



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102015080 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 10

(21) 申请号 200980114130. 5

B01D 71/26 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 02. 20

B01D 67/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01D 39/16 (2006. 01)

08101870. 7 2008. 02. 22 EP

B01D 46/00 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 10. 21

(56) 对比文件

CN 101041722 A, 2007. 09. 26, 说明书第 2 页第 8 段至第 6 页第 3 段.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/001239 2009. 02. 20

WO 2007/037289 A1, 2007. 04. 05, 0063-0066 段.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/103556 EN 2009. 08. 27

审查员 方瑞

(73) 专利权人 立达赛路达克有限公司

地址 荷兰海尔伦

(72) 发明人 吉斯波特斯·翰德里克斯·玛丽

亚·卡利斯

亨德里克·德克·霍温

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 武晶晶 郑霞

(51) Int. Cl.

B01D 69/02 (2006. 01)

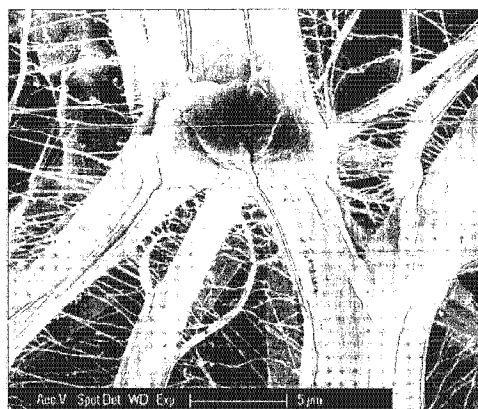
权利要求书2页 说明书11页 附图6页

(54) 发明名称

聚乙烯膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及根据美国军用标准 MIL-STD-282(1956) 的具有至少 10 的颗粒过滤值的多孔膜, 其中该多孔膜是由 UHMWPE 和 UMWPE 的混合物制备的聚乙烯膜。根据本发明的膜可特别地用于过滤器, 例如在诸如加热、通风、呼吸器和空调应用中的 ASHRAE 过滤器、HEPA 过滤器和 ULPA 过滤器。膜的制备包括在低变形速度下双轴拉伸的步骤。



1. 一种气体过滤介质,其特征在于挤出的多孔膜用作气体过滤介质,所述膜包括至少 50 重量%的聚乙烯,且所述膜在机器方向和横向上被拉伸,所述膜具有至少 10 的颗粒过滤值,PF 值,其根据下式计算:

$$PF = (-\log(\text{透过率}/100)/\text{压力损失}) \times 100$$

其中透过率 = $100 -$ 在某一压力损失下的收集效率,所述压力损失是当空气以 5.3cm/秒的流速流经所述膜时测量的,且所述收集效率根据 1956 年的美国军用标准 MIL-STD-282 使用具有 0.3 μm 粒径的邻苯二甲酸二辛酯测量,其中透过率的单位为%,压力损失的单位为 mmH_2O ,收集效率的单位为%,并且其中所述膜具有根据式 $(1-BW/(\rho \times d)) \times 100\%$ 的至少 80vol% 且至多 95vol% 的孔隙率,以及至少 0.5 μm 的平均孔径,其中 BW 是膜的基本重量, ρ 是膜的密度且 d 是膜的厚度,并且其中所述膜的基本重量的单位为 g/m^2 ,所述膜的密度的单位为 g/m^3 ,所述膜的厚度的单位为 m,

其中所述膜中的聚乙烯包括基于聚乙烯的总重量大于 20 重量%至小于 80 重量%的聚乙烯的量的 UHMWPE,以及

其中所述膜是多层结构的纤维丝网并且具有大于 10 μm 至小于 200 μm 的厚度,其中所述膜的横断面具有 1 至 12 个纤维丝网 /30 μm ,其中每个单独纤维丝网具有 0.02 至 2.5 μm 的厚度且通过至少 10 倍的面积在组合的机器方向和横向上被拉伸和通过至少 2.5 倍的面积在单独的机器方向上被拉伸。

2. 根据权利要求 1 所述的气体过滤介质,其中根据 1956 年的美国军用标准 MIL-STD-282 当空气以 5.3cm/秒的流速穿过所述膜时压力损失是至少 3mm H_2O 。

3. 根据权利要求 1 和 2 中任一项所述的气体过滤介质,其中根据 ISO5636-5, Gurley 值小于 5s/50ml。

4. 根据权利要求 1 至 2 中任一项所述的气体过滤介质,其中当空气以 5.3cm/秒的流速流经所述膜且根据 1956 年的美国军用标准 MIL-STD-282 使用具有 0.3 μm 粒径的邻苯二甲酸二辛酯测定收集效率时,所述收集效率是至少 50%。

5. 根据权利要求 1 至 2 中任一项所述的气体过滤介质,所述膜是具有微纤维与内部纳米纤维的组合的拉伸的聚乙烯膜,其中所述微纤维具有 1-10 μm 的尺寸和 5-50 μm 的长度且所述纳米纤维具有的尺寸为 10-150nm 的厚度和 2-20 μm 的长度。

6. 根据权利要求 1 至 2 中任一项所述的气体过滤介质,其中所述膜是独立式膜,或所述膜具有层压在所述膜的至少一个表面上的可透气的支撑构件。

7. 根据权利要求 1 所述的气体过滤介质,所述膜的 PF 值是至少 20。

8. 根据权利要求 1 所述的气体过滤介质,所述膜的 PF 值是至少 30。

9. 根据权利要求 2 所述的气体过滤介质,当空气以 5.3cm/秒的流速穿过所述膜时所述压力损失小于 30mm H_2O 。

10. 根据权利要求 3 所述的气体过滤介质,所述 Gurley 值小于 5s/300ml。

11. 根据权利要求 4 所述的气体过滤介质,所述收集效率是至少 90%。

12. 根据权利要求 4 所述的气体过滤介质,所述收集效率是至少 99.97%。

13. 根据权利要求 1 所述的气体过滤介质,所述膜的厚度是至少 20 μm 。

14. 根据权利要求 6 所述的气体过滤介质,所述可透气的支撑构件被层压在所述膜的两个表面上。

15. 一种制备根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的气体过滤介质的方法,所述方法包括以下步骤:

- 提供溶剂和聚乙烯以及任选地另外的组分的混合物,其中聚乙烯和任选地另外的组分是溶剂和聚乙烯以及任选地另外的组分的总重量的 5 重量%至 30 重量%,
- 从所述混合物挤出膜,
- 除去所述溶剂以形成基件,以及

以小于 30mm/s 的变形速度在机器方向至少 2.5 至 10 倍和在横向方向 3 至 10 倍拉伸所述基件。

16. 根据权利要求 15 所述的方法,还包括以下步骤:通过至少 10× 倍数的面积拉伸所述基件以形成所述膜。

17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中机器方向的拉伸是至少 2.5 倍且对于 70mm 的机器方向上的起始尺寸,以小于 30mm/s 的变形速度进行机器方向的拉伸。

18. 根据权利要求 17 所述的方法,对于 70mm 的机器方向的起始尺寸,以小于 25mm/s 的变形速度进行机器方向的拉伸。

19. 根据权利要求 17 所述的方法,对于 70mm 的机器方向的起始尺寸,以小于 15mm/s 的变形速度进行机器方向的拉伸。

20. 根据权利要求 17 所述的方法,对于 70mm 的机器方向的起始尺寸,以小于 10mm/s 的变形速度进行机器方向的拉伸。

21. 根据权利要求 15 至 20 中任一项所述的方法,其中所述溶剂在拉伸所述基件之前通过蒸发除去。

22. 根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的气体过滤介质在以下中的用途:HVAC 单元、清洁室、呼吸器、真空清洁机、空气过滤单元中、医疗设备中、用于从气体除去颗粒的设备、空气过滤应用、升温应用、袋室应用、食物中颗粒过滤、医疗和药物、燃烧过程中的颗粒过滤、加工流体中的颗粒过滤、金属中颗粒过滤和水泥中颗粒过滤。

23. 根据权利要求 22 所述的用途,所述清洁室为 HEPA 或 ULPA 清洁室。

24. 一种空气过滤器组合体,包括根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的气体过滤介质和任选地支撑构件和 / 或基件,所述空气过滤器组合体具有超过 10 的 PF 值。

