

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A61L 2/00

A61L 2/02

B01D 39/00

B01D 39/18

B01D 39/20



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00810598.7

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1213769C

[22] 申请日 2000.7.20 [21] 申请号 00810598.7

[30] 优先权

[32] 1999.7.21 [33] US [31] 09/358,342

[86] 国际申请 PCT/US2000/019787 2000.7.20

[87] 国际公布 WO2001/007090 英 2001.2.1

[85] 进入国家阶段日期 2002.1.18

[71] 专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 K·C·霍 D·S·布雷特

R·D·亨布里

审查员 张珍丽

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

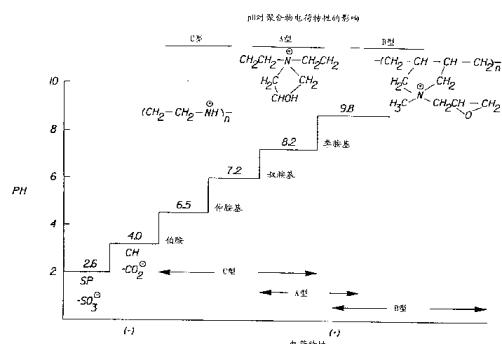
代理人 余 颖

权利要求书 3 页 说明书 29 页 附图 6 页

[54] 发明名称 微生物过滤器和清除水中微生物的方法

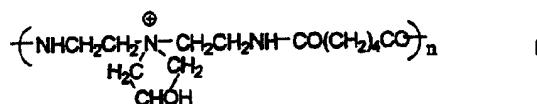
[57] 摘要

本发明提供了一种可清除液体中微生物的过滤器。该过滤器包括具有反应性表面的基质和与该表面共价结合的聚合物。该聚合物具有大量可吸引微生物的阳离子基团。本发明还提供了内有聚合物涂覆基质的龙头用过滤器和倾注式过滤器。本发明还公开了可清除液体中微生物的过滤器的使用方法和制造方法。

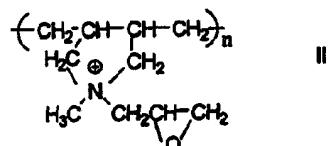


1. 一种清除液体中微生物的过滤器，内有：

5 过滤介质，具有有反应性表面的基质，该基质的反应性表面上共价结合有聚合物混合物，该聚合物混合物具有大量可吸引液体中微生物的阳离子基团，所述聚合物混合物是含有以下重复单元的聚合物的混合物：

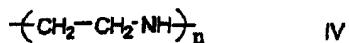


其中的 n 是 10-100,000，和



10 其中的 n 是 10-100,000。

2. 根据权利要求 1 所述清除液体中微生物的过滤器，所述聚合物混合物还包含聚酰胺聚合物，该聚酰胺聚合物是二环氧甘油醚与具有以下重复单元的聚合物的反应产物：



15 其中的 n 为 10 至 1,000,000。

3. 根据权利要求 1 所述清除液体中微生物的过滤器，所述过滤介质的电荷密度至少为每克过滤介质 0.001 毫当量。

4. 根据权利要求 1 所述清除液体中微生物的过滤器，所述基质包括玻璃，二氧化硅，氧化铝，聚苯乙烯，聚丙烯，聚乙烯，聚氯乙烯，聚酰胺，纤维素，
20 和它们的混合物。

5. 根据权利要求 1 所述清除液体中微生物的过滤器，所述基质包括玻璃纤维。

6. 根据权利要求 1 所述清除液体中微生物的过滤器，所述过滤介质在萃后水中的浸出率低于 20ppm 氮，该浸出率是将 2g 过滤介质在 250g 无氮水中室温下浸 2 小时测得的。

25 7. 根据权利要求 1 所述的过滤器，它是一种龙头用过滤器，包括：

(a) 具有入口、出口和内腔的罩壳，所述内腔中装有水处理材料，所述水处理材料包括过滤介质，所述过滤介质如权利要求 1 中所述；

(b) 用于控制进入罩壳水流量的阀门；

(c) 将所述阀门安装于龙头上的连接件。

8. 根据权利要求 7 所述的龙头用过滤器，所述阀门具有第一出口和第二出口，第一出口与罩壳的入口液体连通，第二出口用于绕过所述水处理材料。

9. 根据权利要求 7 所述的龙头用过滤器，所述水处理材料包括碳筒，该筒 5 具有内外两个柱面。

10. 根据权利要求 9 所述的龙头用过滤器，所述过滤介质紧贴所述碳筒的外柱面。

11. 根据权利要求 9 所述的龙头用过滤器，所述过滤介质紧贴所述碳筒的内柱面。

10 12. 根据权利要求 11 所述的龙头用过滤器，所述水处理材料还具有一根多孔性支承管，用于支承所述碳筒内柱面上的过滤介质。

13. 根据权利要求 1 所述的过滤器，它是一种倾注式过滤器，包括：

(a) 一个具有入口、出口和内腔的罩壳；

15 14. 根据权利要求 13 所述的倾注式过滤器，所述的水处理材料还包括活性炭。

15 15. 根据权利要求 13 所述的倾注式过滤器，所述的水处理材料还包括离子交换树脂。

16. 一种清除水中微生物的方法，包括：让水通过权利要求 1 所述的过滤器 20 以清除其中的微生物。

17. 根据权利要求 16 所述的方法，所述微生物选自空肠弯曲杆菌，大肠弯曲杆菌，致病大肠杆菌，伤寒沙门氏菌，其他沙门氏菌，志贺氏菌，霍乱弧菌，小肠结肠炎耶尔森氏菌，军团菌，铜绿假单胞菌，气球菌，分支杆菌，以及它们的混合物。

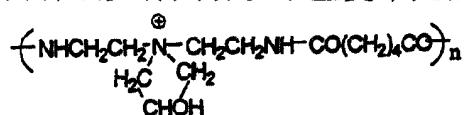
25 18. 根据权利要求 16 所述的方法，所述微生物选自腺病毒，肠病毒，甲肝病毒，戊肝病毒，诺沃克病毒，轮状病毒，小圆病毒，以及它们的混合物。

19. 一种制造清除水中微生物的过滤器的方法，其步骤包括：

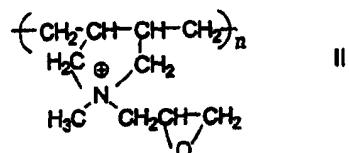
(a) 提供一张玻璃纤维膜；

(b) 用聚合物浴涂覆该玻璃纤维，所述聚合物浴的固体含量为 0.1-10wt%；

30 20. 所述聚合物浴是含有两种或多种具有以下重复单元的聚合物的混合物：



其中的 n 是 10-100,000, 和



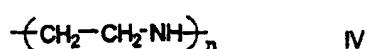
其中的 n 是 10-100,000;

所述聚合物还具有大量与玻璃纤维具有反应性的基团;

- 5 (c) 加热涂覆后的玻璃纤维膜，令其干燥，并让聚合物与玻璃纤维膜发生共价反应。

20. 根据权利要求 19 所述的方法，其中，所述聚合物的混合物还包含聚酰胺聚合物，该聚酰胺聚合物是二环氧甘油醚与具有以下重复单元的聚合物的反应产物：

10



其中的 n 为 10 至 1,000,000。

微生物过滤器和清除水中微生物的方法

5

技术领域

本发明涉及清除液体中微生物的过滤器和方法，以及这种过滤器的制造方法。具体地说，本发明涉及在龙头用过滤器和倾注式过滤器使用条件下清除饮用水中细菌和病毒的过滤器技术。

10

发明背景

已经有许多清除饮用水中杂质的过滤器，例如 Emmons 等的美国专利 5,709,794, Lund 等的美国专利 5,536,394, 5,525,214; Hembree 等的 5,106,500 和 Hembree 等的 5,268,093，这些专利已转让给 Recovery Engineering Inc.。

采用膜技术设计的几种过滤器曾被用来清除亚微米级的微生物。例如，Dileo 等的美国专利 5,017,292 描述了一种复合膜，该膜具有一层多孔膜基质，具有超滤分离性能的表层，以及平均孔径小于基质的中间多孔区。

可利用化学力使微生物粘附于固体表面。参见，Bitton 和 Marshal，“微生物与表面的吸附作用”，John Wiley & Sons, New York, p.1-57, Gerba C.P.的“病毒与表面吸附的应用与理论”，高级应用微生物学，Vol.30, p.133-168(1984)。根据他们的论述，可将电荷相互作用认为是病毒和吸附性表面之间相互作用的主要原因。大多数病毒具有含谷氨酸、天冬氨酸和酪氨酸等氨基酸的蛋白质多肽构成的衣壳。这些氨基酸具有羧基和氨基，离子化后就使病毒衣壳带上电荷。

可利用电荷相互作用来清除水中的微生物，基于这一理论，曾用带正电的离子交换树脂来吸附细菌，Daniels，“工业微生物学进展”，Vol.13；工业微生物学学会第 28 届全会会议录，p.211-243(1972)。此类离子交换树脂的基本框架是一个弹性三维烃网络，该网络具有可离子化(阳离子化或阴离子化)的基团，这些基团与烃框架的主链化学结合。所述的网络通常不溶于常用溶剂，而且化学惰性。结合于基质上的可离子化官能团带有离子和反离子，反离子可被水中的其他反离子置换。市售离子交换树脂的典型例子是聚苯乙烯与二乙烯苯(DVB)交联树脂，和甲基丙烯酸酯与 DVB 的共聚物树脂。若是含聚苯乙烯的树脂，首先形成一个三维网络，然后通过氯甲基化作用在苯环中引入官能团。由于可离子化基团高度亲水，树脂结构中这些基团越多，树脂就越容易溶胀，从而限制了水的流动。此

类树脂的流动阻力可通过控制交联程度在 2-20% 来控制, K.Dorfner, “离子交换剂”, Ann Arbor Science Publishers, Inc., p.16-35, New York(1962)。交联度较小时, 烃网络较易拉伸, 溶胀度较大, 树脂可迅速交换小离子, 甚至可交换较大的离子。相反, 交联度升高将使结构对高流量来说更硬, 烃基质弹性较低, 树脂网络中的孔隙缩小, 交换过程减慢, 聚合树脂更倾向于阻止大离子进入结构。通过带官能团的聚合物交联而成的离子交换树脂已成功用于清除埃级大小的有机离子和无机离子, 但一般不适用于清除较大的微生物。而且, 孔隙缩小会导致基质溶胀, 流动阻力升高。

Hou 等的美国专利 4,361,486 描述了一种过滤器, 可用于清除水性液体中的可溶性铁和锰, 以及用于清除或灭活液体中的微生物。该过滤器含有一定量的过氧化锰或过氧化钙颗粒, 这些颗粒固定在惰性多孔性基质上。可以用表面改性剂对颗粒表面或惰性多孔性基质进行改性处理, 使得过滤器介质带上正电荷。Hou 等(“用电荷改性过滤器捕捉乳胶粒子、细菌、内毒素和病毒”, 应用环境学和微生物学, Vol.40, No.5, p.892-896, Nov., 1980)用带正电的过滤器清除水中的微生物和其他带负电的颗粒。电荷改性过滤器还可参见 Ostreicher 等的美国专利 4,305,782 和 4,473,474。

Nakashima 等的美国专利揭示了一种生物活性物质的载体, 它包括一层涂有共聚物的基质。该基质可以是多种材料, 例如玻璃、活性炭、二氧化硅和氧化铝等无机材料, 也可以是聚苯乙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、尼龙、聚酯、聚甲基酸甲酯和纤维素等天然高聚物等有机聚合物。所述共聚物可以是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯与可共聚不饱和羧酸或不饱和胺的共聚物。

Rembawn 等的美国专利 3,898,183 和 Buckman 等的美国专利 3,784,649 描述了二卤化物与二叔胺聚合形成聚季铵树脂的过程。这些聚合物被发现可用作絮凝剂来净化供水。这些材料还具有杀菌活性, 即可作为有效的细菌和真菌杀菌剂。

