張力 Sa 與基板表面張力 Sb 間的差值。此外，「-」係指因為微小孔呈不定形狀態而無法計算出。

表面張力

採用 POLYMER HANDBOOK(第三版，JOHN WILEY&SONS)、化學工業便覽(修訂版第 5 版，丸善股份

有限公司)中所揭示的數值。相關此書中所未記載的物質，則製成聚合物單體(或聚合物摻合物)的均勻膜片，並依據 JIS K6768 進行測量。在實施例中，當表示採用後述方法所測得表面張力之情況時，便附記「:測量值」。

透氣度

採用 YOSHIMITSU 公司製的 Gurley's Densometer，依據 JIS P8117 進行測量。其中，因為測量面積乃使用標準的 1/10 裝置，因此依據 JIS P8117 附註書 1，求取換算為標準的葛利值。

純水透過速度

採用 Amicon 公司製的 STIRRED ULTRAFILTRATION CELLS MODELS 8200 之平膜用過濾器進行評估。透過面積為 28.7cm^2 。另外，評估之際，在透過側以裝配濾紙取代隔板，儘可能的排除透過側的阻力。在壓力 0.5kg/cm^2 下進行測量並換算。測量溫度 25°C 。

表面平均孔徑 A

從電子顯微鏡照片，針對膜片表面的任意 30 點以上之孔測量其面積，首先，將其平均值設定為平均孔面積 S_{ave} 。其次，從下式換算為假設此孔為正圓時的孔徑，並將此值設定為平均孔徑。其中， π 係指圓周率。

表面的平均孔徑 $A = 2 \times (S_{ave} / \pi)^{1/2}$

內部平均孔徑 B

首先，將膜片在液態氮溫度下進行破裂，而裸露出膜片截面。如經該方法而膜片尚無法破裂時，便預先將膜片

以水潤濕的狀態下，再於液態氮溫度下進行破裂，而裸露出膜片截面。所獲得膜片截面當作電子顯微鏡用樣本，採用如同上述求取表面平均孔徑相同的方法，求取平均孔徑。

表面最大孔徑

從膜片表面的電子顯微鏡照片中，任意選取 5 個 $20 \times 20 \mu\text{m}$ 面積的處所，換算為假設其中所存在孔為正圓時的孔徑，將其中最大值設定為最大孔徑。另外，使用下式以換算。其中， S_{max} 係所觀察到孔之中，具最大面積者的值。 π 係指圓周率。

$$\text{孔徑} = 2 \times (S_{\text{max}} / \pi)^{1/2}$$

內部最大孔徑

首先，將膜片在液態氮溫度下進行破裂，而裸露出膜片截面。如經該方法而膜片尚無法破裂時，便預先將膜片以水潤濕的狀態下，再於液態氮溫度下進行破裂，而裸露出膜片截面。所獲得膜片截面當作電子顯微鏡用樣本，採用如同上述求取表面最大孔徑相同的方法，求取最大孔徑。

表面平均開孔率 C

表面平均開孔率係從膜片表面的電子顯微鏡照片中，任意選取 $20 \times 20 \mu\text{m}$ 面積，換算為其中所存在孔的總計面積，佔整體的比率。此操作乃針對任意 5 個處所實施，並求取平均值。

內部平均開孔率 D(=空孔率)

膜片的內部平均開孔率係由下式求得。其中， V 係指膜片體積， W 係指膜片重量， ρ 係指膜片素材的密度，聚醯胺醯亞胺的密度為 $1.45(\text{g}/\text{cm}^3)$ ，聚醚磺的密度為 $1.37(\text{g}/\text{cm}^3)$ ，後述實施例 6 中所採用的聚醯胺醯亞胺與聚醚磺摻合物的密度為 $1.43(\text{g}/\text{cm}^3)$ 。

