



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102395420 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 16

(21) 申请号 201080016359. 8

(22) 申请日 2010. 04. 12

(30) 优先权数据

61/168, 776 2009. 04. 13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 10. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/030691 2010. 04. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/120668 EN 2010. 10. 21

(73) 专利权人 恩特格里斯公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 外明·乔 片冈公典

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限

责任公司 11287

代理人 刘国伟

(51) Int. Cl.

B01D 69/12 (2006. 01)

B01D 67/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2008217239 A1, 2008. 09. 11, 说明书第
[0007] 段, 第 [0040] 段.

CN 1338970 A, 2002. 03. 06, 全文.

CN 1276262 A, 2000. 12. 13, 全文.

JP 特开平 6-218253 A, 1994. 08. 09, 全文.

审查员 郭小红

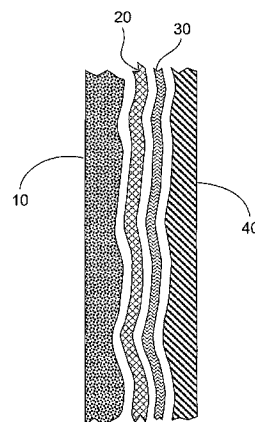
权利要求书2页 说明书28页 附图20页

(54) 发明名称

多孔复合薄膜

(57) 摘要

本发明实施例包括液体过滤构件, 其包括上覆于微多孔薄膜上的聚合物纳米纤维层。所述过滤构件的压降与所述微多孔薄膜的压降大体上相同或比其小, 且在表面活性剂存在下, 所述过滤构件的粒子保留大于在相同测试条件下仅所述微多孔薄膜的粒子保留。



1. 一种过滤构件,其包含:

纳米纤维层,其包含聚合物纳米纤维上覆于微多孔薄膜上,所述微多孔薄膜具有小于 0.1 微米的尺寸等级,所述过滤构件在测试液体中具有液体压降小于所述微多孔薄膜在所述测试液体中的液体压降或在所述微多孔薄膜在所述测试液体中的液体压降的 15% 以内,及在筛分条件下对于测试粒子的粒子保留大于所述微多孔薄膜在筛分条件下对于所述测试粒子的粒子保留。

2. 根据权利要求 1 所述的过滤构件,其进一步包括多孔支撑件,所述纳米纤维层夹置在所述多孔支撑件与所述微多孔薄膜之间。

3. 根据权利要求 1 所述的过滤构件,其中所述测试粒子的直径介于 20 纳米与 30 纳米之间且所述测试液体包含介于 0.1%(wt/wt) 与 0.3%(wt/wt) 之间的表面活性剂。

4. 根据权利要求 1 所述的过滤构件,其中所述微多孔薄膜的尺寸等级介于 0.001 微米与 0.05 微米之间。

5. 根据权利要求 4 所述的过滤构件,其进一步包含上覆于所述纳米纤维层上的第一支撑层和上覆于所述第一支撑层上的第二纳米纤维层。

6. 根据权利要求 1 所述的过滤构件,其中所述微多孔薄膜是不对称微多孔薄膜。

7. 根据权利要求 5 所述的过滤构件,其中所述微多孔薄膜是不对称微多孔薄膜。

8. 根据权利要求 1 所述的过滤构件,其中所述纳米纤维层的尺寸等级与所述微多孔薄膜的所述尺寸等级相同或比其大且其特征在于,在 0.1MPa 的压力和 21℃ 的温度下对于 500 毫升异丙醇 (IPA) 的 IPA 流动时间为 20 秒至 200 秒,

所述微多孔薄膜的特征在于,在 0.1MPa 的压力和 21℃ 的温度下,其对于异丙醇的起泡点大于 0.206MPa 且对于 500 毫升异丙醇的 IPA 流动时间大于 500 秒,

所述过滤构件进一步包含上覆于所述纳米纤维层上的非织造支撑件且其特征在于,在 0.1MPa 的压力和 21℃ 的温度下,对于 500 毫升 IPA,其 IPA 流动时间比所述微多孔薄膜的所述 IPA 流动时间多不超过 100 秒,

所述聚合纳米纤维具有在 50 纳米至 200 纳米的范围内的直径;和

所述过滤构件保留存于第二测试液体中的大约 25 纳米荧光聚苯乙烯乳胶珠粒的液体粒子,其是对于所述过滤构件上的测试粒子覆盖率介于 1% 单层覆盖率与 30% 单层覆盖率之间来说,所述第二测试液体包含介于 0.1%(wt/wt) 与 0.3%(wt/wt) 之间的表面活性剂,所述过滤构件的所述液体粒子保留与相同条件下所述微多孔薄膜对于所述 25 纳米荧光聚苯乙烯乳胶珠粒的液体粒子保留相同或比其大。

9. 根据权利要求 8 所述的过滤构件,其中所述微多孔薄膜具有介于 0.001 微米与 0.05 微米之间的尺寸等级。

10. 根据权利要求 8 所述的过滤构件,其中所述微多孔薄膜是由超高分子量聚乙烯制得,所述纳米纤维层是尼龙,且所述非织造支撑件是尼龙。

11. 根据权利要求 8 所述的过滤构件,其中所述微多孔薄膜是不对称微多孔薄膜。

12. 根据权利要求 8 所述的过滤构件,其中所述过滤构件的测试粒子覆盖率介于 10% 与 30% 单层覆盖率之间。

13. 根据权利要求 8 所述的过滤构件,其中

所述测试液体是存于水中的 0.1%(w/w) 曲拉通 X-100,及在室温下在 30 毫升 / 分钟流

速下,在测试液体中的所述过滤构件的液体压降比所述微多孔薄膜在所述测试液体的所述压降小 0% 与 15% 之间 ;和

所述测试粒子覆盖率介于 1% 单层覆盖率与 5% 单层覆盖率之间且所述第二测试液体包含 0.3wt% 的十二烷基硫酸钠。

14. 根据权利要求 13 所述的过滤构件,其中所述纳米纤维层夹置于所述非织造支撑件与所述微多孔薄膜之间。

15. 根据权利要求 13 所述的过滤构件,其中所述微多孔薄膜具有不对称孔结构和 0.05 微米或更小的尺寸等级。

16. 根据权利要求 13 所述的过滤构件,其中所述纳米纤维层包含尼龙 6。

17. 根据权利要求 16 所述的过滤构件,其中所述纳米纤维层的基重介于 1 克 / 平方米与 3 克 / 平方米之间。

18. 根据权利要求 17 所述的过滤构件,其中所述纳米纤维层的厚度介于 2 微米与 10 微米之间。

19. 根据权利要求 1 所述的过滤构件,其中所述纳米纤维层具有与所述微多孔薄膜的尺寸等级相同或较大的尺寸等级。

多孔复合薄膜

[0001] 相关申请案交叉参考

[0002] 本申请案主张 2009 年 4 月 13 日提出申请的美国临时专利申请案第 61/168,776 号的优先权,所述申请案的内容以引用方式并入本文中。

技术领域

背景技术

[0003] 美国公开案第 2008/0217239 号揭示复合介质的液体过滤器,其具有毗邻且任选地接合到微多孔薄膜的纳米网片。微多孔薄膜的特征在于 LRV 值在标称粒径下为 3.7,且在微多孔薄膜的标称粒径下,纳米网片的分级过滤效率大于 0.95。根据所述揭示内容,纳米网片可通过电纺丝或电吹制得。根据所述揭示内容,复合介质可以过滤筒形式、以平坦面板或圆柱形单元形式使用且可用于多种过滤方法应用中,例如过滤气体流与液体流二者、半导体制造和其它应用。其阐述用作过滤薄膜的基于聚烯烃的微多孔膜的实例,且说明书揭示电吹存于甲酸中的聚酰胺-6,6 以形成纳米网片。

[0004] 美国专利第 7,008,465 号揭示分层过滤介质,其使用包括至少一个高效率衬底和至少一个细纤维或纳米纤维层的活性过滤层的组合来有效地去除灰尘、污垢和其它微粒。所述衬底类型可包括 HEPA 介质、玻璃纤维 HEPA、ULPA 介质、95% DOP 介质、熔喷介质、驻极体介质、纤维素/熔喷分层介质等。选择纳米纤维层和高效率衬底以获得一组平衡性质,从而允许使用者以相对较低压降有效地去除亚微米粒子。当根据 ASTM 1215 进行测试时,高效率衬底(单层或分层衬底结构)的微粒效率超过 80%。根据所述揭示内容,由所述种类材料制成的细纤维的直径可为约 0.01 微米至 5 微米。所述微纤维可具有平滑表面,其包含离散的附加材料层或部分溶解或熔合于聚合物表面中的附加材料的外涂层或二者。所揭示用于掺合聚合物系统的材料是尼龙 6(nylon 6)、尼龙 66、尼龙 6-10、尼龙(6-66-610)共聚物和其它大体呈直链的脂肪族尼龙组合物。细纤维可通过电纺丝制得。

[0005] WO 2004/112183 揭示用于电化学装置(例如锂二次电池)的复合物薄膜。所述复合物薄膜包括微多孔聚烯烃薄膜和联结到微多孔聚烯烃薄膜的至少一侧且由纳米纤维构成的网片相多孔薄膜。根据所述揭示内容,微多孔聚烯烃薄膜是至少有一层由聚乙烯聚合物和/或聚乙烯聚合物构成的薄膜,且微多孔聚烯烃薄膜的厚度优选为 5 微米至 50 微米且孔隙率优选为 30%至 80%。另外,根据所述揭示内容,纳米纤维的直径优选为 50nm 至 2,000nm。可通过凭借电纺丝将聚合物溶液直接纺丝在微多孔薄膜的一个表面上形成由纳米纤维制成的网片相多孔薄膜。

[0006] 2008 年 8 月 18 日提出申请的日本专利申请案第 2008-210063 号(应特格(Entegris)公司)揭示并主张使用电纺丝方法制造的聚酰胺非织造织物,其中纤维直径是 50 纳米至 200 纳米,如说明书中所定义的 500mL 流动时间是 2 秒至 20 秒,且如说明书中所定义的 0.144 微米 PSL 去除率是 40%至 100%。其主张具有所述非织造织物的过滤单元。

[0007] 日本公开案第 2007-301436 号(摘要)揭示空气过滤介质,其具有与纳米纤维三

维缠结的片材样纳米纤维结构层、整合上覆于纳米纤维结构层的过滤上游侧表面上的上游侧多孔材料层和整合层压于纳米纤维结构层的过滤下游侧表面上的下游侧多孔材料层。与上游侧多孔材料层和下游侧多孔材料层的纳米纤维结构层整合层压的面平坦且平滑而无松散凸起。下游侧多孔材料层具有在 1m/ 秒的空气流速下压力损失为 100Pa 或更小的气体渗透率。

[0008] 日本公开案第 2006-326579 号(摘要)揭示过滤介质,其包括聚四氟乙烯(PTFE)多孔薄膜、透气性支撑材料和网片层,所述网片层由通过电纺丝方法(电荷感应纺丝法或静电纺丝法)形成的聚合物纤维构成。在本发明的过滤介质中,透气性粘着层可毗邻网片层提供。例如,PTFE 多孔薄膜的平均孔径范围是 0.01 微米至 5 微米。本发明揭示尼龙、聚乙烯和聚丙烯电纺丝纤维。

[0009] 日本公开案第 2007-075739 号(摘要)揭示过滤单元,其具有捕获含于打算过滤气体中的粒子的过滤介质和支撑所述过滤介质的支撑框架。所述过滤介质具有聚四氟乙烯(PTFE)多孔薄膜、纤维过滤介质,其经布置以将所述 PTFE 薄膜固持于所述过滤介质与透气性支撑材料之间。构成纤维过滤介质的纤维的平均纤维直径为 0.02 μm 至 15 μm (微米),且透气性支撑材料由平均纤维直径大于 15 μm 的纤维构成。过滤介质由支撑框架支撑以使得纤维过滤介质相对于 PTFE 薄膜位于打算过滤气流的下游。根据所述揭示内容,可对纤维过滤介质实施电纺丝。

[0010] WO/2004/069959 揭示粗制树脂溶液的过滤,所述溶液是经化学增强的具有酸产生剂组份的光致抗蚀剂组合物。根据所述揭示内容,过滤薄膜材料的特定实例包括含氟树脂,例如 PTFE(聚四氟乙烯);聚烯烃树脂,例如聚丙烯和聚乙烯;和聚酰胺树脂,例如尼龙 6 和尼龙 66。本说明书还揭示使粗制抗蚀树脂溶液通过使用过滤薄膜的两级过滤器以实现聚合物和寡聚物副产物的去除。在过滤方法的一个特定实例中,作为第一过滤步骤通过尼龙过滤器过滤粗制稀树脂溶液,且随后作为第二过滤步骤通过聚丙烯过滤器过滤所得滤液。还揭示将聚乙烯过滤器用于所述第二过滤步骤中。

[0011] 美国专利申请案第 20100038307 号揭示过滤介质,其包括至少一个平均直径小于 1000 纳米的纳米纤维层与也称为稀洋纱层的任选多孔衬底。所揭示多孔衬底是纺粘型非织造物、熔喷型非织造物、针刺型非织造物、射流喷网型非织造物、湿法成网型非织造物、树脂接合型非织造物、织造织物、针织织物、打孔膜、纸和其组合。揭示所述过滤介质具有介于约 0.5 微米与约 5 微米之间的平均流动孔径且用于过滤液体中的微粒物质。本申请案报告所述介质在相对较高水平的坚硬度下具有至少 0.055L/min/cm² 的流速且在差压增加 2psi(14kPa)与 15psi(100kPa)之间时流速不会减小。本申请案未揭示微多孔薄膜上的一个或一个以上纳米纤维层且未揭示不对称微多孔薄膜的应用。

发明内容

[0012] 在常用微多孔薄膜过滤器、尤其孔径为约 5 纳米或 10 纳米或更小至 50 纳米的过滤薄膜中,通过缩小孔径难以在不增加压降或造成微多孔薄膜的流动时间延长下改良液体粒子保留。这是因为通过缩小孔径来改良粒子保留会由于孔径减小反而导致流动时间延长。尽管组合微多孔薄膜(例如,UPE 微多孔薄膜与尼龙微多孔薄膜的组合)可改良粒子保留,但可导致流动时间延长。

[0013] 本发明型式中的液体过滤构件可克服所述问题,所述液体过滤构件包含纳米纤维层,所述纳米纤维层可任选地在非织造支撑件上形成,且所述纳米纤维层与微多孔薄膜组合。纳米纤维层、任选非织造支撑件与微多孔薄膜的组合提供流动时间短于仅微多孔薄膜的流动时间、或流动时间与其大体上相同的过滤构件。纳米纤维层、任选非织造支撑件与微多孔薄膜的组合在液体中的粒子保留优于仅微多孔薄膜在液体中的粒子保留。在本发明的一些型式中,微多孔薄膜是聚烯烃材料,例如超高分子量聚乙烯微多孔薄膜(UHMWPE),且纳米纤维层包含聚酰胺(PA)聚合物或可形成具有粒子保留性质的多孔层的其它聚合物。在本发明的一些型式中,微多孔材料是聚酰胺,例如但不限于尼龙6或尼龙6,6,且纳米纤维层包含聚酰胺(PA)聚合物或可形成具有粒子保留性质的多孔层的其它聚合物。本发明型式产生可用于从光致抗蚀剂和诸如此类去除粒子和凝胶的过滤构件。在本发明的一些型式中,纳米纤维是尼龙纳米纤维,其可用其电荷保留液体的粒子,从而在不显著影响流动时间下改良粒子保留。在本发明的一些型式中,微多孔薄膜是由UPE制得,纳米纤维层是尼龙材料,且非织造支撑件也是尼龙材料。

[0014] 本发明的一种型式是包含上覆于微多孔薄膜上的聚合物纳米纤维层的过滤构件,所述聚合物纳米纤维层与微多孔薄膜的表面接触。任选地,所述过滤构件包括非织造支撑件,且纳米纤维层夹置于非织造多孔支撑件与微多孔薄膜之间。所述过滤构件的压降与仅过滤构件的微多孔薄膜的压降大体上相同或比其小。另外,在筛分或基本上筛分条件下,所述过滤构件的液体粒子保留大于在筛分或基本上筛分条件下仅微多孔薄膜的液体粒子保留。

[0015] 本发明型式包括包含一个或一个以上纳米纤维层的过滤构件,所述纳米纤维层上覆于微多孔薄膜上。所述过滤构件可任选地包括一个或一个以上非织造支撑件和任选地一个或一个以上额外支撑层或排液层。所述一个或一个以上聚合物纳米纤维层上覆于微多孔薄膜的表面上,至少一个聚合物纳米纤维层与微多孔薄膜的表面接触。任选地,所述过滤构件包括非织造支撑件且纳米纤维层夹置于非织造多孔支撑件与微多孔薄膜之间。所述过滤构件的压降与微多孔薄膜和任选支撑件的压降大体上相同或比其小,且在筛分或基本上筛分条件下,所述过滤构件的液体粒子保留大于在筛分或基本上筛分条件下仅微多孔薄膜的液体粒子保留。过滤构件中各层的起泡点可随着各层自微多孔薄膜开始并移向外部多孔支撑层而降低。过滤构件中各层的起泡点可通过分离所述层并测量各层在适宜液体中的起泡点来测定。

[0016] 在包含一个或一个以上纳米纤维层的一些本发明型式中,第一纳米纤维层夹置于微多孔薄膜与第一支撑层之间;随后的纳米纤维层和支撑层成对定位于所述第一支撑层顶上,其中所述随后的纳米纤维层与所述第一支撑层的上表面接触。过滤构件的微多孔薄膜具有一定尺寸等级,且特征在于在0.10MPa的压力和21℃的温度下对于异丙醇的起泡点大于0.206MPa且对于500毫升异丙醇的IPA流动时间大于500秒。所述过滤构件进一步包含上覆于所述微多孔薄膜表面上的纳米纤维层,所述纳米纤维层的尺寸等级与所述微多孔薄膜的尺寸等级相同或比其大。任选地,所述过滤构件包括支撑件,例如但不限于用于纳米纤维层的非织造支撑件,其中所述纳米纤维层定位于所述微多孔薄膜与所述支撑件之间。构成纳米纤维层的纳米纤维的直径或平均直径可在100纳米至150纳米的范围内。可任选地包括支撑层的纳米纤维层的特征在于,在0.10MPa的压力和21℃的温度下对于500毫升异

丙醇 (IPA) 的 IPA 流动时间为 20 秒至 200 秒、或约 20 秒至 200 秒。在 0.10MPa 的压力和 21℃ 的温度下,对于 500 毫升 IPA,过滤构件的 IPA 流动时间比微多孔薄膜的 IPA 流动时间多不超过 100 秒。在 10% 或更高单层覆盖率下在具有诸如 0.3wt% 十二烷基硫酸钠 (SDS) 等表面活性剂时,过滤构件对于大约 25 纳米荧光聚苯乙烯乳胶珠粒的液体粒子保留与相同条件下微多孔薄膜对于 25 纳米荧光聚苯乙烯乳胶珠粒的液体粒子保留大体上相同或比其大。

[0017] 本发明的另一型式是包含微多孔薄膜的过滤构件,所述微多孔薄膜的尺寸等级的特征在于,在 0.10MPa 的压力和 21℃ 的温度下对于异丙醇的起泡点大于 0.206MPa 且对于 500 毫升异丙醇的 IPA 流动时间大于 500 秒。所述过滤构件进一步包含上覆于所述微多孔薄膜表面上的纳米纤维层,所述纳米纤维层的尺寸等级与所述微多孔薄膜的尺寸等级相同或比其大。任选地,所述过滤构件包括支撑件,例如但不限于用于纳米纤维层的非织造支撑件,其中所述纳米纤维层定位于所述微多孔薄膜与所述支撑件之间。构成纳米纤维层的纳米纤维的直径可在 25 纳米至 250 纳米的范围内。可任选地包括支撑层的纳米纤维层的特征在于,在 0.10MPa 的压力和 21℃ 的温度下对于 500 毫升异丙醇 (IPA) 的 IPA 流动时间为 20 秒至 200 秒、或约 20 秒至 200 秒。在 0.10MPa 的压力和 21℃ 的温度下,对于 500 毫升 IPA,过滤构件的 IPA 流动时间比微多孔薄膜的 IPA 流动时间多不超过 100 秒。在 10% 或更高单层覆盖率下在具有诸如 0.3wt% 十二烷基硫酸钠 (SDS) 等表面活性剂时,过滤构件对于大约 25 纳米荧光聚苯乙烯乳胶珠粒的液体粒子保留与相同条件下微多孔薄膜对于 25 纳米荧光聚苯乙烯乳胶珠粒的液体粒子保留大体上相同或比其大。

[0018] 本发明的又一型式是包含微多孔薄膜的过滤构件,所述微多孔薄膜具有通过大于 206,000Pa 的异丙醇起泡点评定的尺寸等级,在 0.10MPa 的压力和 21℃ 的温度下,所述微多孔薄膜对于 500 毫升异丙醇的 IPA 流动时间大于 500 秒。所述过滤构件进一步包含非织造衬底或非织造支撑件以及在所述非织造支撑件表面上的纳米纤维层,所述纳米纤维层包含一种或一种以上纳米纤维。在 30 毫升 / 分钟的流速和室温下,过滤构件对于液体进给溶液 (其是存于水中的 0.1% (w/w) 曲拉通 X-100) 的液体压降比仅微多孔薄膜在所述液体进给溶液中的压降小 0% 与 15% 之间。在 1% 单层覆盖率至 5% 单层覆盖率的测试条件下在测试液体中具有 0.3wt% 十二烷基硫酸钠表面活性剂时,过滤构件对于大约 25 纳米荧光聚苯乙烯乳胶珠粒的液体粒子保留同样与相同测试条件和测试液体组合物下微多孔薄膜对于相同的 25 纳米荧光聚苯乙烯乳胶珠粒的液体粒子保留大体上相同或比其大。

附图说明

[0019] 在附图中,NF 是“纳米纤维”的缩写,NNF 是“尼龙纳米纤维”的缩写,UPE 是“超高分子量聚乙烯”的缩写,且 ML 是“单层”的缩写。

[0020] 图 1 是过滤构件的分解图,其绘示非织造多孔支撑层以及夹置于微多孔薄膜与第二非织造多孔支撑层之间的纳米纤维层。

[0021] 图 2A 是本发明型式的图解说明,所述型式具有第一多孔支撑层或排液层、上覆于所述多孔支撑层上的微多孔薄膜、上覆于所述微多孔薄膜上的纳米纤维层、上覆于所述纳米纤维层上的非织造多孔支撑层和上覆于所述非织造多孔支撑层上的第二多孔支撑层或排液层。图 2B 是具有一个以上纳米纤维层的本发明型式的图解说明。

