



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111467974 A

(43)申请公布日 2020.07.31

(21)申请号 202010304516.0

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

(22)申请日 2013.10.01

代理人 乐洪咏

(30)优先权数据

61/709,536 2012.10.04 US

61/818,561 2013.05.02 US

61/872,046 2013.08.30 US

(51)Int.Cl.

B01D 71/06(2006.01)

B01D 61/00(2006.01)

C02F 1/44(2006.01)

(62)分案原申请数据

201380034329.3 2013.10.01

(71)申请人 阿科玛股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 S·M·斯特布勒 T·F·罗兰多

D·A·塞勒 R·阿明-萨纳伊

W·高萨

权利要求书1页 说明书15页

(54)发明名称

多孔分离物品

(57)摘要

本发明涉及多孔分离物品,该多孔分离物品具有将一种或多种类型的相互作用粉末状材料或者纤维进行相互连结的氟聚合物或者聚酰胺粘合剂。这种相互连结性是使得该粘合剂以多个离散点而非按完整的涂层来连结这些粉末状材料或纤维,从而允许这些材料或者纤维直接接触流体、并且与其相互作用。所得的物品是成形的多组分的、相互连结的、带孔隙率的网状物。这种分离物品在许多工业应用中在水净化方面、以及在水系统或非水系统两者中分离出溶解的或者悬浮的材料方面是有用的。这种分离物品可以在环境温度下、以及在高温下起作用。

1. 一种用于从流体中分离出成分的复合多孔固体物品,该复合多孔固体物品包括:
 - a) 0.5到35重量百分比的颗粒形式的高分子氟聚合物粘合剂,该粘合剂具有如根据ASTM D3835在232℃和100s⁻¹下测量的为大于1千泊的熔体粘度,其中所述氟聚合物包括偏二氟乙烯的均聚物或者含大于50重量百分比的偏二氟乙烯单元的共聚物,以及
 - b) 65到99.5重量百分比的相互作用颗粒,这些相互作用颗粒具有的平均粒径是从0.1到3,000微米,该重量百分比是基于热塑性氟聚合物和相互作用颗粒的总数,其中所述相互作用颗粒展示出相互连结性。
2. 如权利要求1所述的复合固体物品,其中,该氟聚合物粘合剂具有15到50千泊的熔体粘度。
3. 如权利要求1所述的复合固体物品,其中,这些相互作用颗粒是选自下组,该组由以下各项组成:410、304和316不锈钢的金属颗粒,铜、铝和镍的粉末,铁磁材料,活性氧化铝,活性炭,碳纳米管,硅胶,丙烯酸粉末和纤维,纤维素纤维,玻璃珠粒,各种磨料,常见的矿物质诸如硅石,木屑,离子交换树脂,陶瓷,沸石,硅藻土,聚酯颗粒和纤维,以及工程树脂颗粒诸如聚碳酸酯。
4. 如权利要求1所述的复合固体物品,其中,这些相互作用颗粒包括活性炭。
5. 用于水过滤或流体工业过滤的炭精块系统,所述炭精块系统包含权利要求1所述的复合多孔固体物品。
6. 如权利要求1所述的复合固体物品,其中所述物品是进一步包括二次过滤系统的混合物品。
7. 一种用于从流体中分离出化合物的方法,包括使该流体穿过如权利要求1所述的多孔分离物品。
8. 如权利要求7所述的方法,其中,所述流体包括能够被分离出的溶解的或者悬浮的材料。
9. 如权利要求7所述的方法,其中,能够被分离出的溶解的或者悬浮的材料是选自下组,该组由以下各项组成:微粒;生物或药物的活性成分;有机化合物;酸类、碱类、氢氟酸;氢、铝、钙、锂、钠和钾的阳离子;硝酸盐、氰化物和氯化物的阴离子;金属:铬、锌、铅、汞、铜、银、金、铂、铁;盐类、氯化钠、氯化钾、硫酸钠。
10. 如权利要求7所述的方法,其中,所述流体包括气体。
11. 如权利要求7所述的方法,其中,所述流体包括水性或非水性的液体。
12. 如权利要求7所述的方法,其中所述流体是选自下组,该组由以下各项组成:水、盐水、油、柴油、生物柴油、药物或者生物药物流体、脂肪族溶剂类、强酸类、热的(>80℃)化合物、烃类、氢氟酸、乙醇、甲醇、酮类、胺类、强碱类、“发烟”酸类、强氧化剂类、芳香族化合物类、醚类、酮类、二醇类、卤素类、酯类、醛类和胺类、苯的化合物类、氯的化合物类、溴的化合物类、甲苯、丁基醚、丙酮、乙二醇、二氯化乙烯、乙酸乙酯、甲醛、丁基胺、排气、汽车废气以及地下水。
13. 如权利要求7所述的方法,其中,所述流体是选自下组,该组由以下各项组成:冷水、大于50℃的热水、有机溶剂类、以及药物或生物制剂类。
14. 如权利要求1所述的复合固体物品,其中所述氟聚合物粘合剂具有0.5-200微米的重量平均粒径。

多孔分离物品

[0001] 分案申请说明

[0002] 本申请系申请日为2013年10月01日、国际申请号为PCT/US2013/062801、进入中国国家阶段后的国家申请号为201380034329.3、题为“多孔分离物品”的发明专利申请的分案申请。

发明领域

[0003] 本发明涉及多孔分离物品,该多孔分离物品具有将一种或多种类型的相互作用粉末状材料或者纤维进行互连的氟聚合物或者聚酰胺粘合剂。这种相互连结性是使得该粘合剂以多个离散点而非按完整的涂层来连结这些粉末状材料或纤维,从而允许这些材料或者纤维直接接触流体、并且与其相互作用。所得的物品是成形的多组分的、相互连结的、具有孔隙率的网状物。这种分离物品在许多工业使用中在水净化方面、以及在水系统或非水系统两者中分离出溶解的或者悬浮的材料是有用的。这种分离物品可以在环境温度下、以及在高温下起作用。

[0004] 发明的背景

[0005] 氟聚合物过滤隔膜是众所周知的,如在美国专利诸如US 6,013,688和US6,110,309中所描述的。氟聚合物,诸如聚偏二氟乙烯(PVDF)是非常化学和生物惰性的并且具有出色的机械特性。它们是耐氧化环境的,例如,广泛用于水的杀菌中的氯和臭氧。PVDF隔膜还高度地耐大多数无机和有机酸类、脂肪族和芳香族烃类、醇类、以及卤化的溶剂引起的侵蚀。氟聚合物总体而言,并且尤其是PVDF,对于例如蒸汽、化学品、紫外辐射、辐射和臭氧的灭菌是有抵抗力的。

[0006] US 3,864,124描述了聚四氟乙烯(PTFE)用于固定非纤维化材料的用途。

[0007] US 5,019,311,5,147,722和US 5,331,037描述了用于生产多孔结构的挤出工艺,该多孔结构含有由聚合物粘合剂粘结在一起的相互作用颗粒。这种多孔结构被描述为“连续的网状物基质”或者“强制的点粘合”。这种固体复合物品作为高性能的水过滤器,诸如在炭精块过滤器中是有用的。用于在该方法中使用而列出的热塑性粘合剂包括聚氟乙烯来作为唯一的氟聚合物,氟聚合物的实例为聚乙烯和聚酰胺11。聚氟乙烯难以加工,因为它不是热塑性材料。