$$\text{內部平均開孔率 } D(\%) = 100 - 100 \times W(\rho \cdot V)$$

另外，在上述評估方法中，平均孔徑、最大孔徑、及平均開孔率係僅以電子顯微鏡照片中最靠眼前的微小孔為對象而求取，將照片深處所觀看到的微小孔設為對象外。

實施例 1

採用東洋紡織公司製造之商品名「派羅斯馬克斯 HR11NN」(醯胺醯亞胺系聚合物、聚合物單體的表面張力 $42\text{mN}/\text{m}(=\text{dyn}/\text{cm})$:測量值、固形份濃度 15 重量%、溶劑 NMP、溶液黏度 $20\text{dPa} \cdot \text{s}/25^\circ\text{C}$)，相對於此溶液 100 重量份，添加水溶性聚合物之聚乙烷基吡咯烷酮(分子量 5 萬)30 重量份，而形成製膜用原液。將此原液設定為 25°C ，並採用塗膜器(film applicator)澆注於鐵氟龍(註冊商標)製基板上(表面張力 $24\text{mN}/\text{m}(=\text{dyn}/\text{cm})$)。澆注係在 30°C 、80%RH 環境下實施，經澆注後迅速的在溼度約 100%、溫度 45°C 容器中保持 4 分鐘。然後，浸漬於水中而凝固，接著施行乾燥而獲得多孔性膜片。在此操作中，澆注時的塗膜器與鐵氟龍(註冊商標)製基板間的間隙設定為 $127\mu\text{m}$ ，所獲得膜片厚度約 $50\mu\text{m}$ 。

經觀察所獲得膜片的膜構造結果，澆注時接觸到基板

的膜片表面(膜片之基板側表面)中所存在孔之平均孔徑 A^1 約 $0.9\mu\text{m}$ ，最大孔徑 $2.5\mu\text{m}$ ，平均開孔率 C^1 約 65%，澆注時未接觸到基板的膜片表面(膜片之空氣側表面)中所存在孔之平均孔徑 A^2 約 $1.1\mu\text{m}$ ，最大孔徑 $2.7\mu\text{m}$ ，平均開孔率 C^2 約 70%，膜片內部大致呈均質狀態，整體存在有平均孔徑 B 約 $1.0\mu\text{m}$ 、最大孔徑 $1.8\mu\text{m}$ 之具連通性微小孔。此外，膜片內部的平均開孔率 D 為 70%。經測量透過性能，結果顯示葛利-透氣度 9.5 秒、純水透過速度 $9.8 \times 10^{-9} \text{m} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ [=60 公升 / ($\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$ at 25°C)] 的優越性能。

實施例 2

除將實施例 1 中，澆注用基板以聚丙烯製基板(表面張力 29mN/m (= dyn/cm))取代鐵氟龍(註冊商標)製基板之外，其餘均施行如同實施例 1 相同的操作，獲得膜片。

經觀察所獲得膜片的膜構造結果，膜片之基板側表面中所存在孔之平均孔徑 A^1 約 $0.7\mu\text{m}$ ，最大孔徑 $1.8\mu\text{m}$ ，平均開孔率 C^1 約 50%，膜片之空氣側表面中所存在孔之平均孔徑 A^2 約 $1.0\mu\text{m}$ ，最大孔徑 $2.5\mu\text{m}$ ，平均開孔率 C^2 約 70%，膜片內部大致呈均質狀態，整體存在有平均孔徑 B 約 $1.0\mu\text{m}$ 、最大孔徑 $2.0\mu\text{m}$ 之具連通性微小孔。此外，膜片內部的平均開孔率 D 約為 70%。經測量透過性能，結果顯示葛利-透氣度 10.0 秒、純水透過速度 $9.0 \times 10^{-9} \text{m} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ [=55 公升 / ($\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$ at 25°C)] 的優越性能。

實施例 3

除將實施例 1 中，澆注用基板以帝人杜邦公司製造之

PET 薄片(S 型、表面張力 $39\text{mN/m}(=\text{dyn/cm})$:測量值)取代鐵氟龍(註冊商標)製基板，之外，其餘均施行如同實施例 1 相同的操作而獲得膜片。