[0022] 图 3 是显示在各种单层覆盖百分比下各等级薄膜（通过 HFE-7200 起泡点来测定薄膜等级）的微多孔薄膜和实例 2 的过滤构件的聚苯乙烯乳胶 (PSL) 珠粒保留的图表。

[0023] 图 4 是显示各尺寸等级（通过 HFE-7200 起泡点来测定薄膜尺寸等级）的实例 2 的过滤构件相较于相应的仅微多孔薄膜的 30% 单层保留值的图表。条形图显示仅微多孔薄膜的 PSL 保留百分比低于包括纳米纤维层和微多孔薄膜的过滤构件。

[0024] 图 5 是各尺寸等级（如通过 HFE-7200 起泡点所测定）的纳米纤维层的 IPA 流动时间、仅微多孔薄膜的流动时间和实例 2 的复合薄膜或过滤构件的流动时间的图表。

[0025] 图 6 是实例中所用粒子保留测试平台的图解说明。

[0026] 图 7 是显示实例 3 中微多孔薄膜和薄膜复合材料或过滤构件的差压（磅 / 平方英寸 (psi)）对在 1 厘泊下流速 (ml/min) 的图表。

[0027] 图 8 是显示流动 PGME 的差压（磅 / 平方英寸 (psi)）对流速 (ml/min) 的图表；所述压降数据针对实例 3 中的仅微多孔薄膜和过滤构件。

[0028] 图 9 是实例 3 结果的图表，其显示仅 UPE 微多孔薄膜和两种复合过滤器试样在 pH 7 下无表面活性剂时的 G25 荧光粒子保留百分比对时间，所述两种复合过滤器试样包括 UPE 微多孔薄膜、尼龙纳米纤维层（在实例 3 中缩写为 NNF 或 NF）和非织造尼龙支撑件。

[0029] 图 10 是实例 3 结果的图表，其显示仅 UPE 微多孔薄膜和两种过滤构件试样在 pH 6 下无表面活性剂时的 G25 荧光粒子保留百分比对时间，所述两种过滤构件试样包括 UPE 微多孔薄膜、尼龙纳米纤维层（在实例 3 中缩写为 NNF 或 NF）和非织造尼龙支撑件。

[0030] 图 11 是实例 3 结果的图表，其显示仅 UPE 微多孔薄膜和两种过滤构件试样在 pH 8 下无表面活性剂时的 G25 荧光粒子保留百分比对时间，所述两种过滤构件试样包括 UPE 微多孔薄膜、尼龙纳米纤维层（在实例 3 中缩写为 NNF 或 NF）和非织造尼龙支撑件。

[0031] 图 12 是实例 3 结果的图表，其显示仅 UPE 微多孔薄膜和两种过滤构件试样在 pH 6 下含有表面活性剂时的 G25 荧光粒子保留百分比对时间，所述两种过滤构件试样包括 UPE 微多孔薄膜、尼龙纳米纤维层（在实例 3 中缩写为 NNF 或 NF）和非织造尼龙支撑件。

[0032] 图 13 是实例 3 结果的图表，其显示仅 UPE 微多孔薄膜和两种过滤构件试样在 pH 7 下具有表面活性剂时的 G25 荧光粒子保留百分比对时间，所述两种过滤构件试样包括 UPE 微多孔薄膜、尼龙纳米纤维层（在实例 3 中缩写为 NNF 或 NF）和非织造尼龙支撑件。

[0033] 图 14 绘示材料与层类型的各种组合；所述组合可包括纳米纤维层 (NF)，例如聚酰胺纳米纤维 (PA NF)、聚（醚砜）纳米纤维 (PES NF)；非织造（任选）支撑层，例如聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚丙烯 (PP)、聚酰胺 (PA)；微多孔薄膜，例如超高分子量聚乙烯、聚丙烯和诸如此类；各层的厚度在括弧中给出，显示各层的顺序。

[0034] 图 15 是绘示实例 5 中包括 3nm 不对称 UPE 微多孔薄膜的过滤装置和包括过滤构件的过滤装置的压降测试结果的图表，所述过滤构件具有 3nm 不对称微多孔薄膜和一个或一个以上纳米纤维层。

[0035] 图 16 是绘示实例 5 中包括 5nm 不对称 UPE 微多孔薄膜的过滤装置和包括过滤构件的过滤装置的压降测试结果的图表，所述过滤构件具有 5nm 不对称微多孔薄膜和一个或一个以上纳米纤维层。

[0036] 图 17 是绘示使用具有表面活性剂的 25nm G25 PSL 粒子在 pH 为 4 且流速为 0.36 升 / 分钟下对过滤装置实施粒子保留测试的结果的图表，所述过滤装置包括具有 3nm 不对

称微多孔薄膜且无纳米纤维层的过滤装置和包括具有 3nm 不对称微多孔薄膜和一个或一个以上纳米纤维层的过滤构件的过滤装置。

[0037] 图 18 是绘示使用具有表面活性剂的 25nm G25 PSL 粒子在 pH 为 6.5 且流速为 0.36 升 / 分钟下对过滤装置实施粒子保留测试的结果的图表, 所述过滤装置包括具有 3nm 不对称微多孔薄膜且无纳米纤维层的过滤装置和包括具有 3nm 不对称微多孔薄膜和一个或一个以上纳米纤维层的过滤构件的过滤装置。

[0038] 图 19 是绘示使用具有表面活性剂的 25nm G25 PSL 粒子在 pH 为 8.5 且流速为 0.36 升 / 分钟下对过滤装置实施粒子保留测试的结果的图表, 所述过滤装置包括具有 3nm 不对称微多孔薄膜且无纳米纤维层的过滤装置和包括具有 3nm 不对称微多孔薄膜和一个或一个以上纳米纤维层的过滤构件的过滤装置。

[0039] 图 20 是绘示使用具有表面活性剂的 25nm G25 PSL 粒子在 pH 大约为 6.5 且流速为 0.36 升 / 分钟下对过滤装置实施粒子保留测试的结果的图表, 所述过滤装置包括具有 5nm 不对称微多孔薄膜且无纳米纤维层的过滤装置和包括具有 5nm 不对称微多孔薄膜和一个或一个以上纳米纤维层的过滤构件的过滤装置。

[0040] 图 21 是绘示使用具有表面活性剂的 25nm G25 PSL 粒子在 pH 大约为 6.5 且流速为 0.5 升 / 分钟下对过滤装置实施粒子保留测试的结果的图表, 所述过滤装置包括具有 5nm 不对称微多孔薄膜且无纳米纤维层的过滤装置和包括具有 5nm 不对称微多孔薄膜和一个或一个以上纳米纤维层的过滤构件的过滤装置。

具体实施方式

[0041] 尽管本文阐述了本发明的各种组合物和方法, 但应了解, 由于所述组合物和方法可有所变化, 因此本发明并不局限于所述特定分子、组合物、设计、方法或方案。还应了解, 本说明中所使用的术语仅出于阐述特定型式或实施例的目的, 而非打算限制本发明的范围, 本发明的范围将仅由所附权利要求书限定。

[0042] 还必须注意, 除非上下文中另有明确说明, 否则本文和所附权利要求书中所使用的单数形式“一 (a 和 an)”和“所述”包括多个指示物。因此, 例如, 在提及“纳米纤维”时是提及一种或一种以上纳米纤维和其为所属领域的技术人员已知的等效物等。除非另有定义, 否则本文中所使用的全部技术和科学术语均具有与所属领域的技术人员通常所了解含义相同的含义。与本文所述方法和材料相似或等效者可用于实践或测试本发明实施例。本文所提及所有出版物的全部内容均以引用方式并入本文中。不能由于此揭示内容为先前发明而理解为承认本发明无权先于此揭示内容。“任选的”或“任选地”意指随后所述事件或情况可发生或可不发生, 且意指, 所述阐述内容包括事件发生的情况和事件不发生的情况。无论是否明确指明, 本文中的所有数值均可由术语“约”来修饰。术语“约”通常是指所属领域的技术人员认为等效于 (即, 具有相同功能或结果) 所述值的数量范围。在一些实施例中, 术语“约”是指所述值的 $\pm 10\%$, 在其它实施例中, 术语“约”是指所述值的 $\pm 2\%$ 。尽管本文以“包含”各种组份或步骤 (理解为意指“包括但不限于”) 的方式阐述组合物和方法, 但所述组合物和方法也可基本上由各种组份或步骤组成或由其组成, 此术语应理解为定义基本上封闭成员群或封闭成员群。

[0043] 在光致抗蚀剂过滤中, 尼龙微多孔薄膜过滤器提供良好的过滤性能并产生低桥接

缺陷。随着集成电路的线宽的宽度持续变小,需要用于较小粒子的高效率过滤器。一种提供较小粒子保留过滤器的尝试是使用尼龙薄膜以及具有较小尺寸等级的第二微多孔薄膜层。超高分子量聚乙烯薄膜可用来构建所述过滤器。尽管此类型的复合过滤器具有高过滤效率,但其也具有相应较高的压降/流动限制。不希望受限于理论,我们相信较高压降是由尼龙微多孔薄膜过滤层的非多孔区域上覆于下伏微多孔超高分子量聚乙烯薄膜的各孔上造成。

[0044] 过去,从液体中去除粒子的方法是使用孔径接近需要去除的粒径的过滤介质。因此,为了从液体中去除 0.1 微米的粒子,通常使用尺寸等级低于 0.1 微米至 0.2 微米的薄膜。为了去除 50 纳米 (nm) 的粒子,可使用尺寸等级低于 100nm、例如约 75nm 至 50nm 或 50nm 以下的过滤介质。这是从液体流中去除亚微米粒子的通常作法。这种作法不同于过滤器孔径通常可为至少大于打算去除粒径的数量级的空气流或气流中的常见作法。在半导体的制造中,现预计栅极长度在以后数年内将减小至 30 纳米,从处理液体化学品和其它清洁液体中去除大于 25 纳米的粒子是生产半导体的关键。

[0045] 一种用于从液体中过滤粒子的常用微多孔薄膜是基于平均测量起泡点尺寸等级在 (例如) 10nm 至 50nm 范围内的对称 UPE (UPE 还是指超高分子量聚乙烯 (UHMWPE)) 微多孔薄膜。所述微多孔薄膜将具有一定的流动限制,即较长流动时间,这是因为其孔径相较于基于测量起泡点尺寸等级为 (例如) 100nm 的微多孔薄膜为小。为弥补具有较小尺寸等级的微多孔薄膜的流动限制,已研发出具有不对称孔径或尺寸等级分布的 UPE 微多孔薄膜以降低流动损失并达成高粒子保留率。不对称微多孔薄膜凭借薄膜的较大孔和开口部分改良液体流动,同时利用薄膜的较小和较紧孔部分来去除粒子。所述不对称微多孔薄膜提供从液体流中去除 25 纳米粒子的良好效率。

[0046] 本发明者已发现,就液体过滤来说,多孔纳米纤维层与微多孔薄膜的组合可用来提供多孔过滤构件,与仅微多孔薄膜相比,所述过滤构件对于以下具有较高保留:小外观 (aspect) 粒子,例如 0.144 微米或更小的粒子、0.1 微米或更小的粒子、0.055 微米或更小的粒子、在一些情况下 30 纳米或更小的粒子,以及在又一些其它情况下具有介于约 21nm 与 24nm 之间的更小外观的粒子,且所述过滤构件具有大体上相同或降低的压降。与仅微多孔薄膜相比,微多孔薄膜与多孔纳米纤维层的此组合可改良粒子保留,且在一些情况下不伴随压降增加或流动时间延长。

[0047] 图 1 是过滤构件的分解图,其绘示非织造多孔支撑层 10 以及夹置于微多孔薄膜 20 与第二非织造多孔支撑层 40 之间的纳米纤维层 30。在过滤构件中,所述层将彼此接触并形成单一过滤构件。所述层的厚度未按比例绘示。在本发明的一些型式中,微多孔薄膜的孔结构是不对称的且具有最大孔的微多孔薄膜侧面对上覆纳米纤维层或与其接触。各层可有褶裥。

[0048] 图 2A 是本发明型式的图解说明,所述型式具有第一多孔支撑层或排液层 204、上覆于多孔支撑层 204 上的微多孔薄膜 208、上覆于微多孔薄膜 208 上的纳米纤维层 212、上覆于纳米纤维层 212 上的非织造多孔支撑层 216 和上覆于非织造多孔支撑层 216 上的第二多孔支撑层或排液层 220。在本发明的一些型式中,各层可有褶裥。图 2B 是具有一个以上纳米纤维层的本发明型式的图解说明。在图 2B 中,过滤构件具有第一支撑层或排液层 230、上覆于支撑层或排液层 230 上的微多孔薄膜 234、上覆于微多孔薄膜 234 上的第一纳米纤

维层 238、上覆于第一纳米纤维层 238 上的第一非织造层 242、上覆于第一非织造层 242 上的第二纳米纤维层 246、上覆于第二纳米纤维层 246 上的第二非织造层 250 和上覆于非织造层 250 上的第二支撑层或排液层 254。纳米纤维层 212、238、246 可独立地由纳米纤维子层（图中未显示）构成。在本发明的一些型式中，各层可有褶裥。图 2A 和图 2B 中所绘示各层的厚度未按比例绘示。

[0049] 本发明的一种型式是包含上覆于微多孔薄膜的聚合物纳米纤维层的液体过滤构件，所述过滤构件在测试液体中的液体压降与所述微多孔薄膜在所述测试液体中的液体压降大体上相同或比其小。在存在表面活性剂的情况下，在筛分或基本上筛分条件下的一些情况下，过滤构件对于测试粒子的粒子保留大于相同测试条件下微多孔薄膜对于测试粒子的粒子保留。在本发明的一些型式中，纳米纤维层的特征在于具有大于测试粒子的尺寸等级，且在测试液体中存在表面活性剂时通过增加过滤构件的测试粒子单层覆盖百分比可增加纳米纤维层的总体粒子保留部分。本发明的一些型式进一步包括用于纳米纤维层的多孔支撑件，上覆于微多孔薄膜上的聚合物纳米纤维层定位于或夹置于所述多孔支撑件与所述微多孔薄膜之间。在本发明的一些型式中，微多孔薄膜的孔具有不对称尺寸分布或结构，微多孔薄膜的不对称性可由微多孔薄膜剖面的 SEM 图像来确定。

[0050] 在本发明型式中，随着各层自微多孔薄膜开始并移向外部多孔支撑层，过滤构件中各多孔和微多孔层的起泡点或尺寸等级可大约相同或降低。在本发明的一些型式中，随着各层自微多孔薄膜开始并移向外部多孔支撑层，过滤构件中各层的起泡点可降低，尺寸等级变大。例如，如图 2B 中所绘示，微多孔薄膜 234 的起泡点可为最高，纳米纤维层 238 的起泡点可低于微多孔薄膜 234 的起泡点，非织造层 242 的起泡点可低于纳米纤维层 238 的起泡点等等。过滤薄膜中各层的起泡点可通过分离所述各层并测量各层在适宜液体中的起泡点来测定。

[0051] 在本发明的一些型式中，纳米纤维层的厚度可以是约 5 微米至 10 微米，且通过 IPA 起泡点或等效形式评定的纳米纤维层的尺寸等级可以是约 0.2 微米或更小。纳米纤维层的尺寸等级可以是大约大于打算去除粒子的数量级，且可通过 IPA 起泡点来测定。例如，对于 25 纳米粒子的去除，纳米纤维层的尺寸等级可以是约 200nm 至约 250nm。与相似测试条件下的仅单独 UPE 微多孔薄膜相比，所述纳米纤维层或类似纳米纤维层与不对称薄膜（例如，如通过 HFE 7200 起泡点或等效形式所测定，具有 5nm 或 10nm 标称尺寸的不对称 UPE 微多孔薄膜）的组合可改良 25nm 粒子的保留。此外，与相似测试条件下的仅单独 UPE 微多孔薄膜相比，所述纳米纤维层或类似纳米纤维层与不对称薄膜（例如，通过 IPA 起泡点或等效形式测定具有 3nm 或 5nm 标称尺寸的 UPE 微多孔薄膜）的组合可改良 25nm 粒子的保留。在考量纳米纤维层的大尺寸等级时完全未预测到此保留改良。本发明的另一优点在于，凭借所述过滤构件可降低压降或不显著增加压降并改良粒子保留。在具有相似或改良粒子保留的本发明过滤构件的一些型式中，纳米纤维与微多孔薄膜的组合的压降比针对仅微多孔薄膜所测量的压降小约 0% 至 15%，在其它型式中约 0% 至 10%，且在又一些其它型式中约 0% 至 5%。在具有相似或改良粒子保留的本发明过滤构件的一些型式中，纳米纤维与微多孔薄膜的组合的压降在过滤构件中仅有微多孔薄膜时压降的 $\pm 15\%$ 以内；在具有相似或改良粒子保留的本发明过滤构件的其它型式中，纳米纤维与微多孔薄膜的组合的压降在过滤构件中仅有微多孔薄膜时压降的 $\pm 10\%$ 以内；在具有相似或改良粒子保留的本发明过

滤构件的又一些其它型式中,纳米纤维与微多孔薄膜的组合的压降在过滤构件中仅有微多孔薄膜时压降的 $\pm 5\%$ 以内。本发明者已在过滤液体中观察到相似或改良的粒子保留和降低的压降,所述过滤液体的 pH 范围为 6 至 7 且含有表面活性剂(基本上筛分或筛分条件)和 pH 范围为 6 至 8 且不含有表面活性剂或润湿剂(非筛分条件)。

[0052] 排液层(例如图 2A 中的层 204 和 220)可以是由用于过滤构件其它层的各种聚合物制成的聚合物结网。排液层的尺寸等级与毗邻层的尺寸等级相同或比其大。在一个实施例中,排液层是由聚乙烯制成且所述结网是自德星(Delstar),特拉华州(Deleware)购得。

[0053] 本发明的一种型式是包含微多孔薄膜的过滤构件,所述微多孔薄膜是 0.01 微米至 0.1 微米等级,如通过起泡点测量所测定,在一些情况下,微多孔薄膜的异丙醇起泡点大于 30 磅/平方英寸(psi)或大于 206,000 帕斯卡(0.206MPa)。在本发明型式中,微多孔薄膜的特征进一步在于,在 0.10MPa 的压力和 21°C 的温度下对于 500 毫升 IPA 的 IPA 流动时间大于 500 秒,在一些情况下在 500 秒至 6500 秒的范围内。所述过滤构件进一步包含非织造多孔衬底或非织造多孔支撑件和在所述非织造多孔支撑件表面上的纳米纤维层,所述纳米纤维层中纳米纤维的直径可在 25 纳米至 250 纳米的范围内,在一些情况下在 50 纳米至 200 纳米的范围内,其是通过电纺丝形成于非织造多孔支撑件上。纳米纤维层的特征在于在 0.10MPa 的压力和 21°C 的温度下对于 500 毫升异丙醇(IPA)的 IPA 流动时间为 20 秒至 200 秒;纳米纤维层的尺寸等级可以是 0.01 微米至 0.5 微米,且在一些情况下为 0.1 微米至 0.3 微米,如通过 IPA 起泡点测量或等效形式所测定。在 0.10MPa 的压力和 21°C 的温度下,对于 500 毫升 IPA 来说,所述过滤构件的流动时间在微多孔薄膜的流动时间的 100 秒内。在 10%或更高单层覆盖率下、在一些型式中在 10%单层覆盖率至 30%单层覆盖率下,在具有 0.3wt%十二烷基硫酸钠(SDS)表面活性剂时,过滤构件保留大约 25 纳米杜克科技(Duke Scientific)G-25 荧光聚苯乙烯乳胶珠粒的液体粒子,如此过滤构件的液体粒子保留与相同条件下微多孔薄膜对于 25 纳米荧光聚苯乙烯乳胶珠粒的液体粒子保留大体上相同或比其大。在本发明的一些型式中,纳米纤维层夹置于非织造支撑件与微多孔薄膜之间。在本发明的一些型式中,纳米纤维层包含不同于微多孔薄膜的聚合物组合物的聚合物组合物或由其组成,由此在水性测试液体中纳米纤维层的 ζ 电势与微多孔薄膜层的 ζ 电势不同。在本发明的一些型式中,微多孔薄膜是由 UPE 制得,纳米纤维层是尼龙材料,且非织造支撑件是尼龙材料。

[0054] 在 1%单层覆盖率至 5%单层覆盖率下,包含纳米纤维层和微多孔薄膜的过滤构件对于具有大约 25 纳米杜克科技 G-25 荧光聚苯乙烯乳胶珠粒且具有 0.1% wt/wt 曲拉通 X-100 表面活性剂的测试液体中的所述粒子的液体粒子保留与相同条件下仅微多孔薄膜对于相同的 25 纳米荧光聚苯乙烯乳胶珠粒的液体粒子保留大体上相同或比其大;过滤构件的压降低于仅微多孔薄膜的压降。在本发明的一些型式中,在 1%单层覆盖率下,过滤构件对于测试液体(具有 0.1% (w/w) 曲拉通 X-100 表面活性剂)中的大约 25 纳米杜克科技 G-25 荧光聚苯乙烯乳胶珠粒的液体粒子保留比相同条件下仅微多孔薄膜对于相同的 25 纳米荧光聚苯乙烯乳胶珠粒的液体粒子保留大 5%或 5%以上,而且在 5%单层覆盖率下,过滤构件对于测试液体(具有 0.1% (w/w) 曲拉通 X-100 表面活性剂)中的大约 25 纳米杜克科技 G-25 荧光聚苯乙烯乳胶珠粒的液体粒子保留比相同条件下仅微多孔薄膜对于相同的 25 纳米荧光聚苯乙烯乳胶珠粒的液体粒子保留大 25%或 25%以上;过滤构件的压降低

于仅微多孔薄膜的压降。

[0055] 本发明的一种型式是来自应特格公司的 10 纳米 UPE 微多孔薄膜与具有纳米纤维层（尼龙纳米纤维直径为 60 纳米至 150 纳米，厚度为 5 微米且重量基位为 2g/m^2 ，由佳泰公司（Finetex）制造）的多孔非织造支撑件（旭化成株式会社（Asahi-kasei）N05040）的组合。由佳泰公司利用电纺丝将纳米纤维形成到由旭化成株式会社供应的衬底上。

