

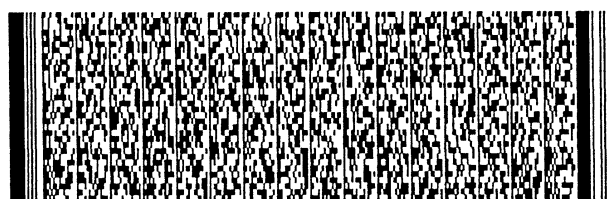
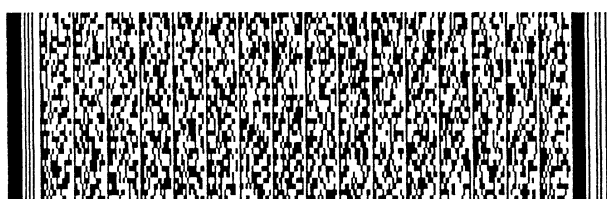
五、發明說明 (16)

在敘述於USSN 60,117,854之發明中，控制溶劑在離開模端時由中空纖維之至少一個表面蒸發組合較高聚合物固體溶液及浸漬擠製法，以由全氟化熱塑性聚合物製造內徑有表皮不對稱中空纖維多孔性薄膜。對於此具體實施例，以之連續地進料至內腔內徑中之固定壓力氣體維持內腔。在此具體實施例中，超熱溶劑只要由模出現則在內腔內部蒸發。溶劑之損失造成內腔內表面之表面固體濃度增加。在熔化物驟冷時，在內腔表面上形成非常薄之表皮，同時其餘薄膜由於其浸於冷卻或驟冷浴中（其防止porogen在外表面消失且防止在外表面上形成表皮）而形成微孔性結構。

為了製造在外表面上具表皮之不對稱有表皮全氟化熱塑性中空纖維膜，改變上述方法使得在進入冷卻浴之前，內腔充滿液體以防止內表面之蒸發且外表面以非常短之空氣間隙暴露於大氣。充滿內腔之液體可為在擠製過程時不沸騰或過度蒸發之液體。較佳液體為礦物油，及酞酸二辛酯，最佳液體為低分子量飽和氯三氟烴聚合物。

為了製造全氟化熱塑性微孔性中空纖維膜，使用1999年1月29日提出之美國專利申請案序號60/117,852之教示。此申請案提供得自全氟化熱塑性聚合物，更特別是聚（四氟乙烯-共-全氟（烷基乙烯基醚）），（聚PTFE-CO-PFVAE）或聚（四氟乙烯-共-六氟丙烯）（FEP），或這些聚合物之摻合物之高通量，無表皮中空纖維多孔性薄膜，更特別地，微孔性薄膜。

茲提供一種製造這些薄膜之方法。此方法基於製造多孔



圖式

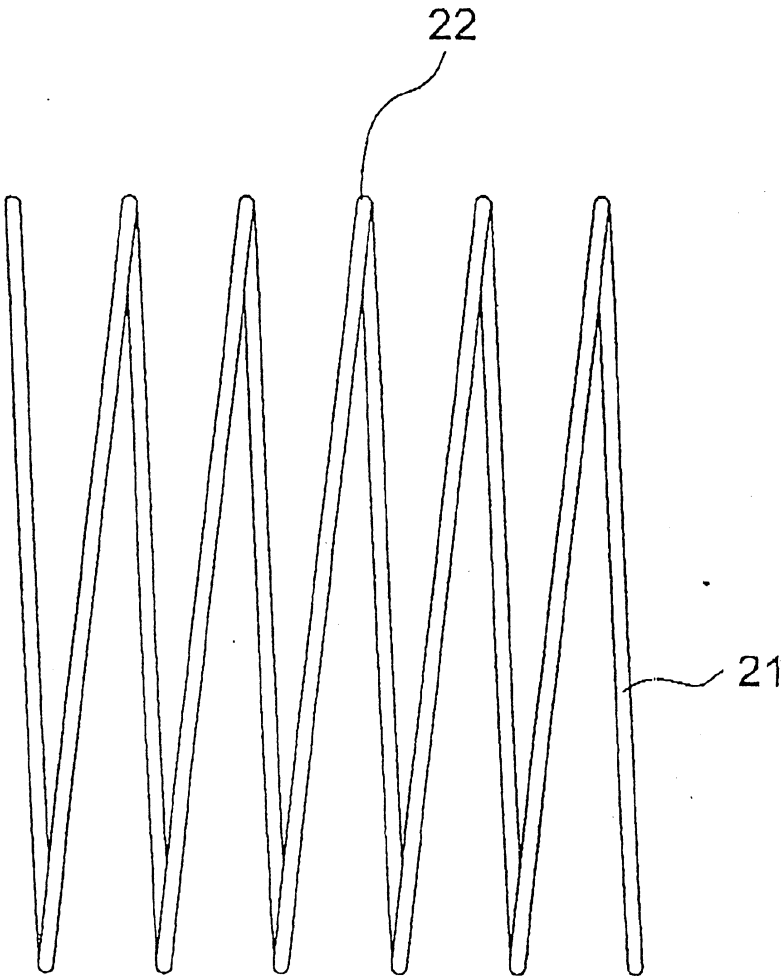


圖 2b

圖式

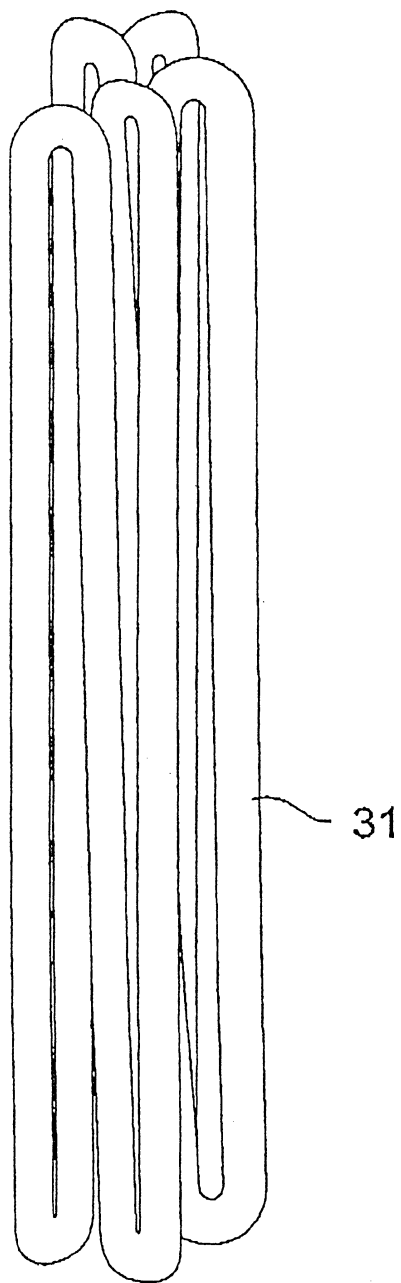


圖 3

91 11 18

(B)

91 年 11 月 18 日

修正

申請日期：	案號：089101494
類別：	

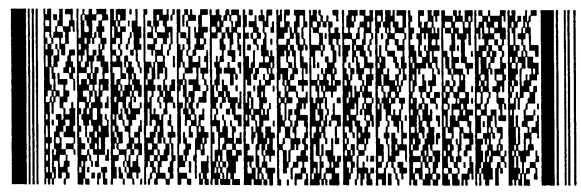
(以上各欄由本局填註)

	公 告 本	發明專利說明書	531428
--	--------------	----------------	--------

一、 發明名稱	中 文	液-液相接觸器及其使用和製造方法
	英 文	FLUID-FLUID PHASE CONTACTORS AND METHODS OF USING AND MAKING THE SAME

二、 發明人	姓 名 (中文)	1. 陳郭森 2. 查 P. 多
	姓 名 (英文)	1. KWOK-SHUN CHENG 2. CHA P. DOH
	國 籍	1. 美國 2. 美國
	住、居所	1. 美國新漢布夏州納夏亞市菲德瑞路7號 2. 美國麻州桑布利市亞倫路43號

三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	1. 美商密科理股份有限公司
	姓 名 (名稱) (英文)	1. MYKROLIS CORPORATION
	國 籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國麻州比勒瑞卡市康寇路129號
	代表人 姓 名 (中文)	1. 彼得 W. 瓦寇特
	代表人 姓 名 (英文)	1. PETER W. WALCOTT



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

1999/01/29 60/117,932

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)

發明之領域

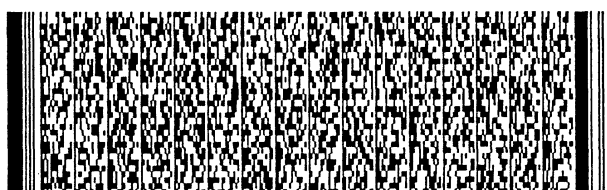
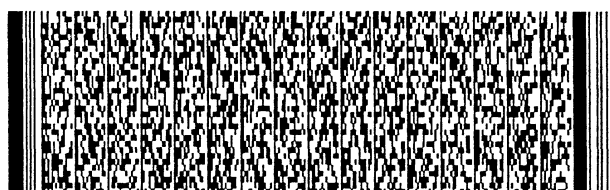
本發明係關於用於相分離及其他相接觸應用之中空纖維膜接觸器。此接觸器由全氟化熱塑性聚合材料製造，具有高包裝密度而提供高度有用接觸面積，及以低表面張力之液體操作之能力。

發明之背景

液-氣接觸器被用以將一或更多種可溶性物質由一相轉移至另一相。習知接觸器之實例為包裝紙巾，板式管柱及濕壁管柱。在這些系統中，自氣流中氣體吸收一或更多種成份乃藉由在包裝紙巾與板式管柱中將逆流流動之如氣泡之氣體分配至液體中而完成。除了溶解度考量，藉由氣體流動氣泡之相對流速與有效表面積而控制吸收效率。在濕壁接觸器中，氣流流經在垂直管內壁上之向下液流。使用氣體汽提以將溶於液體中之氣體轉移成為氣流。類似之接觸器用於氣體汽提。

習知接觸器具有許多缺點。其中主要為無法以廣泛之範圍獨立地改變個別氣體與液體流動之事實。盤式管柱趨向在低氣體流動滴水及在高液體流動溢出之問題。包裝紙巾可在高流速時溢出。在包裝紙巾中使用低液體流速造成通道效應及降低之有效表面積。過度之起泡或泡沫形成可造成方法不效率。濕壁接觸器具有固有之低質量轉移係數，並且在高氣體流速溢出。薄膜接觸器之發展已克服這些缺點。

薄膜接觸器為經其將兩個流體相流動藉可使被轉移氣體穿透之薄膜分離之裝置。如果使用微孔性薄膜，較佳方法



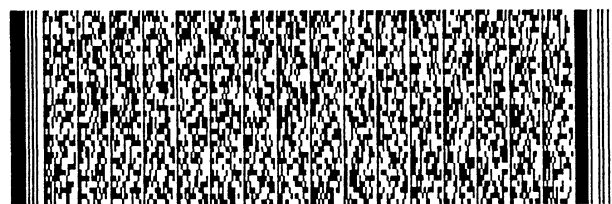
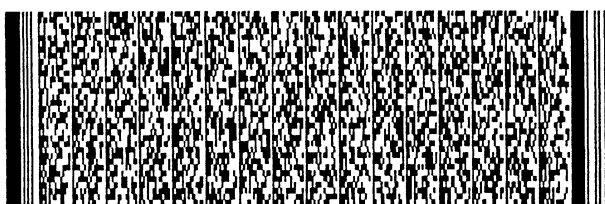
五、發明說明 (2)

依賴薄膜材料之不濕化特徵及防止液體侵入孔中而充滿之孔度。然後視此方法為吸收或汽提而定，經充氣孔發生進出液體之氣體轉移。如果使用非多孔性薄膜，氣體轉移藉由薄膜之非多孔性層之擴散速率控制。在一些情形，如自超純水去除氧，以真空代替汽提氣體流動而完成氣體汽提。雖然其他之薄膜幾何可用於此用途，中空纖維膜理想地適合作為接觸器。

中空纖維多孔性薄膜為包含外徑，內徑，其間之多孔性壁厚之管柱纖維。內徑界定纖維之中空部份且用以載一種流體。對於所謂之管側接觸，液相流經有時稱為內腔之中空部份，並且與圍繞纖維之氣相維持分離。在殼側接觸中，液相圍繞外徑及纖維之表面且氣相流經內腔。

中空纖維膜之外或內表面可為有表皮或無表皮。表皮為與薄膜之次結構整合之薄稠表面層。在有表皮薄膜中，流經薄膜之主要抗力部份在於薄表皮。表面表皮可含孔以造成次結構之連續多孔性結構，或可為非多孔性整體膜狀表面。在多孔性有表皮薄膜中，穿透主要藉由通過孔之連接流動發生。不對稱指橫越薄膜厚度之孔度均勻度；對於中空纖維，其為纖維之多孔性壁。不對稱薄膜具有孔度為通過橫切面之位置之函數之結構，一般而言，其由一個表面橫向相反表面逐漸增加大小。另一種定義不對稱之方法為一個表面對相反表面之孔度比例。

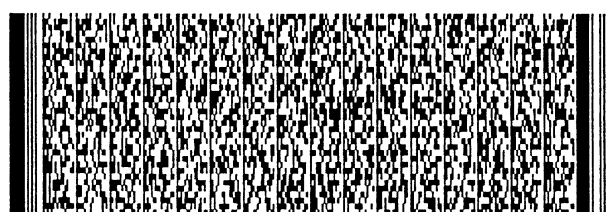
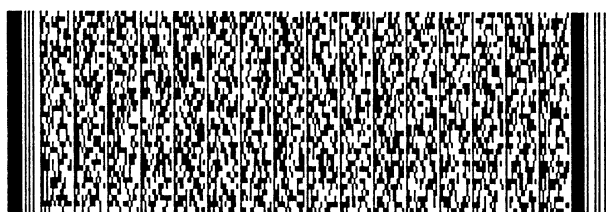
製造者由各種材料製造薄膜，最常用之種類為合成聚合物。一種重要之合成聚合物種類為熱塑性聚合物，其在加熱時可流動及模塑且在冷卻時回復其原始固體性質。由於



五、發明說明 (3)

使用薄膜之應用條件變為更嚴格，可使用之材料有限。在微電子工業中用於晶圓塗覆之基於有機溶劑之溶液溶解或膨脹且減弱大部份常用之聚合膜。相同產業之高溫汽提浴包括高酸性及氧化性化合物，其破壞由常用聚合物製造之薄膜。如聚(四氟乙烯-共-全氟(烷基乙烯基醚))(聚PTFE-CO-PFVAE))或聚(四氟乙烯-共-六氟丙烯)(FEP)之全氟化熱塑性聚合物不受嚴格使用條件負面地影響，使得由這些聚合物製造之薄膜對於由較不化學及熱安定聚合物製造之超濾膜具有決定性優點。這些熱塑性聚合物具有優於非熱塑性之聚(四氟乙烯)(PTFE)之優點，因此其可在標準型處理中模塑或成形，如擠製。全氟化熱塑性中空纖維膜可以比PTFE可能為小之直徑製造。可將具有較小直徑之纖維，例如，約350微米外徑至約1450微米外徑之範圍，製成具有高薄膜表面積對接觸器體積比例之接觸器。此屬性可用以製造輕便之裝置，其可用於空間為重之應用，如半導體製造設備。

