



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1965020 B

(45) 授权公告日 2011.05.04

(21) 申请号 200580018694.0

*C08J 9/24* (2006.01)

(22) 申请日 2005.06.06

*C08L 23/06* (2006.01)

(30) 优先权数据

60/578,005 2004.06.07 US

(56) 对比文件

石安富等. 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)的性能、成型加工及其应用. 塑料科技

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.12.07

1. 1987, (1), 12-19.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/019770 2005.06.06

审查员 冯刚

(87) PCT申请的公布数据

W02005/121221 EN 2005.12.22

(73) 专利权人 提克纳有限责任公司

地址 美国肯塔基州

(72) 发明人 L·C·汪 J·埃勒斯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

*C08J 3/12* (2006.01)

*C08J 9/00* (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 3 页

(54) 发明名称

聚乙烯模塑粉末及由其制得的多孔制品

(57) 摘要

本发明涉及一种含有聚乙烯聚合物颗粒的新的模塑粉末。聚乙烯聚合物根据 ASTM4020 测定的分子量为约 600,000-2,700,000g/mol。聚乙烯聚合物颗粒的平均粒度为约 5-1000 μm 且聚乙烯具有的粉末堆积密度为约 0.10-0.30g/cc。本发明还公开了一种由含有本发明的聚乙烯聚合物颗粒的模塑粉末模塑成型体的方法,以及根据该方法制成的多孔制品。该制品具有优异的孔隙率和用于多孔和多孔过滤应用的好的强度。

1. 一种含有聚乙烯聚合物的模塑粉末,其中聚乙烯聚合物具有的根据 ASTM 4020 测定的分子量为 800,000-1,800,000g/mol,平均粒度为 5-1000  $\mu\text{m}$ ,粉末堆积密度为 0.10-0.30g/cc。

2. 权利要求 1 的模塑粉末,其中聚乙烯聚合物具有的分子量为 900,000-1,500,000g/mol。

3. 权利要求 1 的模塑粉末,其中聚乙烯聚合物具有的粉末堆积密度为 0.12-0.26g/cc。

4. 权利要求 1 的模塑粉末,其中粉末显示的特征弯曲强度为至少 0.7MPa。

5. 权利要求 1 的模塑粉末,其中粉末显示的特征弯曲强度为至少 0.9MPa。

6. 权利要求 1 的模塑粉末,其中粉末显示的特征弯曲强度为至少 1.1MPa。

7. 权利要求 1 的模塑粉末,其中聚乙烯聚合物具有的平均粒度为 5-800  $\mu\text{m}$ ;以及粉末堆积密度为 0.12-0.29g/cc。

8. 权利要求 6 的模塑粉末,其中聚乙烯聚合物具有的根据 ASTM 4020 测定的分子量为 1,000,000-1,800,000g/mol。

9. 权利要求 1 的模塑粉末,其中平均粒度为 10-200  $\mu\text{m}$ 。

10. 一种形成多孔制品的方法,包括:

(a) 提供了一种含有聚乙烯聚合物颗粒的模塑粉末,其中聚乙烯聚合物具有的根据 ASTM 4020 测定的分子量为 600,000-2,700,000g/mol;聚乙烯聚合物颗粒的平均粒度为 5-1000  $\mu\text{m}$ ;且聚合物颗粒具有的粉末堆积密度为 0.10-0.30g/cc;

(b) 将模塑粉末形成所需的形状;

(c) 将成型体加热到 140-300 $^{\circ}\text{C}$  一段时间足以使聚乙烯聚合物膨胀并软化,任选使成型体保持在一定的压力下;和

(d) 之后冷却多孔制品。

11. 权利要求 10 的方法,其中温度为 150-280 $^{\circ}\text{C}$ 。

12. 权利要求 10 的方法,其中温度为 170-260 $^{\circ}\text{C}$ 。

13. 由聚乙烯粉末制备的多孔制品,其中聚乙烯聚合物具有的根据 ASTM4020 测定的分子量为 600,000-2,700,000g/mol,平均粒度为 5-1000  $\mu\text{m}$  且粉末堆积密度为 0.10-0.30g/cc。

14. 权利要求 13 的多孔制品,其中该制品具有的平均孔径大小为 5-100  $\mu\text{m}$ 。

15. 权利要求 13 的多孔制品,其中该制品具有的平均孔径大小为 50-80  $\mu\text{m}$ 。

16. 权利要求 13 的多孔制品,其中该制品具有的孔隙率为 30-85%。

17. 权利要求 13 的多孔制品,其中该制品具有的孔隙率为 60-75%。

18. 一种含有聚乙烯聚合物的模塑粉末,其中聚乙烯聚合物具有单峰的分子量分布,具有的根据 ASTM 4020 测定的分子量为 1,000,000-1,500,000g/mol,粉末堆积密度为 0.15-0.30g/cc。

19. 权利要求 18 的模塑粉末,其中聚乙烯聚合物具有的粉末堆积密度为 0.20-0.28g/cc。

20. 一种形成多孔制品的方法,包括:

(a) 提供了一种含有聚乙烯聚合物颗粒的模塑粉末,其中聚乙烯聚合物具有单峰的分子量分布,具有的根据 ASTM 4020 测定的分子量为 1,000,000-2,600,000g/mol;且聚合物