[0008] US 2010-0304270描述了含高分子量的水性氟聚合物粘合剂和粉末状材料(诸如碳)用于生产多孔固体材料的用途,在该多孔固体材料中,这些颗粒仅在多个特定的离散点处粘结在一起以便产生相互连结性。这些颗粒粘结在一起成为连续的网状物,而使得每个颗粒的大部分暴露于经过它们的流体中。粘合剂的使用水平为0.5%到25%、优选0.5%-15%、并且最优选从1%-10%。

[0009] 现在已经出人意料地发现,高分子量的氟聚合物和聚酰胺粘合剂可以用于将相互作用颗粒和/或纤维粘合在一起,其方式为产生些颗粒和/或纤维的相互连结性。这些粘结的颗粒或纤维可以形成为用于分离出已经溶解或悬浮在流体中的材料的物品。这些多孔固体分离物品对于以下各项是尤其有用的:从饮用水中去除污染物;从液体或气态工业流中

分离出污染物;从液体流中捕获和回收小分子,诸如生物和药物活性部分(moiety),以及贵金属;以及,诸如通过催化作用来进行特定化学反应。根据这些相互作用颗粒的活性类型,这些颗粒可以通过化学反应、物理捕集、电(电荷或者离子)吸引、或者类似的手段来分离出这些溶解的或者悬浮的材料。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明涉及用于分离出流体组合物中成分的复合固体物品,该复合固体物品包括:

[0012] a) 0.2到150份的高分子量氟聚合物或者聚酰胺粘合剂,和

[0013] b) 10到500份的相互作用颗粒,这些颗粒具有的平均粒径是从0.1到3000微米,

[0014] 其中所述相互作用颗粒展示出相互连结性。

[0015] 发明的详细描述

[0016] 如在此使用的,共聚物是指任何具有两种或更多种不同单体单元的聚合物,并且往往包括三聚物以及具有多于三种不同单体单元的那些聚合物。

[0017] 将在本申请中引用的这些参考文件通过引用结合在此。

[0018] 如在此使用的“相互连结性”意味着这些相互作用颗粒或纤维是通过氟聚合物或聚酰胺粘合剂而永久地粘结在一起的,而未完全涂覆这些相互作用颗粒或纤维。该粘合剂在多个特定的离散点处将这些相互作用颗粒粘附在一起以生产有组织的多孔结构。该多孔结构允许流体穿过这些相互连结的颗粒或纤维,并且该流体组合物直接暴露给这些相互作用颗粒或纤维的这个或这些表面,帮助这些颗粒与该流体组合物成分的相互作用,从而导致了这些成分的分离。因为该聚合物粘合剂只是在多个离散点上粘附到这些相互作用颗粒上,于是在涂层中使用了较少的粘合剂用于完全连结。

[0019] 除非另外指出,如在此使用的百分比是重量百分比;并且除非另外说明,分子量是重量平均分子量。

[0020] 聚酰胺

[0021] 术语聚酰胺是指以下各项的缩合产物:

[0022] 一种或多种氨基酸,例如氨基己酸、7-氨基庚酸、11-氨基十一酸以及12-氨基十二酸,或一种或多种内酰胺,例如己内酰胺、庚内酰胺以及月桂基内酰胺;

[0023] 一种或多种盐或二胺(例如间苯二甲二胺、十二亚甲基二胺、间二甲苯二胺、双(对氨基环己基)甲烷以及三甲基六亚甲基二胺)与二酸(例如间苯二甲酸、对苯二甲酸、己二酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸以及十二烷基二羧酸)的混合物。

[0024] 可以提及的聚酰胺的实例包括PA 6和PA 6,6。

[0025] 还可能的是有利使用共聚酰胺。可以提及来自至少两种 α 、 ω -氨基酸或两种内酰胺或一种内酰胺与一种 α 、 ω -氨基酸的缩合作用产生的共聚酰胺。还可以提及来自至少一种 α 、 ω -氨基酸(或一种内酰胺)、至少一种二胺与至少一种二羧酸的缩合作用产生的共聚酰胺。

[0026] 可以提及的内酰胺的实例包括在主环上具有3到12个碳原子的那些,这些内酰胺可以被取代。可以提及例如 β , β -二甲基丙内酰胺、 α , α -二甲基丙内酰胺、戊基内酰胺(amyrolactam)、己内酰胺、辛内酰胺以及月桂基内酰胺。

[0027] 可以提及的 α 、 ω -氨基酸的实例包括氨基十一酸和氨基十二酸。可以提及的二

羧酸的实例包括：己二酸、癸二酸、间苯二甲酸、丁二酸、1,4-环己烷二甲酸、对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸的钠或锂盐、二聚的脂肪酸（这些二聚的脂肪酸具有至少98%的二聚物含量并且优选地是氢化的）以及十二烷二酸 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ 。

[0028] 该二胺可以是具有6至12个碳原子的脂肪族二胺；它可以是芳基和/或饱和环型。可以提及的实例包括：六亚甲基二胺、哌嗪、四亚甲基二胺、辛二胺、癸二胺、十二烷二胺、1,5-二氨基己烷、2,2,4-三甲基-1,6-二氨基己烷、二胺多元醇、异佛尔酮二胺 (IPD)、甲基五亚甲基二胺 (MPDM)、双(氨基环己基)甲烷 (BACM)、以及双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷 (BMACM)。

[0029] 可以提及的共聚酰胺的实例包括：己内酰胺与月桂基内酰胺的共聚物 (PA6/12)，己内酰胺、己二酸与六亚甲基二胺的共聚物 (PA 6/6-6)，己内酰胺、月桂基内酰胺、己二酸与六亚甲基二胺的共聚物 (PA 6/12/6-6)，己内酰胺、月桂基内酰胺、11-氨基十一烷酸、壬二酸与六亚甲基二胺的共聚物 (PA6/6-9/11/12)，己内酰胺、月桂基内酰胺、11-氨基十一烷酸、己二酸与六亚甲基二胺的共聚物 (PA 6/6-6/11/12)，以及月桂基内酰胺、壬二酸与六亚甲基二胺的共聚物 (PA 6-9/12)。

[0030] 有利的是，该共聚酰胺是选自PA 6/12和PA 6/6,6。

[0031] 聚酰胺11和聚酰胺12是尤其优选的。

[0032] 氟聚合物

[0033] 术语氟聚合物是指以下任何聚合物，该聚合物在其链上具有至少一个选自含有乙烯基基团能够打开以便进行聚合的化合物的单体并且该聚合物包含直接附接到这个乙烯基基团上的至少一个氟原子、至少一个氟烷基基团或者至少一个氟烷氧基基团。含氟单体的实例包括但不限于：氟乙烯；偏二氟乙烯 (VDF)；三氟乙烯 (VF3)；氯三氟乙烯 (CTFE)；1,2-二氟乙烯；四氟乙烯 (TFE)；六氟丙烯 (HFP)；全氟(烷基乙烯基)醚，诸如全氟(甲基乙烯基)醚 (PMVE)；全氟(乙基乙烯基)醚 (PEVE) 和全氟(丙基乙烯基)醚 (PPVE)；全氟(1,3-间二氧杂环戊烯) (perfluoro(1,3-dioxole))；全氟(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯) (PDD)。优选的氟聚合物包括：聚偏二氟乙烯 (PVDF)、乙烯-四氟乙烯 (ETFE) 的均聚物和共聚物，乙烯与四氟乙烯和六氟丙烯的三聚物 (EFEP)，四氟乙烯-六氟丙烯-氟乙烯的三聚物 (THV)，氟乙烯的共聚物；以及PVDF与聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 聚合物和共聚物、或者热塑性聚氨酯的共混物。PMMA可以按基于PVDF重量的高达49重量百分比、并且优选从5到25重量百分比而存在。PMMA与PVDF是可熔融混合的，并且可以用于给粘合剂增添亲水性。更具亲水性的组合物提供了增加的水流动，从而致使横过该复合物品的压降更小。

