



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104014250 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 03

(21) 申请号 201410225293. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 03. 31

B01D 69/12 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01D 69/02 (2006. 01)

61/166, 879 2009. 04. 06 US

B01D 67/00 (2006. 01)

B01D 65/10 (2006. 01)

(62) 分案原申请数据

201080019968. 9 2010. 03. 31

(71) 申请人 恩特格里斯公司

地址 美国马萨诸塞州

申请人 苏威索力克西斯公司

(72) 发明人 阿尔科塔·约卡 文·阿娜塔·拉曼

马蒂亚斯·格贝特

克劳迪奥·奥尔达尼

亚历山德罗·吉耶米

(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 齐杨

权利要求书2页 说明书49页 附图2页

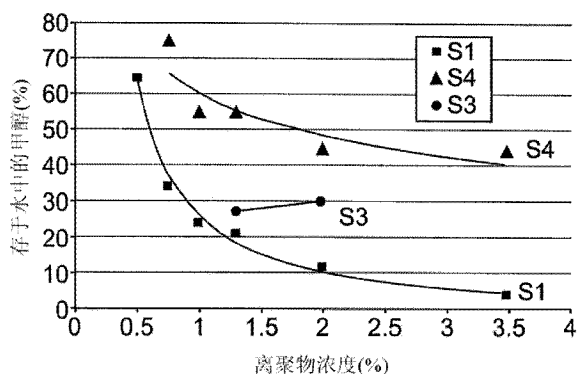
(54) 发明名称

微孔膜复合体

(57) 摘要

本发明揭示微孔膜复合体。这些微孔膜复合体经甲醇与水的溶液润湿且在水中经受高压釜处理后具有非去湿性。所述微孔膜复合体包括微孔膜载体,所述微孔膜载体在表面和孔上包括涂层,所述涂层包括具有酸性亲水性基团的非晶形离聚物,所述微孔膜复合体在水中经受高压釜处理后具有非去湿性,所述微孔膜复合体经含有甲醇和水的溶液润湿,且在使用 500 毫升异丙醇于 97, 905Pa 的压力下测量时,所述微孔膜复合体相比所述微孔膜载体具有 82% 或更小的流动损失。

离聚物浓度对甲醇可润湿性百分比



1. 一种微孔膜复合体,其包括:

微孔膜载体,所述微孔膜载体在表面和孔上包括涂层,所述涂层包括具有酸性亲水性基团的非晶形离聚物,所述微孔膜复合体在水中经受高压釜处理后具有非去湿性,所述微孔膜复合体经含有甲醇和水的溶液润湿,且在使用 500 毫升异丙醇于 97,905Pa 的压力下测量时,所述微孔膜复合体相比所述微孔膜载体具有 82%或更小的流动损失。

2. 根据权利要求 1 所述的微孔膜复合体,其中所述膜是多层的。

3. 根据权利要求 1 所述的微孔膜复合体,其中至少 90 重量%的所述离聚物由尺寸低于 200nm 的颗粒组成。

4. 一种在水中经受高压釜处理后具有非去湿性的甲醇水溶液可润湿性微孔膜复合体,包括:

表面积为  $10\text{m}^2/\text{g}$  或更高的微孔膜载体,所述微孔膜载体的表面和孔上具有涂层,所述涂层包括具有亲水性基团的离聚物,其中所述离聚物经交联,在使用 500 毫升异丙醇于 97,905Pa 的压力下测量时,所述微孔膜复合体相比未经涂覆微孔膜载体的平均异丙醇流动损失具有 82%或更小的平均异丙醇流动损失,且其中所述微孔膜载体的孔径为 0.45 微米或更小。

5. 根据权利要求 4 所述的甲醇水溶液可润湿性微孔膜复合体,其中所述膜是多层的。

6. 根据权利要求 4 所述的甲醇水溶液可润湿性微孔膜复合体,其中至少 90 重量%的所述离聚物由尺寸低于 200nm 的颗粒组成。

7. 一种微孔膜复合体,其包括:

额定孔径为 0.2 微米或更小的微孔膜载体和位于所述微孔膜载体的表面和孔上且包括非晶形交联氟化离聚物的一定量涂层,由此所述微孔膜复合体在水高压釜处理后具有非去湿性,且所述微孔膜复合体可经含甲醇的水溶液润湿,所述溶液中甲醇的量小于 80wt%;在使用 500 毫升异丙醇在 97,905Pa 的压力下测量时,所述微孔膜复合体相比未经涂覆微孔膜载体的平均异丙醇流动损失具有 82%或更小的平均异丙醇流动损失,所述交联氟化离聚物包括不含亲水性基团的交联剂基团。

8. 根据权利要求 7 所述的微孔膜复合体,其中所述氟化离聚物与包括双烯烃的交联剂交联。

9. 根据权利要求 7 所述的微孔膜复合体,其中所述离聚物具有介于 380 克/当量与 620 克/当量之间的当量重量。

10. 根据权利要求 7 所述的微孔膜复合体,其中所述微孔膜复合体具有 95 毫微摩尔/厘米<sup>2</sup>或更高的离子交换能力。

11. 根据权利要求 7 所述的微孔膜复合体,其中所述微孔膜载体是多层膜。

12. 根据权利要求 7 所述的微孔膜复合体,其中所述微孔膜复合体的平均密度计值是通过所述微孔膜复合体的经亚甲蓝染料染色试样的密度计读数确定,所述平均密度计值与所述经亚甲蓝染料染色的微孔膜复合体经以下处理后通过所述密度计确定的平均密度计值的差别在  $\pm 9\%$  的范围内:在介于 70°C 与 80°C 之间的温度下使含有 5000ppm 氟表面活性剂的异丙醇以至少 80ml/min 的流速流过直径为 47 毫米的所述经亚甲蓝染料染色的微孔膜复合体试样而与其接触 4 小时或更长时间。

13. 根据权利要求 7 所述的微孔膜复合体,其中所述微孔膜复合体的平均密度计

值是通过所述微孔膜复合体的经亚甲蓝染料染色试样的密度计读数确定,通过司徒登氏-t(Student-t)测试,所述平均密度计值与所述微孔膜复合体的所述经亚甲蓝染料染色的试样经以下处理后通过所述密度计确定的平均密度计值在95%置信界限下并无差异:在介于70℃与80℃之间的温度下使含有5000ppm氟表面活性剂的异丙醇以至少80ml/min的流速流过直径为47毫米的所述经亚甲蓝染料染色的微孔膜复合体试样而与其接触4小时或更长时间。

14. 根据权利要求7所述的微孔膜复合体,其中所述微孔膜复合体具有大于(1000升/大气压\*小时\*米<sup>2</sup>)的透水率。

15. 根据权利要求7所述的微孔膜复合体,其中至少90重量%的所述氟化离聚物由尺寸低于200nm的颗粒组成。

16. 一种微孔膜复合体,其包括:具有0.1微米或更小的孔且表面积为10米<sup>2</sup>/克的微孔膜载体,所述微孔膜载体的表面和孔径至少一种具有酸性亲水性基团的交联非晶形离聚物涂覆,

所述微孔膜复合体具有95毫微摩尔/厘米<sup>2</sup>或更大的离子交换能力且具有非去湿性,且在使用500毫升异丙醇于97,905Pa的压力下测量时,与未经涂覆微孔膜载体的平均异丙醇流动损失相比,其平均异丙醇流动损失为82%或更小,所述微孔载体上的所述交联非晶形离聚物的重量百分比介于25wt%与30wt%之间;且

所述微孔膜复合体的平均密度计值是通过所述微孔膜复合体的经亚甲蓝染料染色的试样的密度计读数确定,所述平均密度计值与所述经亚甲蓝染料染色的微孔膜复合体经以下处理后通过所述密度计确定的平均密度计值的差别在±9%的范围内:在介于70℃与80℃之间的温度下使含有5000ppm氟表面活性剂的异丙醇以至少80ml/min的流速流过直径为47毫米的所述经亚甲蓝染料染色的微孔膜复合体试样而与其接触4小时或更长时间。

17. 根据权利要求16所述的微孔膜复合体,其中所述微孔膜复合体是多层的。

18. 根据权利要求16所述的微孔膜复合体,其中至少90重量%的所述离聚物由尺寸低于200nm的颗粒组成。

## 微孔膜复合体

[0001] 本申请是申请日为 2010 年 3 月 31 日、申请号为 201080019968.9、发明名称为“非去湿性多孔膜”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请案交叉参考

[0003] 本申请案主张 2009 年 4 月 6 日根据申请人参考编号 200800038P 提出申请的美国临时申请案第 61/166,879 号的权益,其全部内容以引用方式并入本文中。

### 技术领域

[0004] 本申请涉及微孔膜复合体。

### 背景技术

[0005] 多孔膜用于过滤各种液体和气体并从这些流体去除污染物,例如颗粒、组织碎屑、细胞、微生物、气泡、凝胶颗粒等。这些多孔膜可从聚合组合物、金属、陶瓷和 / 或生物组合物形成,且可具有受控且可测量的孔隙率、孔径和孔径分布以及指定厚度。多孔膜可单独使用或可纳入过滤装置(例如筒)中,所述过滤装置可插入流体流中以实现从所述流体中去除颗粒等。

[0006] 多孔膜在化学上可耐受所过滤的流体且在过滤期间维持膜的强度、孔隙率、化学完整性和清洁性。例如,在制造微电子电路时,使用从聚合多孔膜制得的过滤器来纯化各种腐蚀性或化学活性工艺流体(液体、超临界流体和气体)以防止微粒污染物造成缺陷和电路故障。通常通过使工艺流体从位于多孔膜上游侧的较高压力区流经多孔膜到达位于多孔膜下游侧的较低压力区来实施流体过滤或纯化。由此,以此方式过滤的液体、气体和(甚至)超临界流体经受跨越多孔膜过滤器的压力降。

[0007] 对于液体来说,此跨越多孔膜的压力降或差压可导致位于多孔膜上游侧的液体具有高于位于多孔膜下游侧的液体的溶解气体水平。液体中的气体溶解性和 / 或气体压缩性发生改变,因为气体(例如空气)在较高压力液体中的溶解性高于较低压力液体。nucleate 当液体从膜过滤器的上游侧通过到达下游侧时,溶解气体可形成气泡,在颗粒或表面缺陷上成核,或从膜中的溶液中逸出从而导致液体脱气。可脱气的液体(脱气液体)通常用于制造半导体和微电子装置且可包含(例如)水、过氧化氢、SC1 和 SC2 清洁浴、臭氧化水、有机溶剂(例如醇)、光致抗蚀剂和抗反射涂层、显影剂、其它可任选地含有氧化剂的酸和碱水溶液和含有盐的溶液(例如缓冲氧化物蚀刻剂(BOE))。

[0008] 疏水性多孔膜不直接经水润湿且对于多孔膜上的水滴来说具有大于 90 度的接触角。使用疏水性多孔膜来过滤脱气液体可导致溶解气体在疏水性膜的各个位置和表面(包含内部孔表面和外部或几何表面)处从液体中逸出。疏水性多孔膜对气体的亲和力比对液体的亲和力大。从液体逸出的气体可积累并形成附着在疏水性多孔膜表面和孔上的气囊。当这些气囊的尺寸因液体持续脱气而增大时,其开始替代疏水性多孔膜孔中的液体,从而最终减小疏水性多孔膜的有效过滤面积。此现象通常称作疏水性多孔膜的去湿,因为疏水性多孔膜的经流体润湿或经流体填充部分逐渐转变成未经流体润湿或经气体填充的部分。

如果疏水性多孔膜发生去湿,则膜中此部分的过滤会停止并导致过滤器的总体过滤效率降低。

[0009] 可使用化学惰性过滤材料(例如特氟隆®(Teflon®))来防止膜在腐蚀性和化学活性流体中发生降解。与所述流体不相容的滤膜可经受降解,此可导致膜组合物的化学分解。膜降解可导致过滤器在使用期间释放出可提取材料,由此损害所过滤流体的纯度、完整性和清洁性。从含氟聚合物(例如 PTFE(聚四氟乙烯)或 PFA(聚四氟乙烯-共-全氟烷氧基乙烯基醚))制得的膜过滤器可用于这些应用中。含氟聚合物以其化学惰性和优良的抗化学侵蚀性而为人所熟知。含氟聚合物的一个缺点在于,其具有疏水性且因此从所述聚合物制得的多孔膜难以经水性液体或表面张力大于所述膜的表面能的其它流体来润湿。为利用水或水性流体润湿疏水性膜的表面,现行实践为,首先利用低表面张力有机溶剂(例如异丙醇)润湿膜表面,随后使多孔膜表面与水 and 有机溶剂的混合物接触,然后使此经交换膜与水或水性流体接触。此过程可产生大量必须处理掉的溶剂废物,且可因另外利用水来冲洗过滤筒而消耗大量水。或者,可在一定压力下利用水来润湿疏水性膜。此加压侵入过程对于密封孔膜来说是耗时、昂贵且无效的,且可导致薄多孔膜破裂。另外,此过程不能确保水完全侵入膜中的大部分孔中。

[0010] 与疏水性多孔膜相比,亲水性多孔膜在与水性液体接触后自发润湿,因此不需要使用润湿膜表面的处理过程。即,为利用水润湿亲水性膜表面,不需要使用有机溶剂或加压侵入或机械能(例如通过搅拌)来实施预处理。

[0011] 莫亚(Moya)在美国专利第 6,354,443 号(其全部内容以引用方式并入本文中)中揭示了对多孔膜(例如聚全氟碳膜)的修饰和表征,所述多孔膜经结合全氟碳共聚物组合修饰以赋予整个表面非去湿性。使多孔膜衬底或载体与存于溶剂或稀释剂中的全氟碳共聚物组合接触。利用用于所述共聚物的溶剂或稀释剂从表面去除过量的全氟碳共聚物组合。溶剂或稀释剂不会去除与膜表面结合的全氟碳共聚物组合。然后对表面与共聚物组合结合的膜进行热处理以改进膜衬底与表面修饰性全氟碳共聚物组合间的结合。全氟碳共聚物组合物的使用浓度和量应使得膜表面完全修饰同时避免膜孔的实质性阻塞或堵塞。与跨越未经修饰膜的压力降相比,表面经修饰多孔膜的压力降的增加不会超过 25% 以上。可通过使用亚甲蓝染料进行染色来确定表面完全修饰。

[0012] 施拖克(Steuck)在美国专利第 4,618,533 号中揭示从多孔聚合膜形成的复合多孔膜,在所述多孔聚合膜上直接涂覆有未氟化的交联聚合物。复合多孔膜可保持多孔聚合膜的孔隙率。复合多孔膜是从多孔聚偏二氟乙烯膜形成,所述多孔聚偏二氟乙烯膜直接经由单体形成且与丙烯酸羟基烷基酯交联的聚合物涂覆。

[0013] 莫亚在美国专利第 5,928,792 号中揭示制造表面经全氟碳共聚物组合完全修饰的多孔膜产品的方法。使多孔膜衬底与含有全氟碳共聚物组合物的溶液接触以使组合结合到衬底表面上。使衬底经受机械力以去除过量全氟碳共聚物组合且然后进行热处理。

[0014] 莫亚在美国专利第 6,179,132 号中揭示从多孔聚全氟碳膜衬底形成的多孔膜,所述多孔聚全氟碳膜衬底的表面经全氟碳聚合物组合修饰。直接利用水润湿经修饰表面。

[0015] 莫亚在美国专利第 7,094,469 号中揭示从含氟聚合物衬底形成的多孔或非多孔膜或物件,所述含氟聚合物衬底的表面经具有亲水性官能团的固定化(例如通过交联和/

或接枝) 氟碳化合物修饰以使表面与未经修饰衬底相比具有改进的亲水特性。经修饰表面在经水性流体润湿后具有非去湿性或由水性流体直接润湿。含氟聚合物衬底可为多孔膜或可为非多孔物件。固定化氟碳化合物是从具有式:  $[T-SO_2Y-SO_2T'] M^+$  的单体形成, 其中 T 和 T' 是相同或不同的且包括具有至少一种活性聚合功能(例如不饱和)的有机基团或可打开环;  $M^+$  包括无机阳离子。

[0016] 莫亚在美国专利第 7, 112, 363 号中揭示从含氟聚合物衬底形成的多孔或非多孔膜或物件, 所述含氟聚合物衬底的表面经具有亲水性官能团的交联或具支链氟碳聚合组合物修饰以使表面与未经修饰衬底相比具有改进的亲水特性。含氟聚合物衬底可为多孔膜或可为非多孔物件。提供包括具有亲水性官能团的交联氟碳(例如全氟碳)聚合组合物的表面, 其具有连接桥或交联且所述连接桥或交联具有含磺酰基或羰基并结合各聚合链。

[0017] 莫亚在美国专利第 7, 288, 600 号中揭示具有亲水性官能团、与氟化交联基团交联、且从氟碳聚合物前体形成的交联氟碳聚合组合物, 其是热稳定和化学稳定的且亲水性强于其氟碳聚合物前体。与全氟化交联基团交联的交联全氟碳聚合组合物在与高反应性试剂接触时具有抗降解稳定性, 所述高反应性试剂是(例如)含有碱(例如氢氧化铵)、氧化剂(例如过氧化氢或臭氧)和水且 pH 大于约 9 的液体组合物, 例如专用清洁(SC)溶液, 例如在制造电子组件期间使用的 SC1。根据美国专利第 7, 288, 600 号, 含有未全氟化有机基团的交联部分在与这些试剂接触后发生降解, 且这些未全氟化化学交联被破坏从而使交联聚合物损失其初始交联度。所揭示具有亲水性官能团的交联氟碳聚合组合物具有连接桥或交联, 所述连接桥或交联具有含磺酰基或羰基的基团并接合各聚合链, 其可包含接合聚合链中各部分的环。

[0018] 美国专利第 6, 902, 676 号(其全部内容以引用方式并入本文中)揭示可由水润湿的多孔亲水性膜, 所述亲水性膜包括上面浸渍有非晶形离聚物的多孔惰性载体, 所述亲水性膜的特征在于其透水率高于  $11/(h\ m^2\ atm)$ 、且在一些情形下高于  $5001/(h\ m^2\ atm)$ ; 所述离聚物呈非晶形式或结晶度低于 5% 且具有呈酸形式的亲水性基团。使用孔径为 0.2 微米且厚度为 40 微米且基于双向拉伸 PTFE 的戈尔泰斯(Goretex)膜。具有高渗透率的膜含有 0.5 重量%到 10 重量%的经浸渍离聚物量(载体+离聚物)。在使用 20 重量%离聚物到 30 重量%离聚物时, 发现具有部分气密性和具有完全气密性的膜。此专利揭示(全)氟化离聚物可发生交联但可通过实施交联获得的膜展示低于未交联多孔膜的透水率, 并且这取决于交联实体。其进一步揭示交联使得涂覆载体壁的离聚物量有所增加。此专利中的两个工作实例阐述使用氟化溶剂来制备交联多孔膜, 所述氟化溶剂含有分别占经浸渍微孔膜总质量 16wt%的离聚物和 33 重量%的离聚物。

[0019] 贝内兹拉(Benezra)在美国专利第 4, 470, 859 号中揭示在多孔衬底(例如网状电极或过滤器)上从分散的全氟碳共聚物形成亲水性涂层的方法; 所述涂层未经交联。根据贝内兹拉, 所述涂层中采用的全氟碳共聚物的当量重量应不超过约 1500, 以合理地确保存在足够的基于或衍生自磺酰基和/或羰基的官能团, 从而使多孔或微孔衬底具有亲水性。另外, 贝内兹拉揭示, 如果在每单元共聚合全氟碳化合物中存在充裕官能团, 则施加到多孔或微孔衬底的涂层可过度溶于(例如)水性流体中, 或可由与所述涂层接触的材料强烈侵蚀。贝内兹拉揭示, 如果共聚合全氟碳化合物的侧链官能团是基于或衍生自羰基, 则所用全氟碳共聚物的当量重量不小于约 900, 且如果侧链官能团是基于或衍生自磺酰基, 则不小于

约 950。

[0020] 贝内兹拉进一步揭示涂层分散液应具有足够粘度以在去除分散介质时相对易于保持在微孔基本结构内,从而在微孔衬底基础结构的实质上所有表面上保持全氟碳共聚合涂层。根据贝内兹拉,如果在分散介质去除期间开放式微孔衬底内的分散液或溶液由于粘度或其它原因似乎可能会流出,则在去除分散介质或溶剂期间利用翻滚技术可有助于将全氟碳共聚物保持于基础结构内。或者,贝内兹拉揭示,可通过在基础结构内原位沉淀共聚合全氟碳化合物来增强全氟碳共聚物在微孔衬底基础结构的表面上的沉积。膜表面上保留所述大量涂层可产生低透水性,尤其对于孔径为 0.2 微米或更小的微孔膜来说。

[0021] 美国专利第 6,576,100 号揭示当量重量为 380-1300 克 / 当量的交联磺酸氟化离聚物,其包括数量可(例如)产生指定当量重量的单体单元,所述单体单元衍生自一种或一种以上含有至少一个乙烯不饱和基团的氟化单体和含有磺酰基的氟化单体单元  $-SO_2F$ 。根据揭示内容,通常,磺酸基团的量越大,则离聚物的当量重量越低,且在电化学应用中的离子交换能力和催化应用中的催化剂活性两种应用方面离聚物的应用效率越好。根据揭示内容,在电化学应用(例如燃料电池)中,离聚物导电率与离聚物的水分保持直接相关。根据此专利,存在较高量的离子基团会增加离子导电率且在一定限值内提高聚合物能够维持的水量。

[0022] 巴奇诺(Bacino)在美国专利第 7,306,729 号中揭示可构建为复合过滤器或复合通孔的多孔 PTFE 膜,此是通过(例如)使用一个或一个以上可向膜提供支撑或保护的额外层使膜层化来达成。一或多个额外层可与膜结合或可不与膜结合,此取决于最终使用要求。根据巴奇诺,可通过各种技术使这些膜具有亲水性(可在几乎没有压力下经水润湿),以使其可用于涉及(例如)过滤水性流体的液体过滤应用中。根据本说明书,通过浸泡于 1% 聚乙烯醇(PVA)存于异丙醇/去离子水的 50/50 混合物中的溶液中来对多孔 PTFE 膜进行处理以使其具有亲水性。多孔膜上的 PVA 涂层在预计用于半导体处理中的清洁浴中的氧化性、高碱性和高温腐蚀性环境中将不稳定;因此预计在所述浴中的长期使用期间,经 PVA 涂覆的多孔膜将去湿且变为疏水性。

[0023] 因此,业内仍需要具有改进非去湿性特性的微孔膜,其经含有较低量有机溶剂的水溶液润湿,且具有良好流动特性。

## 发明内容

[0024] 已发现,通过(例如)使用辊式涂覆机将含有离聚物和交联剂的氟碳液体组合物分配到微孔膜载体中可在微孔膜上产生离聚物的交联涂层,所述微孔膜的液体流动损失低于利用相同氟碳液体组合物浸渍的微孔膜载体在相同液体中的流动损失。另外,通过分配氟碳液体组合物涂覆的微孔膜载体的流动损失可随氟碳溶剂中的离聚物浓度而可靠地变化。进一步发现,与分配于微孔载体上的由较高当量交联离聚物制得的涂层相比,分配于本发明形式微孔膜载体上的较低当量重量交联离聚物的相似涂层的可润湿性较小但具有更好的流动损失性质。

[0025] 本发明形式包含具有氟碳液体组合物涂层的微孔膜复合体,所述氟碳液体组合物包括氟化离聚物、自由基引发剂和交联剂且分配并固化于微孔膜载体的流体接触表面上。可活化微孔膜载体以将离聚物的可转化官能团转变成亲水性基团。微孔膜复合体在经受

水高压釜处理后具有非去湿性,且包括上面分配有至少一种当量重量介于 380 克 / 当量与 620g/ 当量之间的交联非晶形离聚物的微孔膜载体。离聚物是从包括氟碳溶剂、氟化离聚物和 / 或氟化离聚物前体、自由基引发剂和交联剂的涂覆溶液分配。涂覆溶液中离聚物前体的量应使得可利用可交联离聚物或可交联离聚物前体来涂覆微孔膜载体表面和微孔膜载体孔,以使最终微孔膜复合体经含有甲醇和水的溶液润湿、具有非去湿性、且与微孔膜载体相比流动损失为 82% 或更小。在本发明一些形式中,微孔膜复合体在 22.5℃ 下的透水率为 1000l/ 小时  $\text{m}^2\text{atm}$  或更高。