Preston, D.R. 等(“用经混合阳离子聚合物改性的玻璃纤维过滤器清除自来水中的病毒”, 水科学技术, Vol.21, No.3, pp.93-98(1989))研制了一种能在 pH5-9 水中吸附肠病毒的正电过滤器。该论文称, 将负电玻璃纤维过滤器浸在阳离子聚合物水溶液中, 然后空气干燥, 如此可将该过滤器转变为正电过滤器。可用阳离子聚合物聚乙烯亚胺和 Nalco 阳离子聚合物 7111 来制造清除水中肠病毒的过滤器。

美国专利 5,525,214 描述了一种龙头用饮用水过滤器。通常, 龙头用饮用水过滤器内有用于清除化学和矿物杂质以及大微生物的过滤介质。常用过滤介质包

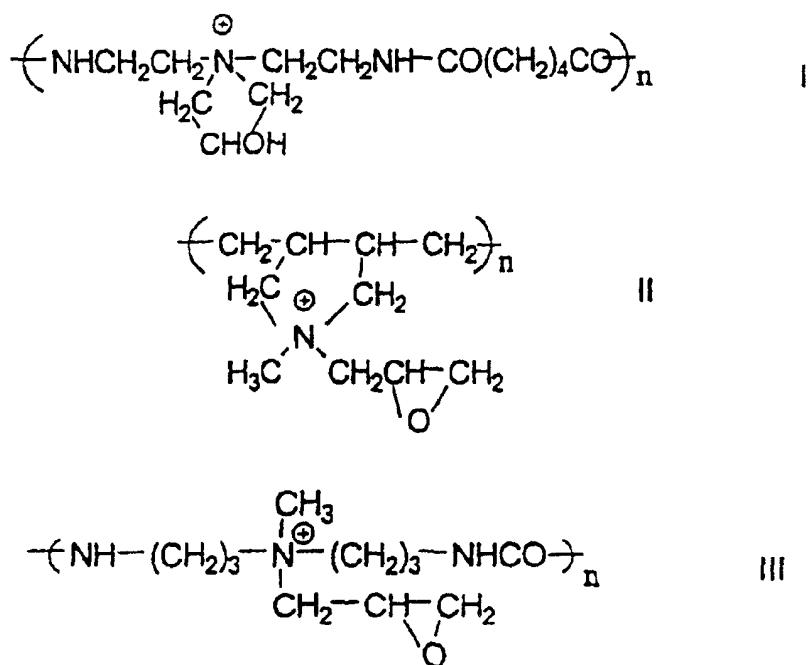
括碳，通常呈多孔块状形式。例如铅等其他杂质可通过加入选择性吸附剂来清除。此外，龙头用饮用水过滤器中常用的过滤介质已与用于清除小微生物和小颗粒的微过滤器形成组合。微过滤一般采用具有细小孔隙的碳块，或用包含中空纤维膜材料的第二过滤器来实现。

5

发明概述

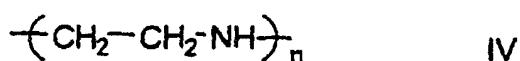
本发明提供了一种清除液体中微生物的过滤器。该过滤器采用了微生物过滤介质，该介质包含具有反应性表面的基质，以及共价结合于该基质反应性表面的聚合物。该聚合物含有大量可吸引液体中微生物的阳离子基团。所述过滤介质在水中的除 MS-2 病毒系数大于 10ml/g-sec。

共价结合于基质的聚合物最好选自聚酰胺-聚胺聚合物，聚胺聚合物，以及它们的混合物。聚酰胺-聚胺聚合物的例子是具有以下重复单元至少其一的聚合物：



15

其中，通式 I-III 中的 n 都是 10-100,000。所述聚酰胺-聚胺聚合物的数均分子量以 25,000 至 2,000,000 为佳，约 500,000 至 1,500,000 更好。所述聚合物可以是各自含一种或多种重复单元 I-III 的不同聚合物的混合物。所述聚胺聚合物可以包含聚乙烯亚胺与交联剂(例如二环氧基交联剂)的反应产物。所述聚乙烯亚胺宜包含以下重复单元：



其中的 n 约为 10-1,000,000。所述聚乙烯亚胺的数均分子量以约 800-1,000,000 为佳。所述二环氧基交联剂以二环氧甘油醚为佳，例如 1,4-丁二醇的二环氧甘油醚。

所述基质宜具有可与聚合物反应形成共价键的表面。较好的是，基质的反应性表面具有可与聚合物的反应性基团(例如包括环氧基和氮杂环丁鎓(azetidinium)基团)反应的官能团。基质上官能团的例子包括：羟基，氨基和巯基。基质的形式可以是纤维材料或颗粒材料。优选的材料包括：玻璃，二氧化硅(包括硅藻土)，氧化铝，聚苯乙烯，聚丙烯，聚乙烯，聚乙烯醇，聚酰胺，纤维素，以及它们的混合物。优选的基质包括玻璃纤维膜。

10 过滤介质的电荷密度至少约为每克过滤介质 0.001 毫当量。此外，过滤介质在萃后水中的浸出率以低于 20ppm 氮为宜，浸出率是将 2g 过滤介质在 250ml 无氮纯水中室温浸 2 小时后用 Hach DR-700 比色计测得的。

本发明还提供了一种清除水中微生物的方法。该方法包括令聚合物与基质表面反应形成彼此间共价结合。该聚合物含有大量可吸引微生物的阳离子基团，所述过滤介质在水中的 MS-2 病毒清除系数大于 10ml/g.sec。该方法还包括让水通过过滤介质以清除其中微生物。

本发明还提供了一种安装于龙头的过滤器。该龙头用过滤器具有一个罩壳，该罩壳包括入口，出口和内腔。所述内腔中装有水处理材料。所述水处理材料包括过滤介质，该过滤介质的基质具有反应性表面和共价结合于该表面的聚合物。20 该聚合物含有大量可在水中吸引微生物的阳离子基团。该龙头用过滤器还具有用于调节进入罩壳水流量的阀门，和将该阀门与龙头相连的连接件。

本发明还提供了一种倾注式过滤器。该倾注式过滤器具有一个罩壳，该罩壳包括入口，出口和内腔。所述内腔中装有水处理材料。所述水处理材料包括过滤介质，该过滤介质的基质具有反应性表面和共价结合于该表面的聚合物。该聚合物含有大量可在水中吸引微生物的阳离子基团。罩壳内腔还可以包括一层微生物过滤介质，与所述褶状微生物过滤介质形成组合。例如，这层微生物过滤介质可以涂覆于所述褶状微生物过滤介质的外表面。

本发明还提供了一种制造微生物过滤介质的方法。该方法包括：提供一基质，例如玻璃纤维膜；用聚合物涂覆该基质；将涂覆后的基质加热干燥，令聚合物与基质发生共价反应。聚合物宜选自聚酰胺-聚胺聚合物，聚胺聚合物，以及它们的混合物，其中的固体含量以约 0.1wt% 至 10wt% 为宜。

附图说明

图 1 是本发明的龙头用过滤器；
图 2 是图 1 龙头用过滤器的 2-2 向剖面图；
图 3 是本发明另一种龙头用过滤器的剖面图；
5 图 4 是本发明倾注式过滤器的剖面图；
图 5 是玻璃介质的流动特性图；
图 6 显示 pH 对聚合物电荷特性的作用。

本发明的详细描述

10 本发明涉及一种过滤器，它具有可清除细菌和病毒等微生物的微生物过滤介质。用该过滤器净化水时，可将其视为水处理材料。本文中，所述微生物过滤介质也可称为过滤介质，并可与过滤器的其他部件联用。微生物的大小通常小于约 1 微米。常用的饮用水过滤器一般可清除 3 微米以上的杂质。

15 本发明过滤介质可清除的微生物包括细菌和病毒。细菌的大小一般在约 0.2-10 微米之间。可能存在于饮用水中，并可用本发明过滤器清除的细菌菌种具体包括：大肠杆菌，伤寒沙门氏菌，其他沙门氏菌，志贺氏菌，霍乱弧菌，小肠结肠炎耶尔森氏菌，军团菌，铜绿假单胞菌，气球菌，分支杆菌，以及它们的混合物。病毒的大小一般约为 10-200 nm。可能存在于饮用水中，并可用本发明过滤器清除的细菌菌种具体包括：腺病毒，肠病毒，甲肝病毒，戊肝病毒，诺沃克病毒，20 轮状病毒，小圆病毒(非诺沃克病毒)，以及它们的混合物。

25 大多数病毒具有衣壳，其中包含谷氨酸、天冬氨酸、组氨酸和酪氨酸等氨基酸成分的蛋白质多肽。这些氨基酸一般具有弱酸性和弱碱性基团(例如羧基和氨基)，这些基团离子化后便会使病毒衣壳带上电荷。此外，多肽中氨基酸的离子化基团各自具有特征性解离常数。各种多肽的解离常数彼此不同，由此保证：大多数病毒的净电荷会随 pH 连续改变，并可通过等电聚焦来测定，表示为等电点 (IEP)。

微生物过滤介质

30 微生物过滤介质包括多孔性基质和与之共价结合的聚合物。也可将微生物过滤介质称为聚合物改性的过滤介质。该聚合物改性的过滤介质允许液体通过。适合用本发明过滤器处理的液体优选水。所述聚合物组合物与基质共价结合，含有大量可吸附水中微生物的基团。当液体通过微生物过滤介质时，微生物就会被聚

合物上的基团吸附。而且，如实施例 11 所示，与无共价键过滤器相比，聚合物与基质间的共价键减少了聚合物从过滤器上渗入液体的可能性。

适宜的基质是具有一表面可与复合物组合物反应的多孔性基质。该基质的孔隙率应足以在运行条件下允许水以所需流量通过。可以预料，表面共价结合有聚合物不会显著降低基质的孔隙率或液体通过基质的流量。即，共价结合有聚合物的基质仍可提供运行条件下所需的流通度。如果是龙头用过滤器，在供水压 60psi 或以下，且过滤介质体积小于 1L 时，水通过该龙头用过滤器(内有过滤介质)的流量至少应为 1L/min。如果是倾注式过滤器，当水的压头为 6 英寸(约 0.5psi 或以下)，且过滤介质体积小于 1L 时，过滤器筒体应可允许水以至少 0.1L/min 的流量通过。

基质宜具有能与聚合物反应形成彼此间共价键的表面。较好的是，基质的该反应性表面具有能与聚合物上环氧基和氮杂环丁鎓等反应性基团反应的官能团。基质反应性表面上的这些官能团的例子包括羟基、氨基和巯基。该基质的形式可以是纤维材料和/或颗粒材料。优选的材料包括玻璃，二氧化硅(包括硅藻土)，氧化铝，聚苯乙烯，聚丙烯，聚乙烯，聚氯乙烯，聚酰胺，纤维素，以及它们的混合物。

如果是纤维材料制成的基质，纤维的平均直径以 0.2-25 微米为宜。所述基质也可以包含不同直径纤维的混合物。可用纤维制成的基质的例子包括织物，非织造物和针织物。通常，较好的是，基质的平均孔径约为 0.5-2 微米。如果孔径太小，特定用途中通过过滤介质的流量会太低，或者，要获得要求流量所需施加的压差过高。此外，如果孔径太大，与基质共价结合的聚合物密度和邻近度可能不足以有效吸附微生物。优选的基质是玻璃纤维。优选的玻璃纤维基质可购自 Ahlstrom Technical Papers。能吸附病毒的一种优选玻璃纤维含有 Ahlstrom Technical Papers 的 151 级玻璃纤维。能吸附细菌的一种优选玻璃纤维是该公司的 164 级玻璃纤维。