25. 根据权利要求 24 所述的空气过滤器组合体,所述空气过滤器组合体的 PF 值是至少 20。

26. 根据权利要求 24 所述的空气过滤器组合体,所述空气过滤器组合体的 PF 值是至少 30。

聚乙烯膜及其制备方法

[0001] 本发明涉及包含聚乙烯的膜。特别地,本发明涉及具有大于 20 的 PF(性能过滤)值的膜。此外,本发明涉及用于制备和使用这样的膜的方法。

[0002] 气体过滤介质通常被用于空气过滤并用于多种应用如 ASHRAE 过滤器(也被称为预过滤器)、HEPA(高效颗粒空气)过滤器和 ULPA(超低透过空气)过滤器。这样的过滤器可以例如被用于除去清洁室中的污染物,用于 HVAC(暖通空调)系统,用于保护诸如医疗设备的设备远离污染物。

[0003] HEPA 过滤器通常被定义为除去至少 99.97% 的具有约 0.3 μm 的平均直径的颗粒的过滤器,该平均直径通过邻苯二甲酸二辛酯(DOP)测试测定,该测试概述在通过引用并入本文的美国军用标准 MIL-STD-282(1956)中和通过引用并入本文的美军档案 136-300-175A(1965)中。产生集中在 0.3 微米质量中值直径的大小分布的亚微米气溶胶颗粒的其它同等标准测试方法包括,但不限于,英国、法国和欧洲测试方案。

[0004] 此外, MIL-STD-282 测试也被概述在 American Society of Heating, Refrigeration and Air-Conditioning Engineers(ASHRAE) Handbook of HVAC Systems(美国采暖、制冷和空调工程师协会(ASHRAE) HVAC 系统手册), 1992, 第 25 章, 第 25.3-25.5 页中,其通过引用并入本文。在 ASHRAE 手册第 25 章中,各种过滤器在图 4 中被分类。在本发明优选的实施方式中,通过 DOP MIL-STD-282 测试具有 95% 效率的高效颗粒空气(HEPA)过滤器被分类为 ASHRAE 手册的图 4 中的组 IV。

[0005] 基于 PTFE 的有机聚合物基空气过滤介质在市场上也是可获得的且已经在一些专利申请中公开。然而,PTFE 介质通常是相当易碎的且因此在诸如折叠或装配的制造操作期间或在使用和成型期间需要小心的处理并且在使用期间需要广泛的支撑。对于实际应用,PTFE 不具有用作独立式膜(freestanding membrane) 的强度。

[0006] US 5,507,847 和 WO 96/04063 公开了具有 PTFE 膜的 ULPA 过滤器。该膜在上游和下游均由一种或多种支撑材料支撑。还提示了除了 PTFE 的其它膜材料,但是那些膜材料未被实验工作支持并因此从未付诸于实践。

[0007] US 6,409,785 公开了具有至少一个过滤层是 PTFE 的两个过滤层的 HEPA 过滤器,其中第二过滤层意欲降低 PTFE 的在折叠操作过程中易于在 PTFE 膜中引入裂缝或撕裂的劣势。

[0008] 应当观察到:当在本领域的专利申请中讨论材料的选择时,有时提示了聚乙烯,但直到现在,可用的 PE 的 HEPA 品质膜从未在本领域中被认识或被付诸于实践。

[0009] 本发明的目的是提供具有高颗粒过滤的改进的聚乙烯膜。

[0010] 本发明的另一目的是提供制造改进的聚乙烯膜的方法。

[0011] 本发明的又一目的是提供这样的膜的有利用途。

[0012] 改进可以例如是为了解决以上提到的问题中的一种或多种。

[0013] 通过具有至少 10 的颗粒过滤 PF 值的多孔膜实现了以上目的中的一种或多种。PF 值根据下式计算:

[0014]
$$PF = (-\log(\text{透过率}(\%)/100) / \text{压力损失}(\text{mm H}_2\text{O})) \times 100$$

[0015] 其中透过率(%) = 100 - 在以 mmH₂O 的一定的压力损失下的收集效率,所述压力损失是当空气以 5.3cm/ 秒的流速流经膜时测量的,且收集效率(以%)使用具有 0.3 μm 粒径的邻苯二甲酸二辛酯测量。这符合美国军用标准 MIL-STD-282(1956)。令人惊奇地,这是通过多孔聚乙烯膜实现的。这些膜特别用于颗粒过滤应用如 ASHRAE 过滤器、HEPA 过滤器和 ULPA 过滤器。直到现在,在这些应用中仅作为独立式膜使用聚乙烯膜是可行的而不作为过滤元件本身。

[0016] 应当注意到 PF 值在本领域也被称为“优良指数”、α 值,或“品质因子”、γ 值。

[0017] 透过被定义为未被膜阻止的量。透过表示为百分比并被定义为 C_p/C_v,其中上游侧的颗粒浓度是 C_v 且下游侧的颗粒浓度是 C_p。收集效率被定义为 100% - 透过。虽然 PF 值不直接得出收集效率,但根据本发明的膜通常具有至少 50% 的收集效率(ASHRAE 过滤器)并在大多数情况中具有高得多的收集效率,例如优于 99% (见其它地方的讨论)。

[0018] 对于大多数根据本发明的膜,PF 是至少 20 并在一些情况下甚至是至少 30。这样高的值是高度有利的,因为它们允许在相对低的压力损失下非常低的透过。较低的压力损失导致较低的传送空气通过过滤器的能量消耗。这对于环境具有有益效果(较少能量和较少 CO₂) 并且具有降低的使用费用。

[0019] 参考示例性实施方式以及附图,以下将更完整地说明本发明,其中

[0020] 图 1 显示根据本发明的膜的透视图,

[0021] 图 2 显示根据本发明的膜的横切面图,

[0022] 图 3 显示根据本发明的膜的顶面视图,

[0023] 图 4 以较高放大率显示图 3 的一部分,

[0024] 图 5 以较高放大率显示图 4 的一部分,

[0025] 图 6 显示典型的 ePTFE 结构的顶面视图,且

[0026] 图 7 以较高放大率显示图 6 的一部分。

[0027] 经膜的压力损失在很大程度上取决于孔径大小和膜结构。发现具有这样的膜是高度有利的:其中当空气以 5.3cm/ 秒的流速穿过膜时,根据美国军用标准 MIL-STD-282(1956) 的压力损失是至少 3mm H₂O。这保证对于根据本发明的膜的 PF 值实现非常高的收集效率。优选地,当空气以 5.3cm/ 秒的流速穿过膜时压力损失应当是至少 4mm H₂O。在另一方面,当空气以 5.3cm/ 秒的流速穿过膜时,压力损失应当优选地限于小于约 30mmH₂O,因为太高的压力损失需要增高的工作压力并因此挑战膜的机械需求。

[0028] 多孔的在本文意指膜具有多个开放的微孔。优选地,平均孔径是至少 0.5 μm。如果平均孔径远低于 0.5 μm,那么通过膜的气体通量对于实际应用是太低的。孔径大小和平均孔径在本文意指(除非另外说明)用如以下实验部分显示的气流技术测定的平均流动孔径。发现至少 1μm 的平均孔径是有优势的且优选地,平均孔径是至少 2 μm 以实现相对低的压力损失。在另一方面,多孔聚乙烯膜应当优选地具有小于 15 μm 的平均孔径以实现相对高的收集效率。更优选地,平均孔径应当小于 12 μm,例如小于 10 μm。然而,可被理论化而限于其中:相比于平均孔径,收集效率更大程度上取决于膜的(各向异性)结构。还观察到:具有较小的平均孔径的膜倾向于较不易于不可逆的孔堵塞。应当观察到,在使用中在膜内结合或储存颗粒在一些应用中可能是期望的并且在这些应用中结构和起始孔隙率是高度重要的且孔径不应当太低。

[0029] 最佳孔径很大程度上取决于膜的具体应用并因此在范围的高端之间（在一些情况中在外面的）的各种范围将是特别有优势的。

[0030] 膜的孔应当优选地如此排列以致如 Gurley 数 (Gurley number) 显示的气体透过低于 5s/50ml。Gurley 值是一定体积的空气穿过一定面积的膜所用的时间且如实验部分描述被测定。换句话说, Gurley 越低, 气体透过膜越快。Gurley 数最期望的范围（即, 最高和最低 Gurley 数的最佳组合）取决于实际应用。总的来说, 发现当 Gurley 数低于 5s/300ml 时是有利的。在另一方面, 发现太开放的结构可以导致降低的收集效率, 且因此优选 Gurley 数大于 0.5s/300ml, 且更优选地是 Gurley 数大于约 1s/300ml。