[0056] 本发明型式包括包含至少一个纳米纤维层的过滤构件，所述至少一个纳米纤维层包含毗邻微多孔过滤薄膜的聚合物纳米纤维，其中所述纳米纤维层中的所述纳米纤维部分上覆于所述微多孔薄膜的孔部分上。纳米纤维层是多孔层，且对于给定粒径在介于约 1% 与 30% 单层之间的粒子单层覆盖率下，其筛分或非筛分粒子保留小于仅微多孔薄膜的筛分或非筛分粒子保留。过滤构件的纳米纤维层与微多孔薄膜的组合所达成的粒子保留大于仅纳米纤维层或微多孔薄膜的筛分或非筛分粒子保留，且毗邻的纳米纤维层与微多孔薄膜的组合两侧的压降与仅微多孔薄膜两侧的压降大体上相同或比其小。在本发明的一些型式中，纳米纤维层在非织造支撑件与微多孔薄膜之间。本发明的其它型式包括包含一个或一个以上纳米纤维层、微多孔薄膜、一个或一个以上非织造支撑件层和一个或一个以上额外支撑层或排液层的过滤构件。

[0057] 大体上相同的压降或大约相同的压降涉及本发明型式中的复合薄膜或过滤构件，其中过滤构件的压降在仅微多孔薄膜的压降的 $\pm 15\%$ 以内，在本发明的一些型式中过滤构件的压降在仅微多孔薄膜的压降的 $\pm 10\%$ 以内，且在本发明的又一些其它型式中过滤构件的压降在仅微多孔薄膜的压降的 $\pm 5\%$ 以内。

[0058] 在本发明型式中，多孔纳米纤维层的厚度可介于 0.005 微米至 30 微米范围内。在本发明的一些型式中，纳米纤维层的厚度介于 2 微米与 10 微米之间。在本发明的其它型式中，纳米纤维层的厚度可介于 5 纳米与 20 纳米之间。选择纳米纤维层的厚度并与微多孔薄膜和任选支撑层组合以提供压降与仅微多孔薄膜的压降大体上相同或比其小的过滤构件。

[0059] 出于阐述和主张的目的，术语微多孔薄膜可用来包括多孔薄膜，其也可由诸如超多孔薄膜、纳米多孔薄膜和微多孔薄膜等术语来描述。所述微多孔薄膜保留诸如但不限于凝胶、粒子、胶体、细胞、聚合物-寡聚物等进给流组份（滞留物），而大体上小于所述孔的组份则穿过所述孔进入透过流。微多孔薄膜对进给流中组份的保留可视操作条件（例如表面速率和表面活性剂的使用、pH 和所述因素的组份）而定，且可视相对于微多孔薄膜孔的尺寸、结构和分布粒子的尺寸和结构（硬性粒子或凝胶）而定。

[0060] 在本发明型式中，纳米纤维直径或平均纳米纤维直径可介于 25 纳米至 250 纳米范围内。在本发明的一些型式中，纳米纤维的直径是 200 纳米或更小。在本发明的一些型式中，纳米纤维的平均直径可介于 75 纳米与 200 纳米之间。在本发明的一些型式中，纳米纤维的直径是 200 纳米或更小，或所述纤维的平均直径介于 75 纳米与 200 纳米之间，且支撑层上纳米纤维的空气渗透率大于 1.4 秒/200ml。

[0061] 多孔或微多孔纳米纤维层的尺寸等级可至少与其在过滤构件中所覆盖或所接触的微多孔薄膜表面的尺寸等级一样大或比其大。例如，如果不对称微多孔薄膜开口侧的尺寸通过 IPA 起泡点评定为约 1 微米，则纳米纤维层的尺寸等级应为约 1 微米或更大。微多孔薄膜和上覆纳米纤维的对置表面上的各孔的相对尺寸也可通过 SEM 分析来评估。

[0062] 在本发明的一些型式中，纳米纤维层的尺寸等级可介于 0.01 微米至 0.65 微米范

围内。在本发明的一些型式中,纳米纤维层的尺寸等级是 0.18 微米至 0.28 微米,在其它型式中为约 0.18 微米至 0.24 微米,且又一些其它型式中为约 0.2 微米。

[0063] 在本发明的一些型式中,纳米纤维层可通过起泡点来表征,所述起泡点可通过异丙醇(IPA)起泡点测量或在诸如来自 3M™ 的 HFE 7200 等溶剂中的起泡点测量来测定。纳米纤维层的 IPA 起泡点可介于约 5psi 至约 100psi 范围内。在本发明的一种型式中,多孔纳米纤维层的平均 IPA 起泡点介于 7psi 与 15psi 之间。在本发明的其它型式中,多孔纳米纤维层的平均 IPA 起泡点介于 15psi 与 20psi 之间。在本发明的其它型式中,纳米纤维层的 IPA 起泡点介于约 20psi 与约 25psi 之间。在本发明的又一些其它型式中,多孔纳米纤维层的平均 IPA 起泡点介于 24psi 与 32psi 之间。在再一些其它型式中,多孔纳米纤维层的平均 IPA 起泡点介于 32psi 与 50psi 之间。在再一些型式中,多孔纳米纤维层的平均 IPA 起泡点介于 50psi 与 83psi 之间。

[0064] 在本发明的一些型式中,纳米纤维层的特征在于 IPA 起泡点为 $20\text{psi} \pm 5\text{psi}$ 且在 125Pa 下的空气渗透率为 1.2 立方英尺/分钟(cfm)至 1.4cfm,其是利用测试方法 ASTM D737-96(弗雷泽(Frazier))来测量。在本发明的一些型式中,纳米纤维层是 0.18 微米至 0.28 微米等级,具有介于 $20\text{psi} \pm 5\text{psi}$ 之间的起泡点和/或 1.2cfm 至 1.4cfm 的空气渗透率。纳米纤维层的尺寸等级与下伏微多孔薄膜的尺寸等级大约相同或比其大较为有利,此可降低过滤构件的压降。

[0065] 在本发明型式中,纳米纤维可由可形成纳米纤维的聚合物构成。在本发明的一些型式中,纳米纤维层可由聚酰胺或包含聚酰胺的聚合物形成。在本发明的一些型式中,纳米纤维聚酰胺是尼龙 6、尼龙 6,6 和诸如此类。在本发明的其它型式中,形成纳米纤维的聚合物是聚(醚矾)。在本发明的一些型式中,纳米纤维比下伏微多孔薄膜聚合物具有更高表面能,例如,尼龙比 UPE 具有更大表面能。在本发明的其它型式中,在水性测试液体中,纳米纤维层具有不同于微多孔薄膜的 ζ 电势。

[0066] 多孔纳米纤维层可包含纳米纤维或由其组成,其可通过电纺丝(例如经典电纺丝或电吹)且在某些情况下通过熔喷或其它所述适宜方法来制造。经典电纺丝是美国专利第 4,127,706 号中阐释的技术,其教导内容的全文以引用方式并入本文中,其中将高压施加于溶液中的聚合物以形成纳米纤维和非织造毡。在本发明的一些型式中,纳米纤维层的基重介于 0.1 克/平方米与 5 克/平方米之间;在本发明的其它型式中,纳米纤维层的基重介于 1 克/平方米与 3 克/平方米之间。在本发明的其它型式中,纳米纤维层的基重是约 $1.7\text{g}/\text{m}^2$ 至 $2\text{g}/\text{m}^2$ 。纳米纤维层的基重越小,制造起来越经济且制造时利用的时间及材料越少。

[0067] 纳米纤维层可独立存在,或者其可形成于非织造多孔衬底或非织造多孔支撑件上,其可形成于微多孔薄膜上,或所述方式进行组合。在本发明的一些型式中,纳米纤维层可从非织造支撑件剥离。在本发明的一些型式中,纳米纤维层夹置于非织造支撑件与微多孔薄膜之间。在本发明的一些型式中,支撑件或非织造支撑件是任选的。在本发明的一些型式中,纳米纤维层可包含纳米纤维子层,其是通过(例如)使纺丝头一次或一次以上来回穿过微多孔薄膜、非织造多孔支撑件或网片而制得。每一纳米纤维子层中的纳米纤维组成、尺寸等级、纤维直径可相同或不同。

[0068] 可在上面形成纳米纤维层的支撑件具有液体渗透性,且在本发明的一些型式中经选择以使得纳米纤维层与微多孔薄膜的組合的流动时间与仅微多孔薄膜的流动时间基本

上相同或比其小。可在上面形成纳米纤维的支撑件可用来为将纳米纤维网片处理至形成褶裥/滤筒装配工艺提供强度。由于所述支撑件可以是深度介质,因此其也可用作过滤介质。纳米纤维层与支撑件的组合构成过滤筒中过滤介质的一部分。在本发明的一些型式中,如图1中所绘示的支撑件上纳米纤维层与微多孔薄膜的流动时间与仅微多孔薄膜的流动时间基本上相同或大约相同。在本发明的一些型式中,所述支撑件是非织造材料。所述支撑件或非织造支撑件与最终的液体施用具有化学相容性。非织造支撑件的非限制性实例包括由聚酰胺(PA)制得者,且可包括各种尼龙(例如但不限于(尼龙)6、尼龙6,6和芳族聚酰胺)、聚(对苯二甲酸乙二酯)(PET)、PES(聚醚砜)和诸如此类。PA6是指聚酰胺6,其也称为(尼龙)6或尼龙6。在本发明的一些型式中,非织造支撑件包含尼龙6树脂,其已经热接合以降低经由其它工艺将其它不需要的材料(污染)引入网片中的机会。在本发明的一种型式中,在上面形成纳米纤维层的支撑件是自旭化成株式会社购得的尼龙N05040,其不影响或大体上不影响过滤构件的流动时间。在本发明的一些型式中,非织造支撑件上纳米纤维层的流动时间介于约20秒至200秒范围内。非织造物的基重与其厚度有关,且可经选择以使压力损失最小且也可经选择以提供恰当数量的褶裥以便装配成过滤套件。非织造物越厚,可装配至过滤筒的固定直径中心管配置中的褶裥数量越少。在本发明的一些型式中,非织造支撑件的基重是约40克/平方米至约30克/平方米。在本发明的其它型式中,非织造支撑件的基重是约 (40 ± 5) 克/平方米。

[0069] 在本发明的一些型式中,微多孔薄膜可具有包括微多孔UPE薄膜的花边状开孔结构的形态,或在一些型式中,所述薄膜包括线结形态的微多孔PTFE(聚四氟乙烯)薄膜。在一些型式中,微多孔薄膜的形态是花边状开口结构。通过在异丙醇或3M™ HFE-7200中的起泡点测量所测定的微多孔薄膜的尺寸等级可小于0.1微米。在一些型式中,通过在异丙醇或3M™ HFE-7200中的起泡点测量所测定的微多孔薄膜的尺寸等级介于0.005微米至0.25微米之间。在本发明的其它型式中,通过在异丙醇或3M™ HFE-7200中的起泡点测量所测定的微多孔薄膜的尺寸等级是约0.005微米至约0.05微米。在本发明的又一些其它型式中,通过在异丙醇或3M™ HFE-7200中的起泡点测量所测定,微多孔薄膜的尺寸等级可为约0.003微米至约0.05微米。在本发明的其它型式中,通过在异丙醇或3M™ HFE-7200中的起泡点测量所测定,微多孔薄膜的尺寸等级可为约0.001微米至约0.05微米。

[0070] 在本发明型式中,微多孔薄膜可阐述为对称或不对称的。对称微多孔薄膜具有多孔结构,其孔径分布的特征在于孔的平均尺寸在整个薄膜中大体上相同。在不对称微多孔薄膜中,孔的尺寸在整个薄膜中会有所变化,一般来说,从薄膜的一个表面(紧密侧)到另一表面(开口侧)尺寸会增加。在本发明的一些型式中,微多孔薄膜可以是带表皮的薄膜(skinned membrane),其中液体可透过所述薄膜的表皮侧。其它类型的不对称性为业内所熟知。例如,在薄膜厚度内某一位置孔径经历最小孔径的类型(沙漏形)。与相等级孔径和厚度的对称微多孔薄膜相比,不对称微多孔薄膜往往具有更高通量。此外,不对称微多孔薄膜可以较大孔侧面对所过滤流体流使用,从而产生预过滤效应。在本发明型式中,微多孔薄膜可具有选自由对称、不对称和沙漏组成的群组的孔结构。在本发明的一些型式中,微多孔薄膜的孔结构是不对称的。纳米纤维层可上覆于不对称薄膜的紧密侧或开口侧上。在具有不对称薄膜的本发明的一些型式中,具有最大孔径的微多孔薄膜侧(开口侧)面对上覆纳米纤维层或与其接触。在本发明的其它型式中,微多孔薄膜的孔结构是不对称的,且具有

最小孔径的微多孔薄膜侧（紧密侧）面对上覆纳米纤维层或与其接触。在本发明的一些型式中，微多孔薄膜的孔结构是不对称的且可一侧具有最小孔，其尺寸等级为约 0.001 微米至约 0.01 微米（通过在 3M™ HFE-7200 中的起泡点测量来测定尺寸等级，其中所测量起泡点介于 75psi 至 150psi 范围内），且具有较大孔的微多孔薄膜侧（开口侧）面对上覆纳米纤维层或与其接触。

[0071] 在本发明的一些型式中，微多孔薄膜可以是热塑性物质，例如 PES、聚（四氟乙烯-共-全氟烷基乙烯基醚）(PFA)（其中烷基是丙基、甲基或其混合物）、聚酰胺、尼龙 6 或聚烯烃；在其它型式中，所述薄膜可以是含氟聚合物或全氟聚合物，例如 PTFE。在本发明的一些型式中，微多孔薄膜是超高分子量聚乙烯。超高分子量聚乙烯是具有极长链的热塑性聚乙烯型式，其分子量以百万计，例如 1 百万或 1 百万以上，通常介于 2 百万与 6 百万之间。在本发明的一些型式中，微多孔薄膜包含 UPE 或由其组成。

[0072] 微多孔薄膜可具有平均 IPA 起泡点、等效起泡点，其使用另一溶剂（例如来自 3M™ 的 HFE-7200）并补偿表面张力，其大于约 20psig，在一些情况下，大于 30psig，且在又一些其它情况中，大于约 50psig。在一些型式中，微多孔薄膜可具有 20psig 至 150psig 的平均 IPA 起泡点或等效起泡点，其使用另一溶剂（例如来自 3M™ 的 HFE-7200）并补偿表面张力。

[0073] 在本发明型式中，微多孔薄膜在来自 3M™ 的液体 HFE-7200 中的平均起泡点为 75psi 至 90psi，在一些情况下，平均起泡点为约 85psi (586, 054Pa)。在本发明的一些型式中，微多孔薄膜在来自 3M™ 的液体 HFE-7200 中的平均起泡点为 95psi 至 110psi，在一些情况下，平均起泡点为约 100psi (689, 476Pa)。在本发明的一些型式中，微多孔薄膜在来自 3M™ 的液体 HFE-7200 中的平均起泡点为 115psi 至 125psi，在一些情况下，平均起泡点为约 120psi (827, 371Pa)。在本发明的又一些其它型式中，不对称薄膜在来自 3M™ 的液体 HFE-7200 中的平均起泡点为 140psi 至 160psi。微多孔薄膜可以是对称或不对称微多孔薄膜。

[0074] 在本发明的一些型式中，微多孔薄膜可以由应特格公司制造的不对称 UPE 薄膜（称为 10 纳米不对称等级薄膜），其在来自 3M™ 的液体 HFE-7200 中的平均起泡点为 75psi 至 90psi，在一些情况下，平均起泡点为约 85psi (586, 054Pa)。在本发明的一些型式中，微多孔薄膜可以由应特格公司制造的不对称 UPE 薄膜（称为 5 纳米不对称等级薄膜），其在来自 3M™ 的液体 HFE-7200 中的平均起泡点为 95psi 至 110psi，在一些情况下，平均起泡点为约 100psi (689, 476Pa)。在本发明的一些型式中，微多孔薄膜可以由应特格公司制造的不对称 UPE 薄膜（称为 3 纳米等级不对称薄膜），其在来自 3M™ 的液体 HFE-7200 中的平均起泡点为 115psi 至 125psi，在一些情况下，平均起泡点为约 120psi (827, 371Pa)。

[0075] 在本发明的一些型式中，微多孔薄膜的特征另外在于，在 0.10MPa 的压力和 21℃ 的温度下对于 500 毫升 IPA 的 IPA 流动时间在 350 秒至 6500 秒范围内，在一些情况下，为 500 秒至 6500 秒。在 0.1MPa 压力和 21℃ 下，在来自 3M™ 的液体 HFE-7200 中的平均起泡点为 75psi 至 90psi 的不对称 0.005 微米 (5nm) UPE 薄膜对于 500ml IPA 的 IPA 流动时间可介于 5000 秒至 7000 秒范围内。

[0076] 不希望受限于理论，在本发明型式中，与仅微多孔薄膜相比，纳米纤维层中的纳米纤维可以有效降低微多孔薄膜的孔径并改良粒子保留同时稍微或不增加压降的方式覆盖过滤构件的微多孔薄膜的一部分孔。

[0077] 在本发明型式中,可使用各种表面活性剂来测试过滤构件和微多孔薄膜的筛分性质。在本发明的一些型式中,表面活性剂是十二烷基硫酸钠(SDS)或曲拉通 X-100($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$),所述曲拉通 X-100 是非离子型表面活性剂且具有亲水性聚氧化乙烯基团(其平均具有 9.5 个氧化乙烯单位)和亲脂性或疏水性烃基团。烃基团是 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯基。所用表面活性剂的量可选择为高于临界胶束浓度(CMC)。可使用表面张力计监测流体的表面张力来测量出高于 CMC 的表面活性剂浓度。在本发明的一些型式中,表面活性剂介于 0.1% (w/w) 至 0.3% (w/w) 范围内,其提供筛分或基本上筛分条件。使用表面活性剂使微多孔薄膜、纳米纤维层和任选支撑材料的非筛分效应减小到最低程度并为粒子保留测试提供筛分或基本上筛分条件。预期在所述筛分条件(或基本上筛分条件)下过滤构件或组件(例如微多孔薄膜)的粒子保留可与过滤构件在有机液体、含诸如光致抗蚀剂和抗反射涂料等组合物的有机液体和其它类似液体中的粒子保留性质相关,其中过滤主要由过滤构件或微多孔薄膜的筛分过滤性质来决定。

[0078] 在本发明的一些型式中,过滤构件的液体压降是使用含有 0.1% (w/w) 曲拉通 X-100 水溶液的液体进给溶液以 30 毫升/分钟的流速在室温下测量。在本发明型式中,用液体进给溶液测量的过滤构件的压降小于用液体进给溶液测量的微多孔薄膜的压降。在本发明的一些型式中,过滤构件的压降比用液体进给溶液测量的微多孔薄膜的压降小 0psi 至 2psi,或小 0% 至 15%。在本发明的一些型式中,当在温度、压力和液体进给溶液组合物的相同条件下测量时,过滤构件的压降或流动时间比微多孔薄膜的压降或流动时间小约 0% 至 15%,在其它型式中小 0% 至 10%,且在又一些其它型式中小 0% 至 5%。

[0079] IPA 流动时间是在 21℃ 的温度和 97,900Pa(约 0.1MPa 或约 14.2psid) 的压力下使 500 毫升异丙醇流过 47 毫米的仅微多孔薄膜盘状物或面积为 12.5cm² 的过滤构件(例如,微多孔薄膜、纳米纤维层和任选支撑件)的时间。

[0080] 起泡点是指使用气流孔隙度仪测定的平均 IPA 起泡点。在一些情况下,微多孔薄膜的起泡点是指在 HFE-7200(自 3MTM,圣保罗(St. Paul),明尼苏达州(MN)购得)中测量的平均起泡点。可通过将 HFE 7200 测量起泡点乘以 1.5 或约 1.5 将 HFE-7200 起泡点转换成 IPA 起泡点值。3MTM HFE-7200 是乙氧基-九氟丁烷且在 25℃ 下具有 13.6mN/m 的报告表面张力。

[0081] 可使用纳米级荧光聚苯乙烯乳胶(PSL)珠粒利用揭示于以下文献中的方法和材料来表征本发明的过滤构件和微多孔薄膜:“通过荧光光谱实施 30nm 以下粒子的保留测试(Sub-30nm Particle Retention Test by Fluorescence Spectroscopy)”,肖耀武(Yaowu, Xiao)等人,半导体展(Semicon China),2009 年 3 月 19 日至 20 日,中国上海,其全部内容以引用方式并入本文中(还可参见美国临时专利第 61/168,776 号,其全部内容以引用方式并入本文中)。在本发明的一些型式中,荧光纳米粒子是由杜克科技经销的 G25 粒子,其列示所述粒子的标称直径为 25 纳米。然而,可使用介于 20 纳米至 30 纳米范围内、在一些情况下介于 21 纳米至 24 纳米范围内的粒子。用以评价过滤构件的荧光粒子单层覆盖百分比可介于 1% 与 30% 之间,但也可使用更小和更高的其它覆盖百分比。

[0082] 在本发明的一些型式中,在 10% 单层覆盖率至 30% 单层覆盖率下,过滤构件对于具有 0.3wt% 十二烷基硫酸钠(SDS)表面活性剂的测试液体中的 25 纳米荧光聚苯乙烯乳胶珠粒的液体粒子保留与相同测试条件下仅微多孔薄膜对于 25 纳米荧光聚苯乙烯乳胶珠粒

的液体粒子保留大体上相同或比其大。在本发明的一些型式中,微多孔薄膜包含超高分子量聚乙烯。

[0083] 在本发明的一些型式中,所述液体可以是水或任选地含有表面活性剂的水性溶液,其任选地在约 pH 6 至约 pH 7 的 pH 范围内,且在一些情况下 pH 为约 pH 8 或甚至 pH 8.5。在一些型式中,所述液体可以是有机溶剂或液体组合物,例如光致抗蚀剂或显影剂。

[0084] 可制备包含接合或安装于壳体内部的处于本发明型式中的过滤构件的过滤筒或过滤装置。例如,过滤筒可包含任选圆柱形核心、围绕所述核心的任选排液层、上覆于所述排液层上的微多孔薄膜、在所述微多孔薄膜顶上的第一纳米纤维层(具有第一多孔支撑件)、任选额外纳米纤维层(各具有上覆于所述第一纳米纤维和第一支撑层上的多孔支撑件)、围绕外部纳米纤维和支撑层的任选外部排液层、支撑并围绕所述微多孔薄膜和纳米纤维层的任选罩;可将这些组件插入壳体中并接合到可具有多个入口和出口的端盖。微多孔薄膜和纳米纤维层可绕核心缠绕或可连同任选支撑件和排液层形成褶裥以形成褶裥套件。包括过滤构件的过滤筒的非限制性实例包括阐述于实例 3(优化者(Optimizer)®型过滤筒,应特格公司,比尔里卡(Billerica),马萨诸塞州(MA))和实例 5(因派克(Impact)®型过滤筒,应特格公司,比尔里卡,马萨诸塞州)中的那些过滤筒。