[0026] 本发明的一种形式包括可经含有甲醇和水的溶液润湿且在水中经受高压釜处理后具有非去湿性的高表面积微孔膜复合体。所述微孔膜复合体包括在流体接触表面上具有涂层的微孔膜载体,所述涂层包括离聚物和交联基团。微孔膜复合体涂层具有一定厚度,由此所述微孔膜复合体基于未经涂覆微孔膜的平均异丙醇流动时间具有 82% 或更小的平均异丙醇流动损失,其中微孔膜载体的额定孔径为 0.45 微米或更小且在一些形式中微孔膜载体的孔径为 0.2 微米或更小。在一些形式中,微孔膜载体具有多层结构。

[0027] 本发明另一形式是在微孔膜载体的流体接触孔和表面上具有包括非晶形氟化离聚物的交联涂层的微孔膜复合体。微孔膜载体上的薄交联涂层提供如下微孔膜复合体:其在水中经受高压釜测试后具有非去湿性且特征可为在 22.5℃ 下或在约 22.5℃ 下透水率大于 1000l/atm\*hr\* $\text{m}^2$ 。经涂覆微孔膜复合体可经含有甲醇的水溶液润湿。在本发明一些形式中,微孔膜复合体经在水中含有甲醇的溶液润湿,所述溶液具有小于 80wt% 甲醇,在一些形式中小于 60wt% 甲醇,且在其它形式中小于 35wt% 甲醇,且在其它形式中小于 15wt% 甲醇。在本发明一些形式中,微孔膜载体表面上的涂层的质量可为微孔膜复合体的介于约 25 重量%到约 30 重量%之间。在本发明其它形式中,微孔膜载体表面上的涂层的质量可为微孔膜复合体的介于约 2 重量%到约 30 重量%之间。在本发明形式中,经涂覆微孔膜复合体的离子交换能力可大于 60 毫微摩尔 / 厘米<sup>2</sup> 且在一些形式中大于 95 毫微摩尔 / 厘米<sup>2</sup>。交联离聚物涂层在微孔膜载体上的均匀性可通过经亚甲蓝染料染色的经涂覆微孔膜复合体的密度测定读数平均值来表征,且其中密度测定读数具有 0.4 或更小的相对标准偏差。在本发明一些形式中,交联氟化离聚物涂层可通过经亚甲蓝染料染色的经涂覆微孔膜复合体在与含有 5000ppm 3M™ 诺维克™ (Novec™) FC4432 氟表面活性剂的热 IPA 接触后的密度测定读数平均值来表征。在一些形式中,在 95% 置信界限下,此平均值与经亚甲蓝染料染色的经涂覆微孔膜复合体在与含有 5000ppm 氟表面活性剂的热 IPA 接触前的密度计读数平均值相比并无差异;在本发明一些形式中,使用含有氟表面活性剂的热异丙醇处理前和处理后的密度测定平均值的差介于 -9% 与 +9% 之间。

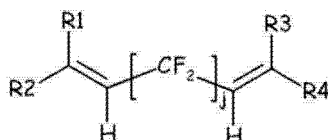
[0028] 本发明另一形式是非去湿性微孔膜复合体,其包括涂覆微孔膜载体的过滤表面的交联氟化离聚物涂层(交联部分不含有亲水性基团),所述微孔膜载体的孔径为 0.45 微米或更小,在一些情形下孔径为 0.2 微米或更小,且在其它情形下孔径为 0.1 微米或更小。微孔膜载体包括一个或一个以上支撑层和 / 或保留层。在本发明一些形式中,涂层占微孔膜复合体的 2 重量%到 30 重量%,在本发明其它形式中,微孔膜载体表面上的涂层的质量可为微孔膜复合体的介于约 25 重量%到约 30 重量%之间。在使用 500 毫升异丙醇在 97,905Pa 的压力下测量时,与未经涂覆微孔膜载体的平均异丙醇流动损失相比,微孔膜复合体的平均异丙醇流动损失为 82% 或更小。在本发明一些形式中,非去湿性微孔膜复合体

的特征在于,在约 14.2 磅/平方英寸 (97905.6Pa) 的压力下,500 毫升异丙醇于经涂覆微孔膜的 47 毫米直径试样上的异丙醇流动时间小于 4700 秒。涂层的均匀性应使得经亚甲蓝染色的微孔膜复合体的密度计读数具有相对标准偏差小于 0.4 的平均密度计值。经亚甲蓝染色的经涂覆微孔膜复合体在热 IPA 和 5000ppm 氟表面活性剂浴中处理至少 4 小时后的密度计读数平均值与经亚甲蓝染色的经涂覆微孔膜复合体在处理前的密度测定读数平均值并无差异。在本发明一些形式中,利用含有氟表面活性剂的热异丙醇实施处理前与处理后的密度测定平均值的差介于 -9% 与 +9% 之间。

[0029] 本发明形式包含含有氟碳液体介质的氟碳液体组合物,所述氟碳液体介质含有溶解或分散于其中的氟化离聚物,至少 90 重量%的氟化离聚物由尺寸低于 200 纳米 (nm) 的颗粒组成,在一些形式中颗粒尺寸低于 125nm,在其它形式中低于 40nm,在其它形式中低于 15nm。在本发明一些形式中,氟化离聚物的当量重量介于 380 克/当量与 620 克/当量之间。氟化离聚物包括含有乙烯基基团和可转化成亲水性基团的官能团的氟化单体单元,所述可转化基团是选自  $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{COF}$  和这些的组合组成的群组,其中 R 是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基或  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$  芳基。氟化离聚物另外包括衍生自双烯烃的单体单元,其选自式 (OF-1)、(OF-2)、(OF-3) 或其组合,其中 (OF-1) 是如以下结构所示:

[0030] (OF-1)

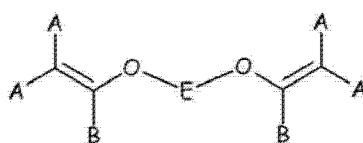
[0031]



[0032] 其中在 (OF-1) 的结构中, j 是 2 与 10 之间、优选介于 4 与 8 之间的整数,且 R1、R2、R3、R4 彼此相同或不同的为 H、F 或  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$  烷基或 (全) 氟烷基。(OF-2) 是如以下结构所示:

[0033] (OF-2)

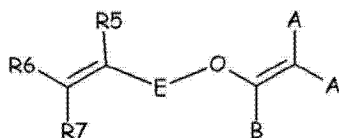
[0034]



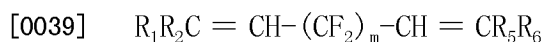
[0035] 其中在 (OF-2) 的结构中,每一 A 可彼此相同或不同且在每次出现时均独立地选自 F、Cl 和 H;每一 B 可彼此相同或不同且在每次出现时均独立地选自 F、Cl、H 和 ORB,其中 RB 是可部分地、实质上或完全氟化或氯化的具支链或直链烷基;E 是具有 2 到 10 个碳原子、任选地氟化的二价基团,其可插入有醚键;优选地 E 是  $-(\text{CF}_2)_m-$  基团,其中 m 是 3 到 5 的整数;(OF-2) 型双烯烃的一种形式是  $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_5-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 。(OF-3) 是如以下结构所示:

[0036] (OF-3)

[0037]

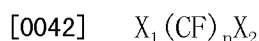


[0038] 其中在 (OF-3) 的结构中, E、A 和 B 具有与上文所定义者相同的含义; R5、R6、R7 彼此相同或不同, 其是 H、F 或 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 烷基或 (全) 氟烷基。在本发明一些形式中, 双烯烃具有式:



[0040] 其中:  $m = 2-10$ , R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> 彼此相同或不同且为 H 或 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 烷基。

[0041] 氟化离聚物另外包括碘和 / 或溴原子。在本发明一些形式中, 碘和 / 或溴原子在离聚物主链的末端位置, 碘和 / 或溴原子来自具有下式的氟碳链转移剂:

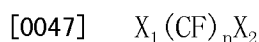


[0043] 其中 X<sub>1</sub> 和 X<sub>2</sub> 选自由 I、Br 和这些的组合组成的群组。在本发明一些形式中, 以离聚物计, 碘和 / 或溴原子的含量介于 0.1 重量% 与 5 重量% 之间。

[0044] 在本发明一些形式中, 氟化离聚物包括含有四氟乙烯的单体单元、含有乙烯基基团和可转化成亲水性基团的官能团的氟化单体单元, 可转化成亲水性基团的官能团选自由 -SO<sub>2</sub>F、-COOR、-COF 和这些的组合组成的群组, 其中 R 是 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基或 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基。氟化离聚物另外包括衍生自具有下式的双烯烃的单体单元:



[0046] 其中:  $m$  是 2 与 10 之间的整数, R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> 彼此相同或不同且为 H 或 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 烷基。氟化离聚物另外在主链末端位置包括碘和 / 或溴原子, 碘和 / 或溴原子来自具有下式的氟碳链转移剂:



[0048] 其中 X<sub>1</sub> 和 X<sub>2</sub> 选自由 I、Br 和这些的组合组成的群组。

[0049] 在本发明一些形式中, 含有烯基基团和可转化成亲水性基团的官能团的氟化单体单元具有下式:



[0051] 在本发明形式中, 氟碳液体组合物可另外包括交联剂和自由基引发剂。在本发明一些形式中, 交联剂可为或是下式的双烯烃:



[0053] 其中:  $m = 2-10$ , R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> 彼此相同或不同且为 H 或 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 烷基。自由基引发剂可为或是有机二烷基过氧化物且优选是 2, 5-二(叔丁基过氧基)-2, 5-二甲基己烷。

[0054] 在氟碳液体组合物的一些形式中, 至少 95 重量% 的氟化离聚物可由尺寸低于 200 纳米 (nm) 的颗粒组成, 在其它形式中颗粒尺寸 125nm, 在其它形式中氟化离聚物粒径低于 40nm, 且在其它形式中粒径小于或低于 15nm。在液体组合物的其它形式中, 至少 99 重量% 的氟化离聚物可由尺寸低于 200 纳米 (nm) 的颗粒组成, 在其它形式中颗粒尺寸低于 125nm, 在其它形式中粒径低于 40nm, 且在其它形式中粒径小于或低于 15nm。在本发明其它形式中, 液体组合物中至少 99 重量% 的氟化离聚物由尺寸低于 125nm 的颗粒组成。在液体组合物的其它形式中, 至少 99 重量% 的氟化离聚物由尺寸低于 40nm 的颗粒组成。在液体组合物的其它形式中, 至少 99 重量% 的氟化离聚物由尺寸低于 15nm 的颗粒组成。

[0055] 本发明另一形式是包括氟碳液体介质的氟碳液体组合物,所述氟碳液体介质含有溶解或分散于其中的可交联氟化离聚物,至少 90 重量%的可交联氟化离聚物由尺寸低于 200nm、优选低于 125nm、更优选低于 40nm、甚至更优选低于 15nm 的颗粒组成。在液体组合物的一些形式中,液体组合物另外包括交联剂和自由基引发剂。

[0056] 本发明形式包含经氟碳液体组合物涂覆的微孔膜载体。本发明另一形式是由经固化在膜上使氟化离聚物与双烯烃交联的氟碳液体组合物涂覆的微孔膜载体。在本发明又一形式中,表面和孔中具有经固化和交联离聚物的微孔膜载体的可转化基团经碱和酸活化以形成亲水性基团。

## 附图说明

[0057] 图 1 绘示存于水中的甲醇(用于润湿微孔膜复合体的溶液)的百分比对用于涂覆微孔膜复合体的离聚物浓度的曲线图,如实例 9 中所述。

[0058] 图 2 绘示美国专利第 6,902,676 号中经交联涂覆多孔膜的预计透水率(y 轴,单位为升/atm\*hr\*m<sup>2</sup>),所述多孔膜具有介于总重量(离聚物和 PTFE 载体)的 33%到总重量(离聚物和 PTFE 载体)的 16%之间的 588 克/当量 EW 的离聚物(箭头显示这些点)。

[0059] 图 3 实例 22 中各自经亚甲蓝染料染色的上游背衬层、核心层和下游背衬层的照片的线性代表图。阴影均匀性和阴影密度(高密度的较深灰色阴影代表原始照片中的较深蓝色)代表照片中这些层的蓝色。

## 具体实施方式

[0060] 在阐述各种组合物和方法时,应理解,由于其可变性,本发明并不限于所阐述的特定分子、组合物、方法或方案。还应理解,本说明书中所使用的术语只出于阐述特定形式和实施例的目的而非打算限制本发明的范围,本发明的范围只由所附权利要求书限定。

[0061] 还必须注意,除非上下文另有明确说明,否则本文和所附权利要求书中所用的单数形式“一”(“a”、“an”)和“所述”(“the”)包含多个指示物。因此,例如,在提及“氟化离聚物”时是指所属领域技术人员已知的一种或一种以上氟化离聚物和其等效物等。除非另有定义,否则本文所用的所有技术和科学术语均具有与所属领域技术人员通常所理解的含义相同的含义。与本文所述方法和材料相似或等效的方法和材料可用于实践或测试本发明实施例。本文提及的所有出版物均以引用方式并入本文中。绝不能由于所述揭示内容为先前发明而理解为承认本发明无权先于所述揭示内容。“任选”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,所述阐述内容包含事件发生的情形和事件不发生的情形。不论是否明确指出,本文所揭示的所有数值均可由术语“约”或“实质上”修饰。术语“约”或“实质上”通常是指所属领域技术人员视为等效于所列值(即,具有相同功能或结果)的数值范围。在一些实施例中,术语“约”或“实质上”是指所指定值的  $\pm 10\%$ ,在其它实施例中,术语“约”或“实质上”是指所指定值的  $\pm 2\%$ 。在阐述组合物和方法“包括”各种组份或步骤(理解为意指“包含但不限于”)时,所述组合物和方法也可“基本上由各种组份和步骤组成”或“由各种组份和步骤组成”,所述术语应理解为界定基本上封闭的成员群组或封闭的成员群组。

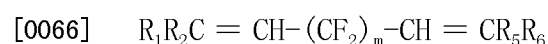
[0062] 在利用包括氟化离聚物或氟化离聚物前体、自由基引发剂、衍生自双烯烃的交联

剂和氟碳溶剂的溶液涂覆微孔膜载体期间,发现即使在小孔径载体上,也可制得可经含有甲醇和水的溶液润湿且具有非去湿性和高透水率的交联微孔膜复合体。这些微孔膜复合体可通过将离聚物和交联剂分配于微孔载体上来制得。这是意想不到的,因为已报道交联涂层在微孔膜载体表面上产生较多涂覆材料,预计此会降低透水率。一种或一种以上离聚物在涂覆溶液中的量和当量重量可提供与微孔膜载体相比具有高透水率和异丙醇流动损失为 82% 或更小的微孔膜复合体。另外发现,溶剂、离聚物或离聚物前体浓度和离聚物或离聚物前体粒径对于制造与微孔膜载体相比具有高透水率和异丙醇流动损失为 82% 或更小的可润湿微孔膜复合体来说是重要的。本发明形式中的微孔膜复合体具有非去湿性,且其流动损失或透水率使其可在各种制造环境中用于过滤应用。

[0063] 本发明形式包括可经含有甲醇和水的溶液润湿且具有非去湿性的微孔膜复合体。微孔膜复合体在微孔膜载体的流体接触表面和孔上具有交联涂层,所述涂层包括含有亲水性基团的非晶形氟化离聚物。在一些形式中,氟化离聚物具有非晶形主要部分和结晶或部分结晶的次要部分。微孔膜载体上涂层中的离聚物与疏水性基团发生交联。微孔膜复合体在水中经受高压釜处理后具有非去湿性且具有 27 达因 (dyne)/厘米<sup>2</sup> 或更高的表面能。

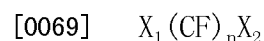
[0064] 本发明一种形式是可经含有甲醇和水的溶液润湿的微孔膜复合体,其包括微孔膜载体(孔径为 0.45 微米或更小,在一些形式中额定孔径为 0.1 微米或更小)和涂覆微孔膜载体表面(包含载体孔)且包括非晶形交联氟化离聚物的涂层。微孔膜载体上的交联涂层使得在使用 500 毫升异丙醇在 97,905Pa 的压力下测量时,微孔膜复合体的平均异丙醇流动损失与未经涂覆微孔膜载体的平均异丙醇流动损失相比为 82% 或更小。在本发明一些形式中,微孔膜载体具有多层且包括一个或一个以上保留层和一个或一个以上支撑层。交联氟化离聚物可从包括四氟乙烯的氟化单体单元、含有烯系不饱和基团和可转化成亲水性基团的功能前体基团的氟化单体单元形成,所述前体基团选自由 -SO<sub>2</sub>F、-COOR、-COF 和这些的组合组成的群组,其中 R 是 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基或 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基。

[0065] 交联氟化离聚物可从不存在亲水性基团的交联基团形成,且在本发明一些形式中,交联剂是衍生自式 (I) 的双烯烃、包括式 (I) 的双烯烃或由式 (I) 的双烯烃组成:



[0067] 其中:  $m = 2-10$ ,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  彼此相同或不同或是 H 或 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 烷基。

[0068] 氟化离聚物可包含衍生自具有下式的氟碳链转移剂的碘和 / 或溴基团:



[0070] 其中  $X_1$  和  $X_2$  选自由 I、Br 和这些的组合组成的群组。

[0071] 在本发明一些形式中,含有烯系不饱和基团和可转化成亲水性基团的官能团的氟化单体单元可包括 CF<sub>2</sub> = CF-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F 单元、由 CF<sub>2</sub> = CF-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F 单元组成或基本由 CF<sub>2</sub> = CF-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F 单元组成。涂覆本发明形式中微孔膜表面和孔且具有亲水性基团的氟化交联离聚物涂层可提供可经含有甲醇和水的溶液润湿、离子交换能力大于 60 毫微摩尔 / 厘米<sup>2</sup>、在一些形式中大于 95 毫微摩尔 / 厘米<sup>2</sup> 的微孔膜复合体。有利地,在微孔膜上,本发明形式中的交联氟化涂层在氧化环境中较传统亲水化表面涂层(例如聚乙烯醇涂层)更加稳定。

[0072] 氟化合物或氟碳化合物是指至少一个碳氢键或至少一个碳键结氢由氟代替的化学化合物、聚合物、离聚物、链转移剂、交联剂、溶剂等。在本发明一些形式中,氟化合物

或氟碳化合物是指并非所有或基本上所有碳键结氢均由氟代替的化学化合物、聚合物、离聚物、链转移剂、交联剂、溶剂等。全氟化合物或全氟碳化合物是指其中所有或基本上所有碳键结氢均由氟代替的化学化合物,包含聚合物、离聚物、交联基团、链转移剂等。例如,全氟化可指化合物中的所有氢原子(除在被代替后会显著影响所存在特性基团的性质者以外)均由氟原子代替。全氟化组合物中可能存在一些残余氢化物;例如,占全氟化产物的 2 重量%以下,在一些情形下占全氟化产物的 0.25 重量%以下。例如,聚偏二氟乙烯是氟聚合物而非全氟化聚合物的实例,而 PFA、MFA、FEP、聚四氟乙烯 (PTFE)、这些的掺合物等是全氟化聚合物的实例。用于多孔膜的全氟化热塑性聚合物可包含但不限于全氟烷氧基(购自杜邦 (Dupont) 的特氟隆®PFA,购自大金 (Daikin) 的尼奥氟隆® (Ncoflon®) PFA,购自杜邦的特氟隆® PFA Plus)、全氟甲基烷氧基(购自苏威苏莱克斯 (Solvay Solexis) 的黑氟隆® (Hyflon®) MFA)、氟化乙烯丙烯(购自杜邦的特氟隆®FEP)和这些的共聚物。这些全氟化热塑性塑料具有化学抗性和热稳定性,因此从其制得的多孔膜相对于化学和热稳定性较低的聚合物具有明显优点。可用的其它有用热塑性氟聚合物可包含均聚物和共聚物,所述均聚物和共聚物包括尤其衍生自例如以下氟化单体的单体单元以及(任选地)一种或一种以上其它未氟化单体:偏二氟乙烯 (VF2)、六氟丙烯 (HFP)、氯三氟乙烯 (CTFE)、氟乙烯 (VF)、三氟乙烯 (TrFE) 和四氟乙烯 (TFE)。

[0073] 氟表面活性剂是指如下表面活性剂:表面活性剂中至少一个氢原子由氟原子代替或表面活性剂含有一个或一个以上氟原子。在本发明一些形式中,以 5,000 重量百万份数 (ppm) 存于异丙醇中的氟表面活性剂是 3M™ 诺维克™FC4432。诺维克™FC4432 是购自 3M™ 的非离子型聚合氟表面活性剂。

[0074] 位于微孔膜载体外表面和孔表面上的本发明一些形式中的氟化涂层或本发明其它形式中的全氟化涂层可通过以下方式表征:在涂覆、固化和活化步骤或作用后,润湿所述微孔膜复合体试样,且然后在利用含有甲醇和水的各种溶液进行润湿测试期间在半透明经涂覆微孔膜中寻找不透明斑点。在本发明一种形式中,涂层可通过在经涂覆微孔膜复合体的经亚甲蓝染色试样中寻找不透明斑点来表征。或者,可使用经亚甲蓝染料染色的微孔膜复合体的密度计读数差来表征涂覆微孔膜载体中液体接触表面的交联离聚物的均匀性。在一些实施例中,交联离聚物涂层的特征在于经亚甲蓝染色的经涂覆微孔膜复合体的密度计读数的相对标准偏差(标准偏差除以平均值)小于 0.40。在其它实施例中,交联离聚物涂层的特征在于经亚甲蓝染色的经涂覆微孔膜复合体的密度计读数的相对标准偏差小于 0.30。在其它实施例中,交联离聚物涂层均匀性的特征在于经亚甲蓝染色的经涂覆微孔膜复合体的密度计读数的相对标准偏差小于 0.06。

[0075] 本发明形式中的微孔膜复合体可通过以下方式利用亚甲蓝来染色:将经固化、活化(例如—SO<sub>2</sub>F 和/或—COF 等可转化前体官能团转变成—SO<sub>3</sub>H 和/或—COOH)的微孔膜复合体测试试样浸渍于异丙醇 (IPA) 中以润湿微孔膜复合体。然后可将湿润微孔膜复合体测试试样浸渍于亚甲蓝染料的 0.1% 水溶液中直到实现将微孔膜复合体测试试样表面染色。然后可在搅拌的同时在水、IPA 和水中依序洗涤经染色试样以从膜中去除过量染料。然后可干燥经亚甲蓝染色的微孔膜复合体并通过密度测定法进行评价。

[0076] 本发明形式包含非去湿性微孔膜复合体,其在微孔膜载体的表面和孔上包括交联

非晶形离聚物涂层,所述表面和孔经含有甲醇和水的溶液润湿。在本发明形式中,微孔膜复合体的表面能可为 27 达因 / 厘米或更高(经存于水中的约 80wt% MeOH 润湿)或约 27 达因 / 厘米或更高;在本发明一些形式中,微孔膜复合体的表面能可为 40 达因 / 厘米或更高(经存于水中的约 30wt% MeOH 润湿);在另外一些其它形式中,微孔膜复合体的表面能可为 50 达因 / 厘米或更高(经存于水中的约 15wt% MeOH 润湿);在其它形式中,微孔膜复合体的表面能可介于 40 达因 / 厘米与 50 达因 / 厘米之间。有利地,本发明形式中具有这些表面能的微孔膜复合体可用许多工艺化学物质迅速润湿,从而使含有所述微孔膜复合体的过滤器可在干燥状态下进行封装并运送到终端用户。呈干燥状态的含有微孔膜复合体的过滤器可通过消除预润湿和高压釜处理步骤来降低制造商的制造成本,且与较重的含水预润湿过滤器相比可降低运送成本。终端用户可从呈干燥状态的含有微孔膜复合体的过滤器受益,因为其可消除与溶剂更换和在调整预润湿过滤器时所生成的废物相关的停工时间和成本。

[0077] 在本发明形式中,微孔膜复合体在利用水进行高压釜处理后具有非去湿性,且另外具有涂层结构,其中在水高压釜处理后微孔复合体膜的水流动时间少于水高压釜处理前且微孔膜复合体保持非去湿性。