颗粒具有的粉末堆积密度为 0.15-0.30g/cc；

(b) 将模塑粉末形成所需的形状；

(c) 将成型体加热到 100-300℃一段时间足以使聚乙烯聚合物膨胀并软化, 任选使成型体保持在一定的压力下 ;和

(d) 之后冷却成型体以得到多孔制品。

21. 权利要求 20 的方法, 将成型体加热至 140-300℃。

22. 权利要求 20 的方法, 将成型体加热至 140-240℃。

23. 权利要求 20 的方法, 将成型体加热 5-300 分钟。

24. 权利要求 20 的方法, 将成型体加热 25-100 分钟。

25. 由聚乙烯粉末制备的多孔制品, 其中聚乙烯聚合物具有单峰的分子量分布, 具有的根据 ASTM 4020 测定的分子量为 1,000,000-2,600,000g/mol, 粉末堆积密度为 0.15-0.30g/cc。

## 聚乙烯模塑粉末及其制得的多孔制品

### [0001] 优先权要求

[0002] 本申请基于 2004 年 6 月 7 日递交的、序列号为 60/578,005、题目为“聚乙烯树脂及其制得的多孔制品”的美国临时申请,在此要求该临时申请的优先权。

### 发明领域

[0003] 本发明涉及用于模塑多孔制品的合成聚合物材料领域。本发明特别涉及一种可以成型和熔结而形成具有高孔隙率制品的新的聚乙烯模塑树脂。

### [0004] 发明背景

[0005] 超高分子量聚乙烯 (UHMW-PE)、标准高密度聚乙烯 (HDPE) 和低密度聚乙烯 (LDPE) 均已被用作制备不同类型模塑多孔制品的聚合物材料。该类制品包括过滤漏斗、浸入式过滤器、过滤坩埚、多孔片材、笔尖、记号笔尖、充气器、分散器和重量轻的模塑部件。但是,这些应用中所用的聚乙烯配料中有着各种缺点。

[0006] LDPE 和标准 HDPE (包括平均分子量最高为 250,000g/mol 的聚乙烯) 可以获得好的部件强度,但是它们的熔融行为使之在时间和温度方面具有的加工范围窄。因此,模塑产品中有很强的孔隙率减少和质量不一致性增加的趋势。另外,用 LDPE 或标准 HDPE 作为模塑粉末,在具有复杂几何形状管道的模具内加热不均匀往往导致产品部件的孔隙率不均匀。

[0007] 与 LDPE 和标准 HDPE 相比,平均分子量在 2,500,000g/mol 以上的 UHMW-PE 配料表现出良好的加工余地。具体来说,本领域中已公知 UHMW-PE 模塑粉末特征在于具有宽的加工时间和加工温度范围。但是已知这些 UHMW-PE 配料得到相当弱的模塑产品。另外,通过具有复杂几何形状管道的模具使用 UHMW-PE 时往往形成区域性弱点。为了保持或改进由 UHMW-PE 制得的多孔制品的强度,Stein 的 US 4,925,880 公开了在 UHMW-PE 颗粒中加入聚乙烯蜡。Stein 讲述了加入 5-60% 的蜡以提高强度和孔隙率。但是,以这种方式使用聚乙烯蜡限制了加工的时间和温度范围并因而具有与采用 LDPE 和标准 HDPE 相同的缺点。

[0008] 高分子量聚乙烯对诸如耐化学性、耐磨性、强度、吸水性、能量吸收、热挠曲和声音阻尼性能等性能方面是很有价值的。制备高分子量聚乙烯的方法在本技术领域是已知的。Shiraishi 等的美国专利 4,962,167 公开了通过采用固体催化剂组分和有机金属化合物使乙烯聚合而制备聚乙烯粉末的方法。根据该 4,962,167 专利,据报道聚乙烯粉末具有的堆积密度为 0.30-0.34g/cc 且粒径为 195-245  $\mu\text{m}$ 。

[0009] Suga 等的美国专利 4,972,035 公开了另外一种制备高分子量聚乙烯的方法,其中聚合反应在 Ziegler 催化剂存在下进行,并且使聚乙烯经受高速剪切处理。Suga 等的专利中颗粒的形态据报道基本为球形,含有椭圆形和茧状的颗粒。

[0010] Ehlers 等的美国专利 5,587,440 公开了一种采用 Ziegler 型催化剂制备堆积密度为 350-460g/l 的高分子量聚乙烯粉末的方法。

[0011] 由高分子量聚乙烯粉末制备多孔制品的方法同样是已知的。Goethel 等的美国专利 3,024,208 公开了通过将聚乙烯粉末放进容器中并将其在轻微的压力下加热形成多体的方法。通过 Goethel 等的方法制备的多孔制品据报道具有的密度为 0.33-0.66g/cc 且

孔隙率为 32-67%。

[0012] 还有其他制备聚乙烯制品的方法在下面提到。

[0013] PCT 申请公开文本 WO 85/04365 公开了一种熔结方法,其中将高分子量聚乙烯粉末在压力下进行预压紧并进行加热以提高其堆积密度。压紧的粉末据报道具有的堆积密度大于 0.4g/cc。通过使粉末通过造粒机或轧制机改变颗粒的形态(除去“微细结构”),堆积密度得以提高。高分子量聚乙烯的颗粒形态可影响粉末的压紧和熔结行为。参见:Sangeeta Hambir and J P Jog, Sintering of Ultra High Molecular Weight Polyethylene(“超高分子量聚乙烯的熔结”), Bull. Mater. Sci., v. 23, No. 3(2000 年 6 月)。