[0034] 该PVDF可以是均聚物、共聚物、三聚物、或PVDF均聚物或共聚物与一种或多种其他聚合物（与PVDF聚合物或PVDF共聚物是相容的）的共混物。本发明的PVDF共聚物和三聚物是以下这些，其中偏二氟乙烯单元占大于该聚合物中的所有单体单元的总重量的40百分比，并且更优选占大于这些单元的总重量的70百分比。偏二氟乙烯的共聚物、三聚物以及更高的聚合物可以通过使偏二氟乙烯与一种或多种来自下组的单体进行反应而制得，该组的构成为：氟乙烯，三氟乙烯，四氟乙烯，一种或多种部分或完全氟化的 α -烯烃，例如3,3,3-三氟-1-丙烯、1,2,3,3,3-五氟丙烯、3,3,3,4,4-五氟-1-丁烯，以及六氟丙烯，部分氟化的烯烃六氟异丁烯，全氟化的乙烯醚，如全氟甲基乙烯醚、全氟乙基乙烯醚、全氟正丙基乙烯醚、以及全氟-2-丙氧基丙基乙烯醚，氟化的间二氧杂环戊烯类，例如全氟(1,3-间二氧杂环戊

烯)以及全氟(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)、烯丙基的、部分氟化的烯丙基的、或氟化的烯丙基的单体,例如2-羟乙基烯丙基醚、或3-烯丙氧基丙二醇,以及乙烯或丙烯。

[0035] 在一个实施例中,该偏二氟乙烯聚合物中存在按重量计高达30%、优选高达25%、并且更优选高达15%的六氟丙烯(HFP)单元以及按重量计70%,更优选75%、更优选85%或者更多的VDF单元。

[0036] 本发明将在以下使用PVDF作为代表性聚合物粘合剂来总体上进行描述。

[0037] 用于在本发明中使用的PVDF优选具有高的分子量。如在此使用的高分子量,意思是PVDF具有大于1.0千泊,优选大于5Kp、更优选从15到50Kp、并且最优选从15到25Kp的熔体粘度,根据ASTM方法D-3835在450°F和100sec⁻¹下测得。该高分子量的PVDF或聚酰胺提供了相互连结性,因为它具有更高的粘度和更低的流动性,因此它并未完全涂覆这些相互作用颗粒。

[0038] 在本发明中使用的PVDF总体上是通过在本领域内已知的手段制备的,使用水性自由基乳液聚合反应-尽管也可以使用悬浮聚合、溶液聚合以及超临界CO₂聚合方法。在通常的乳液聚合法中,将反应器中装入去离子水、在聚合过程中能够乳化这些反应物块的水溶性表面活性剂以及任选的石蜡防污剂。将该混合物搅拌并且除氧。然后将预定量的链转移剂CTA引入该反应器中,反应器的温度升至所希望的水平并且将偏二氟乙烯(以及有可能的一种或多种共聚单体)加入到该反应器中。一旦引入偏二氟乙烯的首次加料并且反应器中的压力已经达到希望的水平,则引入引发剂乳液或溶液以开始聚合反应。反应的温度可以根据使用的引发剂的特征而改变并且本领域的普通技术人员将知道怎样做这些。典型地该温度将是约30°C至150°C,优选从约60°C至120°C。一旦反应器中已经达到了所希望的量的聚合物,则将停止进料单体,但可任选地继续引发剂的进料以消耗残余的单体。将残留气体(包含未反应的单体)排出并且从该反应器中回收胶乳。

[0039] 在聚合反应中使用的表面活性剂可以是在本领域内已知的任何表面活性剂,该表面活性剂在PVDF乳液聚合中是有用的,包括全氟化的、部分氟化的、以及未氟化的表面活性剂类。优选地,本发明的PVDF乳液是无含氟表面活性剂,其中在该聚合反应的任何部分中均未使用含氟表面活性剂。在该PVDF聚合反应中有用的未氟化的表面活性剂可以在性质上是离子的以及非离子的两者,包括但不限于:3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙烷磺酸盐、聚乙烯膦酸、聚丙烯酸类、聚乙烯磺酸、以及它们的盐类、聚乙二醇和/或聚丙二醇以及它们的嵌段共聚物类、烷基膦酸盐以及基于硅氧烷的表面活性剂类。

[0040] PVDF的聚合反应产生了胶乳,该胶乳总体上具有按重量计10至60百分比,优选10至50百分比的固体水平,并且具有小于500nm,优选小于400nm,并且更优选小于300nm的胶乳重量平均粒径。该重量平均粒径总体上是至少20nm并且优选至少50nm。还可以加入额外的助黏附剂以改进粘合特征并且提供不可逆的连结性。可以将少量的一种或多种其他的水混溶性的溶剂(如乙二醇)混入该PVDF胶乳中以改进冷冻-融化稳定性。

[0041] 该PVDF胶乳可以在本发明中用做胶乳粘合剂,或者可以通过本领域内已知的手段将它干燥成粉末,这些手段诸如但不限于:喷雾干燥、冻干、凝结、以及转鼓干燥。干燥后的PVDF粉末具有的平均粒径是从0.5到200微米、优选从1到100微米、更优选从2到50微米、并且最优选从3到20微米。较小尺寸的颗粒是优选的,因为它们致使相互作用颗粒的距离减少(密度更高)。在用该乳液直接形成的物品中,该乳液颗粒与两种或更多种颗粒相互作用并

且在這些顆粒上的離散點處粘附到其上。在擠出工藝中，該聚合物樹脂在非結晶區軟化並且在多個離散點處粘附到這些顆粒上，但未熔化到完全覆蓋這些顆粒。

[0042] 尤其有用的聚偏二氟乙烯樹脂包括但不限於：來自阿克瑪公司 (Arkema Inc.) 的 KYNAR 樹脂，尤其是 KYNAR 741，其粒徑為 3-8 微米並且熔體粘度為 16.5-22-5 千泊；KYNAR 741F，其粒徑為 3-6 微米並且熔體粘度為 16.5-22-5 千泊；KYNAR 761，其粒徑為 3-8 微米並且熔體粘度為 23.0-29.0 千泊；KYNAR HSV900，其粒徑為 3-8 微米並且熔體粘度為 44.5-54.5 千泊；以及 KYNAR MG15，其粒徑為 3-8 微米並且熔體粘度為 35.0-39.0 千泊。這些熔體粘度是通過 ASTM D3835 在 232°C 和 100s⁻¹ 下測得的。