[0031] 总干重在本文意指膜重量, 除非另外说明。

[0032] 聚乙烯可以是单一的聚乙烯或优选地聚乙烯或其共聚物和任选地下面讨论的其它组分的混合物。因此, 应当观察到聚乙烯膜在本文意指包含至少 50wt-% 的聚乙烯的膜, 优选地至少 80wt-% 的聚乙烯的膜。该膜可以由聚乙烯组成。聚乙烯优选地具有相对高的平均分子量以增加膜的强度。高含量的超高分子量的聚乙烯（在下文中 UHMWPE）在促进独立式膜的制备中是有优势的。在一个实施方式中, 多孔聚乙烯膜的至少 20wt-% 是 UHMWPE 且优选地至少 50wt-% 的聚乙烯是超高分子量的聚乙烯（在下文中 UHMWPE）, 因为 UHMWPE 允许非常高的强度通过膜的拉伸。UHMWPE 是重均分子量大于约 500,000g/ 摩尔的聚乙烯, 例如 500,000-20,000,000g/ 摩尔的聚乙烯。下限对应于膜需要的（较低）抗张强度而上限对应于其中材料变得太硬而不易处理的大约的限度。UHMWPE 可以是双模块或多模块的混合物, 其提高可加工性。基于 UHMWPE 的膜具有这样的优势: 其在尺寸上是高度稳定的, 在应力下也是, 且可以制备具有高孔隙率的薄的微孔膜。特别地, 发现高含量的 UHMWPE 是有优势的, 因为即使与一小部分的另一组分混合时 UHMWPE 也可以通过挤压并然后拉伸而处理以形成非常坚固且负担得起的膜以及在化学上和机械上稳定（例如, 关于热循环和溶胀性能）的膜。此外, 在优选的实施方式中, 少于 80wt-% 的多孔聚乙烯膜是 UHMWPE, 且更优选地少于 70wt-% 的多孔聚乙烯膜是 UHMWPE。

[0033] 聚乙烯的另一高度优选的部分是高分子量聚乙烯（在下文中 HMWPE）。HMWPE 是具有约 100,000g/ 摩尔 -500,000g/ 摩尔的重均分子量的聚乙烯。分子量的下限对应于其中实际强度增加 (substantial strength increase) 可以通过拉伸实现的分子量且分子量的上限对应于向 UHMWPE 的转变。在一个实施方式中, 多孔聚乙烯膜的至少 5wt-% 是 HMWPE 且优选地多孔聚乙烯膜的至少 20wt-% 是 HMWPE, 例如多孔聚乙烯膜的至少 30wt-% 是 HMWPE。与纯的 UHMWPE 膜相比, HMWPE 含量提高可加工性且允许例如膜的孔径和膜结构的微调。此外, 优选的是少于 80wt-% 的多孔聚乙烯膜是 HMWPE, 例如少于 50wt-% 的多孔聚乙烯膜, 因为太高含量的 HMWPE 可以导致膜的降低的机械强度。然而, 这种膜可以仍然被用于例如支撑膜。

[0034] 应当观察到 (U) HMWPE 是具有良好的耐化学性的清洁材料且 PE 具有超过 PTFE 的优势, 其不含氟或向环境释放（例如通过燃烧一次性空气过滤单元）氟。

[0035] 在一个实施方式中, 多孔聚乙烯膜包括至少 50wt-% 的聚乙烯和优选地共 1-50wt-% 的至少一种选自由以下组成的组的组分: 金属、金属氧化物、陶瓷粉末、氧化的 PE、PEO、PTFE、微粒化的蜡混合物、PE 共聚物（诸如 PE-PTFE、PE-EVA、PE-AA、PVA、PE-氯乙炔或 PE-环氧）、活性碳、炭黑、除 PE 之外的聚合物树脂及其混合物。可以添加其他组分

以促进期望的性能,诸如例如提供导电性,改变颜色、强度、韧性,降低成本,提高弹性,改进疏水性,引入亲水性或作为填充剂。优选地,多孔聚乙烯膜包括至少 85wt-% 的聚乙烯和共 1-15wt-% 的至少一种选自上面的组的组分。除了在上面描述的混合过程中外,这些组分也可以经例如涂覆或等离子体聚合工艺被添加到聚乙烯膜。在聚烯烃多孔膜中添加添加剂可以是有利的。例如,另外的碳纤维、纳米管、玻璃纤维或其它纤维可以有利于多孔聚合物膜的传导性和 / 或强化,因此允许增加的设计自由度和 / 或提高这些材料的寿命。

[0036] 最终的膜可以采取任何已知的膜形状,例如管、片、褶皱和螺旋状。特别地,优选的形状是片状构件。这样的构件可以例如以基本上平的形状使用或被折叠成具有一层或多层膜的管或折叠成具有褶皱的(口琴状的)表面的构件。

[0037] 优选的是该构件是独立式的,也称作自-支撑的,即,自身能够提供足以承载膜的重量以及在使用过程中施加在膜上的力的支撑强度。对于包含 UHMWPE 的膜,这一实施方式是最优选的实施方式,因为尽管独立式膜有更严格的机械要求,归因于高强度和高硬度的 UHMWPE 允许设计相对薄的膜。在另一优选的实施方式中,膜至少部分被安排在支撑构件上以便膜形成平的主表面、管状的主表面和 / 或褶皱的主表面。

[0038] 在许多应用中,根据本发明的膜被安排在包括膜本身的模块中,例如过滤模块(通常由本领域熟知的方法根据应用的具体需要二维或三维地成型)。熟知的实例是褶皱的膜模块。优选的膜排列在本说明书的其它地方讨论。模块还包括支撑和 / 或框以保护过滤器或增强过滤器的操作。支撑通常具有对于支撑膜所描述的类型。这种支撑也可以用于其它独立式膜作为在使用过程中进一步预防机械损坏。框通常具有促进操作以及适应其中使用模块的系统的外形,因此提高模块中的膜或系统中的模块的安装 / 替换的容易性。在这样的模块中,膜通过提供用于其中使用膜的分离过程的装置而成为必需的元件。

[0039] 多孔聚乙烯膜还可以包含至少一种选自以下组成的组的组分:阻燃剂、填充剂、导电材料、防污剂和防臭剂(anti odor additive)。这些添加剂的具体的实例对于本领域技术人员是已知的。这些添加剂的含量通常较低,如少于 20wt-% 且优选地少于 10wt-%。添加剂优选地在膜的挤出或模制之前被添加,但是在一些情况下(例如关于防臭剂)添加剂可以在膜成型之后被添加,并且在一些情况下甚至在膜的使用过程中被添加。

[0040] 在制备过程中,膜组分通常与溶剂混合。许多溶剂是可能的,但是发现,使用萘烷促进了达到膜性能的合适的组合,所述的膜性能例如可加工性、孔径、混合物的均一性和挤出之后溶剂的可提取性。可用的溶剂的其它实例是极性或非极性溶剂或溶剂的混合物,包括萘烷和 / 或其它脂肪族或芳族溶剂、蜡(油)和 / 或其它油、或长链的醇或醚。

[0041] 高度优选地,孔隙率不是均匀地分布。对于膜最有利的结构是具有基本上平行于膜的外部主表面排列的纤维丝网(fibril web)的层状结构,在本文中称为多层结构或扁形面条状结构,这是由于纤维丝网与扁形面条中的面团片的排列的视觉相似性,其中在一些区域纤维丝网接触毗连的纤维丝网而在其它区域被另一物质(例如空气、溶剂或水相)分离。膜结构可以通过横断面的扫描电子显微镜来检测,所述横断面通过在液氮中冷冻该膜随后通过刀的撞击折断而制成。从刀片的尖端延伸的裂缝(未与刀接触)形成用于研究的合适的样品。在图 1 中显示了根据本发明的聚乙烯膜的典型的横断面的 SEM 显微照片。清楚地观察到高度多孔膜的表面 2 和开裂的横断面 4。

[0042] 由于膜的制备方法而产生多层结构且因此与这样的事实相关:该膜通过混合随后

通过挤出和拉伸而制备。多层结构式对于多种分离应用是高度有利的,且非常令人惊奇的是多层结构可以用于气体过滤介质、HEPA 过滤器、ULPA 过滤器等。例如,已经发现如本文描述的具有多层结构的膜提供更优的过滤性能。可以被理论化而不同于其中的是,这是因为迫使气体沿着相对长的路径通过这样的膜的高度曲折的孔结构。因此更令人吃惊的是,尽管是高度分层的结构且因此高度曲折的孔结构,非常低的空气阻力可以如其他地方所描述而实现,其导致高空气流速和高效过滤的独特组合。在图 2 中,根据本发明的多孔膜的横断面的 SEM 显微图片清楚地显示还被称作扁形面条结构的多层结构。

[0043] 多层结构的纤维丝网的密度可以变化且取决于各丝网的厚度和膜的总孔隙率。在一个实施方式中,膜具有 3 至 15 个纤维丝网 /30 μm 膜横断面,纤维丝网基本上平行于膜的外表面排列。然而,优选的是膜的横断面具有 4 至 12 个纤维丝网 /30 μm ,且发现当膜的横断面具有 6 至 10 个纤维丝网 /30 μm 膜横断面时导致最期望的性能组合。