化學上惰性之聚(PTFE-CO-PFVAE)及FEP聚合物難以使用典型溶液鑄製法形成薄膜，因為其難以溶於一般之溶劑中。其可使用熱誘發相分離(TIPS)法製成薄膜。在TIPS法之實例中，聚合物及有機液體在擠製器中混合及加熱至聚合物溶解之溫度。藉由經擠製模之擠製而將薄膜成形，而且將擠製模冷卻以形成凝膠。在冷卻時，聚合物溶液溫度降低至低於上臨界溶液溫度。其為等於或低於由均勻加熱溶液形成二相之溫度，其中一相主要為聚合物，另一相主要為溶劑。如果適當地完成，則富溶劑相形成連續交連多孔



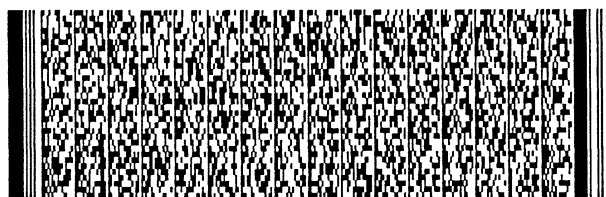
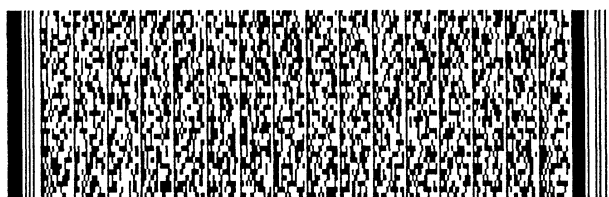
五、發明說明 (4)

性。然後萃取富溶劑相及將薄膜乾燥。

疏水性微孔性薄膜常與不濕潤薄膜之水溶液用於接觸器應用。溶液在薄膜之一側上流動且較佳為壓力比溶液低之氣體混合物在另一側上流動。維持薄膜各側上之壓力使得液體壓力無法克服薄膜之臨界壓力，及使得氣體不吹氣進入液體中。臨界壓力(溶液侵入孔中之壓力)直接視用以製造薄膜之材料，與薄膜之孔度相反，以直接視接觸氣相之液體之表面張力而定。因為以此種裝置得到非常高包裝之密封度之能力而主要使用中纖維膜。包裝密度有關每裝置體積可用薄膜表面之量。其有關在完成之接觸器中可封裝之纖維數量。視在特定應用中何者較有利而定，接觸器亦可用以接觸內或外表面之進料操作。接觸薄膜系統之典型應用為自液體去除溶解之氣體，"脫氣"；或將氣態物質加入液體中。例如，將臭氣加入非常純之水中以清洗半導體晶圓。

多孔性接觸器薄膜對於許多應用較佳，因為其具有比非多孔性薄膜高之質量轉移。對於具有低表面張力之液體之應用，由於其對侵入之抗力，可在較高之壓力操作較小之孔度。在液體蒸氣壓高或高溫操作增加蒸氣壓之情形，非多孔性接觸器薄膜較佳。在這些情形中，經多孔性薄膜蒸發可生成大量之液體損失。在其中多孔性薄膜之侵入成問題之高壓應用中，非多孔性薄膜亦較佳。

薄膜接觸器亦可用於其中除了來自進料流之物種至第二相之相轉移，在此物種與第二相之第二反應物之間需要化學反應之應用中。薄膜接觸器提供質量轉移用之高表面積



五、發明說明 (5)

且維持產物與進料分離。

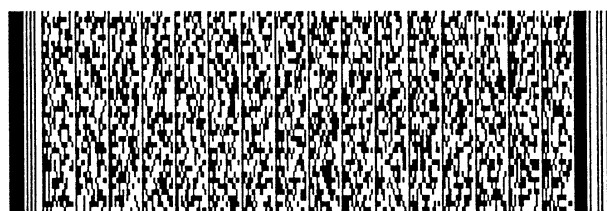
Z. Qi 與 E. L. Cussler (J. Membrane Sci. 23 (1985) 333-345) 顯示薄膜抗力控制如氨， SO_2 與 H_2S 之氣體在氫氧化鈉溶液中之吸收。其對以強酸與鹼作為吸收液體而使用之接觸器似乎通常為正確的。對於這些應用，較多孔性之接觸器薄膜具有優點，如微孔性薄膜，因為薄膜抗力降低。如果液體不侵入孔中且增加抗力，則其為實用的。在非常低表面張力材料用於本發明時，不以低表面張力材料塗覆纖維表面為可能的，其為附加及複雜之製造處理步驟。

薄膜接觸器具有許多優於習知裝置之優點。薄膜接觸器具有比習知包裝紙巾高之每單位體積之表面積。更重要地，薄膜接觸器不被高或低流速干擾且不遭受上述習知接觸器之問題之苦。其乃由於在薄膜接觸器中，因為分離相並未實體接觸且無法彼此影響流動而可獨立地控制流速之事實。薄膜接觸器亦具有在適當操作條件下，液流中不形成氣泡之優點。這些優點在重要之應用中為有效的。

飲用水之臭氧處理逐漸被重視。臭氧具有排除所有細菌之能力，而且不形成如三鹵甲烷之物質，其為氯處理之副產物，及存在之如腐植或褐菌酸之天然物質。對於需要輕便裝置之應用，如在遠端位置，較高之薄膜接觸器效率對於需要有效之大型水-臭氧深度之典型小氣泡擴散器較佳。

在積體電路之製造方法中，在矽晶圓上烘烤處理後必須去除之光阻塗層。氧化為清潔晶圓之常用方法。

美國專利 5,082,518 敘述一種硫酸及氧化劑法以清潔半

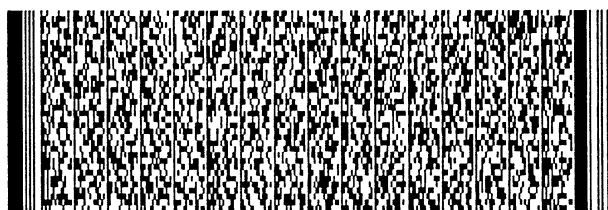
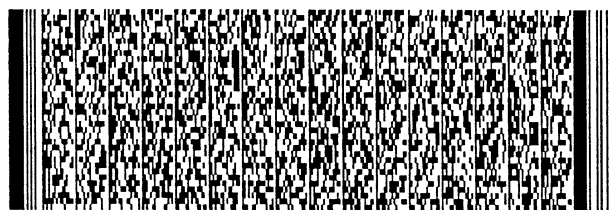


五、發明說明 (6)

導體晶圓。包含具擴散孔之噴氣器之氣體分布系統將臭氧直接分布於含硫酸之處理槽中。由於產生之大臭氧氣泡，此系統具有降低水中臭氧吸收之吸收效率之缺點。本發明之接觸器具有直接在嚴厲環境中操作之化學安定力，並且藉由供應無氣泡臭氧溶液而改良清潔反應效率。

Ohmi 等人之 J. Electrochem. Soc.，第 140 卷，第 3 期，1993 年 3 月，第 804-810 頁，敘述在室溫以注射臭氧超純水自矽晶圓清潔有機雜質。美國專利 5,464,480 顯示擴散至低於周溫去離子水之臭氧自晶圓快速地及有效地去除如光阻之有機材料，而無需使用其他化學物。據信降低溶液溫度造成溶液中充分高之臭氧濃度而實質上氧化晶圓上所有之有機物質而不溶解氣體。擴散氣體之工具可為將臭氧或其他氣體之細微氣泡提供至槽中且將氣體均勻地分布於全部槽之任何工具。

在美國專利 5,464,480 中，較佳為，擴散器提供之氣泡起初為約 25 至約 40 微米直徑。氣體擴散器較佳為由聚四氟乙烯 (PTFE) 及全氟烷氧基乙烯基醚製造。藉由改變藉此技藝已知之方法製備混合物之溫度及壓力，形成多孔性與非多孔性構件。不可穿透及可穿透構件較佳為包含約 95% 之 PTFE 及約 5% 之全氟烷氧基乙烯基醚。可穿透構件及不可穿透構件可藉任何方法接合，只要結果為在槽中之應力下不分開之複合構件。較佳為，將構件熱封在一起，本質上熔化或使用碳-碳鍵將構件熔融在一起。一旦形成可穿透構件，則在構件頂部之 PTFE 鑽出渠。生成之擴散器具有約 100,000 個約 25 至約 40 微米直徑之孔之級數，氣體可經其



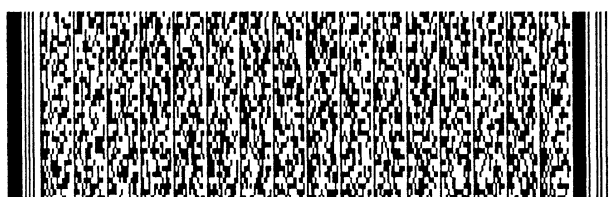
五、發明說明 (7)

穿透至處理槽中。在擴散器中使用渠使氣體如非常細小之氣泡擴散至槽中。在半導體製造工業之應用中，供應溶於超純水中之均勻無氣泡臭氧之裝置提供較有效之氧化反應，因為反應不局限在氣泡中。較均勻之溶液提供較均勻之清潔反應。此外，中空纖維裝置中固有之高表面積對體積比例產生適合半導體操作之輕便系統。

在半導體裝置製造中，超純水中之溶解氧為另一個問題。需要將氧去除至低於一個十億份點(ppb)以防止無法控制之氧化物生長。結合無法控制之氧化物生長之可能問題為防止低溫取向附生生長，降低閘-氧化物膜之精確控制，及增加VIA洞之接觸抗力。此無法控制之生長可藉由自用於製造方法之超純水汽提溶解氧至低於1 ppb而克服。結合所有全氟化熱塑性接觸器之高包裝密度及清潔度在此種應用中為有利的。

美國專利5,670,094提供一種氧化水製法，其中藉由電放電型臭氧器產生壓縮臭氧氣體，溶於經中空纖維膜處理之水中，其特徵為薄膜內之水壓維持高於供應至中空纖維膜外部之臭氧氣體之壓力，以防止細微氣泡及雜質混入被處理之水中，而且基於臭氧氣體濃度控制被處理水中之臭氧濃度。此方法參考資料僅揭示PTFE膜且並未意圖使用完全全氟化熱塑性接觸器。

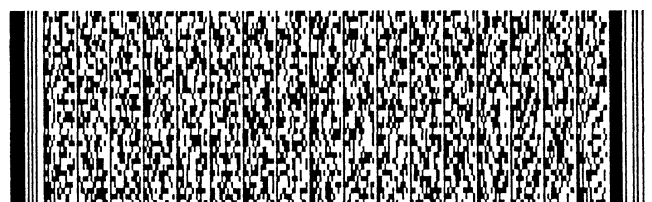
商業可得完全PTFE中空管接觸器大概因為其相當大而稱為"中空管"。JP7213880A專利揭示製造用於臭氧化應用之複合PTFE中空管之纖維製造方法。此方法之第一步驟涉及擠製源自PTFE粉與潤滑劑之混合物之PTFE漿料。在形成管



五、發明說明 (8)

之後，萃取潤滑劑且將粉末煅燒成為稍微多孔性PTFE固態管。管然後縱向地拉伸以使其為多孔性。其異於以類似方法製造之典型PTFE平坦片薄膜。為了產生特徵為小纖維網路節點之相當細微之微孔性結構，大部份PTFE薄膜為藉雙軸拉伸製造。對於中空纖維，同樣之方法徑向地拉伸纖維。大概因為此步驟之不實用性，在所揭示之方法中並無此徑向拉伸步驟。結果，此管中之孔僅為"半形成"，即，其未得到平坦片薄膜之"小纖維網路節點"。為了補償此缺點，管進行在多孔性管之外表面頂部上層合一般微孔性平坦片薄膜之第二步驟。此步驟涉及將PTFE微孔性薄膜之長窄條螺旋地層合在管線表面上。其為沈悶，費力之過程。亦對於層合至中空管外部之薄膜，管側流動中質量轉移之抵抗力比流體部份地侵入支撐層中之情形高。此配置降低使用薄膜作為分離兩個流體相之障壁之可能性。這些缺點以本發明之中空纖維膜克服。

接觸應用之優點為這些全氟化聚合物之非常低表面張力允許使用低表面張力流體。例如，用於半導體製造工業之高腐蝕性顯影劑含降低表面張力之添加物，如界面活性劑。這些顯影劑無法以典型微孔性薄膜脫氣，因為液體在使用壓力侵入孔且穿透，造成溶液損失及過量蒸發。此外，充滿孔之液體大量增加氣體運輸之質量轉移抵抗力。美國專利5,749,941敘述若不使用防止滲漏之溶液添加物，則聚丙烯或聚乙烯之習知中空纖維膜無法用於吸收至含有機溶劑之水溶液中之二氧化碳或硫化氫。雖然推論因為其低表面張力而使聚四氟化烯(PTFE)薄膜在這些應用中作用，其



五、發明說明(9)

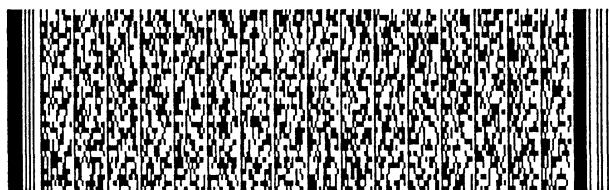
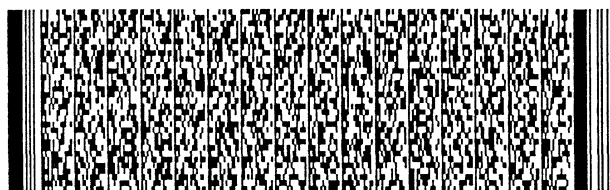
難以處理成為中空纖維。本發明之薄膜由具有類似PTFE之表面張力性質之聚合物製造，而且更易製成小直徑中空纖維膜。

WO 9853894 專利敘述一種形成輕便，高通量，抗污氣體濾器之方法，其藉由以聚合物(較佳為全氟-2,2-二甲基-1,3-二氧唑之非晶共聚物，其為疏水性及疏油性)之烯塗覆溶液接觸微孔性基材之一側，而在濾器表面上塗覆連續超薄層之非多孔性氣體可穿透聚合物。溶劑流經時，基材孔度由溶液過濾聚合物，留下超薄層之聚合物。此方法可用以塗覆片及中空纖維基材，特別是組合在模組中之多中空纖維。這些薄膜已被敘述為可用於接觸器應用(S. Nemser在1998 North American Membrane Society Meeting提出之論文)。此方法需要分離及複雜之塗覆步驟以製造非多孔性接觸器纖維。此外，並未敘述完全全氟化熱塑性接觸器。

發明之簡要說明

在本發明之第一具體實施例中，使用高度不對稱全氟化熱塑性中空纖維作為障壁。此薄膜包含在一個直徑上之有表皮表面，及在另一個直徑上之多孔性表面。不對稱薄膜之較小有孔有表皮表面設計為面對液體流動且提供對液體侵入之最高抗力。薄表皮提供低擴散抗力，而小孔提供最高侵入抗力。全氟化表面亦具有低界面能量，其進一步增加對液體侵入之抗力。