經觀察所獲得膜片的膜構造結果，膜片之基板側表面中所存在孔之平均孔徑 A^1 約 $0.9\mu\text{m}$ ，最大孔徑 $2.5\mu\text{m}$ ，平均開孔率 C^1 約 70%，膜片之空氣側表面中所存在孔之平均孔徑 A^2 約 $1.0\mu\text{m}$ ，最大孔徑 $2.7\mu\text{m}$ ，平均開孔率 C^2 約 70%，膜片內部大致呈均質狀態，整體存在有平均孔徑 B 約 $1.0\mu\text{m}$ 、最大孔徑 $2.0\mu\text{m}$ 之具連通性微小孔。此外，膜片內部的平均開孔率 D 約為 70%。經測量透過性能，結果顯示葛利-透氣度 10.0 秒、純水透過速度 $9.0 \times 10^{-9}\text{m} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ [=55 公升 / ($\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm at } 25^\circ\text{C}$)] 的優越性能。

實施例 4

除將實施例 2 中，製膜用原液採用在聚醚磺(住友化學公司製、商品名「5200P」；表面張力 $46\text{mN/m}(=\text{dyn/cm})$:測量值)15 重量份中，添加聚乙烷基吡咯烷酮(分子量 36 萬)10 重量份、及 NMP75 重量份之外，其餘均施行如同實施例 2 相同的操作而獲得膜片。

經觀察所獲得膜片的膜構造結果，膜片之基板側表面中所存在孔之平均孔徑 A^1 約 $1.3\mu\text{m}$ ，最大孔徑 $2.5\mu\text{m}$ ，平均開孔率 C^1 約 65%，膜片之空氣側表面中所存在孔之平均孔徑 A^2 約 $0.8\mu\text{m}$ ，最大孔徑 $1.7\mu\text{m}$ ，平均開孔率 C^2 約 50%，膜片內部大致呈均質狀態，整體存在有平均孔徑 B 約 $2.0\mu\text{m}$ 、最大孔徑 $3.0\mu\text{m}$ 之具連通性微小孔。此外，膜片

內部的平均開孔率 D 約為 70%。經測量透過性能，結果顯示葛利-透氣度 29 秒、純水透過速度 $3.3 \times 10^{-9} \text{m} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ [=20 公升 / ($\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm at } 25^\circ\text{C}$)] 的優越性能。

實施例 5

除將實施例 4 中，澆注用基板以帝人杜邦公司製 PET 薄片 (S 型、表面張力 39mN/m (=dyn/cm): 測量值) 取代聚丙烯製基板，之外，其餘均施行如同實施例 4 相同的操作而獲得膜片。

經觀察所獲得膜片的膜構造結果，膜片之基板側表面中所存在孔之平均孔徑 A^1 約 $2.3 \mu\text{m}$ ，最大孔徑 $3.6 \mu\text{m}$ ，平均開孔率 C^1 約 65%，膜片之空氣側表面中所存在孔之平均孔徑 A^2 約 $0.8 \mu\text{m}$ ，最大孔徑 $1.7 \mu\text{m}$ ，平均開孔率 C^2 約 50%，膜片內部大致呈均質狀態，整體存在有平均孔徑 B 約 $2.0 \mu\text{m}$ 、最大孔徑 $5.1 \mu\text{m}$ 之具連通性微小孔。此外，膜片內部的平均開孔率 D 約為 70%。經測量透過性能，結果顯示葛利-透氣度 27 秒、純水透過速度 $3.9 \times 10^{-9} \text{m} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ [=24 公升 / ($\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm at } 25^\circ\text{C}$)] 的優越性能。