[0044] 多层结构的各纤维丝网的厚度也可以变化且取决于丝网的丝网密度和膜的总孔隙率。在根据本发明的膜的一个实施方式中,至少 70% 的纤维丝网具有平行于膜的外表面的 0.02 至 2.5 μm 的厚度。发现当至少 90% 的纤维丝网具有 0.02 至 2.5 μm 的厚度时导致最期望的性能组合。

[0045] 在高度优选的实施方式中,膜是具有微纤维与内部纳米纤维的组合适的拉伸的聚乙烯膜。微纤维具有直径约 1-10 μm 和长度 5-50 μm 的尺寸,且纳米纤维具有直径 10-150nm 和长度 2-20 μm 的尺寸。纤维的直径在本文意指纤维的平均直径在该范围之内。纤维的长度在本文意指纤维的平均长度在该范围之内。微纤维和纳米纤维的组合是高度有利的,因为微纤维通常提供机械强度和刚性,其允许制备具有非常低的横穿膜的压力损失 (AP) 的自支撑膜。纳米纤维允许捕获小至约 0.01 μm 的颗粒,因此提高膜的效率。除此之外,多层结构对于膜更进一步地提高过滤效率和最重要的过滤一致性。在图 3 中显示了根据本发明的聚乙烯膜表面的 SEM 显微照片。在这一低倍率显微照片上,微纤维网络是清晰可见的,而纳米纤维仅显示为较淡的色度。在图 4 和图 5 中,图 3 的截面以更高倍率显示。拉伸的聚乙烯膜明显地具有微纤维和内部纳米纤维的组合。纳米纤维被清晰地显示为细白线,其连接更多的微纤维行程丝网 (course web),连接单个纳米纤维并将纳米纤维连接到微纤维。

[0046] 在图 6 和图 7 中,显示了现代技术的 ePTFE (拉长的聚四氟乙烯 (extended polytetrafluoroethylene)) 膜的 SEM 显微照片。当与图 4 和图 6 比较时,(U)HMWPE 和 ePTFE 的结构差别是清晰可见的。ePTFE 具有十分均匀的约 0.1 μm 的纤维厚度,与 1-3 μm 直径的 ePTFE 颗粒混合。此外,当与图 5 至图 7 比较时,观察到 ePTFE 纤维系统在纤维密度方面是高度均匀的,而 (U)HMWPE 显示具有微纤维和纳米纤维的极大的变化。

[0047] 发现膜的孔隙率应当是相对高的。孔隙率被定义为 $(1-BW/(\rho \times d)) \times 100\%$,其中 BW 是膜的基本重量 (base weight) [g/m^2], ρ 是膜的密度 [g/m^3] 且 d 是膜的厚度 [m]。对于一些应用,其中气流被限制,约至少 70vol-% 的孔隙率是有利的。在大多数情况下具有至少 80vol-% 或甚至至少 90vol-% 的孔隙率将是非常有用的,因为这提供了非常开放的结构,具有高的总孔隙率并因此具有相对低的压力损失。最大孔隙率取决于材料的选择和系统的构造 (例如膜是支撑的还是非支撑的)。发现优选的是,膜的孔隙率是至多 95vol-%,且更优选地,孔隙率是至多 90vol-%。

[0048] 高度优选地,孔隙率不是均匀地分布。对于膜最有利的结构是具有基本上平行于

膜的外部主表面排列的纤维网的多层结构。膜结构可以通过横断面的扫描电子显微镜来检测,所述横断面通过在液氮中冷冻该膜随后通过刀的撞击折断而制成。从刀片的尖端延伸的裂缝(未与刀接触)形成用于研究的合适的样品。

[0049] 纤维丝网通过聚烯烃聚合物的无纺布聚合物纤维形成。丝网本身是多孔的但是具有比膜的总孔隙率低得多的孔隙率。聚烯烃聚合物形成单个纤维丝网。由于包括混合、随后挤出和拉伸的膜的制备方法产生多层结构。令人惊奇地,发现尽管具有高孔隙率的非常开放的结构,但由于在膜中实现的高通量和高收集效率,多层结构对于气体过滤是非常有利的。

[0050] 多层结构的纤维丝网的密度可以变化且取决于各丝网的厚度和膜的总孔隙率。在一个实施方式中,膜具有 1 至 12 个纤维丝网 /30 μm 膜横断面,纤维丝网基本上平行于膜的外表面排列。然而,优选的是膜的横断面具有 2 至 8 个纤维丝网 /30 μm ,且发现当膜的横断面具有 2 至 5 个纤维丝网 /30 μm 膜横断面时导致最期望的性能组合。

[0051] 多层结构的各纤维丝网的厚度也可以变化且取决于丝网的密度和膜的总孔隙率。在根据本发明的膜的一个实施方式中,至少 70% 的纤维丝网具有平行于膜的外表面的 0.02 至 2.5 μm 的厚度。发现当至少 90% 的纤维丝网具有 0.02 至 2.5 μm 的厚度时导致最期望的性能组合。

[0052] 最终的膜可以采取任何已知的膜或过滤器形状。特别地,优选的形状是片状构件。这样的构件可以例如以基本上平的形状使用或被折叠成具有一层或多层膜的管或折叠成具有褶皱的(口琴状的)表面的构件。特别优选的形状被用于包括例如聚酰胺热熔树脂的垫片的迷你褶皱型过滤器或过滤器组合体。在另一实施方式中,膜是空心构件,即可以通过穿过具有插入物的模头挤出而获得的形状,例如空心管、空心盒或空心纤维。这些优选的形状允许包含该膜的最终构件的非常多样的设计。

[0053] 优选的是,多孔聚乙烯膜是独立式的,也称作自-支撑的,即,自身能够提供足以承载膜的重量以及在使用过程中施加在膜上的力的强度。十分令人惊奇地是可以制备独立式的聚合物膜,因为现有技术的聚合物膜(用于空气过滤的 PTFE 膜)太脆弱而不能实现这个。对于包含 UHMWPE 的膜,这一实施方式是最优选的实施方式,因为由于高的强度和硬度,UHMWPE 允许设计包括独立式膜的严格的机械要求的相对薄的膜。

[0054] 在另一优选的实施方式中,膜至少部分安排在支撑构件上以便膜形成平的主表面、管状的主表面和 / 或褶皱的主表面。管状的主表面可以例如通过根据本发明的一层或多层膜的螺旋缠绕或通过挤出管任选地随后例如通过加压空气或液体拉伸而获得。

[0055] 在一个实施方式中,膜具有在所述膜的至少一个表面上层压的可透气的支撑构件且优选地可透气的支撑构件在多孔聚乙烯膜的双表面上层压。可透气的支撑可以是微孔的、多孔的或甚至大孔的(比如网格)。将可透气的支撑构件层压到膜上改善了膜的操作以及提高了强度。支撑构件是例如由重量在约 10g/m² 至 400g/m² 的范围内的纤维材料制备的并且选自包括以下的组:玻璃、喷熔聚丙烯(PP)、聚丁烯对苯二酸酯(PBT)、聚苯硫醚(PPS)、膨体聚四氟乙烯(ePTFE)、乙烯-三氟氯乙烯(ECTFE) 聚乙烯对苯二酸酯(PET) 聚酯和聚乙烯(PE)、尼龙(PA)、混合的纤维素酯、纤维素或其衍生物、聚氯乙烯和三乙酸纤维素。层压材料中的支撑构件和膜可以例如通过超声焊接、胶合、热粘合或通过激光焊接而互相结合。在高度优选的实施方式中,支撑是导电的和 / 或抗静电的。

[0056] 在许多应用中,根据本发明的膜被安排在包括膜本身的模块中,例如过滤模块(通常由本领域熟知的方法根据应用的具体需要二维或三维地成型)。过滤模块的熟知的实例是螺旋缠绕的膜模块或褶皱的膜模块。优选的膜排列在本说明书的其它地方讨论。常用的模块还包括支撑和/或框以保护过滤器或增强过滤器的操作。支撑通常具有对于支撑膜所描述的类型。这种支撑也可以用于其它独立式膜作为在使用过程中进一步预防机械损坏。框通常具有促进操作以及适应其中使用模块的系统的外形。在这样的模块中,膜通过提供用于其中使用膜的分离过程的装置而成为必需的元件。