[0078] 在本发明形式中,位于微孔膜载体的液体接触表面上的包括交联离聚物的涂层的特征可通过光谱技术(如 FTIR)或通过光学方法(如反射)来确定。例如,在本发明一种形式中,利用指示涂层中亲水性基团的染料对经涂覆微孔膜载体进行染色,且在微孔膜复合体上的不同点处获取密度计反射率读数。在微孔膜复合体形式中,微孔膜载体上的交联离聚物涂层的特征可进一步通过其在化学处理后的性质来确定。例如,处理可包含在 70°C 与 80°C 之间的温度下使含有以重量计 5000ppm(百万分率) 3M™ 诺维克™ FC4432 氟表面活性剂的异丙醇以至少 80ml/min 的流速流过直径为 47 毫米的经亚甲蓝染色的微孔膜复合体试样而与所述微孔膜复合体接触 4 小时或更长时间。然后可比较经处理和未经处理的经涂覆微孔膜复合体的密度计读数或其它光谱特征。在本发明一些形式中,经涂覆微孔膜复合体在热表面活性剂处理后的密度计读数或其它特征性质(例如亲水性基团的 FTIR 透射强度)的平均值与经涂覆微孔膜复合体在此处理前特征性质的平均值相差不到  $\pm 9\%$ 。在本发明微孔膜复合体的一些形式中,通过司徒登氏 -t (Student-t) 测试确定,这些平均值(在热表面活性剂处理前和处理后的特征性质)在 95% 置信界限 (CL) 下并无差异。在本发明其它一些形式中,通过司徒登氏 -t 测试确定,这些平均值在 95% 置信界限下并无差异,且经涂覆微孔膜复合体在热表面活性剂处理后的密度计读数或其它特征性质的平均值与在此处理前特征性质的平均值相差不到  $\pm 9\%$ 。经涂覆微孔膜复合体中一些形式在处理后的密度测定读数或其它特征性质的平均值与经涂覆微孔膜复合体在处理前特征性质的平均值相差不到  $\pm 4\%$ 。在一些形式中,这些平均值在 95% 置信界限下并无差异,且经涂覆膜在处理后的特征性质的平均值与处理前的特征性质的平均值相差不到  $\pm 4\%$ 。

[0079] 本发明形式中可经含有甲醇与水混合物的溶液润湿且具有非去湿性的微孔膜复合体可具有高透水率。在 22.5°C 下在 47 毫米直径微孔膜复合体试样上测量时,尤其在水高压釜处理后测量时,本发明形式中基于水流动时间计算的微孔膜复合体的透水率可大于  $10001/\text{atm}\cdot\text{hr}\cdot\text{m}^2$ 。在本发明一些形式中,在 22.5°C 下在 47 毫米直径微孔膜复合体试样上测量时,基于水流动时间所计算的透水率大于  $12001/\text{atm}\cdot\text{hr}\cdot\text{m}^2$ 。在本发明其它形式中,在

22.5℃下在 47 毫米直径微孔膜复合体试样上测量时,基于水流动时间计算的微孔膜复合体的透水率大于  $1800\text{l/atm}\cdot\text{hr}\cdot\text{m}^2$ 。不希望受限于理论,在本发明微孔膜复合体形式中所达成的高透水率和较短流动时间表明,本发明形式中的微孔膜表面具有比其它经涂覆膜薄的交联涂层。另外,本发明形式中的微孔膜复合体具有交联离聚物涂层,其特征在于,经亚甲基蓝染色的复合体的密度计读数的相对标准偏差为 0.4 或更小,且根据水中高压釜测试这些复合体具有非去湿性性质。

[0080] 可使用美国专利第 6,902,676 号和美国专利第 6,576,100 号(这些专利的全部内容均以引用方式并入本文中)中所揭示的氟化离聚物、氟化单体、链转移剂、自由基引发剂和交联剂来涂覆本发明形式中的多孔膜。在本发明一些形式中,使用一种或一种以上具有相同或不同当量重量的呈  $-\text{SO}_2\text{F}$  和 / 或  $-\text{COF}$  形式的离聚物和溶剂(在一些形式中,溶剂包括氟碳溶剂)来形成包括离聚物的涂覆溶液。在本发明一些形式中,涂覆溶液可包含离聚物的溶液和离散颗粒,且在其它形式中,涂覆溶液可包含离聚物的离散颗粒。使用这些涂覆溶液来涂覆微孔膜载体。

[0081] 可通过在搅拌下将氟化离聚物或氟化离聚物前体溶于氟碳溶剂中、随后过滤或离心来获得含有小离聚物颗粒(200nm 或更小)的涂覆溶液。可在高速度下(例如在 10,000rpm 或更高速度下)执行约 2 小时的离心。由此分离最终离聚物残余物且获得包含小离聚物颗粒的透明液体组合物。可能会因共聚物在溶液中的当量重量和不溶性残余物而发生分级分离效应,此取决于所用氟碳溶剂。

[0082] 在将离聚物或离聚物前体分配于微孔膜载体表面上的过程中,所得离聚物液体溶液可产生改进的涂层特性。所述优点尤其包括:减少流动损失,可能执行流经涂覆而不阻塞孔和除涂覆膜外表面外还涂覆内部孔表面,从而得到优异的非去湿性特性。通过应用此制备方法获得的氟碳液体组合物涂覆溶液包括可交联氟化离聚物,其中至少 90 重量%的离聚物包括尺寸低于 200 纳米(nm)的离聚物颗粒、由其组成或基本由其组成,在本发明一些形式中离聚物颗粒的尺寸低于 125nm,在本发明的其它形式中离聚物颗粒的尺寸低于 40nm,且在本发明其它形式中离聚物颗粒的尺寸低于 15nm。

[0083] 在本发明一些形式中,氟化离聚物或氟化离聚物前体是以悬浮于、分散于或溶解于涂覆溶液溶剂中的胶体颗粒或凝胶颗粒形式存在。胶体颗粒或离聚物颗粒的尺寸可为约 200 纳米或更小,在一些形式中为约 40 纳米或更小,且在其它形式中为约 15 纳米或更小。小离聚物颗粒将微孔膜载体孔的堵塞降到最低并提供具有较低流动损失的微孔膜复合体。本发明一些形式中的氟化离聚物或氟化离聚物前体颗粒的尺寸可介于 10 纳米与 40 纳米之间或介于约 10 纳米与约 40 纳米之间。在本发明其它形式中,本发明一些形式中的氟化离聚物或氟化离聚物前体颗粒的尺寸可介于 10 纳米与 600 纳米之间或介于约 10 纳米与约 600 纳米之间。

[0084] 在本发明一些形式中,氟化单体单元可部分地与衍生自双烯烃的单体单元、自由基引发剂和任选地链转移剂反应以形成离聚物或离聚物前体。这些离聚物或离聚物前体可进一步与其它双烯烃和自由基引发剂反应以在微孔膜载体上形成交联离聚物涂层。权利要求书和说明书中所用术语“离聚物”包含氟化离聚物以及氟化离聚物前体。

[0085] 在本发明形式中,将涂覆溶液(在本发明一些形式中其可为氟碳液体组合物)分配到微孔膜载体的液体接触表面上。本发明一些形式中的涂覆溶液或氟碳液体组合物可包

括氟碳溶剂、氟化离聚物或离聚物前体颗粒、自由基引发剂、双烯烃交联剂和任选地链转移剂。氟化离聚物包括含有烯系基团和可转化成亲水性基团的官能团的氟化单体单元,且使氟化离聚物溶解或分散于氟碳溶剂中,以使得在本发明一些形式中,至少 90 重量%的氟化离聚物由尺寸低于 200 纳米 (nm)、在一些形式中低于 125nm、在其它形式低于 40nm、在其它形式中低于 15nm 的颗粒组成。氟化离聚物的当量重量介于 380 克 / 当量与 620 克 / 当量之间。在将涂覆溶液或氟碳液体组合物分配于膜载体液体接触表面上后,可使其固化并随后活化以将官能团转化成亲水性基团。

[0086] 用于涂覆溶液、离心和氟碳液体组合物的溶剂 (在本文中也可称作液体氟碳介质) 可包含溶剂化或分散氟化离聚物颗粒、交联剂、自由基引发剂和任选地链转移剂且还润湿微孔膜载体的溶剂。溶剂或液体氟碳介质可包括氟碳溶剂和任选地一种或一种以上溶剂化或分散离聚物、交联剂和自由基引发剂且润湿微孔膜的其它溶剂。溶剂或液体氟碳介质的实例可包含但不限于诺维克™ HFE-7100 (甲氧基九氟丁烷, 表面张力为 13 达因 / 厘米, 购自 3M™)、胶登® (Galden®) SV90 (全氟聚醚, 表面张力为 16 达因 / 厘米, 购自苏威苏莱克斯) 和其它相似氟化低表面张力溶剂、这些的组合或含有这些溶剂的混合物。在本发明一些形式中, 氟碳液体介质包括甲氧基九氟丁烷同分异构体  $(CF_3)_2CFCF_2-O-CH_3$  和 / 或  $CF_3CF_2CF_2CF_2-O-CH_3$ , 在一些情形下累积纯度超过 99% w/w。

[0087] 在本发明一些形式中, 氟碳液体介质包括全氟聚醚或由全氟聚醚的混合物组成。在本发明形式中, 全氟聚醚可具有通式  $F_3C-O-[CF_2-CF(CF_3)-O]_n-[CF_2-O]_m-CF_3$ , 其中 m 和 n 是整数,  $n > 0$  且  $m \geq 0$ , 每一全氟聚醚的分子量均介于 300amu 与 600amu 之间且沸点介于 20℃ 与 150℃ 之间。在本发明其它形式中, 氟化液体介质含有具有上式的全氟聚醚的混合物, 所述混合物的常见 (“平均”) 沸点介于 55℃ 与 135℃ 之间且下标 m 与 n 之间的平均比率 (m/n) 低于 0.05。液体氟碳介质组合物的一种形式含有具有上式的全氟聚醚的混合物, 每一全氟聚醚的分子量介于 400amu 与 600amu 之间, 所述混合物的常见 (“平均”) 沸点介于 80℃ 与 100℃ 之间且下标 m 与 n 之间的平均比率 (m/n) 低于 0.05。

[0088] 在本发明一些形式中, 氟碳液体介质包括氢化氟聚醚或由氢化氟聚醚的混合物组成。在本发明形式中, 氢化氟聚醚 (HFPE) 可具有通式  $R^*-O-R_f'-R^{*'}$ , 其中  $-R^*$  和  $R^{*'}$  彼此相同或不同的独立地选自  $-C_mF_{2m+1}$  和  $-C_nF_{2n+1-h}H_h$  基团, m、n 是 1 到 3 的整数, h 是  $\geq 1$  的整数, 经选择以使  $h \leq 2n+1$ , 前提为  $R^*$  和  $R^{*'}$  中的至少一者是如上文所定义的  $-C_nF_{2n+1-h}H_h$  基团;

[0089]  $-R_f'$  选自以下基团:

[0090] (1)  $-(CF_2O)_a-(CF_2CF_2O)_b-(CF_2-(CF_2)_{z'}-CF_2O)_c-$ , 其中 a、b 和 c 是最大为 10、优选地最大为 50 的整数, 且  $z'$  是等于 1 或 2 的整数,  $a \geq 0$ ,  $b \geq 0$ ,  $c \geq 0$  且  $a+b > 0$ ; 优选地, a 和 b 中的每一者均大于 0 且 b/a 介于 0.1 与 10 之间;

[0091] (2)  $-(C_3F_6O)_c'-(C_2F_4O)_b-(CFXO)_t-$ , 其中 X 在每次出现时均独立地选自  $-F$  和  $-CF_3$ ; b、c' 和 t 是最大为 10 的整数,  $c' > 0$ ,  $b \geq 0$ ,  $t \geq 0$ ; 优选地, b 和  $t > 0$ ,  $c'/b$  介于 0.2 与 5.0 之间且  $(c' + b)/t$  介于 5 与 50 之间;

[0092] (3)  $-(C_3F_6O)_c'-(CFXO)_t-$ , 其中 X 在每次出现时均独立地选自  $-F$  和  $-CF_3$ ; c' 和 t 是最大为 10 的整数,  $c' > 0$ ,  $t \geq 0$ , 优选地  $t > 0$ ,  $c'/t$  介于 5 与 50 之间。  $R_f'$  优选地选自结构 (1) 和 (2), 如上所详述。

[0093] 离聚物或离聚物前体在氟碳液体组合物 (作为施加到微孔膜载体的涂覆溶液) 中

的浓度足以在微孔膜载体的表面和孔上提供活化交联涂层,以使微孔膜复合体的液体接触表面在高压釜测试中具有非去湿性且微孔膜复合体可经含有甲醇和水的溶液完全润湿。离聚物在溶液中的浓度提供密度计测量值的相对标准偏差为 0.4 或更小的微孔膜复合体。用于涂覆本发明一些形式中惰性微孔膜载体的氟碳液体组合物溶液中所用的离聚物浓度可在 0.1 重量%离聚物到 4 重量%离聚物或约 0.1 重量%到约 4 重量%的范围内。在本发明其它形式中,用于涂覆本发明一些形式中惰性微孔膜载体的氟碳液体组合物溶液中所用的离聚物浓度可在 0.1 重量%离聚物到 3.5 重量%离聚物或约 0.1 重量%到约 3.5 重量%的范围内。可使用低于 0.25% (例如 0.1%) 的离聚物浓度且通过可润湿性和密度计测量来评价涂层;离聚物浓度过低将导致微孔膜载体不完全涂覆,所述微孔膜载体将具有疏水性斑点且不会经含有甲醇和水的溶液完全润湿,且任选地密度计读数的相对标准偏差将大于 0.4。大于约 3.5wt%或大于约 4wt%的离聚物浓度可导致微孔膜复合体的流动损失大于 82%,如利用异丙醇所测量且根据未经涂覆微孔膜载体的流动时间所计算。

[0094] 在本发明形式中,微孔膜复合体具有包括交联氟化离聚物的薄涂层。在本发明一些形式中,涂层重量百分比可为高表面积微孔膜复合体总质量的 2 重量%到 50 重量%。在本发明其它形式中,涂层重量百分比可为高表面积微孔膜复合体的总质量的 2 重量%到 30 重量%。在本发明另外一些形式中,涂层重量百分比为高表面积微孔膜复合体的总质量的 25 重量%到 30 重量%或约 25 重量%到约 30 重量%。在本发明其它形式中,涂层重量%可为高表面积微孔膜复合体的总质量的 2 重量%到 25 重量%或约 2 重量%到约 25 重量%。涂层重量百分比(载体和涂层的百分比)并不限于所揭示者且可随微孔膜载体的表面积而变化。涂层重量百分比经选择以提供具有以下特征的非去湿性微孔膜复合体:基于未经涂覆微孔膜载体的流动时间,平均流动损失(基于 500 毫升异丙醇在约 14.2psi (约 97905Pa) 压力下的流动时间)为 82%或更小或约 82%或更小。

[0095] 在本发明一些形式中,微孔膜载体上交联离聚物涂层的厚度的特征在于,基于未经涂覆微孔膜载体的流动时间,平均流动损失(基于 500 毫升异丙醇在约 14.2psi (约 97905.5Pa) 压力下经过微孔膜复合体的流动时间)为 82%或更小。在本发明其它形式中,微孔膜载体上交联离聚物涂层的厚度的特征在于,基于未经涂覆微孔膜载体的流动时间,平均流动损失(基于 500 毫升异丙醇在约 14.2psi (约 97905.5Pa) 压力下经过微孔膜复合体的流动时间)为 46%或更小。在本发明另外一些其它形式中,微孔膜载体上薄交联涂层的厚度的特征在于,基于未经涂覆微孔膜载体的流动时间,平均流动损失(基于 500 毫升异丙醇在约 14.2psi (约 97905.5Pa) 压力下经过微孔膜复合体的流动时间)为 30%或更小。在本发明另外一些其它形式中,微孔膜载体上薄交联涂层的厚度的特征在于,基于未经涂覆微孔膜载体的流动时间,平均流动损失范围(基于 500 毫升异丙醇在约 14.2psi (约 97905.5Pa) 压力下经过微孔膜复合体的流动时间)介于 24%到 82%之间。

[0096] 在本发明形式中的涂层中所用的氟化离聚物或全氟化离聚物可为非晶形,或可为包括非晶形离聚物的一部分结晶离聚物的混合物,如美国专利第 6,902,676 号中所揭示,所述专利的全部内容以引用方式并入本文中。本发明形式中的离聚物和离聚物前体的当量重量可为约 380 克/当量到约 620 克/当量,在一些形式中为约 400 克/当量到约 620 克/当量,在另外一些其它形式中离聚物的当量重量可为约 460 克/当量到约 600 克/当量或介于 460 克/当量到 600 克/当量之间的当量重量。离聚物可包含当量重量的分布(在一

些情形中在平均当量重量周围),且出于权利要求书和说明的目的也可称作具有特别指定的当量重量的离聚物。例如且不限于,指定具有 460 克 / 当量的当量重量的离聚物可包含在 400 克 / 当量到 520 克 / 当量范围内的离聚物,其中平均当量重量为约 460 克 / 当量。如本文实例所示,微孔膜复合体的可润湿性随着涂覆溶液中离聚物当量重量的降低而降低,而流动损失随着离聚物当量重量的增加而增加(例如,分别参见实例 6、5 和 4,458 克 / 当量的 2wt% 离聚物(流动损失为 44%),512 克 / 当量的 2wt% 离聚物(流动损失为 68%),597 克 / 当量的 2wt% 离聚物(流动损失为 77%))。因此,在本发明一些形式中,利用当量重量在约 400 克 / 当量到约 620 克 / 当量范围内,在本发明一些形式中利用约 460 克 / 当量到约 600 克 / 当量的离聚物来达成微孔膜复合体的低流动损失与良好可润湿性的组合。涂覆溶液中离聚物的重量百分比可在约 0.1% 到约 3.5% 范围内。

[0097] 也可使用一种或一种以上具有不同当量重量的离聚物或离聚物前体的混合物,或一种或一种以上各自当量重量分布在平均当量重量周围的离聚物组合物的混合物来涂覆微孔膜载体。离聚物或离聚物前体可经氟化。低当量重量离聚物和高当量离聚物的混合物或组合可指但不限于(例如)当量重量平均为约 460 克 / 当量的离聚物和当量重量平均为约 600 克 / 当量的离聚物的混合物。可使用一种或一种以上离聚物以及一种或一种以上交联剂、一种或一种以上链转移剂和一种或一种以上自由基引发剂在微孔膜载体液体接触和过滤表面上形成薄交联涂层。涂层中所用一种或一种以上离聚物的当量重量的量可选择以在惰性微孔膜载体的未掩蔽表面和孔上提供涂层,同时还提供可经含有甲醇的水溶液润湿的非去湿性微孔膜复合体。任选地,可过滤或离心离聚物组合物以去除可存在于惰性微孔膜载体中且可阻挡或堵塞惰性微孔膜载体中的孔的离聚物颗粒和 / 或离聚物凝胶颗粒。

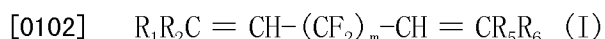
[0098] 离聚物是本发明形式中的氟化聚合物且可包括  $-\text{SO}_3\text{H}$  和 / 或  $-\text{COOH}$  官能团或由其组成。在本发明一些形式中,氟化聚合物包括  $-\text{SO}_3\text{H}$  基团或由其组成。在一些形式中,这些离聚物具有可产生非晶形聚合物的当量重量,在一些形式中,用于修饰多孔膜表面的氟化离聚物可包括非晶形离聚物与结晶离聚物二者的混合物,如美国专利第 6,902,676 号中所揭示。离聚物可由以下单元组成或包括以下单元:(A) 衍生自或包括至少含有烯系不饱和基团的一个或一个以上氟化单体的单体单元;(B) 含有可转化成亲水性基团的官能团的氟化单体单元  $-\text{SO}_2\text{F}$  和 / 或  $-\text{COOR}$ 、 $-\text{COF}$ ,其中 R 是  $\text{C}-\text{C}_{20}$  烷基或  $\text{C}_6-\text{C}_{20}$  芳基,所述单元的量可使具有相应当量重量的离聚物形成非晶形离聚物,且在官能团是  $-\text{SO}_2\text{F}$  和 / 或  $-\text{COOR}$ 、 $-\text{COF}$  时,所述官能团在最终膜中转变成亲水性基团,优选转变成  $-\text{SO}_3\text{H}$  和 / 或  $-\text{COOH}$  基团。本发明形式中所用的离聚物不具有美国专利第 7,094,469 号中所揭示的式:  $[\text{T}-\text{SO}_2\text{Y}-\text{SO}_2\text{T}']^+\text{M}^-$ 。

[0099] (A) 型氟化单体可选自:偏二氟乙烯(VDF); $\text{C}_2-\text{C}_8$  全氟烯烃,优选为四氟乙烯(TFE); $\text{C}_2-\text{C}_8$  氯-和 / 或溴-和 / 或碘-氟烯烃,例如氯三氟乙烯(CTFE)和溴三氟乙烯; $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$ (全)氟烷基乙烯基醚(PAVE),其中  $\text{R}_f$  是  $\text{C}_1-\text{C}_6$ (全)氟烷基,例如三氟甲基、溴二氟甲基、五氟丙基; $\text{CF}_2=\text{CFOX}$  全氟-氧基烷基乙烯基醚,其中 X 是具有一个或一个以上醚基团的  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$  全氟-氧基烷基,例如全氟-2-丙氧基-丙基。

[0100] 交联可通过离子途径和自由基途径二者发生。还可使用混合交联。在一些形式中,交联通过过氧途径发生,且因此离聚物在大分子链中和 / 或末端位置处含有自由基攻击位点(例如碘和 / 或溴原子)。在离聚物含有双烯烃单元时,自由基交联也可在双烯烃的碳原子上发生。在本发明一些形式中,发生离子型交联。例如,对于磺酸离聚物交联来说,可添加

允许在两个  $-\text{SO}_2\text{F}$  基团之间发生反应的交联剂。参见专利申请案 W099/38,897,其全部内容以引用方式并入本文中。在本发明其它形式中,交联不为离子型且两个  $-\text{SO}_2\text{F}$  或两个  $-\text{SO}_3\text{H}$  基团之间不发生交联。在本发明形式中,交联提供非去湿性涂层,其中涂覆微孔膜载体壁或表面和孔的离聚物量具有 82% 或更小的异丙醇流动损失,如本文所述。本发明形式的涂层和氟碳液体组合物中的交联剂具有疏水性且不含有或不具有亲水性基团或不具有具有含磺酰基或羰基的交联基团(例如美国专利第 7,112,363 号中所揭示者)。在本发明一些形式中,交联剂可包括选自式 (OF-1)、(OF-2)、(OF-3) 结构或这些的组合的双烯烃或由其组成。

[0101] 在本发明一些形式中,本发明的氟化离聚物包括:衍生自 TFE 的单体单元;衍生自  $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  的单体单元;衍生自式 (I) 双烯烃的摩尔量为 0.01% 到 5% 的单体单元:



[0103] 其中:  $m = 2-10$ , 在一些形式中  $m = 4-8$ ;  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$  彼此相同或不同或为 H 或  $\text{C}_1-\text{C}_5$  烷基。在本发明一些形式中,离聚物在氟碳链转移剂的末端位置处含有碘和 / 或溴原子,例如式  $\text{R}_f(\text{I})_x(\text{Br})_y$ , 其中  $\text{R}_f$  是具有 1 到 8 个碳原子的氟烷基或(全)氟烷基或(全)氟氯烷基,而  $x$  和  $y$  是介于 0 与 2 之间的整数,  $1 \leq x+y \leq 2$  (例如,参见美国专利第 4,243,770 号和第 4,943,622 号)。根据美国专利第 5,173,553 号,也可使用碱金属或碱土金属的碘化物和 / 或溴化物作为链转移剂。