[0014] Barth 等的美国专利 5,977,229 和美国专利 3,954,927 公开了由高分子量聚乙烯熔结而成的多孔制品,特别是过滤器。

[0015] 序列号为 10/640,830 的待审查美国专利申请公开了一种采用含有根据 ASTM4020 测定的分子量为约 800,000-3,500,000g/mol、粒度分布为约 10-1,000  $\mu\text{m}$  的聚乙烯聚合物的模塑粉末制成多孔制品的方法。该颗粒为球形。可以成功地用于此方法的市购树脂的例子为 Ticona LLC(Florence, KY) 生产的 GUR<sup>®</sup> 4012 和 4022。这些材料具有的粉末堆积密度为 0.38-0.55g/cc。尽管 GUR<sup>®</sup> 4012 和 4022 可以成型和熔结得到具有好的孔隙率的制品,但仍然需要用于制备具有良好控制的孔隙率和好的机械强度的制品的改进聚乙烯树脂。

[0016] 发明概述

[0017] 根据本发明的一个方面,提供了一种含有聚乙烯聚合物颗粒的模塑粉末。该聚乙烯聚合物具有的根据 ASTM4020 测定的分子量为约 600,000-2,700,000g/mol。该聚乙烯聚合物具有的平均粒度为 5-1000  $\mu\text{m}$ ,并且聚乙烯粉末具有的堆积密度为约 0.10-0.30g/cc。

[0018] 聚乙烯聚合物一般具有的分子量为约 750,000-2,400,000g/mol,优选约 800,000-1,800,000g/mol。特别优选为约 900,000-1,500,000g/mol。通常,聚乙烯具有的粉末堆积密度为约 0.12-0.26g/cc。本发明的模塑粉末具有特别好的强度特性。该粉末显示出的特征弯曲强度(下文进行定义)为至少约 0.7MPa(兆帕斯卡)。优选本发明模塑粉末显示出的特征弯曲强度为至少约 0.9MPa 或至少约 1.1MPa。

[0019] 在本发明的一些实施方案中,模塑粉末含有的聚乙烯的分子量为约 1,000,000-2,600,000g/mol;粒度为约 5-800  $\mu\text{m}$ ;且粉末堆积密度为约 0.12-0.29g/cc。另一种方案是,该聚合物可以具有约 1,000,000-1,800,000g/mol 的分子量和约 10-200  $\mu\text{m}$  的粒度。

[0020] 在本发明的另一方面,提供了由本发明的树脂粉末制备多孔制品的方法。该模塑粉末含有的聚乙烯的分子量为约 600,000-2,700,000g/mol,平均粒度为约 5-1000  $\mu\text{m}$ ;且粉末堆积密度为 0.10-0.30g/cc。将该粉末成型为所需的形状并加热到约 140-300 $^{\circ}\text{C}$  进行足够的时间使聚合物膨胀并软化。优选将粉末加热到约 150-280 $^{\circ}\text{C}$ ,且更优选加热到约 170-260 $^{\circ}\text{C}$ 。随后将多孔制品冷却。

[0021] 在本发明的又一个方面,提供了由聚乙烯粉末制备的多孔制品,该粉末具有的分子量为约 600,000-2,700,000g/mol;平均粒度为约 5-1000  $\mu\text{m}$ ;且粉末堆积密度为 0.10-0.30g/cc。通常,多孔制品具有的平均孔径大小为约 5-100  $\mu\text{m}$ ,更一般为 50-80  $\mu\text{m}$ 。

该多孔制品通常具有的孔隙率为约 30-85% ;优选约 60-75%。

[0022] 本发明其他的特征和优点由下面的讨论将变得更加明显。

[0023] 附图简要说明

[0024] 本发明参照不同附图进行详细说明,其中同样的数字指的是类似的部件,并且其中:

[0025] 图 1 示例说明了根据本发明的过滤元件;

[0026] 图 2 显示了在图 1 中所标 II-II 位置通过过滤元件的剖视图;和

[0027] 图 3 显示了在图 1 中所标 III-III 位置通过过滤元件的剖视图。

[0028] 发明详述

[0029] 本发明下面通过参照不同的实施例和附图进行详细说明。对本领域熟练技术人员来说,在本发明的精神和范围之内、在所附权利要求提出的范围内,对特定实施例的修改是显而易见的。

[0030] 除非另外指明,术语按照它们的常用意思构成。接下来是本发明说明书和所附权利要求书中所用术语的一些举例性定义。

[0031] 本发明提供了一种含有聚乙烯聚合物颗粒的新的改进的模塑粉末。具体地说,聚乙烯聚合物的分子量为约 600,000-2,700,000g/mol。聚乙烯聚合物颗粒的粒度分布为约 5-1000  $\mu\text{m}$  且聚合物颗粒具有的粉末堆积密度为 0.10-0.30g/cc。