[0057] 这种模块的优选的实例是空气过滤组合体,包括根据本发明的第一方面的褶皱的膜和任选地支撑和/或基质构件(matrix member)。空气过滤器组合体应当具有超过10的PF值,因为这提供非常好的压力损失和透过之间的平衡。优选地,空气过滤器组合体的PF值是至少20,且更优选地,空气过滤器组合体的PF值是至少30,因为这允许其中可使用过滤器组合体的系统的更优的整体性能。

[0058] 在大多数应用中,膜形成较大系统的部分,所述较大系统例如用于清洁室的系统(或用于清洁室的通风/空气过滤系统,设备等)。在一些情况中膜安排在模块中(如其他地方描述)但是在所有情况中,膜通过提供对于整个系统的运行必需的系统的性质或功能而成为整个系统的必需部件。例如,由于污染,不经过适当的空气过滤的清洁室将是完全无用的,且如果需要的空气过滤器不在适当位置,医疗器械将是无用的,因为这将允许器械的污染或甚至将疾病从一位患者转移至另一位。

[0059] 优选的膜具有约200 μm 或更小的厚度,优选地约75 μm 或更小,例如小于50 μm 。更薄的膜具有潜在的较低的压力损失的优势。优选地膜具有至少5 μm 的厚度且优选地至少10 μm 的厚度,例如至少25 μm 。较厚的膜提供增加的可靠性和强度。此外,独立式膜通常需要比支撑膜需要的更高的厚度。

[0060] 根据本发明的膜可以通过几种方法制备。在优选的实施方式中,根据本发明的亲水性多孔聚合物膜通过将至少一种聚乙烯(优选地UHMWPE和HMWPE中的至少一种)和任选地如其他地方讨论的附加组分与溶剂混合以形成混合物而制备。然后将混合物挤出并除去溶剂。优选地,在拉伸基件之前通过蒸发除去溶剂。这样,产生了具有独特的多孔结构的基件,其在最后拉伸操作中增强了纤维丝网的高度有利的层状结构的形成。在例如组分和范围方面优选的实施方式与前面提到的本发明的这一实施方式相同且因此在本说明书中的其他地方描述。关于制备的更多的方面是本领域已知的且例如在US 5,376,445、US 5,370,889和US 5,507,993(通过引用并入本文)中描述。

[0061] 混合物可以是高度粘稠的液体,通常处于凝胶或乳液的形式。如本文所用术语挤出包括本领域已知的挤出技术,诸如凝胶技术、溶剂挤出等。在一个实施方式中,混合物在挤出机(如具有一个或多个螺杆的挤出机)内部形成以将混合物加工成高粘度的块,如凝胶或乳液,将该块通过模头拉出,产生厚的带状物。通过蒸发或提取从带状物中除去溶剂以形成基件。在本方法的一个实施方式中,溶剂在拉伸之后被除去。

[0062] 如上所述制备的基件可以直接被用作根据本发明的膜,且因此本身是根据本发明的膜。然而,为了提高比强度、孔隙率、孔径并降低每单位面积的膜的成本,优选地,基件以至少10倍的面积拉伸以形成膜。拉伸可以分批进行或连续进行。发现通过在机器方向2.5-10倍和纵向3-10倍双轴拉伸是有利的,因为这易于导致膜性能的合适的组合。令人惊

奇地发现在机器方向以相对低的速率进行拉伸是高度有利的。通常,包含 UHMWPE 的根据本发明的双轴拉伸的膜在机器方向显示约 7MPa 或更高的抗张强度,优选地约 10MPa 或更高的抗张强度。如果需要非常高的强度,膜可以具有约 40MPa 或更高的抗张强度,通常通过膜或基底材料的压延 (calendering) 实现。提高抗张强度的另一方法是在挤出过程中使用石蜡油作为溶剂随后通过提取除去石蜡油。高强度允许薄得多的膜和 / 或在使用中不需要刚性支撑的膜。然而,压延 (以及使用石蜡油作为溶剂) 还易于增加膜中的压力损失。此外,对于这些聚乙烯膜在机器方向的断裂延长率通常在 10-30% 的级别。这允许在使用中的大变形 (弹性变形) 而不损坏膜的性能。

[0063] 在挤出之前混合物中的固体含量对于膜的可加工性以及最终的膜的性能是重要的。当混合物中干的成分 (即,聚烯烃聚合物和任选地添加剂的总和) 是干的成分和溶剂的总重量的约 5 至 30wt-% 时获得良好的特性组合。然而当混合物中干的成分是干的成分和溶剂的总重量的 10 至 25wt-% 时实现最佳特性组合。添加剂是官能化合物诸如例如流变改性剂 (例如油)、着色剂和填充剂 (即,加入的惰性元件例如来减少膜的重量或成本)。添加剂可以例如被添加到混合物中以提高可加工性或影响最终的膜的性质。添加剂也可以在拉伸之后例如作为化学或物理键合的覆盖层而添加。

[0064] 加工方式 (挤出 / 拉伸) 比传统溶剂浇铸法产生的膜更有利。溶剂浇铸膜需要较高的成本和界限非常分明的平的支撑用于使浇铸均等地覆盖表面,以获得一致的膜厚度。本实施方式中描述的方法不需要支撑以制备膜,或如果需要可以使用低成本的支撑,像无纺支撑。

[0065] 本发明的多孔聚乙烯膜可以被用于其中需要气体过滤的许多应用。

[0066] 在本发明优选的实施方式中,多孔聚乙烯膜被用于在以下中的气体的颗粒过滤: HVAC 单元,清洁室 (新的空气、循环空气或释放空气),真空清洁机,空气过滤单元或医疗设备。气体过滤介质可以被用作用于任何终端用途的应用的过滤介质。例如,气体过滤介质可以被用作用于选自由以下组成的组的终端用途的应用的过滤介质:从气体除去颗粒、空气过滤应用、升温应用、袋室应用、食物、医疗和药物中的颗粒过滤、燃烧过程中的颗粒过滤、金属中的颗粒过滤和水泥中的颗粒过滤。从气体中除去颗粒包括诸如以下的工业:HVAC、HEPA 和 ULPA 清洁室、真空清洁、呼吸器、水泥、金属、食品、医疗、药物、加工流体和燃烧过程。

[0067] 需要的性能取决于膜的实际应用。三组主要的应用为 HRAE 过滤器、HEPA 过滤器和 ULPA 过滤器。对于 ASHRAE 过滤器,当空气以 5.3cm/秒的流速流经膜时通常要求具有至少 50% 且优选地至少 90% 的收集效率。收集效率使用具有 0.3 μm 粒径的邻苯二甲酸二辛酯测定 (符合美国军用标准 MIL-STD-282 (1956))。对于 HEPA 过滤器,在相同条件下通常要求具有至少 99.97% 的收集效率。对于 ULPA 过滤器,当空气以 5.3cm/秒的流速流经膜时在最易穿透粒径的收集效率应当是至少 99.9995%。收集效率使用具有 0.3 μm 粒径的邻苯二甲酸二辛酯测定 (符合美国军用标准 MIL-STD-282 (1956))。非常令人惊奇的是,对于根据本发明的具有大于 10 的 PF 值的多孔聚乙烯膜,这些要求可以实现。

[0068] 对于空气或 HEPA 过滤膜,对于具有尺寸在 0.01-0.3 μm 范围的颗粒,透过率通常作为粒径的函数改变,因为在这一范围内透过率易于经历最大值。对于根据本发明的膜,观察到当在 5.3cm/s 测定时,0.01-0.3 μm 范围内的最高透过率是具有约 0.05 μm 大小的颗

粒。这对于 DOP 以及对于 DEHS 是事实。在最高透过率的粒径也称作最易穿透粒径或 mpps。mpps 的透过率和 0.3 μ m 的透过率之间的差别优选地在几个 10log 尺度之内。

[0069] 在优选的实施方式中,膜通过如下制备:提供溶剂和聚乙烯的混合物(任选地具有上面讨论的一种或多种更多的组分)随后从混合物挤出膜并以至少 10 倍的面积拉伸膜。在拉伸之前或之后从膜中除去溶剂。在这一实施方式中,发现重要的是机器方向的拉伸是至少 2.5 倍且对于 70mm 的机器方向的起始尺寸,以小于 30mm/s 的变形速度进行机器方向的拉伸。优选地,对于 70mm 的机器方向的起始尺寸,以小于约 25mm/s 的变形速度进行机器方向的拉伸。更优选地,对于 70mm 的机器方向的起始尺寸,以小于约 15mm/s 的变形速度进行机器方向的拉伸,且特别有利的是当对于 70mm 的机器方向的起始尺寸,以小于约 10mm/s 的变形速度进行机器方向的拉伸时。该方法应当被进行以提供具有 0.2-5s/50ml 的 Gurley 数、至少 80% 的孔隙率和 0.5-15 μ m 的孔径的膜。令人惊奇地发现,拉伸基件的这一方法是实现具有开放的结构和微纤维与内部纳米纤维的结合的独特的多孔结构的一种方法,这在最终拉伸操作中提高了高度有利的纤维丝网的层状结构的形成。