如果是用颗粒材料制造的基质，较好的是，颗粒是多孔性的，且平均粒径约为 5-50 微米。通常，颗粒的平均孔径以 0.2-2 微米为宜，其理由与上文就纤维基质所述相同。此外，需要指出的是，所述基质也可以用纤维与颗粒的混合物制备。

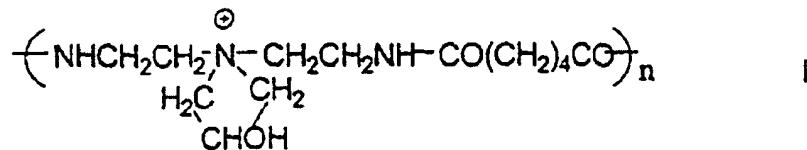
基质的厚度应足够薄，以减少过滤介质形成过程中聚合物向基质表面迁移的可能性。通常，聚合物应比较均匀地分布于过滤介质的整个厚度。一般不希望过滤介质中有不含聚合物的部分。过滤介质中若有不含聚合物的部分会降低过滤介质中的电荷密度。已发现，过滤介质较薄可使聚合物比较均匀地分布于过滤介质

的整个厚度。而且，最好将过滤介质缠绕或层叠，以减少象单层过滤介质那样出现缺陷的机会。如果过滤介质的制造产生了一个聚合物较少的区域，缠绕或层叠就可以因形成 2 层或更多层而减少液体(例如水)通过过滤介质却没有被聚合物上阳离子基团的引力所作用的可能性。大多数应用场合，过滤介质至少层叠成 2 层，
5 以 2-6 层为宜。过滤介质可以是褶状介质，以便增加与液体接触的表面积。通常，基质的厚度约为 0.25-1.5mm。

与基质化学结合的适宜基质应不易被入流洗走，且具有可吸引微生物的离子性基团。为了提高基质上的电荷密度，可对基质施加 2 种或 2 种以上不同的聚合物。申请人发现，将不同的聚合物混合可更好地覆盖基质以清除水中的微生物。
10 即，将不同聚合物混合并化学结合于基质，可提高微生物过滤介质中微生物吸引性基团的密度。

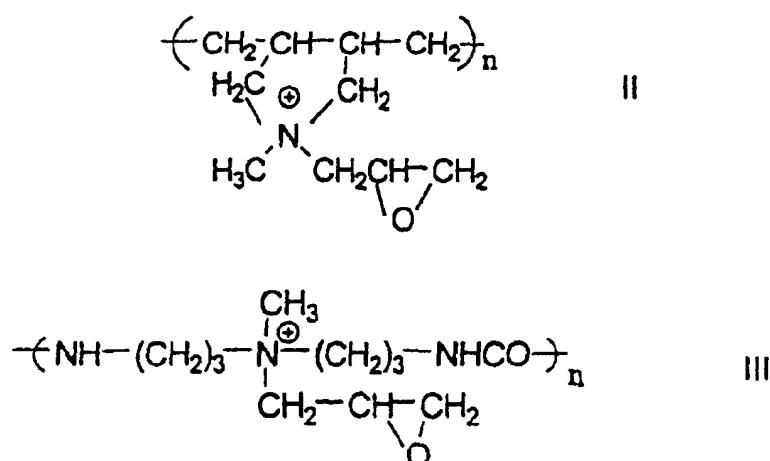
微生物吸引性基团最好是在饮用水常见 pH 下在液体中带正电。通常，饮用水的 pH 范围约为 5-9。吸引微生物特别有效的带电基团的例子包括伯胺、仲胺和叔胺。

15 可用于所述聚合物组合物的第一种聚合物是含阳离子电荷的聚合物。该第一聚合物所含的阳离子电荷可位于其主链上。优选的第一聚合物包括聚酰胺-聚胺聚合物。主链上具有阳离子电荷的所述聚酰胺-聚胺聚合物最好是基于仲胺的氮杂环丁鎓聚合物，它们具有如下重复单元：



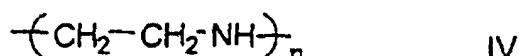
20 具有重复单元 I 的优选聚酰胺-聚胺聚合物其 n 的值约为 10-100,000，以约 1,000 至 75,000 为佳。所述聚酰胺-聚胺聚合物的数均分子量以约 25,000 至 2,000,000 为宜，以约 500,000 至 1,500,000 为佳。该第一聚合物还可以包含除通式 I 之外的其他重复单元。

可用于所述聚合物组合物的第二种聚合物包括具有阳离子电荷的聚合物。所述阳离子电荷可以来自其侧基和/或主链。优选的第二聚合物包括聚酰胺-聚胺聚合物。在侧基上具有阳离子电荷的聚酰胺-聚胺聚合物以基于叔胺的环氧聚合物为宜，它们具有如下重复单元：



具有重复单元 II 和/或 III 的优选聚酰胺-聚胺聚合物其 n 约为 10 至 100,000, 以约 1,000 至 75,000 为佳。该聚酰胺-聚胺聚合物的数均分子量以约 25,000-2,000,000 为宜, 以 500,000-1,500,000 为佳。该第二聚合物还可以包含除通式 II 和 III 之外的其他重复单元。

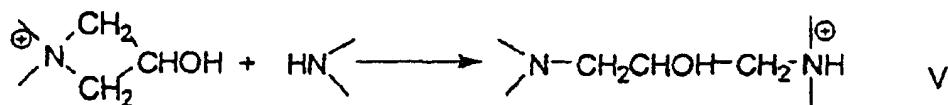
第三种聚合物可单独用于所述聚合物组合物, 用于形成过滤介质; 或与第一和/或第二聚合物联用, 用于提高电荷密度。该第三聚合物宜含有微生物吸附性阳离子基团。但第三聚合物与第一和/或第二聚合物联用时, 其分子量应足够低, 使之可以充填基质上第一和/或第二聚合物之间的空隙。这样充填的优点之一是提高微生物过滤介质中的电荷密度。第三聚合物的例子之一是由聚乙烯亚胺(PEI)制备的聚合物。一般说来, 聚乙烯亚胺含有以下重复单元:



优选聚乙烯亚胺聚合物的 n 约为 5-500,000, 以约 10-100,000 为佳。聚乙烯亚胺聚合物的数均分子量以约 300-1,000,000 为宜。可使所述聚乙烯亚胺聚合物与交联剂反应, 使之可与基质反应而与之共价结合, 和/或与结合于基质上的其他聚合物共价结合。交联剂的例子包括双官能交联剂, 例如 1,4-丁二醇的二环氧甘油醚。优选的是二环氧基交联剂, 因为它们的一个环氧基可与聚合物中的氨基反应, 另一个则与基质(例如玻璃纤维)反应。

为了提供具有与基质充分反应能力的第三聚合物, 可将聚乙烯亚胺聚合物与约 5-60wt% 交联剂反应, 以 20-50wt% 为佳。

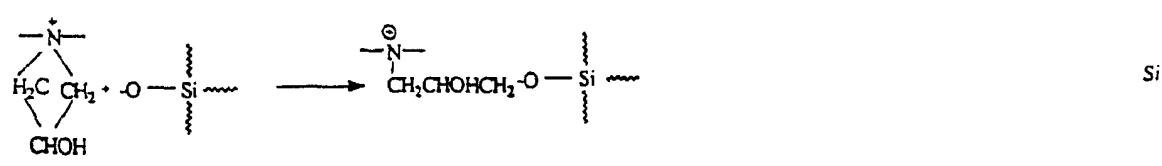
该第三聚合物与第一和第二聚合物的区别在于, 它是一种带侧链的球状聚合物, 具有结构多型性, 可与其他聚合物反应。第三聚合物与第一聚合物的反应可表示为:



第三聚合物与其他聚合物的反应可形成如下聚合物：它与基质共价结合，并具有不同比例的伯胺、仲胺和叔胺，用于吸附微生物。

与只将一种聚合物与基质共价结合相比，将含有阳离子基团的第一聚合物与含有阳离子基团的第二聚合物混合，可提高过滤介质中的电荷密度。此外，可以认为，加入第三聚合物将进一步提高电荷密度。可以认为，对于一定量的过滤介质来说，提高电荷密度可提高清除微生物的效率。过滤介质的电荷密度被认为对应于参与微生物吸附的基团数量。如果知道聚合物的电荷密度和基质上的聚合物重量百分比，就可以计算出微生物过滤介质的电荷密度。一般说来，应在基质上施加足够的聚合物来提供微生物吸附作用，但也不应使用过多聚合物以致于在所需应用中显著限制通过过滤介质的液体流动。一般说来，按干重计，基质上聚合物的量以约 0.05-20wt% 为宜，以约 0.3-10wt% 为佳。一般说来，应用高电荷密度的聚合物与基质反应，从而尽可能提高过滤介质中的电荷密度。可与基质反应的聚合物的例子包括电荷密度约 0.1-100 毫当量的聚合物。较好的是，聚合物的电荷密度至少约 1 毫当量。所得过滤介质的电荷密度以至少约 0.001 毫当量为宜，0.01-100 毫当量更好。可以认为，算得电荷密度一般与滴定测得的电荷密度相符。

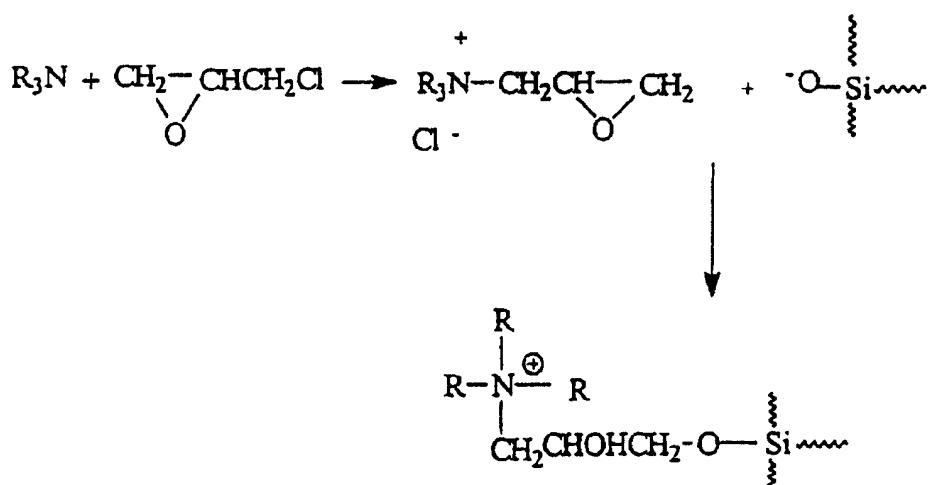
所述各种聚合物含有可与基质结合的反应性基团。可与玻璃结合的反应性基团包括氮杂环丁鎓和环氧基。例如，以下反应被认为代表了含氮杂环丁鎓的聚合物与玻璃的共价结合：



20

氮杂环丁鎓基团可通过仲胺与表氯醇反应生成。

以下反应被认为代表了含环氧基聚合物与玻璃的共价结合：



第三聚合物可在第一和/或第二聚合物与基质反应后与基质(例如玻璃纤维)反应，成为第二涂层，第三聚合物也可以在第一和/或第二聚合物与基质反应之前与基质反应。可以认为，第三聚合物与第一和/或第二聚合物的反应将生成不同比例的伯胺、仲胺、叔胺和季铵。据信，当聚合物中含有伯胺、仲胺、叔胺和季铵基团时，过滤介质将能更好的捕捉或吸附带有不同电荷特性(根据用 Murray, Ph.D. 论文，Stanford University, 1978 所述等电点聚焦法测定的各自的等电点)的微生物。

可以通过改变聚合物组合物中各种聚合物的比例来提高电荷密度，从而提高过滤介质的吸附能力。第一、第二和第三聚合物都可以单独使用，也可以与其他另一种或两种聚合物联用。较好的是，第一聚合物与第二聚合物的重量比约为 1:9-9:1，以 1:2-2:1 为佳。当第三聚合物与第一和第二聚合物联用时，第一加第二聚合物与第三聚合物的重量比以 9:1-1:9 为宜，3:1-1:1 更好。一般说来，与第一和第二聚合物的相互混溶性相比，第三聚合物与第一和第二聚合物的混溶性较差。所以，当第一、第二和第三聚合物与基质反应时，通常宜先使第一和第二聚合物与基质反应，然后再将第三聚合物与基质反应。