[0032] 根据本发明更特别的实施方案,聚乙烯聚合物根据 ASTM 4020 测定的分子量可在如下任一分子量范围:约 750,000-2,400,000g/mol;以及约 800,000-1,750,000g/mol。在本发明的其他实施方案中,粉末堆积密度可为约 0.12-0.26g/cc,或优选为约 0.18-0.26g/cc。

[0033] 制备高分子量聚乙烯一般通过用多相催化剂和烷基铝作为助催化剂使乙烯单体催化聚合来实现。乙烯通常在在相对低的温度和压力下气相或淤浆聚合。聚合反应可在 50-100°C 的温度、0.02-2Mpa 的压力下进行。

[0034] 聚乙烯的分子量可以通过加入氢气进行调节。改变温度或烷基铝(类型和浓度)也可用来细调分子量。另外,反应可在抗静电剂存在下进行以避免弄脏器壁和产品污染。

[0035] 优选的催化剂包括 Ziegler-Natta 型催化剂。Ziegler 型催化剂一般为 IV-VIII 族过渡金属卤化物与金属烷基衍生物或 I-III 族元素的氢化物反应得到。例举的 Ziegler 催化剂包括基于烷基铝和烷基镁与四卤化钛的反应产物的那些。氯化镁和细碎的多孔材料如硅石也可用作载体。具体来说优选四氯化钛和异戊二烯基(isoprenyl)铝的反应产物。

[0036] 固体催化剂组分得到稀释的 Ti(IV) 氯化物和稀释的异戊二烯基铝的反应产物。在 -40°C 到 100°C 的反应温度下摩尔比(Ti : Al) 为 1 : 0.01-1 : 4。四氯化钛加料时间为 0.5-60 分钟。使用通过蒸馏和分子筛处理纯化的脂肪族溶剂。

[0037] 优选的反应条件是温度为 -20°C 到 50°C,最优选为 0-30°C。四氯化钛的浓度为 0.1-9.1mol/l,优选为 0.2-5mol/l。烷基铝的浓度为 0.02-0.2mol/l。将钛组分加入到铝组分中。计量加料时间为 0.1-60 分钟,优选 1-30 分钟。将反应混合物冷却或加热到环境温度。10 小时后 Ti(III) 的量为至少 90%。异戊二烯基铝(isoprenyl) 由 Crompton 提供;四氯化钛来自 Akzo。颗粒形态通过反应物浓度、反应温度和搅拌速率来控制。

[0038] 聚合在悬浮液中在低的压力和温度下、一步或多步、连续或不连续进行。聚合温度

为 30–130℃, 优选为 50–90℃。乙烯分压低于 10MPa, 优选为 0.05–5MPa。异戊二烯基铝用作助催化剂。Al : Ti 之比为 1–30 : 1, 更优选为 2 : 1–20 : 1。溶剂为一般用于 Ziegler 型聚合的惰性有机溶剂。实例为丁烷、戊烷、己烷、环己烯、壬烷、癸烷、这些溶剂的纯的高级同系物或同系物混合物。聚合物分子量通过加入氢气来控制。乙烯分压和氢气分压之比为 5–100, 优选为 10–50。将聚合物分离并在氮气下在流化床干燥器中干燥。在使用高沸点溶剂的情况下可通过蒸汽蒸馏去除溶剂。可加入长链脂肪酸的盐作为稳定剂。一般实例为硬脂酸钙、硬脂酸镁或硬脂酸锌。

[0039] 任选可以使用其他催化剂如 Philips 催化剂、茂金属和后茂金属催化剂。茂金属和后茂金属催化剂已为大家所熟知。通常也使用助催化剂如铝氧烷。Fritzsche 等的美国专利申请 2002/0040113, 在此全文参考引入, 讨论了用于制备超高分子量聚乙烯的几种催化剂体系。选择有特别活性的催化剂可使流化床方法能够连续进行。

[0040] 如上所述, 本发明的粉末优选具有的分子量为 600,000–2,700,000g/mol 并具有相对低的堆积密度。粉末具有低的堆积密度部分是由于它们独特的多孔颗粒形态。本发明的聚乙烯颗粒一般具有微球形特征外观。该颗粒具有不规则的几何形状及不平整的表面特征。该颗粒还具有多孔的表面特征。聚乙烯粉末的多孔颗粒形态是对根据本发明制成的模塑制品的高孔隙率起作用的重要因素。相反, 许多传统高分子量聚乙烯具有相对球形的颗粒形态。球形颗粒一般为椭圆形状并具有相对光滑的表面特征。

[0041] 聚合物的形态随着颗粒增长而发展。催化剂粉碎可决定最终的颗粒形态。催化剂颗粒的尺寸也可决定聚合物的粒度。最终的聚合物颗粒大小一般为初始催化剂颗粒的 10–50 倍。诸如粒度、颗粒形态、粒度分布和堆积密度等因素是粉末的重要性能, 因为它们影响由粉末模塑得到的制品的孔隙率特性。

[0042] Cuffiani 等的美国专利 5,300,470 公开了用于生产高分子量聚乙烯的催化剂。Cuffiani 指出, 聚合物颗粒的形态基本上复制了催化剂颗粒的形态, 即形态复制品。并且, 催化剂的形态可以例如通过在特定条件下将催化剂组分从液相中沉淀出来进行控制 (Cuffiani, 第 1 栏, 第 45–60 行)。上文中已提到的 Ehlers 等的 EP1124860 公开了用于制备高分子量和超高分子量聚乙烯的 Ziegler 型催化剂。固体催化剂组分是四氯化钛和烷基铝的反应产物。催化剂形态通过计量加料速率、反应温度、浓度和离析物比率来控制。