[0070] 在工业规模上以分批过程或连续过程可以容易地制备膜过滤器。令人惊奇地,发现在提供高收集率和非常低的压力损失的更优组合方面,MD 方向拉伸的时间(拉伸速度和拉伸倍数)似乎是重要的因素。

[0071] 本文描述的本发明的实施方式及其显然的变型的个别特征或特征的组合可以与本文描述的其它实施方式的特征结合或互相交换,除非本领域技术人员将立即认识到所得的实施方式实际上不可行。

[0072] 测试方法:

[0073] 孔径

[0074] 用 PMI 仪器测定的平均流量孔径基于透气度并使用润湿液。用 PMI 仪器的常用的平均流量孔径方法基于 ASTM F316-03。将直径 25mm 的样品用低表面张力液体(类型 Fluor Inert, FC-40)润湿并放置在支架中。差动气压(differential air pressure)从样品中除去润湿液。在这一润湿行程(wetrun)之后,应用干燥行程(干气流)。通过使用其中湿气流等于 50% 的干气流的压差,PMI 软件计算平均流量孔径。

[0075] 透气度:

[0076] Gurley 测试方法(根据 ISO 5636-5)涵盖膜对空气通过的阻力的测定。该方法适用于允许一秒内高达 50ml 或更多的空气通过。在这一测试中,使用来自 Gurley Precision Instruments 的 Gurley 透气度测定仪,类型 4110,以 0.1 秒的精确度记录时间,具有 50 毫升的汽缸容量,567 克的汽缸重量和 6.45 平方厘米的测量面积(1 平方英寸)。校准之后,沿着辊的宽度切割膜的一条。此外,平滑未损坏的试验样品被放置在夹板口并夹紧。在这一透气度测试方法中,不使用润湿液体。开始测量,且采用 0.1 秒的精确度测定时间,该精确度是 50ml 的空气通过测试样品所需要的。对于具有非常快的气体透过的膜,透过时间是对较高的空气体积而测定,比如说 300ml。还使用校准的孔口(来自 Gurley Precision Instruments),具有 10 倍的限定。当安装这一孔口时,应用 100ml 的空气体积。

[0077] 厚度

[0078] 用 Mahr Millitron 测量厚度,其使用 0.5N 张力具有直径 12mm 足印。

[0079] 颗粒收集效率测试和压力下降

[0080] 颗粒收集效率通过自动检测器（型号 8160, 来自 TSI, Inc., St. Paul, Minn.）被测定。过滤介质的 6 英寸 (152.4mm) 直径的平板样品被附在具有水平安装的密封垫圈的过滤器支架中。圆形的过滤器支架具有两个区域, 允许气流和测试颗粒通过的中心测试区和阻止测试区和大气之间的气流泄露的外部防护区。两个区域的压差被调节至近零以致无外部空气泄露进入测试区。测试区的面积为约 100cm² (11.3cm 直径) (15 平方英寸 (4.4 英寸直径))。将邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 溶液雾化以产生多分散的气溶胶。然后将气溶胶颗粒根据它们的电迁移率进行分类以产生直径 0.02 至 0.5 微米的单分散颗粒。然后使颗粒穿过测试过滤器。两个凝结核颗粒计数器同时测定过滤器上游和下游的颗粒浓度以确定颗粒收集效率。将效率报告为过滤器收集的颗粒相对于上游测试颗粒的百分数。

[0081] 压力降低以水位计的 mm 记录。在 5.3cm/ 秒的介质表面速度下进行测试。

[0082] 当每个样品的无刮擦部分 (non-abraded section) 的颗粒收集效率大于 99% 时, 在效率测试中透过介质样品的颗粒被认为穿过样品的刮擦部分。

[0083] 在环境室温 (70° F.) 和湿度条件 (40%) 进行测试。在测试之前待测试的样品不调节到特定的温度和湿度条件。

实施例

[0084] 本发明将用下面的非限制性的实例说明。

[0085] 根据下面的一般方法制备多孔聚乙烯膜。

[0086] 将在萘烷中具有 1.5×10^6 g/ 摩尔的总重均分子量的 19wt-% 的 UHMWPE (9wt-%) 和 HMWPE (10wt-%) 的溶液在约 180°C 的温度下挤出。挤出机头安装有具有 1mm 开口的模头。将挤出的膜在淬火槽中冷却。通过在烘箱中蒸发将溶剂从凝胶膜中除去。在约 130°C 下, 将已从中除去溶剂的膜在机器方向 (MD) 和纵向 (TD) 同时拉伸。

[0087] 表 1: 聚乙烯膜的制备和实验数据

[0088]

	基准重量	拉伸速度** TD	拉伸速度** MD	拉伸倍数 TD	拉伸倍数 MD	厚度	Gurley*	平均孔径	孔隙率
	[μ m]	[mm/s]	[mm/s]	[-]	[-]	[μ m]	[s/100ml]	[μ m]	[%]
1	7.3	25	25	6	4.4	61.5	6.0	4.9	88%
2	8.4	5	5	6	4.4	97.3	4.0	6.2	91%
3	5.8	1	1	7	4	89.3	2.2	9.3	93%

[0089] * 用 1/10 孔口测定的 Gurley。

[0090] ** 对于具有 70×70mm 的起始拉伸面积的样品

[0091] 表 2: 聚乙烯膜的空气过滤性能

[0092]