聚合物组合物与基质的反应条件宜尽可能提高聚合物组合物在基质上的覆盖率。为了提高过滤介质的电荷密度，基质上的聚合物应越多越好。较好的是以水性浴液形式将聚合物施加到基质上。一般说来，适宜采用固体含量约 0.1-10wt% 的浴液，以 1.0-7wt% 为佳。在同时施加第一和第二聚合物后再施加第三聚合物时，可在固体含量约 0.1-10wt% 的浴液中施加第一和第二聚合物，然后在固体含量约 0.1-10wt% 的浴液中施加第三聚合物。若是这种顺序，最好令第一和第二聚合物先与基质反应，然后再涂以第三聚合物。此外，也可以用以上相同的固体含量来依次施加聚合物。

将基质与聚合物浴接触足够的时间，使基质表面被聚合物润湿。一般说来，在基质接触聚合物浴后，充分润湿需要约 1 秒种至 10 分钟。虽然可通过将基质浸在聚合物浴中将聚合物施加到基质上，但应当认识到还有其他技术可将聚合物施加到基质上。例如，可将聚合物喷涂到基质上。在喷涂中，固体含量可以与以上水性浴液法所述相同。此外，应当认识到也可采用其他固体含量。

将聚合物施加到基质上后，干燥被润湿的基质，让聚合物与基质以及基质上的其他聚合物反应。较好的是，将被润湿的基质放入约 150-400°F 的烘箱中，蒸发掉水，并促进聚合物反应。以聚合物涂覆的基质在对流式烘箱中在 150-400°F 加热约 1-30 分钟。如有必要，可在热处理前先对聚合物涂覆的基质进行流滴干燥。

可通过调节聚合物浴的 pH 来促进反应。较好的 pH 是约 5-11，约 7-9 更好。如果基质是玻璃纤维，碱度可活化玻璃纤维，并进而作为催化剂促进聚合物在玻璃纤维上的反应。

用“微生物清除系数”来评价过滤器清除水中微生物的效果。测定微生物清除系数的方程式和方法可参见实施例 9。一般说来，本发明微生物过滤介质的微生物清除系数至少约 10ml/g.sec。较好的是大于等于 500ml/g.sec，约 1,000ml/g.sec 更好，特别好的是 100,000-10,000,000ml/g.sec。

本发明的微生物过滤介质可在许多过滤用途中用于清除水中的病毒。例如，对水进行过滤产生饮用水。常用于过滤民用水的市售装置可以龙头用过滤器和倾注式过滤器为例。根据本发明，还可以制成并使用便携式过滤器，用于过滤河水，泉水和或湖水，从而提供饮用水。

龙头用过滤器

现参见图 1 和图 2，数字 10 表示本发明的龙头用过滤器。龙头用过滤器 10 被安装于龙头 12 上，用于处理家庭用水。

龙头用过滤器 10 包括罩壳 20，罩壳 20 包括上部 22 和通过其内螺纹与之接装的帽盖 24。凹槽 28 内是第一 O 环 26，形成上部 22 与帽盖 24 之间的阻水密封。可拆换的过滤筒 40 从下方插入上部 22，将帽盖 24 与上部 22 旋紧，从而将过滤筒 40 封闭在罩壳 20 内。

水如下所述在罩壳 20 和过滤筒 40 内通过。水由入口 21 处的阀体 30 进入，充满过滤筒 40 与罩壳 20 之间的环形间隙 60。帽 62 的作用是防止水绕过过滤筒 40。同理，过滤筒底座 64 的作用也是防止水绕过过滤筒 40。过滤筒底座 64 具有

开口 65，让过滤水从出口 66 流出龙头用过滤器 10。第二 O 环 67 用于形成过滤筒底座 64 与帽盖 24 之间的密封。

水从环隙 60 径向通过过滤筒 40，汇集在支承管 70 内。然后，过滤水通过出口 66 流出。过滤筒 40 包括过滤介质层 72 和 74，以及炭黑 76。图中显示，过滤 5 介质层 72 和 74 由两层过滤介质层叠而成。当然，过滤介质层也可以是单层或多层的。此外，过滤筒 40 可以只有过滤介质 72 而没有过滤介质 74，或只有过滤介质 74 而没有过滤介质 72。支承管 70 用于使过滤介质 72 相对固定于炭黑 76。支承管 70 最好是一根多孔管，需基本上不限制水通过，但能支承过滤介质 74。一般说来，过滤介质层 72 和 74 以及炭黑 76 在过滤筒底和筒顶彼此用粘合剂粘合 10 在一起，并与上方的帽 62 和过滤筒底座 64 粘合。

虽然图中所示的过滤筒 40 装有炭黑 76，但应当理解，如果炭黑不适合某特定用途，则炭黑也可以换以其他过滤介质。例如，可以用本发明的褶状过滤介质代替炭黑 76。

按图 1 中箭头所指的方向旋转罩壳 20，可以改变流过过滤筒 40 的水流的方向。15 阀体 30 通过螺纹连接件或螺母 80(具有螺纹 81)安装于龙头 12。在阀体 30 上安装挡圈 82，使得装配件 80 可以自由转动。垫圈 83 形成挡圈 82 与龙头 12 末端之间的密封。阀体靠止动件 87 安装在阀干 91 上，该止动件允许罩壳 20 按图 1 中箭头所指的方向相对于阀体 30 转动。通过转动罩壳 20 可将水流引向过滤器，或引向通气部件 88 和出口 84。另一 O 环 95 用于减少渗漏。

20 现在参见图 3，该图显示另一种龙头用过滤器 100。龙头用过滤器 100 具有龙头用过滤器 10 的许多特征。水流由入口 121 进入罩壳 120 与内部罩壳 104 之间的环隙 102。水然后流入罩壳顶 108 和内部罩壳顶 110 之间的上方通道 106，然后经通道 112 进入过滤筒 140 与内部罩壳 104 之间的内部环隙 114。水流从过滤筒 140 的通过与前文就图 2 所述相似。

25 图 3 结构的优点在于，过滤筒 140 和内部罩壳 104 更便于过滤元件 130 的拆换。即，将帽盖 124 从上部 122 上松开，取出旧的过滤器，装入新的，再将帽盖 124 与上部 122 旋紧，如此即可方便地置换龙头用过滤器 100 内的过滤元件 130。另一优点是，只需在罩壳 120 内过滤元件 130 和上部 122 之间安装一个 O 环 26。

有些龙头用过滤器，包括美国专利 5,525,241 中所述的，可通过改造，在其 30 中装入本发明过滤介质。

倾注式过滤器

现在参见图 4，所示为倾注式过滤器 200，可将其置于一个常用的水瓶式过滤储器中。这种储器可购自 Recorvery Enginerring, Inc. 和 Britia。倾注式过滤筒 200 包括外壳 202 和内腔 203，203 内有过滤元件 205。过滤元件 205 包括通过热融胶粘合于外壳 202 的褶状过滤介质 204。底盖 208 通过热融胶 209 与过滤介质 204 的底部胶合。水可从出口 212 流出倾注式过滤筒 200。

在作为过滤筒 200 一部分的内腔 203 内可装以碳粒和/或离子交换树脂之类疏松介质 220。可将有槽罩盖 222 紧扣在外壳 202 的顶部，将疏松介质封在腔内。为了增加多余的过滤容量，可在褶状介质 204 外再裹以一圈过滤介质 224。

密封 230 用于防止水绕过过滤筒 200。因此，来自常规水瓶型过滤储器上部 10 的水从开口 240 流入过滤筒 200 的内腔 203，然后通过内装疏松介质 220 的过滤元件 250，向外流动通过过滤介质 204 和 224(如果有)，从开口 242 流出。

所述的褶状过滤介质 204 和包裹过滤介质 224 以本发明聚合物处理过的过滤介质为佳。

15 试验

过滤介质的制备

如图 5 所示，通过测定流量与过滤器两端压力来表征不同孔隙率的玻璃纤维过滤介质。此类介质中的孔径不均一，因而无法精确限定。Ahlstrom Technical Papers 的 151 级过滤器确实表现出一定的除菌能力。这被认为是由于其机械筛选作用。164 级过滤器的结果也支持这一论点。参见实施例 8。

聚合物涂覆溶液的制备：

聚合物 A 是基于仲胺的氮杂环丁鎓型聚合物。该聚合物具有包含在聚合性酰胺基团内的仲胺基团，该仲胺基团可进一步与表氯醇反应形成氮杂环丁鎓基团用于与羟基或氨基交联，参见美国专利 2,926,154 和 2,926,116。

聚合物 B 是基于叔胺的环氧型聚合物，通过自由基引发的烷基二烷基胺(典型的是甲基二烷基胺(MDAA))结合反应形成。该叔胺可与表氯醇反应形成甘油基季铵聚合物，该聚合物可经稳定化而成为其氯代醇形式。它们曾被作为碱固化湿强树脂。参见美国专利 3,700,633, 3,772,076, 3,833,531。

30 上述两种聚合物彼此相容，可按不同比例混合，并用水稀释至所需的浓度，

然后用碱调节至 pH 约 9.0, 用来浸涂玻璃纤维介质。当水分子在干燥过程中从介质中去除时就立即发生交联反应。此时的聚合物涂料是仲胺、叔胺和季铵不同比例的混合物，其在一定 pH 范围内的电荷强度如图 6 所示。

聚合物 A 和 B 都可提供约 3.0 毫当量/壳的电荷密度。然而，我们发现，是分子结构差异和电荷所在的位置使它们与微生物之间的相互作用达到最强。与玻璃纤维反应的聚合物量应不致于严重干扰过滤介质的流通性，但需能提供所需的微生物吸附效果。此外，聚合物最好与基质共价结合，这样，聚合物将留在基质上而不会渗入接受过滤的水或其他液体中。一般说来，为了实现微生物吸附，应在基质上施加足量的聚合物，但不要施加过多的聚合物，以免严重限制所需用途中液体通过过滤介质的流动。

试验方法

MS-2 没有细胞膜，其行为与小蛋白-DNA 复合分子非常相似，因此在一较宽的温度范围内在水中稳定存在。

按照 Hurst, C. 的“应用环境学与微生物学”，60: 3462(1994)所述进行 MS-2 试验。所用的噬菌体和宿主菌种为：MS-2(ATCC 15597-B1)及其宿主大肠杆菌 C-3000(ATCC 15597)，购自美国典型培养物保藏中心，Rockville, Maryland。用于宿主菌增殖的基本培养基是改进 LB 培养基(培养基 1065 ATCC)。在 10cm 的培养皿中进行噬菌斑形成试验，采用常规双层琼脂技术。下琼脂层由含 1% 琼脂(Bacto agar, Difco)的 LB 培养基构成。上琼脂层主要为含 0.8% 琼脂的 LB 培养基。各板的上琼脂层包含 3ml 上琼脂培养基，1ml 稀释于 LB 培养基中的 MS2，和 0.2ml 稀释于 LB 培养基的新鲜宿主菌培养物。将细菌接种到培养板上，37℃ 经 16 小时，让噬菌斑形成。测定病毒效价，即每毫升噬菌体稀释液的 PFU(空斑形成单位)。

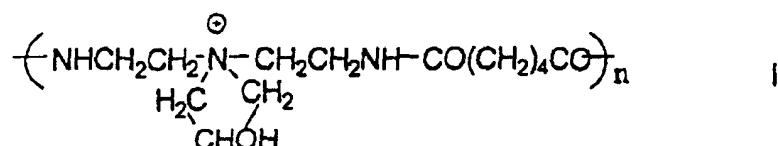
适宜条件下生长的大肠杆菌具有强烈吸引 MS2 的受体，从而形成空斑。只有采用正确的 MS-2 与大肠杆菌用量比，才可能获得高精确度。