[0104] 在本发明一些形式中,自由基型交联使用含有式 (I) 双烯烃单元且在大分子链的终端或末端位置含有碘的离聚物。

[0105] 对于向链中引入所述碘和 / 或溴原子来说,可通过在反应混合物中添加溴化和 / 或碘化“固化位点”共单体来实施,例如具有 2 到 10 个碳原子的溴代和 / 或碘代烯烃(如例如美国专利第 4,035,565 号和美国专利第 4,694,045 号中所述)或碘代和 / 或溴代氟烷基乙烯基醚(如美国专利第 4,745,165 号、美国专利第 4,564,662 号和欧洲专利第 199,138 号中所述),其量应使得“固化位点”共单体在最终产物中的含量通常在 0.05 摩尔 / 100 摩尔其它基本单体单元到 2 摩尔 / 100 摩尔其它基本单体单元范围内。

[0106] 引入不饱和度高于所述单元的式 (I) 双烯烃作为共单体是有利的,因为所述共单体具有在聚合期间使离聚物预交联的功能。引入式 (I) 双烯烃的优点是增加形成最终涂层的主链的长度。

[0107] 在本发明离聚物通过自由基途径进行交联时,可使用  $100^\circ\text{C}$  到  $300^\circ\text{C}$  范围内的交联或固化温度来固化单体,此取决于所用微孔膜载体和过氧化物引发剂的类型。固化使薄涂层与微孔膜载体结合。通常,过氧化物引发剂的量可在离聚物重量的 0.1% 到 5% 范围内。适宜自由基引发剂可包含但不限于二烷基过氧化物,例如二-叔丁基-过氧化物和 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷;过氧化二异丙苯;过氧化二苯甲酰;过苯甲酸叔丁酯;碳酸二-1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧基)丁基酯。其它过氧化系统阐述于(例如)专利 EP136,596 和 EP410,351 中。通常添加到溶液中的双烯烃量为约 0.1 重量%到约 5 重量%或在一些形式中为约 0.1 重量%到 3 重量%。

[0108] 将涂覆溶液分配到微孔膜载体的各个表面(例如但不限于外表面、内表面、过滤表面、流体接触表面、孔表面等)后,可从惰性微孔膜载体中去除具有(例如)氟化离聚物、

自由基引发剂、氟碳溶剂和交联剂的过量涂覆溶液。可从所述经涂覆微孔膜载体中去除溶剂。在本发明一些形式中,交联可在约 140℃到约 180℃的温度下于密闭容器中执行约 10 分钟到 60 分钟或约 60 分钟。本发明一种形式是在微孔膜载体的液体接触表面和孔上具有交联离聚物涂层的微孔膜载体。

[0109] 氟化离聚物的可转化前体基团到亲水性基团的转化或活化(例如磺酰基  $-SO_2F$  到磺酸基团  $SO_3H$ ) 可通过已知方法来实施。例如,可通过以下过程进行活化:在约 65℃到约 85℃的温度下于浓度为约(例如但不限于)10 重量%的强碱水溶液(例如 KOH 溶液)中将经固化和交联离聚物涂覆的中间体微孔膜处理约 4 小时到约 8 小时,在脱矿质水中洗涤此经碱处理的经固化涂覆微孔膜,在室温下于(例如但不限于)20 重量%的强酸水溶液(例如 HCl 或硝酸)中将经碱处理的经固化涂覆微孔膜处理约 2 小时到约 16h,且最后利用脱矿质水或去离子水洗涤此经活化和固化的微孔膜复合体。可实施  $-COF$  和 / 或  $-COOR$  基团的相似转化。使用如本文所揭示经固化和活化的离聚物或离聚物前体涂覆的微孔膜载体称作本发明形式中的微孔膜复合体。

[0110] 本发明一种形式包含含有高表面积或多层微孔膜载体的中间体组合物,所述高表面积或多层微孔膜载体的过滤表面经具有可转化成亲水性基团的基团的经固化氟化交联离聚物涂层涂覆。

[0111] 在固化且随后通过使用强碱和强酸进行处理而活化后,可使用例如热水等溶剂在微孔膜载体可保持完整的温度下进一步提取微孔膜复合体。发现对于本发明形式中所用的一些多层微孔膜载体来说,使用沸腾水提取可导致微孔膜复合体分层。通过使用低于提取溶剂的沸点的温度,可保持多层微孔膜复合体的完整性并使其具有低可提取性。例如,微孔膜载体上的交联氟化离聚物涂层可通过在约 80℃到约 90℃的温度下用热水处理约 30 分钟或足以从膜去除不期望残余污染物(包含阴离子和阳离子)而不会使下伏微孔膜载体分层的时间来进行洗涤。本发明形式包含经未沸腾溶剂提取(在一些情形下经未沸腾水提取)的多层微孔膜复合体,其是经含有甲醇的水溶液润湿的完整非去湿性多层微孔膜复合体。

[0112] 如所引用参考文献中所述,具有亲水性涂层的多孔膜在其外表面上可直接经水润湿,但如果涂层不润湿并粘着到所有微孔膜表面(例如内部孔表面以及膜外部或几何表面),则这些经涂覆多孔膜在 135℃下于水中进行高压釜处理后可能并不具有非去湿性。

[0113] 在本发明形式中,微孔膜载体的表面和孔和微孔膜载体的液体接触表面经交联氟化离聚物涂覆组合物或交联全氟化离聚物涂覆组合物涂覆,从而使得在利用水于 135℃下进行高压釜处理后不存在可去湿的未掩蔽的暴露微孔膜表面。可通过涂覆微孔膜载体的流体接触表面、外表面和孔表面的方法来施加涂覆组合物。在本发明一些形式中,使用浸润来涂覆微孔膜载体的过滤表面或液体接触表面。在本发明其它形式中,将涂层分配到微孔膜载体表面和孔表面上。可通过机械方法来分配涂层,例如但不限于辊涂、使用一个或一个以上挤压杆等的网涂、加压侵入和其它有关技术(例如重力流动和加压),其中涂覆材料接触并润湿微孔膜孔和液体接触表面以利用包括氟化离聚物的溶液来涂覆微孔膜载体。分配包括存于含氟碳溶剂溶液中的氟化离聚物的组合物可润湿具有离聚物和交联剂的涂层的未掩蔽微孔膜表面。将涂覆溶液分配于微孔膜载体上和微孔膜载体内还使得可制造具有流动损失结构的非去湿性微孔膜复合体,所述流动损失结构可随涂覆溶液中离聚物的百分比成比例变化。将涂层分配于微孔膜载体上克服了将薄交联氟化离聚物涂层(涂层厚度与流动

损失百分比成正比)均匀沉积于高表面积微孔膜载体上的问题。

[0114] 在本发明一些形式中,可通过掩蔽将微孔膜载体图案化,从而使得微孔膜载体表面和孔的未掩蔽部分经离聚物和交联剂涂覆,且同时微孔膜表面和孔的其它掩蔽部分未经离聚物和交联剂涂覆。在本发明一些形式中,微孔膜的边缘部分未经涂覆,由此形成边缘疏水性膜区域,而微孔膜的中心部分经本文所述氟化离聚物和交联剂涂覆以形成可经含有甲醇和水的溶液润湿的微孔膜复合体区域。所述图案化微孔膜复合体可用作(例如)具有气体排放能力的过滤膜,其中气体可通过微孔膜复合体的未经涂覆部分但不能通过微孔膜复合体的经涂覆部分。水性液体可通过微孔膜复合体的经涂覆部分但不能通过微孔膜复合体的未经涂覆部分。

[0115] 本发明形式中的微孔膜复合体在微孔膜载体液体接触表面和过滤表面(即,孔表面和外部几何表面)上具有含有亲水性基团的氟化离聚物交联涂层。构成微孔膜复合体的本体基质材料的液体接触表面上的交联离聚物涂层使得经涂覆表面具有非去湿性(在135℃下于水中经受高压釜处理后)且可经水与甲醇的混合物润湿。微孔膜载体表面上的离聚物涂层可通过交联、通过机械结合、物理结合、化学键结或这些的任一组合或通过固化来结合。

[0116] 微孔膜载体上的交联离聚物涂层可防止微孔膜复合体在过滤脱气液体时去湿。交联离聚物涂层在包括本发明形式中的微孔膜复合体的整个过滤装置中促进均匀过滤和均匀非去湿性质。可通过亚甲蓝染料染色来测量或表征本发明形式中微孔膜载体上的交联离聚物涂层,且其特征在于密度计读数的相对标准偏差为0.4或更低且微孔膜复合体在水高压釜处理后具有非去湿性行为。本发明形式中包括离聚物和交联剂的组合物的使用量和浓度应使得微孔膜载体实质上不会被阻塞或堵塞,如通过测量纯化水或异丙醇流经微孔膜复合体时的流动损失百分比或流动时间所测定。基于未经涂覆微孔载体的平均流动时间和微孔膜复合体的平均流动时间,本发明微孔膜复合体在若干微孔膜复合体试样中的平均流动损失为82%或更小。在本发明其它形式中,基于未经涂覆微孔载体的平均流动时间和微孔膜复合体的平均流动时间,若干微孔膜复合体试样中的平均流动损失为60%或更小。在本发明其它形式中,基于未经涂覆微孔载体的平均流动时间和微孔膜复合体的平均流动时间,若干微孔膜复合体试样中的平均流动损失为50%或更小。在本发明其它形式中,基于未经涂覆微孔载体的平均流动时间和微孔膜复合体的平均流动时间,若干微孔膜复合体试样中的平均流动损失为40%或更小。微孔膜复合体的较低流动损失百分比允许使用较少膜且允许制造较小过滤装置,从而降低成本并缩小用于容纳所述过滤器的空间。

[0117] 除使用流动损失性质来表征与微孔膜载体结合的涂层外,也可通过光学方法来确定修饰微孔膜复合体的涂层的特征。从微孔膜复合体获得的光学读数的相对标准偏差可与涂层均匀性有关。在本发明一些形式中,涂层均匀性的光学读数的所测量相对标准偏差为0.4或更小。例如,在本发明形式中,微孔膜载体上交联离聚物涂层的特征在于经亚甲蓝染色的经涂覆微孔膜复合体的密度测定读数平均值的相对标准偏差为0.4或更小;在本发明一些形式中,微孔膜载体上交联离聚物涂层的特征在于经亚甲蓝染色的经涂覆微孔膜复合体的密度测定读数平均值的相对标准偏差为0.3或更小,且在本发明其它形式中,微孔膜载体上交联离聚物涂层的特征在于经亚甲蓝染色的经涂覆微孔膜复合体的密度测定读数平均值的相对标准偏差为0.06或更小。密度计读数的相对标准偏差较小表明微孔膜复合

体的涂层更加均匀,此可使得在过滤脱气流体期间可利用更大微孔膜复合体面积。

[0118] 微孔膜载体可由对涂覆工艺的固化和活化步骤具有化学惰性的聚合物或热塑性塑料形成。在本发明一些形式中,微孔膜载体聚合物是对涂覆工艺的固化和活化步骤具有化学惰性的聚氟碳化合物或聚全氟碳化合物。可耐受固化和活化步骤的微孔膜载体实例可包括含氟聚合物且可包含但不限于:聚四氟乙烯 (PTFE)、氟化乙烯-丙烯 (FEP) 共聚物、四氟乙烯与全氟丙基乙烯基醚的共聚物 (PFA, 也称作全氟烷氧基聚合物)、四氟乙烯与全氟甲基乙烯基醚的共聚物 (MFA) 和包括这些中任一者的聚合物组合物。微孔膜载体可(例如)由聚四氟乙烯、氟化乙烯-丙烯共聚物或全氟烷氧基聚合物形成,所述全氟烷氧基聚合物可包含通常称作氟碳化合物的氟聚合物的群,其由杜邦公司 (E. I. DuPont de Nemours and Company, Inc.) 以特氟隆® PTFE、特氟隆® FEP 和特氟隆® PFA 之名出售或为非晶形形式的特氟隆® 聚合物,例如特氟隆® AF 聚合物。用于微孔膜载体的其它氟碳化合物可包含但不限于购自大金者(例如尼奥氟隆®-PFA 和尼奥氟隆®-FEP) 或购自苏威苏莱克斯的各种等级的黑氟隆®-PFA 和黑氟隆®-MFA。氟聚合物具有优良的化学和热抗性且通常具有疏水性。拉伸多孔聚四氟乙烯 (ePTFE) 聚合物具有良好的强度性质。因此,可使用各种形式的拉伸多孔聚四氟乙烯作为本发明形式中的微孔膜载体,因为其可用作有机溶剂的过滤介质且用于苛刻的化学环境中。

[0119] 出于说明和权利要求书的目的,所用术语微孔膜载体可包含也可由例如超滤膜、纳米孔膜和微孔膜等术语阐述的多孔膜。这些微孔膜保留大于微孔膜孔的进料流组份(滞留物)(例如但不限于凝胶、颗粒、胶体、细胞、多低聚物等),而小于孔的组份穿过所述孔进入渗透流中。微孔膜对于进料流中组份的保留可取决于操作条件(例如表面速度和所用表面活性剂),且取决于颗粒相对于膜孔的尺寸、结构和分布的尺寸和结构。

[0120] 多孔介质用于许多分离和吸附技术(例如过滤)中。一种特定类型的多孔介质(微孔膜)可用于各种应用中。微孔膜可阐述为具有第一多孔表面、第二多孔表面和在整个膜中从第一多孔表面向第二多孔表面延伸的连续多孔结构。连续多孔结构包含本体材料基质和孔网络。分隔本体基质与孔体积的界面(即,内部孔网络的表面)可称作邻接表面。

[0121] 用作本发明形式中多孔载体的微孔膜可包含可经涂覆以形成与未经涂覆的微孔膜载体相比异丙醇流动损失为 82% 或更小的微孔复合体膜者。在本发明一些形式中,微孔膜载体可具有 10 微米或更小的孔径,在其它形式中,微孔膜载体的孔径可为 0.45 微米或更小,在本发明一些其它形式中,微孔膜载体的孔径可为 0.2 微米或更小,且在本发明另外一些其它形式中,微孔膜载体的孔径可为 0.1 微米或更小。在本发明其它形式中,微孔膜载体的孔径可在约 0.001 微米到 0.45 微米范围内,在其它形式中,微孔膜载体的额定孔径可在约 0.005 微米到约 0.1 微米范围内。在一些形式中,微孔膜载体的特征在于分子量筛截 (MWCO) 且可包含 MWCO 为约 2kDa (1kDa = 1000 克/摩尔) 到约 20,000kDa 的膜。与孔径较大的微孔膜相比,孔径较小的微孔膜使得可通过筛分保留来保留液体中的较小颗粒。微孔膜载体可具有总体厚度,微孔膜包含一个或一个以上保留层和任选地一个或一个以上支撑层,以使总体厚度可在约 4 微米到约 75 微米范围内,在一些形式中总体厚度可在约 14 微米到约 25 微米范围内。较薄微孔膜载体与较厚微孔膜相比具有更低压力降。在本发明一些形式中,微孔膜载体具有包含一个或一个以上保留层和一个或一个以上支撑层的多层结

构。在本发明一些形式中,多层微孔膜载体是 0.1 微米孔径的微孔 PTFE 膜;在一些形式中,多层微孔膜是 0.05 微米孔径的微孔 PTFE 膜;在本发明一些形式中,多层微孔膜是 0.03 微米孔径的微孔 PTFE 膜;在本发明一些形式中,多层膜是 0.02 微米孔径的微孔 PTFE 膜。多层 PTFE 复合膜购自戈尔 (Gore) 且阐述于美国专利第 7,306,729 号和美国专利公开案第 2007/0012624 号中,这些文件的内容的全部内容均以引用方式并入本揭示内容中。较小额定孔径膜具有较好筛分且只保留小颗粒,且可有利地用于颗粒、凝胶、胶体等可减小工艺纯度和工艺产率的化学、半导体、医药和其它工业制造环境中。

[0122] 关于本发明形式中经涂覆微孔载体的额定孔径、标称孔径或孔径可提及通过美国专利第 7,306,729 号(其全部内容以引用方式并入本文中)中所揭示的方法表征的微孔膜。在一些情形下,微孔载体的额定孔径、标称孔径或孔径意指保留至少 90% 或更多的大小等于膜孔径或 MWC0 的颗粒,或保留至少 90% 或更多的大于膜孔径或 MWC0 的颗粒。在一些形式中,微孔载体的额定孔径、标称孔径或孔径意指保留至少 99% 或更多的大小等于膜孔径或 MWC0 的颗粒,或保留至少 99% 或更多的大于膜孔径或 MWC0 的颗粒。可在蒸发溶剂后通过对滞留物和渗透颗粒实施光学方法或 TEM 分析来测定保留。

[0123] 多孔膜衬底或微孔膜载体具有化学惰性且由聚合组合物形成,所述聚合组合物不会被用于氟碳聚合物组合物的溶剂溶剂化或降解或不会被用于固化和活化微孔膜载体上的非晶形氟化涂层的条件和试剂降解。微孔膜载体可具有任一便利几何构造,包含平板、波状或折叠板、空心纤维等。微孔膜可具有网形、网片形、笼形和类似的载体或无载体。微孔膜载体可为各向同性或各向异性、经覆盖或未经覆盖、对称或不对称、这些的任一组合,或可为包含一个或一个以上保留层和一或一个以上支撑层的复合膜。在本发明一些形式中,微孔膜载体因一个或一个以上保留层具有较小孔径等级和任选地一个或一个以上多孔支撑层而具有高表面积。在本发明一些形式中,高表面积膜具有小于 0.45 微米的保留层孔径和一个或一个以上支撑层。在本发明形式中,微孔膜载体可因一个或一个以上微孔保留层任一侧上具有多孔支撑层而具有总体不对称结构。

[0124] 在本发明一些形式中,微孔膜载体以及微孔膜复合体的表面积/质量的值为 10 米<sup>2</sup>/克或更大,在本发明一些形式中,微孔膜载体的表面积/质量的值为 20 米<sup>2</sup>/克或更大。多孔膜载体和微孔膜复合体的表面积可通过 BET 方法来测定,如美国专利第 7,306,729 号中所揭示,其全部内容以引用方式并入本文中。较高表面积微孔膜载体可提供具有较高离子交换能力(可有利于微孔膜复合体的纯化应用)以及改良可润湿性的较高表面积微孔膜复合体。

[0125] 具有本发明形式中交联离聚物涂层的微孔膜载体的非去湿性性质可通过在高压釜中将使用液体润湿的微孔膜复合体试样加热到高于液体沸点的温度来测定。如果微孔膜复合体试样具有非去湿性,则所述试样在高压釜处理后将保持湿润和半透明。例如,本发明形式中的非去湿性微孔膜复合体是指在约 135°C 或更高的温度下于水中经受高压釜处理 40 分钟到 60 分钟或约 60 分钟后并不去湿的微孔膜复合体。可通过以下过程制造用于高压釜测试的微孔膜复合体试样:首先使用含有甲醇和水的溶液润湿试样,且然后通过冲洗将甲醇的水溶液更换为水。经水交换的试样可在烘箱中于具有水的密封容器中经受高压釜处理。如果微孔膜载体并未经足够交联离聚物涂覆,则使所述不完全涂覆试样在水中经受高压釜处理将导致所述不完全涂覆试样去湿且在高压釜处理后呈现不透明性。非去湿性与微

孔膜表面能的接触角测量不同,因为非去湿性是指微孔膜在整个膜厚度和孔、其液体接触过滤表面而非只接触微孔膜的外表面中的润湿性质。

[0126] 各种形式的微孔膜复合体经含有甲醇和水的溶液润湿,微孔膜复合体不直接经水润湿。所用术语“可润湿”或“可润湿性”是指,在不使用热、压力、机械能、表面活性剂或其它预湿剂的情形下,呈干燥状态的微孔膜复合体可在约 5 秒或更短时间内将含有甲醇和水的溶液或基本由甲醇和水组成的溶液迅速吸取和 / 或吸收到其实质上所有经涂覆微孔结构中。本发明形式中的微孔膜复合体不直接经水润湿,即使交联离聚物涂层具有亲水性基团且微孔膜复合体在使用水进行高压釜处理后具有非去湿性也是如此。可通过从试样正上方约 5 厘米或更小的高度处将单滴甲醇水溶液滴到一部分微孔膜复合体试样上来测量可润湿性。然后测量微滴渗入试样孔中的时间。如果微滴在 5 秒内渗入试样孔中且试样呈现透明性,则将试样视为由甲醇和水的溶液微滴润湿。如果微滴并未渗入微孔膜复合体试样,则使用含有较高重量百分比甲醇的甲醇水溶液来重新测试试样。在本发明一些形式中,微孔膜复合体可经含有 95wt% 或较少甲醇的甲醇水溶液润湿。在本发明一些形式中,微孔膜复合体可经含有 80wt% 或较少甲醇的甲醇水溶液润湿。在本发明其它形式中,微孔膜复合体可经含有 50wt% 或较少甲醇的甲醇水溶液润湿。在本发明其它形式中,微孔膜复合体可经含有 30wt% 或较少甲醇的甲醇水溶液润湿。在本发明其它形式中,微孔膜复合体可经含有介于 20wt% 甲醇与大于 0wt% 甲醇之间的甲醇水溶液润湿。在本发明另一形式中,微孔膜复合体可经含有介于 20wt% 甲醇 (存于水中) 到 60wt% 甲醇 (存于水中) 之间的甲醇水溶液润湿。在本发明又一形式中,微孔膜复合体可经含有介于 20wt% 甲醇 (存于水中) 到 30wt% 甲醇 (存于水中) 之间的甲醇水溶液润湿。经含有较少甲醇的甲醇水溶液润湿的微孔膜复合体具有较高表面能且甚至对去湿性的抗性更高。各种甲醇水溶液的表面张力揭示于美国专利第 6,835,480 号的图 3 中,其以引用方式并入本文中。根据此参考文献中的图 3,对于水中甲醇的近似重量百分比 80wt%、50wt%、25wt% 和 10wt% 来说,溶液的相应近似表面张力分别为约 27 达因 / 厘米、约 32 达因 / 厘米、约 43 达因 / 厘米和约 55 达因 / 厘米。

[0127] 本发明形式中可经这些含有甲醇和水的溶液润湿的微孔膜复合体可用于水性过滤应用中,其中水性液体可自由流经所述微孔膜复合体而不会使膜去湿。“水性液体”打算包含水,基于水的液体,包含但不限于用于半导体工业中的各种水性产品,例如 SC1 或 SC2 清洁浴、具有或不具有氧化剂 (例如过氧化氢或臭氧) 的浓硫酸、需要过滤的其它基于水的液体 (例如盐 (缓冲氧化物蚀刻剂)、碱或酸的水溶液)。

[0128] 微孔膜上的交联全氟化离聚物涂层可通过吸收、透射或反射光谱 (例如 FTIR 光谱、固态 NMR 或 UV/VIS 光谱) 来表征。在本发明一些形式中,使用密度测定来表征本文所述经亚甲蓝染料染色后的微孔膜复合体。反射密度计是用于测量表面光学密度的仪器且对从表面反射的光具有敏感性或易响应性。反射光的强度可用于测量衬底 (例如微孔膜复合体) 上染色剂或墨水的密度。光学密度随着表面颜色变深而增加。因此,黑色表面密度高于灰色表面,且深黄色表面密度高于浅黄色表面。

[0129] 可在经亚甲蓝染色的微孔膜复合体上的随机点或区域或在经亚甲蓝染色的微孔膜复合体上的栅格中的点或区域获得密度计读数。

[0130] 在本发明一些形式中,微孔膜复合体的平均密度计值是通过所述微孔膜复合体的

经亚甲蓝染料染色试样的密度计读数确定,所述平均密度计值与经亚甲蓝染料染色微孔膜复合体经以下处理后通过密度计读数确定的平均密度计值的差别在  $\pm 9\%$  范围内:在介于  $70^{\circ}\text{C}$  与  $80^{\circ}\text{C}$  之间的温度下使含有 5000 重量百万份数 (ppm) 3M™ 诺维克™FC4432 氟表面活性剂的异丙醇溶液以至少 80 毫升/分钟的流速(且在一些情形下为约 100ml/min 到约 120ml/min 的流速)流过直径为 47 毫米的经亚甲蓝染料染色的微孔膜复合体试样而与其接触 4 小时或更长时间。