[0043] 依据模塑制品的所需性能, 可将另外的材料加到模塑粉末中。例如, 可能理想的是将聚乙烯粉末与活性炭结合用于过滤应用。该粉末也可含有添加剂诸如润滑剂、染料、颜料、抗氧化剂、填料、加工助剂、光稳定剂、中和剂、防结块剂等。优选地, 该模塑粉末主要包括聚乙烯聚合物, 这样使得添加的材料不改变粉末的基本特征和新特征, 即加工灵活性和适用于形成具有优越孔隙率和机械强度的制品。

[0044] 根据本发明的另一方面, 提供了形成多孔制品的方法。该方法包括由含有聚乙烯聚合物颗粒的模塑粉末模塑成型。聚乙烯聚合物一般具有单峰分子量分布。同样, 聚乙烯聚合物根据 ASTM 测定的分子量为约 600,000–2,700,000g/mol。聚乙烯聚合物颗粒的粒度分布为约 5–1000。聚合物颗粒具有的粉末堆积密度为约 0.10–0.30g/cc。有利的是, 该方法提供了制备具有优异的孔隙率和强度的制品的所需加工范围。

[0045] 根据本发明模塑制品也可以通过自由熔结法成型, 该方法包括将含有聚乙烯聚合物颗粒的模塑粉末导入部分或完全受限的空间如模具中, 并将模塑粉末加热到足以使聚乙

烯颗粒软化、膨胀并相互接触。合适的方法包括压缩模塑和浇铸。模具可以由钢、铝或其它金属制成。

[0046] 熔结方法在本技术领域是众所周知的。将模具加热到熔结温度,这依据各种情况而变化。在一个实施方案中,此温度为约 100-300°C。熔结温度也可在下列范围内: 140-300°C 和 140-240°C。模具一般在对流炉、液压机或红外加热器中加热。加热时间依据模具的质量和模塑制品的几何形状而变化。一般加热时间为约 5-300 分钟。在一个更特别的实施方案中,加热时间可为约 25-100 分钟。也可振动模具以保证粉末均匀分布。如在 Goethel 等的专利中提到,更高的温度通常制得的模塑制品具有更高的密度且更硬。所需制品的强度也与加热时间长度相关。最佳的加热温度和时间取决于聚合物的分子量。

[0047] 如果需要,可以施加模塑压力。如果需要调节孔隙率,可以对粉末施加一定比例的低压。使颗粒经受压力导致它们重排和在接触点变形直至材料被压缩。但是,优选本发明的模塑粉末在熔结方法之前或熔结过程中不进行压缩。通常被压缩的粉末将产生具有更低孔隙率的制品。

[0048] 在熔结过程中,单个聚合物颗粒的表面在它们的接触点熔化形成多孔结构。聚合物颗粒由于聚合物链扩散穿越颗粒界面而在接触点结合在一起。该界面基本消失且界面处机械强度增加。随后,将模具冷却并取出多孔制品。冷却步骤可通过常规的方法完成,例如可通过使空气吹过模具或制品,或使模具与冷的液体接触而进行。冷却时,聚乙烯一般要经历总体积减小。这通常称为“收缩”。高度收缩通常是不期望的,因为它可导致最终的产品变形。

[0049] 有利的是,根据本发明的方法和用所述分子量范围的聚乙烯粉末制成的部件相对于其它 HMW-PE 和 UHMW-PE 品级具有提高的强度和孔隙率。与标准 HDPE 和 LDPE 相比,本发明的聚乙烯模塑粉末提供了优异的加工灵活性、低的压力降以及通过较低的孔隙率下降而得到的高孔隙率。根据本发明得到的制品具有格外高的孔隙率、优异的孔隙率均匀性及对于多孔和多孔过滤应用方面来说的好的强度。其它的应用包括声音阻尼、吸收芯、流化板或流化膜、分析设备、通风和充气。本发明的模塑粉末特别适合形成熔结的空气和液体过滤器。

[0050] 根据本发明制备的用于液体过滤器的多孔元件由图 1-3 可见。图 1 示例性说明了从第一多孔侧壁 12 的视图方向看到的过滤元件 10。较窄的第二多孔侧壁 14 与第一侧壁 12 横向相互连接形成盒状结构。过滤元件 10 的多孔侧壁由本发明的模塑粉末熔结而成。间壁 16 将未过滤气体一侧 18 与过滤后的气体一侧 20 分开。当过滤器运行时,要过滤的介质从一个开孔(未显示)被吸入并从未过滤气体一侧 18 经过多孔侧壁 12、14 流入过滤元件 10 中空的内部。要从介质中分离的固体颗粒保留在过滤元件 10 的表面并被定期清除。根据图 2,该介质进一步通过头部 24 中的流动通道 22 被吸到清洁气体一侧 20。由此处气体经由一个开孔(未显示)排放到装置外面。侧壁 12 之间的空间 26 在流动通道 22 中延续并经由头部 24 延伸到清洁气体一侧 20。图 3 示例性说明了两个第一侧壁 12 和窄的第二侧壁 14。可以看出过滤元件 10 包括沿其纵轴 32 结合的两个半部分 28 和 30。该两个半部分也沿壁面部分 34 和 36 相连,由此形成单独的小室并提高整个过滤元件 10 的强度。关于熔结过滤元件的进一步讨论见 Herding 等的美国专利 6,331,197,在此全文参考引入。