實施例 6

將在東洋紡織公司製商品名「派羅斯馬克斯 HR11NN」(醯胺醯亞胺系聚合物、聚合物單體的表面張力 42mN/m (=dyn/cm): 測量值、固形份濃度 15 重量%、溶劑 NMP、溶液黏度 $20 \text{dPa} \cdot \text{s}/25^\circ\text{C}$) 100 重量份中，添加聚乙烯基吡咯烷酮(分子量 5 萬) 25 重量份的溶液，設定為 A 液。將在聚醚磺(住友化學公司製、商品名「5200P」; 表面

張力 46mN/m (= dyn/cm):測量值)15 重量份中，添加 NMP85 重量份而所獲得混合液 100 重量份中，添加聚乙烷基吡咯烷酮(分子量 5 萬)25 重量份的溶液，設定為 B 液。

除將實施例 2 中，製膜用原液改為採用聚醯胺醯亞胺與聚醚磺(A 液:B 液=3:1(重量比);聚醯胺醯亞胺:聚醚磺=3:1(重量比))的混合液(摻合聚合物的表面張力 45mN/m (= dyn/cm):測量值)之外，其餘均施行如同實施例 2 相同的操作，獲得膜片。

經觀察所獲得膜片的膜構造結果，膜片之基板側表面中所存在孔之平均孔徑 A^1 約 $0.9\mu\text{m}$ ，最大孔徑 $1.8\mu\text{m}$ ，平均開孔率 C^1 約 70%，膜片之空氣側表面中所存在孔之平均孔徑 A^2 約 $2.0\mu\text{m}$ ，最大孔徑 $4.4\mu\text{m}$ ，平均開孔率 C^2 約 70%，膜片內部大致呈均質狀態，整體存在有平均孔徑 B 約 $2.0\mu\text{m}$ 、最大孔徑 $3.0\mu\text{m}$ 之具連通性微小孔。此外，膜片內部的平均開孔率 D 約為 70%。經測量透過性能，結果顯示葛利-透氣度 9.3 秒、純水透過速度 $1.1 \times 10^{-8} \text{m} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ [= $65 \text{公升}/(\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm at } 25^\circ\text{C})$]的優越性能。

比較例 1

除將實施例 1 中，澆注用基板以玻璃製基板(表面張力 100mN/m (= dyn/cm))取代鐵氟龍(註冊商標)製基板，之外，其餘均施行如同實施例 1 相同的操作而獲得膜片。

經觀察所獲得膜片的膜構造結果，膜片之基板側表面中所存在孔之平均孔徑 A^1 約 $0.3\mu\text{m}$ ，最大孔徑 $0.6\mu\text{m}$ ，平均開孔率 C^1 約 40%，膜片之空氣側表面中所存在孔之平均

孔徑 A^2 約 $1.0\mu\text{m}$ ，最大孔徑 $2.5\mu\text{m}$ ，平均開孔率 C^2 約 70%，膜片內部大致呈均質狀態，整體存在有平均孔徑 B 約 $1.0\mu\text{m}$ 、最大孔徑 $2.0\mu\text{m}$ 之具連通性微小孔。此外，膜片內部的平均開孔率 D 約為 70%。由上述，膜片之基板側表面中所存在的微小孔，較小於膜片之空氣側表面與內部中所存在的微小孔，且開孔率偏低，膜片整體缺乏均質性。

比較例 2

除將實施例 1 中，澆注用基板以鋁製基板(表面張力 $914\text{mN/m}(=\text{dyn/cm})$)取代鐵氟龍(註冊商標)製基板，之外，其餘均施行如同實施例 1 相同的操作而獲得膜片。