[0131] 在本发明其它形式中,微孔膜复合体的平均密度计值是通过所述微孔膜复合体的经亚甲蓝染料染色试样的密度计读数确定,其中所述微孔膜复合体的经亚甲蓝染料染色试样的密度计读数平均值与所述微孔膜复合体的相同经亚甲蓝染料染色试样经以下处理后通过所述密度计确定的平均密度计值在 95% 置信界限下通过司徒登氏 -t 测试并无差异:在  $70^{\circ}\text{C}$  到  $80^{\circ}\text{C}$  的温度下使含有 5000 重量百万份数 (ppm) 3M™ 诺维克™FC4432 氟表面活性剂的异丙醇以至少 80ml/min 的流速流过直径为 47 毫米的经亚甲蓝染料染色的微孔膜复合体试样而与其接触 4 小时或更长时间。

[0132] 与处理前经涂覆微孔膜复合体的特性平均值相比,在使用含有 5000 重量百万份数 (ppm) 氟表面活性剂的上述热异丙醇浴处理后,经亚甲蓝染色的经涂覆微孔膜复合体的一些形式的密度计读数平均值或其它特性(例如亲水性基团的 FTIR 透射强度)的平均读数变化小于  $\pm 4\%$ 。在本发明一些形式中,处理前和处理后的平均值在 95% 置信界限 (CL) 下并无差异。在一些形式中,这些平均值在 95% CL 下并无差异,且与微孔膜复合体在处理前的特征平均值相比,在使用含有 5000 重量百万份数 (ppm) 氟表面活性剂的热异丙醇处理后的特性平均值变化小于  $\pm 4\%$ 。

[0133] 微孔膜载体上的结合涂层还防止在将微孔膜复合体暴露于气体(例如空气)期间膜发生去湿,只要微孔膜复合体的暴露时间未长到足以导致微孔膜复合体干燥即可。在用于过滤过程期间,过滤器可在跨越过滤器的较小压差下暴露于空气中,例如在替换所过滤液体期间。另外,本发明形式中的微孔膜复合体尤其可用于过滤化学活性水性液体(例如酸或碱),包含可含有产生气体或含有高浓度溶解气体的氧化剂者。在这些情形中,微孔膜载体和交联离聚物组合物二者均具有高抗化学降解性,将流动损失降到最低,并提供非去湿性微孔膜复合体。

[0134] 本发明形式中的微孔膜复合体可以各种载体和各种构造用于过滤装置中。微孔膜复合体可叠加有一个或一个以上支撑层或支撑网片,且封装有笼形物、载体和端盖结构以形成各种过滤筒。筒可以替换或其可结合到外壳中。如果微孔膜复合体是空心纤维,则可封装一个或一个以上空心纤维以形成装置。

[0135] 下文将根据非限制性实例来进一步阐述本发明。

[0136] 实例

[0137] 一股合成方法和测试程序

[0138] 使用含有约 0.4wt% 到约 4wt% 的一种或一种以上当量重量为约 380 克/当量到约 620 克/当量的氟化离聚物的氟碳液体组合物(如实例 2 的表 3 中所述)来涂覆微孔膜载体。氟化离聚物衍生自  $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  单体单元、四氟乙烯、式  $\text{CH}_2 = \text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH} = \text{CH}_2$  的双烯烃单元和碘化链转移剂  $\text{I}-(\text{CF}_2)_4-\text{I}$ 。将离聚物溶于氟碳溶剂中,例如甲基全氟丁基醚(诺维克™ HFE 7100)、全氟聚醚溶剂(例如胶登® SV90)或这些的组合。这些离聚

物溶液是从苏威苏莱克斯获得,且可任选地在使用前利用 0.45 微米、0.2 微米或更小额定孔径的过滤微孔膜进行过滤。可用于与 HFE 溶剂一起涂覆的离聚物、自由基引发剂和双烯烃的组合的非限制性实例展示于表 1 中。每一液体氟碳溶液在稀释后均含有 0.6wt% 的卢普罗斯 (Luperox)。

[0139] 表 1:

[0140] 含有离聚物、自由基引发剂和双烯烃的液体氟碳组合物涂层。

[0141]

| 涂覆组合物<br>总重量 (克) | 4 wt% 离聚物储备<br>溶液 (含有 0.12<br>wt% 双烯烃)<br>的量 (克) | 2 wt% 卢普罗斯<br>101 <sup>®</sup> 溶液<br>的量 (克) | 涂覆组合物<br>中的<br>HFE (克) | 液体氟碳涂覆<br>组合物中的<br>最终离聚物<br>含量 (wt%) |
|------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|
| 40               | 5                                                | 12                                          | 23                     | 0.5                                  |
| 40               | 7.5                                              | 12                                          | 20.5                   | 0.75                                 |
| 40               | 10                                               | 12                                          | 18                     | 1                                    |
| 40               | 13                                               | 12                                          | 15                     | 1.3                                  |
| 40               | 20                                               | 12                                          | 8                      | 2                                    |
|                  |                                                  | 5 wt% 卢普罗斯<br>101 <sup>®</sup> 溶液<br>的量 (克) |                        |                                      |
| 40               | 35.2                                             | 4.8                                         | 0                      | 3.5                                  |

[0142] 卢普罗斯<sup>®</sup>101 是购自阿科玛 (Arkema) 的 2,5-二(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷 (CAS78-63-7)。双烯烃交联剂是购自 (例如) 阿波罗科技有限公司 (Apollo Scientific, Ltd.) 的 1,9-癸二烯,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,-十二氟 ( $\text{CH}_2 = \text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH} = \text{CH}_2$ ) (CAS1800-91-5)。在一些情形下,氟化离聚物溶液与额外双烯烃 (3wt%, 以离聚物重量计) 和引发剂 (卢普罗斯<sup>®</sup> 101, 3wt%, 以离聚物重量计) 进行组合, 且经 HFE7100 溶剂和 / 或胶登<sup>®</sup>SV90 溶剂稀释以使溶液获得适用于涂覆的离聚物重量百分比 (0.4-4%)。

[0143] 使用离聚物、自由基引发剂和双烯烃交联剂的溶液来涂覆聚合微孔膜载体。在一些情形下,使用离聚物、自由基引发剂和双烯烃交联剂的溶液通过浸渍来涂覆微孔膜载体, 如美国专利第 6,902,676 号中所述。在一些情形下,使用氟化离聚物、自由基引发剂和双烯烃交联剂溶液的溶液通过用辊实施机械分配来涂覆微孔膜载体。对于机械分配来说,使用 (例如) 辊、挤压杆或刮杆从惰性微孔膜载体去除氟化离聚物、自由基引发剂和双烯烃交联剂的过量溶液。从经涂覆微孔膜去除溶剂且在约 140℃ 到约 180℃ 的温度下于密闭容器中经约 10 分钟到约 60 分钟执行交联 / 固化。

[0144] 通过以下过程将聚合物磺酰基 ( $-\text{SO}_2\text{F}$ ) 转化成磺酸基团 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) : 在约  $70^\circ\text{C}$  到约  $85^\circ\text{C}$  的温度下于  $\text{KOH}$  水溶液 (约 10 重量%的  $\text{KOH}$ ) 中将经固化涂覆微孔膜载体处理约 4h 到约 8 小时或更长时间, 随后在脱矿质水中洗涤经涂覆微孔膜, 且然后在室温下于强酸水溶液 (20 重量%的  $\text{HCl}$  溶液或 20 重量%的硝酸) 中将此经涂覆微孔膜处理约 2 小时到约 16h。然后使用脱矿质水洗涤此经固化和活化的微孔膜复合体。

[0145] 然后在约  $80^\circ\text{C}$  到约  $90^\circ\text{C}$  范围内的温度下于热水中将此经固化和活化的微孔膜复合体提取约 30 分钟或足够时间以从膜去除不期望的阴离子和阳离子。

[0146] 从制造商 (戈尔) 获得的经含有离聚物的溶液涂覆的微孔膜载体的厚度在约 14 微米到约 20 微米范围内, 且包含在约 0.02 微米到约 0.1 微米范围内的孔径。这些 PTFE 微孔膜具有多层结构且包含 : 0.1 微米孔径微孔 PTFE 膜、0.05 微米孔径微孔 PTFE 膜、0.03 微米孔径微孔 PTFE 膜、0.02 微米孔径微孔 PTFE 膜。

[0147] 对于一些多层膜来说, 在沸腾 (或在约  $100^\circ\text{C}$  热水中)、清洁或提取步骤期间观察到发生分层。不希望受限于理论, 在沸腾期间生成的水蒸汽可导致经涂覆膜分层。已发现, 通过将提取液体的温度降到其沸点以下, 可使多层微孔复合体膜不发生分层。

[0148] 流动时间和流动损失。流动时间是 500ml 异丙醇 (IPA) 或其它液体 (例如水) 在给定压力 (通常为 14.2psi 或 97,905.5 帕斯卡) 下流经微孔膜载体的 47 毫米直径试样或微孔膜复合体的 47 毫米直径试样的时间 (秒)。这些结果可转变成微孔膜复合体的渗透率。例如, 对于 47mm 直径微孔复合体膜试样, 使用 14.7psi/atm 的转化率, 渗透率单位为升 / (小时 \*  $\text{m}^2$  \* atm), 在 11.5psi 下 0.02 微米额定 PTFE 膜的水流动时间为 670 秒, 经计算其渗透率为约 1979.6 升 / 小时 \*  $\text{m}^2$  \* atm。在此微孔膜经 597 克 / 当量 EW 离聚物 (离聚物涂层浓度为 1.3wt%) 涂覆时, 水流动时间为 725 秒, 经计算其透水率为 1829.4 升 / 小时 \*  $\text{m}^2$  \* atm。对于 IPA 流动损失测试来说, 将司文内斯 (Swinnex) 外壳 (密理博公司 (Millipore Corp.)) 用于 47mm 直径的微孔膜载体试样和微孔膜复合体试样。对于水流动损失测试来说, 将 47mm 直径的萨维勒斯 (Savillelex) 外壳用于微孔复合体膜和微孔膜载体试样。使用下式计算流动损失 :

[0149] 流动损失 =  $100 * [1 - ((\text{未经涂覆膜的平均流动时间}) / (\text{经涂覆膜的平均流动时间}))]$

[0150] 使用非去湿性测试 (Non Dewetting Test) 来表征微孔膜复合体的非去湿性性质且其涉及在含有水的密封器皿中对微孔膜复合体试样进行高压釜处理。将经涂覆微孔膜复合体试样安装于 PFA 支架上且使用 IPA 预润湿。在约 11.5psi (79289.7Pa) 下测量经涂覆微孔膜试样的水流动时间 ; 测量水温以供水温校正且报告在  $22.5^\circ\text{C}$  下水流动时间的结果。

[0151] 接下来, 在温度设定于  $135^\circ\text{C}$  的烘箱中对经涂覆微孔膜复合体试样进行高压釜处理。在水中执行高压釜处理 1 小时且然后将其冷却。检查经高压釜处理试样盘的疏水性, 如果微孔膜复合体具有非去湿性, 则其应是透明的。

[0152] 在约 11.5psi (79289.7Pa) 的压力下测量经高压釜处理微孔膜复合体试样的水流动时间 ; 测量水温以供水温校正且报告在  $22.5^\circ\text{C}$  下或在  $22.5^\circ\text{C}$  左右的温度下水流动时间的结果。

[0153] 使用可润湿性测试 (Wettability Test) 来表征微孔膜复合体的表面能。用于润湿微孔膜复合体表面的液体组合物反而可能与微孔膜复合体的表面能 (达因 / 厘米<sup>2</sup>) 有

关。使用天平制备各种重量百分比的甲醇和水的溶液。从试样上方 5 厘米或更小高度处将一滴这些甲醇 (MeOH) / 水溶液施加到微孔膜复合体的 47 毫米测试试样上。如果在 5 秒或更短时间内测试试样膜从不透明变成半透明,由此表明膜经 MeOH/ 水溶液润湿,则微孔膜复合体可经所述溶液润湿。如果微孔膜复合体试样未发生润湿,则使用含有较大量 MeOH 的溶液。如果发生润湿,则使用含有较小量 MeOH 的溶液。使用含有甲醇和水的各种溶液来评价微孔膜复合体试样;报告润湿试样的溶液中甲醇的重量百分比。

[0154] 在使含有 5000 百万份数 3M™ 诺维克™ FC4432 氟表面活性剂的热异丙醇溶液(温度介于约 70℃到约 80℃之间)流动接触复合体之前和之后使用密度测定来表征微孔膜复合体上的涂层。通过以下方式用亚甲蓝对微孔膜复合体和经离聚物(当量重量为 850,购自苏威苏莱克斯)的未交联氟化涂层涂覆的对比微孔膜载体进行染色:将经涂覆微孔膜试样浸渍于亚甲蓝染料的 0.1%水溶液中直到使膜表面染色。然后将这些经亚甲蓝染色的具有未交联氟化离聚物涂层的微孔膜载体或微孔膜复合体试样依次在水、异丙醇和水中洗涤,同时均进行搅拌以从经染色微孔膜试样去除过量染料。

[0155] 在使用含有氟表面活性剂的热 IPA 流动处理前,在经亚甲蓝染色的经涂覆微孔膜试样的 47mm 直径试样上的随机点上获取对照密度计读数。使用 DensiEye700 密度计来获取密度计读数。计算密度计读数的平均值、标准偏差和相对标准偏差。用于密度测定读数的取样点数量 (N) 不受限制,在各实例中读数数量在约 N = 10 到约 N = 20 范围内。

[0156] 将经亚甲蓝染色的经涂覆微孔膜的 47mm 直径试样安装于不锈钢膜支架上,盘面积为约 17.4cm<sup>2</sup>。使温度为约 70℃到约 80℃、含有 5000 百万份数氟表面活性剂 FC4432 (购自 3M™ 诺维克™) 的热异丙醇浴再循环流经经亚甲蓝染色并涂覆的微孔膜试样。以至少 80ml/min 的流速使含有表面活性剂的溶液再循环 4 到 10 小时,此流速取决于孔径可在约 80 毫升/分钟到约 120 毫升/分钟范围内,且 IPA/ 氟表面活性剂溶液的体积为约 200 毫升。溶液因蒸发而损失一定体积,且在 4hr 内损失约 11%。

[0157] 在热 IPA/ 氟表面活性剂流过后,使用 IPA 洗涤经亚甲蓝染色的经涂覆微孔膜试样并使其干燥。使用 DensiEye700 密度计再次在经亚甲蓝染色的经涂覆微孔膜复合体或试样的 47mm 直径试样上的随机点实施密度测定测量。计算接触或处理后密度计读数的平均值。

[0158] 通过司徒登氏 -t 测试在 95%置信界限(通常用于化学分析的界限)下对使用热 IPA 和氟表面活性剂溶液实施接触(处理)前的密度计读数平均值和接触(处理)后的密度计读数平均值进行统计学比较,且还确定所述平均值的差。

[0159] 实例 1

[0160] 根据美国专利第 6,902,676 号中所揭示的乳液聚合程序,通过使 TFE 与式 CF<sub>2</sub> = CF-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F 的乙烯基醚共聚合来获得共聚物,其中使用式 CH<sub>2</sub>CH-CF<sub>3</sub>-CHCH<sub>2</sub> 双烯烃作为预交联剂,使用 I-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>-I 作为链转移剂且使用过硫酸钾作为自由基引发剂。在表 2 中所示的下列条件下获得共聚物 C1、C2、C3 和 C4:

[0161] 表 2. 获得共聚物 C1、C2、C3 和 C4 的条件。

[0162]

| 共聚物 | 预交联剂<br>(基于乙烯基醚<br>的体积%) | 链转移剂<br>(基于乙烯基<br>醚的 wt%) | TFE 分压 (巴) | 温度<br>(°C) | 引发剂<br>(克/升水) |
|-----|--------------------------|---------------------------|------------|------------|---------------|
| C1  | 0.22                     | 1.3                       | 5          | 60         | 0.46          |
| C2  | 0.22                     | 1.3                       | 5          | 60         | 0.46          |
| C3  | 0.16                     | 1.0                       | 5          | 60         | 0.46          |
| C4  | 0.31                     | 1.5                       | 5          | 70         | 1.3           |

[0163] 实例 2

[0164] 此实例揭示用于本发明形式中的氟化离聚物涂覆溶液的制备。将实例 1 中制得的预交联全氟离聚物（具有碘链末端）溶于部分氟化或全氟化溶剂中以达成约 4wt% 的最终浓度。然后将混合物以 10,000rpm 离心两小时。将一种溶液 S2\* 以 20,000rpm 另外再离心两小时。去除不溶性残余物后获得澄清透明液体，其展示如下表 3 中所汇总的物理性质：

[0165] 表 3. 溶液 S1、S2、S2\*、S3 和 S4 的物理性质。

[0166]

| 溶液  | 所溶解的<br>共聚物 | 溶液中离<br>聚物的 EW | 溶剂         | 离聚物<br>含量<br>(wt%) | 碘含量(基<br>于离聚物<br>的 wt%) | 固有粘<br>度<br>(cm <sup>3</sup> /g) | 粒径<br>(nm) | 应用<br>实例:         |
|-----|-------------|----------------|------------|--------------------|-------------------------|----------------------------------|------------|-------------------|
| S1  | C1          | 597 克/当量       | HFE-7100   | 4.0                | 0.63                    | 10.6                             | 149        | 1、5、7-9、<br>11-13 |
| S2  | C2          | 557 克/当量       | 胶登 SV90    | 4.0                | 0.61                    | 10.8                             | 37         | 15、17             |
| S2* | C2          | 555 克/当量       | 胶登<br>SV90 | 4.0                | 0.63                    | 10.6                             | 16         | 18                |
| S3  | C3          | 512 克/当量       | HFE-7100   | 4.0                | 0.8                     | 8.8                              | 88         | 2、11              |
| S4  | C4          | 458 克/当量       | 胶登 SV90    | 3.7                | 0.63                    | 8.1                              | 13         | 3、8、9、<br>11      |

[0167] 在将 40mg 共聚物溶于 0.6ml 六氟苯中后借助 NMR 测定共单体的摩尔百分比，随后计算当量重量。

[0168] 通过 X-射线荧光 (XRF) 测量离聚物的碘含量并使用乌氏 (Ubbelohde) 粘度计在 30°C 下于诺维克™ HFE-7100 中测量固有粘度。通过实施动态光漫射方法来测定粒径，其中利用由测角计 BI-200SM 和相关器 BI-9000AT (两个仪器均购自布鲁克海文仪器公司 (Brookhaven Instrument Co.)) 形成的仪器来测量流体动力学半径。雷射源是 Spectra-Physics 系列 2000mod. 2020/Ar15W。为获得清晰的散射信号，使用 0.22 微米过滤的高纯诺维克™ HFE-7100 将溶液预稀释约 10 倍。在设置中确定测定光漫射系数，然后通过斯托克斯-爱因斯坦关系 (Stokes-Einstein relation) (也称作斯托克斯-爱因斯坦-萨

瑟兰等式 (Stokes-Einstein-Sutherland equation)) 使光漫射系数与平均粒径建立关联。所有提供上表中所示平均粒径的测量均是根据 ISO 标准 13321 号来执行。另外,所述测量产生对应于重均平均粒径的“z 均”平均值。因此,所获得的平均值取决于较大的颗粒分数,且因此认为其能可靠地确定溶液中最大的颗粒分数。

[0169] 实例 3

[0170] 此实例揭示在离心后观察到的分级分离。在室温下将溶解前初始 EW 为 575 克/当量且碘含量为 0.71wt% 的预交联共聚物 C2 于胶登 SV90 中搅拌 20h。将由此获得的混合物在 10,000rpm 和 20℃ 下离 2h 且然后在 20,000rpm 和 20℃ 下再离心 2hr, 获得透明溶液 S2\* 和固体残余物, 单独对其进行分析。用于测定当量重量 (EW) 和碘含量的方法与实例 2 中相同。分析结果汇总于下表 4 中:

[0171] 表 4.

|              | EW (克/当量) | 碘含量 wt%<br>(聚合物中) |
|--------------|-----------|-------------------|
| 起始共聚物 C2     | 575       | 0.71              |
| 溶液 S2* 中的聚合物 | 555       | 0.63              |
| 不溶性残余物       | 616       | 0.65              |

[0173] 可以发现,经溶解共聚物的当量重量远低于作为不溶性残余物分离者。然而,碘含量在两相中保持极其相似。

[0174] 实例 4

[0175] 此实例阐述购自戈尔的 0.03 微米孔径多层微孔 PTFE 膜的异丙醇 (IPA) 流动时间和 (流动损失) 测量, 所述膜经基于 HFE 的涂覆溶液涂覆, 所述涂覆溶液含有来自实例 2 中所述氟化离聚物 (S1) 溶液的离聚物且离聚物含量为 0.5wt%、0.75wt%、1wt%、1.3wt%、2wt% 和 4wt%。所述涂覆溶液还含有自由基引发剂和双烯烃。使用辊以机械方式来施加涂覆溶液以涂覆 0.03 微米额定孔径的微孔膜。将经涂覆微孔膜载体加热到 175℃ 并保持约 30-60 分钟以使涂层交联。使用 80℃ KOH 来活化涂层以将可转化基团转变成亲水性基团, 随后在室温下用 HNO<sub>3</sub> 处理, 且然后使用 90℃ 的热去离子 (DI) 水洗涤。在 47mm 的微孔膜复合体盘上实施流动损失测试且汇总于表 5 中。

[0176] 表 5: 经涂覆微孔膜复合体的 IPA 流动时间, 和经包括 (S1) 离聚物溶液的氟碳液体组合物涂覆的 0.03 微米额定多层膜与未经涂覆微孔膜载体相比的流动损失百分比。

|        | 离聚物浓度百分比 | 基础膜 (IPA 流动时间, 秒) | IPA 流动时间 (秒 /500 ml, 在 14.2 psi 下) -人工涂层 | 流动损失百分比 |
|--------|----------|-------------------|------------------------------------------|---------|
| [0177] | 0.5%     | 1085              | 1600                                     | 32%     |
|        | 0.75%    | 1085              | 2016                                     | 46%     |
|        | 1.0%     | 1085              | 3000                                     | 64%     |
|        | 1.3%     | 1085              | 3700                                     | 71%     |
| [0178] | 2.0%     | 1085              | 4700                                     | 77%     |
|        | 4.0%     | 1085              | 不流动                                      | -----   |

[0179] 结果显示,微孔膜复合体的流动损失百分比随着分配于微孔膜载体上的离聚物百分比的增加而增加,且在4%的离聚物浓度下,没有IPA流经多层多孔膜。在一种情形下,在使用4wt%的离聚物时观察到流动损失为85% (参看下文)。

[0180] 结果显示,在涂覆溶液中使用1.3wt%或更小或约1.3wt%或更小的离聚物百分比浓度可制得与未经涂覆微孔膜载体相比基于IPA的流动损失百分比为71%或更小或约71%或更小的微孔膜复合体。结果还显示,在涂覆溶液中使用2wt%或更小或约2wt%或更小的离聚物百分比浓度可制得与基础膜相比基于IPA的流动损失百分比为77%或更小或约77%或更小的经涂覆微孔复合体膜。结果显示,微孔膜复合体的流动时间随着涂覆溶液中所用离聚物浓度的降低而降低。

[0181] 表6中所获得的结果是针对通过使用辊将涂覆溶液分配于0.02微米孔径微孔膜载体上制得的微孔膜复合体。微孔膜是多层PTFE膜(戈尔)且涂覆溶液包括597克/当量离聚物(S1)溶液(离聚物浓度为1.3wt%)。对照试样是未经涂覆的0.02微米孔径微孔膜。

[0182] 表6:微孔膜复合体的水流动时间和含甲醇溶液的可润湿性,所述微孔膜复合体从经包括(S1)离聚物溶液的氟碳液体组合物涂覆的0.02微米孔径多层膜制得。

[0183]

| 离聚物重量百分比       | 在11.5 psi (79289.7 Pa) 下的水<br>流动时间, 秒/500 ml<br>(计算的透水率,<br>l/atm*hr*m <sup>2</sup> ), 在22.5℃下校正 | 具有可润湿性的<br>MeOH 水溶液的重<br>量百分比 |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 0% (对照, 基础微孔膜) | 670 (1980)                                                                                       |                               |
| 1.3% (盘1)      | 725 (1829)                                                                                       | 40%-50%                       |
| 1.3% (盘2)      | 710 (1868)                                                                                       | 40%-50%                       |