[0043] 在一個實施例中，使用了 VDF 和 HFP 的共聚物。這些共聚物具有較低的表面能。應指出，PVDF 总体上具有比其他聚合物諸如聚烯烴類更低的表面。更低的表面能使得相互作用顆粒的潤濕更好並且分散更均勻。這導致了分離裝置的完整性由於具有高表面能的聚合物粘合劑而得到改進，並且應該產生對低水平粘合劑的需要。另外，PVDF/HFP 共聚物具有更低的結晶性以及更低的玻璃化轉變溫度 (T_g)，並且因此可以在熔融工藝中在更低的溫度下進行加工。

[0044] 在本發明的一個變體中，該 PVDF 聚合物是功能性 PVDF，諸如來自阿克瑪的馬來酸酐-接枝的 PVDF。這種功能性 PVDF 往往改進了與相互作用顆粒或纖維的粘合，這能夠允許更低水平的 PVDF 負載在其配制品中。這種更低負載的優良粘合的組合往往改進了這種多孔分離物品的整體滲透性。

[0045] 相互作用顆粒或纖維

[0046] 將一種或多種類型的相互作用顆粒或纖維與該氟聚合物或聚酰胺粘合劑結合。本發明的這些相互作用顆粒或纖維是在它們接近或者接觸流体 (液体或气体) 组合物中溶解的或者悬浮的材料时具有物理的、电的、或者化学相互作用的那些。根据这些相互作用颗粒的活性类型，这些颗粒可以通过化学反应、物理捕集、物理附着、电 (电荷或者离子) 吸引、或者类似的手段来分离出这些溶解的或者悬浮的材料。由本发明预期的相互作用的实例包括但不限于：从流体中来物理捕集化合物，诸如在活性碳中，纳米粘土；或者沸石颗粒；离子交换树脂类；催化剂类；电磁颗粒；用于中和的酸或者碱性颗粒；等。

[0047] 相互作用顆粒或纖維的實例包括，但不限於：410、304、和 316 不銹鋼的金屬顆粒，銅、鋁、和鎳的粉末，鐵磁材料，活性氧化鋁，活性炭，碳納米管，矽膠，丙烯酸粉末和纖維，纖維素纖維，玻璃珠粒，各種磨料，常見的礦物質諸如矽石，木屑，離子交換樹脂，陶瓷，沸石，矽藻土，聚酯顆粒和纖維，以及工程樹脂顆粒，諸如聚碳酸酯。

[0048] 本發明总体上可应用的相互作用颗粒的直径是在 0.1 到 3000 微米的尺寸范围内，并且纤维的直径为 0.1 到 250 微米且长度与宽度比是基本上无限制的。纤维优选是被剃成不大于 5mm 的长度。纤维或粉末应该具有足够的导热性来允许这些粉末混合物的加热。另外，在挤出工艺中，这些颗粒或纤维具有的熔点必须充分高过氟聚合物粘合剂树脂的熔点以便既防止物质熔化又生产出连续的熔化相而非通常希望的多相系统。

[0049] 氟聚合物或者聚酰胺粘合剂与相互作用颗粒或纤维的比例是从 0.5-35 重量百分比的氟聚合物固体与 65 到 99.5 重量百分比的相互作用颗粒或纤维，优选从 0.5-15 重量百分比的氟聚合物固体与 85 到 99.5 重量百分比的相互作用颗粒或纤维，更优选从 1-10 重量百分比的氟聚合物固体与 90 到 99 重量百分比的相互作用颗粒或纤维，并且在一個實施例中，从

0.5-8重量百分比的氟聚合物固体与92到99.5重量百分比的相互作用颗粒或纤维。如果使用更少的氟聚合物,就不可能实现完全的相互连结性,而如果使用更多的氟聚合物,就存在这些相互作用颗粒与穿过该分离物品的流体之间的接触的减少。

[0050] 本发明的分离物品不同于隔膜。隔膜通过拒绝渗透来工作-具有特定的孔隙尺寸,并且防止比这个孔隙尺寸大的颗粒穿过该隔膜。本发明的这些分离物品却是依赖于相互作用颗粒的吸附作用或者吸收作用以便从穿过该分离装置的流体中移除材料。

[0051] 本发明的具有相互连结的相互作用颗粒的这些分离物品,可以通过本领域内已知的用于形成固体颗粒的手段来形成。用于形成本发明的这些分离物品的有用方法包括但不限于:挤出法,如在US 5,019,311中传授的,压缩模制,共喷涂干燥的粉末,以及(水性)分散粘合法。

[0052] 挤出法

[0053] 用于形成嵌段物品的挤出法可以在E.Koslow的多项专利中找到,诸如US 5,331,037,将其通过引用结合在此。该方法涉及结合至少一种氟聚合物“粘合剂”颗粒,该颗粒由超细颗粒材料组成、是与一种或多种类型的相互作用颗粒或者纤维相混合的。这些相互作用颗粒和纤维可以由几乎任何颗粒的粉末、或者超细材料或者一个范围的精细或者粗糙纤维组成。这些颗粒以及纤维应该具有显著比氟聚合物粘合剂颗粒更高的熔点或者软化点。向这种混合物中,可以添加各种添加剂或者加工助剂。“添加剂”被定义为产生所希望的最终产品的特性变化的材料,诸如产生更具弹性或者似橡胶的稠度的增塑剂,或者产生刚强、脆性或者更具陶瓷状的最终产品的硬化剂。“加工助剂”被定义为允许该混合物更更方便加工的材料,诸如用于注塑模制的润滑剂。该粘合剂应该构成该整体混合物的按重量计约3%到约30%,并且优选约4%到约8%。

[0054] 设计这种典型地用于将粘合剂和相互作用材料(颗粒和/或纤维)进行混合的混合法是为了生产出尽可能均匀的最终产品。在该方法中,通过该混合设备生产的混合物的品质是重要的。该冷混合方法通常要求显著水平的剪力以便生产稳定的紧密的混合物,该混合物将在最终加工过程中被转化成强的复合材料。例如,球磨研磨必须经常在装有物品的改良球磨机中进行以便增大剪力。犁式混合器必须同样是通过“涂抹”这些材料的物品来改良的。总体上,粉末混合物(这些不含有显著数量的长纤维)可以使用改良球磨机或者犁式混合器有效进行混合,而纤维和颗粒的混合物可以有效地分散在高强度切碎的混合器中。

[0055] 另外,据怀疑该方法要求颗粒在该混合物内的特定分布。粘合剂颗粒必须单独地或者作为周围相互作用颗粒之间和之上的小簇进行分散。这些粘合剂颗粒必须粘到这些相互作用颗粒上,其作用是产生散粉低的、移动缓慢的基质。为了增补这一粘性,粘合剂或相互作用颗粒有时需要通过痕量的表面活性剂或者类似材料进行涂覆。

[0056] 一旦所有的颗粒和组分已经实质上被均匀分散后,然后就根据本发明将得到的混合物通过程序进行加工,该程序可以包括经常用于塑料的众多常规方法中的任何一种。这些包括挤出以生产具有二维均匀形状的物体、热辊压实以便产生薄片或者厚板的材料、或者压缩或者注塑模制以便生产复杂块体形状。

[0057] 为了完成该粘合剂树脂的单独连续网状物的形成和这些相互作用颗粒或者纤维的固定或者强制的点-粘合,塑料模制、挤出、辊压实、或者其他成形设备可以按这样一种方式进行操作以便在要求的时间序列内获得施加压力、温度、和剪力的关键性组合。将这些粘