	透过率	压力降低	颗粒过滤*
	[%]	[mm]	[-]
1	0.006	24.8	17
2	0.003	15.5	29
3	0.037	9.0	38

[0093] *使用具有 $0.3\mu\text{m}$ 粒径的邻苯二甲酸二辛酯测定(美国军用标准 MIL-STD-282(1956))。

[0094] 从表 2 观察到,对于几乎等效的膜 (equivalent membrane),拉伸速度的降低导致颗粒过滤极大的且非常令人惊奇的提高。

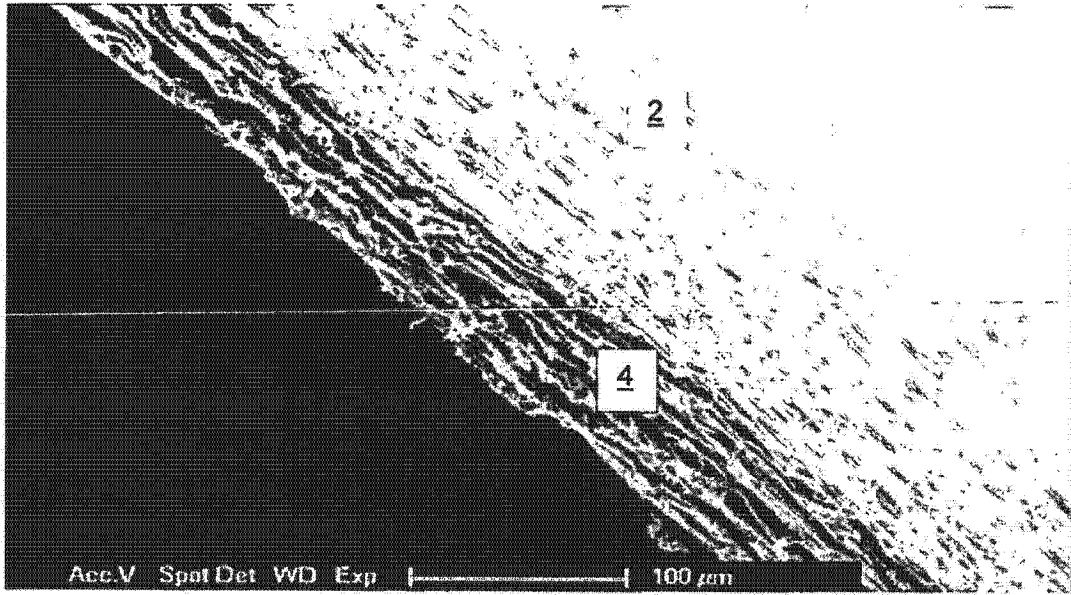


图 1