[0051] 另外的熔结过滤器由美国专利 6,770,736 和待审查美国专利申请序列号

10/855, 749 可见,其中公开了用高分子量聚乙烯作为粘合剂的活性炭过滤器。过滤器单元通过将细碎的活性炭与聚乙烯混合并通过将粉末热塑性熔结模塑而制备。

[0052] 工艺程序

[0053] 在下面的实施例中,聚乙烯模塑粉末用 Ziegler-Natta 催化剂制备。

[0054] 催化剂制备

[0055] 在 6001 的反应器中,用 13mol 在 2521 的 Exxsol D30 (Exxon 溶剂级) 中的异戊二烯基铝制备催化剂。将四氯化钛 (3000mol/l) 在 10-15°C 的起始温度下在 180 秒之内加入。最终的 Ti : Al 比为 0.78。在 25°C 后反应 2 小时之后停止搅拌。15 小时后除去上部的溶剂层。催化剂固体组分在用 200l 的 Exxsol D30 稀释后用于聚合。

[0056] 聚合

[0057] 聚合用一步连续法进行。Exxsol D30 用作溶剂。反应器体积为 40l,在 0.11-0.2MPa 的乙烯分压下反应温度为 85°C。

[0058] 聚合物粉末制备

[0059] 将聚合物粉末从溶剂中分离,该溶剂通过蒸汽蒸馏除去。得到的粉末在流化床中在氮气下干燥。加入 500ppm 的硬脂酸钙作为酸清除剂并且在 Hentschel 混合器中混合以破坏聚集体。

[0060] 熔结样品根据下列程序制备:

[0061] 通过在合适的模具中形成直径为 140mm 和厚度为 6.0-6.5mm 的多孔板而制备多孔测试样品。模具用聚合物粉末装填并拍打侧面以使粉末均匀并改善堆积。将模具顶部找平,盖上模具并将其放入对流炉中。每个实施例和样品的熔结温度和熔结时间示于表中。然后将模具释放压力并迅速冷却。将样品从模具中取出并使之空气冷却 40 分钟。

[0062] 测定粉末的特征弯曲强度是通过按照上述程序制备直径为 140mm、厚度为约 6.25mm 的圆盘,在 220°C 将该部件熔结约 25 分钟,并根据 DTN ISO178 测量圆盘的弯曲强度。

[0063] 收缩率 (以 % 计) 定义为基于模具直径的多孔板直径。

[0064] 按照下列程序分析聚合物粉末和多孔板的各种性能:

[0065] 性能                      方法

[0066] 分子量                      ASTM D-4020

[0067] 平均粒度                      激光散射<sup>1</sup>

[0068] 堆积密度                      DIN 53466

[0069] 平均孔径大小                      DIN ISO4003

[0070] 孔隙率                      DIN 66133<sup>2</sup>

[0071] 弯曲强度                      DIN ISO178<sup>3</sup>

[0072] 压力降                      内部<sup>4</sup>

[0073] <sup>1</sup>Helos, Sympatec with Rodos SR

[0074] <sup>2</sup>Hg- 孔度计, AutoPore IV 系列 9500, Micromeretics

[0075] <sup>3</sup>UTS 型 10T 万能测试机 (UTS Testsysteme GmbH)

[0076] <sup>4</sup>多孔板:直径:140mm;厚度:6.2-6.5mm;空气流速:7.5m<sup>3</sup>/h。测试的粉末性能归纳于表 1。熔结条件和多孔部件的性能归纳于表 2-5。

[0077] 表 1

[0078]

实施例	$M_w \times 10^6$ (g/mol)	平均粒度 ( $\mu\text{m}$ )	平均孔径大小 ( $\mu\text{m}$ )	孔隙率 (%)	粉末堆积密度 (g/cc)
聚合物 1	1.3	108	30	69	0.22
对比例 A	3.12	125	30	71	0.22
对比例 B	0.3	102	28	71	0.21
对比例 C	1.10	133	40	49	0.45

[0079] 实施例 1-5

[0080] 多孔板由聚合物 1 的聚乙烯粉末通过上面讨论的自由熔结法制备。将聚乙烯粉末导入模具中,并将模具根据下面表 2 中所列的温度加热。模具在该温度下保持所示的时间。粉末的收缩率以及过滤器孔隙率、过滤器强度和压力降的结果示于下表。

[0081] 表 2 模塑部件的性能

[0082]

实施例	聚合物	$M_w \times 10^6$ (g/mol)	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	熔结时间 (分钟)	收缩率 %	孔隙率 %	平均孔径大小 ( $\mu\text{m}$ )	弯曲强度 (MPa)	压力降 (mbar)
1	1	1.3	220	25	3.5	69	58	1.27	4
2	1	1.3	220	30	3.5	68	54	1.15	4
3	1	1.3	220	35	3.5	71	63	1.13	4
4	1	1.3	240	25	3.5	68	69	1.14	4
5	1	1.3	260	25	3.5	63	69	1.10	5