实施例 1：病毒浓度和聚合物涂料改变对病毒吸附的影响

令含有 28nm 噬菌体 MS-2 病毒的入水通过两层过滤介质，所述病毒的效价分别为 2×10^9 , 8×10^7 和 2×10^6 PFU/ml。所述过滤介质可分为 A 型过滤介质(A), B 型过滤介质(B), A 型 B 型混合过滤介质(AB)和先施加 A 型后施加 B 型的过滤介质(A 然后 B)。AB 混合型过滤介质的制备可以是：让 A 型和 B 型聚合物的混合物与基质反应结合，从而形成 AB 型过滤介质。先让 A 聚合物与基质反应结合，

然后让 B 聚合物与反应结合，即可形成 A 然后 B 型过滤介质。

A 型过滤介质的制备可以是：提供一张玻璃纤维膜(Ahlstrom Technical Papers 的 151 级)，将一种基于仲胺的氮杂环丁鎓聚合物反应结合于其上。该基于仲胺的氮杂环丁鎓聚合物具有以下通式：

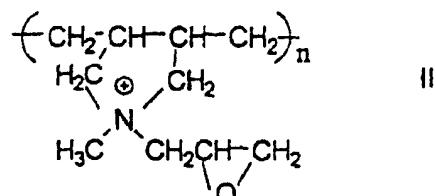


5

该氮杂环丁鎓聚合物的数均分子量约为 1,000,000，在 pH4-5 的水中形成固体含量 30wt%。该聚合物在此称为聚合物 A。

B 型过滤介质可通过将一种基于叔胺的环氧聚合物与所述玻璃纤维膜反应结合来制备。所用的玻璃纤维膜为 Ahlstrom Technical Papers 的 151 级玻璃纤维膜。

10 所述基于叔胺的环氧聚合物具有以下通式：



该基于叔胺的环氧聚合物的数均分子量约为 1,000,000，在 pH4-5 的水中形成固体含量 20wt%，该聚合物在此称为聚合物 B。

AB 过滤介质可通过将聚合物 A 和聚合物 B 的混合物与 Ahlstrom Technical
15 Papers 的 151 级玻璃纤维膜反应来制备。

A 然后 B 过滤介质可通过先将聚合物 A 与 Ahlstrom Technical Papers 的 151 级玻璃纤维膜反应。待聚合物 A 与玻璃纤维膜反应后，再将聚合物 B 与玻璃纤维膜反应。

表 1 中的过滤介质是指制备过滤介质所用聚合物浴中聚合物的重量百分比。
20 过滤介质的制备是：提供聚合物 A 和/或聚合物 B 的重量百分比分别为表 1 所示固体含量的聚合物浴。将玻璃纤维浸入该聚合物浴。确定玻璃纤维被充分润湿后，将其去除，流滴干燥约 5 分钟，然后放入 300°F 的对流式烘箱，干燥 6 分钟左右。对不同的样品使用不同的固体百分比含量。聚合物浴中的固体百分比含量如表 1 第 2 栏所示。例如，样品 1 的过滤介质是用含 1.5wt% 聚合物 A 的聚合物浴制备的，样品 2 则是用含 3.0wt% 聚合物 A 的聚合物浴制备的。当聚合物浴含

聚合物 A 与 B 的混合物时，聚合物 A 与 B 的重量比为 1:1。

将噬菌体 MS-2 通过过滤介质的流量控制在 200ml/min。将过滤介质切成 47mm 的圆片，放入一个 47mm 滤膜夹。过滤器两端压差低于 5psi，有效过滤表面约为 12.5cm²。假设孔隙率 50%，则估算接触时间为 0.1 秒。将入水的 pH 维持在 pH9 左右。

本实施例的结果见表 1。“实得 wt%”栏中为加到玻璃纤维上的聚合物量。噬菌体浓度见表 1。

本实施例显示了本发明过滤介质优良的病毒吸附动力学特性。样品 1-4 显示，当聚合物浓度达到约 6%(以 3% 为佳)后，浓度效应不再改变。就捕捉病毒而言，B 型过滤介质略优于 A 型过滤介质。样品 6，即聚合物 A 与聚合物 B 的 1:1 混合物，效果最好。样品 5 显示，两次涂覆，即在 A 型树脂之后再涂以 B 型树脂可获得较佳效果。

以上数据显示了电荷密度、病毒浓度和必需接触时间之间的关联性。本发明过滤介质对于清除 10⁶PFU/ml 左右低浓度病毒比较有效，即使只有一种聚合物涂层，而使用混合聚合物涂料或延长接触时间适合清除 10⁹PFU/ml 的病毒，log 清除率高于 4。

表 1. 病毒浓度对于化学吸附清除率的影响

样 品 号	固 体 浓 度 和 聚 合 物	入水 中 浓 度(PFU/ml)	高		中		低	
			2.0×10 ⁹	8.0×10 ⁷	2.0×10 ⁶	出水 中 (PFU/ml)	Log 清除率	出水 中 (PFU/ml)
		实得 wt%	出水 中 (PFU/ml)	Log 清除率	出水 中 (PFU/ml)	Log 清除率	出水 中 (PFU/ml)	Log 清除率
1	1.5%A	8.4	6.8×10 ⁸	0.5	6.4×10 ⁵	2.1	50	4.6
2	3.0%A	17	7.0×10 ⁸	0.5	3.0×10 ⁵	2.4	80	4.6
3	1.5%B	8	6.6×10 ⁸	0.5	2.8×10 ⁵	2.5	50	4.6
4	3.0%B	16	6.0×10 ⁸	0.5	1.5×10 ⁵	2.7	30	4.6
5	1.5%A 然 后 1.5%B	15	5.0×10 ⁸	0.6	1.0×10 ²	5.9	<10	>5.3
6	1.5%AB 混合物	20.3	1.0×10 ³	6.3	<10	>6.9	<10	>5.3
7	3%AB 混 合物	27.5	4.0×10 ⁶	2.7	60	6.2	<10	>5.3
8	0.75%A 然 后 0.75%B	8.33	9.6×10 ⁸	0.3	2.0×10 ⁵	2.6	<10	>5.3
9	6%B	41	4.0×10 ⁶	2.7	--	--	100	4.3
10	空白对照	--	--	--	4.0×10 ⁷	0.3	--	--

实施例 2：第三聚合物对 MS-2 吸附的作用

将含第三聚合物(聚合物 C)的过滤介质的吸附特性与含聚合物 A 的过滤介质和含聚合物 A 及 B 的过滤介质进行比较。聚合物 C 可用以下结构的聚乙烯亚胺(PEI)聚合物来制备：



聚乙烯亚胺聚合物的数均分子量为 800，在水中形成 98% 的固体重量百分比。一部分 PEI 聚合物用 0.5 份 1,4-丁二醇的二环氧甘油醚通过剧烈搅拌乳化，形成胶体液。然后将该聚合物稀释至 1wt% 固体含量，作为聚合物 C。按实施例 1 所述，将聚合物 C 施加到玻璃纤维上。将聚合物 C 反应结合于 AB 过滤介质上，形成表 2 中样品 9 和 10 代表的过滤介质。用来形成过滤介质的聚合物浓度列于表 2。需要指出的是，制备样品 9 和 10 是先将聚合物 A 和聚合物 B 与玻璃纤维反应结合，然后在与聚合物 C 结合。

对表 2 中的样品重复实施例 1 的过程。通过两层过滤介质的滤液流量控制在 200ml/min。接触时间约为 0.165 秒，过滤量约为 500ml。结果如表 2 所示。

样品 9 和 10 表明了使用第三聚合物作为第二涂层所赋予的新特性。据信，聚合物 C 弥合了大分子(聚合物 A 和 B)之间的间隙。

表 2

病毒浓度对于化学吸附清除作用的影响

样品号	固体浓度和聚合物	MS-2 (PFU/ml)		Log 清除率
		入	出	
1	无	2×10^8	1.3×10^8	0.2
2	0.75%A	8×10^7	2×10^6	1.6
3	1.50%A	2×10^8	6.4×10^6	1.5
4	3.0%A	8×10^7	8.5×10^5	1.9
5	1.5%A	2×10^8	1.4×10^7	1.2
6	1.5%AB	2×10^8	5×10^1	7.4
7	1.5%AB	8×10^7	1×10^2	5.9
8	3.0%AB	8×10^7	2×10^1	6.6
9	1.5%AB+1.0%C	2×10^8	<10	>7.3
10	3.0%AB+1.0%C	8×10^7	<10	>6.9
11	3.0%AB	2×10^8	2×10^2	6.0
12	3.0%AB	8×10^7	12×10^2	4.8

实施例 3：聚合物浓度和吸附时间对于 MS-2 清除率的影响

本实施例显示吸附时间与病毒清除效率之间的关联。过滤介质量和流量是影响病毒吸附时间的因素。降低流量或增加过滤介质量可延长吸附时间，并相应提高病毒吸附效率。

除了改变吸附时间，本实施例按照以上实施例所述的一般过程进行。需要指出的是，接触时间是滤液与过滤介质相接触的时间。因此，通过改变过滤介质的厚度或层数以及流量来改变接触时间。结果如表 3 所示。

结果最好的是用聚合物 A 与 B 的 1:1 混合物含量为 2.5-3wt% 的聚合物水浴制备的过滤介质。如表 3 所示，样品 6-10 的 Log MS-2 清除率大于 6.9。

让 1L 水以表中所示的流量通过过滤介质，然后进行各样品的测定。逐渐提高流量，对同一过滤介质进行测定。例如，样品 1 和 2 是同一过滤介质的测试结果。样品 3-5 是对另一过滤介质的测试结果。

表 3
接触时间对 MS-2 吸附的影响

样品编号	固体浓度 和聚合物	层数	流量 (ml/min)	接触时间 (秒)	MS-2 (PFU/ml)		Log 清除率
					入	出	
1	1.5%AB	2.0	500	0.066	2×10^8	2.5×10^6	1.9
2	1.5%AB	2.0	1,000	0.033	2×10^8	1.0×10^7	1.3
3	1.5%AB	3.0	500	0.099	2×10^8	2.0×10^4	4.0
4	1.5%AB	3.0	1,000	0.049	2×10^8	1.0×10^5	3.3
5	1.5%AB	3.0	1,500	0.033	2×10^8	9.0×10^7	0.35
6	2.5%AB	2.0	200	0.165	8×10^7	<10	>7.0
7	2.5%AB	2.0	500	0.066	8×10^7	<10	>7.0
8	2.5%AB	2.0	1,000	0.033	8×10^7	<10	>7.0
9	3.0%AB	2.0	500	0.066	8×10^7	<10	>7.0
10	3.0%AB	2.0	1,000	0.033	8×10^7	<10	>7.0

15

$$\text{接触时间} = \frac{\text{表面积} \times \text{介质厚度} \times \text{介质孔隙度}}{\text{流速}} = \frac{12.5\text{cm}^2 \times 0.044\text{cm} \times \text{层数}}{\text{流速}}$$

实施例 4：AB 浓度对 MS-2 清除率的影响

本实施例表明，病毒清除能力与过滤介质上 AB 混合物的电荷密度相关。按实施例 1 所述制备过滤介质。聚合物浴用聚合物 A 和聚合物 B 配制成 1:1 重量比，各样品的固体重量百分比含量如表 4 所示。采用 Ahlstrom Technical Papers 的 151 级玻璃纤维。接受测试的过滤介质的表面积为 12.5cm^2 ，厚度为 0.044cm 。流量为