經觀察所獲得膜片的膜構造結果，膜片之基板側表面中所存在孔屬於頗難計算出平均孔徑 A^1 程度的不定形。另外，其平均開孔率 C^1 推測在 10% 以下。膜片之空氣側表面中所存在孔之平均孔徑 A^2 約 $1.3\mu\text{m}$ ，最大孔徑 $2.7\mu\text{m}$ ，平均開孔率 C^2 約 70%，膜片內部大致呈均質狀態，整體存在有平均孔徑 B 約 $1.2\mu\text{m}$ 、最大孔徑 $2.2\mu\text{m}$ 之具連通性微小孔。此外，膜片內部的平均開孔率 D 約為 70%。由上述，膜片在空氣側表面與內部相比較之下，膜片之基板側表面的開孔率偏低，且呈現特殊相狀，膜片整體缺乏均質性。

比較例 3

除將實施例 4 中，澆注用基板改為採用玻璃製基板(表面張力 $100\text{mN/m}(=\text{dyn/cm})$)之外，其餘均施行如同實施例 4 相同的操作而獲得膜片。

經觀察所獲得膜片的膜構造結果，膜片之基板側表面

中所存在孔之平均孔徑 A^1 約 $1.2\mu\text{m}$ ，最大孔徑 $2.0\mu\text{m}$ ，平均開孔率 C^1 在 10% 以下，膜片之空氣側表面中所存在孔之平均孔徑 A^2 約 $0.8\mu\text{m}$ ，最大孔徑 $1.9\mu\text{m}$ ，平均開孔率 C^2 約 50%，整體存在有平均孔徑 B 約 $2.0\mu\text{m}$ 、最大孔徑 $3.5\mu\text{m}$ 之具連通性微小孔。此外，膜片內部的平均開孔率 D 約為 70%。由上述，膜片之基板側表面的開孔率偏低，膜片整體缺乏均質性。

比較例 4

除將實施例 4 中，澆注用基板以鋁製基板(表面張力 $914\text{mN/m}(=\text{dyn/cm})$)取代鐵氟龍(註冊商標)製基板，之外，其餘均施行如同實施例 4 相同的操作以獲得膜片。

經觀察所獲得膜片的膜構造結果，膜片之基板側表面中所存在孔屬於頗難計算出平均孔徑 A^1 程度的不定形。另外，其開孔率 C^1 推測在 10% 以下。膜片之空氣側表面中所存在孔之平均孔徑 A^2 約 $0.9\mu\text{m}$ ，最大孔徑 $2.1\mu\text{m}$ ，平均開孔率 C^2 約 50%，整體存在有平均孔徑 B 約 $2.2\mu\text{m}$ 、最大孔徑 $3.6\mu\text{m}$ 之具連通性微小孔。此外，膜片內部的平均開孔率 D 約為 70%。由上述，膜片在空氣側表面與內部之相比較下，膜片之基板側表面的開孔率偏低，且呈現特殊相狀，膜片整體缺乏均質性。

表 1

	Sa-Sb [dyn/cm]	基板側表面			空氣側表面			內部			表面/內部				基板側/空氣側		
		平均 孔 徑 A'	最 大 孔 徑	平均 開 孔 率 C'	平均 孔 徑 A ²	最 大 孔 徑	平均 開 孔 率 C ²	平均 孔 徑 B	最 大 孔 徑	平均 開 孔 率 D	平均孔徑比		平均開孔率比		平均 孔 徑 比 $\frac{A'}{A^2}$	平均 開 孔 率 比 $\frac{C'}{C^2}$	
											基板側 $\frac{A'}{B}$	空氣側 $\frac{A^2}{B}$	基板側 $\frac{C'}{D}$	空氣側 $\frac{C^2}{D}$			
		[μm]		[μm]		[%]		[μm]		[%]							
				[μm]		[%]		[μm]		[%]		[μm]		[%]			
實 施 例	1	18	0.9	2.5	65	1.1	2.7	70	1.0	1.8	70	0.9	1.1	0.93	1.0	0.82	0.93
	2	13	0.7	1.8	50	1.0	2.5	70	1.0	2.0	70	0.7	1.0	0.71	1.0	0.70	0.71
	3	3	0.9	2.5	70	1.0	2.7	70	1.0	2.0	70	0.9	1.0	1.0	1.0	0.90	1.0
	4	17	1.3	2.5	65	0.8	1.7	50	2.0	3.0	70	0.65	0.4	0.93	0.71	1.63	1.3
	5	7	2.3	3.6	65	0.8	1.7	50	2.0	5.1	70	1.15	0.4	0.93	0.71	2.88	1.3
	6	16	0.9	1.8	70	2.0	4.4	70	2.0	3.0	70	0.45	1.0	1.0	1.0	0.45	1.0
比 較 例	1	- 58	0.3	0.6	40	1.0	2.5	70	1.0	2.0	70	0.3	1.0	0.57	1.0	0.3	0.57
	2	-872	—	—	<10	1.3	2.7	70	1.2	2.2	70	—	1.1	<0.14	1.0	—	—
	3	- 54	1.2	2.0	<10	0.8	1.9	50	2.0	3.5	70	0.6	0.4	<0.14	0.71	1.5	—
	4	-868	—	—	<10	0.9	2.1	50	2.2	3.6	70	—	0.41	<0.14	0.71	—	—