在第二具體實施例中，使用全氟化熱塑性微孔性中空纖維膜作為障壁。這些薄膜可用於可控制對質量轉移之薄膜



五、發明說明 (10)

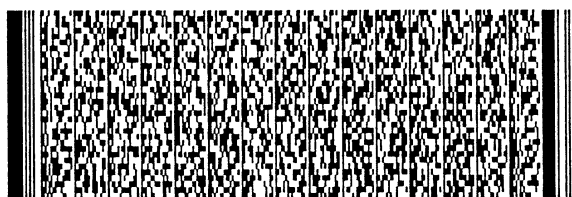
抗力，或液體侵入孔中較不成問題之應用。

在第三具體實施例中，全氟化熱塑性中空纖維膜之有表皮表面為非多孔性。

本發明提供具有單一末端結構之完全全氟化熱塑性中空纖維膜接觸器，其具有高包裝密度且可以具有在 20°C 大於約 20 mN/m 之界面表面張力之液體操作。茲提供及敘述此接觸器之製法。

此接觸器包含一束實質上平行中空纖維膜，其兩端封裝且具有殼含纖維之單一末端結構。本發明之全氟化熱塑性中空纖維膜由聚合物製造，如聚(四氟乙烯-共-全氟(烷基乙烯基醚))，聚(四氟乙烯-共-六氟丙烯)，或其摻合物。接觸器具有被接觸之兩種流體用之流體入口及出口連接。如圖1所描述，流體1經連接10通過纖維內腔3進入接觸器2，在內腔中時橫越接觸器內部，其在此藉薄膜與流體4分離，並且通過纖維內腔在連接40離開接觸器。流體4經連接30進入殼且實質上充滿殼之內壁與纖維外徑間之空間，並且經連接器20離開。

在第一具體實施例中，纖維為具有在一個直徑之上多孔性有表皮表面及在另一個直徑上之多孔性有表面之不對稱有表皮薄膜，其間之壁厚包含多孔性結構。由不對稱有表皮全氟化熱塑性聚合物製造第一具體實施例之接觸器之方法使用敘述於1999年1月29日同時提出之美國專利申請案60/117,854之方法製造之中空纖維膜，此揭示併入作為參考。為了使用液體內腔上之液體，纖維之內徑為有表皮，及為了使用纖維外部或外殼側上之液體，外徑為有表皮。



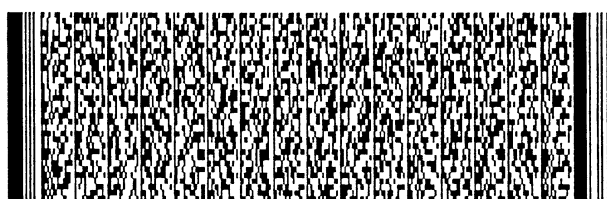
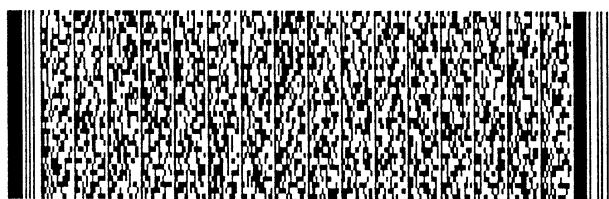
五、發明說明 (11)

封裝纖維接近地隔開，無任何纖維交錯或纖維彼此太緊密地侵犯而使其無法被液體或氣體流動強迫分開。對於內腔中之液體流動（其為液-氣接觸之較佳操作模式），纖維不必均勻地隔開。如此簡化接觸器製造方法。

在第二具體實施例中，全氟化熱塑性微孔性中空纖維膜由1999年1月29日提出之專利申請案60/117,852中揭示之方法製造，此揭示併入作為參考。亦可使用由其他方法製造之相同薄膜。較佳聚合物為全氟化熱塑性聚合物，更特別是聚（四氟乙烯-共-全氟（烷基乙烯基醚）），（聚PTFE-CO-PFVAE）），聚（四氟乙烯-共-六氟丙烯）（FEP），或這些聚合物之摻合物，其溶於溶劑中以產生具有上臨界溶液溫度之溶液，而且其在溶液冷卻時因液-液相分離分成二相。Teflon[®] PFA為聚（四氟乙烯-共-全氟（烷基乙烯基醚））之實例，其中烷基主要或完全為丙基。FEP Teflon[®]為聚（四氟乙烯-共-六氟丙烯）之實例。其均由德拉瓦州（Wilmington之Dupont公司製造。Neoflon[™] PFA（Daikin Industries公司）為類似DuPont公司之PFA Teflon[®]之聚合物。其中烷基主要為甲基之聚（四氟乙烯-共-全氟（烷基乙烯基醚））聚合物敘述於美國專利5,463,006。較佳聚合物為Hyflon[®]聚（PTFE-CO-PFVAE）620，其得自紐澤西州Thorofare之Ausimont USA公司。

在第三具體實施例中，調整製造第一具體實施例之薄膜條件以製造具有非多孔性表皮之有表皮不對稱薄膜。較佳之方法為增加用於製造薄膜之溶液之聚合物量。

纖維藉熱誘發相分離（TIPS）法製造，其中聚合物在高溫

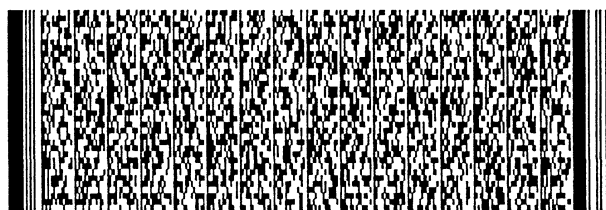
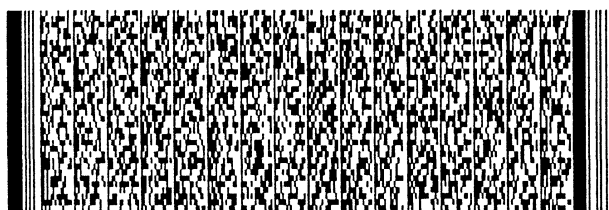


五、發明說明 (12)

溶於溶劑中且經圓形模擠製至冷浴中。生成之凝膠纖維在鋼框架上捲繞成連續線圈，纖維實質上平行且未接觸。將框架及線圈置於萃取浴中以自凝膠纖維去除溶劑。萃取後，纖維在框架上退火約24小時然後冷卻。纖維自框架去除且纖維之平坦線圈再退火以使纖維鬆弛及防止在封裝及黏合步驟中收縮。纖維自退火烤箱去除及冷卻。其然後聚集成圓柱形束且在單一步驟中封裝及黏合。

封裝為形成在各纖維周圍具有不漏液體密封之管片之方法。管片或封裝分隔最終接觸器之內部與環境。在本發明中，封裝熱黏合至殼容器以製造單一末端結構。單一末端結構包含纖維束圍繞封裝端之部份，全氟化熱塑性殼之封裝與末端部份，其內表面與封裝一致且黏合之。藉由形成單一結構而製造較堅固之接觸器，其在封裝與殼之界面較不易滲漏或失敗。封裝與黏合步驟為敘述於1999年1月29日提出之美國專利申請案60/117,853之方法之改作，此揭示併入作為參考。

封裝與黏合在單一步驟完成。以外加熱塊用於一次封裝一端。全氟化熱塑性末端密封較佳為由具有約250℃至約260℃之熔點之聚(四氟乙烯-共-全氟(烷基乙烯基醚))製造。較佳之封裝材料為得自紐澤西州Thorofare之Ausimont USA公司之Hyflon[®] 940 AX樹脂。美國專利5,266,639所述之具有低熔化溫度下限之低黏度聚(四氟乙烯-共-六氟丙烯)亦為適合的。此方法涉及在約275℃之加熱杯中將封裝材料加熱直到熔化物變成透明且未捕捉氣泡。在熔化封裝材料池中製造凹口，其保持為凹口足以將纖



五、發明說明 (13)

維束與殼安置及固定在定位之時間。繼而以熔化之熱塑物藉重力驅動流動充滿凹口。

藉由首先在封裝與黏合步驟前預處理殼之兩個末端表面，而製備單一末端結構，其表示纖維及封裝黏合至殼以形成僅包括全氟化熱塑性材料之單一個體。其藉由將封裝材料熔化黏合至殼。將殼之兩端上之內表面加熱至接近其熔點或恰在熔點且立即浸入含粉狀(聚(PTFE-CO-PFVAE))封裝樹脂之杯中。由於殼之表面溫度比封裝樹脂之熔點高，封裝樹脂然後熔融至殼樹脂-發生黏合之條件。然後取出殼且以加熱鎗拋光以熔融任何過量之未熔化粉末。無此預處理步驟則殼表面因為無兩種樹脂之互混而經常自封裝表面脫離。

切割單一末端結構且暴露纖維之內腔。封裝表面然後進一步使用加熱鎗拋光以熔出任何弄髒或粗糙封裝表面。可使用焊鎗以局部地再熔化及修理任何缺點，有時則藉熔化樹脂滴之助。

圖式之說明

圖1為中空纖維膜接觸器之描述。

圖2a為捲繞框架之中空纖維膜之描述。

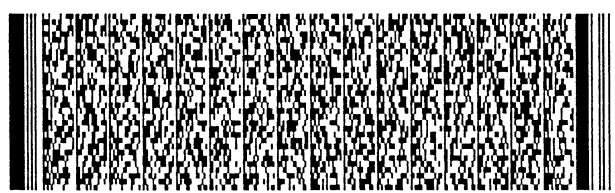
圖2b為顯示中空纖維膜之平坦長方形線圈之描述。

圖3為形成圓柱形纖維束之平坦長方形線圈之描述。

圖4顯示敘述於實例3之脫氣試驗進行之結果。

發明之詳細說明

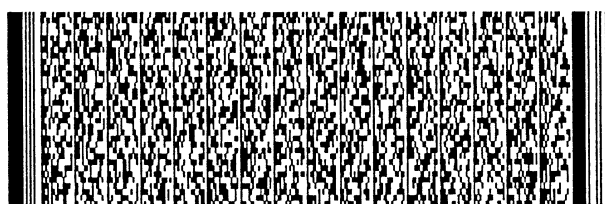
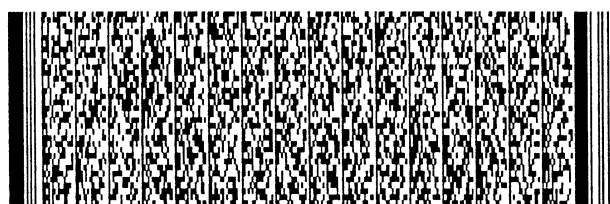
藉由敘述於1999年1月29日同時提供之美國專利申請案60/117,854之方法製造不對稱有表皮中空纖維膜，此揭示



五、發明說明 (14)

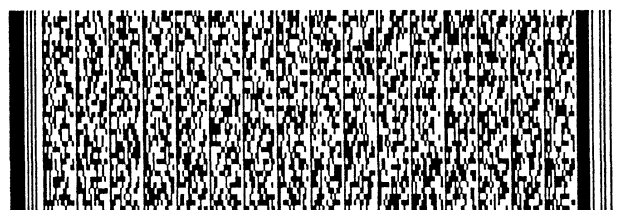
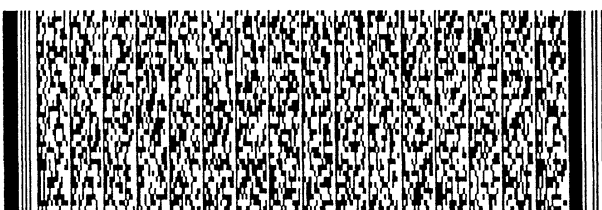
併入作為參考。此方法乃基於製造多孔性結構及薄膜之熱誘發相分離(TIPS)法。通常研磨成比製造者所供應為小之大小之全氟化熱塑性聚合物粒，其為約100至約1000微米，較佳為約300微米，更佳為供應或研磨成為粉末，及如氯三氟乙烯寡聚物之溶劑之混合物，首先混合成漿料或似漿料稠度。聚合物包含約12%至75%，較佳為30%至60%重量比之混合物。較佳之聚合物為全氟化熱塑性聚合物，更特別是聚(四氟乙烯-共-全氟(烷基乙烯基醚))，(聚PTFE-CO-PFVAE))或聚(四氟乙烯-共-六氟丙烯)(FEP)，或這些聚合物之摻合物，其溶於溶劑中以產生具有上臨界溶液溫度之溶液，而且其在溶液冷卻時，藉液-液相分離分離成二相。PFA Teflon[®]為(四氟乙烯-共-全氟(烷基乙烯基醚))之實例。其均由DuPont公司製造。Neoflon[™] PFA (Daikin Industries公司)為類似DuPont公司之PFA Teflon[®]之聚合物。其中烷基主要為甲基之聚(四氟乙烯-共-全氟(烷基乙烯基醚))聚合物敘述於美國專利5,463,006。較佳聚合物為Hyflon[®]聚(PTFE-CO-PFVAE) 620，其得自紐澤西州Thorofare之Ausimont USA公司。

在擠製溶液及冷卻時，選擇溶劑使得藉液-液而非液-固相分離發生薄膜形成。較佳溶劑為氯三氟乙烯之飽和低分子量聚合物。較佳溶劑為得自紐澤西州River Edge之Halocarbon Products公司之HaloVac[®] 60。溶劑之選擇由加熱時溶劑溶解聚合物以形成上臨界溶液溫度溶液，但是在此溫度不過度地沸騰之能力決定。纖維擠製稱為精紡且離開模至收取站之被擠製纖維長度稱為精紡線。將漿料計



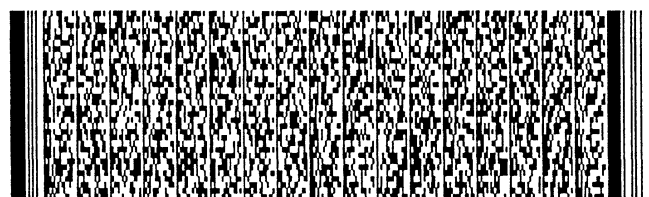
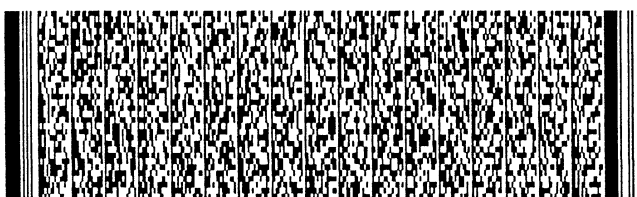
五、發明說明 (15)