500ml/min, 接触时间为 0.033 秒。本实施例的结果见表 4

病毒吸附失效点即过滤介质上的病毒不能再以所需水平被吸附的时候。即，可以认为病毒结合位点已占满或饱和，病毒开始仅是从过滤介质上流过而不再吸附于其上。

5 聚合物 A 与 B 的混合物被认为能推迟受试过滤介质的病毒失效点。而且，提高过滤介质上聚合物 A 与 B 混合物的浓度可进一步推迟病毒失效点。

在表 4 及以后的许多表中，必需指出的是，表中报道的许多样品号数据实际上来自同一试验。例如，表 4 中，样品 1—6 来自同一过滤介质的一个试验。所列测得值是在给定量的液体流过过滤介质后测定的。

10

表 4
AB 浓度对 MS-2 吸附的影响

样品编号	固体浓度和聚合物	层数	过滤量(ml)	MS-2 (PFU/ml)		Log 清除率
				入	出	
1	1.5%AB	1.0	500	1.8×10^6	<10	>5.25
2	1.5%AB	1.0	1,000	1.8×10^6	1×10	5.25
3	1.5%AB	1.0	2,000	1.8×10^6	6×10^2	3.48
4	1.5%AB	1.0	3,000	1.8×10^6	4×10^4	1.66
5	1.5%AB	1.0	4,000	1.8×10^6	2×10^5	0.95
6	1.5%AB	1.0	5,000	1.8×10^6	3×10^5	0.78
7	2.0%AB	1.0	1,000	1.8×10^6	<10	>5.25
8	2.0%AB	1.0	2,000	1.8×10^6	17×10^2	3.02
9	2.0%AB	1.0	3,000	1.8×10^6	26×10^3	1.84
10	2.0%AB	1.0	4,000	1.8×10^6	6×10^4	1.48
11	2.0%AB	1.0	5,000	1.8×10^6	2×10^5	0.95
12	2.5%AB	1.0	1,000	1.8×10^6	<10	>5.25
13	2.5%AB	1.0	2,000	1.8×10^6	17×10^1	4.02
14	2.5%AB	1.0	3,000	1.8×10^6	3×10^3	2.78
15	2.5%AB	1.0	4,000	1.8×10^6	3×10^4	1.78
16	2.5%AB	1.0	5,000	1.8×10^6	4×10^4	1.65
17	3.0%AB	1.0	1,000	4×10^6	<10	>5.6
18	3.0%AB	1.0	2,000	4×10^6	<10	>5.6
19	3.0%AB	1.0	3,000	4×10^6	<10	>5.6
20	3.0%AB	1.0	4,000	4×10^6	2×10	5.3
21	3.0%AB	1.0	5,000	4×10^6	1×10^2	4.6
22	3.0%AB	1.0	6,000	4×10^6	1×10^3	3.6

实施例 5：病毒浓度对过滤器失效点的影响

本实施例表明病毒浓度对过滤器失效点的影响。需要指出的是，失效点指的是过滤器开始无法捕捉微生物的时候。本实施例与实施例 4 的区别在于，吸附能力可能还没有完全用尽，但微生物捕捉效率已开始因活性位点减少而下降。

按照实施例 1 所述制备样品。将一层过滤介质置于 200ml/min 流量下，接触时间即为 0.082 秒。接受测试的过滤介质用 Ahlstrom Technical Papers 的 151 级玻璃纤维制备，并制备聚合物 A 与 B50/50 混合物含量为 1.5wt% 的浴液，然后与 151 玻璃纤维反应。结果显示，在所述试验条件下， 1×10^4 PFU/ml 的低病毒浓度下没有失效点，病毒浓度为 1×10^5 PFU/ml 时，失效点出现在滤过 400ml 后， 1×10^6 PFU/ml 时则更早失效，这表明，高浓度 MS-2 会迅速饱和捕捉位点，从而提早失效。

表 5
病毒浓度对过滤器失效点的影响

样品	滤过体积(ml)	MS-2 (PFU/ml)		Log 消除率
		入	出	
1	50	1×10^6	<10	>5.0
2	150	1×10^6	1×10^2	4.0
3	200	1×10^6	5×10^3	2.3
4	300	1×10^6	3×10^5	0.6
5	400	1×10^6	5×10^5	0.3
6	500	1×10^6	5×10^5	0.3
7	50	1×10^5	<10	>4.0
8	150	1×10^5	<10	>4.0
9	200	1×10^5	<10	>4.0
10	300	1×10^5	1×10^1	4.0
11	400	1×10^5	1×10^2	3.0
12	500	1×10^5	4×10^2	2.4
13	50	1×10^4	<10	>3.0
14	150	1×10^4	<10	>3.0
15	200	1×10^4	<10	>3.0
16	300	1×10^4	<10	>3.0
17	400	1×10^4	<10	>3.0
18	500	1×10^4	<10	>3.0

15 实施例 6：过滤器孔隙率的影响

本实施例显示过滤器孔隙率对病毒吸附的影响。在本实施例中，将 Ahlstrom Technical Papers 的 164 级玻璃纤维与 151 级玻璃纤维进行了比较。按照实施例 1

制备过滤介质，聚合物浴含有 1.5wt% 聚合物 A 和聚合物 B 的 1:1 聚合物。过滤介质为一厚 0.04mm，表面积 12.5cm^2 的单层。通过过滤介质的流量为 500ml/min ，接触时间为 0.033 秒。用 164 级玻璃纤维制备样品 1-8。用 151 级玻璃纤维制备样品 9-15。结果如表 6 所示。

在相同试验条件下，孔径大于 151 的中级 164 吸附 MS-2 的效果较差。可以认为，大孔隙过滤器微生物捕捉效率的下降可通过使用更厚的介质(即层数更多)，或与带电更多的基团偶联来弥补，这样可以提高微生物与过滤介质上吸附基团的接触效率。

10

表 6
过滤器孔隙率对 MS-2 吸附的影响

样品	固体浓度和聚合物	滤过体积(ml)	MS-2 (PFU/ml)		Log 清除率
			入	出	
1	1.5%AB	500	3×10^6	6×10^3	2.67
2	1.5%AB	1,000	3×10^6	3×10^4	2.00
3	1.5%AB	1,500	3×10^6	13×10^4	1.37
4	1.5%AB	2,000	3×10^6	19×10^4	1.10
5	1.5%AB	2,500	3×10^6	6×10^5	0.67
6	1.5%AB	3,000	3×10^6	7×10^5	0.64
7	1.5%AB	3,500	3×10^6	11×10^5	0.43
8	0	1,000	3×10^6	2×10^6	0.20
9	1.5%AB	1,000	3×10^6	<10	>5.47
10	1.5%AB	2,000	3×10^6	4×10^2	3.87
11	1.5%AB	3,000	3×10^6	33×10^3	1.95
12	1.5%AB	4,000	3×10^6	2×10^5	1.37
13	1.5%AB	5,000	3×10^6	3×10^5	1.07
14	1.5%AB	6,000	3×10^6	5×10^5	0.97
15	0	1,000	3×10^6	16×10^5	0.30

实施例 7：第三聚合物对 MS-2 清除的影响

本实施例评价除具有聚合物 A 和 B 之外还具有含聚乙烯亚胺聚合物(聚合物 C)的过滤介质的性能。所用的是 Ahlstrom Technical Papers 的 151 级玻璃纤维。按照实施例 2 所述将聚合物施加到玻璃纤维上。测试中，通过两层过滤介质的流量为 $1,000\text{ml/min}$ ，接触时间则为 0.033 秒。本实施例的结果见表 7。

表 7
第三聚合物对 MS-2 吸附的影响

20

样品	固体浓度和聚合物	滤过体积(ml)	MS-2 (PFU/ml)		Log 清除率
			入	出	
1	1.5%AB	1,000	6×10^5	5×10^1	4.08
2	1.5%AB	2,000	6×10^5	1.7×10^3	2.55
3	1.5%AB	3,000	6×10^5	2.0×10^4	1.48
4	1.5%AB	4,000	6×10^5	3.0×10^5	0.30
5	1.5%AB+1.0%C	1,000	6×10^6	2×10^1	5.48
6	1.5%AB+1.0%C	2,000	6×10^6	4×10^2	4.18
7	1.5%AB+1.0%C	3,000	6×10^6	3×10^3	3.30
8	1.5%AB+1.0%C	4,000	6×10^6	1×10^4	2.78
9	1.5%AB+1.0%C	1,000	6×10^6	<10	>5.78
10	1.5%AB+1.0%C	2,000	6×10^6	6×10^2	4.0
11	1.5%AB+1.0%C	3,000	6×10^6	1×10^3	3.78
12	1.5%AB+1.0%C	4,000	6×10^6	4×10^3	3.18

用 Shell Oil 的 Heloxy67 双环氧化合物将 BASF 的 FG 级聚乙烯亚胺(分子量 800)与玻璃纤维交联。聚合物 C 浓度为 1.5wt%的涂料溶液对于液体通过过滤介质的流动基本上没有影响，但可显著提高微生物清除能力。

可以认为，聚合物 C 分子量约低越好，因为其粘度低，并能增加过滤介质上的电荷，但不会显著降低通过过滤介质的流量。

实施例 8：带电过滤器的除菌效率

本实施例说明本发明过滤介质清除细菌的效果。用于评价清除率的测试细菌是土生克雷伯士菌(K.t.)(ATCC-33257)，大肠杆菌(E.c.)(ATCC-15597)和缺陷短波单胞菌(B.d.)(ATCC-11568)。将它们在 LB 发酵液(培养基 1065 ATCC)中培养过夜，直至平台生长期。平均细菌效价为 1×10^9 CFU/ml 左右。将新鲜的细菌培养物加入 pH9.0 的去离子水中，制成微生物试验浓度。

用铺平板法进行菌落计数，测定通过过滤器后滤液中的细菌的减少。将 1ml 滤液倒入培养皿，与 5-10ml 胰蛋白酶大豆琼脂(TSA)混合，温度不超过 45°C，然后让其在板上固化。铺好的平板 37°C 培养过夜，进行菌落计数，以每毫升的 CFU 表示(每毫升菌落形成单位)。在采用菌落计数的方法中，必需注意培养后形成的菌落数的上限。该上限应该使得每个活菌都能表现为一个可见的菌落，而不致于受到相邻菌落的不良影响。

为了在平板上形成可以计数的菌落数，用 0.025M 的磷酸盐 pH7.0 缓冲液(PBS)以 1:10 的稀释度连续稀释滤液。在三种好氧菌的试验中还采用了 3M 公司的培养膜好氧计数板。该板是一个预制培养基系统，内含标准营养素，可溶于冷水的胶凝剂，和便于菌落计数的四唑氮指示剂。将 1ml 样品分散在该板上，在 35°C 培养

48 小时。然后用 CFU/ml 表示看得见的菌落数。

用于除菌的过滤介质采用了较大孔隙率的 164 级玻璃纤维膜。与聚合物和 151 级玻璃纤维结合一样，将聚合物施加 164 玻璃纤维膜上。分别将水中的三种常见菌：K.t., B.d. 和 E.c 分散在 pH9.0 的去离子水中作为攻击源，按照表 8-1 至 8-3 中所示的条件进行过滤。在过滤了一定量的含菌水后，将滤液收集在一支试管中。三种不同细菌的试验都是：将 1ml 滤液稀释液与 10ml 胰蛋白酶大豆琼脂 (TSA)混合，然后进行铺平板试验。经电荷修饰过滤器的除菌效率表现为更多地取决于微生物与交联聚合物之间的化学相互作用，而不是其物理尺寸。在相同条件下过滤，清除 B.d. 的效果比清除 E.c. 好，这可能是因为它们的表面化学特性更容易为过滤器表面的电荷所吸引。聚合物 AB 与 AB'混合物之间的比较进一步证明了化学官能团的重要性。AB'型聚合物的效果普遍优于 AB 型。在对聚合物量和类型进行了优化后，通过增加过滤介质层数或降低流量而延长的接触时间则对微生物清除效率起着又一重要影响。在 164 级玻璃纤维基质上使用 AB'型聚合物可获得接触时间 1 秒以下的最佳流动动力学，从而将 Log 除菌效率提高 6 倍。