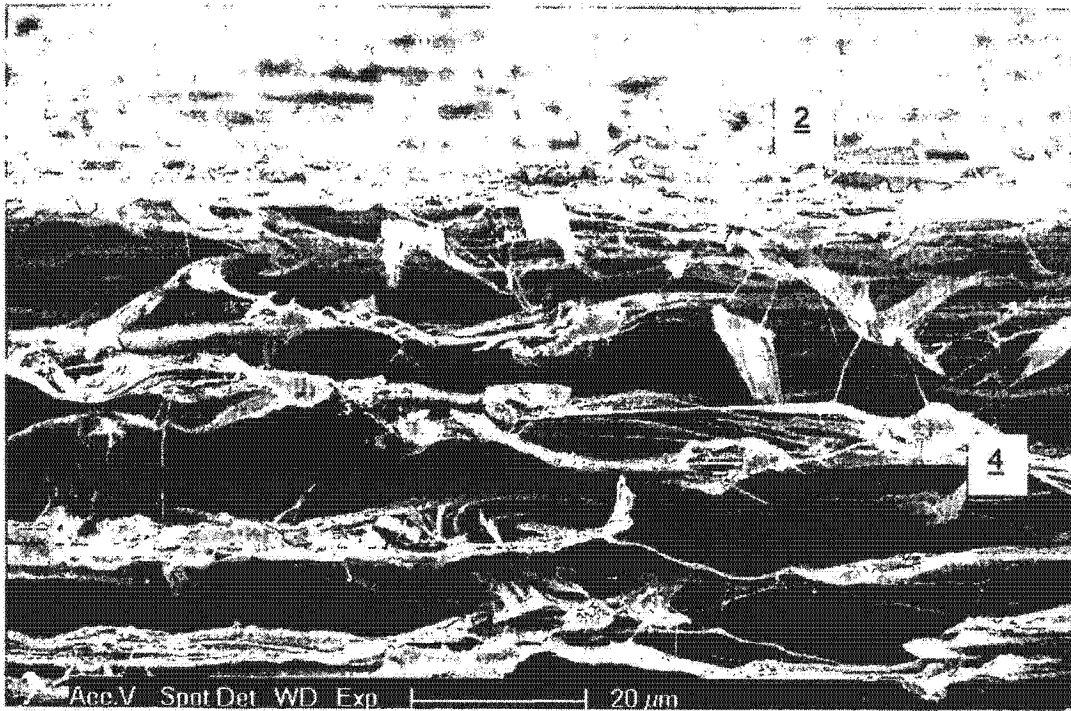


图 2

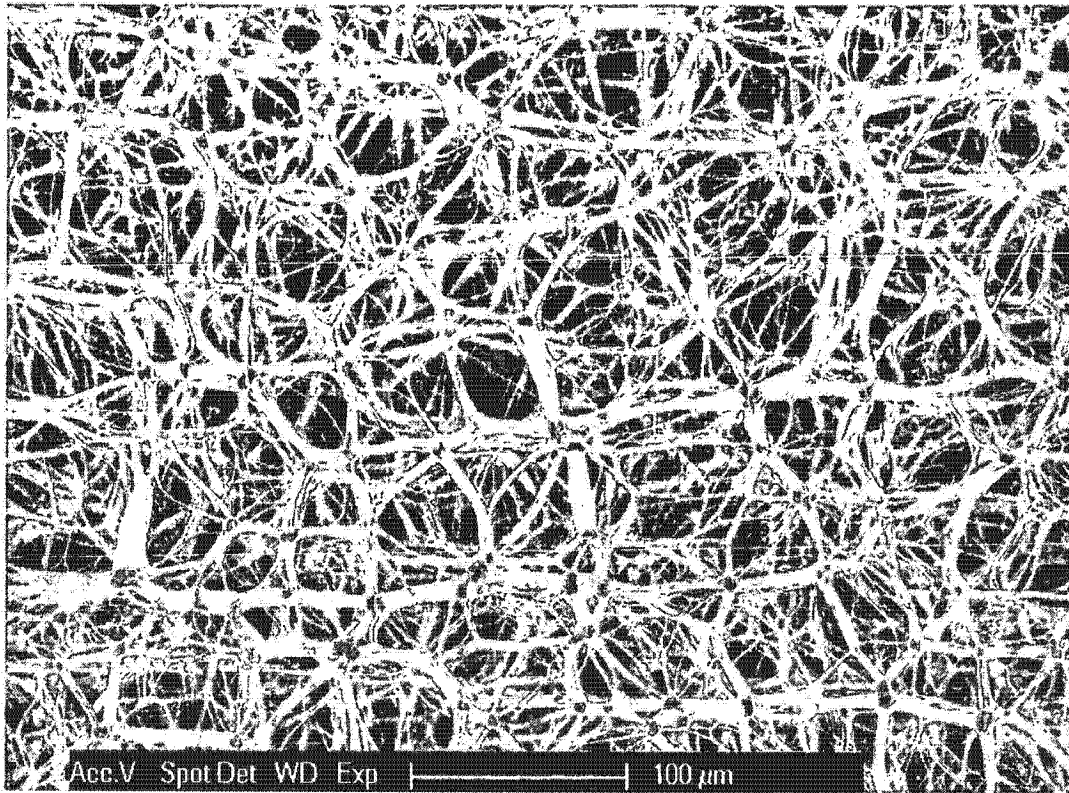


图 3

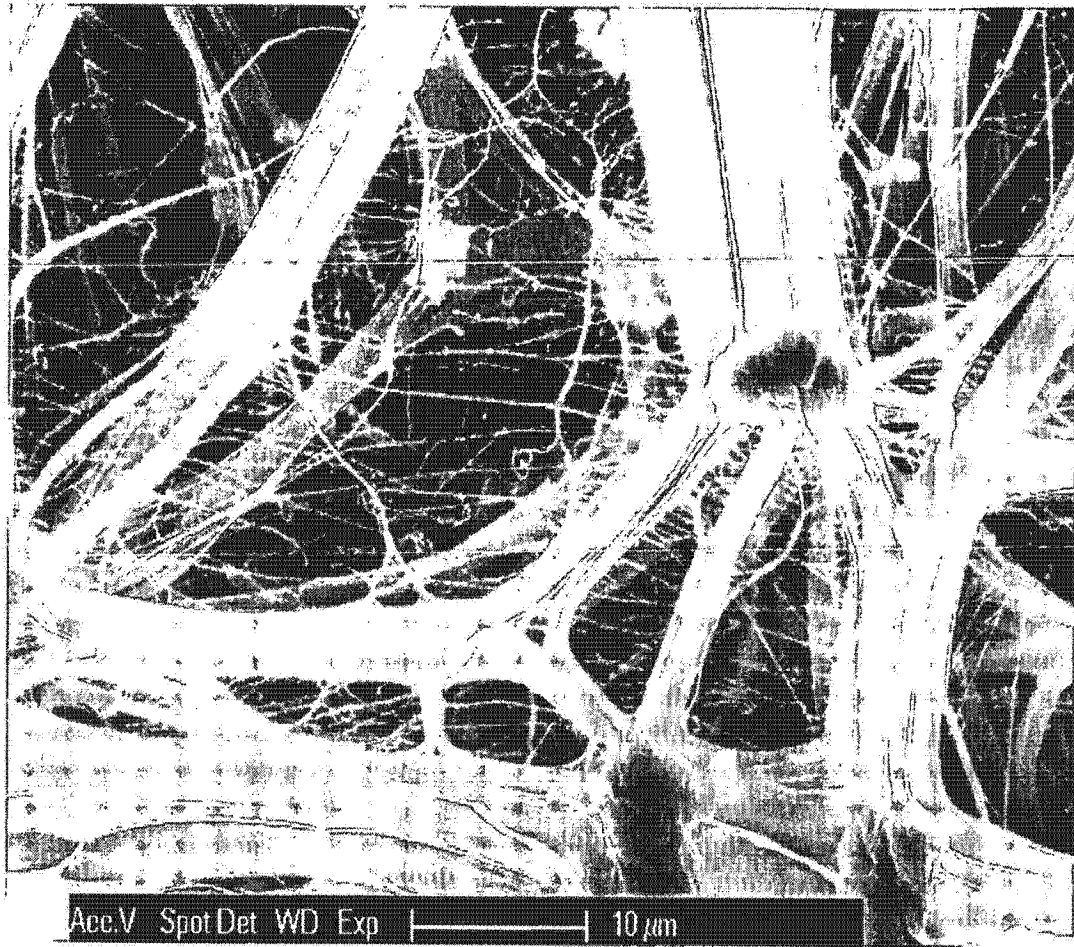


图 4

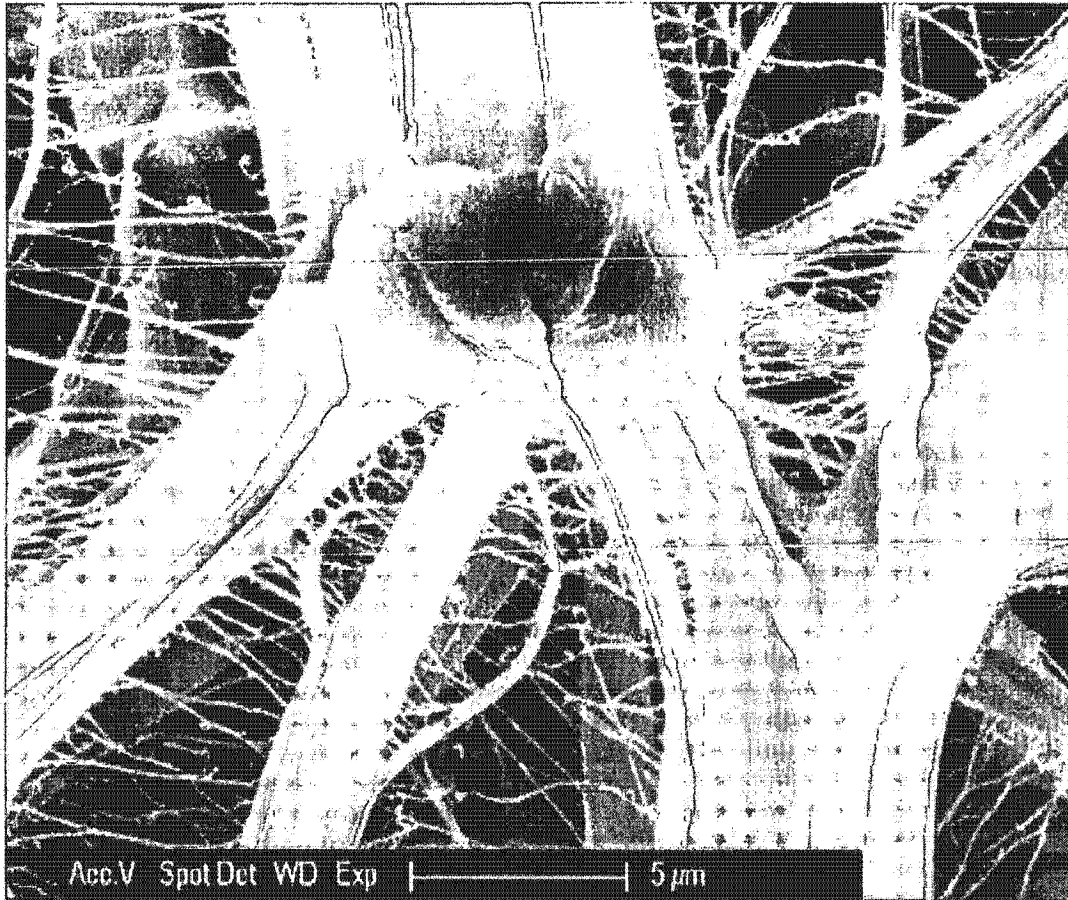


图 5

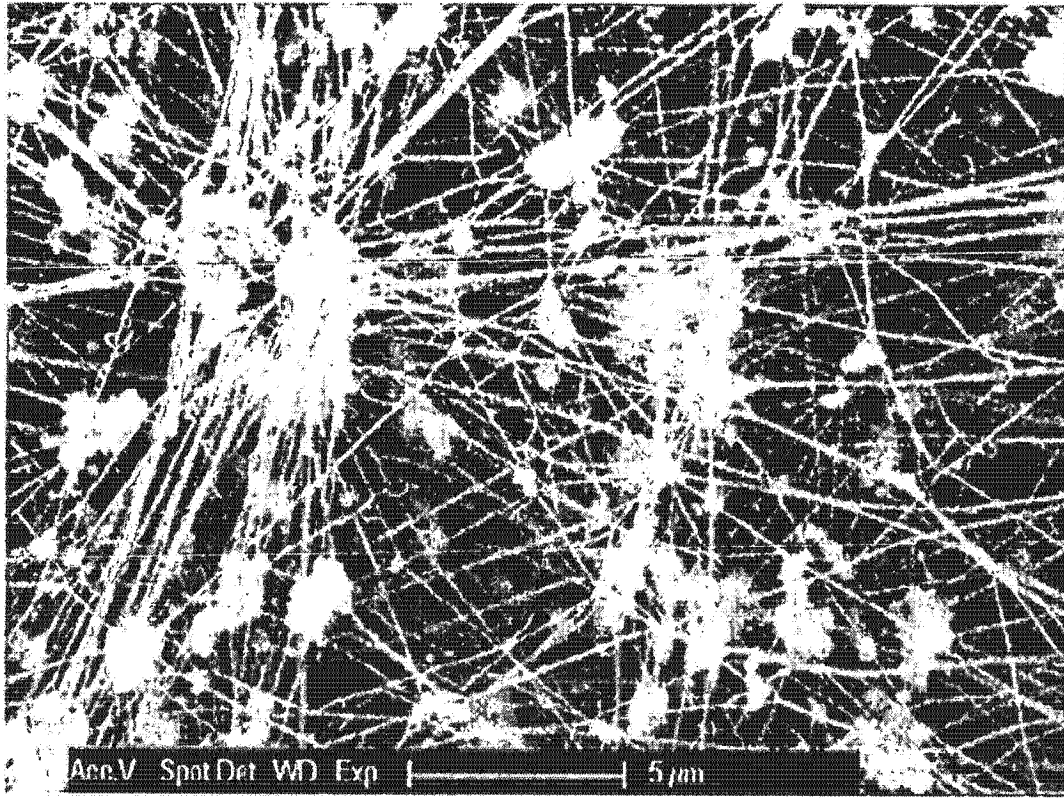


图 6

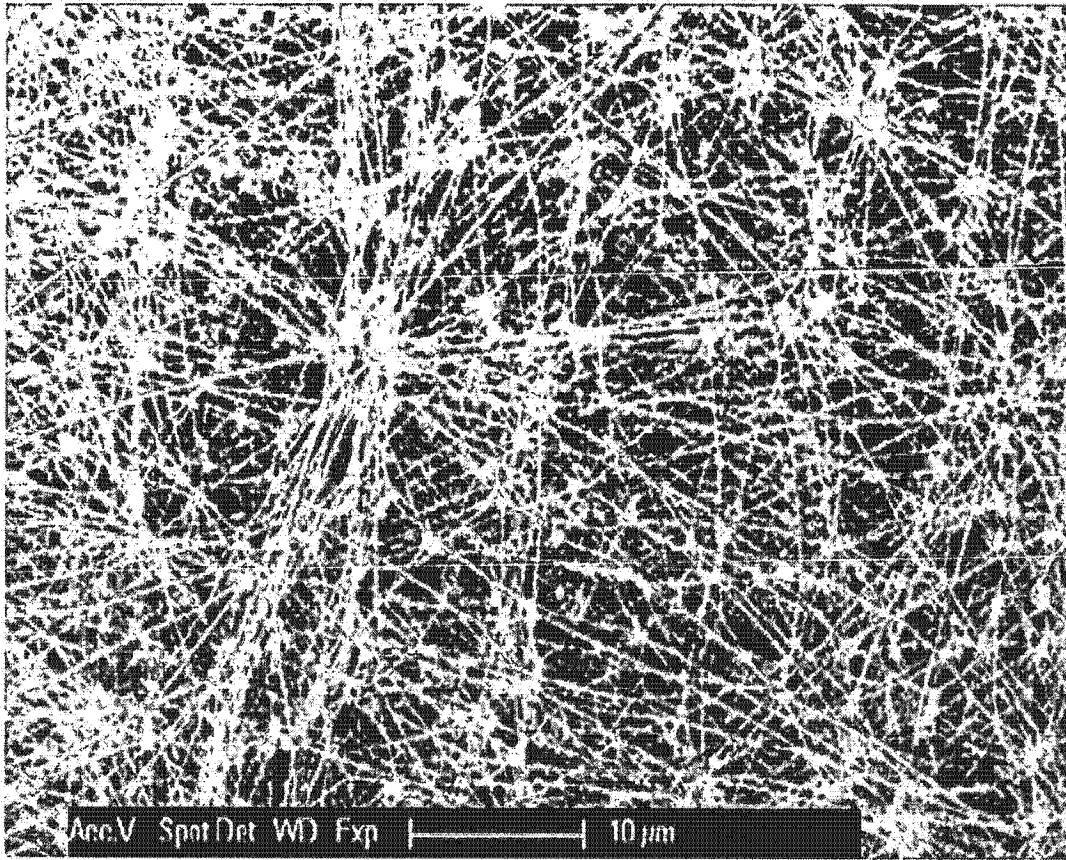


图 7