合剂颗粒从它们的原始、正常粉末或者球形微粒形式转化为其最终结构内的薄的、连续网状基质所要求的条件根据所使用的树脂的类型而变化。然而,这些基本要求包括以下步骤。

[0058] 1.在没有任何显著压力或剪力的情况下,首先使该混合物到达充分高过(优选高过至少约20℃,最优选约40℃)该粘合剂树脂熔点但正常低于该混合物内这些相互作用颗粒和纤维的熔点的温度。

[0059] 2.在加热到至少步骤1的温度之后,将该混合物置于足够的施加压力下,总体上为至少约50psi (3.5kg/cm²)、优选至少约1000psi (70.31kg/cm²)、并且最优选至少约6,000psi (421.86kg/cm²)以便实质上立即固结这松散的材料并且通过周围的这些相互作用颗粒使该粘合剂树脂起作用以便将所述粘合剂材料颗粒的至少一部分转化为这些相互作用颗粒之间的连续网状物。所施加的压力必须足以将该粘合剂“活化”并且仅在达到如步骤1中提及的必要温度时才施加。

[0060] 3.在施加压力的过程中,该混合物必须经受至少一些最小的(有限的)剪力,纵使该剪力简单地是所要求的将该质量从其原始松散形式固结成更紧凑形式的颗粒移动。据信,这用于将这些粘合剂颗粒“涂抹”进入薄膜中,这些薄膜彼此聚结从而形成连续的网状基质。在挤出过程中,尽管这些颗粒往往在其模具中的加热期间就预先固结了,但是该材料在该模具的最终成形部分中经历了剪力和压力的组合,在该成形部分的地方,温度、压降、和剪力足以完成该粘合剂的转化。

[0061] 4.热量和压力的施加必须是足够短时间的以使得在该方法过程中形成的连续的网状物不会恢复到非连续的条件(由于熔化或者再固结成单独的小滴或者颗粒)。

[0062] 5.以高速进行该方法并且然后将所得固定的材料相对快速地冷却到低于该粘合剂熔点的温度以便在一旦形成不稳定的结构时就将其“冻结”。

[0063] 在本发明的另一个实施例中,步骤2中的施加压力是处于更低的范围内以使得减少或者停止连续网状物的形成并且通过这些相互作用颗粒之间的强制的点黏合来形成该复合结构。在该方法中施加热量和压力同样是短时间的,并且其冷却是相对快速的以使得在该方法过程中形成的这些强制的点-粘合得到保持。

[0064] 将该结构进行拉丝、切割、或者施加应力到其上就将该聚合物的精细网状物转化成非常精细的纤维。所得的这些纤维有时候可以是非常精细的并且被原纤化成均匀的亚微米尺寸。

[0065] 该工艺的速度似乎主要受热量可以移动到颗粒混合物中的速度的限制。该连续聚合物网状物或者强制的点-粘合的形成似乎只要求瞬间施加高压力和剪力。如果在高温下将该产品保持延长的时间段,那么就会存在着该产品的迅速退化或者该连续网状物或粘合点的损耗。因此,伴随该材料内连续粘合剂树脂结构的形成应该快速、优选尽可能快速地冷却。在该产品完全冷却之前,该结构依然是柔软的并且可以容易地变形。因此,通常允许该产品在从该模具中移出或者从该挤出工具中出现之前就部分稍微冷却。在这种温热的条件下,可以将该产品加进行处理以生产精细的表面光洁度或者光滑的片材。喷水或者鼓风可以用于急速冷却。可以允许在热辊压实器上生产的平片材在其从辊开始在进行处理之前行进几英尺的过程中发生冷却。在一些情况下,可以将该材料片材进行进一步加工以便平坦同时仍然温热且是可弯曲的。

[0066] 该方法的产品可以是似橡胶的或者塑料的材料,其特性可以通过使用更高的或者

更低的压力或剪力、更高的或者更低的温度,并且通过使用各个添加剂(这些添加剂少量就会显著改变该产品的特性)而得到广泛变化。

[0067] 已经观察到的是增大该混合物上的压力和施加的剪力将导致该产品结构内粘合剂树脂的连续性程度的显著增大。由施加的应力产生的网状物的厚度似乎随着温度从最小温度增大到了最大温度产生下降。在某一温度之上,观察到所得基质的形成下降了。据怀疑,在临界温度之上,由该方法形成的连续结构不能足够快速冷却在“熔体流动”温度之下,而该连续网状物由于随后流回成球形形式而产生损失。

[0068] 因此,该方法通常在优选的操作温度范围内来进行。这个范围可以随着正在生产的物体的尺寸和形状来变化。例如,可以非常快速加热和冷却的这些片材可以在与更大的厚片或者块体形状相比更低的温度下成形。因此,这个允许的温度范围随着正在成形的物体的尺寸增大而变得更加受限制。实际上,厚度高达2英寸(5.1cm)的物体可以在实际的温度范围内成形。然而,进行该方法的能力随着该产品厚度的增大、随着所要求的温度的升高以及快速冷却的能力经受损失而下降。

[0069] 已经发现要求最小施加压力和显著剪力来使该方法“启动”。在临界压力之下,未观察到连续粘合剂结构出现。然而,这些颗粒的强制的点-粘合仍然可以出现。

[0070] 使用该方法通过利用具有复杂旋绕形状(这些可以有效互锁)(硅藻土是很好的例子)的小相互作用颗粒,并且通过在高温和高压下操作该方法可以生产出陶瓷状材料。所得的材料是极其刚性和脆性的。此类结构在要求维持其形状的产品的某些方法中是特别希望的,如在挤出的结构或者模制的物体的情况下。

[0071] 该方法可以用于生产正常不相容的颗粒的混合物。例如,可以将离子交换树脂和磁性不锈钢粉末的混合物进行结合以便形成磁性的离子交换树脂复合颗粒。通过以下发现使之成为可能,即,粘合剂树脂颗粒和用痕量的烷基乙氧基化物类型的表面活性剂进行处理可以产生密度非常不同的颗粒的稳定混合物,这些稳定混合物可以被加工成均匀的产品。作为替代方案,这些吸附剂颗粒可以形成为片材、厚板、或者块体形状中,或者可以直接模制到保持结构(诸如,套筒(cartridge)或者压力容器)中。如果模制到容器中,则该颗粒可以既被捕获在该模制方法过程中自然形成的结构内,又还粘结到该容器的这些壁上以便产生高完整性的结构,这种结构不会沉降、移位、形成通道、或者经受磨损。

[0072] 压缩模制方法

[0073] 按与活性碳粉末适合的比例来称出聚合物粉末(PVDF、聚酰胺、或者聚烯烃)并且将其使用高速混合器进行混合,诸如亨舍尔(Henschel)混合器或者华林(Waring)台顶式搅拌机磨进行混合。混合速度的范围可以是800-1500rpm。混合时间根据正在共混的粉末的量值其范围是从1-3分钟。

[0074] 将该共混的粉末装载到压缩模制框架(6"×6"×1/8")中,这样使得该粉末完全并且均匀地填充该模具框架到达顶部表面。该框架应该是预先设置在更大面积的钢板上、其中一个Kapton薄膜覆盖模具框架下面该板的区域。该顶部表面上的略微过量的粉末帮助了该压缩过程。该模具框架的顶部覆盖有另一块KAPTON聚酰亚胺薄膜,并且然后固体钢板置于顶部上。