【產業上可利用性】

本發明之多孔性膜片除可利用於精密過濾、分離濃縮等膜分離技術方面，尚藉由將其空孔中填充著功能性材料，便可使用於電池用隔離膜、電解電容器、電路用基板等廣範圍用途的基板材料。

伍、中文發明摘要：

本發明的多孔性膜片之製造方法，其特徵係將高分子溶液在基板上澆注成膜片狀，而利用相轉換法而製造多孔性膜片的方法，乃採用構成該多孔性膜片的高分子表面張力 S_a [mN/m] 與基板表面張力 S_b [mN/m] 間之差 ($S_a - S_b$)，在 -10 以上的高分子及基板。依照本方法的話，可獲得膜片表面開孔率偏高，且膜片表面至內部具有均質微小孔的多孔性膜片。本發明的多孔性膜片，係存在有多數具連通性微小孔的多孔性膜片，該膜片厚度為 5 至 200 μm ，而相關膜片的二表面則表面平均孔徑 0.01 至 10 μm ，表面的平均孔徑 A 與內部的平均孔徑 B 之比率 (A/B) 為 0.3 至 3，且表面的平均開孔率 C 與內部的平均開孔率 D 之比率 C/D 為 0.7 至 1.5。

陸、英文發明摘要：

This invention provides a method for making a porous film, by pouring a solution of a polymeric material on to a substrate to form a film, and performing a phase transfer to become a porous film. The polymeric material and the substrate are so selected that the difference ($S_a - S_b$) between the surface tension S_a (mN/m) of the polymeric material constituting the porous film and the surface tension of the substrate S_b [mN/m] is more than -10. According to the method of this invention, a porous film having a film surface with high rate of pores, and homogeneous micropores from the film surface through the interior of the film.

The porous film of this invention is a porous film which has a number of micropores communicating with each other, and is characterized in having a thickness of film = 5~200 μm , an average diameter of the pores at the surface of the two surfaces of the film = 0.01~10 μm , a ratio (A/B) of the surface average pore diameter A to the inner average pore diameter B = 0.3~3, and a ratio C/D of the average rate of pores at the surface C to the average rate of pores at the interior D = 0.7~1.5.

柒、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

85年3月9日 修正
補充

能性材料等不良現象；反之，若過大的話，則頗難控制次微米至微米單位。此外，膜片表面的最大孔徑最好為 $15\mu\text{m}$ 以下。

多孔性膜片之內部平均開孔率(空孔率)係如 30 至 80%，最好為 40 至 80%，尤以 45 至 80% 為佳。若空孔率過低的話，透過性能將嫌不足，且即便填充功能性材料亦仍無法發揮功能。反之，若空孔率過高的話，將有機械強度惡化的可能性。此外，多孔性膜片之表面平均開孔率(表面開孔率)係如 48% 以上(譬如：48 至 80%)，最好為 60 至 80% 程度。若表面開孔率過低的話，透過性能將嫌不足，且即便填充功能性材料亦仍無法充分發揮功能。反之，若表面開孔率過高的話，機械強度將容易惡化。