[0184] 结果显示,可通过将离聚物溶液分配于膜上来涂覆孔径为 0.02 微米的微孔膜,从而提供甲醇水溶液(介于约 40 重量%与约 50 重量%之间的甲醇水溶液)可润湿微孔膜复合体。微孔膜复合体基于水流动时间和 47 毫米的盘直径计算的两个试样盘的透水率大于  $18001/\text{atm}\cdot\text{hr}\cdot\text{m}^2$ 。所述微孔膜复合体有益于过滤应用,因为小孔径微孔膜复合体的高透水率可将过滤装置中所使用或所需的微孔膜复合体面积降到最低,由此减小过滤装置的成本和总体尺寸。

#### [0185] 实例 5

[0186] 此实例阐述 0.03 微米孔径多层微孔 PTFE 膜(戈尔)的异丙醇(IPA)流动时间和(流动损失)测量,所述膜经基于 HFE 溶剂且包括来自实例 2 中(S3)溶液的 1.3wt%和 2wt%离聚物含量的氟碳液体组合物涂覆溶液涂覆。涂覆溶液还含有一股合成方法中所述的自由基引发剂和双烯烃。使用辊以机械方式来施加涂覆溶液以涂覆 0.03 微米额定孔径的微孔膜。将经涂覆膜加热到 175℃并保持约 30-60 分钟以使涂层交联。使用 80℃ KOH 活化涂层,以将可转化基团转变成亲水性基团,在环境温度下使用  $\text{HNO}_3$  处理,且使用 90℃ 热 DI 水洗涤。在经涂覆和固化微孔膜载体的 47mm 直径盘上实施流动损失测试,结果展示于表 7 中。

[0187] 表 7:经涂覆微孔膜复合体的 IPA 流动时间,和经包括(S3)溶液的氟碳液体组合物涂覆的 0.03 微米额定多层膜与未经涂覆微孔膜载体相比的流动损失百分比。

| [0188] | 离聚物浓度百分比                   | 基础膜(IPA 流动时间, 秒) | IPA 流动时间(秒/500 ml, 在 14.2 psi 下)-人工涂层 | 流动损失百分比 |
|--------|----------------------------|------------------|---------------------------------------|---------|
|        | 1.3%                       | 1089             | 1994                                  | 45%     |
|        | 2.0%                       | 1089             | 3500                                  | 69%     |
|        | 1.3%<br>(在 0.45 $\mu$ 过滤后) | 1085             | 2110                                  | 48%     |

[0189] 此实例显示, IPA 流动损失百分比随着使用辊分配于微孔膜载体液体接触表面和孔上的离聚物浓度的增加而增加。

[0190] 结果显示,通过将来自氟碳溶剂的离聚物涂层分配于微孔膜载体上(其中氟碳液体组合物中的离聚物含量为 2wt%或更小)可达成 69%、小于 82%的 IPA 流动损失。在相同离聚物含量百分比下,离聚物(S3)的流动损失百分比小于实例 4 中的离聚物(S1)的流动损失百分比。

#### [0191] 实例 6

[0192] 此实例阐述 0.03 微米孔径多层微孔 PTFE 膜(戈尔)的异丙醇(IPA)流动时间和(流动损失)测量,所述膜经基于胶登溶剂(大部分溶剂是胶登 SV90,但存在少量来自卢普罗斯自由基引发剂的 HFE 溶剂)的氟碳液体组合物涂覆,所述氟碳液体组合物包括实例 2 中的(S4)溶液且含有 0.75wt%、1wt%、1.3wt%、2wt%和 3.5wt%的离聚物含量。向涂覆

溶液中添加引发剂和双烯烃,如一股合成方法中所述。使用辊以机械方式来施加涂覆溶液以涂覆 0.03 微米孔径的微孔膜载体。将经涂覆膜加热到 175℃并保持约 30-60 分钟以使涂层交联。使用 80℃ KOH 和 HNO<sub>3</sub> 在环境温度下活化涂层以将可转化基团转变成亲水性基团,且然后使用 90℃ 热 DI 水洗涤。在微孔膜复合体和微孔膜载体的 47mm 盘上实施流动损失测试,结果展示于表 8 中。

[0193] 表 8:微孔膜复合体的 IPA 流动时间,和经包括实例 2 的表中所述 (S4) 离聚物溶液的氟碳液体组合物涂覆的 0.03 微米多层膜载体与未经涂覆微孔膜载体相比的流动损失百分比。

| [0194] | 离聚物浓度百分比 | 基础膜 (IPA 流动时间, 秒) | IPA 流动时间 (秒 /500 ml, 在 14.2 psi 下) -人工涂层 | 流动损失百分比 |
|--------|----------|-------------------|------------------------------------------|---------|
|        | 0.75%    | 1085              | 1420                                     | 24%     |
|        | 1.0%     | 1085              | 1530                                     | 29%     |
|        | 1.0%     | 1085              | 1460                                     | 26%     |
|        | 1.3%     | 1085              | 1630                                     | 33%     |
|        | 2.0%     | 1085              | 1930                                     | 44%     |
|        | 3.5%     | 1085              | 2210                                     | 51%     |

[0195] 此实例显示, IPA 流动损失百分比随着通过将涂层分配到微孔膜载体所施加的离聚物含量百分比的增加而增加。结果还显示,涂覆溶液中具有 1wt% 离聚物含量的多个试样可达成具有良好重复性 (相差 3%) 的流动损失。

[0196] 结果显示,通过以 3.5wt% 的离聚物浓度涂覆微孔膜可达成 51%、小于 82% 的 IPA 流动损失。在相同离聚物浓度百分比下,包含 (S4) 离聚物溶液的氟碳液体组合物的流动损失百分比小于包含 (S3) 或 (S1) 离聚物溶液的氟碳组合物的流动损失百分比。

[0197] 实例 7

[0198] 此实例显示用于涂覆 0.03 微米孔径多层 PTFE 微孔膜载体的各种当量重量离聚物和各种离聚物浓度的可润湿性范围,即甲醇水溶液的重量百分比范围。此实例中的经交联涂覆微孔膜复合体是先前在实例 4-6 中制得者或通过实例 1-6 和 / 或一股合成方法和测试程序中的方法制得者。

[0199] 表 9:用于润湿微孔膜复合体的甲醇水溶液的重量百分比,所述微孔膜复合体是经具有不同离聚物含量的不同氟碳液体组合物涂覆。

[0200]

| 离聚物浓度 | S1 离聚物 | S3 离聚物 | S4 离聚物 |
|-------|--------|--------|--------|
| 0.50% | 60-70% | -----  | -----  |

|       |         |        |        |
|-------|---------|--------|--------|
| 0.75% | 30-40%  | -----  | 70-80% |
| 1.0%  | 20-30%  | -----  | 50-60% |
| 1.3%  | 20-25%  | 25-30% | 50-60% |
| 2.0%  | 10-15%  | 25-35% | 40-50% |
| 3.5%  | -----   |        | 40-50% |
| 4.0%  | 0(<5 秒) | -----  | -----  |

[0201] 表 9 显示,例如,包括经离聚物浓度为 0.75wt% 的溶液涂覆的 0.03 微米微孔膜载体的微孔膜复合体是可经 30wt% 到 40wt% 甲醇水溶液润湿的微孔膜复合体。可对表 9 中的其它结果作出相似阐述。与之相比,经 0.785wt% 浓度未交联离聚物涂覆的微孔膜的可润湿性为约 80-85% MeOH。

[0202] 意想不到的的是,此实例的结果显示,在用于涂覆微孔膜载体的涂覆溶液中,对于相同离聚物重量百分比来说,离聚物的当量重量越低,润湿微孔膜复合体且使其半透明的 MeOH(存于水中)的所需用量越高。

[0203] 根据涂覆溶液中的离聚物浓度(wt%)(其可在 0.5wt% 到至少 3.5wt% 范围内,或为约 0.5wt% 离聚物到约 3.5wt% 离聚物)和离聚物的当量重量(其可在 458 克/当量到 597 克/当量范围内,或为约 460 克/当量到约 600 克/当量),所制得的微孔膜复合体可经具有以下甲醇百分比的甲醇水溶液润湿:10 重量%到 80 重量%、在一些情形下为 10 重量%到 70 重量%、在其它情形下为 20 重量%到 60 重量%且在其它情形下为 20 重量%到 30 重量%。

[0204] 此实例的结果显示,微孔膜复合体不直接经水润湿。另外,结果显示,随着涂覆溶液中给定当量重量离聚物的浓度百分比增加,用于润湿膜的水中甲醇的百分比也降低。水溶液中的较少甲醇表明,经涂覆微孔膜复合体的表面能随着离聚物浓度的增加而增加。

[0205] 实例 8

[0206] 此实例对通过浸渍技术(US 6,902,676)制得的经氟化离聚物涂覆的多孔膜与通过辊涂以机械方式将非晶形氟化离聚物分配于整个多孔膜上而制得者进行比较。这些微孔膜复合体试样是使用实例 2 和实例 4 中所述的(S1)氟化离聚物前体、交联剂和自由基引发剂涂覆溶液制得。使用一股合成方法中的条件将试样固化和活化。在此实例中,微孔基础膜载体厚 35 微米,具有 0.1 微米额定孔径,且为购自戈尔的 PTFE 微孔膜。通过测量 IPA 流动时间和流动损失百分比来比较此实例中的经涂覆微孔膜复合体,组成和结果展示于表 10 中。

[0207] 表 10:浸渍涂覆结果

[0208]

| 离聚物% | 引发剂% | 试样编号 | MeOH 的可润湿性 | 流动时间(秒) | 流速损失% |
|------|------|------|------------|---------|-------|
| 0    | 0    | 盘 1  | .....      | 320     | ----- |

|     |   |     |        |      |       |
|-----|---|-----|--------|------|-------|
| 0   | 0 | 盘 2 | .....  | 410  | ----- |
| 对照  |   |     |        | 365  |       |
|     |   |     |        |      |       |
| 4   | 3 | 盘 1 | 10-15% | 1060 | 66%   |
| 4   | 3 | 盘 2 | 10-15% | 疏水斑点 | ----- |
|     |   |     |        |      |       |
| 2   | 3 | 盘 1 | 15-20% | 910  | 60%   |
| 2   | 3 | 盘 2 | 15-20% | 1200 | 69%   |
| 平均值 |   |     | 15-20% | 1055 | 65%   |
|     |   |     |        |      |       |
| 1   | 3 | 盘 1 | 15-20% | 670  | 45%   |
| 1   | 3 | 盘 2 | 15-20% | 1006 | 64%   |
| 1   | 3 | 盘 3 | 15-20% | 1120 | 67%   |
| 平均值 |   |     |        | 932  | 58%   |

[0209] 问题 :密度不均匀的斑点

[0210] 表 10 中的数据显示,随着氟碳液体组合物涂层中所用离聚物浓度(离聚物含量)的重量百分比降低,所述浸渍方法产生的经涂覆微孔膜在平均流动损失百分比方面几乎不显示改进。经 2wt% 离聚物和 1wt% 离聚物涂覆试样的平均流动损失只相差 7%。在 4wt% 离聚物浓度的一种情形下,在经涂覆微孔膜上观察到疏水斑点。

[0211] 表 11 :辊涂结果

[0212]

| 离聚物% | 引发剂% | 试样编号 | MeOH 的可润湿性 | 流动时间(秒) | 流速损失% |
|------|------|------|------------|---------|-------|
| 0    | 0    | 盘 1  | —          | 320     | ----- |
| 0    | 0    | 盘 2  | —          | 410     | ----- |
|      |      |      |            |         |       |
| 4    | 3    | 盘 1  | 10-15%     | 不流动     | ----- |

|     |   |     |        |      |       |
|-----|---|-----|--------|------|-------|
| 4   | 3 | 盘 2 | 10-15% | 2360 | 85%   |
|     |   |     |        |      |       |
| 2   | 3 | 盘 1 | 15-20% | 1005 | ----- |
| 2   | 3 | 盘 2 | 15-20% | 595  |       |
| 平均值 |   |     |        | 800  | 55%   |
|     |   |     |        |      |       |
| 1   | 3 | 盘 1 | 15-20% | 575  |       |
| 1   | 3 | 盘 2 | 15-20% | 570  |       |
| 平均值 |   |     |        | 572  | 36%   |
|     |   |     |        |      |       |

[0213]

[0214] 如表 11 中所示,在使用辊将含有氟化离聚物的溶液分配到微孔膜中时,如果涂层中具有 2wt% 离聚物则产生约 55% 的流动损失,且如果涂层中具有 1wt% 离聚物则产生约 36% 的流动损失。在涂层中离聚物浓度为 4wt% 的一种情形下,观察到流动损失为 85%,而在另一试样中未观察到流动。2wt% 离聚物涂覆溶液与 1wt% 离聚物涂覆溶液的流动损失相差 19%。可润湿性随着涂覆溶液中离聚物重量百分比的降低而降低。

[0215] 表 10 和表 11 中的数据显示,使用辊将离聚物分配到整个微孔膜载体内可产生较低的总体流动损失,对于含有 1wt% 离聚物的涂覆溶液来说,辊涂的总体流动损失为 36%,与之相比,浸渍方法的总体流动损失为 58%。另外,与浸渍方法相比,在辊涂方法中流动损失百分比基于离聚物浓度的变化更显著。通过使用辊来分配涂覆溶液,可制得流动损失较小的经涂覆微孔膜复合体。两种方法均得到具有相似可润湿性的微孔膜。

[0216] 实例 9

[0217] 此实例展示甲醇可润湿性(存于水中的甲醇重量百分比)和用于 0.03 微米孔径 PTFE 微孔膜载体(购自戈尔)上涂层中的离聚物浓度或离聚物含量(重量百分比)间的非线性关系。使用包括如实例 2 中所述不同当量重量非晶形离聚物((S1)597 克/当量、(S3)512 克/当量和 (S4)458 克/当量)的氟碳液体组合物来涂覆微孔膜载体。此实例中的复合体膜是先前在实例 4-6 中制得者或通过实例 4-6 和/或一股合成方法和测试程序中的方法制得者。

[0218] 如图 1 中所示,经含 (S3) 氟碳液体组合物涂覆的微孔膜复合体的可润湿性介于经含 (S4) 氟碳液体组合物涂覆者与经含 (S1) 氟碳液体组合物涂覆者之间。预计用于润湿由 (S3) 离聚物制得的微孔膜复合体的甲醇(存于水中)重量百分比随着所用离聚物浓度的降低而增加。

[0219] 此实例的结果显示,可润湿性随着用于涂覆微孔膜载体的涂覆溶液中的离聚物浓

度或离聚物含量（重量百分比）的降低而以非线性方式降低。

[0220] 图 1 中的结果还显示，可润湿性随着离聚物当量重量的降低而降低；例如，在 2wt% 离聚物含量下，经含 (S1) 溶液的氟碳液体组合物涂覆的微孔膜的可润湿性（可使用存于水中的约 12wt% MeOH 润湿）优于经含 (S3) 溶液的氟碳液体组合物涂覆的微孔膜的可润湿性（可使用存于水中的约 30wt% MeOH 润湿），后者的可润湿性优于经含 (S4) 溶液氟碳液体组合物涂覆的微孔膜（可使用存于水中的约 45wt% MeOH 润湿）。此是意想不到的，因为不希望受限于理论，预计较低当量重量离聚物具有较高密度的亲水性基团且因此应具有较高亲水性。

#### [0221] 实例 10

[0222] 此实例阐述包括 (S1) 溶液的氟碳液体组合物的流动损失百分比，所述组合物经稀释到具有 1.3wt% 的离聚物含量。液体组合物包含交联剂和自由基引发剂；将氟碳液体组合物分配于微孔膜载体表面和孔表面上。此实例中的微孔复合体膜是使用实例 2 中的溶液先前在实例 4 中制得者或通过实例 4 和 / 或一股合成方法和测试程序中的方法制得者。对于 IPA 流动损失测试，使用用于 47mm 多孔膜试样的司文内斯外壳（密理博公司）来固持微孔膜复合体试样。

[0223] 对于 0.03 微米孔径多层微孔膜来说，微孔复合体膜的 IPA 流动时间为约 3700 秒且未经涂覆微孔膜载体的流动时间为约 1085 秒，据此计算，微孔膜复合体的 IPA 流动损失百分比为 71% 或约 71%；此微孔膜复合体试样可经存于水中的约 24wt% MeOH 润湿。

[0224] 对于 0.05 微米孔径多层微孔膜载体，对于 500 毫升 IPA 来说微孔膜复合体的 IPA 流动时间为约 1300 秒且未经涂覆微孔膜载体的 IPA 流动时间为约 600 秒，据此计算，微孔膜复合体的 IPA 流动损失为约 55%；此微孔膜复合体试样可经存于水中的约 22wt% MeOH 润湿。

[0225] 对于 0.1 微米额定孔径的微孔膜载体（单一保留层），微孔膜复合体的 IPA 流动时间为约 600 秒且未经涂覆微孔膜载体的 IPA 流动时间为约 350 秒，据此计算，IPA 流动损失为约 42%；此微孔膜复合体试样可经存于水中的约 18wt% MeOH 润湿。

[0226] 此实例结果显示，可使用包括 1.3wt% 离聚物浓度的 (S1) 离聚物溶液的氟碳液体组合物制得流动损失为约 71% 或更小且 MeOH（存于水溶液中）可润湿性为约 25 重量% MeOH 或更小的微孔膜复合体；所述微孔膜复合体可使用孔径在约 0.03 微米到 0.1 微米范围内的微孔膜载体制得。

#### [0227] 实例 11

[0228] 此实例详述在微孔膜复合体上执行的水流动损失和非去湿性测试，所述微孔膜复合体包括经交联氟化离聚物涂覆的 0.1 微米和 0.03 微米微孔膜载体。非去湿性测试方法包含将微孔膜复合体的 47 毫米直径试样安装于来自萨维勒斯的 PFA 支架上，利用 IPA 将微孔膜复合体预润湿。

[0229] 从微孔膜复合体冲洗除去 IPA 后，在约 11.5psi (79289.7Pa) 的压力下测量水流动时间；测量水温用于温度校正且在下表中报告 22.5°C 下的流动时间。

[0230] 接下来，将微孔膜复合体试样在密封容器中于水中进行高压釜处理。将用于高压釜处理的烘箱的温度设定于 135°C，经 1 小时对试样实施高压釜处理然后冷却。

[0231] 检查经高压釜处理的微孔膜复合体盘的疏水性，然后将其安装于萨维勒斯支架

上,随后在约 11.5psi (79289.7Pa) 下再次测量水流动时间;测量水温用于温度校正且报告在 22.5℃下的流动时间。

[0232] 对于各种微孔膜载体孔径、离聚物涂覆溶液和用于涂覆膜的离聚物浓度 (wt%), 水高压釜处理前和处理后的水流动时间和非去湿性结果汇总于下表中。此实例中的微孔膜复合体是先前在实例 4-6 中制得者或使用实例 2 溶液通过实例 4 和 6 和 / 或一股合成方法和测试程序中的方法制得。

[0233] 使用 1 重量%离聚物涂覆的 47mm 直径、0.1 微米孔径微孔膜试样 (在固化、活化和预润湿后) 在 11.5psi/22.5℃ /500 毫升体积水下测量的水流动时间为 465 秒。据此计算,透水率为约 2852 升 /atm\*hr\*m<sup>2</sup>。

[0234] 表 12 中展示微孔膜复合体的结果,所述微孔膜复合体是通过使用包括实例 2 中 (S1) 溶液的氟碳液体组合物 (离聚物浓度为 0.5wt%、0.75wt% 和 1wt%) 涂覆 0.03 微米孔径微孔多层 PTFE 膜 (戈尔) 而制得。未交联表示经未交联离聚物涂覆的微孔膜。

[0235] 表 12:通过用包括 (S1) 溶液的氟碳液体组合物涂覆 0.03 微米孔径膜获得的微孔膜复合体的水流动时间和去湿性。

[0236]

| 液体组合物中<br>(S1) 的离聚物<br>含量的重量<br>百分比 (wt%) | 高压釜处理前的水流<br>动时间, 秒/500 ml<br>(计算的透水率,<br>l/atm*hr*m <sup>2</sup> ) | 高压釜处理后的水流<br>动时间, 秒/500 ml<br>(计算的透水率,<br>l/atm*hr*m <sup>2</sup> ) | 高压釜处理后的<br>去湿性百分比 |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------|
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------|

[0237]

| 未交联 (0.78) | 800-1110<br>(1658-1206) | 750-1100<br>(1768-1396) | 0 |
|------------|-------------------------|-------------------------|---|
| 0.5        | 876 (1514)              | 839 (1581)              | 0 |
| 0.75       | 1298 (1022)             | 1088 (1219)             | 0 |
| 1.0        | 1252 (1059)             | 996 (1332)              | 0 |

[0238] 表 12 中的结果显示,使用包括 (S1) 溶液的氟碳液体组合物制得的 0.03 微米孔径多层微孔膜复合体在水高压釜测试中具有非去湿性,且交联试样在高压釜处理后的水流动时间有所降低;计算的透水率在高压釜处理后也有所增加。根据水流动时间,这些经涂覆微孔膜复合体的计算透水率大于 1000l/atm\*hr\*m<sup>2</sup> 且在一些情形下大于 1200l/atm\*hr\*m<sup>2</sup>。

[0239] 表 13 中展示微孔膜复合体的结果,所述微孔膜复合体是通过使用包括 (S4) 溶液的氟碳液体组合物 (组合物的离聚物浓度为 0.75wt%、1wt%、1.3wt%、2wt% 和 3.5wt%) 涂覆 0.03 微米孔径微孔多层 PTFE 膜 (戈尔) 而制得。未交联表示经未交联离聚物涂覆的微孔膜。

[0240] 表 13:通过用包括 (S4) 溶液的氟碳液体组合物涂覆 0.03 微米额定孔径膜获得的微孔膜复合体的水流动时间和去湿性。

[0241]

| 液体组合物中<br>(S4) 的<br>离聚物的重量<br>百分比 | 高压釜处理前的水<br>流动时间, 秒/500<br>ml (计算的透水率,<br>l/atm*hr*m <sup>2</sup> ) | 高压釜处理后的水<br>流动时间, 秒/500<br>ml (计算的透水率,<br>l/atm*hr*m <sup>2</sup> ) | 高压釜处理<br>后的去湿性<br>百分比 |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 未交联 (0.78)                        | 800-1110<br>(1658-1206)                                             | 750-1050<br>(1768-1263)                                             | 0                     |
| 0.75                              | 1154 (1149)                                                         | 1058 (1256)                                                         | 0                     |
| 1.0                               | 1327 (1000)                                                         | 999 (1328)                                                          | 0                     |
| 1.0                               | 1161 (1142)                                                         | 1021 (1299)                                                         | 0                     |
| 1.3                               | 1000 (1326)                                                         | 938 (1414)                                                          | 0                     |
| 2.0                               | 1368 (970)                                                          | 1051 (1262)                                                         | 0                     |
| 3.5                               | 1515 (876)                                                          | 1181 (1123)                                                         | 0                     |

[0242] 表 13 中的结果显示, 使用包括 (S4) 溶液的氟碳液体组合物制得的经涂覆微孔膜复合体在高压釜处理后具有非去湿性。尤其对于在高压釜处理后的试样来说, 计算的透水率大于 1000l/atm\*hr\*m<sup>2</sup>。在一些情形下, 基于水流动时间计算的透水率大于 1200l/atm\*hr\*m<sup>2</sup>。

[0243] 实例 12

[0244] 此实例显示使用具有不同当量重量的不同离聚物的混合物制得的微孔膜复合体的甲醇可润湿性、异丙醇流动时间和流动损失。此实例使用平均孔径为 0.03 微米的购自戈尔的多层 PTFE 微孔膜载体。氟碳液体组合物包含分别来自实例 2 中氟化离聚物溶液 (S4) 和 (S1) 的当量重量为约 460 克 / 当量和约 600 克 / 当量的氟化离聚物的 50 : 50 组合或混合物。通过实例 4 和一股方法和材料中的方法对微孔膜载体实施辊涂。下表 14 对以下物质的可润湿性和 IPA 流动时间进行比较 : 经包括 1.3wt% 离聚物混合物 (包括 (S4) 和 (S1) 溶液的 50wt% : 50wt% 混合物) 的氟碳液体组合物涂覆的微孔膜载体, 和在实例 4-6 中也在 0.03 微米孔径微孔膜载体 (16 微米厚, 4 层) 上制得的分别具有 1.3wt% 离聚物含量 (来自 (S4) 溶液和 (S1) 溶液) 的微孔膜复合体。(14.4psi = 99284.5Pa)。

[0245] 表 14.