本实施例所用的玻璃纤维是 Ahlstrom Technical Papers 的 164 级玻璃纤维。本实施例的结果参见 K.t. 的表 8-1, E.c. 的表 8-2 和 B.d. 的表 8-3。本实施例显示了本发明过滤介质清除水中不同细菌的效果。

聚合物 B' 是基于叔胺的环氧型聚合物，通过甲基二(3-氨基丙基胺)(MBAPA)与二羧酸聚合而成，参见美国专利 4,537,657 和 4,501,862。

20

表 8-1
B.d. 细菌的吸附参数研究

固 体 浓 度 和 聚 合 物	层 数	流 量 (ml/min)	接 触 时 间 (秒)	滤 过 体 积 (ml)	B.d. 细 菌 (CFU/ml)		Log 清 除 率
					入 (n ₀)	出 (N _t)	
1.5%AB	1.0	50	0.58	100	1.4×10^8	2×10^1	6.84
1.5%AB	1.0	50	0.58	200	1.4×10^8	29×10^1	5.68
1.5%AB	1.0	50	0.58	500	1.4×10^8	3×10^3	4.84
1.5%AB'	1.0	50	0.58	100	1.4×10^8	1×10^1	7.14
1.5%AB'	1.0	50	0.58	200	1.4×10^8	2×10^1	6.84
1.5%AB'	1.0	50	0.58	500	1.4×10^8	4×10^1	6.54
1.5%AB	2.0	100	0.58	100	1.4×10^8	<10	>7.14
1.5%AB	2.0	100	0.58	200	1.4×10^8	1×10^1	7.14
1.5%AB	2.0	100	0.58	500	1.4×10^8	8×10^1	6.24
1.5%AB'	2.0	100	0.58	100	1.4×10^8	<10	>7.14
1.5%AB'	2.0	100	0.58	200	1.4×10^8	<10	>7.14
1.5%AB'	2.0	100	0.58	500	1.4×10^8	<10	>7.14

表 8-2

K.t.细菌的吸附参数研究

固体浓度 和聚合物	层数	流量(ml/min)	接触时间 (秒)	滤过体积 (ml)	K.t.细菌 (CFU/ml)		Log 清除率
					入(N ₀)	出(N _t)	
1.5%AB	1.0	50	0.58	100	23×10^6	24×10^3	2.98
1.5%AB	1.0	50	0.58	200	23×10^6	89×10^1	2.41
1.5%AB	1.0	50	0.58	500	23×10^6	48×10^4	1.68
1.5%AB'	1.0	50	0.58	100	23×10^6	14×10^1	5.21
1.5%AB'	1.0	50	0.58	200	23×10^6	12×10^2	4.28
1.5%AB'	1.0	50	0.58	500	23×10^6	20×10^3	3.06
1.5%AB	2.0	100	0.58	100	23×10^6	<10	>6.2
1.5%AB	2.0	100	0.58	200	23×10^6	<10	>6.2
1.5%AB	2.0	100	0.58	500	23×10^6	17×10^1	5.13
1.5%AB'	2.0	100	0.58	100	23×10^6	<10	>7.0
1.5%AB'	2.0	100	0.58	200	23×10^6	<10	>7.0
1.5%AB'	2.0	100	0.58	500	23×10^6	2×10^1	6.06

5

表 8-2

E.c.细菌的吸附参数研究

固体浓度 和聚合物	层数	流量(ml/min)	接触时间 (秒)	滤过体积 (ml)	E.c.细菌 (CFU/ml)		Log 清除率
					入(n ₀)	出(N _t)	
1.5%AB	2	100	0.58	500	1×10^7	1×10^3	4.0
1.5%AB	2	100	0.58	1000	1×10^7	5×10^4	2.3
1.5%AB	2	100	0.58	1500	1×10^7	TNTC*	<1
1.5%AB	2	100	0.58	2000	1×10^7	TNTC	<1
1.5%AB'	2	100	0.58	500	1×10^7	1×10^1	6.0
1.5%AB'	2	100	0.58	1000	1×10^7	9×10^2	4.05
1.5%AB'	2	100	0.58	1500	1×10^7	2×10^4	2.70
1.5%AB'	2	100	0.58	2000	1×10^7	17×10^4	1.77
3%AB	2	100	0.58	500	1×10^7	4×10^3	3.40
3%AB	2	100	0.58	1000	1×10^7	18×10^4	1.75
3%AB	2	100	0.58	1500	1×10^7	TNTC	<1
3%AB	2	100	0.58	2000	1×10^7	TNTC	<1
3%AB'	2	100	0.58	500	1×10^7	1×10^1	6.0
3%AB'	2	100	0.58	1000	1×10^7	1×10^2	5.0
3%AB'	2	100	0.58	1500	1×10^7	5×10^3	3.3
3%AB'	2	100	0.58	2000	1×10^7	27×10^3	2.50
3%AB'	3	100	0.87	1000	1×10^7	<10	>6.0
3%AB'	3	100	0.87	1500	1×10^7	<10	>6.0
13%AB'	3	100	0.87	2000	1×10^7	<10	>6.0

*TNTC: 多得无法计数

实施例 9：电荷密度对微生物清除率的影响

清除水中的微生物被认为主要依靠过滤介质上化学官能团和微生物表面的之间的相互作用。所以认为，过滤器对病毒的吸附力与过滤介质上的有效电荷密度直接相关。该电荷密度越高，吸附微生物的有效带电基团越多。根据聚合物供应商所述，聚合物 A 和 B 的电荷密度为每克 3 毫当量。表 9 中是根据与介质反应的聚合物量算得的每克过滤介质的估算电荷密度。为了将电荷密度与微生物清除能力相关，我们将微生物清除系数转化为指数形式。

我们采用 Kawabata 等，应用与环境微生物学 46, p.203-210, 1983 所述的微生物清除系数指数。该指数可用于评价过滤器清除微生物的效果。前述实施例表明，病毒微生物计数的对数与接触时间之间的关联在接触早期表现为线性关系，表明该过程以一级速度进行。因此，我们将清除系数定义为：

$$\text{清除系数} = \frac{V}{W_t} \log \frac{N_0}{N_t}$$

其中 N_0 是起初的微生物数，以细菌的 CFU/ml, MS-2 病毒的 PFU/ml 表示， N_t 是接触时间为 t 时的数量， V 是滤过体积， W 是过滤过程中施加的过滤介质干重， t 是粗略估算的接触时间，即，将过滤介质总体积除以流量，并假设过滤器的孔隙率为 50%。

计算 MS-2 清除系数：让 1—4L, pH9, 含 MS-2 1.8×10^6 PFU/ml 的水以 100ml/min 流量通过一层过滤介质，该过滤介质用 15 级 1 玻璃纤维和不同电荷密度的聚合物 AB 混合物制成。本实施例中的数据采自实施例 4。算得的 MS-2 清除系数列于表 9，以 ml/g-sec 为单位。表 9 表明了电荷密度与 MS-2 清除系数之间的关联。病毒清除系数随通过过滤介质的含病毒水量增加而下降，这被认为是因为病毒吸附使得活性位点逐渐减少。高电荷密度具有更多可捕捉病毒的活性基团，因此清除系数下降较少。根据过滤介质重量，接触时间，滤过体积和微生物浓度算得的微生物清除系数是一个有价值的指数，可用于鉴定过滤介质内化学官能团的多少。

表 9

电荷密度对病毒吸附的影响

样品	固体浓度和聚合物	实得涂料重量 %	过滤介质重量	电荷密度 (毫当量/克)	滤过体积 (ml)	病毒清除 系数
----	----------	-------------	--------	-----------------	--------------	------------

1	1.5%AB	8.0%	0.173g	0.24	1,000 2,000 4,000	9.21×10^5 8.7×10^5 6.7×10^5
2	2.0%AB	10.6%	0.177g	0.32	1,000 2,000 4,000	1.06×10^6 1.03×10^6 9.45×10^5
3	2.5%AB	13.33%	0.181g	0.40	1,000 2,000 4,000	1.39×10^6 1.34×10^6 1.19×10^6
4	3.0%AB	16.0%	0.186g	0.48	1,000 2,000 4,000	3.46×10^6 3.23×10^6 3.19×10^6

实施例 10：2 号水对微生物清除率的影响

为了符合“微生物学净水器”的性能要求，按照 1987 年 EPA 颁布的“微生物学净水器检测标准与方法指南”，在 2 号水中进行过滤介质的测试。这种水专用于检测的应激攻击期，该期间用到卤素消毒剂处理，水的化学和物理特性如下：

- (a) 没有氯或其他消毒剂残留；
- (b) pH 9.0 ± 0.2 ；
- (c) 加腐殖酸后，有机碳总量(TOC)为 10mg/l；
- (d) 加入 A.C. 灰尘颗粒后，浊度为 30NTU；
- (e) 加入海盐后，总溶解固体(TDS)为 1,500mg/l。

检测方法与实施例 1 相似，但使用 Recovery Engineering, Inc. 的 PUR® Hiker™ 过滤筒作为前置过滤器，为的是防止 A.C. 微尘造成过早堵塞。为了进行在此所述的检测，去除该前置过滤器中的活性炭颗粒。根据检测结果，在 2 号水中加入 TOC 和 TDC 对微生物清除系数造成的影响非常明显。EPA 2 号检测水中存在的海盐和腐殖酸造成带电位点减少或电荷减弱，为了对此进行补偿，必需再加一层过滤介质。

表 10
在 EPA 2 号水中的 MS-2 病毒吸附

样品	固体浓度和聚合物	层数	流量(ml/min)	滤过体积 (ml)	MS-2 (PFU/ML)		Log 清除率
					入(N ₀)	出(N ₁)	
1	6%B	3.0	40.0	1,000	2×10^9	3×10^2	6.8
2	6%B	3.0	500.0	2,000	2×10^9	2×10^4	5.0
3	6%B	4.0	40.0	3,000	2×10^9	4×10^2	6.7
4	6%B	4.0	500.0	4,000	2×10^9	1×10^5	4.3
5	1.5%A 然后 1.5%B	4.0	150.0	1,000	2×10^9	<10	>8.3
6	1.5%A 然后 1.5%B	4.0	20psi 下, 1,600	1 加仑	2×10^9	2×10^3	5.0
7	1.5%A 然后 1.5%B	4.0	25psi 下, 1,800	2 加仑	2×10^9	4×10^4	3.7

8	6%AB	4.0	80.0	1,000	3×10^8	6×10^1	6.7
9	6%AB	4.0	200.0	2,000		4×10^1	6.8
10	6%AB	4.0	280.0	3,000		3×10^1	7.0
11	6%AB	4.0	250.0	4,000		3×10^1	7.0

2 号水中的腐殖酸也会被过滤介质吸附。腐殖酸与病毒在带电位点的竞争吸附会造成病毒吸附能力下降，见表 10。当我们发现，样品 1 和 2 中三层过滤介质对 MS-2 的 Log 清除率下降达 2 时，增加了又一层过滤介质来补偿腐殖酸吸附造成的带电位点减少。增加的带电位点使得 MS-2 吸附效率回升到样品 3 的 Log 清除率即 6.7，但因为 2 号水中含 10ppm 腐殖酸，该值又开始下降。实施例 5-7 表明，在竞争性分子腐殖酸存在下，使用聚合物 A 与 B 的混合物来吸附 MS-2。只有使用高浓度的聚合物 A/B 混合物才能够获得足够的带电位点，从而满足腐殖酸和微生物同时吸附所需，见样品 8-11。