量至加熱擠製器桶中，在此溫度上升至高於上臨界溶液溫度，使得發生溶解。對於內部有表皮中空纖維薄膜，然後經圓形模將均勻溶液直接擠製至無空氣間隙之液體冷卻浴中。以固定之氣壓維持內腔直徑。液體冷卻浴維持在低於聚合物溶液之上臨界溶液溫度之溫度。較佳浴液並非熱塑性聚合物用之溶劑，即使是在擠製溫度。冷卻時，加熱及成形溶液進行相分離且生成凝膠纖維。模端以自由落體之方向稍微浸漬以垂直精紡，即，精紡線落下。對於水平精紡，精紡線在此在水平位置直接離開，並且或多或少維持在平面中直到使用至少第一導輥（特別設計模）。相對絕緣壁堅固地安置模，模端穿透在絕緣壁中具有不透液體密封件之開口。將冷卻液體流動之槽以維持模鼻出口在浸漬條件之方式置於絕緣壁相反側之凹口中。冷卻液體在槽中流動且在較小深度之槽區域溢流，使模鼻出口保持被冷卻液體之流動浸漬。在垂直及水平方法中，使用助力加熱器及溫度控制工具在模端短暫地提高溶液溫度以防止早熱冷卻。在後續步驟中，藉萃取去除溶解溶液且生成之中空纖維膜在防止薄膜收縮及瓦解之限制下乾燥。視情況地，乾燥之纖維可在 200°C 至 300°C 熱固定。較佳為，纖維在接近纖維熔化溫度之限制下熱固定或退火，其對於本發明之較佳聚合物為在約 270°C 至約 290°C 之範圍內，較佳為約 275°C 至約 285°C ，最佳範圍為約 278°C 至約 282°C 。為了使封裝時之收縮最小，在類似溫度之第二，未限制退火步驟為較佳步驟。這些步驟之退火時間為約6至約48小時，更佳為約18至約30小時。



五、發明說明 (17)

性結構及薄膜之熱誘發相分離(TIPS)法。通常研磨成比製造者所供應為小之大小之聚合物粒，其為約100至約1000微米，較佳為約300微米，更佳為供應或研磨成為粉末，及如氯三氟乙烯寡聚物之溶劑之混合物，首先混合成漿料或似漿料稠度。聚合物包含約12%至35%重量比之混合物。選擇溶劑使得在擠製及冷卻溶液時，藉液-液而非固-液相分離發生薄膜形成。較佳之溶劑為氯三氟乙烯之飽和低分子量聚合物。較佳之溶劑為得自紐澤西州River Edge之Halocarbon Products公司之HaloVac[®] 60。溶劑之選擇由加熱時溶劑溶解聚合物以形成上臨界溶液溫度溶液，但是在此溫度不過度地沸騰之能力決定。纖維擠製稱為精紡且離開模至收取站之被擠製纖維長度稱為精紡線。將漿料計量至加熱擠製器桶中，在此溫度上升至高於上臨界溶液溫度，使得發生溶解。然後經圓形模將均勻溶液直接擠製至無空氣間隙之液體冷卻浴中。液體冷卻浴維持在低於聚合物溶液之上臨界溶液溫度之溫度。較佳浴液並非熱塑性聚合物用之溶劑，即使是在擠製溫度。冷卻時，加熱及成形溶液進行相分離且生成凝膠纖維。模端以自由落體之方向稍微浸漬以垂直精紡，即，精紡線落下。對於水平精紡，精紡線在此在水平位置直接離開，並且或多或少維持在平面中直到使用至少第一導輥(特別設計模)。相對絕緣壁堅固地安置模，模端穿透在絕緣壁中具有不透液體密封之開口。將冷卻液體流動之槽以維持模鼻出口在浸漬條件之方式置於絕緣壁相反側之凹口中。冷卻液體在槽中流動且在較小深度之槽區域溢流，使模鼻出口保持被冷卻液體之流

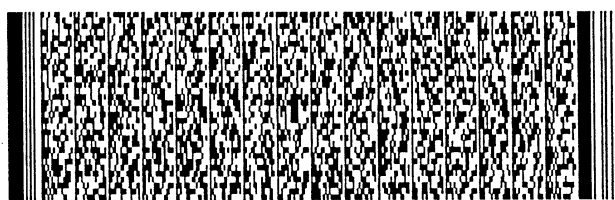
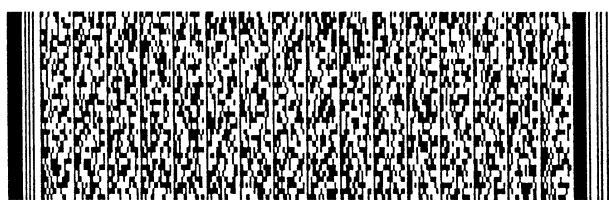


五、發明說明 (18)

動浸漬。在垂直及水平方法中，使用助力加熱器及溫度控制工具在模端短暫地提高溶液溫度以防止早熟冷卻。在後續步驟中，藉萃取去除溶解溶液且生成之中空纖維膜在防止薄膜收縮及瓦解之限制下乾燥。視情況地，乾燥之纖維可在200℃至300℃熱固定。

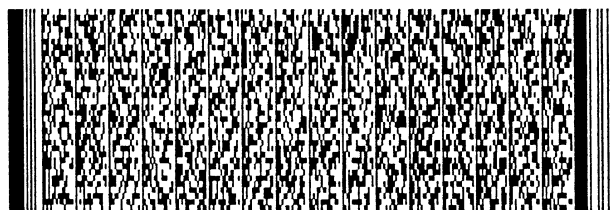
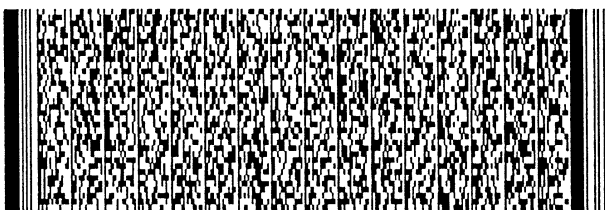
封裝方法敘述於1999年1月29日同時提出之美國專利申請案60/117,853，其併入作為參考。此申請案敘述一種簡化方法以製造以全氟化熱塑性聚合物封裝之全氟化熱塑性中空纖維膜之過濾元件。此方法包含將一端封口之中空纖維膜長度束之一部份以封口端垂直地置入保持在容器中之在熔化熱塑性聚合物池中製造之臨時凹口中，將纖維長度保持在界定之垂直位置，將熱塑性聚合物維持在熔化狀態使得其流入臨時凹口中，在纖維周圍及由纖維垂直向上，以熱塑性聚合物完全充滿纖維間之間隙空間。臨時凹口為在熔化封裝材料中保持為凹口足以安置及將纖維束固定於定位之時間，然後被熔化熱塑物充填之凹口。凹口之臨時本性可藉保持封裝材料之溫度，安置纖維束時保持封裝材料之溫度，及封裝材料之物理性質控制。臨時凹口亦可為在將熱塑物加熱至充份高於其軟化或熔化溫度之溫度以流動，並且在此溫度保持充填凹口所需之時間時，在固態熱塑物中之凹口。纖維末端可藉密封，阻塞，或在較佳具體實施例中藉由形成迴圈而封閉。

在本發明中，纖維捲繞金屬框架且熱固定成為平坦長方形線圈之形式，如圖2a所描述，其顯示捲繞框架之纖維，及如圖2b所描述，其顯示退火及自框架去除後之平坦長方



五、發明說明 (19)

形線圈。線圈末端藉熔化封裝材料形成迴圈，其在圖2b以接近入口之22表示。平坦長方形線圈形成實質上圓柱形，如圖3所描述，且置於圖1之全氟化熱塑性殼2中。在封裝時，纖維以保持工具在殼中暫時地保持定位。此工具之實例示於申請案60/117,853。纖維圓柱可藉由，例如，捲繞核或無核而形成。殼之內壁界定在纖維外徑上（外殼側）被接觸之流體之流動空間。在本發明中，殼應具有比封裝材料之熔化溫度高至少約 15°C - 20°C 之全氟化熱塑性聚合物等級。藉由將殼加熱至高於封裝材料之熔化溫度但是低於殼材料之熔化溫度之溫度，而以低熔化封裝材料將殼預處理。加熱之殼浸入粉狀形式之封裝材料之容器中。殼之較高溫度造成封裝材料熔融至殼，使得在後續封裝與黏合步驟中形成強黏合。殼材料具有在加熱至接近殼材料之熔化或軟化點時軟化之熔化或軟化溫度為重要的。並非限制本發明，據信為了製造單一末端結構，必須有特定量之互混之殼與封裝材料，其僅在如果兩者等於，高於或非常接近其各熔化或軟化點時發生。將封裝區域中需要之經預處理之殼與纖維部份置於臨時凹口中而不接觸其內之熔化封裝材料。封裝材料隨時間向上及在纖維周圍流動，並且向上及在殼周圍流動。因為預處理排除不相似材料間之界面，黏合預處理殼形成具有改良耐久性之單一末端結構。如果殼具有如封裝化合物之相同熔化溫度，其在封裝時過度軟化且變形。在封裝材料流動終止之後，熔化池冷卻且自加熱容器去除封裝端。在第二段完成如所述之第二封裝步驟。去除過量熱塑性聚合物封裝材料，並且藉由垂直地或以

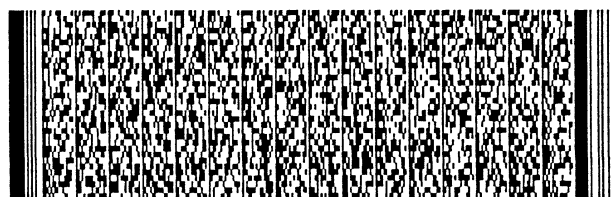
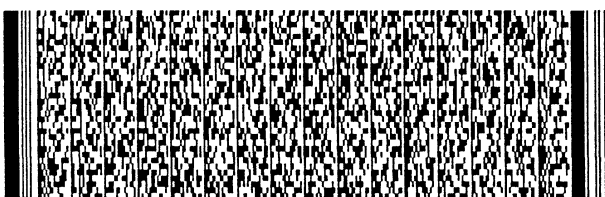


五、發明說明 (20)

對長軸為小於 90° 之角度切開封裝材料而打開封裝之末端。

視情況地，藉由將個別纖維長度配置成垂直纖維長度之列而製造纖維網，纖維長度實質上以等距隔開，並且在纖維之各端以如膠帶之連續工具接合相鄰纖維端。連續工具亦密封末端，或可分別地密封一或兩端。網然後可有核或無核而捲在平行纖維長度之軸上。如上所述，然後將捲起之網置於中空主體中。在這些選用方法中，封裝然後可如上所述而進行。

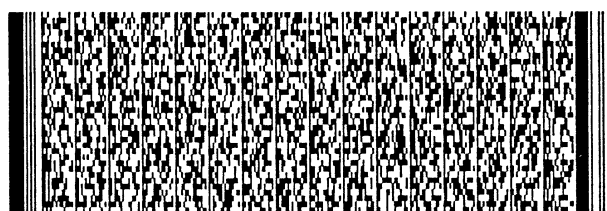
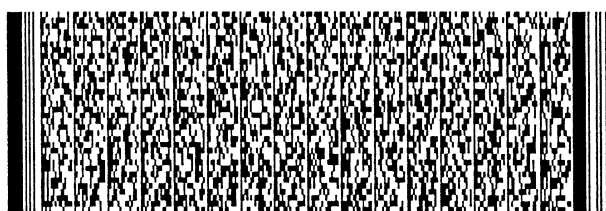
在較佳具體實施例中，製造聚(PTFE-CO-PFVAE)中空纖維容器之第一步驟為將凝膠(聚(PTFE-CO-PFVAE)中空纖維捲繞在鋼框架上以在框架之兩側上形成連續迴圈。凝膠纖維為具有仍嵌在薄膜結構中之porogen(鹵烴油)之原始未萃取纖維。凝膠纖維應實質上彼此平行。其緊密地隔開而不接觸或在各自之路徑交叉。然後將有框架纖維放入脫氣器中以自薄膜萃取porogen。在萃取24小時後，將捲繞框架之經萃取纖維放入烤箱中以在約 270°C 至約 290°C 之範圍，較佳為約 275°C 至約 285°C ，最佳範圍為約 278°C 至約 282°C 之溫度，將纖維退火24小時。由於聚合物具有寬熔化溫度範圍，有時可在稍高於最高或平均熔化溫度之溫度退火。取回纖維框架及冷卻。冷卻後，自框架去除纖維。然後將有迴圈纖維束放回烤箱中以在相同之溫度退火24小時。第一步驟在張力下在高溫將纖維退火，在此固定大部份之機械性質。第二退火步驟將纖維鬆弛，使纖維在退火溫度收縮至無張力之平衡長度。雖然收縮非常小，約5%，此第



五、發明說明 (21)

二鬆弛步驟為重要的，因為其防止中空纖維在封裝時收縮，其會生成非整體模組。

在本發明之方法中，將黏合及封裝組合成為單一步驟。殼通常為聚(PTFE-CO-PFVAE)管線。具有比在約256℃熔化的封裝(聚(PTFE-CO-PFVAE))樹脂高約15-25℃之熔化溫度之聚合物等級為重要的。全氟化熱塑性封裝較佳為由具有約250℃至約260℃之熔點之聚(四氟乙烯-共-全氟(烷基乙烯基醚))。較佳封裝材料為得自紐澤西州Thorofare之Ausimont USA公司之Hyflon® 940 AX樹脂。美國專利5,266,639所述之具有低熔化溫度下限之低黏度聚(四氟乙烯-共-六氟丙烯)亦為適合的。Teflon® PFA在較高溫度熔化，約310℃，因此，為適合之殼材料。然而，Teflon® FEP具有太低之熔點(250℃)，而非為熱塑物之PTFE不熔化。因此，這些聚合物無法在較佳方法中作為殼材料。FEP可與低熔封裝材料一起使用，如果如此為有用或希望的。例如，如果充份地粗化或磨耗內表面而以熔化封裝材料得到令人滿意之黏合，可使用PTFE。必需將殼之兩端之內表面預處理以發生黏合過程。將殼之兩端上之內表面加熱至或接近其熔點。在此條件，目視上殼由不透明轉變成結晶透明壁。一旦得到光學透明度，立即將加熱端浸入含粉狀(聚(PTFE-CO-PFVAE))封裝樹脂之杯中。由於殼之表面溫度比封裝樹脂之熔化溫度高，封裝樹脂然後熔融至殼樹脂-發生黏合之條件。然後取出殼且以加熱鎗拋光以熔融任何過量之未熔化粉末。無此預處理步驟則殼表面因為無兩種樹脂之互混而經常自封裝表面脫離。



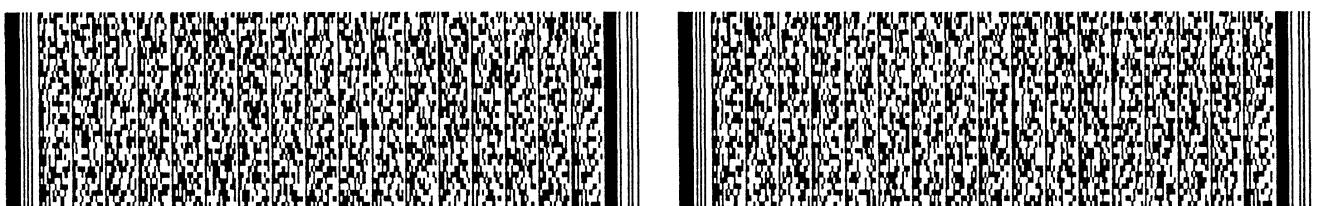
五、發明說明 (22)