[0075] 然后将装载后的模具组件置于卡维尔(Carver)压机的经加热(450°F)的台板上,并且进行压缩直到这些上部和下部的台板接触该模具组件达到1000-3000psi的压力。这是

预先加热的步骤,并且允许该模具在这些条件下加热持续3-5分钟。将该压实压力增大到10,000psi并且该将模具保持在该温度下持续另外3-5分钟。然后释放该压力并且将该热模具直接转移到冷压机中,在这里它再次被压缩至10,000psi持续3分钟以便冷却。然后从该压机中释放该模具并且分开以便隔离这个凝固的模制的基板。

[0076] 在将这个程序施加到10%和20%PVDF-碳共混物两者上时,获得了多孔的、烧结的固体基板。然后,在测试10%和20%聚乙烯-碳共混物时,该粉末共混物不能烧结在一起,从而留下仅自由流动的粉末。这些结果显示了,PVDF树脂如何比聚乙烯粉末更好地粘合活性炭。这一结果可以通过减少给该方法增加成本的加工条件(温度、压力、时间)来使得聚合物-炭精块过滤器的制造受益。

[0077] 试着用冷压方法来改进该PE-碳粉末混合物的烧结。在该方法中,将6-7g的碳-聚合物粉末混合物置于卡维尔圆筒模具(1-1/8"直径×3"长度)中,并且将这个填充后的圆筒模具置于冷压机中并且压缩到10,000psi持续3分钟。然后拆卸该模具并且回收了压实的聚合物小片。

[0078] 通过该方法,该PVDF-碳粉末生产了多孔固体压实盘。然而,通过该方法,该PE-碳粉末未能压实成固体块;只是在后面留下自由流动的粉末。这些结果进一步加强了PVDF树脂作为用于活性炭的机械粘合剂在与聚烯烃粉末相比较时的优越性。

[0079] 经共喷雾干燥的粉末

[0080] 有待在热方法(诸如以上说明的挤出方法和压缩模制方法)中使用的粉末可以与这些相互作用颗粒进行预先共混。在一个实施例中,该氟聚合物和相互作用颗粒的密切共混物可以通过共喷雾干燥这些成分来进行制备。人们可以将有效量的PVDF胶乳与粉末状碳或者其他相互作用颗粒混合在一起并且将它们进行共喷雾干燥以便实现在纳米尺寸上混合良好的干燥粉末。然后可以这种共喷雾干燥的复合物模制到任何希望形状的孔隙率。小粒径的胶乳(总体上20-400nm)提供了与这些相互作用颗粒的极密切的共混物,并且可以降低所要求的粘合剂水平,而使得最高量值的相互作用颗粒表面可用于分离。这种共喷雾干燥的复合物包括这些非常小的乳液颗粒,这些乳液颗粒与这些相互作用颗粒通过该共混物的喷雾干燥而物理上相联合。

[0081] 分散涂覆法

[0082] 水性涂覆方法超过该挤出方法的一个优点是在制造过程中涉及非常小的压力,该压力可能破坏易碎的相互作用颗粒。此外,所选定的聚合物可以是热固性物质连同热塑性物质,并且因为该聚合物用于分散体中,如聚合的,其分子量可以非常高,并且仍然是可加工的。胶乳颗粒的粒径与粉末粘合剂颗粒相比是非常小得多的,并且因此许多更大和更小的粘附连结通过这些胶乳颗粒而在重量基础上拥有这些相互作用颗粒,正如这些聚合物粉末颗粒一样。

[0083] 在一个实施例中,为了提供胶乳的适当存储稳定性,形成了PVDF分散体(优选不含有任何含氟表面活性剂),并且将预定量的任何一种或多种抗沉降剂或者表面活性剂在水中稀释并且后加入至PVDF分散体中,同时搅拌。在搅拌下向这种PVDF分散体/抗沉降混合物中加入可任选地一种或多种湿润剂,接着是添加任何一种或多种增稠剂、以及一种或多种短效的助黏附剂并且然后使pH一直到适当的对于该增稠剂是有效的范围(必要时)。一些增稠剂(如CMC)在宽的pH范围内(即对于CMC从3至9)是有效的。然后将这些相互作用颗粒和任

何其他成分添加到该混合物中。可以有利的是将这些相互作用颗粒或者纤维分散在短效的助黏附剂、潜溶剂或湿润剂中以在与水性PVDF粘合剂配方混合之前提供湿润的粉末状材料。然后将最终组合物经受高的剪切混合以确保该组合物中的粉末状材料的均匀分布。本发明的最终水性组合物应该具有粘度,该粘度有用于流延或涂覆在基片上。有用的粘度在25℃时20rpm下是在从2,000至20,000cps的范围内,取决于应用的方法。

[0084] 本发明的组合物包含每100份水0至10份,优选从0.1至10份,并且更优选0.5至5份的一种或多种抗沉降剂类和/或表面活性剂类。在一个实施例中,抗沉降剂或表面活性剂的水平是每100份的水从2.7至10份。将这些抗沉降剂类或表面活性剂类加入到PVDF分散体后聚合反应中,以总体上改进存储稳定性,并且在浆料制备过程中提供附加的稳定作用。同样在该聚合方法过程中,在本发明中使用的表面活性剂/抗沉降剂可以在聚合之前全部提前加入;在该聚合过程中连续加入;部分在聚合前加入并且然后在聚合过程中加入、或者在聚合开始并进行一会儿后加入。

[0085] 有用的抗沉降剂类包括但不限于:离子物质类,如烷基硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐、膦酸盐的盐类(如,十二烷基硫酸钠以及十二烷基硫酸铵)和部分氟化的烷基硫酸盐、羧酸盐、磷酸盐、膦酸盐的盐类(如,由杜邦公司(DuPont)在商标CAPSTONE下出售的那些),以及非离子型表面活性剂类如TRITON X系列(来自道公司(Dow))以及PLURONIC系列(来自巴斯夫公司(BASF))。在一个实施方案中,仅使用阴离子表面活性剂类。优选在组合物中存在没有氟化的表面活性剂,它是来自聚合过程中、或者在形成或浓缩水性分散体的附加的后聚合反应中的剩余的表面活性剂。

[0086] 本发明组合物任选地包含每100份的水0至5份,优选从0至3份的一种或多种湿润剂。表面活性剂能够起湿润剂的作用,但是湿润剂还可以包括非表面活性剂。在某些实施方案中,该湿润剂可以是有机溶剂。已经发现,可任选地湿润剂的存在允许一种或多种粉末状的电极材料进入偏二氟乙烯聚合物的水性分散体中的均匀分散。一些电极材料,如含碳的材料在没有使用湿润剂时不会在水性分散体中分散。有用的湿润剂包括但不限于离子型以及非离子型表面活性剂类,如TRITON系列(来自道公司)和PLURONIC系列(来自巴斯夫公司),以及与水性分散体相容的有机液体,包括但不限于NMP、DMSO、以及丙酮。