[0083] 对比实施例

[0084] 熔结部件还由聚乙烯粉末 A、B 和 C 制备。这些样品有不同的粉末形态和分子量。这些制品根据与实施例 1-5 相同的程序制备和测试。

[0085] 表 3

[0086]

实施例	聚合物	$M_w \times 10^6$ (g/mol)	温度 (°C)	熔结时间 (分钟)	收缩率 %	孔隙率 %	平均孔径大小 ( $\mu$ m)	弯曲强度 (MPa)	压力降 (mbar)
<u>A1</u>	A	3.12	220	25	3.5	66	51	0.57	5
<u>A2</u>	A	3.12	220	30	3.5	70	53	0.63	6
<u>A3</u>	A	3.12	220	35	3.5	66	43	0.64	6
<u>A4</u>	A	3.12	240	25	3.2	67	40	0.55	4
<u>A5</u>	A	3.12	260	25	3.5	63	38	1.10	5

[0087] 表 4  
[0088]

实施例	聚合物	$M_w \times 10^6$ (g/mol)	温度 (°C)	熔结时间 (分钟)	收缩率 %	孔隙率 %	平均孔径大小 ( $\mu\text{m}$ )	弯曲强度 (MPa)	压力降 (mbar)
B1	B	0.3	150	30	压缩的粉末, 没有机械完整性				
B2	B	0.3	150	40	光滑表面, 中心没有熔结粉末				
B3	B	0.3	150	45	5.3	未分析	未分析	未分析	30
B4	B	0.3	150	50	5.3	未分析	未分析	未分析	250
B5	B	0.3	150	60	无孔固体板				

[0089] 表 5  
[0090]

实施例	聚合物	$M_w \times 10^6$ (g/mol)	温度 (°C)	熔结时间 (分钟)	收缩率 %	孔隙率 %	平均孔径大小 ( $\mu\text{m}$ )	弯曲强度 (MPa)	压力降 (mbar)
C1	C	1.10	220	25	4.0	40	38	4.7	13
C2	C	1.10	220	30	4.2	43	40	4.5	13
C3	C	1.10	220	35	4.3	41	39	4.5	14
C4	C	1.10	240	25	4.1	42	40	4.5	13
C5	C	1.10	260	25	4.1	43	41	4.5	15

[0091] 从表 2-5 对比可见,本发明的聚乙烯模塑粉末显示出优异的多孔性能同时仍然保持了好的机械强度。由数据可知由对比聚合物制备的多孔制品显示出更低的弯曲强度、更高的压力降等。

**[0092] 其他实施方案**

[0093] 总之,本发明提供了一种新的改进的含有聚乙烯聚合物颗粒的模塑粉末。具体地说,聚乙烯聚合物具有单峰的分子量分布和根据 ASTM 测定的约 600,000-3,000,000g/mol 的宽范围的分子量。聚乙烯聚合物颗粒的粒度分布为约 5-1000  $\mu\text{m}$  且聚合物颗粒粉末堆积密度为约 0.10-0.35g/cc。在分子量超过 2,500,000g/mol 的情况下,粉末显示的特征弯曲强度为至少约 0.7。

[0094] 根据本发明的另一方面,提供了一种制备多孔制品的方法。该方法包括由含有聚乙烯聚合物颗粒的模塑粉末模塑成型体。聚乙烯聚合物具有单峰的分子量分布。根据 ASTM 测定的分子量为约 600,000-3,000,000g/mol 的宽范围。聚乙烯聚合物颗粒的粒度分布为约 5-1000  $\mu\text{m}$ 。聚合物颗粒具有的粉末堆积密度为约 0.10-0.35g/cc。有利的是,本方法提供了制备具有优异孔隙率和强度的制品所需的加工范围。在分子量超过 2,500,000g/mol 的情况下,粉末显示的特征弯曲强度为至少约 0.7。

[0095] 根据本发明更特别的实施方案,聚乙烯聚合物根据 ASTM 测定的分子量可在下列任何分子量范围内:约 1,000,000-2,600,000g/mol;和约 1,000,000-1,500,000g/mol。在本发明其他的实施方案中,粉末堆积密度为约 0.15-0.30g/cc,或为 0.20-0.28g/cc。

[0096] 要理解的是本发明上述实施方案仅是示例性的,并且对于本领域熟练技术人员来说可以进行全面修改。因此,本发明不能认为仅仅局限于这里所公开的实施方案。鉴于前面的讨论,本领域相关知识和上面讨论的与背景和详细描述相关的参考文献,在此其公开内容全部参考引入,可以认为无需进一步描述。