[0246]

| 试样             | 甲醇可润湿性百分比 | IPA 流动时间，<br>在 14.4 psi 下 | 流动损失百分比 |  |
|----------------|-----------|---------------------------|---------|--|
| 对照             | ----      | 1050                      | ----    |  |
| 1.3% (466/590) | 30        | 1880                      | 44%     |  |
| 1.3% (466)     | 50-60     | 1630                      | 33%     |  |
| 1.3% (590)     | 20-30     | 3700                      | 71%     |  |

[0247] 表 14 中的结果显示，含有 1.3% wt/wt 涂层浓度的 (S4) 与 (S1) 中氟化离聚物的 50 : 50 混合物的可润湿性为在水中含有 30% 甲醇的溶液且 IPA 流动时间为 1880 秒。1.3wt% (S1/S4) 微孔膜复合体经 30 重量% 甲醇水溶液润湿，此可润湿性是在用于润湿经只包括 (S1) 的液体组合物涂覆的微孔膜复合体的溶液的 20wt% 甲醇到 30wt% 甲醇范围内，且优于经只包括 (S4) 的液体组合物涂覆的微孔膜复合体的可润湿性 (50wt% MeOH 到 60wt% MeOH)。1.3% (S1/S4) 微孔膜复合体的流动损失百分比为 44%，此高于基于 (S4) 的微孔膜复合体的流动损失 (33%) 且低于只基于 (S1) 的经涂覆微孔膜复合体的流动损失 (71%)。

[0248] 这些结果还显示，与使用较高当量重量交联离聚物涂层制得的涂层相比，高表面积微孔膜载体上的较低当量重量交联离聚物相似涂层具有更低可润湿性但具有更好流动损失性质。这是意想不到的。尽管低当量重量交联离聚物涂层适用于过滤应用，但包括一种或一种以上低当量离聚物和一种或一种以上高当量离聚物的组合的薄交联涂层还提供异丙醇流动损失为 82% 或更小且经含有甲醇和水的溶液润湿且在高压釜测试中具有非去湿性的经涂覆微孔膜复合体。

[0249] 实例 13

[0250] 此实例显示，透水率随微孔膜载体上的交联氟化离聚物的百分比而变化，所述微孔膜根据美国专利第 6, 902, 676 号中的实例 4 和 5 具有 40 微米的厚度。此参考文献的实例 4 指定 40 微米厚的膜具有 0.2 微米孔径。此参考文献的实例 5 只指定 40 微米厚的膜是多孔的，而并不揭示孔径。由于所述参考文献中的实例 2、7、11 和对比实例 D 使用具有 0.2 微米孔径的 40 微米厚的膜，因此假定在此实例中美国专利第 6, 902, 676 号中实例 5 的孔径也为 0.2 微米。

[0251] 图 2 中所示的此图显示，在美国专利第 6, 902, 676 号中，经交联涂覆多孔膜的预计透水率 (y 轴，单位为升 / atm\*hr.\*m<sup>2</sup>) 可在约 251/atm\*hr.\*m<sup>2</sup> 到 2501/atm\*hr.\*m<sup>2</sup> 范围内，所述多孔膜具有占总重量 (离聚物和 PTFE 载体) 的 33% 到总重量 (离聚物和 PTFE 载体) 的 16% 的 588 克 / 当量 EW 的离聚物 (箭头显示这些点)。

[0252] 意想不到的的是，本发明一些形式中涂层占总重量 (离聚物和载体，参见实例 13，参看下文) 的介于约 25% 与 30% 之间的微孔膜复合体的透水率为 10001/atm\*hr.\*m<sup>2</sup> (基于水流动时间) 或更大。10001/atm\*hr.\*m<sup>2</sup> 或更大的透水率是位于此图中所示线上方的点，即使实例中微孔膜的孔径 (0.1 微米到 0.02 微米) 小于美国专利第 6, 902, 676 号中所用多孔膜的 0.2 微米孔径也是如此。不希望受限于理论，与美国专利第 6, 902, 676 号中所用的多孔膜和方法相比，本发明中所用高表面积微孔膜载体上的交联氟化离聚物薄涂层可增加

相似重量但产生较高透水率。

[0253] 实例 14

[0254] 此实例比较实施以下处理之前与之后经亚甲蓝染料染色的微孔膜复合体的密度计读数：在约 70℃ 到约 80℃ 的温度下使含有 5000ppm 氟表面活性剂的异丙醇以介于 80ml/min 到 120ml/min 之间的流速流动接触所述经亚甲蓝染料染色的微孔膜复合体 4 小时或更长时间。流速可依膜孔径和温度而变化。在经亚甲蓝染料染色的微孔膜复合体的 47mm 试样上执行氟表面活性剂溶液的流动接触。在微孔膜复合体的经亚甲蓝染料染色的试样上的各个点处实施密度计测量。记录在介于 70℃ 到 80℃ 之间的温度下于含有 5000ppm 氟表面活性剂 FC4432 (购自 3M™ 诺维克™) 的热异丙醇浴中对经染色试样实施流动接触或处理之前和之后的这些测量值。还通过密度测定来评价经未交联全氟化离聚物涂覆的微孔膜。

[0255] 将微孔膜复合体试样固持于不锈钢膜支架上；所用试样的盘面积为 17.35cm<sup>2</sup> (47mm)。使具有表面活性剂的热异丙醇 (IPA) 自约 200 毫升储存器以约 100ml/min 到约 120ml/min 的流速再循环流过膜试样。处理时间通常为 4 小时但在一种情形下可长达 10 小时。

[0256] 此实例中的微孔膜复合体是先前在实例 4-6 中制得者或通过实例 4-6 和 / 或一股合成方法和测试程序中的方法制得者。

[0257] 使用 DensiEye700 反射计来获得密度计读数。通过司徒登氏 -t 测试对密度计读数进行统计学评价，结果提供于表 15 中。

[0258] 表 15 中，经包括 (S1) (离聚物含量为 (1.3wt%)) 的氟碳液体组合物涂覆的微孔膜复合体的密度计读数平均值的差为 -8.39%，此表明在热 IPA/ 氟表面活性剂流过后测量的密度计读数平均值高于未流过热 IPA/ 氟表面活性剂的对照微孔膜复合体试样的密度计读数平均值。将此试样处理 10 小时，如本文所述。

[0259] 表 15 中的结果显示，对于经当量重量为 850 克 / 当量的未交联离聚物涂覆的微孔膜来说，试样与氟表面活性剂和异丙醇的热浴接触前的密度计读数平均值与试样与氟表面活性剂和异丙醇的热浴接触后的密度计读数平均值在司徒登氏 -t 测试中于 95% 置信界限下有所不同，且这些平均值间的差大于 ±9%。

[0260] 表 15. 密度计读数

[0261]

| 离聚物<br>EW (克/当量) 和<br>来自实例 2 的溶液<br>名称<br>/ 离聚物浓度<br>(wt %) | 接<br>触<br>前<br>的<br>N | 接<br>触<br>后<br>的<br>N | 接触前密<br>度计读数<br>的平均值<br>和<br>(SD) | 接触后密<br>度计读数<br>的平均值<br>和<br>(SD) | t-预<br>期<br>值 | P-1 型<br>误差 | 平均值的<br>差,<br>B-A (百<br>分比) | 95% CL 下<br>的颜色密度<br>平均值 |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------|-------------|-----------------------------|--------------------------|
| 850 (无 x-连接)<br>/ (0.78)                                    | 10                    | 10                    | 0.922<br>(0.067)                  | 0.835<br>(0.049)                  | 3.31          | 0.0039      | 0.087<br>(9.4)              | 平均值不同                    |
| 597 (S1) / (0.5)                                            | 10                    | 10                    | 2.221<br>(0.634)                  | 1.708<br>(0.453)                  | 2.08          | 0.0518      | 0.513<br>(23.1)             | 平均值并无<br>差异              |
| 597 (S1) / (0.75)                                           | 20                    | 20                    | 1.56<br>(0.055)                   | 1.525<br>(0.049)                  | 2.13          | 0.0399      | 0.035<br>(2.24)             | 平均值不同                    |
| 597 (S1) / (1)                                              | 20                    | 20                    | 1.725<br>(0.093)                  | 1.662<br>(0.041)                  | 2.74          | 0.0093      | 0.063<br>(3.65)             | 平均值不同                    |
| 597 (S1) / (1.3)<br>10 hr                                   | 20                    | 20                    | 1.562<br>(0.064)                  | 1.693<br>(0.241)                  | 2.35          | 0.0239      | -0.131<br>(-8.39)           | 平均值不同                    |
| 597 (S1) / (1.3)                                            | 20                    | 20                    | 1.609<br>(0.177)                  | 1.599<br>(0.087)                  | 0.24          | 0.81        | 0.01<br>(0.622)             | 平均值并无<br>差异              |
| 597 (S1) / (1.3)                                            | 20                    | 20                    | 1.642<br>(0.106)                  | 1.496<br>(0.09)                   | 4.66          | 3.8E-5      | 0.146<br>(8.89)             | 平均值不同                    |
| 512 (S3) / (2)                                              | 10                    | 10                    | 1.618<br>(0.106)                  | 1.581<br>(0.167)                  | 0.59          | 0.562       | 0.037<br>(2.28)             | 平均值并无<br>差异              |
| 458 (S4) / (1)                                              | 10                    | 10                    | 1.911<br>(0.746)                  | 1.574<br>(0.614)                  | 1.10          | 0.285       | 0.337<br>(17.6)             | 平均值并无<br>差异              |

[0262] 表 15 中的结果显示,对于经交联氟化离聚物涂覆的微孔膜复合体来说,试样在与氟表面活性剂和异丙醇热浴接触前的密度计读数平均值与试样在与氟表面活性剂和异丙醇热浴接触后的密度计读数平均值间的差介于-9%与9%之间,如表 15 中的 597(S1)/(0.75)、597(S1)/(1)、597(S1)/(1.3) 10hr、597(S1)/(1.3)、597(S1)/(1.3) 和 512(S3)/(2) 微孔膜复合体所示。

[0263] 在此实例中的一些情形下,如表中的 597(S1)/(0.75)、597(S1)/(1)、597(S1)/(1.3) 和 512(S3)/(2) 微孔膜复合体所示,试样在与热氟表面活性剂和异丙醇浴接触前的密度计读数平均值与试样在与热氟表面活性剂和异丙醇浴接触后的密度计读数平均值相差  $\pm 4\%$  以下。

[0264] 结果显示,对于经交联离聚物涂覆的微孔膜复合体来说,试样在与热氟表面活性剂和异丙醇浴接触前的密度计读数平均值与试样在与热氟表面活性剂和异丙醇浴接触后的密度计读数平均值在司徒登氏-t 测试中于 95% 置信界限下并无差异,如 597(S1)/(0.5)、597(S1)/(1.3)、512(S3)/(2) 和 458(S4)/(1) 微孔膜复合体所示。

[0265] 结果还显示,对于经交联离聚物涂覆的微孔膜复合体来说,试样在与热氟表面活性剂和异丙醇浴接触前的密度计读数平均值与试样在与热氟表面活性剂和异丙醇浴接触后的密度计读数平均值的差介于-9%与9%之间且所述平均值在 95% 置信界限下并无差异,例如 512(S3)/(2) 和 597(S1)/(1.3) 试样。

[0266] 使用平均密度计读数的相对标准偏差来表征微孔膜复合体上离聚物涂层的均匀性。通过将标准偏差除以平均值来计算相对标准偏差。例如,在使用热 IPA 和表面活性剂处理前,597(S1)/(0.05) 试样的相对标准偏差为 0.29;458(S4)(1) 试样的相对标准偏差为 0.39,且 597(S1)/(1) 试样的相对标准偏差为 0.054;这些相对标准偏差均小于 0.4。

**[0267] 实例 15**

**[0268]** 此实例展示微孔膜复合体在 SC1 浴中处理前和处理后的离子交换能力 (IEC)。微孔膜复合体包括微孔膜载体、购自 (戈尔) 的 0.03 微米孔径多层微孔 PTFE 膜和位于微孔膜载体表面 (包含孔在内) 上且包括非晶形交联氟化离聚物的一定量涂层。此实例中的复合体膜是先前在实例 4 中制得者或通过实例 4 和 / 或一股合成方法和测试程序中的方法制得者。

**[0269]** 在暴露于 SC1 溶液之前测量复合体膜的 IEC。然后将微孔膜复合体试样在 80℃ 下于 (水 : 氢氧化铵 : 过氧化氢的 5 : 1 : 1SC1 溶液) 中浸泡 30min。约 30 分钟后, 使用新鲜 SC1 混合物代替用过的 SC1 溶液 (两个半衰期)。将此程序重复六次。

**[0270]** 在 SC1 溶液中进行此处理后, 将微孔膜复合体洗涤、再生并干燥。再次测量离子交换能力。

**[0271]** 暴露于 SC1 浴前的 IEC 158nM/sq. cm

**[0272]** 暴露于 SC1 浴后的 IEC 161nM/sq. cm

**[0273]** 结果显示, 膜的离子交换能力在于 SC1 溶液中处理前和处理后基本相同 (在实验误差内)。不希望受限于理论, 相信 0.03 微米微孔膜载体的较高表面积导致离子交换能力 (IEC) 高于下文实例 (参看下文) 中的 0.1 微米膜。

**[0274] 实例 16**

**[0275]** 此实例描述经包括实例 2 中 (S1) 溶液和自由基引发剂 (3wt%) 的氟碳溶液涂覆的微孔膜复合体的泡点、离子交换能力和重量增加值特征。包括氟碳化合物的涂覆溶液的离聚物含量在 0wt% 到 4wt% 之间变化, 如表 16 中所详述。通过以下因素的变化来测量交联涂层对微孔膜载体的影响: 惰性微孔膜载体的质量增益 (所增加重量的百分比)、惰性微孔膜载体的 IPA 泡点的提高 (泡点与多孔复合体膜的颗粒保留有关, 泡点较高表示对相同尺寸颗粒的保留性较高) 和经涂覆微孔膜载体的离子交换能力 (IEC)。此实例中的复合体膜是先前在实例 4 中制得者或通过实例 4 和 / 或一股合成方法和测试程序中的方法制得者, 其是使用实例 2 中的 (S1) 溶液通过在总体厚度为约 35 微米的 0.1 微米额定孔径 PTFE 微孔膜上辊涂而制得。

**[0276]** 表 16. 经包括实例 2 中 (S1) 溶液的氟碳溶液涂覆的微孔膜复合体的泡点、离子交换能力和重量增加值

**[0277]**

| 离聚物% | 引发剂% | IPA 泡点 (psi) | IEC (nmol/sq cm) | 重量增加值% |
|------|------|--------------|------------------|--------|
| 0    | 0    | 34.2         | 0                | 0      |
| 4    | 3    | 44.1         | 105              | 29.4   |
| 2    | 3    | 40.7         | 98.7             | 27.6   |
| 1    | 3    | 39.2         | 123              | 27.3   |

**[0278]** 结果显示, 通过空气流测孔率法测定的微孔膜复合体的 IPA 泡点随着用于涂覆微孔膜载体的涂覆溶液中氟化离聚物浓度百分比的增加而提高。IPA 泡点提高表明经涂覆微

孔膜复合体的孔径随着涂覆溶液中离聚物浓度的增加而降低。

[0279] 通过电势滴定法在微孔膜复合体的 47 毫米直径盘试样上测定离子交换能力 (IEC)。对于用于制造此实例中多孔膜复合体的包括来自 (S1) 的 1wt% 到 4wt% 离聚物的氟碳液体组合物来说, IEC 在约 95 毫微摩尔 / 平方厘米到约 125 毫微摩尔 / 平方厘米范围内。此 IEC 低于实例 12 中较小孔径膜的 IEC。

[0280] 微孔膜载体由非晶形涂层所增加的重量百分比为约 25 重量%到约 30 重量%或 25 重量%到 30 重量%。

[0281] 实例 17

[0282] 此实例比较本发明形式中表面能为约 40-51 达因 / 厘米的交联微孔膜复合体的可润湿性与表面能为约 28-32 达因 / 厘米且经未交联离聚物涂覆的表面经修饰的 0.03 微米微孔膜的可润湿性。交联微孔膜复合体是从经包括双烯烃和实例 2 中 (S1) 溶液的氟碳液体组合物涂覆的 0.03 微米 PTFE 微孔膜载体制得。根据一股合成方法和测试程序, 利用溶剂稀释氟碳溶液以得到 1.3wt% 的离聚物含量。

[0283] 表 17. 表面经修饰的 0.03 微米微孔膜的可润湿性。

[0284]

| 液体组合物或工艺应用液体             | 第 1 栏中液体的近似表面张力 (达因/厘米) | 经表面修饰的 0.03 微米额定孔径微孔膜, 表面能为 28-32 达因/厘米 | 0.03 微米额定孔径微孔膜复合体, 表面能为 40-51 达因/厘米 |
|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|
| 热水, 60°C-80°C            | 60-63                   | 不润湿                                     | 在小于 5 min 内润湿                       |
| SC1 浴 (5:1:1), 60°C-80°C | NA                      | 不润湿                                     | 在小于 5 min 内润湿                       |
| NMP (N-甲基吡咯烷酮)           | 40.1                    | 不润湿                                     | 迅速润湿                                |
| 乳酸乙酯                     | 28.7                    | 不润湿                                     | 迅速润湿                                |
| 0.1% Triton              | 27.7                    | 不润湿                                     | 润湿 (<1 min)                         |
| PGMEA (丙二醇单甲基醚乙酸酯)       | 27-28                   | 迅速润湿                                    | 迅速润湿                                |
| PGME (丙二醇单甲基醚)           | 28                      | 迅速润湿                                    | 迅速润湿                                |
| 2-甲基丁醇                   | 24.8                    | 迅速润湿                                    | 迅速润湿                                |
| 环己酮                      | 34.1                    | 不润湿                                     | 迅速润湿                                |

[0285] 表 17 中的结果显示, 表面能为 41 达因 / 厘米或更高的微孔膜复合体可直接经具有各种表面能的不同工艺化学物质润湿。在一些情形下, 即使润湿较慢 (5 分钟或小于 5 分钟), 也可在不用预润湿的情形下使用膜复合体且不生成溶剂废物。根据微孔膜复合体的表面能和应用液体的表面张力, 可将含有本发明形式的微孔膜复合体的过滤器在干燥状态下

封装和运送,以供在没有水或无需使用有机溶剂预润湿的情形下使用。此可因消除高压釜处理而减少制造成本且减少与将水与过滤器一起封装有关的运送成本,且可减少在过滤器安装后在润湿、冲洗和溶剂更换程序期间生成的溶剂废物。

[0286] 实例 18

[0287] 此实例阐述 0.03 微米额定孔径多层微孔 PTFE 膜(购自戈尔)的异丙醇(IPA)流动时间和可润湿性,所述膜经包含 0.75wt%、1wt%、1.3wt%浓度的 557 克/当量当量重量离聚物(S2)溶液且基于胶登® SV90 溶剂(大部分溶剂是胶登 SV90,但存在少量来自卢普罗斯®的 HFE 溶剂)的氟碳液体组合物涂覆。涂覆溶液还含有自由基引发剂和双烯烃,如一股合成方法中所述。使用辊以机械方式来施加涂覆溶液以涂覆 0.03 微米额定孔径的微孔膜。将经涂覆微孔膜加热到 175°C 并保持约 30 分钟到 60 分钟以使涂层交联。使用 80°C KOH 和室温 HNO<sub>3</sub> 处理来活化涂层以将可转化基团转变成亲水性基团,且然后使用 90°C 热 DI 水洗涤。在经涂覆膜的 47mm 盘上实施流动损失测试。

[0288] 三个未经涂覆的基础微孔膜载体试样的平均流动时间为 1050 秒。使用此结果来计算流动损失百分比且结果示于表 18 中。

[0289] 表 18. 平均流动时间和可润湿性.

[0290]

| 试样  | 氟碳液体组合物<br>中的离聚物<br>浓度 (wt%) | 微孔膜复合体在 14.2 psi/500<br>ml 下的 IPA 流动时间 (秒)<br>和 (流动损失百分比) | 用于润湿<br>微孔膜复合体的存于<br>水中的甲醇重量百分<br>比 |
|-----|------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------|
|     | 0.75                         | 3425                                                      | 35                                  |
|     | 0.75                         | 2950                                                      | 35                                  |
| 平均值 |                              | 3188 (67%的流动损失)                                           |                                     |
|     | 1                            | 4300                                                      | 20-25                               |
|     | 1                            | 3600                                                      | 20-25                               |
|     | 1                            | 4450                                                      | 20-25                               |
|     | 1                            | 4000                                                      | 30                                  |
|     | 1                            | 4025                                                      | 30                                  |
| 平均值 |                              | 4075 (74%的流动损失)                                           |                                     |
|     | 1.3                          | 5900                                                      | 20                                  |
|     | 1.3                          | 6850                                                      | 20                                  |
|     | 1.3                          | 5925                                                      | 30                                  |
|     | 1.3                          | 5200                                                      | 30                                  |
| 平均值 |                              | 5969 (82%的流动损失)                                           |                                     |

[0291] 表 18 中的结果显示,流动时间随着涂覆溶液中离聚物重量百分比的增加而增加,且微孔膜复合体的可润湿性随着涂覆溶液中离聚物重量百分比的增加而增强。流动损失百分比取决于涂覆溶液中所用离聚物的百分比,且其范围为 67%的平均流动损失 (对于 0.75wt. %的 557 当量重量离聚物 (S2)) 到 74%的平均流动损失 (对于 1 重量%的 557 当量重量离聚物 (S2)) 到 82%的平均流动损失 (对于 1.3 重量%的 557 当量重量离聚物 (S2))。

[0292] 实例 19

[0293] 此实例展示涂覆多孔多层膜载体的未交联离聚物的性质,包含离子交换能力在内。

[0294] 以原样使用购自苏威苏莱克斯的阿奎维™ (Aquivion™) 溶液 (不可交联的离聚物),其稀释到 0.79 重量%且呈铵形式。使用挤压杆将稀释的涂覆溶液涂覆于购自戈尔的 0.05 微米孔径 PTFE 膜上。在 175-180℃下固化涂层。

[0295] 此经涂覆多孔膜的水高压釜处理试样呈现透明。利用 70wt%到 75wt%甲醇存于水中的溶液来润湿此经涂覆多孔膜的干燥试样。

[0296] 在 11.5psi 正压力、22.5℃、500ml 体积水下进行高压釜处理前和处理后的水流动时间为 465 秒和 487 秒。基于高压釜处理后的流动时间,平均去湿性为 5.4%。

[0297] 平均离子交换能力为  $59.6\text{nmol}/\text{cm}^2$  或  $0.03601\text{mmol}/\text{g}$ 。

#### [0298] 实例 20

[0299] 此实例显示使用包括离聚物和交联剂的溶液涂覆含有微孔膜的过滤装置,且在装置中的微孔膜载体表面和孔上固化并活化涂层以使其交联。

[0300] 使用购自明尼苏达州查斯卡英特格公司 (Entegris Inc, Chaska, MN) 的 4 英寸科林<sup>®</sup> (Chemline)<sup>®</sup> I 过滤装置进行涂覆。科林<sup>®</sup> I 装置中的微孔膜载体是 20 纳米孔径的 PTFE 膜。如一股合成程序中所述,利用具有约 557 克 / 当量的当量重量且购自苏威苏莱克斯的离聚物 (S2) 来涂覆此微孔膜载体。涂覆溶液含有 250g (150ml) 4wt % 可交联离聚物 (557 克 / 当量) 溶液 (S2) 和双烯烃、18.6g 卢普罗斯 101 自由基引发剂 (94% 阿科玛) 和 100g HFE-7100、2150g (1360ml) 胶登 SV90 溶剂;最终氟碳液体组合物涂覆溶液中的离聚物含量为 0.4wt %。在重力流下将涂覆溶液施加到过滤器外壳中的膜上,且然后经 1 分钟在 20 磅 / 平方英寸压力下使空气流经装置并从排气孔离开。在温度设定于  $175^{\circ}\text{C}$  的烘箱中于密封装置中执行 2.5 小时的固化。对经 IPA 预润湿的装置的活化是用在重力流下进给的 1 升 10% KOH 处理。堵塞装置并在温度设定于  $80^{\circ}\text{C}$  的烘箱中加热 16hr。冷却并排放 KOH 且使用水在重力流下冲洗直到 pH 小于 11。使 20%  $\text{HNO}_3$  在重力流下流入装置中并在室温下浸泡 2hr;用水洗涤并冲洗过滤装置和膜直到 pH 大于 3。使 1 升水流经所述装置。堵塞装置并在温度设定于  $90^{\circ}\text{C}$  的烘箱中将装置加热 4 小时。冷却并排放水。测量过滤装置中经涂覆膜 (即微孔膜复合体) 的流速。将装置排干并在温度设定于  $105^{\circ}\text{C}$  的烘箱中干燥 2 天。