[0087] 本发明的组合物可以包含每100份的水0至10份,优选从0至5份的一种或多种增稠剂或流变改性剂。将水溶的增稠剂或流变改性剂加入以上的分散体中防止或减慢了相互作用颗粒或纤维材料的沉降,同时给流延过程提供了适当的浆料粘度。有用的增稠剂包括但不限于ACRYSOL系列(来自道化学公司);部分中和的聚(丙烯酸)或聚(甲基丙烯酸),如来自路博润公司(Lubrizol)的CARBOPOL;以及羧基化的烷基纤维素,如羧基化的甲基纤维素(CMC)。配方的pH的调节能够改进一些增稠剂的效果。除有机流变改性剂类之外,还可以单独或结合使用无机流变改性剂类。有用的无机流变改性剂类包括但不限于无机流变改性剂类,包括但不限于:天然粘土类如蒙脱土以及膨润土,人造粘土类如合成黏土,以及其他的如硅石、以及滑石。

[0088] 本发明的增稠剂类在包含PVDF和粉末状的电极材料的水性组合物中使用,而不以在JP 2000357505参考文件中说明的作为第二涂覆组合物以纯的形式使用。

[0089] 要求短效的助黏附剂以产生本发明的组合物所需要的相互连结性。如在此使用的“短效的助黏附剂”意思是试剂,该试剂在涂覆到基片上之后增加了组合物的相互连结性。

然后该短效的助黏附剂能够从形成的电极上总体上通过蒸发(对于化学品)或通过消散(对于加入的能量)来去除。

[0090] 该短效的助黏附剂可以是化学材料、与压力结合的能量源、或组合,以有效量使用以引起在电极的形成过程中水性组合物的多个部件的相互连结性。对于化学的短效的助黏附剂,该组合物包含每100份的水0至150份,优选1至100份,并且更优选从2至30份的一种或多种短效的助黏附剂。优选地这是有机液体,它是在水中是可溶的或易混合的。这种有机液体充当增塑剂用于PVDF颗粒,使它们发粘并且能够在干燥步骤中充当多个离散的粘附点。PVDF聚合物颗粒在制造过程中能够软化、流动并且粘附到粉末状材料上,从而导致高的不可逆的连结性。在一个实施方案中,有机液体是潜溶剂,它在室温下不溶解或实质上膨胀PVDF树脂,但是在升高的温度下将使PVDF树脂溶剂化的溶剂。在一个实施方案中,有用的有机溶剂是N-甲基-2-吡咯烷酮。其他的有用的短效的助黏附剂试剂类包括但不限于:二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜(DMSO)、六甲基磷酰胺、二噁烷、四氢呋喃、四甲基脲、磷酸三乙酯、磷酸三甲酯、丁二酸二甲酯、丁二酸二乙酯以及四乙基脲。

[0091] 在能量作为短效的助黏附剂的情况下,有用的能量源包括但不限于:热量、红外辐射、以及射频(RF)。对于仅加热而言,将PVDF组合物在电极上处理的过程中温度应该是在聚合物的熔点之上约20°C至50°C。在仅能量作为短效的助黏附剂使用时,优选将热量与压力相结合-如压延步骤,用于良好的相互连结性。

[0092] 本发明的组合物可以进一步包含有效量的其他的添加剂类,包括但不限于:填充剂类、均化剂类、抗发泡剂类、pH缓冲剂类、以及其他的典型地在水生配方中使用的辅助剂类。

[0093] 将该水性组合物模制成最终物品,或者涂覆在多孔的通过本领域内已知的手段成形的薄基底上,通过刷擦、辊、喷墨、橡皮辊压、泡沫涂布机、帘幕涂覆、真空涂覆、或者喷雾。然后干燥这个模制的物品或者涂覆的基底以便形成连贯的复合材料,该复合材料可以任选地在高温下进行烘烤以便实现高的粘附强度。

[0094] 该水性PVDF分散体用作粘合剂,其中聚合物颗粒将这些相互作用颗粒或者纤维仅仅在多个特定的离散点处粘合在一起以便产生相互连结性。

[0095] 在本发明的一个实施例中,分离物品可以是混合过滤物品,该混合过滤物品由两个二次过滤器组成以便在该流体穿过该氟聚合物固体分离物品之前就去大颗粒。这个二次过滤部件可以是网孔更大的过滤器、纺成纤维、松散的纤维填充物、筛子、或者其他已知的二次过滤装置。该二次过滤装置可以是任何材料,尽管氟聚合物材料由于其化学和生物惰性、以及高机械和热机械特性会是尤其有用的。

[0096] 在一个实施例中,直径正常为2.5英寸的炭精块过滤器会在直径上减少到1.5英寸,并且在二次过滤介质中被替换以便构造高达2.5英寸的外部直径。

[0097] 用途

[0098] 与其他粘合剂材料(诸如典型使用的聚乙烯)相比较,由于氟聚合物和聚酰胺材料的这些的有利特性,包括化学惰性、生物纯度、以及优选的机械和热机械特性,本发明的分离物品可以用于各种不同的且要求多的环境中。高温、高反应性、碱性或酸性环境、与生物试剂相接触的无菌环境,是其中本发明的这些分离物品具有超过其他聚合物粘合剂体系独特优势的环境。这些分离物品可以用于对穿过该分离物品的流体进行纯化且从其中去除不

希望的材料,产生有待在各种商业或者消费应用中使用的更纯的流体。该分离物品还可以用于捕获或者从流体流中浓缩材料,这些捕获的材料然后从该分离物品中移出用于另外的用途。这些分离装置可以用于饮用水的纯化(热水或冷水),并且还有用于工业使用。工业使用是指在高温(大于50℃、大于75℃、大于100℃、大于125℃、并且甚至大于150℃、一直到该聚合物粘合剂的熔点)下使用;与有机溶剂一起使用,以及在制药和生物清洁和纯化用途中使用。

[0099] 本发明的一些物品包括但不限于:

[0100] 滤油器,其中该复合胶乳可以涂覆到该纸过滤介质上。

[0101] 炭精块过滤系统。

[0102] 离子交换隔膜或者柱。

[0103] 用于促进化学反应的催化介质。

[0104] 制药和生物活性成分的生物分离和回收。

[0105] 在水性和非水性介质中溶解的气体(两者均来自其他气体)以及气体中悬浮的微粒的气体分离。

[0106] 化学涤气器,特别用于非常酸的环境中的烟道气。

[0107] 耐化学品的防护性衣服和覆盖物。

[0108] 热水过程(>80℃),用于防垢积聚物的过滤和有机污染物的去除。

[0109] 汽车废气过滤。

[0110] 闭合回路工业水系统。

[0111] 工业水处理。

[0112] 温室气体的排气、通风、以及通气道的捕获。

[0113] 污染的地下水的处理。

[0114] 将盐水和咸水处理成饮用水。

[0115] 用作微粒过滤器。

[0116] 在臭氧暴露时处理

[0117] 纯化和/或过滤以下各项:

[0118] 脂肪烃溶剂,

[0119] 强酸,

[0120] 热的(>80℃)化合物,

[0121] 烃类,

[0122] 氢氟酸,

[0123] 柴油和生物柴油燃料,

[0124] 酮类,

[0125] 胺类,

[0126] 强碱类,

[0127] “发烟”酸类,

[0128] 强氧化剂类,

[0129] 芳香族化合物类、醚类、酮类、二醇类、卤素、酯类、醛类,以及胺类,苯、甲苯、丁基醚、丙酮、乙二醇的化合物,

[0130] 二氯化乙烯、乙酸乙酯、甲醛、丁胺等等。

[0131] 从水性、非水性、以及气态悬浮液或者溶液中去除无机和离子种类,包括但不限于:氢、铝、钙、锂、钠、和钾的阳离子;硝酸盐、氰化物、和氯化物的阴离子;金属,包括但不限于:铬、锌、铅、汞、铜、银、金、铂、铁、和其他贵金属和金属离子;盐类,包括但不限于:氯化钠、氯化钾、硫酸钠;以及从水性溶液或者悬浮液中去除有机化合物。