[0085] 纳米纤维层或子层的纤维直径可通过 SEM 分析和测量过滤构件各层中的纳米纤维的随机试样来测定。来自这些测量的平均纤维直径可用以计算各纳米纤维层的平均纤维直径。

[0086] 术语“纺丝于……上”用来描述借以将网片或非织造支撑件在电纺丝器件的纺丝头/模具下方通过且将纳米纤维纺丝于所述网片或支撑件上的工艺。

[0087] 在本发明的一些型式中,纳米纤维层不接合到非织造支撑件且可从所述非织造支撑件剥离。多孔或非织造支撑件的基重可通过测量网片质量(某一区域)(以克测量)并将其除以所述支撑件的面积(以平方米测量)来测定。对于纳米纤维层,基重可通过将纳米纤维层的一区域剥离所述支撑件并测量其质量(以克计)并且随后将其除以所剥离纳米纤维试样的面积来测定。

[0088] 在具有一个以上纳米纤维层和支撑层的本发明一些型式中,上覆于随后纳米纤维层上的额外支撑层可具有不同的质量、组成、孔隙率、重量或所述的任一组合。例如,在具有含有第一支撑层的第一纳米纤维层和具有第二支撑层的上覆第二纳米纤维层的过滤构件的情况下,较低重量材料可用于所述第二支撑层以使所述第二支撑层的厚度保持较小并使过滤器中具有相同数量的褶裥。在本发明的一些型式中,与第一纳米纤维层或其它纳米纤维层相比,额外纳米纤维层可具有不同的组成、纤维直径或基重。

[0089] 实例 1

[0090] 对仅 5 纳米等级不对称 UPE 微多孔薄膜、分层堆积有大约 0.2 微米等级尼龙纳米纤维层的 5 纳米等级不对称 UPE 微多孔薄膜和具有大约 0.2 微米等级尼龙微多孔薄膜的 5nm 等级不对称 UPE 微多孔薄膜实施粒子保留和压降测试。在本实例中,0.2 微米等级纳米纤维层是基于纳米纤维层的 IPA 起泡点,其介于约 21psi 与约 25psi 之间;在类似条件下 0.25 微米等级 UPE 薄膜在 IPA 中的 IPA 起泡点介于 20psi 与 29psi 之间。5nm 等级不对称 UPE 微多孔薄膜是通过在 3M™ HFE-7200 中的起泡点测量来表征,所述起泡点介于 95psi 与 110psi 之间。

[0091] 在测试条件（存于水中的 25 纳米带负电荷荧光 PSL 粒子，使用过滤构件或微多孔薄膜和经 0.1% 曲拉通 X-100 处理的进给溶液）下，在 5nm 等级不对称 UPE 上具有 0.2 微米等级尼龙纳米纤维的过滤构件试样和在 5nm 等级不对称 UPE 上具有 0.2 微米等级尼龙薄膜的试样比仅 5 纳米不对称微多孔 UPE 薄膜显示显著更佳的 25 纳米荧光粒子保留。

[0092] 具有 0.2 微米等级尼龙纳米纤维和 5 纳米等级不对称 UPE 微多孔薄膜的过滤构件（13psi）比具有 0.2 微米等级尼龙薄膜的 5 纳米不对称 UPE 微多孔薄膜（17psi）具有更低压降，且（同样令人惊奇地）比仅 UPE 薄膜（15psi）具有更低压降。

[0093] 不希望受限于理论，具有 5 纳米等级不对称 UPE 微多孔薄膜的 0.2 微米等级尼龙纳米纤维和具有 0.2 微米等级尼龙薄膜的 5 纳米等级不对称 UPE 微多孔薄膜相对于仅 UPE 薄膜的保留改良可能是由于尼龙纳米纤维或尼龙薄膜的筛分以及其它非筛分效应。然而，预期在本实例中存在表面活性剂可使吸附和非筛分效应减小到最低程度。

[0094] 不对称 UPE 薄膜可由揭示于严 (Yen) 和帕特尔 (Patel) 的标题为多层多孔薄膜和制造工艺 (MULTILAYER POROUS MEMBRANE AND PROCESS OF MANUFACTURE) 的 (WO/2006/069307) 中的方法和材料制得，所述文献的全部揭示内容以引用方式并入本文中。

[0095] 在所述实验中，用悬浮于表面活性剂溶液（存于 DIW 中的 0.1% 曲拉通 X-100）中的 5ppb 荧光粒子（杜克科技 G25）挑战 90 毫米 (mm) 盘状物薄膜试件。

[0096] 测试时，将 5 纳米等级不对称 UPE 薄膜置于（开口层向上）夹具上，并将 0.2 微米等级尼龙纳米纤维或 0.2 微米等级尼龙薄膜置于其顶部上。用 IPA 溶剂润湿所有试样，并通过向上游施加 15 磅 / 平方英寸 (psi) 或 (103421Pa) 压力来测试其完整性。随后用 DI 水将试件洗涤 10 分钟。在 DI 洗涤后，用表面活性剂溶液 (0.1% (w/w) 曲拉通 X-100) 将薄膜处理 5 分钟。使大约 100 毫升进给溶液冲过试件夹具的通风孔以去除残留于试件夹具中的一部分的水，其可在测试最开始时造成稀释，并产生“错误”保留。随后收集掉通风孔的进给试样，然后开始保留测试。以约 30 毫升 / min 的一致流速实施保留测试。具有尼龙纳米纤维层的 5 纳米等级不对称 UPE 微多孔薄膜的测量压降是大约 13 磅 / 平方英寸 (psi) (89632Pa)；对于相同流速来说，具有 0.2 微米等级尼龙薄膜的 5 纳米等级不对称 UPE 微多孔薄膜的测量压降是大约 17psi (117211Pa)；仅 5 纳米等级不对称 UPE 薄膜的测量压降是大约 15psi (103421Pa)。在测试管中总共收集 5 份滤液试样，同时使用分析天平测量 1% 至 5% 单层在薄膜上的负载值。

[0097] 在日立 (Hitachi) F-7000 荧光光谱仪上实施荧光光谱分析。将 G25 粒子的激发 / 发射波长选择为 468/506nm 并安装下临界光学过滤器 (cuton optical filter) 以使出现于发射谱中的激发光干扰减小到最低程度。

[0098] 荧光谱是得自在以下测试期间所收集的滤液：具有 5 纳米不对称 UPE 微多孔薄膜的试样，其在 5 纳米 UPE 微多孔薄膜上具有 0.2 微米尼龙纳米纤维；在 5 纳米等级不对称 UPE 微多孔薄膜上具有 0.2 微米尼龙微多孔薄膜的试样；具有仅 5 纳米等级不对称 UPE 微多孔薄膜的试样。保留测试的结果汇总于表 1 中。

[0099] 表 1：具有尼龙纳米纤维的 5nm 等级不对称 UPE 微多孔薄膜的试样、具有尼龙微多孔薄膜的 5nm 等级不对称 UPE 微多孔薄膜的试样和仅 5nm 等级不对称 UPE 微多孔薄膜的试样的 G25 粒子保留百分比。

[0100]

单层覆盖率	具有尼龙纳米纤维的 5 nm 等级不对称 UPE 薄膜	具有 0.2 微米尼龙微多孔薄膜的 5 nm 等级不对称 UPE 薄膜	5 nm 等级不对称 UPE
1%	88	93	77
5%	75	89	25

[0101] 尼龙纳米纤维层的大约保留对于 1% 单层覆盖率来说是约 77% 且对于 5% 单层覆盖率来说是 69%。所述结果会因控制流速以使纳米纤维层达成小至 0.1psi 的压降时的实际困难而有所变化。

[0102] 所述结果具有可重复性,且显示具有尼龙纳米纤维的 5nm 等级不对称 UPE 微多孔薄膜比仅不对称微多孔 UPE 薄膜具有更佳粒子保留和更低压降(低约 13%)。5nm 等级不对称 UPE 薄膜与 0.2 微米微多孔尼龙薄膜的组合比仅 UPE 微多孔薄膜或具有尼龙纳米纤维的 5nm 等级不对称 UPE 微多孔薄膜具有更佳保留但具有更高压降(高约 13%)。

[0103] 实例 2

[0104] 本实例比较在过滤构件试件试样上存在表面活性剂时于 10% 单层 (ML) 粒子覆盖率、20% 单层粒子覆盖率、30% ML 粒子覆盖率下,聚酰胺纳米纤维层、各种尺寸等级的 UPE 微多孔薄膜以及聚酰胺纳米纤维层与微多孔 UPE 薄膜的组合的 25 纳米荧光粒子保留以及起泡点和异丙醇流动时间。

[0105] 用于粒子保留测试的微多孔 UPE 薄膜试件试样单独或与聚酰胺纳米纤维层组合以制备过滤构件试件。微多孔 UPE 薄膜是得自应特格公司(恰斯卡 (Chaska), 明尼苏达州 (MN))。在本实例中评价的 UPE 微多孔薄膜试样包括 0.01 微米等级(在 3M™ HFE-7200 中的起泡点为 70psi 至 83psi)、0.02 微米等级(在 3M™ HFE-7200 中的起泡点为 55psi 至 64psi)、0.03 微米等级(在 IPA 中的起泡点为 68psi 至 83psi)和 0.05 微米等级(在 IPA 中的起泡点为 50psi 至 63psi)UPE 薄膜。纳米纤维层是由佳泰公司制备且为聚酰胺。微多孔薄膜试件试样是 90 毫米盘状物。使用以产品编号“G25”自杜克科技购得的大约 25 纳米的荧光 PSL 珠粒。对于粒子保留测试,10% ML 覆盖率是通过用含有存于 0.3% 十二烷基硫酸钠 (SDS) 表面活性剂中的 0.27ppm PSL 珠粒且总体积为 30mL 的溶液挑战薄膜试样 3 次来达成。使用表面活性剂使纳米材料的非筛分效应减小到最低程度并为粒子保留测试提供筛分或基本上筛分条件。测试平台绘示于图 6 中。测试压力是 0.04MPa/0.10MPa (0.01 微米 UPE)。所述测试的结果显示于图 3、图 4 和图 5 中。

[0106] 所述测试的结果显示,与 UPE 0.01 微米微多孔薄膜相比,0.01 微米 UPE 与聚酰胺纳米纤维的组合可使流动损失增加 2.2%,且在测试液体中存在表面活性剂时可使 30% ML 下的保留增加 14%、20% ML 下的保留增加 8.3% 和 10% ML 下的保留增加 2.2%。

[0107] 所述测试的结果显示,与 UPE 0.02 微米微多孔薄膜相比,0.02 微米 UPE 与聚酰胺纳米纤维的组合可使流动损失降低 1.7%,且在测试液体中存在表面活性剂时可使 30% ML 下的保留增加 13.6%、20% ML 下的保留增加 3.6% 和 10% ML 下的保留降低 1.4%。

[0108] 表 2. 对于试件试样的实例 2 测试结果

[0109]

试样	在 25 nm PSL 荧光粒子 的 10% ML 覆 盖率下的保 留百分比	在 25 nm PSL 荧光粒 子的 20% ML 覆盖率 下的 保 留 百分比	在 25 nm PSL 荧光粒子 的 30% ML 覆 盖率下的 保留百分比	初 始 HFE-7200 起泡点 (psi)	平 均 HFE-7200 起泡点 (psi)	IPA 流动时间 (秒/500 ml, 在 0.1 MPa 下)
聚酰胺纳米 纤维 (NF) 和支撑件	32	10	6	-	-	56
0.01 微米等 级 UPE	89	72	57	94.5	101.5	6037
0.01 微米等 级 UPE + NF	91	78	65	95.9	103.0	6172
0.02 微米等 级 UPE	71	55	44	63.4	71.8	3153
0.02 微米等 级 UPE + NF	70	57	50	65.5	73.7	3099
0.03 微米等 级 UPE	67	51	38	52.3	61.7	2361
0.03 微米等级 UPE + NF	67	53	47	51.9	59.8	2458
0.05 微米等 级 UPE	62	48	37	38.4	52.7	830
0.05 微米等级 UPE + NF	61	51	43	38.4	47.8	852

[0110] 所述测试的结果显示,与 UPE 0.03 微米微多孔薄膜相比,0.03 微米 UPE 与聚酰胺纳米纤维的组合可使流动损失增加 4.1%,且在测试液体中存在表面活性剂时可使 30% ML 下的保留增加 23.7%、20% ML 下的保留增加 3.9%和 10% ML 下的保留增加 0%。

[0111] 所述测试的结果显示,与 UPE 0.05 微米微多孔薄膜相比,0.05 微米 UPE 与聚酰胺纳米纤维的组合可使流动损失增加 2.7%,且在测试液体中存在表面活性剂时可使 30% ML 下的保留增加 16.2%、20% ML 下的保留增加 6.2%和 10% ML 下的保留降低 1.6%。

[0112] 如表 2 中的结果所显示,与微多孔薄膜相比,在测试液体中存在表面活性剂时通过增加过滤构件的测试粒子单层覆盖百分比,纳米纤维层可提供增加的总体粒子保留部分。所述测试的结果显示,随着具有纳米纤维层的试样试件上的粒子负载增加,即 10% ML、20% ML 等,对过滤构件的总体负载容量的作用随之变大。

[0113] 复合薄膜或过滤构件的 PSL 保留显示于图 3 中。过滤构件的 30%单层保留显示于

图 4 中,且过滤构件的 IPA 流动时间显示于图 5 中。

[0114] IPA 流动时间测试的结果显示,仅微多孔薄膜与微多孔薄膜与纳米纤维层的组合间的流动时间差变化约 $\pm 4\%$ 。对于 30% ML 覆盖率下的粒子保留来说,微多孔薄膜与纳米纤维的组合的保留比仅 UPE 薄膜的保留增加 14%至 24%。随着薄膜上的 PSL 粒子覆盖率自 10% ML 逐渐且线性地增加到 30% ML,仅 UPE 微多孔薄膜的保留性能降低。相比之下,(UPE+ 纳米纤维)组合的保留不会下降这么多。

[0115] 两种试样(UPE 和 UPE+ 纳米纤维)间的保留性能的差异随着单层覆盖率的增加而扩大。这说明随时间流逝纳米纤维与微多孔薄膜的组合比仅 UPE 微多孔薄膜具有更佳保留。

[0116] 实例 3

[0117] 本实例测量 3 个 4 英寸优化者® D 尺寸过滤筒装置的压降、粒子流出测试和粒子保留,所述过滤筒装置仅由不对称微多孔 UPE 薄膜制得或由在尼龙非织造支撑件上的尼龙纳米纤维与相同不对称微多孔 UPE 薄膜的组合制得。优化者® D 过滤器是由应特格公司,恰斯卡,明尼苏达州制得。通过压降测试、粒子保留测试和粒子流出测试来评价制备用于本实例的过滤筒装置。一个过滤筒装置(优化者® D Asy 5nm)是由应特格公司的 5 纳米不对称 UPE 薄膜制得,而其它两个装置(优化者® D Asy 5nm SP)是由 5nm 不对称 UPE 薄膜和 0.2 μm 等级尼龙纳米纤维层制得(缩写为 NNF1+UPE 或 NNF2+UPE)。

[0118] 过滤筒装置的其它信息汇总于表 3 中。

[0119] 表 3. 实例 3 过滤筒装置组件的汇总。

[0120]

标号	NNF1+UPE	NNF2+UPE	仅 UPE
试样名称	优化者® D Asy 5 nm SP-1	优化者® D Asy 5 nm SP-1	优化者® D Asy 5 nm
试样编号	2009-004-1-1	2009-004-1-2	2009-004-2-1

[0121]

5 nm UPE 薄膜面积	1,570 cm^2	1,570 cm^2	1,570 cm^2
尼龙纳米纤维 PA6	有	有	无

[0122] 通过将来自佳泰公司的尼龙纳米纤维施加至非织造尼龙支撑件上来制得过滤装置。面对 5 纳米不对称 UPE 薄膜的开口侧放置纳米纤维层并提供额外聚乙烯背衬层。使包括尼龙非织造物、尼龙纳米纤维、5 纳米不对称 UPE 微多孔薄膜和聚乙烯背衬的组合与端盖接合以形成原型过滤筒装置用于测试。不对称 5nm 微多孔薄膜是自应特格公司获得,且其特征在在于在 3M™ HFE-7200 中的起泡点介于 95psi 与 110psi 之间。

[0123] 纳米纤维层的纤维直径介于约 60 纳米与约 150 纳米之间,纳米纤维层的厚度为约 5 微米,且纳米纤维层的标称尺寸为 0.2 微米,如通过 IPA 起泡点所测定。

[0124] 仅具有 5 纳米不对称 UPE 微多孔薄膜的过滤装置的压降高于由尼龙纳米纤维和不对称 5 纳米 UPE 微多孔薄膜制得的装置的压降。

[0125] 所用 G25 粒子是由杜克科技(赛默飞世尔科技公司(Thermo Fisher Scientific

Inc.), 沃尔瑟姆 (Waltham), 马萨诸塞州 (MA)) 经销, 其列示所述粒子的标称直径为 25 纳米, 然而, 实验室测量显示基于来自布鲁克海文仪器公司 (Brookhaven Instrument Corporation) 的动态光散射仪器 (BI-2005M 型) 的粒子直径介于约 21 纳米与 24 纳米之间。

[0126] 在测试前, 首先将三个过滤器用异丙醇 (IPA) 润湿并随后用 DI 水冲洗大约 30 分钟。

[0127] 在如图 6 中所绘示单一旁路测试平台中一起测试本实例中的三个过滤装置。在去离子 (DI) 水中进行粒子挑战期间使用 1 升 / 分钟的流速。随后用存于 DI 水中的 G25 荧光粒子挑战所述过滤器并添加表面活性剂 (曲拉通 X-100) 以消除非筛分效应。使用压力容器以目标为 0.1% 表面活性剂浓度 (其高于临界胶束浓度 (CMC)) 的恒定流速将表面活性剂注入过滤器的上游。为确保表面活性剂浓度保持在 CMC 以上, 使用表面张力计来监测流体的表面张力; 30 达因值与 0.1% 浓度相关。

[0128] 添加表面活性剂将可达成流速降低至大约 0.8LPM, 并使用所述流速来测试具有表面活性剂的情况下所有过滤器的保留。将 G25 荧光粒子以已知浓度经 45 分钟注入过滤器上游。每 5 分钟在所述过滤器的上游和下游二者收集试样, 并用日立 F-7000FL 荧光光谱仪实施测量。

[0129] 用 G25 荧光粒子以固定流速同时挑战所有装置; 测量各装置的上游和下游溶液的荧光信号。

[0130] 制备用于本实例的所有测试过滤装置在静止和脉冲流出下均显示类似的粒子流出性能, 此表明纳米纤维不释放或不流入工艺液体流中。在 DI 水中于较低 pH (pH 6) 和中性 pH (pH 7) 条件下, 所有装置均显示良好且相当的 G25 荧光粒子保留。据观察, 在 pH 8 下测试时, 所有装置的 G25 荧光粒子保留均降低, 此表明非筛分效应在较高 pH 条件下会降低。

[0131] 在向上游溶液中添加表面活性剂 (其降低非筛分保留效应 (保留主要由筛分决定)) 时, 所有过滤器的 G25 粒子保留均降低; 此表明 25nm 尺寸粒子在 DI 水中的保留主要归于非筛分效应。添加表面活性剂使得能够将仅具有不对称 5 纳米 UPE 微多孔薄膜的过滤器与具有不对称 5 纳米 UPE 微多孔薄膜和尼龙纳米纤维层二者的装置的粒子保留区分开。在较低 pH 6 和中性 pH 7 条件下, 一致地观察到, 具有不对称 5 纳米 UPE 微多孔薄膜和尼龙纳米纤维薄膜的装置的粒子保留略优于仅具有不对称 5 纳米 UPE 微多孔薄膜的装置。这些结果表明具有额外尼龙纳米纤维层的装置的非筛分效应较高。

[0132] 然而, 在较高 pH 8 下, 在这种情况下非筛分效应降低, 粒子保留的差异不明显。具有尼龙纳米纤维的装置在开始时观察到较高保留, 但在测试结束时保留降低。不希望受限于理论, 所观察到的保留可能是由于过滤器使用多次且先前测试使其堵塞所致。如果对新过滤器实施各项测试, 则本发明者预计在不同 pH 和表面活性剂条件下会观察到保留的更大差异。

[0133] 通过使 DI 水以一系列流速流过各过滤筒装置并观察过滤器两侧的压降来测量过滤器的压降。仅具有 UPE 微多孔薄膜的过滤器比具有 5nm UPE 薄膜和 0.2 微米等级尼龙纳米纤维层的过滤器具有更高压降。参照图 7 中的图表, 在约 650ml/min 流速下, 具有纳米纤维和 UPE 微多孔薄膜的过滤器的压降比针对仅具有 UPE 微多孔薄膜的过滤器所测量的压降小约 11% 或 11% 以上 (即 12%)。

[0134] 在另一组测试中,使用诸如丙二醇单甲基醚(PGME)等有机液体来测量具有纳米纤维和 UPE 微多孔薄膜的过滤器和仅具有 UPE 微多孔薄膜的过滤器的压降。图 8 中所绘示的结果显示具有纳米纤维和 UPE 薄膜的装置也比仅具有 UPE 薄膜的装置具有更低压降。参照此 PGME 图表,在约 0.5 升/min 流速下,具有纳米纤维和 UPE 的过滤器的压降比针对仅具有 UPE 薄膜的过滤器所测量的压降小约 21% 或 21% 以上(例如 22%)。

[0135] 通过使 DI 水以 1 升/分钟流过过滤器并使用光学粒子计数器(OPC)测量过滤器下游的粒子数量来测试三个过滤筒装置的粒子流出性能。在恒定压力下对各过滤器测试至少 1 小时并在脉动条件下挑战过滤器,其中系统压力每 30 秒达到峰值并持续 1 小时。

[0136] 图 9、图 10 和图 11 中的结果显示,所有三个过滤筒装置在其流出和脉冲流出性能方面相当,表明纳米纤维不增加过滤器的粒子流出。

[0137] 用存于 DI 水中的 G25 荧光粒子挑战过滤筒装置。将粒子经 45 分钟注入过滤器上游,且每 5 分钟在过滤器的上游和下游收集供粒子分析用试样。随后用荧光光谱仪测量试样。粒子注入的 45 分钟持续时间的结果显示,在无表面活性剂的情况下,在 pH 6(图 10)和 pH 7(图 9)下,所有过滤器(NNF1+UPE、NNF2+UPE 和仅 UPE)均具有极佳且相当的粒子保留。在 pH 8 且无表面活性剂的情况下(图 11),所有过滤器的保留均降低,然而与仅有 UPE 的过滤器相比,NNF1+UPE 和 NNF2+UPE 过滤构件具有较高保留,表明即使在这些较高 pH 条件的非筛分条件下,NNF1+UPE 和 NNF2+UPE 的过滤构件也具有更佳的筛分保留,即使使用相对较大尺寸等级的尼龙纳米纤维层也如此。在图 10 中,各点基本上在各自的顶部上,且为清晰起见,省略趋势线。