[0301] 过滤装置中的微孔膜载体 (20 纳米孔径) 在涂覆修饰前的水流测量试值为 1.0 加仑 / 分钟 / 磅 / 平方英寸 (GPM/psi) (1.02psid/GPM)。在此水流测量试之前,使用 IPA 预润湿过滤器中的微孔膜载体并用水冲洗。

[0302] 在利用包括离聚物的溶液进行涂覆、实施固化、活化和提取之后,对过滤装置中微孔膜复合体执行水流测量试。利用 IPA 预润湿装置并利用水冲洗。所测量的水流量为 0.6GPM/psi (1.6psid/GPM)。在所述测试后干燥此过滤装置单元。

[0303] 在含有微孔膜复合体的干燥装置上测量可润湿性 / 涂覆均匀性。使 1.0 升含有 50wt % 甲醇 / 水混合物的溶液流经干燥装置。排干所述溶液并利用约 3 升水冲洗且测量水流量。在 50% MeOH / 水润湿后的水流量为 0.6GPM/psi。此水流量与经 IPA 预润湿的经涂覆装置大致相同,且表明在整个微孔膜载体内涂层是均匀的,因为未经涂覆或疏水性斑点不能经 50wt % MeOH / 水溶液润湿且会导致水流量值低于 0.6GPM/psi。

[0304] 结果显示,可使用源自 (S2) 溶液 (离聚物含量为 0.4 重量%) 的氟碳液体组合物来均匀涂覆过滤装置中的膜载体。还可使用具有其它离聚物重量百分比 (例如 0.3wt % 离聚物或 0.2wt % 离聚物) 的涂层来涂覆过滤装置中的膜载体且通过此实例中所述的测试程序来验证涂层均匀性。

#### [0305] 实例 21

[0306] 此实例阐释利用包括离聚物、自由基引发剂和交联剂的氟碳液体组合物溶液流经涂覆微孔膜载体,随后在微孔膜载体的表面和孔上固化并活化涂层以使其交联,从而形成微孔膜复合体。

[0307] 在购自戈尔的 20 纳米孔径 PTFE 膜上实施流经表面修饰。将 20 纳米 PTFE 微孔膜的 47mm 直径盘装载于 50 毫升萨维勒斯外壳中。还测量并记录未经修饰的微孔膜载体试样

的 IPA 流动时间。

[0308] 使用包括离聚物溶液、自由基引发剂和交联剂的氟碳液体组合物来涂覆微孔 PTFE 膜载体,所述氟碳液体组合物是根据一股合成方法使用三种不同离聚物浓度来制备(0.25wt%离聚物和二烯烃、0.35wt%离聚物和二烯烃和 0.45wt%离聚物和二烯烃)(对于 (S2\*) 使用稀释到 0.1wt%的涂覆溶液,其使微孔膜复合体在 SM 后具有 25%的平均流动损失,所述微孔膜复合体经 40wt% MeOH 水溶液润湿且具有 1.14 的颜色密度(Cd))。

[0309] 以原样使用来自苏威的含有二烯烃、4wt%离聚物的可交联离聚物溶液。这些离聚物溶液存于胶登 SV90 溶剂或 HFE7100 (3M) 溶剂中。自由基引发剂是 94%纯的卢普罗斯-101(阿科玛)。此实例中的离聚物是来自实例 2 中表的溶液 S1、S2、S2\* 和 S3。

[0310] 通过向萨维勒斯外壳中填充离聚物、自由基引发剂和交联剂的涂覆溶液且使涂覆溶液在 3.2psi (22,063Pa) 正压力下流经微孔膜来对萨维勒斯外壳中的 47 毫米直径微孔 PTFE 膜试样实施表面修饰(SM)。流经微孔 PTFE 膜以供涂覆的涂覆溶液的体积小于 2.5 毫升。从萨维勒斯外壳中排干过量氟碳液体组合物涂覆溶液。经测定,此实例中微孔膜复合体上的涂层的平均质量为微孔膜复合体总重量的约 3.5%。

[0311] 通过在温度设定于 175°C 的烘箱中加热 60 分钟来将经涂覆膜固化并交联(涂覆膜载体位于萨维勒斯外壳内)。通过以下过程来水解(活化)经固化涂层:向外壳中填满 10% KOH,堵塞萨维勒斯外壳的两侧并通过在 80°C 温度烘箱中加热 9 小时进行水解,冷却到 RT(室温),然后排干 KOH,并使用水洗涤直到 pH<11。通过向萨维勒斯外壳中填满 20% HNO<sub>3</sub>,堵塞萨维勒斯外壳且将膜在室温下浸泡两小时来达成(活化)再生。从外壳排干 20% 的硝酸且使用水冲洗膜和外壳直到 pH>3。通过向外壳中填满去离子水并将其置于 90°C 温度的烘箱中保持 45-50 分钟,冷却到 RT(室温)并排干水来进行提取。通过将膜置于萨维勒斯外壳中并在 125°C 温度烘箱中保持约 30-45 分钟或直到干燥来将其干燥。

[0312] 通过此实例中的方法利用存于 HFE-7100 溶剂中的氟碳液体组合物(实例 2 的表 3 中的 S1 和 S3)制得的经涂覆膜可使 IPA 不能流过经涂覆膜,因为试样被堵塞(结果未示出)。通过此实例中的方法利用存于胶登 SV-90 (Gal) 溶剂中的氟碳液体组合物(实例 2 的表 3 中的 S2 和 S2\*)制得的经涂覆膜可使 IPA 能够流过经涂覆膜。在利用存于胶登 SV-90 中的离聚物制得的经涂覆膜试样上实施可润湿性(完全润湿膜的水混合物中的甲醇 wt%)、流动时间(秒)(在 14.2psi 下 500ml IPA 流经 47mm 盘的流动时间)和流动损失%的测量、以及亚甲蓝染料测试(使用颜色密度测量,用于确定涂层的存在)。这些结果展示于表 19 和表 20 中。

[0313] 表 19. 通过此实例中的方法利用存于胶登 SV-90 (Gal) 溶剂中的氟碳液体组合物(S2)制得的经涂覆膜.可润湿性(完全润湿膜的水混合物中的甲醇 wt%)、流动时间(秒)(500ml IPA 在 14.2psi 下流经 47mm 盘的流动时间)和流动损失%的测量

[0314]

| 实施<br>顺序 | 粒径,<br>nm | 离聚物<br>(Wt%) | IPA 流动时间,<br>在 14.2<br>psi/500 ml 下<br>0.02 $\mu$ m 基础膜<br>(秒) | IPA 流动时间,<br>在 14.2 psi/500<br>ml 下<br>X-连接膜<br>(秒) | SM 后的<br>流动损失<br>% | CH <sub>3</sub> OH 的<br>%,<br>(完全半<br>透明) | CH <sub>3</sub> OH 的<br>%,<br>部分可润<br>湿性 |
|----------|-----------|--------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|
| 2        | 37/Gal    | 0.45         | 730                                                            | 4500                                                | 84                 | 25%                                       | 20%                                      |

[0315]

|         |        |      |     |      |    |     |     |
|---------|--------|------|-----|------|----|-----|-----|
| 12      | 37/Gal | 0.45 | 720 | 4450 | 84 | 20% |     |
| 18      | 37/Gal | 0.45 | 830 | 4075 | 80 | 25% | 20% |
| 平均<br>值 |        |      |     |      | 82 |     |     |
|         |        |      |     |      |    |     |     |
| 5       | 37/Gal | 0.35 | 640 | 2050 |    | 25% | 20% |
| 10      | 37/Gal | 0.35 | 740 | 1925 | 62 | 30% | 25% |
| 15      | 37/Gal | 0.35 | 750 | 1850 | 59 | 25% |     |
| 平均<br>值 |        |      |     |      | 63 |     |     |
|         |        |      |     |      |    |     |     |
| 6       | 37/Gal | 0.25 | 820 | 1500 | 45 | 30% |     |
| 9       | 37/Gal | 0.25 | 860 | 1475 | 42 | 30% |     |
| 16      | 37/Gal | 0.25 | 700 | 1125 | 38 | 30% | 25% |
| 平均<br>值 |        |      |     |      | 42 |     |     |

[0316] 表 20. 通过此实例中的方法使用存于胶登 SV-90 (Gal) 溶剂中的氟碳液体组合  
物 (S2\*) 制得的经涂覆膜. 可润湿性 (完全润湿膜的水混合物中的甲醇 wt%)、流动时间  
(秒) 500ml IPA 在 14.2psi 下流经 47mm 盘的流动时间) 和流动损失%的测量

[0317]

| 实施顺序 | 粒径, nm | 离聚物 (%) Wt | IPA 流动时间, 在 14.2Psi/500 ml 下 0.02 $\mu$ m 基础膜(秒) | IPA 流动时间, 在 14.2 psi/500 ml 下 X-连接膜 (秒) | SM 后的流动损失% | CH <sub>3</sub> OH 的 %, (完全半透明) | CH <sub>3</sub> OH 的 %, 部分可润湿性 |
|------|--------|------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 2    | 16/Gal | 0.45       | 858                                              | 1575                                    | 46         | 25%                             |                                |
| 10   | 16/Gal | 0.45       | 704                                              | 1400                                    | 50         | 20%                             |                                |
| 18   | 16/Gal | 0.45       | 877                                              | 2000                                    | 56         | 20%                             |                                |
| 平均值  |        |            |                                                  |                                         | 50         |                                 |                                |
| 5    | 16/Gal | 0.35       | 717                                              | 1325                                    | 46         | 25%                             |                                |
| 11   | 16/Gal | 0.35       | 750                                              | 1363                                    | 45         | 30%                             | 25%                            |

[0318]

|     |        |      |     |      |    |     |     |
|-----|--------|------|-----|------|----|-----|-----|
| 16  | 16/Gal | 0.35 | 816 | 1375 | 41 | 30% | 25% |
| 平均值 |        |      |     |      | 44 |     |     |
| 3   | 16/Gal | 0.25 | 650 | 1075 | 40 | 30% | 25% |
| 7   | 16/Gal | 0.25 | 639 | 1125 | 43 | 25% |     |
| 17  | 16/Gal | 0.25 | 817 | 1250 | 35 | 30% | 25% |
| 平均值 |        |      |     |      | 39 |     |     |

[0319] 此实例中的结果显示,此实例中的经涂覆膜在表面修饰后的流动损失百分比在 35%到 84%范围内。16 纳米粒径涂层在表面修饰后的流动损失百分比(参见表 20) 依涂层中的离聚物重量百分比介于约 35%与 56%之间;对于相同离聚物重量百分比,16 纳米颗粒(表 20) 的平均流动损失小于 37 纳米颗粒(表 19)。

[0320] 经存于胶登 SV-90 溶剂中的离聚物涂覆的膜的亚甲蓝染料测试结果示于下表 21 中。高于 1 的蓝色染料颜色密度值表示存在极好涂层。下文结果是对每个微孔膜复合体试样实施 10 次密度计测量的平均值。下表中的结果显示在所有试样上均存在涂层。

[0321] 表 21. 包括存于胶登 SV-90 溶剂中的 S2\* 和 S2 溶液的氟碳液体组合物的亚甲蓝染料颜色密度(Cd) 结果。

[0322]

| 离聚物浓度 Wt (%) | S2* (555 克/当量) | S2 (557 克/当量) |
|--------------|----------------|---------------|
|              | 16 nm<br>Cd    | 37 nm<br>Cd   |
| 0.25         | 1.28           | 1.23          |
| 0.35         | 1.32           | 1.27          |
| 0.45         | 1.40           | 1.39          |

[0323] 可通过(例如)辊涂将在各种溶剂中包括各种尺寸离聚物颗粒的氟碳液体组合物分配于微孔膜载体的表面和孔上,从而得到流动损失为 82%或更小的微孔复合体材料,如前文实例中所示。此实例的结果阐释,在提供可用于通过流经涂覆方法形成流动损失为约 82%或更小的微孔膜复合体且具有约 50 纳米或更小离聚物颗粒的氟碳液体组合物时,溶剂性质是重要的。此实例中分散于例如胶登 SV-90 等溶剂中的 16nm 和 37nm 离聚物颗粒能够用于流经分配方法中且得到流动损失小于约 82%的微孔膜复合体。在使用此实例的方法和材料时,可确定用于氟碳液体组合物的其它适宜溶剂。此实例中在膜载体上利用交联涂层进行表面修饰后流动损失小于约 82%的微孔膜复合体还可经含有约 20wt%甲醇(存于水中)到约 30 重量%甲醇(存于水中)的溶液润湿。较高离聚物浓度(0.45wt%对 0.25wt%)可使经涂覆湿润微孔膜复合体获得稍微优选的润湿,但代价是流动损失较高。

[0324] 实例 22

[0325] 此实例显示,实例 17 的微孔膜复合体在例如 SPM 浴等腐蚀环境中是稳定的。此实例中的 SPM 测试浴是硫酸与过氧化氢的 5:1(体积)混合物。将此 SPM 清洁溶液混合物进给流经经涂覆的科林®过滤器且将浴温调节到约 150℃的预定处理温度。SPM 浴液流经科林®过滤器的流速为约 10-11 升/分钟。

[0326] 经 SPM 处理约 52 小时(8 天,每天 6.5 小时)后,将经涂覆的科林®过滤器切开并如本文所述利用亚甲蓝对各组份进行染色。图 3 是显示实例 20 中经涂覆科林®过滤器的经亚甲蓝染料染色元件的照片代表图,所述过滤器包含上游背衬层、核心膜层和下游背衬层。

[0327] 图 3 中的代表性图式显示具有亚甲蓝染料的膜具有均匀颜色;均匀性和阴影强度表明膜复合体具有非去湿性。此实例显示,微孔膜复合体涂层在 SPM 浴中是稳定的,且所述涂层甚至在例如 SPM 浴等腐蚀环境中延长使用后也是稳定的。

[0328] 这些非限制性实例显示,可制造经交联氟化离聚物涂覆的非去湿性微孔膜复合体,其可经含有甲醇和水的溶液润湿,其在使用热氟表面活性剂(存于 IPA 中)处理后的密度计读数在经涂覆膜在使用热氟表面活性剂(存于 IPA 中)处理前的密度计读数  $\pm 9\%$  的范围内;且基于未经涂覆的微孔膜载体的流动时间,所述微孔膜复合体的平均流动损失(基于 500 毫升异丙醇在约 14.2psi(约 97905Pa)压力下的流动时间)为 82%或更小。另外,这些微孔膜复合体包括孔小于 0.45 微米的微孔膜载体和位于微孔膜载体表面(包含孔在内)上且包括非晶形交联氟化离聚物的一定量涂层。一些微孔膜复合体具有大于约 60 毫微摩尔/平方厘米的离子交换能力,在一些情形下离子交换能力为 95 毫微摩尔/平方厘米或更高,且在一些形式中离子交换能力为 160 毫微摩尔/平方厘米或更高。在本发明一

些形式中,微孔膜复合体的离子交换能力介于 99 毫微摩尔 / 平方厘米与 161 毫微摩尔 / 平方厘米之间。

[0329] 这些非去湿性微孔复合体可使用含有各种当量重量和各种量的离聚物的涂覆溶液制得。可使用当量重量介于 380 克 / 当量到 620 克 / 当量之间、在一些情形下介于 458 克 / 当量与 597 克 / 当量之间或在其它形式中介于约 460 克 / 当量与约 600 克 / 当量之间的离聚物。根据当量重量、流动损失和润湿特性,涂覆溶液中离聚物的浓度可在约 0.1 重量%到约 3.5 重量%、在一些形式中为 0.25 重量%到 3.5 重量%、且在其它形式为约 0.25wt%到约 3.5wt%且在其它形式中为 1wt%到 2wt%或约 1wt%到约 2wt%的离聚物的范围内。

[0330] 这些实例中的微孔膜复合体可在过滤装置中与各种载体以各种构造进行组合。微孔膜复合体可叠加有一个或一个以上支撑层或支撑网片,且封装有笼形物、载体和端盖结构以形成各种过滤筒。筒可以替换或其可结合到外壳中。如果微孔膜复合体是空心纤维,则可封装一个或一个以上空心纤维以形成装置。可将包括微孔膜复合体的过滤器纳入各种气体或液体递送系统(例如光致抗蚀剂或显影剂或抗反射涂层分配泵)中并用于在所述液体接触衬底之前对其进行过滤。这些分配系统可包含流体连接到过滤器的分配泵和位于分配点处的阀或喷嘴。或者,可将包括微孔膜复合体的过滤器纳入再循环清洁工具或单一晶片清洁工具中,所述工具包含泵、过滤器和含有清洁流体的罐。

[0331] 尽管本文已参照本发明某些形式和实例对本发明作了相当详细的阐述,但仍可能存在其它形式。因此,所附权利要求书的精神和范围不应限于本说明书内所含有的说明和形式。

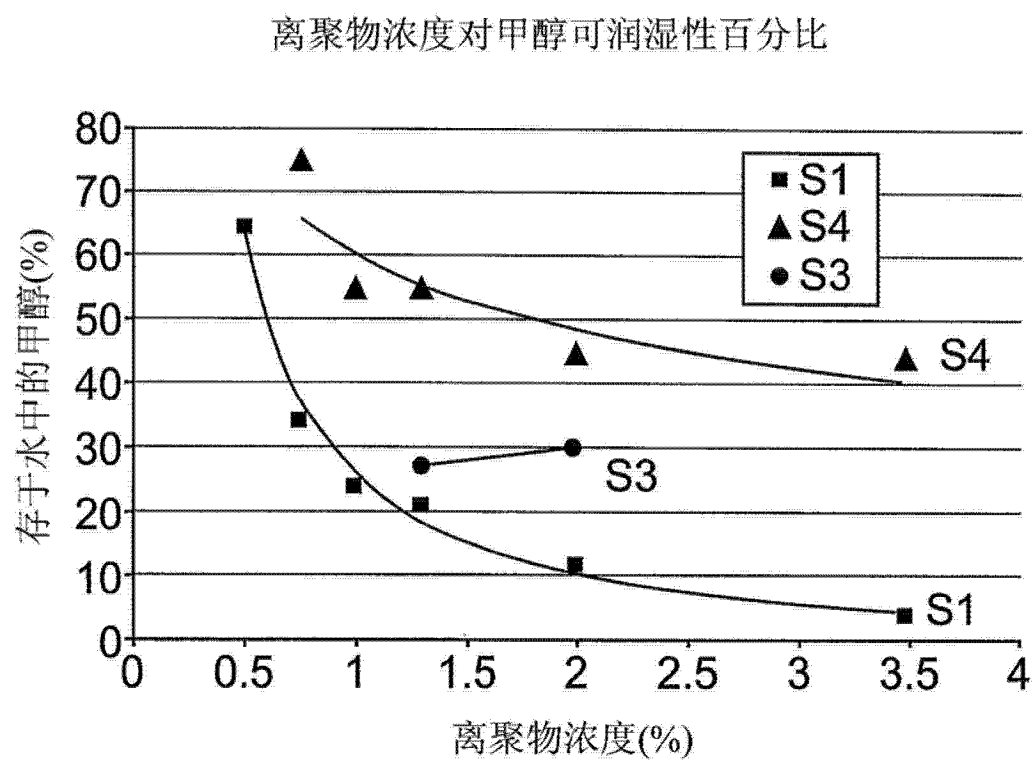


图 1

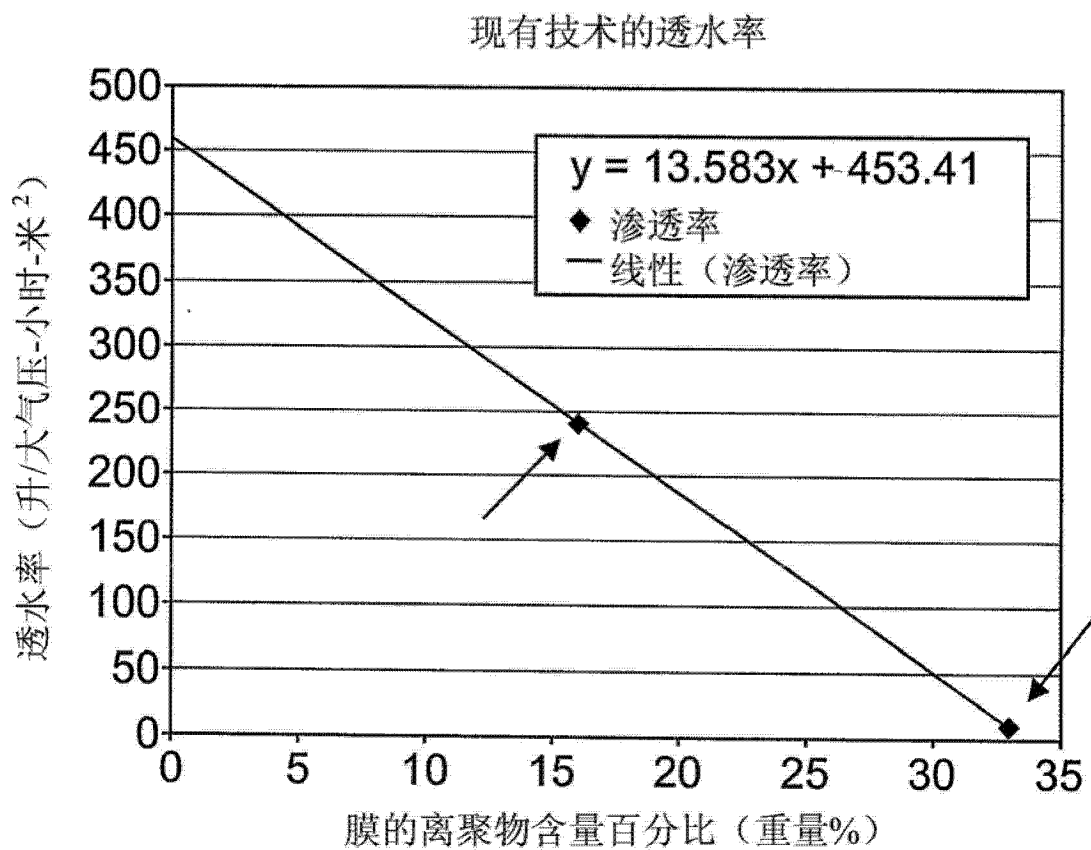


图 2

上游背衬层

核心层

下游背衬层

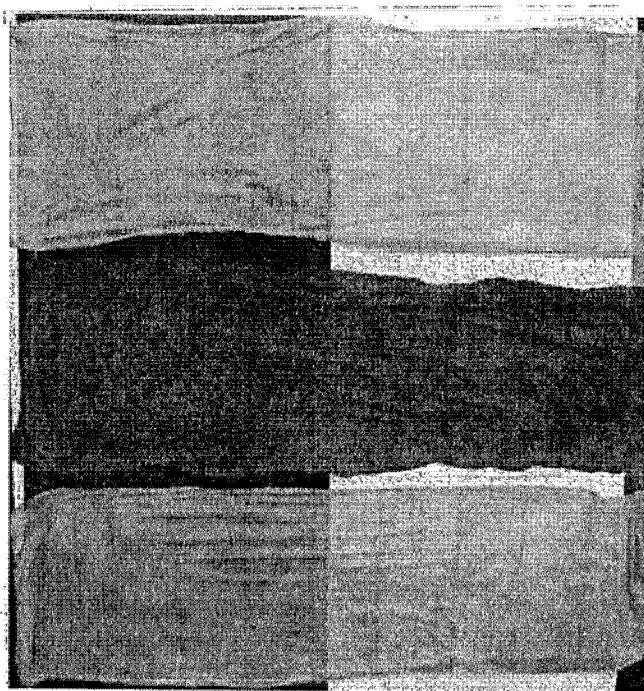


图 3