[0132] 基于列举用途的清单,以及本发明书中的说明,本领域的普通技术人员能够想象到本发明的复合固体样品的各种各样的其他用途。

[0133] 实例

[0134] 实例1:

[0135] 使用上述的压缩模制方法,将PVDF树脂(平均 $M_w \sim 580\,000$,在12.5kg重量时MFI为2.5g/10min,平均粒径为3-8微米)和活性炭的50:50的混合物(ACTICABONE 2SW)进行压实。生产了固体多孔片材。这个片材具有良好的机械完整性并且不会容易地通过人工操作而分裂开。

[0136] 将25mm直径的盘切成片材用于通过毛细管流动气孔测量法进行测试。该同一样品还被用于测试水在压力下的渗透性。这些数据呈现在表1中。

[0137] 实例2:

[0138] 使用上述的压缩模制方法,将PVDF树脂(平均 $M_w \sim 300\,000$,在12.5kg重量时MFI为12.0g/10min,平均粒径为3-8微米)和活性炭的50:50的混合物(ACTICABONE 2SW)进行压实。生产了固体多孔片材。这个片材具有可接受的机械完整性并且在操作过程中略微被磨蚀。

[0139] 将25mm直径的盘切成片材用于通过毛细管流动气孔测量法进行测试。该同一样品还被用于测试水在压力下的渗透性。这些数据呈现在表1中。

[0140] 实例3:

[0141] 使用上述的压缩模制方法,将PVDF-HFP共聚合物树脂(平均 $M_w \sim 500\,000$,在21.6kg重量时MFI为6.0g/10min)和活性炭(ACTICABONE 2SW)的50:50混合物进行压实。生产了固体多孔片材。这个片材具有非常好的机械完整性并且不会容易地通过人工操作而分裂开。

[0142] 将25mm直径的盘切成片材用于通过毛细管流动气孔测量法进行测试。该同一样品还被用于测试水在压力下的渗透性。这些数据呈现在表1中。

[0143] 实例4:

[0144] 使用上述的压缩模制方法,将PVDF树脂(平均 $M_w \sim 300\,000$,在12.5kg重量时MFI为12.0g/10min,平均粒径为3-8微米)和活性炭的20:80的混合物(ACTICABONE 2SW)进行压实。生产了固体多孔片材。这个片材是非常脆性的,但是可以不通过分裂进行操作。

[0145] 实例5:

[0146] 使用上述的压缩模制方法,将PVDF树脂(平均 $M_w \sim 300\,000$,在12.5kg重量时MFI为12.0g/10min,平均粒径为3-8微米)和活性炭的10:90的混合物(ACTICABONE 2SW)进行压实。生产了固体多孔片材。这个片材是非常易碎的并且必须操作地非常谨慎从而防止破裂。这种材料容易磨蚀。

[0147] 对比实例1:

[0148] 使用上述的压缩模制方法,将聚乙烯树脂(Marlex HMN TR-938,在2.16kg重量时MFI为3.0g/10min)和活性炭(ACTICABONE 2SW)的50:50混合物进行压实。生产了粗糙的固体多孔片材。这个片材的形态非常不规则,其中一些部分非常致密和紧凑,而其他部分则非常稀薄且是粉末状的。这个片材非常易碎并且能够容易破碎。

[0149] 将25mm直径的盘切成片材用于通过毛细管流动气孔测量法进行测试。该同一样品还被用于测试水在压力下的渗透性。这些数据呈现在表1中。这些气孔测量法数据证实了该压实结构的不规则性,如在该起泡点直径与装置孔隙直径之间的大的差值证明的。通过PVDF树脂制成的多孔片材在孔结构上是更加均匀的多的,这通过起泡点与平均孔隙直径相靠近来证明。

[0150] 此外,该聚乙烯-碳共混物的不规则结构(具有致密、紧凑的多个区域)通过在与PVDF树脂的共混物相比时低的水渗透性得到证明。

[0151] 对比实例2:

[0152] 使用上述的压缩模制方法,将聚乙烯树脂(Marlex HMN TR-938,在2.16kg重量时MFI为3.0g/10min)和活性炭(ACTICABONE 2SW)的20:80混合物进行压实。这种共混物未能形成固体片材,并且仍然处于粉末形式。

[0153] 对比实例3:

[0154] 使用上述的热压制方法,将聚乙烯树脂(Marlex HMN TR-938,在2.16kg重量时MFI为3.0g/10min)和活性炭(ACTICABONE 2SW)的10:90混合物进行压实。这种共混物未能形成固体片材,并且仍然处于粉末形式。

[0155] 表1:气孔测量法和水渗透性数据

[0156]	实例	起泡点数据 (um)	平均孔隙直径 (um)	水渗透性 (l/m ² , 在 8 psi 下)
	1	6.237	2.256	125
	2	8.517	3.416	550
	3	6.491	3.988	260
	对比实例 1	5.488	0.597	10.5

[0157] 使用ASTM F316在自动化的毛细管流动气孔计(PMI)上测试气孔测量数据,并且水渗透性测试是通过类似于ASTM D4491的程序进行运行的。

[0158] 实例6:

[0159] 使用相同的等级和一批编号的活性炭颗粒往往生产出KYNAR PVDF炭精块和聚乙烯炭精块过滤器。然后将两个炭精块组装以过滤含有25%溴浓度的水流体。往往预期的是,视觉上该KYNAR炭精块过滤器将在40℃温度下保持适合用于适当过滤的多种特性。该聚乙烯炭精块过滤器往往不预期提供适当的特性来过滤这样往往随后导致特性全部失效的溶液,这归因于溴直接在该聚乙烯粘合剂上。

[0160] 实例7:

[0161] 为了测试多种粘合剂材料与不同燃料之间的相容性,在KYNAR PVDF与聚乙烯之间

检测物理特性和渗透作用。在60℃下,持续6个月,测量两种粘合材料的重量变化和长度变化。在设计炭精块时,这两个变量都是关键性的,该炭精块需要保持对于绝对过滤的连同对于模块设计规范的紧密公差。已经将特性上具有最大为4%的变化确定为截止点。对于在60℃下完全浸没在50vol%异辛烷和50vol%甲苯的共混物中的KYNAR 740而言,它显示出2.3%的重量变化和1.8%的长度变化。对于在60℃下完全浸没在42.5vol%异辛烷、42.5vol%甲苯、以及15vol%的共混物中的KYNAR 740而言,它显示出3.0%的重量变化和3.6%的长度变化。对于在60℃下完全浸没在50vol%异辛烷和50vol%甲苯的共混物中的聚乙烯而言,它显示出10.8%的重量变化和5.3%的长度变化。对于在60℃下完全浸没在42.5vol%异辛烷、42.5vol%甲苯、以及15vol%的共混物中的聚乙烯而言,它显示出9.6%的重量变化和5.3%的长度变化。KYNAR 740PVDF在这个测试中表现优异,在这里聚乙烯的耐化学性却被发现是不适合于该应用的。(我并不确定是否你想要或不想要这样,但是所用的PE是艾克森美孚HD7800P等级)。