封裝一端且同時製成單一末端結構。此方法涉及在加熱杯中以外部加熱塊或其他熱來源將封裝樹脂加熱至約265℃至約285℃範圍之溫度，較佳為約270℃至約280℃之範圍，直到熔化物變成透明且無捕捉之氣泡。將棒插入熔化物中以製造孔穴。然後將殼及纖維束插入孔穴中。應注意此時纖維束或殼均不可接觸封裝材料為重要的。熔化之樹脂隨時間因重力流動而充填孔隙而同時封裝纖維及黏合殼。一般而言，此過程對束之各端耗費2日。

在封裝端冷卻後，然後切割且暴露纖維之內腔。封裝表面然後進一步使用加熱鎗拋光以熔出任何弄髒或粗糙封裝表面。對於具有大量纖維之模組，如2000或更多個，模組具有一或兩個纖維或封裝缺點為相當常見的。封裝缺點易於發現，其在大部份半透明封裝表面如白點而出現。纖維缺點必須藉起泡點試驗隔離。然而，修理模組相當簡單。使得焊鎗將缺點再熔化，其有時藉熔化樹脂之助。適當地封裝之模組具有極少之缺點，通常為一或兩點。不當地封裝之模組具有裂縫洞，有時具有未封裝纖維之部份。可使用替代封裝法。此方法敘述於1999年1月29日提出之美國專利申請案60/117,856，其全部併入作為參考。

在此方法中，陣列可藉由將陣列長度捲繞在本身或心軸上而製造中空纖維膜之陣列。如果選擇心軸，則其較佳為橫切面為圓形，然而，亦可使用其他之橫切面，如橢圓形，正方形，長方形或多角形。

將捲繞之中空纖維膜配置成單層，捲繞以彼此連續接觸或均勻隔開而實質上彼此平行。在心軸上累積適當長度之

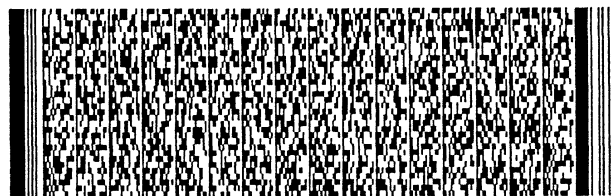
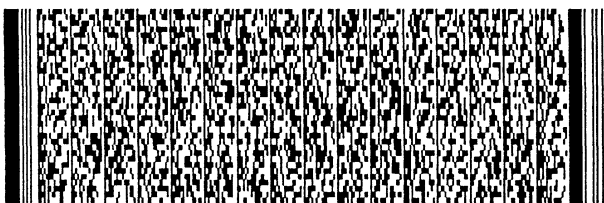


五、發明說明 (23)

中空纖維膜時，將一或更多條膠帶工具施加中空纖維膜段之外表面，而且沿心軸長度以平行其轉動軸及垂直個別中空纖維段之中央軸之方向安置。膠帶自捲繞在心軸上之第一中空纖維膜段延伸至末端而且較佳為超過纖維陣列各端約1公分。沿膠帶工具全長之中間割開中空纖維膜段，使得中空纖維膜藉新的半條膠帶保持結合在一起。

將熱塑性密封聚合物進料至雙槽擠製模之單螺旋擠製器製造兩個聚合物帶狀擠製物。將適當長度之全氟化熱塑性管安裝在置於擠製模下方之可去除捲繞心軸上，心軸之轉動軸平行連接擠製模之兩個出口之線路。在捲繞陣列及形成管片之前，管必需的預熱。為了得到管片與管之間之良好黏合，此步驟為必要的。加熱之全氟化熱塑性管轉動且引發雙帶之擠製。

在管上累積約半圈之聚合物帶擠製物之後，將中空纖維膜陣列之前緣置於管下且平行之，以延伸膠帶工具條之黏著劑側面向管。膠帶然後接觸管片外面之管且捲繞在管上。在中空纖維膜陣列上維持些微之張力以使纖維保持接觸聚合物擠製物。聚合物擠製物之應用可在全部陣列捲繞在心軸後終止。或者，視其餘模組組合過程之需求而定，管片可累積成較大直徑。在此情形，在熔化之管片冷卻時持續捲繞心軸之轉動。可剪修密封纖維束之末端部份以暴露纖維內腔，並且可實行進一步機製以提供將纖維束密封於適當殼中之工具，或者纖維束可設計外形以提供適合製造中空纖維模組之細節。



五、發明說明 (24)

在替代組態中，單一共用封裝可於兩個分離末端。例如，在為了方便及減少空間而需要使入口及出口接近地靠近之處，此組態為有用的。為了在共用封裝中封裝，纖維束形成U形或其他實用幾何形式以使分離束端封閉在一起。以上述之方法及適應兩個纖維束末端之尺寸所需之必要改作完成單一封裝。殼亦可為U形，各末端在共用封裝中終止，雖然亦可使用夠大之直立殼。然後機製具有兩個封裝纖維束末端之單一整體末端結構，或模塑以適應分離流動連接。對後對各束末端進行分離流動連接，使得入口流動可進入一個纖維束末端且由另一個末端離開而不互混。

特徵化方法

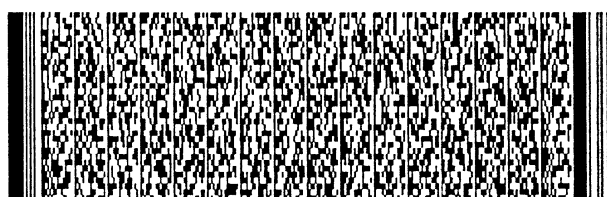
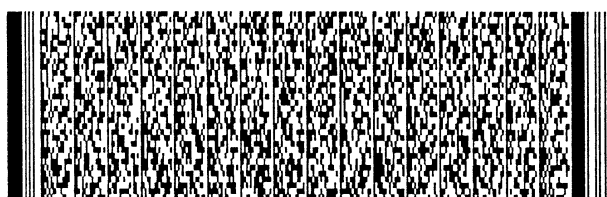
流速試驗

兩束迴圈形式之纖維裝配至約1"長之1/4"聚丙烯管線中。使用熱熔鎗強迫熱熔膠通過管線之開口端以封裝纖維。通常，膠不充滿纖維間之所有空間。為了完成封裝，將熱熔膠塗佈在管線之另一端。由封裝端至迴圈之纖維長度應為約3.5公分。在熱熔膠固化後，切割管線以暴露纖維內腔。在顯微鏡下測量纖維OD。將管線與纖維迴圈安裝至試驗保持器中。將異丙醇(IPA)倒入保持器中，將保持器密封，而且氣壓設為13.5 psi。記錄收集設定量之IPA滲透物之時間間隔。

樣品計算

$$\text{IPA 流速(RATE)} = V / (T * \pi * OD * N * L)$$

IPA流動時間(FT)=收集500毫升之IPA穿透物之秒數；由測量以所述之設定收集方便體積之時間計算。



五、發明說明 (25)

其中；

V = 穿透物體積

T = 時間

OD = 纖維外徑

N = 纖維數量

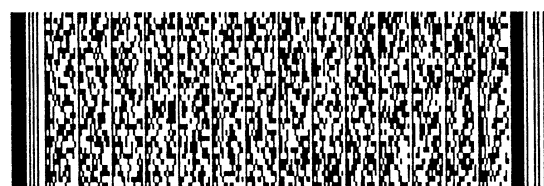
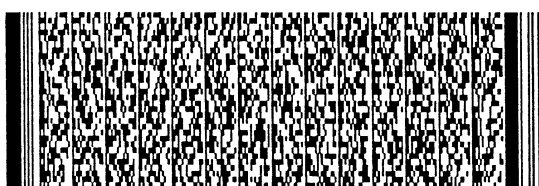
L = 一束暴露纖維之總長度

侵入壓力試驗

將許多束迴圈形式之纖維裝配至約1"長之1/4"聚丙烯管線中。使用熱熔鎗強迫熱熔膠通過管線之開口端以封裝纖維。通常，膠不充滿纖維間之所有空間。為了完成封裝，將熱熔膠塗佈在管線之另一端。由封裝端至迴圈之纖維長度為約3英吋。在熱熔膠固化後，切割管線以暴露纖維內腔。在顯微鏡下測量纖維 OD 。將管線與纖維迴圈安裝至試驗保持器中且連接至保持試驗流體及連接壓力產生系統（如壓縮氣體槽）之容器。增量提高容器中之壓力，例如，10 psi階段，並且強迫試驗流體進入纖維之內腔中。試驗流體充滿纖維之孔使纖維變暗而易於觀察任何試驗流體之侵入。各階段之壓力維持約20分鐘，或除非觀察到侵入。如果未觀察到侵入，則壓力提高至次一增量且試驗繼續。

目視起泡點

將兩束迴圈裝配至約1"長之1/4"聚丙烯管線中。使用熱熔鎗強迫熱熔膠通過管線之開口端以封裝纖維。通常，膠不充滿纖維間之所有空間。為了完成封裝，將熱熔膠塗佈在管線之另一端。由封裝端至迴圈之纖維長度應為約3.5公分。在熱熔膠固化後，切割管線以暴露纖維內腔。在顯



五、發明說明 (26)

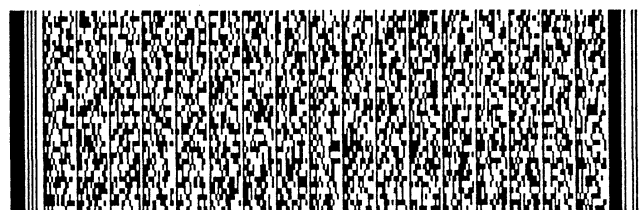
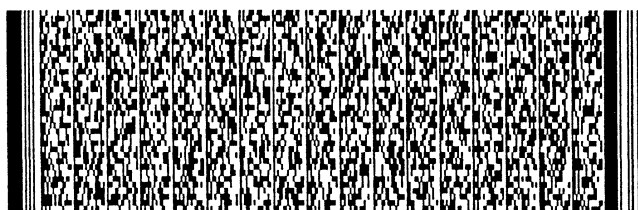
微鏡下測量纖維OD。將管線與纖維迴圈安裝至試驗保持器中。迴圈浸於玻璃容器之IPA中。緩慢地增加纖維內腔中之氣壓。出現在纖維外表面之第一個氣泡之壓力記錄為目視起泡點。

掃描電子顯微鏡影像

將中空纖維膜之樣品浸於異丙醇或異丙醇與水之約50體積%混合物中。濕潤樣品然後浸於水中以取化醇。以鑷子保持被水濕潤之樣品且浸於液態氮之容器中。然後去除樣品且使用一對鑷子彎曲而快速地切斷。以導電性碳塗料(賓州West Chester之Structure Probe公司)將約2毫米切割樣品固定在樣品殘段。以ISI-DS130c掃描電子顯微鏡(加州Milpitas之International Scientific Instruments公司)完成顯微鏡檢查。以慢速掃描框抓圖器獲取數位影像且以TIF格式儲存。

實例1 多孔性內徑有表皮不對稱中空纖維膜之製備

得自紐澤西州Thorofare之Ausimont USA公司Hyflon[®](聚(PTFE-CO-PFVAE))(聚(PTFE-CO-PFVAE)粉末混合得自紐澤西州River Edge之Halocarbon Oil公司之HaloVac[®]60以製造30重量%之聚合物固體之漿料。藉Moyno(俄亥俄州Springfield)步進腔泵將聚合物/溶劑漿料混合物引入具有29毫米螺旋之雙螺旋Baker-Perkins(密西根州Saginaw)擠製器之加熱桶中。擠製器桶溫設定為180℃至300℃。使用Zenith熔化泵(麻州Waltham)將熔化物計量至上述之特殊中空纖維模中。模環為約300微米。低體積流動控制器Brooks Instrument 8744(賓州Hatfield)以控制

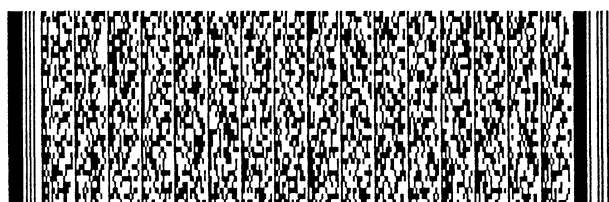


五、發明說明 (27)

速率將空氣進料以維持纖維之中空部份。調整熔化泵及氣壓而以每分鐘50英呎之精紡速率製造具有約150微米厚壁及540微米直徑內腔之纖維。使用維持在70℃之礦物油作為冷卻浴。在將內腔置中之後，模以水平浸漬法操作。以一組Godet輥上拾取纖維。纖維以1,1-二氯-1-氟乙烷(ICI公司之Florocarbon 141b)萃取繼而乾燥。

實例2 非多孔性有表皮不對稱薄膜之製備

得自紐澤西州Thorofare之Ausimont USA公司之Hyflon[®](聚(PTFE-CO-PFVAE))(聚(PTFE-CO-PFVAE)之研磨顆粒混合得自紐澤西州River Edge之Halocarbon Oil公司之HaloVac[®] 60以製造40重量%之聚合物固體之漿料。將聚合物/溶劑漿料混合物引入具有29毫米螺旋之雙螺旋Baker-Perkins(密西根州Saginaw)擠製器之加熱桶中。擠製器桶溫設定為180℃至285℃。使用Zenith熔化泵(麻州Waltham)將熔化物計量至上述之特殊中空纖維模中。模環為約300微米。低體積流動控制器Brooks Instrument 8744(賓州Hatfield)以控制速率將空氣進料以維持纖維之中空部份。調整熔化泵及氣壓而以每分鐘100英呎之精紡速率製造具有約250微米厚壁及540微米直徑內腔之纖維。使用維持在35℃之酞酸二辛酯作為冷卻浴。在將內腔置中之後，模以水平浸漬法操作。以一組Godet輥上拾取纖維。纖維以1,1-二氯-1-氟乙烷(紐澤西州之Allied-Signal之Genesolve 2000)萃取繼而乾燥。纖維在達100 psi仍無可觀察到之IPA起泡點，且無可測量之IPA流動。這些結果顯示薄膜表皮為非多孔性。



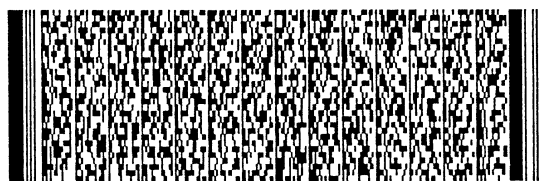
五、發明說明 (28)

實例3 微多孔性中空纖維膜之製造

Hyflon[®] 聚(PTFE-CO-PFVAE) 620 (Ausimont 公司) 之顆粒混合得自 Halocarbon Oil 公司之 HaloVac 60 以製造 18 重量% 之漿料，其以 Moyno 泵進料至在水平纖維精紡模式以 200 RPM 操作之 Baker-Perkins MPC/V-30 ; L/D=13 雙螺旋擠製器中。擠製及進行條件示於以下表1與2。使用 Zenith 熔化泵將熔化物計量至中空纖維模中。模環為約 400 μ 。使用加熱之 Halocarbon Oil 1000N 作為內腔流體以維持纖維之中空部份。調整熔化泵及內腔流體泵以製造具有約 200 μ 壁及 500 μ 內腔之纖維。浴液體為酞酸二辛酯。在將內腔針置中之後，模在驟冷液體下浸漬約 1/16" 且藉一組 Godet 輥拾取纖維。纖維以紐澤西州 Morristown 之 Allied-Signal 之 Genesolv[®] 2000 萃取，乾燥然後在 275 °C 退火。纖維特徵數據示於表3。

表1.