[0138] 用 G25 荧光粒子再次测试过滤器,但向工艺流中添加表面活性剂以消除非筛分效应。以恒定速率注入表面活性剂以在过滤器处达成 0.1% 浓度;所述浓度高于 CMC。

[0139] 在下游工艺溶液达到稳定的表面活性剂浓度后,如通过表面张力计所测量,将 G25 粒子以已知浓度注入过滤器上游。每 5 分钟在过滤器的上游和下游收集试样并用荧光光谱仪实施测量。具有表面活性剂的 45 分钟粒子注入的结果(图 12 和图 13)显示,所有过滤器均具有降低的保留。不希望受限于理论,这些结果表明在仅 DI 水中的较高保留主要是由于非筛分效应。然而,在较低 pH 6 和中性 pH 7 下,具有 UPE 和尼龙纳米纤维薄膜的过滤构件 NNF1+UPE 和 NNF2+UPE 比仅具有 UPE 薄膜的过滤器具有更佳保留。

[0140] 实例 4

[0141] 汇总于表 4 中的本实例的结果显示不同支撑层上不同直径纳米纤维的空气渗透率、流动时间和保留。

[0142] 本实例测量在不同支撑件(非织造物和在一种情况下微多孔薄膜)上纳米纤维的直径对空气渗透率和液体流动时间可能具有的影响。在这些实例中,在所制备试样中,非织造支撑层的尺寸等级远远大于纳米纤维层的尺寸等级。

[0143] 表 4. 不同支撑层上不同直径纳米纤维的空气渗透率、流动时间和保留。

[0144]

试样	厚度 (微米)	纤维直径 (纳米)	空气渗透率< 葛尔莱 (Gurley) > (sec/200 ml)	流动时间		PSL 保留% (粒径, 微米)			
				在 21℃ 下 (sec/500 ml)	测试压 力 (MPa)	0.196 pH 6	0.100 pH 6	0.055 pH 6	0.100 pH 6

[0145]

NF-1	20	50-150 (平均值为 100)	3.3	-	0.01	100	100	96	-
				123	0.1				
					(水)				
NF-2	141	320-1600 (平均值为 670)	0.95	39	0.01	-	22	-	-
				-	0.1				
					(水)				
NF-3	79	320- 830 (平均值为 670)	0.53	72	0.01	-	16	-	-
				-	0.1				
					(水)				
NF-4	10	130	1.75	211	0.01	100	88	93	36
				26	0.1				
					(IPA)				
NF-5		120-130	24.1	-	0.01	-	98	97	86
				143	0.1				
					(IPA)				
NF-6		90-100	2.31	240	0.01	100	99	99	44
				25	0.1				
					(IPA)				
NF-7		120-850 (平均值为 300)	1.4	61	0.01	4	-	-	-
				-	0.1				
					(IPA)				

[0146] 纳米纤维直径介于约 50 纳米至约 1600 纳米范围内。在下文图式中,在图 14 中给出支撑层(例如 PET 非织造物、聚丙烯 (PP) 非织造物、PA 非织造物)、纳米纤维(聚酰胺纳米纤维 (PA NF)、PES 纳米纤维)、微多孔薄膜 (UPE)、各层的厚度、各层的顺序和表中的试样名称(例如 NF-1、NF-2 等)的各种组合。

[0147] 所述测试的结果显示在不同支撑件(非织造物和在一种情况下微多孔薄膜)上纳

米纤维的直径对空气渗透率和液体流动时间可能具有的影响。在这些实例中非织造支撑层的尺寸等级远远大于纳米纤维层的尺寸等级。各种试样显示,对于纳米纤维直径范围低于约 150 纳米或平均纳米纤维直径小于 300nm(例如 200 纳米或 150 纳米)的试样来说,支撑件上纳米纤维的空气渗透率高于 1.4sec/200 毫升,且所述试样在 pH 6 下对于 0.055 微米粒子的 PSL 保留大于约 90%且可达成较大保留百分比。试样 NF-1、NF-4、NF-5 和 NF-6 的 NF 层厚度介于 5 微米至 20 微米范围内,其空气渗透率介于 1.75sec/200ml 至 24.1sec/200ml 范围内,且对于 0.1 微米粒子和更大粒子的 PSL 粒子保留介于 88%与 100%之间。

[0148] 实例 5

[0149] 本实例阐释过滤构件,其包括一个或一个以上纳米纤维层、微多孔薄膜、非织造多孔支撑件和一个或一个以上额外支撑层或排液层。

[0150] 收到六个改良的因派克® 2V2 型装置以用于起泡点、预润湿流动、压降和粒子保留测试。制备三个具有应特格公司 3nm 不对称 UPE 薄膜的装置,且制备另外三个具有应特格公司 5nm 不对称 UPE 薄膜的装置。UPE 薄膜是通过在以下文献中揭示的方法制得的不对称薄膜:严(Yen)等人于 2005 年 12 月 21 日提出申请的根据专利使用条约(Patent Cooperation Treaty)公开的国际专利申请公开案第 WO 2006/069307 号,其全部内容以引用方式并入本申请案中。具有 UPE 微多孔薄膜的因派克® 2 过滤器是自应特格公司,比尔里卡,马萨诸塞州购得。

[0151] 本实例显示具有和无额外的 0.2 μ m 尼龙纳米纤维层的因派克® 2 装置的粒子保留。在一组三个装置内,对于 3nm 和 5nm 等级的 UPE 薄膜中的每一者来说,一个装置是仅用 UPE 薄膜制得,而其它两个装置是用 UPE 薄膜和额外一个或两个 0.2 μ m 等级的尼龙纳米纤维层制得。

[0152] 表 5:制造用于实例 5 的试样的详细装置信息。

[0153]

标号	试样名称	装置编号	薄膜面积	0.2 μm 尼龙 纳米纤维 PA6
3 nm UPE	因派克® 2 V2 3 nm UPE	2009-247-1	880 cm^2	无
3 nm UPE + 1 个 尼龙 NF 层	因派克® 2 V2 3 nm UPE 型 1	2009-247-3	880 cm^2	有, 一层
3 nm UPE + 2 个 尼龙 NF 层	因派克® 2 V2 3 nm UPE 型 2	2009-247-5	880 cm^2	有, 两层
5 nm UPE	因派克® 2 V2 5 nm UPE	2009-247-2	880 cm^2	无
5 nm UPE + 1 个 尼龙 NF 层	因派克® 2 V2 5 nm UPE 型 1	2009-247-4	880 cm^2	有, 一层
5 nm UPE + 2 个 尼龙 NF 层	因派克® 2 V2 5 nm UPE 型 2	2009-247-6	880 cm^2	有, 两层

[0154] 在本实例中,对相同装置实施所有保留测试(不同的 pH 6 至 8,和不同的流速)。如果对新装置实施各项测试,则本发明者预计在不同 pH 和流速下会观察到保留的更大差异。

[0155] 一个或一个以上尼龙纳米纤维层的厚度是约 2 微米,其平均尺寸等级是 0.2 微米或约 0.2 微米。纳米纤维直径是在 100 纳米至 150 纳米或约 100 纳米至约 150 纳米的范围内。纳米纤维层的尺寸等级是通过使用与用于微多孔薄膜者相同的起泡点技术来测定。纳米纤维层中纳米纤维的平均直径是通过随机纤维试样实施 SEM 并对各值取平均值来测量。

[0156] 使用来自旭化成株式会社的非织造粘多孔支撑件,所述非织造多孔支撑件的两种型式命名为 5040 和 5030,其分别具有 $40\text{g}/\text{m}^2$ 或 $30\text{g}/\text{m}^2$ 的基重。将尼龙纳米纤维沉积于所述非织造多孔支撑件上。使用由聚乙烯制得的聚合物结网(自德星(Delstar),特拉华州(Deleware)购得)作为外部排液层。在表 6 中,所述结网缩写为“PE 网”。

[0157] 在 0.34MPa 下对表 5 或表 6 中的试样过滤器实施 60 秒渗漏测试。对所述试样实施 5min 的低频率清洁。对于每一装置,测量各装置的目测 IPA 起泡点(BP)。用水冲洗各试样,且随后对各装置实施水流速测试。随后对所述装置实施如下清洁:第一酸清洁(60% IPA,0.1 当量浓度 HCl 达 3hr);酸提取,用水以 2 升/分钟实施 5 分钟;第二酸清洁(60% IPA,0.1 当量浓度 HCl 达 12 小时);酸提取,用水以 2 升/分钟实施 5 分钟。在 70℃ 下干燥各单元。

[0158] 在进行任何测试之前,用大约 250 毫升异丙醇(IPA)冲洗装置以完全润湿微多孔薄膜。使装置彻底通气并随后用 DI 水冲洗 30 分钟至 60 分钟。

[0159] 表 6 中对于具有 3 纳米不对称微多孔薄膜与一个或一个以上纳米纤维层的过滤构件试样的预润湿水流速结果显示,在 0.06MPa 压力下,流速(升/分钟)对于具有两个纳米

纤维层（在 0.06MPa 下为 0.25 升 / 分钟）来说大约相同（0%），且对于具有一个纳米纤维层（在 0.06MPa 下为 0.022 升 / 分钟）来说，流速小约 12%。对于具有 5 纳米不对称微多孔薄膜与一个或一个以上纳米纤维层的过滤构件的本实例结果显示，在 0.06MPa 压力下，流速（升 / 分钟）对于具有两个纳米纤维层（在 0.06MPa 下为 0.38 升 / 分钟）来说小约 7%，且对于具有一个纳米纤维层（在 0.06MPa 下为 0.41 升 / 分钟）来说，流速大约相同（0%）。

[0160] 表 6. 实例 5 试样的目测起泡点和水流速结果。

[0161]

试样编号	过滤器批号	试样编号	平均目测 IPA 起泡点[psi]	在 0.06 MPa 下的预润湿水流速 [L/min]
2009-247-1 因派克® 2 V2 3 nm UPE; PE 网+Asy 3 nm+PE 网	Asy 3 nm	1	>50	0.27
		2	>50	0.22
		平均值		0.25
2009-247-2 因派克® 2 V2 5 nm UPE; PE 网+Asy 5 nm+ PE 网	Asy 5 nm	1	>45	0.41
		2	>45	0.41
		平均值		0.41
2009-247-3 因派克® 2 V2; 3 nm UPE DUO 1 型; PE 网+5040 NNF+ Asy 3 nm+ PE 网	Asy 3 nm	1	>50	0.24
		2	>50	0.22
		3	>50	0.2
		平均值		0.22
2009-247-4 因派克® 2	Asy 5 nm	1	>45	0.40

[0162]

V2; 5 nm UPE DUO 1 型; PE 网+5040 NNF+ Asy 5 nm+ PE 网		2	>45	0.40
		3	>45	0.42
		平均值		0.41
2009-247-5 因派克® 2 V2; 3 nm UPE DUO 2 型; PE 网+5030 NNF+ 5030 NNF+ Asy 3 nm+ PE 网	Asy 3 nm	1	>50	0.26
		2	>50	0.22
		3	>50	0.26
		平均值		0.25
2009-247-5 因派克® 2 V2; 5 nm UPE DUO 2 型; PE 网+5030 NNF+ 5030 NNF+ Asy 5 nm+ PE 网	Asy 5 nm	1	>45	0.37
		2	>45	0.41
		3	>45	0.35
		平均值		0.38

[0163] 通过使 DI 水以一系列流速流过各装置并观察装置两侧的压降来测量装置的压降。图 15 和图 16 汇总 3nm 和 5nm 装置的压降。对于具有 3nm 或 5nm UPE 薄膜的装置来说, 在 0ml/min 至约 220ml/min 的流速范围内, 具有一个或两个纳米纤维层的装置的压降大约相同或大体上相同。在 0 毫升 / 分钟至约 220 毫升 / 分钟的流速范围内, 在约 220ml/min 下, 仅具有 3nm 不对称微多孔 UPE 薄膜的装置的压降为约 6.8psi, 而在约 220ml/min 下, 具有两个或一个纳米纤维层和 3nm 不对称微多孔 UPE 薄膜的装置的压降略高, 为约 7.6psi 和约 7.8psi (分别高约 12% 和 15%), 如图 15 中所显示。在 0 毫升 / 分钟至约 220 毫升 / 分钟的流速范围内, 在约 220ml/min 下, 仅具有 5nm 不对称微多孔 UPE 薄膜的装置的压降为约 6.8psi, 而在约 220ml/min 下, 具有两个或一个纳米纤维层和 5nm UPE 薄膜的装置的压降略低, 为约 6.1psi 和约 6.2psi (分别低约 7.5% 和 6%), 如图 16 中所显示。

[0164] 在如图 6 中所绘示单一旁路测试平台中一起测试所有装置的粒子保留。由于 UPE 薄膜、尤其 3nm UPE 薄膜的压降, 0.5 升 / 分钟 (1pm 或 LPM) 是所用 DI 水最高流速。当将表面活性剂注入 DI 水上游流中时, 流速将进一步降低, 且 3 纳米 (nm) UPE 装置上所用的最高流速是 0.36LPM。测试所有 3nm UPE 装置时的流速是 0.36LPM 的流速。出于比较的目的, 在 0.36LPM 流速下测试 5nm UPE 装置, 而且也在 0.5LPM 的流速下实施评价。

[0165] 粒子保留测试时, 将 G25 粒子与表面活性剂 (曲拉通®-X 100) 合并以大幅地降低非筛分过滤效应。在罐内单独制备大约 6wt% 的表面活性剂储备溶液并使用搅拌器使其完全溶解。发现所述浓缩的表面活性剂溶液可稳定一周以上。使用压力容器以目标为 0.1% 表面活性剂浓度 (其高于临界胶束浓度 (CMC)) 的恒定流速将浓缩的表面活性剂溶液注入装置的上游。为确保表面活性剂浓度保持在 CMC 以上, 使用表面张力计来监测流体的表面张力; 在表面活性剂注入 5 分钟后测量与 0.1% 浓度相关的 31 达因值。在进行任何粒子挑

战之前,经至少 10 分钟注入表面活性剂以建立稳定的通过装置的流动且在各装置的上游和下游收集对照试样。同样,通过使用 pH 泵添加需要量的 0.1% 氢氧化钾 (KOH) 或 0.1% HCL 溶液来控制工艺流的 pH。

[0166] 将 G25 粒子以已知浓度经 30 分钟注入装置上游。每 5 分钟在试样过滤装置的上游和下游二者收集试样,并用日立 F-7000FL 光谱仪测量上游和下游试样中的粒子。

[0167] 荧光粒子保留测试 (具有表面活性剂)。首先用 G25 荧光粒子测试 3nm UPE 装置,并向工艺流中添加表面活性剂以大幅地降低非筛分效应。通过各装置 (3nm UPE、3nmUPE+1 层 NF 和 3nm UPE+2 层 NF) 的流速保持在 0.36LPM。下游工艺溶液在大约 5 分钟时达到稳定表面活性剂浓度后,在各装置的上游和下游收集对照试样,之后进行粒子挑战。随后将 G25 粒子以已知浓度注入装置上游,持续 30 分钟。每 5 分钟在装置的上游和下游收集试样并用荧光光谱仪实施测量。

[0168] 图 17、图 18 和图 19 是 3nm UPE 装置分别在中性 (pH 为约 6.5)、低 pH 4.0 和高 pH 8.5 条件下测试的粒子保留数据。在低 pH 和中性 pH (图 17 和图 18) 下,具有 UPE 薄膜和额外 0.2 μ m 尼龙纳米纤维层的装置的 25nm 粒子保留显著优于仅具有 UPE 薄膜的装置。尤其在较高单层覆盖率下,具有 UPE 微多孔薄膜和两个 0.2 μ m 尼龙纳米纤维层的装置的保留会有进一步改良。即使具有表面活性剂时非筛分效应大幅地降低,所述结果也表明具有额外尼龙纳米纤维层的装置所受影响小于仅具有 UPE 薄膜的装置。似乎在 UPE 薄膜上存在尼龙纳米纤维层显示较高的非筛分效应,且由此显著改良极小的 25nm 粒子的保留。

[0169] 当在 pH 8.5 下测试相同装置时,仅具有 UPE 的装置与具有 UPE 和额外 0.2 μ m 尼龙纳米纤维层的装置间的保留差异不如在中性 pH 和低 pH 下所见到的差异大。极有可能的是,尼龙纳米纤维的非筛分效应在高 pH 下并不很强。

[0170] 对于具有 5nm UPE 微多孔薄膜的装置来说,在 pH 6.5 下在以 0.36 升 / 分钟经 30 分钟流过测试后,具有一个或一个以上纳米纤维层的装置的保留是仅具有 UPE 微多孔薄膜装置的保留的约 4 至 6 倍,如图 20 中所显示。对于具有 5nm UPE 微多孔薄膜的装置来说,在 pH 6.5 下在以 0.5 升 / 分钟经 30 分钟流过测试后,具有一个或一个以上纳米纤维层的装置的保留是仅具有 UPE 微多孔薄膜装置的保留的 4 至 5 倍,如图 21 中所显示。

[0171] 观察到具有 5nm UPE 薄膜的装置具有类似结果,如图 20 中所显示。测试条件 (流速、pH、粒子负载) 与具有 3nm UPE 薄膜的装置类似。当在 0.5LPM 而非 0.36LPM 的更高流速下测试 5nm 装置时 (参见图 21), 获得类似结果。仅具有 UPE 的装置与具有额外 0.2 μ m 尼龙纳米纤维层的装置间的保留差异非常大。然而,在所述较高流速下,与具有一个尼龙纳米纤维层的装置相比,具有两个尼龙 NF 层的装置的保留并未显示更多改良。

[0172] 所述测试的结果显示,在类似的 pH 和流速条件下,3nm UPE 薄膜的总体保留优于 5nm UPE 薄膜的总体保留,且此结果与具有 3nm 和 5nm 薄膜装置的装置上的流速一致。

[0173] 在低 pH 和中性 pH 下添加表面活性剂情况下的 25nm 粒子挑战显示,与仅具有 UPE 微多孔薄膜的装置相比,具有 UPE 薄膜和额外 0.2 μ m 尼龙纳米纤维层和多孔支撑件的装置的保留具有显著改良。另外,尤其在较高单层粒子覆盖率下,具有两个尼龙纳米纤维层的装置的保留甚至显示进一步改良。

[0174] 即使添加表面活性剂大幅地降低非筛分效应,且不希望受限于理论,所述结果也表明,与仅具有 UPE 薄膜的装置相比,尼龙纳米纤维层的非筛分效应相对较高。

[0175] 与相同装置在较低 pH 条件下的保留（如图 18 中所显示）相比，在 8.5 的较高 pH 下（例如图 19），仅 UPE 与 UPE+ 额外尼龙纳米纤维层装置间的保留差异降低。然而，在以 0.36 升 / 分钟的流速经 30 分钟后，3nm UPE 加上两个尼龙纳米纤维层（2009-247-5）的保留约为仅 3nm UPE（2009-247-1）的保留的 2 倍。不希望受限于理论，这可能是由于尼龙纳米纤维的非筛分效应在较高 pH 下降低所致。

[0176] 本实例的结果显示，具有一个或一个以上纳米纤维层和微多孔薄膜的过滤构件的压降与仅用于过滤构件中的微多孔薄膜的压降大体上相同（图 15 和图 16），且具有表面活性剂时在 0.36LPM 下于 pH 6.5 下 30 分钟后，对于 3nm 微多孔薄膜来说，过滤构件的 25nm PSL 粒子保留的改良范围是 40%或约 40%至 50%或约 50%（如图 18 中所显示），且对于 5nm 微多孔薄膜来说，改良范围是 50%或约 50%至 60%或约 60%（如图 20 中所显示）。

[0177] 尽管已参照本发明的某些实施例相当详细地阐述本发明，但仍可能存在其它型式。因此，所附权利要求书的精神和范围不应限于所阐述内容和本说明书中所含有的型式。