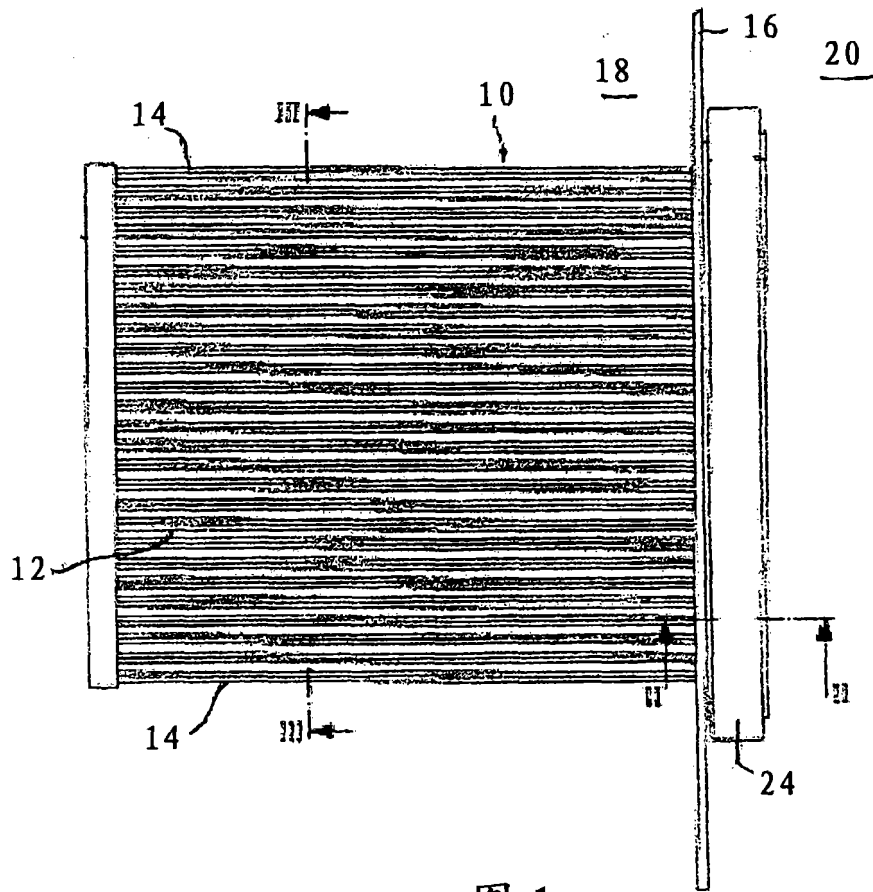


图 1

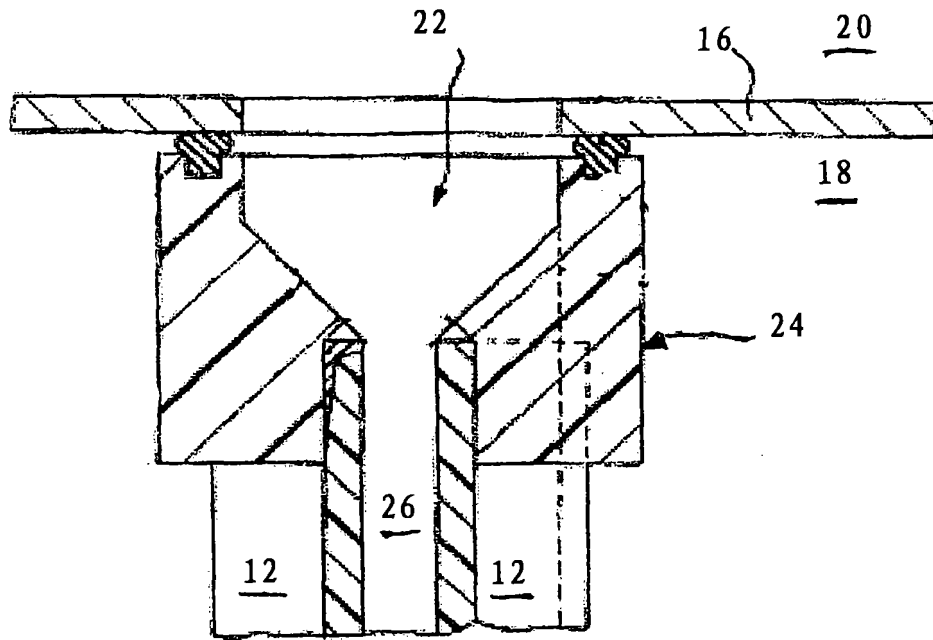


图 2

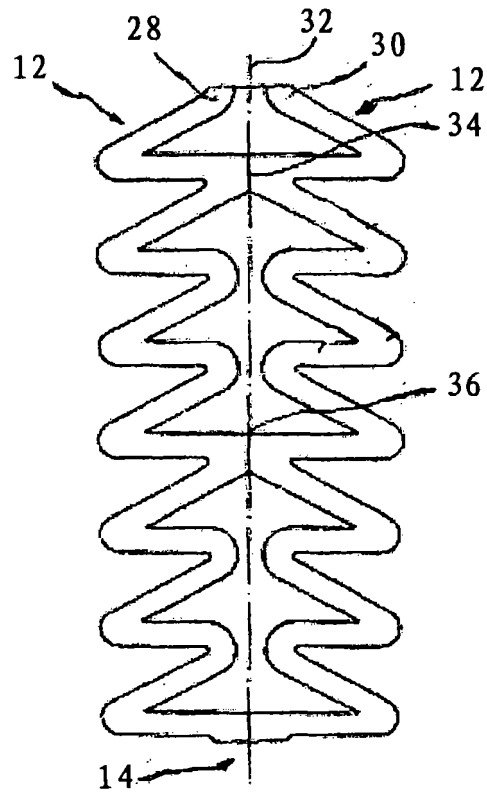


图 3