樣品#	擠製器桶溫(°C)				溫度°C		
	1區	2區	3區	4區	熔化溫度(°C)	模主體	模鼻
1	230	290	285	285	285	280	310
2	230	290	285	285	285	275	310
3	230	290	285	285	285	275	310
4	230	290	285	285	285	275	310
5	230	290	280	280	277	280	310
6	230	290	280	280	277	280	310
7	230	290	280	280	277	280	310
8	230	300	280	280	285	280	310



五、發明說明 (29)

表 2.

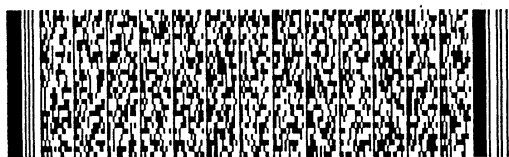
樣品#	拾取 速率 (fpm)	內腔 泵取 速率 (rpm)	冷卻浴 溫度 (°C)
1	100	20	55
2	100	25	100
3	130	25	100
4	130	15	100
5	100	30	100
6	100	35	100
7	100	45	100
8	200	25	100

表 3.

樣品#	外徑微米	壁厚微米	目視 IPA 起泡點 (psi)	平均 IPA 起泡點 (psi)	流動時間 (sec)
1	940	191	16	39.5	1396
2	914	184	14	37.3	1028
3	826	165	15	37.6	916
4	749	210	19	40.5	1467
5	1054	178	14	27.3	933
6	1080	172	10.5	27.3	783
7	1118	140	10	37.9	788
8	826	203	12	29	1295

實例4 用於脫氣模式之接觸器

在約4" 寬及3" 深之加熱杯中將得自Ausimont USA公司之940AX級封裝樹脂在275 °C 加熱及熔化，其具有256 °C 之熔點及約200之熔化流動指數。約24小時後，樹脂完全透明



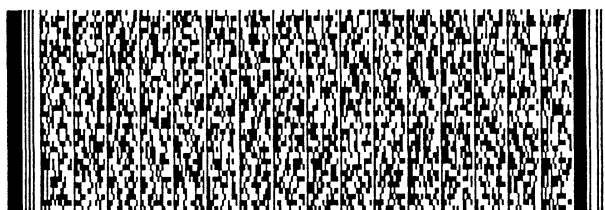
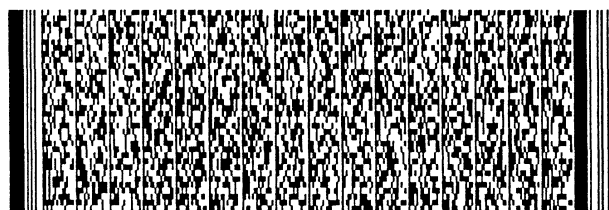
五、發明說明 (30)

且其無捕捉之氣泡。使用由30%固體濃度之MFA 620及HaloVac 60製造之具有500 μ ID及150 μ 壁之脫氣中空纖維在約12"長之框架上製備纖維迴圈。纖維框架以Genesolv萃取約24小時。取回框架，風乾，然後在280℃退火24小時。自烤箱取回框架，冷卻及自框架解下纖維迴圈。將纖維束放回烤箱中且退火另外24小時。取回纖維束及冷卻。一束然後組合約2000個纖維且將其插入約10"長，2" ID及約1/4"壁厚之PFA殼中。將殼末端預處理且以MFA 904AX粉狀樹脂熔融。在杯中以棒進行減壓。將殼及纖維束插入穴中且靜置2天。小心地取回封裝纖維束且將殼反轉以處理另一端。封裝兩端後，切割封裝以暴露內腔。封裝表面然後以加熱鎗拋光以去除任何鬆弛之樹脂。以IPA試驗模組之整體性。發現一個纖維有缺點。使用焊鎗修理模組以阻塞纖維之兩端。再度試驗模組且為整體的。

將完全飽和水以100毫升/分鐘之速率泵經模組之內腔側。對外殼側施加27"汞之真空。水溫為20℃。使用氧探針測量入口與氧出口濃度以測定氧去除效率。在模組之出口發現氧含量在約10-20分鐘由8.5 ppm之飽和程度下降至0.9 ppm。因此，去除效率為89%。

實例5 水脫氣

在此實例中，使用以類似實例1之薄膜之方法製造之薄膜將水脫氣。製造一束纖維且在圓柱形保持器中封裝。纖維ID為500 μ 且纖維壁為約150 μ 。纖維之數量為約500個且模組長度為約20公分。將溫度20℃之水泵經纖維內腔且在外殼側維持60托耳之真空。在薄膜之入口及出口測量水



五、發明說明 (31)

之氧含量。使用Hoechst Liquid-Cell脫氣器將入口脫氣至3.1 ppm之程度。泵取速率為200毫升/分鐘且水溫為20℃。將在大氣壓力之空氣泵入外殼側中。空氣流速為每分鐘約2標準公升。觀察到出口之氧含量在10分鐘之期間由3.1 ppm上升至6.8 ppm。

實例6 氣化作用效率之測量

相同之模組用於氣化作用效率。在此模式中，如前述20℃之水泵經內腔，除了以Hoechst Liquid-Cel脫氣器將進料水脫氣。在一端以低壓空氣沖洗外殼側，而另一端保持開口。因為低氣體流動，在外殼側實際上無氣體壓力下降。

為了所有之實用目的，假設絕對氣體壓力為760毫米汞。測量不同流速之進料及出口水之氧濃度。

圖4顯示比較得自Celgard Liquid Cel®脫氣器(北卡州Charlotte之Hoechst Celanese公司)之產品文獻之文獻值及基於Leveque溶液之理論預測之結果。數據分析方法表示於下。

由以下方程式計算質量轉移係數K：

$$K = -(Q/A) * \ln[C_{out} - C^* / C_{in} - C^*]$$

其中

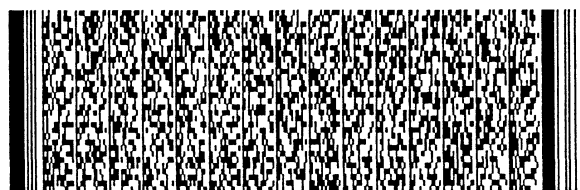
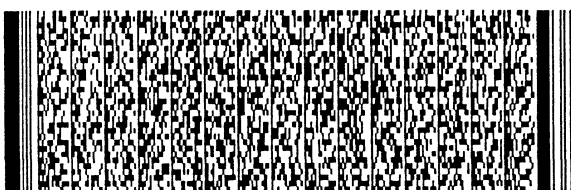
C_{out} 為出口液體之氧濃度[ppm]

C_{in} 為入口液體之氧濃度[ppm]

C^* 為在外殼側之氣壓之平衡氧濃度[ppm]

Q 為流速[cc/秒]

A 為薄膜面積[平方公分]。



五、發明說明 (32)

如下計算 Sherwood 數：

$$Sh = K \cdot D / D_{ab}$$

其中 K 為質量轉移係數[公分/秒]

D 為纖維之 ID[公分]，及

D_{ab} 為水中之氧擴散度[平方公分/秒]。

如下計算 Graetz 或 Peclet 數：

$$Pe \text{ 或 } Gr = V \cdot D^2 / (L \cdot D_{ab})$$

其中 V 為內腔內部之流動速度[公分/秒]，及

L 為纖維之長度[公分]。

Sherwood 及 Graetz 數為用以敘述熱及質量轉移操作之無方向組。Sherwood 數為無方向質量轉移係數，及 Graetz 數為有關邊界層厚度之倒數之無方向組。使用 Leveque 法可使這些無方向數相關。在線性區域，如圖4所示，對於約5至約1000之Graetz數，Sherwood數及Graetz數間之關係示為 $Sh = 1.64(Gr)^{0.33}$ 。使用 Leveque 法敘述管中之熱及質量轉移問題。在此方法中，假設濃度邊界層限定為鄰接管壁之薄層。Yang 與 Cussler (AICHE J. 32 (11) 1910-1916 (1986)) 使用此方法使中空纖維膜接觸器之質量轉移係數相關。對於液體在纖維內部流動之情形，Sherwood 數依照關係 $Sh = A(Gr)^b$ ，其中 $A = 1.64$ 及次方 $b = 0.33$ 。在此情形，文獻報告 A 之範圍為 1.62 至 1.86。對於在纖維外部流動及橫向流動之液體， $Sh = C(Re)^d(Sc)^e$ ，其中 Re 為 Reynolds 數， $d = v/\nu$ ，其中 d = 纖維直徑， v = 液體速度， ν = 運黏度，及 Sc 為 Schmidt 數，運黏度對擴散係數之比例。 C 具有 0.32 至 1.38 之範圍， d 為 0.34 至 0.61 及 e 為 0.33。



五、發明說明 (33)

S. R. Wickramasinghe 等人(J. Membrane Sci. 69 (1992) 235-250) 使用 Leveque 之方法分析中空纖維膜接觸器中之氧運輸。使用一束多孔性中空纖維膜。其顯示在高 Graetz 數之值，Sherwood 數相對 Graetz 數之繪圖為直線，其與理論預測一致。以纖維直徑之多分散性解釋在低 Graetz 數之結果，其影響通過纖維之流動之均勻度。其分析顯示在低 Graetz 數，平均質量轉移係數由於通過纖維之不均勻流動而低於理論預測。其結論為氧質量轉移不受橫越薄膜之擴散抗力影響。反之，可作出依照 Leveque 理論之預測之薄膜為多孔性之結論，因為否則擴散抗力太高而無法依照此理論。

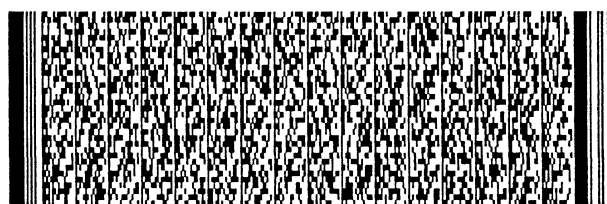
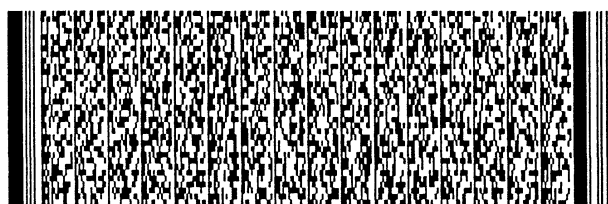
描述於圖4之結果顯示此實例之薄膜表現如多孔性薄膜，因為其依照 Leveque 方程式在高 Peclet 數之線性部份。

實例7孔侵入試驗

藉由類似實例1所述之方法，在由30%之聚合物固體之溶液製造之薄膜樣品上進行侵入試驗。纖維OD為750微米，ID為485微米。使用異丙醇作為試驗流體(在25℃之表面張力20.93 mN/m-CRC化學與物理手冊，CRC出版社)。在50 psi，經30分鐘後未注意到侵入。在60 psi注意到一些侵入。

實例8外徑有表皮之不對稱有表皮全氟化熱塑性中空纖維膜之製備

如以下之方法製備具有有表皮外表面之不對稱微孔性聚(四氯乙烯-共-全氟(烷基乙烯基醚))((POLY(PTFE-CO-PFVAE)))中空纖維膜：

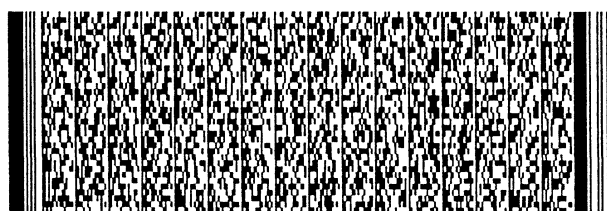
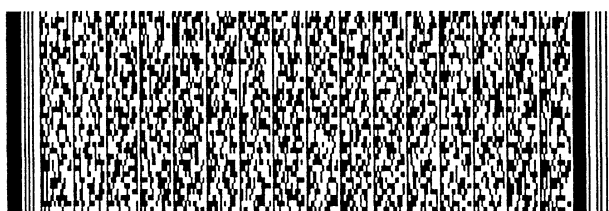


五、發明說明 (34)

在室溫製備16% (w/w) 之粉末(POLY(PTFE-CO-PFVAE)) (得自Ausimont公司之Hyflon™ (POLY(PTFE-CO-PFVAE)) 620) 在氯三氟乙烯寡聚物(CTFE)(得自Halocarbon Products公司之Halocarbon Oil #60) 之漿料混合物，並且用於中空纖維擠製。此漿料經計量泵(FMI之QV型)進料至包括雙螺旋擠製器(Baker-Perkins之MPC/V-30型，L/D=13)，熔化泵(Zenith之HPB 5704型)，熔化濾器及中空纖維模之擠製系統。以進料螺旋元件與混合漿設計擠製器內部之雙螺旋以提供混合及輸送(POLY(PTFE-CO-PFVAE))/CTFE 熔化摻合物之能力。使用之螺旋速度為200 rpm。此系統中之中空纖維模具有0.016英吋之內徑開口及.017英吋之圓形間隙。經計量泵(Zenith之FF7298型)將純CTFE油(如漿料中之相同等級)計量至模之中央通道，而且其作為在形成時用於中空纖維之內腔充填流體。擠製系統各區之溫度設定範圍為230℃至305℃。在此實驗中熔化泵輸出效率為約20克/分鐘及內腔油進料速率為約10克/分鐘。

在水平方向將充填內腔油纖維之形式之熔化摻合物擠製至含再循環礦物油(得自Witco公司之Britol 35)作為驟冷流體之驟冷浴中。油溫藉由使用外部加熱維持在約73℃。在中空纖維膜頂端及進入驟冷浴之入口之間維持約0.25英吋之空氣間隙。驟冷纖維捲繞在一組Godet輥且以120 fpm之線性速度拾取。此具充填油內腔之凝膠纖維具有OD~800 μ 及ID~400 μ 。

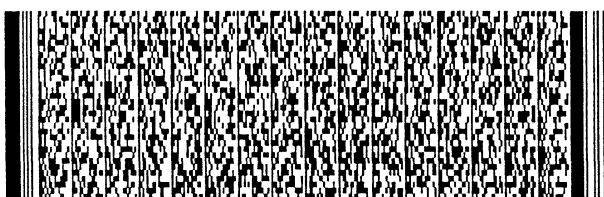
為了自驟冷纖維去除CTFE油，將定長之纖維長度在開口長方形金屬框架捲繞成多個迴圈且夾住兩端。將框架置於



五、發明說明 (35)

含1,1-二氯-1-氟乙烷(ICI公司之Florocarbon 141b)脫氣器(Baron Blakeslee公司之MLR-LE)中約16小時。然後，使框架之樣品在室溫乾燥然後在275℃之烤箱中熱固化約10分鐘。

熟悉發展及製造中空纖維膜之技藝之從業人員可辨別本發明之優點。本發明討論之意圖並非徹底地提出所有可能之組合，替代或修改，而是提出代表性方法以啟發熟悉此技藝之從業人員。已提出代表性實例以證明簡化之實務且不視為限制本發明之範圍。發明人尋求以完成申請專利範圍時已知之最廣義方式涵蓋本發明之最廣義狀態。



圖式簡單說明

圖示主要元件符號說明

<u>符 號</u>	<u>說 明</u>
1, 4	流 體
2	殼
3	纖 維 內 腔
10, 30, 40	連 接
20	連 接 器
11	框 架
21	平 坦 長 方 形 線 圈
22	線 圈 未 端
31	纖 維 圓 柱

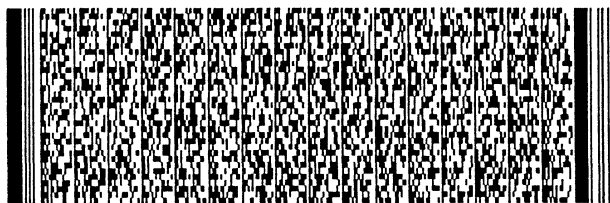


四、中文發明摘要 (發明之名稱：液-液相接觸器及其使用和製造方法)

本發明敘述一種完全全氟化熱塑性中空纖維膜流體-流體接觸器及製造此接觸器之方法。此接觸器具有由單步驟封裝及黏合方法製造之單一末端結構。此接觸器可以低表面張力液體及在嚴厲之化學環境中操作。

英文發明摘要 (發明之名稱：FLUID-FLUID PHASE CONTACTORS AND METHODS OF USING AND MAKING THE SAME)

A fully perfluorinated thermoplastic hollow fiber membrane fluid-fluid contactor and a process for manufacturing the contactor is described. The contactor has a unitary end structure produced by a single step potting and bonding process. The contactor can be operated with low surface tension liquids and in harsh chemical environments.