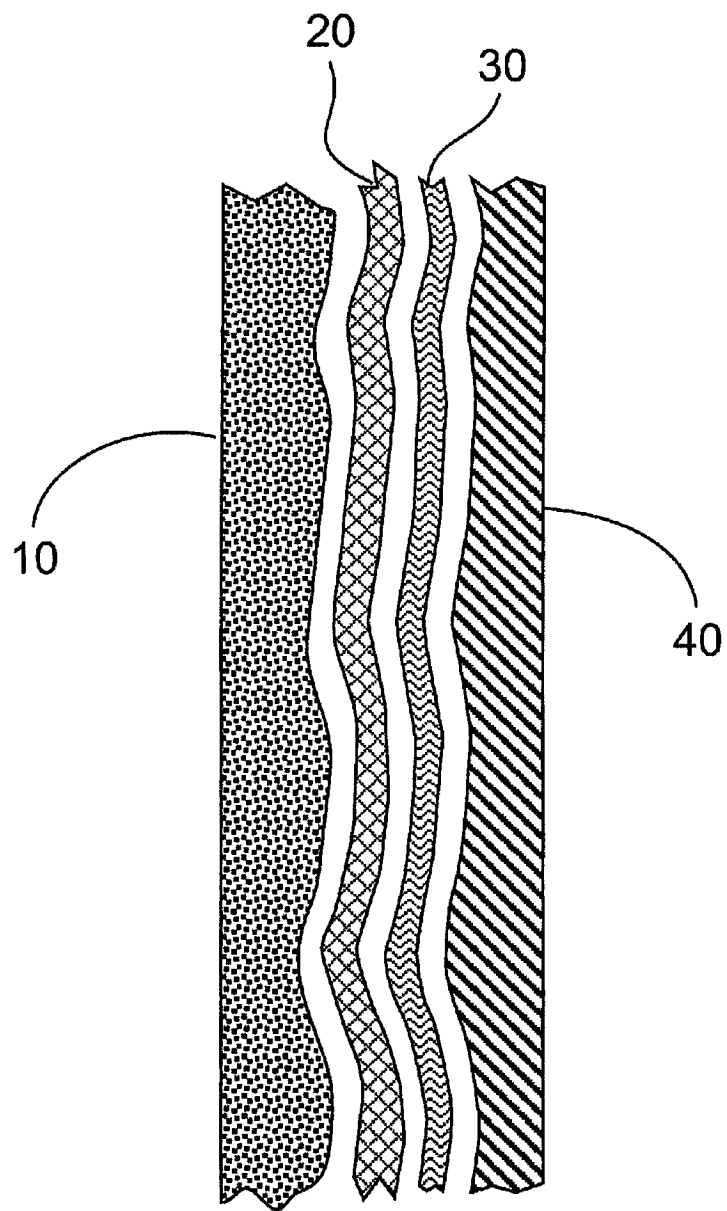


图 1

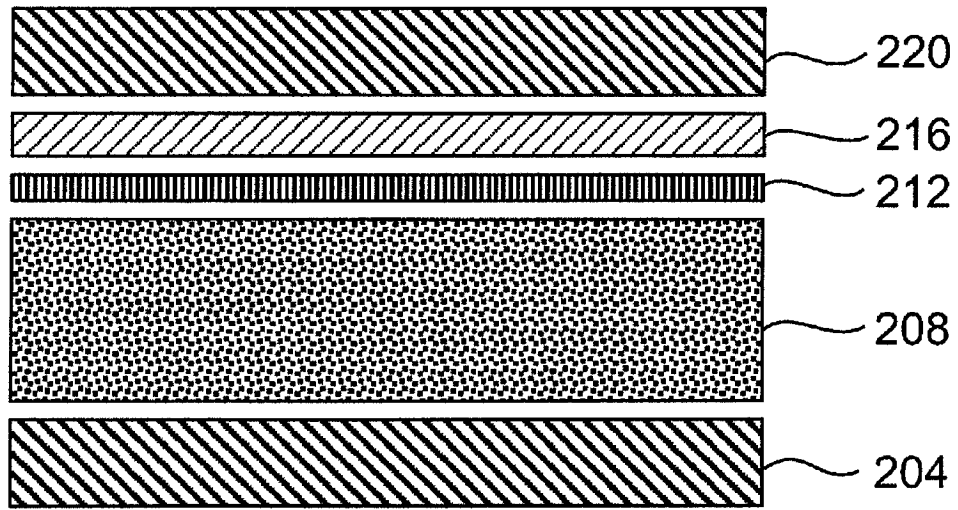


图 2A

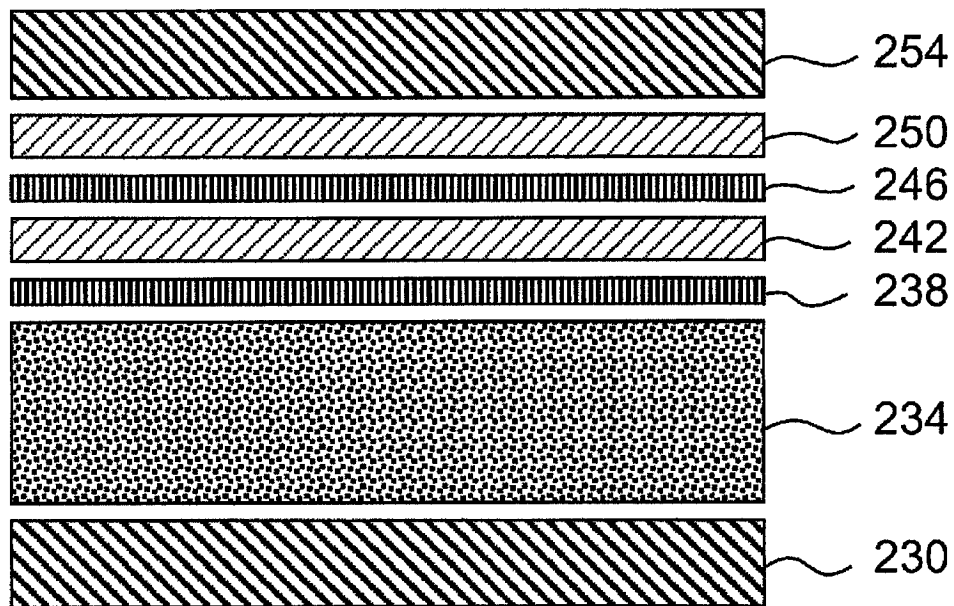


图 2B

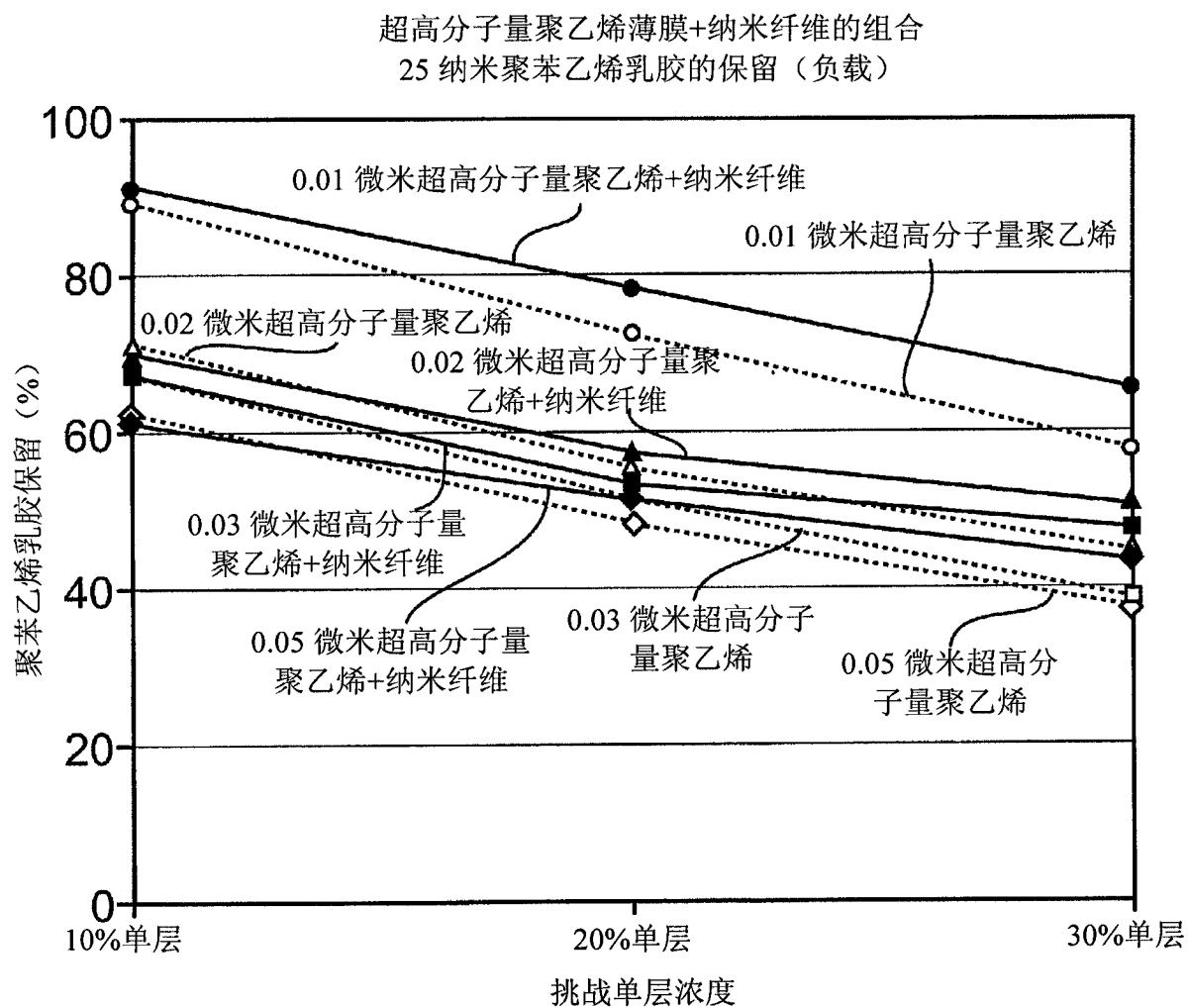


图 3

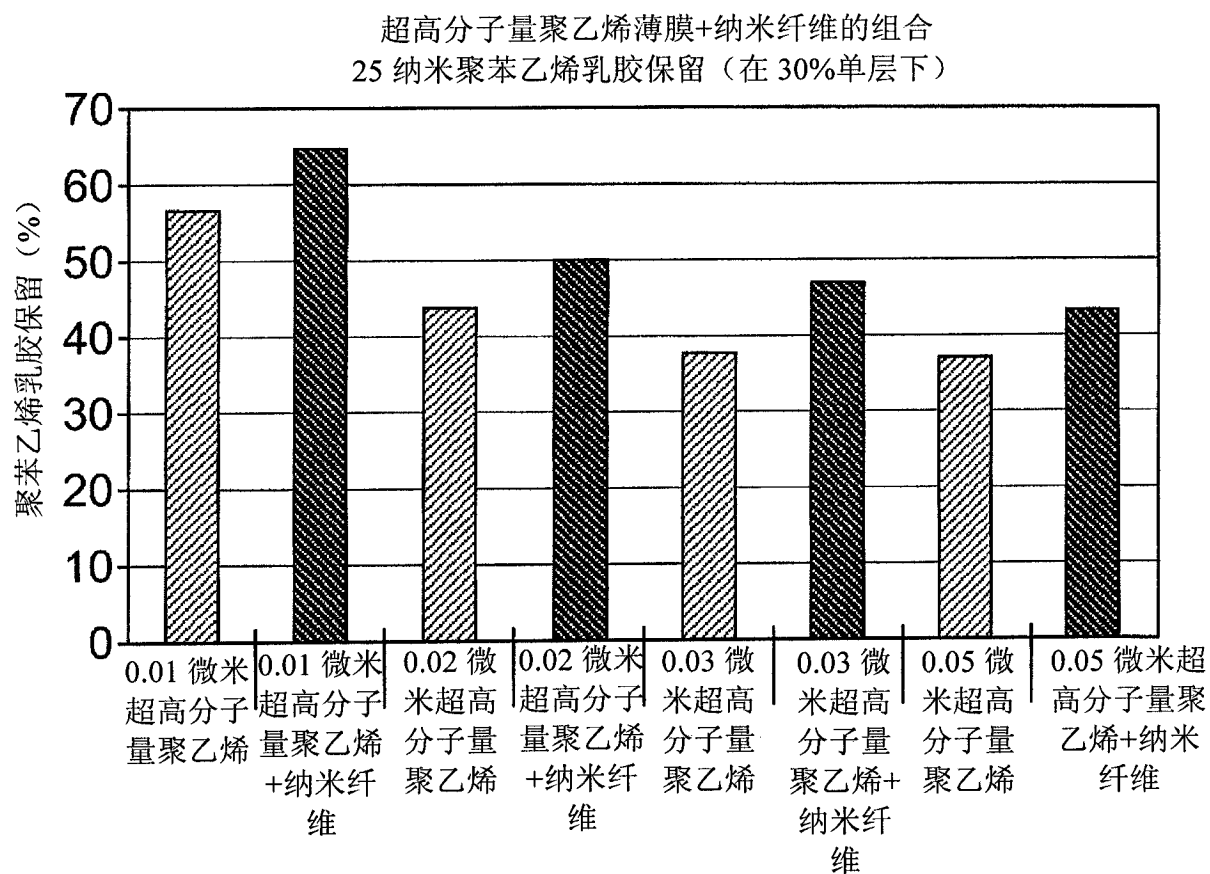


图 4

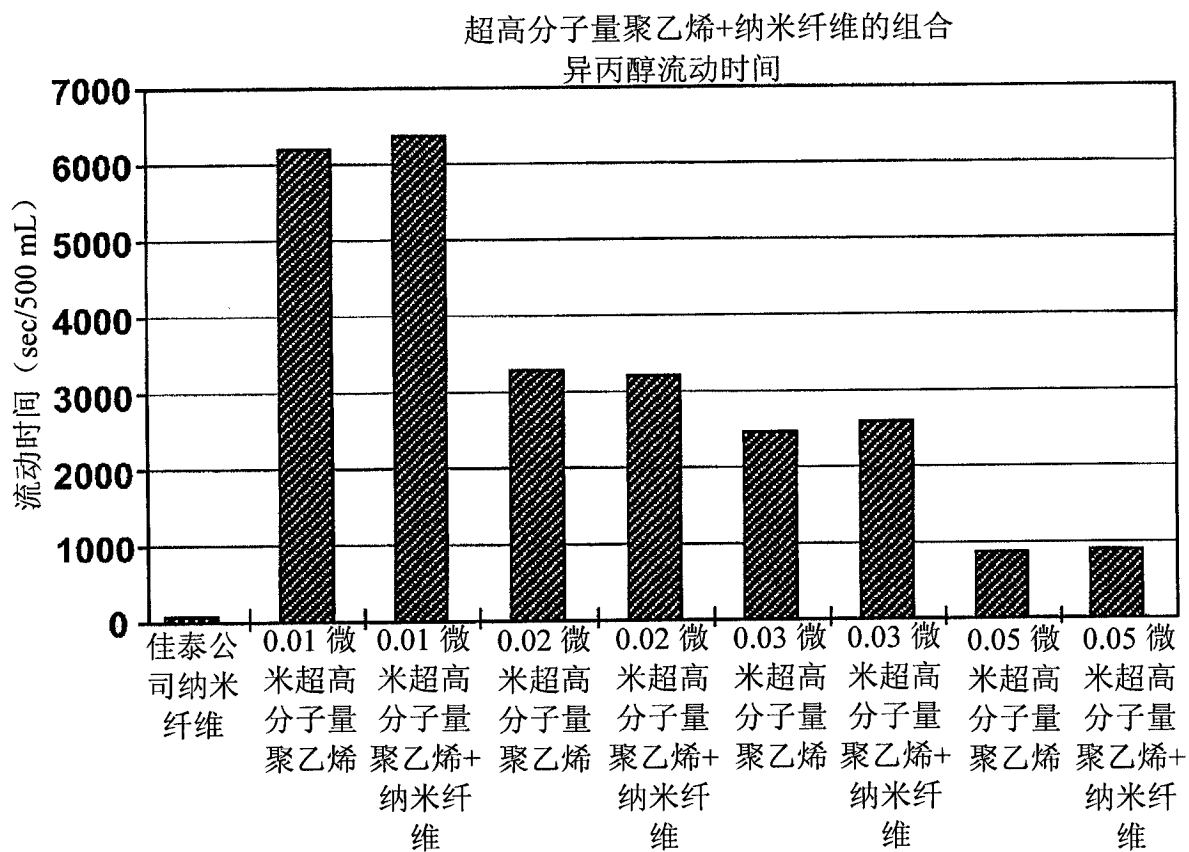


图 5

单次通过粒子保留测试平台

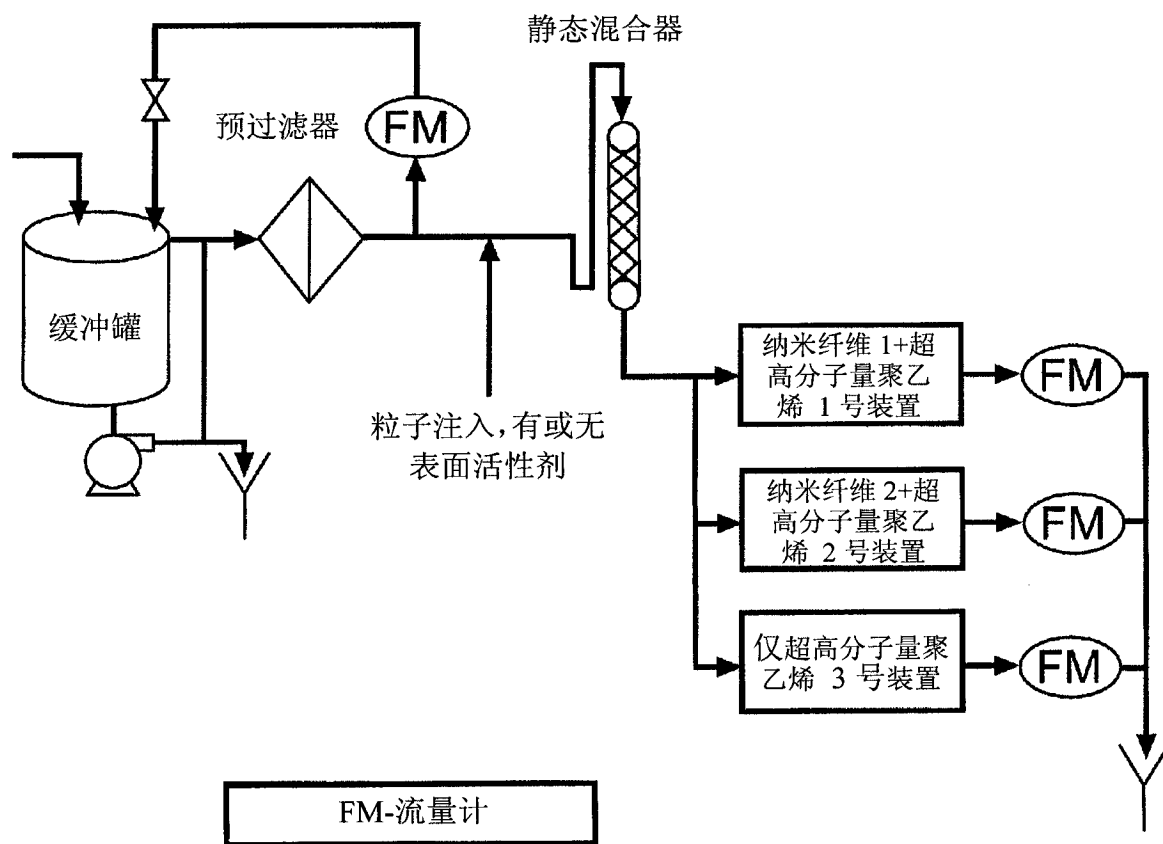


图 6

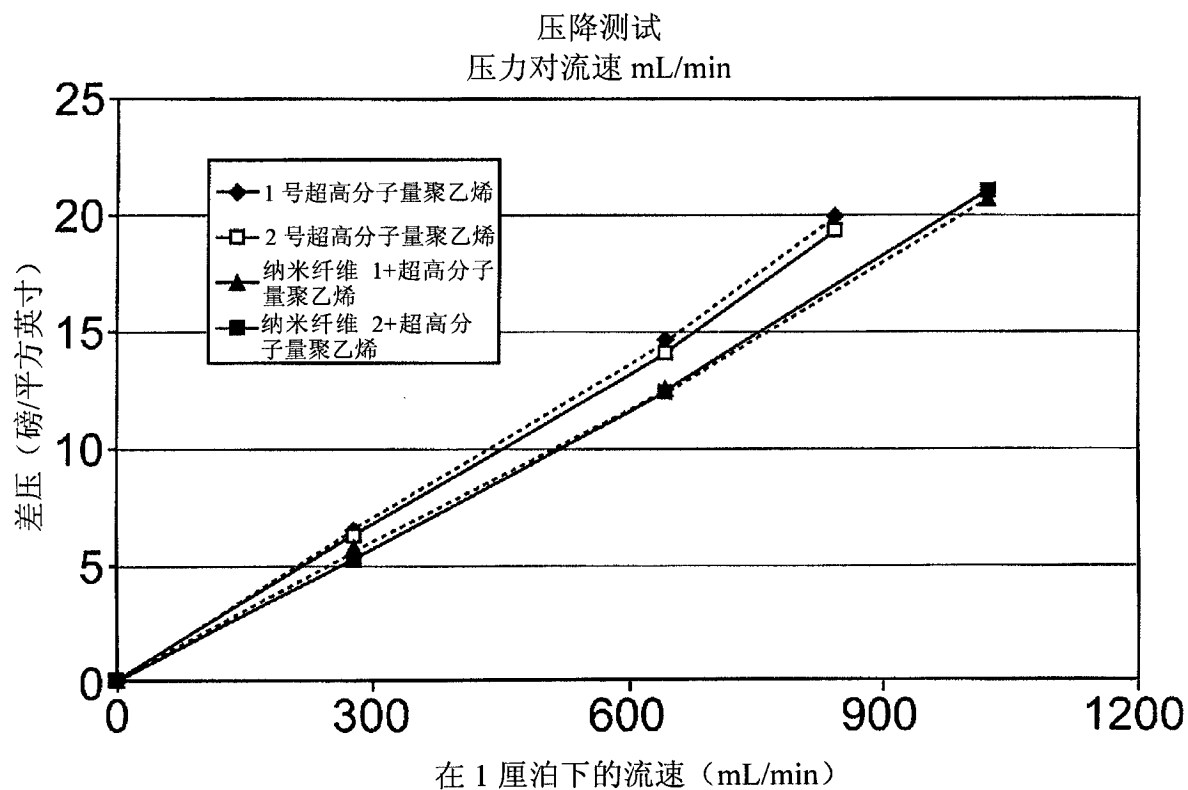