再者，膜片中所存在微小孔的連通性係可以如表示透氣度的葛利值(Gurley value)、及純水透過速度等為指標。多孔性膜片的葛利值係如 0.2 至 29 秒/100cc，最好為 1 至 25 秒/100cc，特別以 1 至 18 秒/100cc 為佳。若大於此數值的話，因為實用上的透過性能將嫌不足，且無法充分填充著功能性材料，因此將無法發揮其功能。反之，若小於此數值的話，機械性強度將有劣化的可能。此外，純水透過速度譬如 1.3×10^{-9} 至 $1.1 \times 10^{-7} \text{m} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ [=8 至 700 升/($\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$)]，最好為 3.3×10^{-9} 至 $1.1 \times 10^{-7} \text{m} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ [=20 至 700 升/($\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$)]，尤以 4.9×10^{-9} 至 $8.2 \times 10^{-8} \text{m} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ [=30 至 500 升/($\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}$)] 為佳。若純水透過速度低於此範圍的話，實用上的透過性能

公告本

第 92123117 號專利申請案
年(99)月 6 日(22 日)

拾、申請專利範圍：

1. 一種多孔性膜片之製造方法，係厚度為 10 至 200 μm 、透氣度之葛利值(Gurley value)為 0.2 至 29 秒/100 cc，存在有多數具連通性微小孔且內部之平均開孔率 $D(\%)$ 為 45 至 80% 的多孔性膜片之製造方法，其特徵在於：將由構成多孔性膜片之素材的高分子成分 8 至 25 重量%、分子量為 1000 以上之水溶性聚合物 10 至 50 重量%、水 0 至 10 重量%、及水溶性極性溶劑 30 至 82 重量%所構成的混合溶液當作高分子溶液，並在將此高分子溶液在基板上澆注成膜片狀之後，再導入水、醇或是此等之混合物的凝固液中，並使進行相轉換而獲得，其中，採用構成該多孔性膜片的高分子表面張力 $S_a[\text{mN/m}]$ 與基板表面張力 $S_b[\text{mN/m}]$ 間之差 $(S_a - S_b)$ 在 -10 以上的高分子及基板。
2. 如申請專利範圍第 1 項之多孔性膜片之製造方法，其中，係包含有：在將高分子溶液澆注成膜片狀之際，將該膜片在相對溼度 70 至 100%、溫度 15 至 90°C 的環境下，保持 0.2 至 15 分鐘之後，再導入前述凝固液中的步驟。
3. 如申請專利範圍第 1 項之多孔性膜片的製造方法，其中，該膜片厚度為 10 至 200 μm ，透氣度之葛利值為 0.2 至 29 秒/100 cc，而相關膜片的二表面之表面平均孔徑為 0.01 至 10 μm ，表面的平均孔徑 A 與內部的平均孔徑 B 之比率 A/B 為 0.3 至 3，且表面的平均開孔率 C 與

內部的平均開孔率 D 之比率 C/D 為 0.7 至 1.5 者。

4. 如申請專利範圍第 1 項之多孔性膜片的製造方法，其中，該膜片厚度為 10 至 200 μm ，透氣度之葛利值為 0.2 至 29 秒/100 cc，膜片的雙面平均孔徑 A^1, A^2 均為 0.01 至 10 μm ，膜片的雙面平均開孔率 C^1, C^2 均在 48% 以上，且其中一表面的平均孔徑 A^1 與另一表面的平均孔徑 A^2 之比率 A^1/A^2 為 0.3 至 3，而其中一表面的平均開孔率 C^1 與另一表面的平均開孔率 C^2 之比率 C^1/C^2 為 0.7 至 1.5 的多孔性膜片。