六、申請專利範圍

1. 一種實質上由全氟化熱塑性聚合物製造以用於以第二流體接觸第一流體之流體-流體相接觸器，其包含：

a) 一束多個全氟化熱塑性中空纖維膜，其具有第一端及第二端，該薄膜具有外表面及內表面，該內表面包含內腔，該薄膜選自包括

具有多孔性有表皮內表面，多孔性外表面，及其間之多孔性支撐結構之中空纖維膜，

具有非多孔性有表皮內表面，多孔性外表面，及其間之多孔性支撐結構之中空纖維膜，

具有多孔性有表皮外表面，多孔性內表面，及其間之多孔性支撐結構之中空纖維膜，

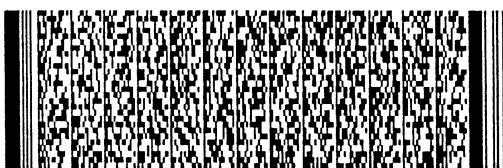
及具有非多孔性有表皮外表面，多孔性內表面，及其間之多孔性支撐結構之中空纖維膜，

b) 該束之各端以不漏液體全氟化熱塑性密封封裝而形成具有圍繞之全氟化熱塑性殼之單一末端結構，其中纖維端開口以使流體流動，

c) 該殼具有內壁及外壁，其中內壁界定內壁與中空纖維膜之內腔間之流體流動體積，

d) 該殼具有第一流體入口以將第一流體供應至以第二流體接觸之束之該第一端，及第一流體出口連接以自該第二端去除該接觸之第一流體，

e) 該殼具有第二流體入口連接以將接觸該第一流體之第二流體供應至殼之內壁與中空纖維膜間形成之體積，及第二出口連接以去除該接觸之第二流體。



六、申請專利範圍

2. 根據申請專利範圍第1項之接觸器，其具有範圍為約350微米至約1450微米之中空纖維膜外徑。

3. 根據申請專利範圍第1項之接觸器，其中多孔性有表皮表面孔為0.001微米至約0.05微米之範圍。

4. 根據申請專利範圍第1項之接觸器，其中在第b)段中，該束之該各端以不透液體全氟化熱塑性密封封裝而形成單一整體末端結構，其包含被全氟化熱塑性殼圍繞之第一纖維束及第二纖維束末端，其中該各端之纖維分別地開口以使流體流動。

5. 根據申請專利範圍第1-4項任何一項之接觸器，其在內腔中可以液體流動進行液-氣質量轉移，其Sherwood數在約5至約1000之Graetz數範圍等於Graetz數之0.33次方乘以係數A，其中A為約1.62至約1.86之範圍。

6. 根據申請專利範圍第1-4項任何一項之接觸器，其在內腔中可以液體流動進行液-氣質量轉移，其Sherwood數在約5至約1000之Graetz數範圍等於約1.64乘以Graetz數之0.33次方。

7. 根據申請專利範圍第1-4項任何一項之接觸器，其可橫越該中空纖維膜外表面之液體流動進行液-氣質量轉移，其Sherwood數等於係數C乘以Reynolds數之d次方，乘以Schmidt數之e次方，其中c為約0.32至約1.38之範圍，d為約0.34至約0.61之範圍，及e為約0.33。

8. 根據申請專利範圍第1-4項任何一項之接觸器，其可以具有大於約20 mN/m之表面張力值之液體進行液-氣質量



六、申請專利範圍

轉移。

9. 根據申請專利範圍第1-4項任何一項之接觸器，其可以異丙醇進行具有小於約60 psi之侵入壓力之液-氣質量轉移。

10. 一種使用根據申請專利範圍第1至4項任何一項之接觸器之方法，其中第一流體為液體且第二流體為氣體。

11. 一種使用根據申請專利範圍第1至4項任何一項之接觸器之方法，其中第一流體為氣體且第二流體為液體。

12. 一種使用根據申請專利範圍第10項之接觸器之方法，其中氣體為含臭氧氣體混合物及液體為水性液體。

13. 一種使用根據申請專利範圍第11項之接觸器之方法，其中氣體為含臭氧氣體混合物及液體為水性液體。

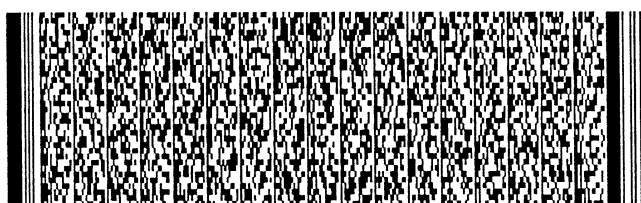
14. 一種製造實質上由全氟化熱塑性聚合物製造以用於以第二流體接觸第一流體之流體-流體相接觸器之方法，其包含：

a) 形成一束多個全氟化熱塑性中空纖維膜，其具有第一端及第二端，該薄膜具有外表面及內表面，該內表面包含內腔，該薄膜選自包括

具有多孔性有表皮內表面，多孔性外表面，及其間之多孔性支撐結構之中空纖維膜，

具有非多孔性有表皮內表面，多孔性外表面，及其間之多孔性支撐結構之中空纖維膜，

具有多孔性有表皮外表面，多孔性內表面，及其間之多孔性支撐結構之中空纖維膜，



六、申請專利範圍

及具有非多孔性有表皮外表面，多孔性內表面，及其間之多孔性支撐結構之中空纖維膜，

b) 將該纖維束置於具有內壁及外壁而形成內壁與中空纖維膜間之流體流動體積之圍繞之全氟化熱塑性殼中，

c) 以不漏液體全氟化熱塑性密封封裝置於該殼中之該束之各端，而形成具有該圍繞之全氟化熱塑性殼之單一末端結構，

d) 打開兩個單一末端結構之纖維端以提供通過中空纖維內腔之流體流動，

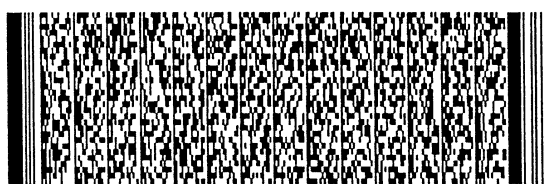
e) 提供該殼第一流體入口以將第一流體供應至以第二流體接觸之束之該第一段，及第一流體出口連接以自該第二段去除該接觸之第一流體，

f) 提供該殼第二流體入口連接以將接觸該第一流體之第二流體供應至殼之內壁與中空纖維膜間形成之體積，及第二出口連接以去除該接觸之第二流體。

15. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中在第c)段中，該束之該各端以不透液體全氟化熱塑性密封封裝而形成單一整體末端結構，其包含被全氟化熱塑性殼圍繞之第一纖維束及第二纖維束末端，其中該各端之纖維分別地開口以使流體流動。

16. 根據申請專利範圍第14或15項之方法，其中在步驟d)後增加修理缺點之步驟，其包含藉由靠近缺點局部地熔化該封裝材料以密封該缺點而修理封裝缺點。

17. 一種實質上由全氟化熱塑性聚合物製造以用於以第



六、申請專利範圍

二流體接觸第一流體之流體-流體相接觸器，其以根據申請專利範圍第14項之方法製造，其包含：

a) 一束多個全氟化熱塑性中空纖維膜，其具有第一端及第二端，該薄膜具有外表面及包含內腔之內表面，該薄膜選自包括

具有多孔性有表皮內表面，多孔性外表面，及其間之多孔性支撐結構之中空纖維膜，

具有非多孔性有表皮內表面，多孔性外表面，及其間之多孔性支撐結構之中空纖維膜，

具有多孔性有表皮外表面，多孔性內表面，及其間之多孔性支撐結構之中空纖維膜，

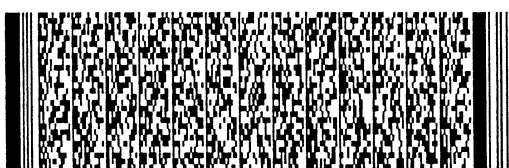
及具有非多孔性有表皮外表面，多孔性內表面，及其間之多孔性支撐結構之中空纖維膜，

b) 該束之各端以不漏液體全氟化熱塑性密封封裝而形成具有圍繞之全氟化熱塑性殼之單一末端結構，其中纖維端開口以使流體流動，

c) 該殼具有內壁及外壁，其中內壁界定內壁與中空纖維膜之間之流體流動體積，

d) 該殼具有第一流體入口以將第一流體供應至以第二流體接觸之束之該第一端，及第一流體出口連接以自該第二端去除該接觸之第一流體，

e) 該殼具有第二流體入口連接以將接觸該第一流體之第二流體供應至殼之內壁與中空纖維膜間形成之體積，及第二出口連接以去除該接觸之第二流體。



六、申請專利範圍

18. 根據申請專利範圍第17項之接觸器，其中在第c)段中，該束之該各端以不透液體全氟化熱塑性密封封裝而形成單一整體末端結構，其包含被全氟化熱塑性殼圍繞之第一纖維束及第二纖維束末端，其中該各端之纖維分別地開口以使流體流動。

19. 根據申請專利範圍第17項之接觸器，其具有範圍為約350微米至約1450微米之中空纖維膜外徑。

20. 根據申請專利範圍第17項之接觸器，其中孔為0.001微米至約0.05微米之範圍。

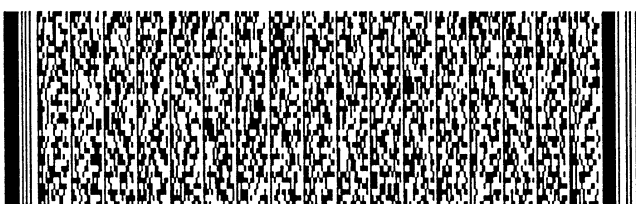
21. 根據申請專利範圍第18項之接觸器，其具有範圍為約350微米至約1450微米之中空纖維膜外徑。

22. 根據申請專利範圍第18項之接觸器，其中孔為0.001微米至約0.05微米之範圍。

23. 根據申請專利範圍第17項之接觸器，其在內腔中可以液體流動進行液-氣質量轉移，其Sherwood數在約5至約1000之Graetz數範圍等於Graetz數之0.33次方乘以係數A，其中A為約1.62至約1.86之範圍。

24. 根據申請專利範圍第17項之接觸器，其在內腔中可以液體流動進行液-氣質量轉移，其Sherwood數在約5至約1000之Graetz數範圍等於約1.64乘以Graetz數之0.33次方。

25. 根據申請專利範圍第17項之接觸器，其可橫越該中空纖維膜外表面之液體流動進行液-氣質量轉移，其Sherwood數等於係數C乘以Reynolds數之d次方，乘以



六、申請專利範圍

Schmidt 數之 e 次方，其中 c 為約0.32至約1.38之範圍， d 為約0.34至約0.61之範圍，及 e 為約0.33。

26. 根據申請專利範圍第17項之接觸器，其可以具有大於約20 mN/m之表面張力值之液體進行液-氣質量轉移。

27. 根據申請專利範圍第17項之接觸器，其可以異丙醇進行具有小於約60 psi之侵入壓力之液-氣質量轉移。

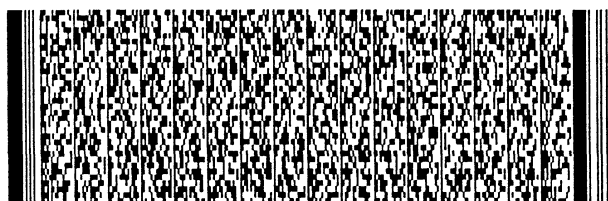
28. 根據申請專利範圍第18-22項任何一項之接觸器，其在內腔中可以液體流動進行液-氣質量轉移，其Sherwood數在約5至約1000之Graetz數範圍等於Graetz數之0.33次方乘以係數 A ，其中 A 為約1.62至約1.86之範圍。

29. 根據申請專利範圍第18-22項任何一項之接觸器，其在內腔中可以液體流動進行液-氣質量轉移，其Sherwood數在約5至約1000之Graetz數範圍等於約1.64乘以Graetz數之0.33次方。

30. 根據申請專利範圍第18-22項任何一項之接觸器，其可橫越該中空纖維膜外表面之液體流動進行液-氣質量轉移，其Sherwood數等於係數 C 乘以Reynolds數之 d 次方，乘以Schmidt數之 e 次方，其中 c 為約0.32至約1.38之範圍， d 為約0.34至約0.61之範圍，及 e 為約0.33。

31. 根據申請專利範圍第18-22項任何一項之接觸器，其可以具有大於約20 mN/m之表面張力值之液體進行液-氣質量轉移。

32. 根據申請專利範圍第18-22項任何一項之接觸器，其可以異丙醇進行具有小於約60 psi之侵入壓力之液-氣質



六、申請專利範圍

量轉移。

33. 一種使用根據申請專利範圍第17項之接觸器之方法，其中第一流體為液體且第二流體為氣體。

34. 一種使用根據申請專利範圍第17項之接觸器之方法，其中第一流體為氣體且第二流體為液體。

35. 一種使用根據申請專利範圍第33項之接觸器之方法，其中氣體為含臭氧氣體混合物及液體為水性液體。

36. 一種使用根據申請專利範圍第34項之接觸器之方法，其中氣體為含臭氧氣體混合物及液體為水性液體。

37. 一種使用根據申請專利範圍第18-27項任何一項之接觸器之方法，其中第一流體為液體且第二流體為氣體。

38. 一種使用根據申請專利範圍第18-27項任何一項之接觸器之方法，其中第一流體為氣體且第二流體為液體。

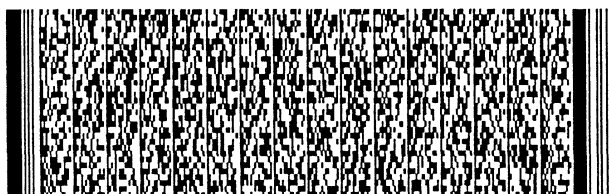
39. 一種使用根據申請專利範圍第37項之接觸器之方法，其中氣體為含臭氧氣體混合物及液體為水性液體。