图 7

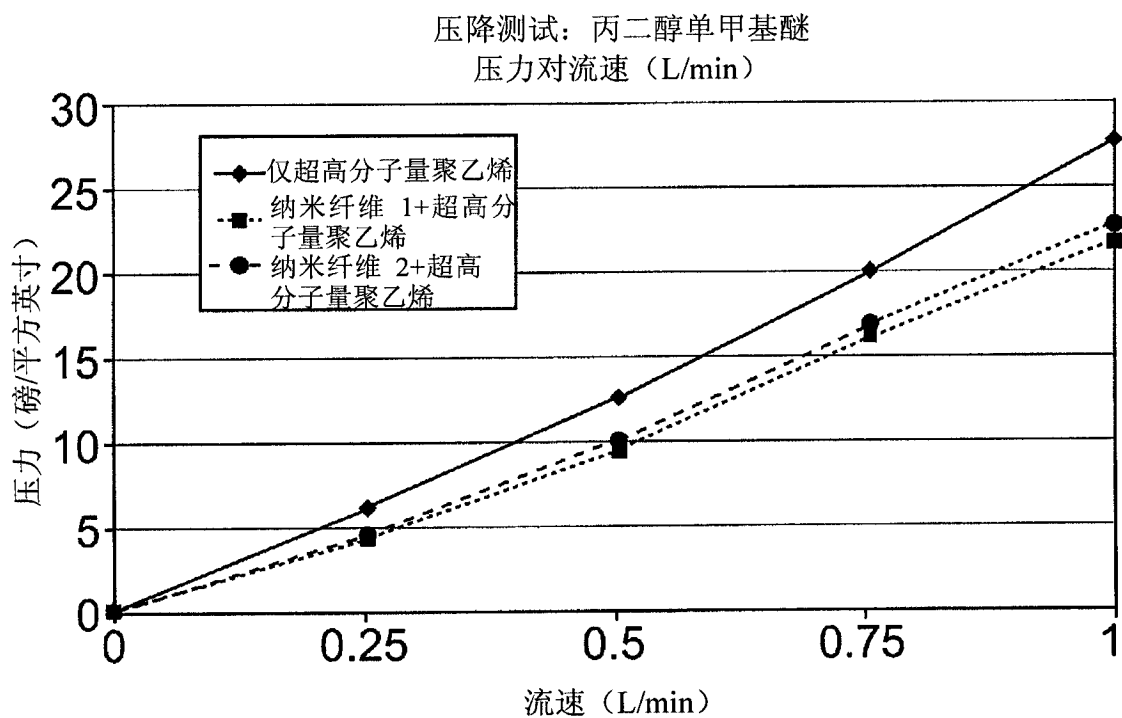


图 8

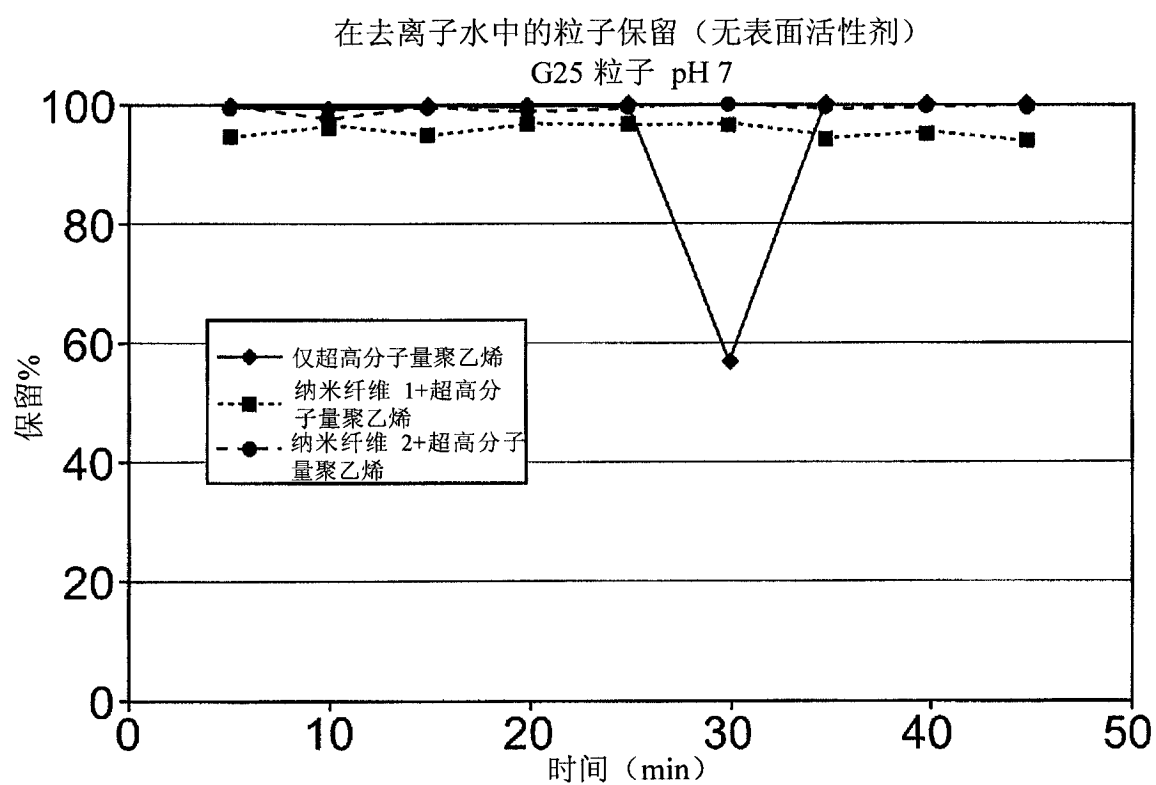


图 9

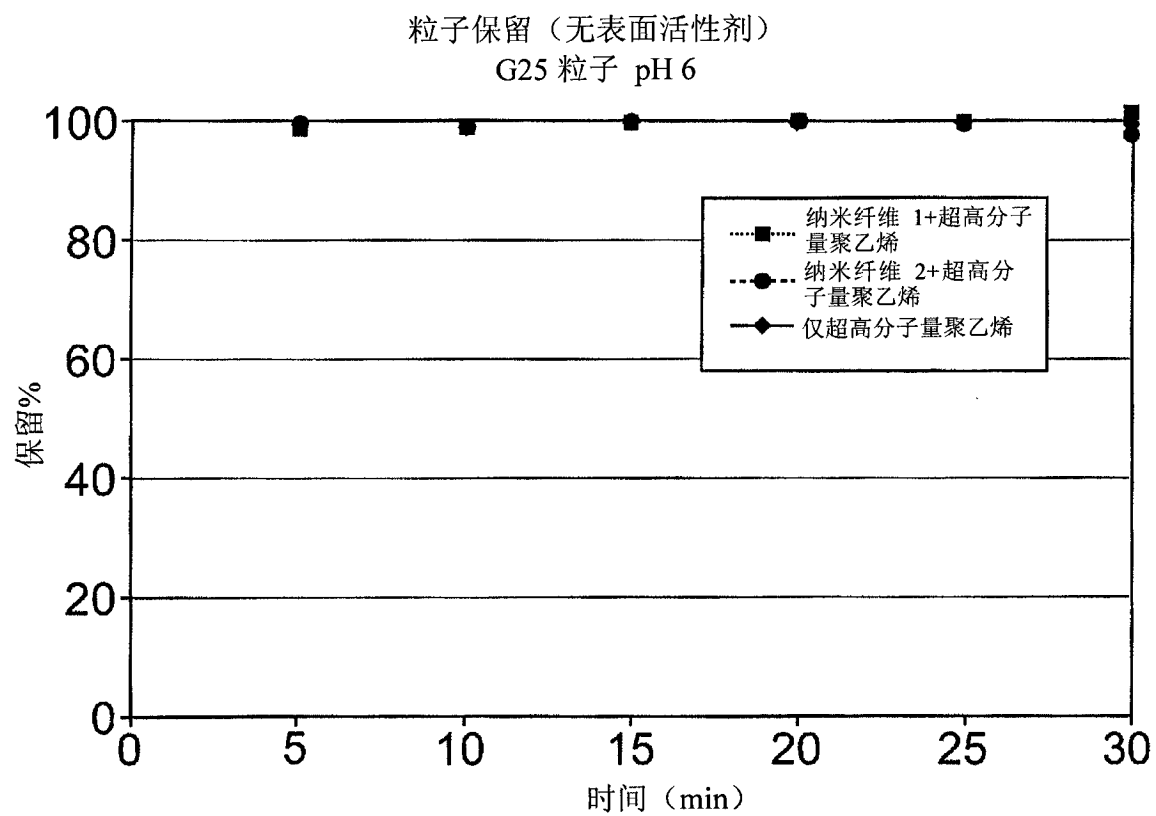


图 10

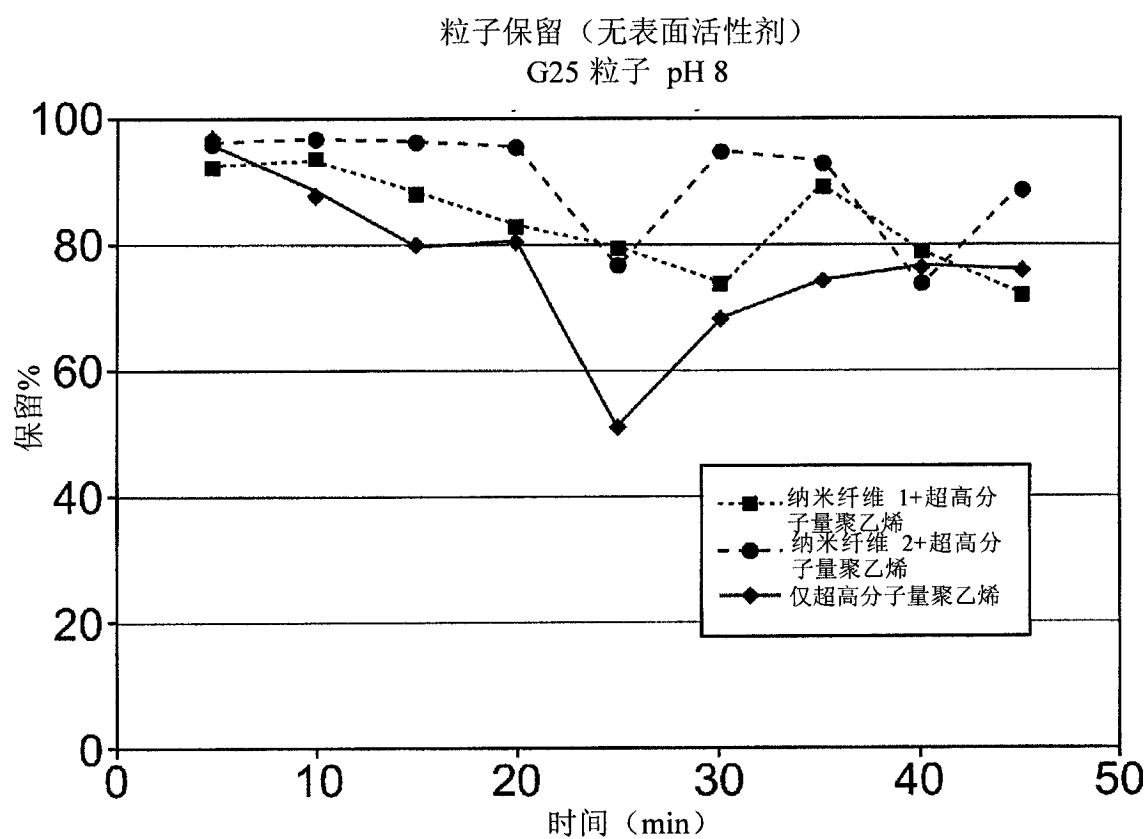


图 11

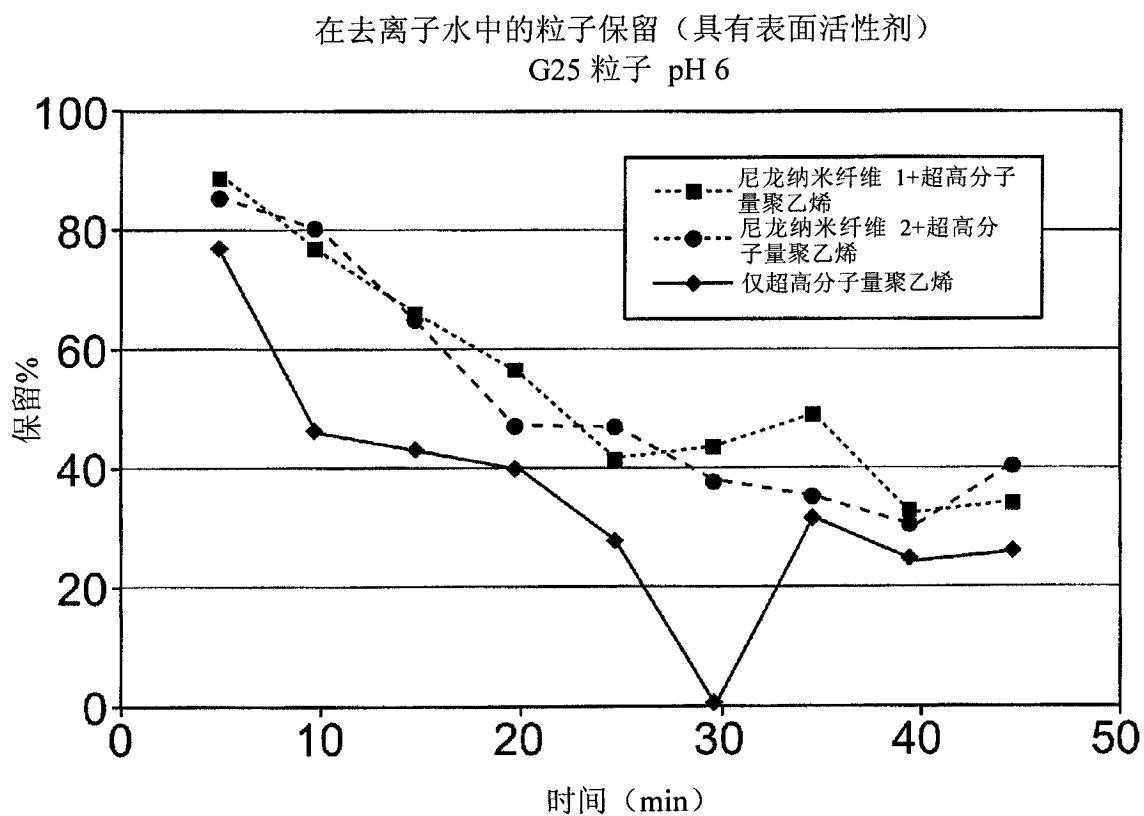


图 12

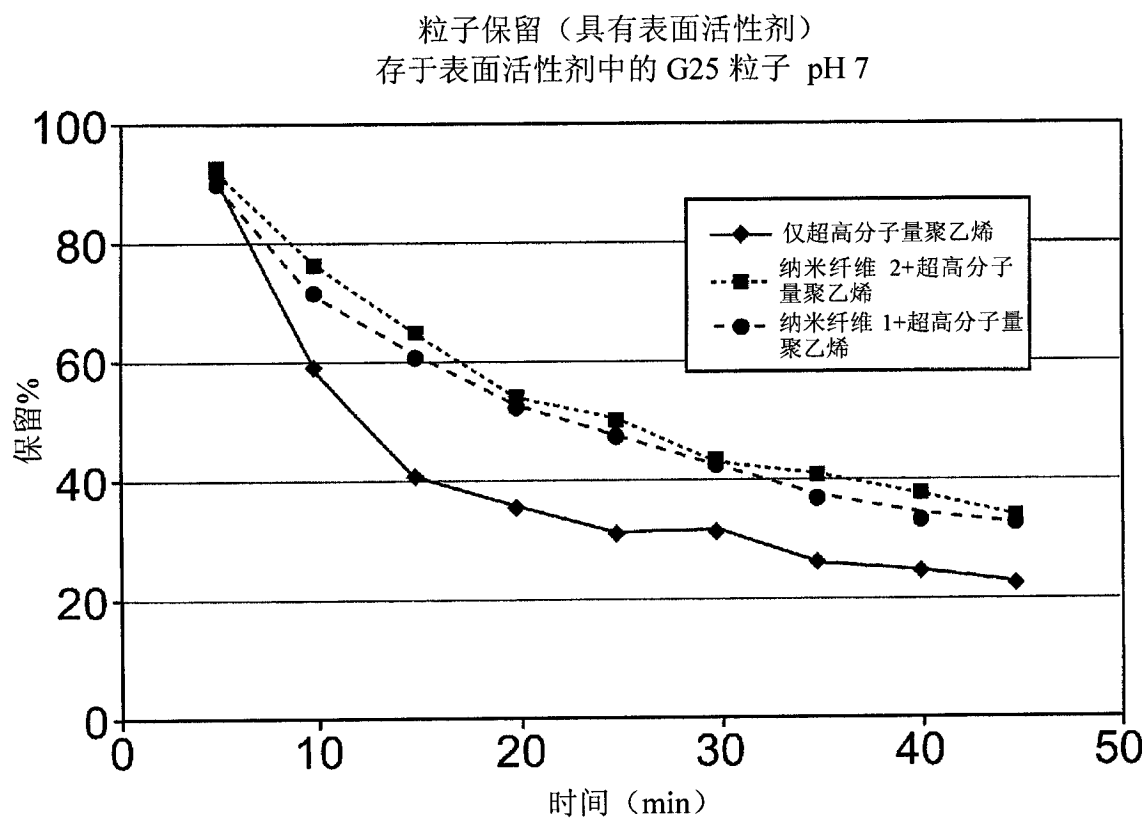
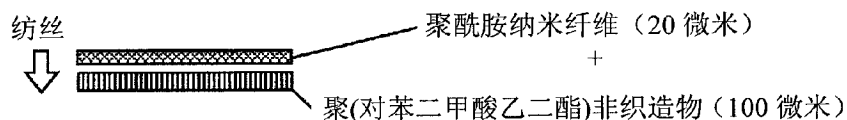
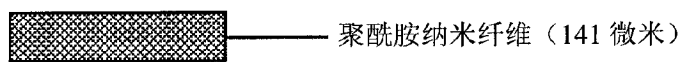