40. 一種使用根據申請專利範圍第38項之接觸器之方法，其中氣體為含臭氧氣體混合物及液體為水性液體。

41. 一種由全氟化熱塑性聚合物製造以用於以第二流體接觸第一流體之流體-流體相接觸器，其包含：

a) 一束具有第一端及第二端之多個全氟化熱塑性中空纖維膜，該薄膜具有內表面及外表面，

b) 該束之各端以不漏液體全氟化熱塑性密封封裝而形成具有圍繞之全氟化熱塑性殼之單一末端結構，其中纖維端開口以使流體流動，



六、申請專利範圍

c) 該殼具有內壁及外壁，其中內壁界定內壁與中空纖維膜之間之流體流動體積，

d) 該殼具有第一流體入口以將第一流體供應至以第二流體接觸之束之該第一段，及第一流體出口連接以自該第二段去除該接觸之第一流體，

e) 該殼具有第二流體入口連接以將接觸該第一流體之第二流體供應至殼之內壁與中空纖維膜間形成之體積，及第二出口連接以去除該接觸之第二流體。

42. 一種製造由全氟化熱塑性聚合物製造以用於以第二流體接觸第一流體之流體-流體相接觸器之方法，其包含：

a) 形成一束多個全氟化熱塑性微孔性中空纖維膜，該薄膜具有內表面及外表面，該束具有第一段及第二段且為實質上圓柱形式，

b) 將該纖維束置於具有內壁及外壁而形成該內壁與中空纖維膜間之流體流動體積之圍繞之全氟化熱塑性殼中，

c) 以不漏液體全氟化熱塑性密封封裝置於該殼中之該束之各端，而形成具有該圍繞之全氟化熱塑性殼之單一末端結構，

d) 打開兩個單一末端結構之纖維端以提供通過中空纖維膜之流體流動，

e) 提供該殼第一流體入口以將第一流體供應至以第二流體接觸之束之該第一段，及第一流體出口連接以自該



六、申請專利範圍

第二段去除該接觸之第一流體，

f) 提供該殼第二流體入口連接以將接觸該第一流體之第二流體供應至殼之內壁與中空纖維膜間形成之體積，及第二出口連接以去除該接觸之第二流體。

43. 根據申請專利範圍第42項之方法，其中在步驟d)後增加修理缺點之步驟，其包含藉由靠近缺點局部地熔化該封裝材料以密封該缺點而修理封裝缺點。

44. 一種由全氟化熱塑性聚合物製造以用於以第二流體接觸第一流體之流體-流體相接觸器，其以根據申請專利範圍第42項之方法製造，其包含：

a) 一束具有第一端及第二端之多個全氟化熱塑性中空纖維膜，該薄膜具有內表面及外表面，

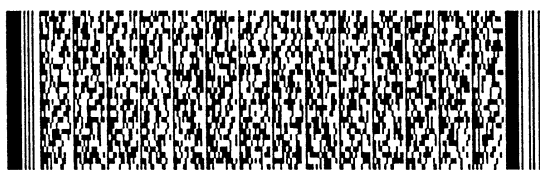
b) 該束之各端以不漏液體全氟化熱塑性密封封裝而形成具有圍繞之全氟化熱塑性殼之單一末端結構，其中纖維端開口以使流體流動，

c) 該殼具有內壁及外壁，其中內壁界定該內壁與中空纖維膜之間之流體流動體積，

d) 該殼具有第一流體入口以將第一流體供應至以第二流體接觸之束之該第一端，及第一流體出口連接以自該第二段去除該接觸之第一流體，

e) 該殼具有第二流體入口連接以將接觸該第一流體之第二流體供應至殼之內壁與中空纖維膜間形成之體積，及第二出口連接以去除該接觸之第二流體。

45. 一種使用根據申請專利範圍第44項之接觸器之方法



六、申請專利範圍

，其中第一流體為液體且第二流體為氣體。

46. 一種使用根據申請專利範圍第44項之接觸器之方法

，其中第一流體為氣體且第二流體為液體。

47. 一種使用根據申請專利範圍第45項之接觸器之方法

，其中氣體為含臭氧氣體混合物及液體為水性液體。

48. 一種使用根據申請專利範圍第46項之接觸器之方法

，其中氣體為含臭氧氣體混合物及液體為水性液體。

49. 根據申請專利範圍第1，14，17，41，42，與44項任何一項之接觸器，其中該全氟化熱塑物選自包括聚(四氟乙烯-共-全氟(烷基乙烯基醚))或聚(四氟乙烯-共-六氟丙烯)。

50. 根據申請專利範圍第49項之薄膜，其中該聚(四氟乙烯-共-全氟(烷基乙烯基醚))之烷基選自包括丙基，甲基，及甲基與丙基之摻合物。



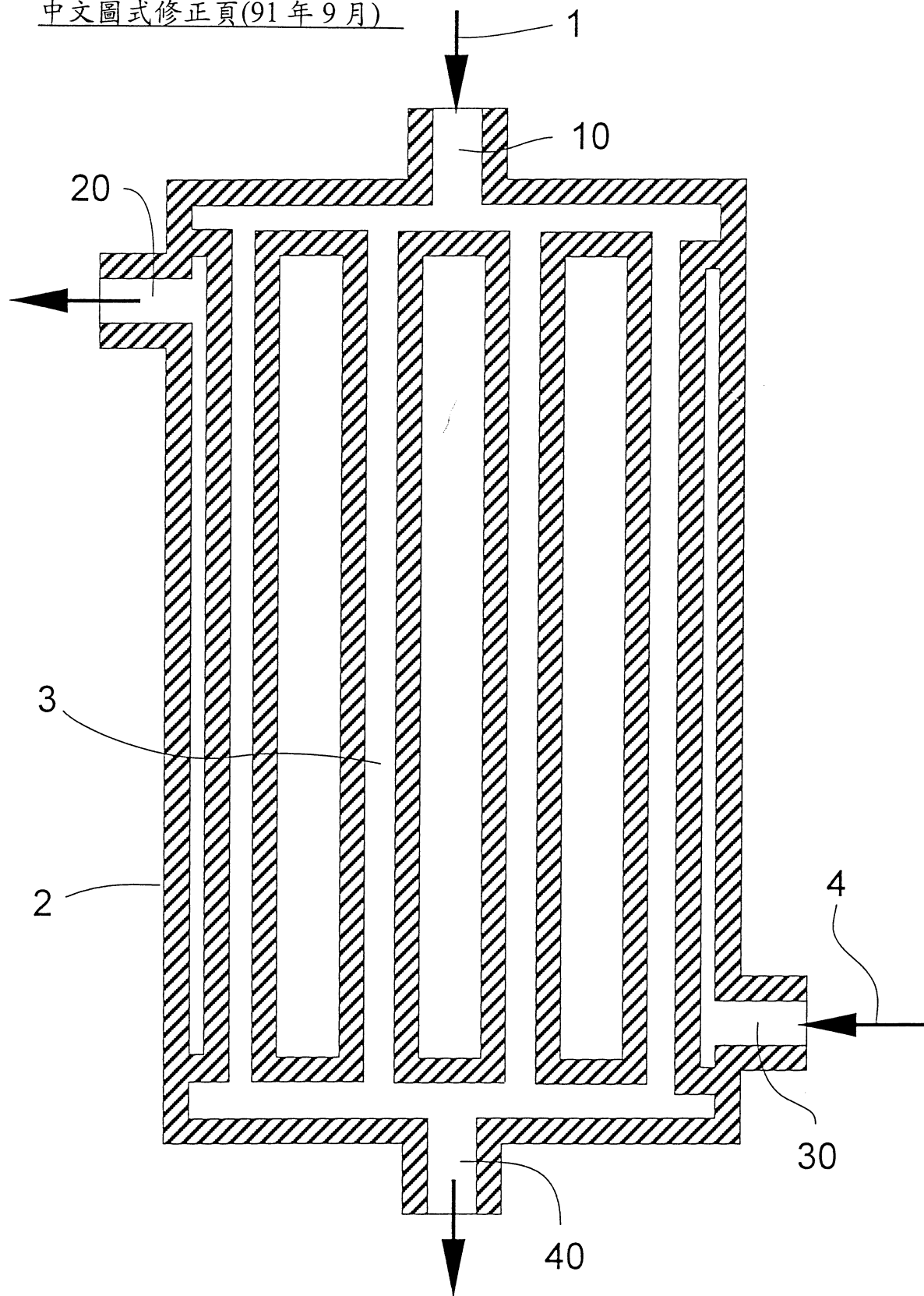


圖 1

第089101494號專利申請案
中文圖式修正頁(91年9月)

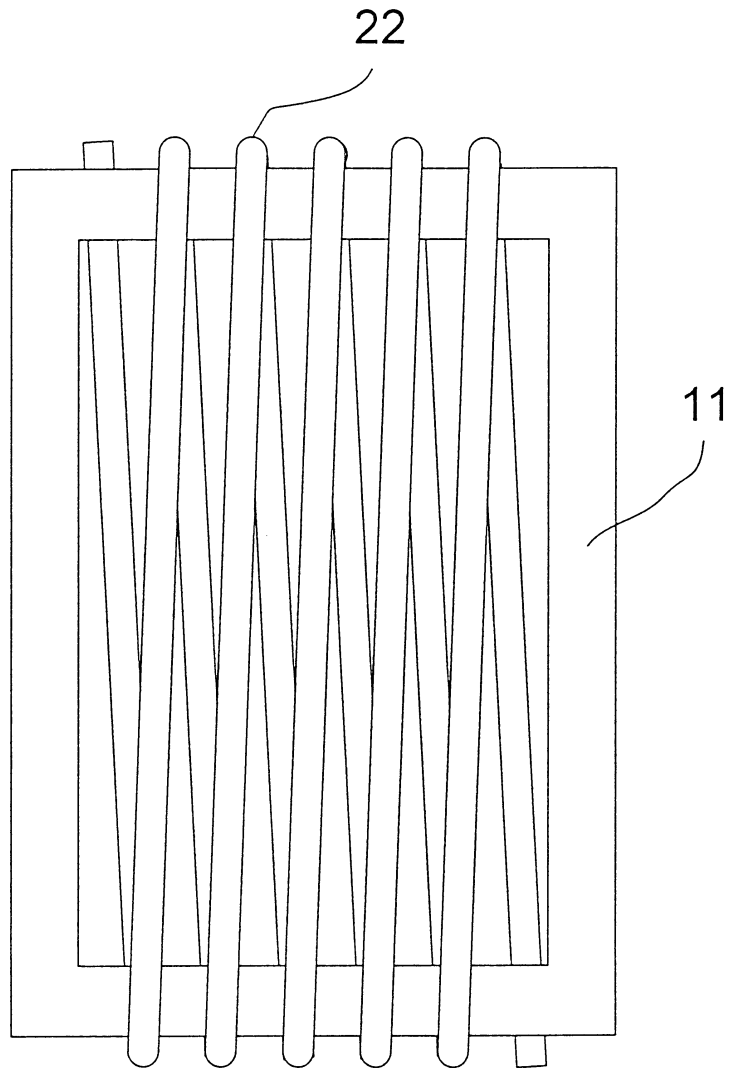


圖 2a

65 (8)
90年6月 日

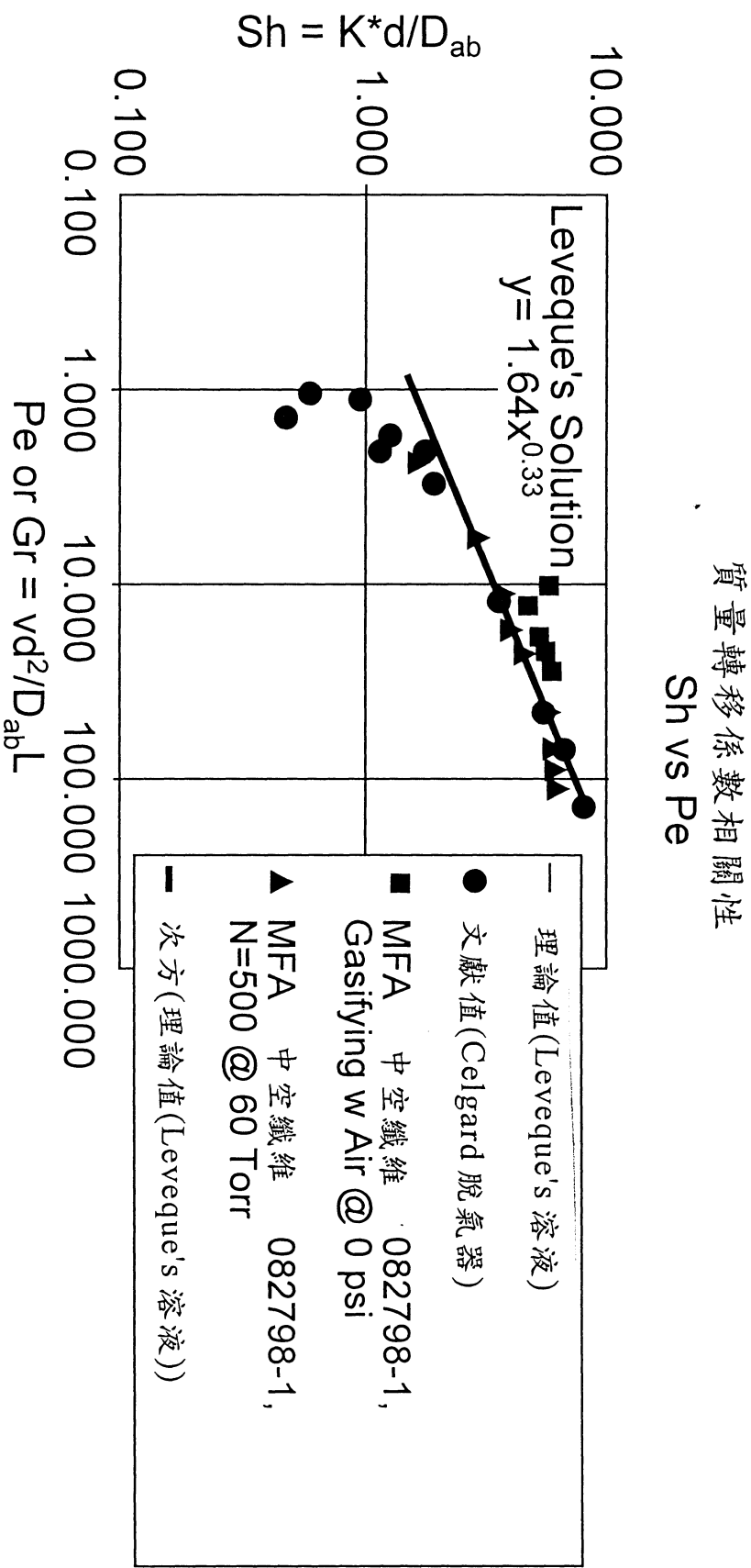


圖 4