图 13

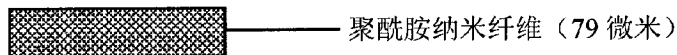
纳米纤维-1) 聚酰胺纳米纤维在聚(对苯二甲酸乙二酯)非织造物上



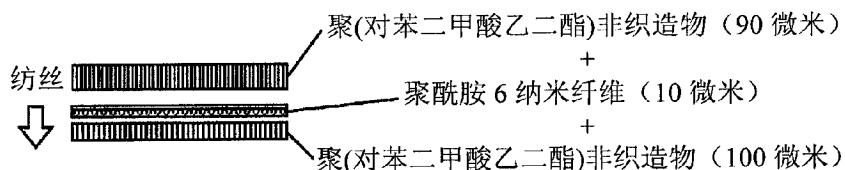
纳米纤维-2) 聚酰胺纳米纤维



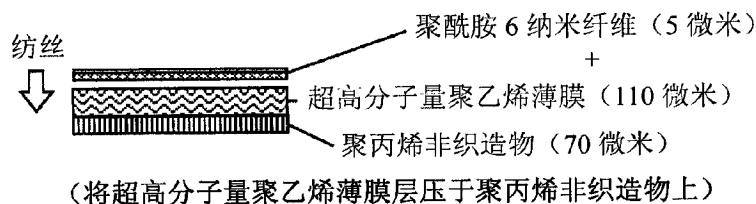
纳米纤维-3) 聚酰胺纳米纤维



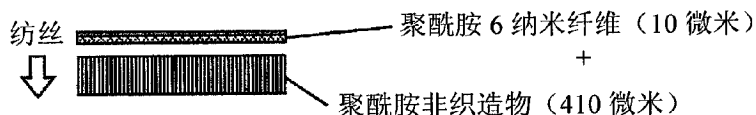
纳米纤维-4) 聚酰胺 6 纳米纤维在聚(对苯二甲酸乙二酯)非织造物上



纳米纤维-5) 聚酰胺 6 纳米纤维在超高分子量聚乙烯 MF 上
<纳米纤维较为紧密地与超高分子量聚乙烯组合>



纳米纤维-6) 聚酰胺 6 纳米纤维在聚酰胺非织造物上



纳米纤维-7) 聚醚砜纳米纤维在聚(对苯二甲酸乙二酯)非织造物上

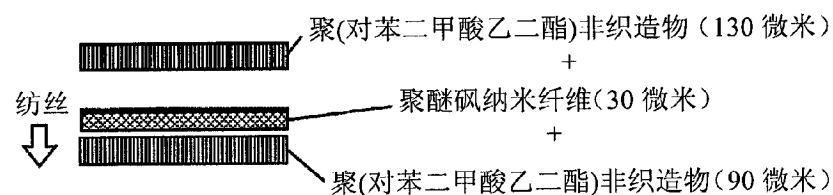


图 14

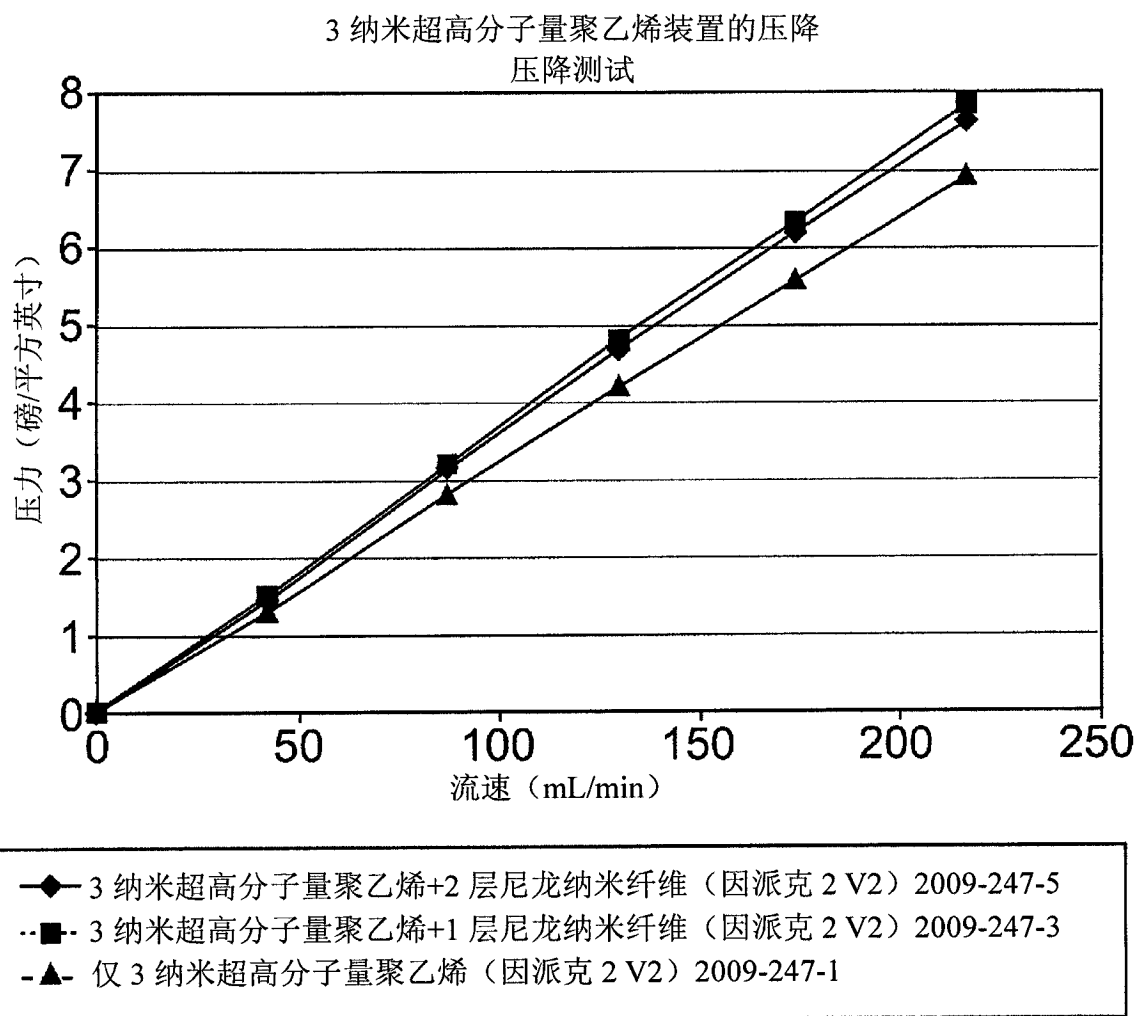


图 15

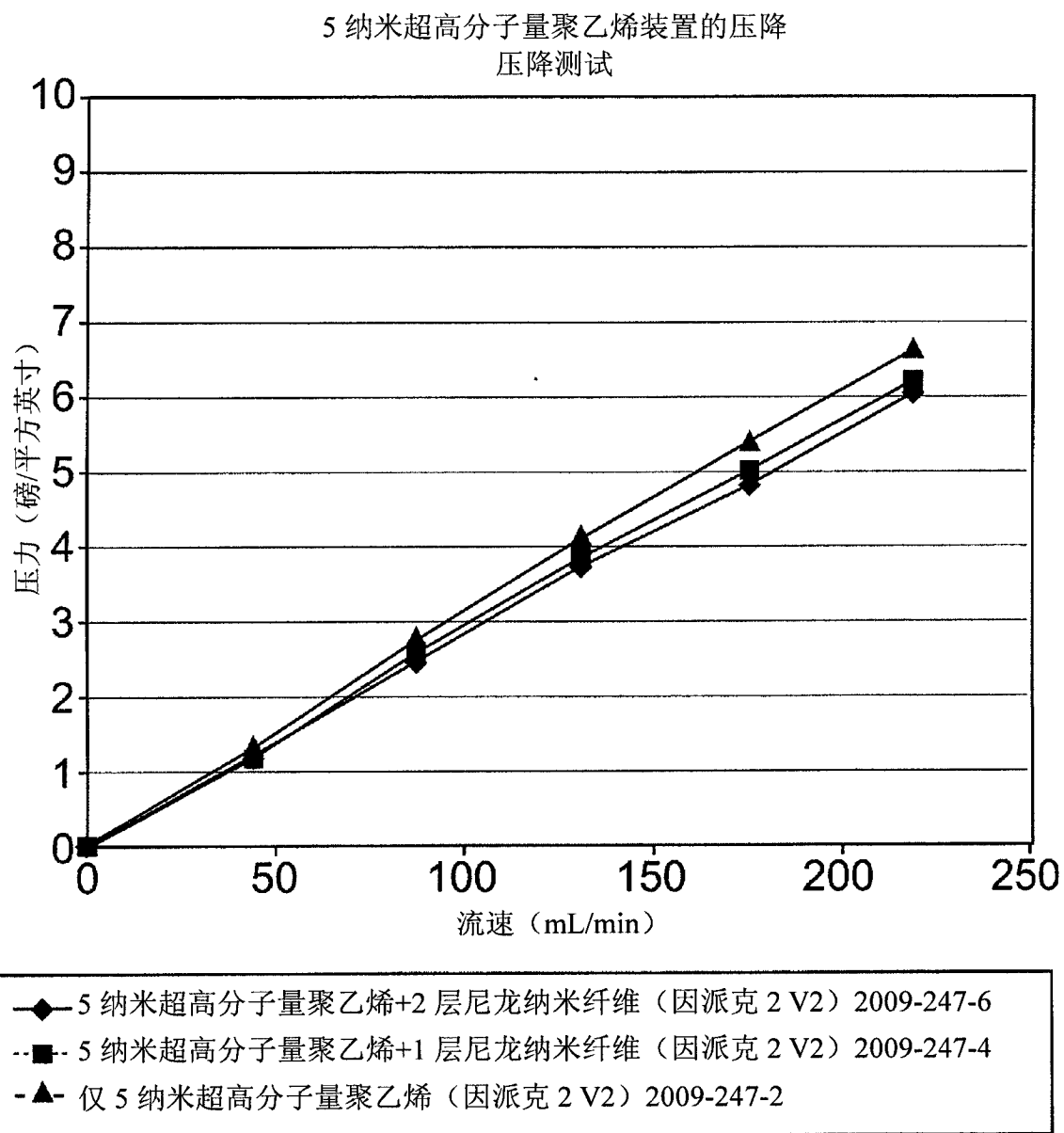


图 16

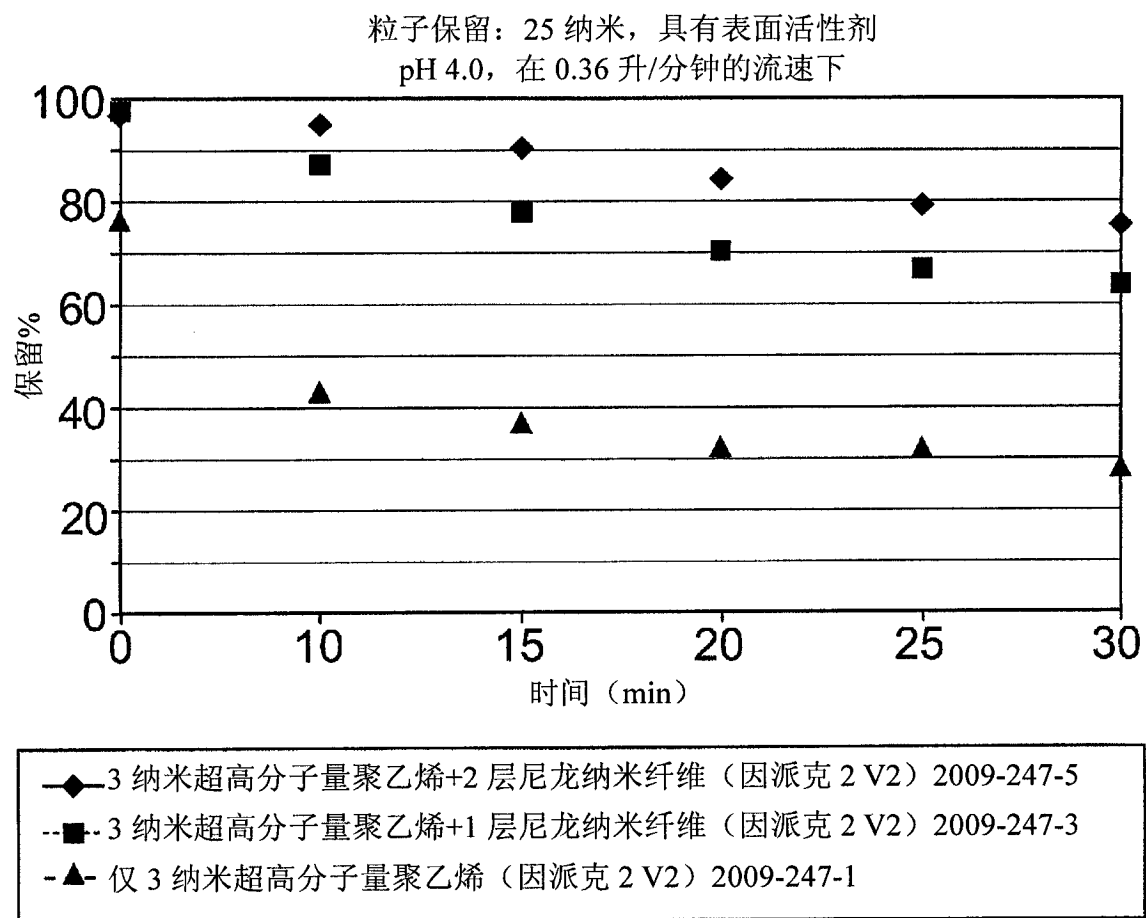


图 17

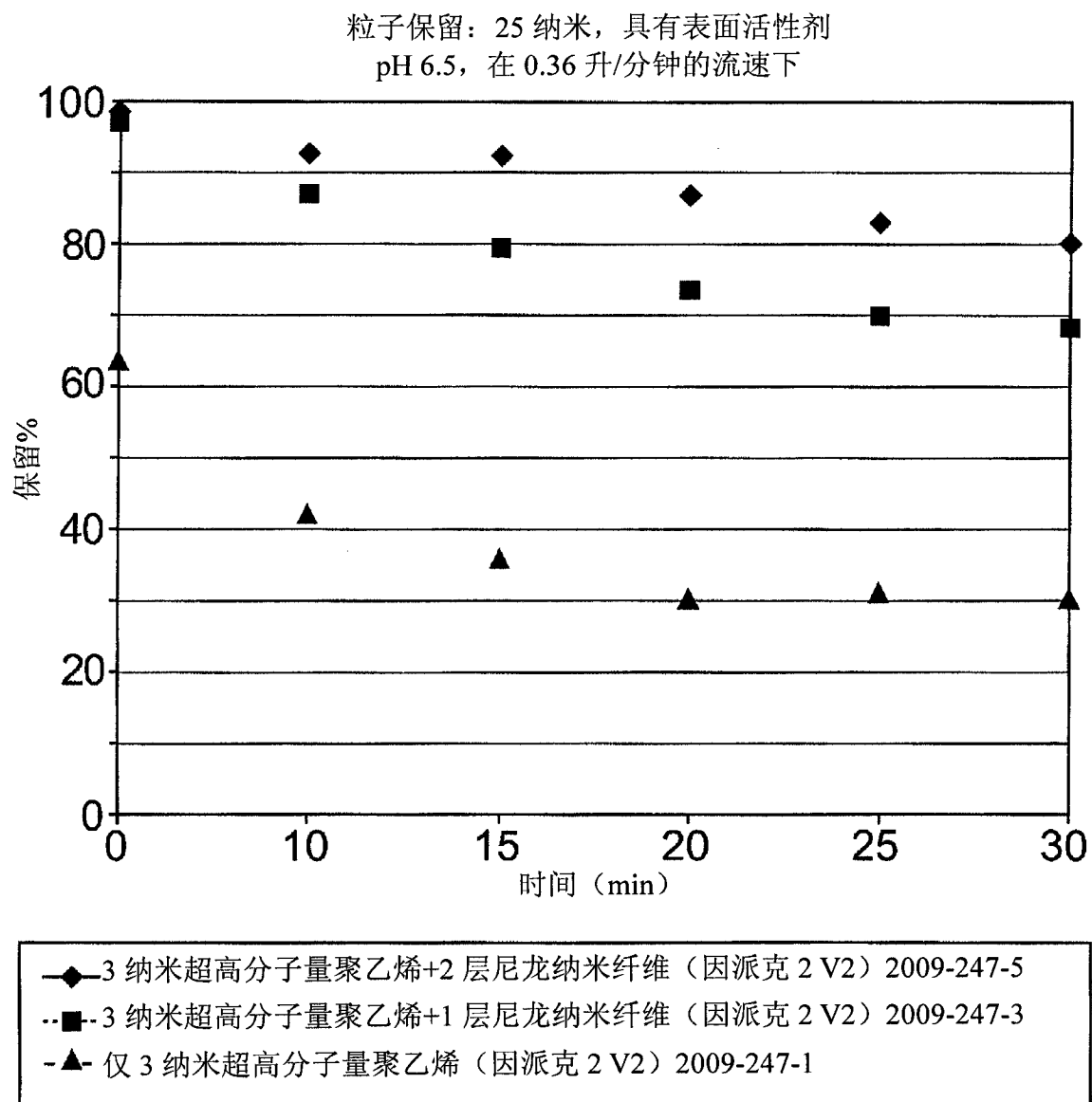


图 18

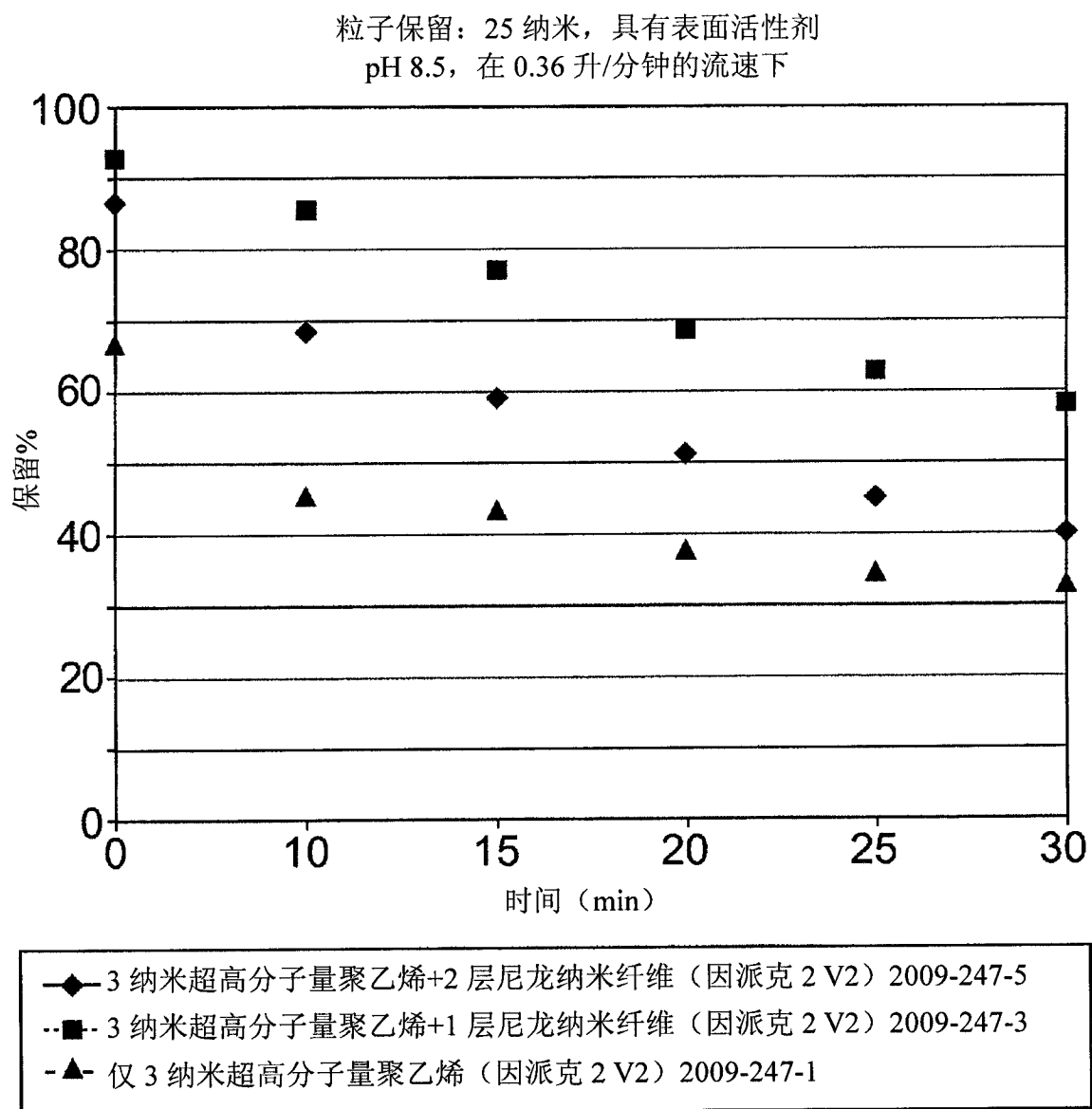


图 19

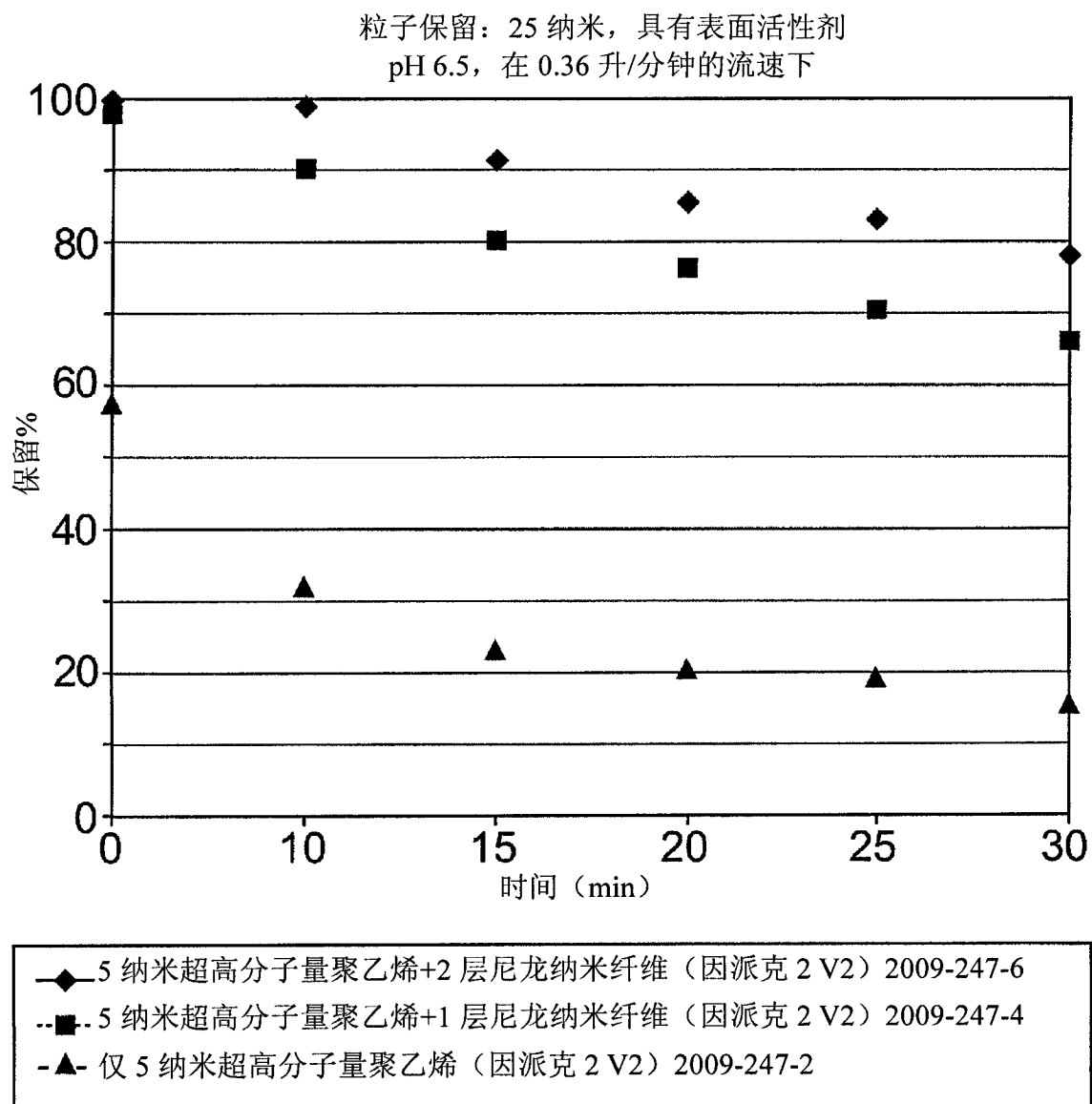


图 20

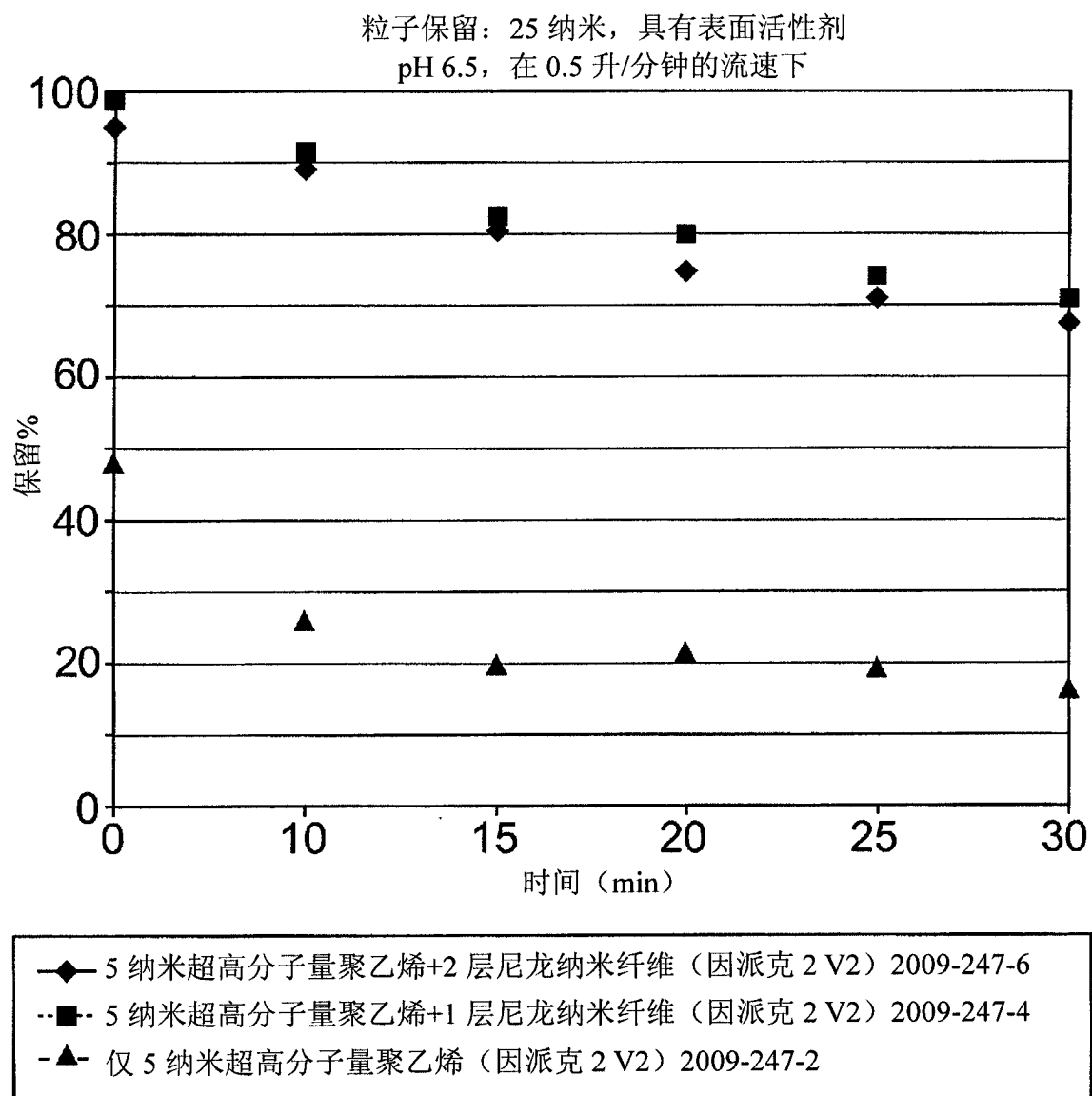


图 21