10 实施例 11：交联反应用于过滤器浸出性的影响

通过浸出试验来评价有多少聚合物从过滤介质中浸出。浸出试验为：将 2g 过滤介质在 250ml 无氮水中室温下浸 2 小时。用“水及废水检测标准方法”(Eaton 等, Apha, Washington, D.C.)所述的过硫酸盐法消化提取剂样品。该方法通过 100-110°C 的碱氧化将氮转化为硝酸盐。然后通过用 Hach DR-700 比色计进行硝酸盐分析来测定总氮。测定结果表示为萃后水中的氮含量(ppm)。接受测试的过滤介质如后文及表 11 所示。各过滤介质经浸出试验测得的氮含量见表 11。

表 11
有关过滤介质浸出性的氮分析

样品	固体含量和聚合物	实得涂料重量	化学键的形成	氮分析所得浸出量(ppm)
1	3%AB'	16%	是	8.5
2	1.5%AB'	8%	是	6.2
3	3.0%B'	18%	是	10.5
4	3.0%改性 B'	18%	否	55.0
5	3.0%PEI	17%	否	90.0
6	3.0%改性 A	17%	否	87.1

所有过滤介质都是用 Ahlstrom Technical Papers 的 151 级玻璃纤维制成。将玻璃纤维浸入聚合物浴中，其中的固体重量百分比含量如表 11 所示。当聚合物浴中存在 2 种聚合物时，它们的重量比是 1:1。样品 1 是用含 3% 聚合物 A 和 B' 的聚合物浴制成。样品 2 用含 1.5% 聚合物 A 和 B' 的聚合物浴制成。样品 3 用含 3.0% 聚合物 B' 的聚合物浴制成。样品 4 用含 3.0% 与聚合物 B' 的无氮杂环丁鎓基团类

似物的聚合物浴制成。样品 5 用含 3.0% 聚乙烯亚胺的聚合物浴制成。样品 6 用含 3.0% 聚合物 A 的无氮杂环丁鎓基团类似物的聚合物浴制成。过滤介质在 300°F 干燥、固化 6 分钟。样品 4-6 中的聚合物被认为未与玻璃纤维反应。相反，样品 1-3 中的聚合物则确实与玻璃纤维反应形成了共价键。

5 表 11 的数据显示，聚合物混合物的浸出性低于单独聚合物。这被认为是因为聚合物之间发生了反应。样品 4-6 在浸出液中的氮含量比样品 1-3 平均高 10 倍。

10 过滤介质浸出性与聚合物浓度，聚合物结构中的交联剂种类，以及交联情况有关。不含交联剂的聚合物也能通过电荷相互作用吸附于玻璃纤维表明，但不与之形成共价键，特别是玻璃纤维表面的二氧化硅在碱性条件下离子化时。

实施例 12：倾注式过滤器

本实施例对一种标准倾注式过滤器(Recovery Engineering, Inc. 的 PUR 加)加以改造后进行了测试。该过滤器内含褶状非织造玻璃纤维，与前述实施例中的 Ahlstrom 164 相似，但该过滤介质孔隙率更高，并含有粘合剂，具有与之层叠的外层。如前所述，用 1.5%AB 聚合物混合物处理该介质。样品 1 中，2 层聚合物处理过的褶状过滤介质在过滤器内叠合。在该过滤器的上部储器中加入 1.25L 含微生物的水，在 1L 水滤过过滤器后收集样品。这前 1L 水通过过滤器需要约 5 分钟，这是市售此类产品的一般流量。以上结果显示，在倾注式过滤器中，可以以一般流量清除病毒，而且，一层已足以实现低水平的清除，两层则可大大提高清除水平。

表 12

样品	褶层数	滤过体积(L)	MS-2 (PFU/ml)		Log 消除率
			流入	流出	
1	2	1		<10	>4.5
		2		<10	>4.5
2	1	0.5	3.0×10^5	8000	1.6
		1		100	3.5
3	1	0.5		80	3.6
		1		400	2.9

25 实施例 13：龙头用过滤器

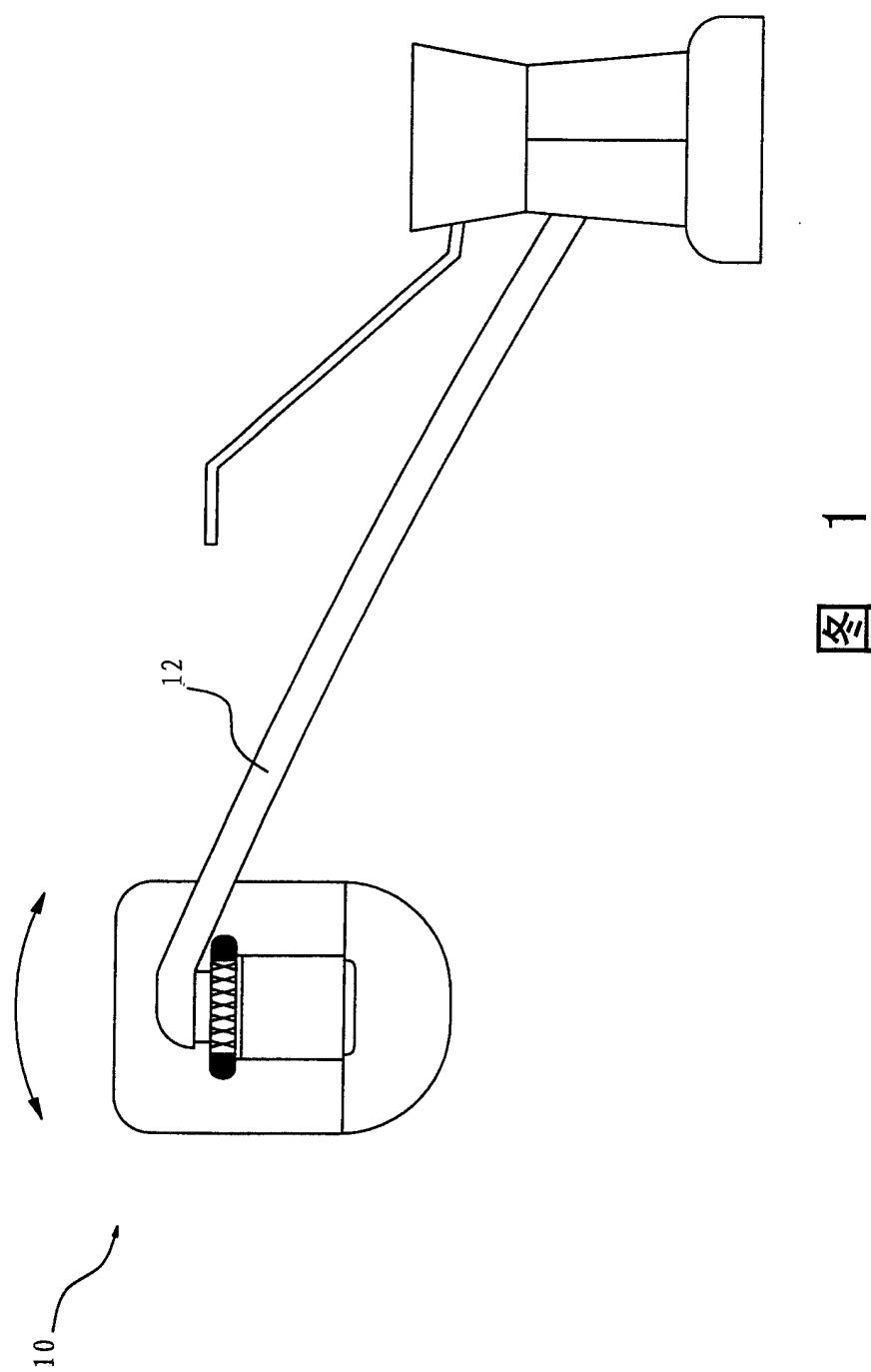
本实施例改造并测试了一种龙头用过滤器(Recovery Engineering, Inc. 的

PUR)。该过滤器具有一个改进过滤元件，其中主要为活性炭粉末。这一元件的外径一般为 2 英寸，内径为 5/8 英寸，长 2.5 英寸(为中空筒状)。将该过滤器改造为外径 1.82 英寸，然后包裹以经 1.5%AB 树脂处理的 24 英寸长，2.5 英寸宽 151 级玻璃纤维过滤介质，形成 4 层除病毒介质。用泵以 60psi 压力将含病毒的 pH9 水通过过滤器。表 13 汇总了检测条件和结果。表中结果显示了一种实用龙头用过滤器清除水中病毒(即使是试验 1 和 2 中的极高浓度)的能力。当浓度较低时(试验 3)，过滤器的能力很高，80 加仑水滤过后仍没有失效迹象。

表 13

试验	流量(lpm)	滤过体积 (加仑)	MS-2 (PFU/ml)		Log 清除率
			流入	流出	
1	2.8	0.26		<10	>5.6
		1		<10	>5.6
		2		<10	>5.6
		3	4.0×10^6	<10	>5.6
		4		<10	>5.6
		5		<10	>5.6
		6		830	5.4
		7		1300	5.2
		8		1700	5.1
2	2.8	9	2.0×10^8	1000	5.3
		10		1000	5.3
		5		<10	>3.5
		10		<10	>3.5
3	2.73	5 加仑起，每 5 加仑累进，直 至 80 加仑			>3.5
		3.0×10^4			
			<10		

以上说明、实施例和数据完整描述了本发明组合物的制备和使用。



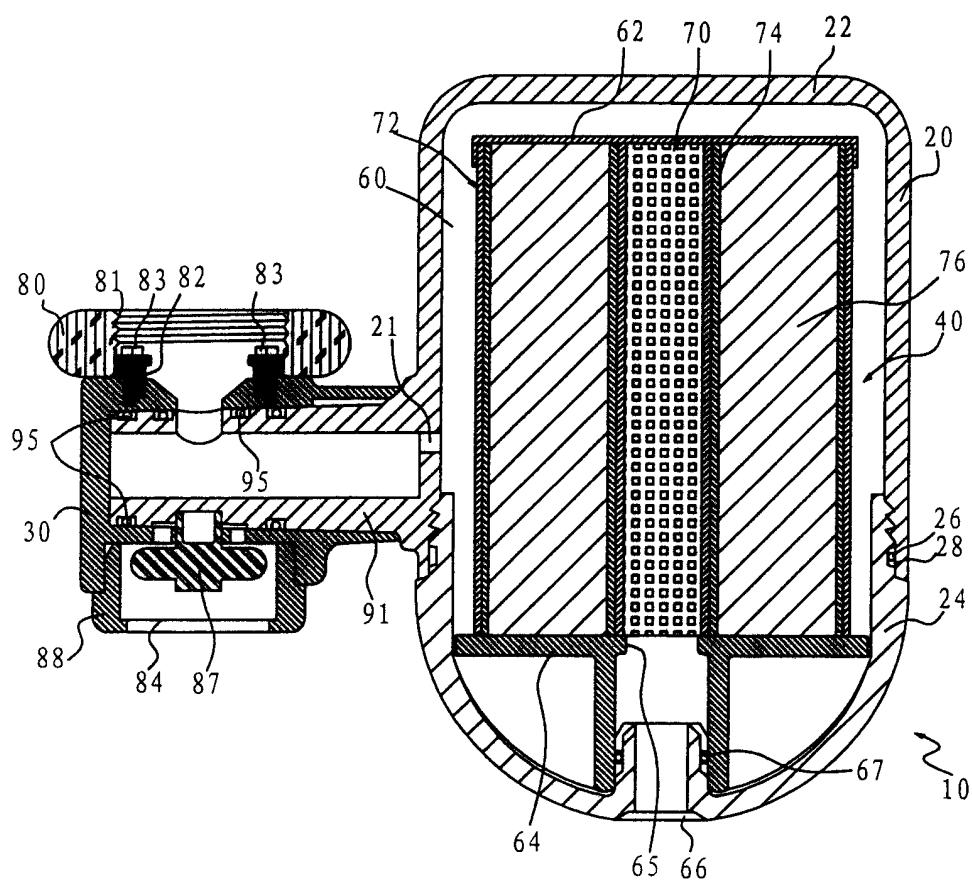


图 2

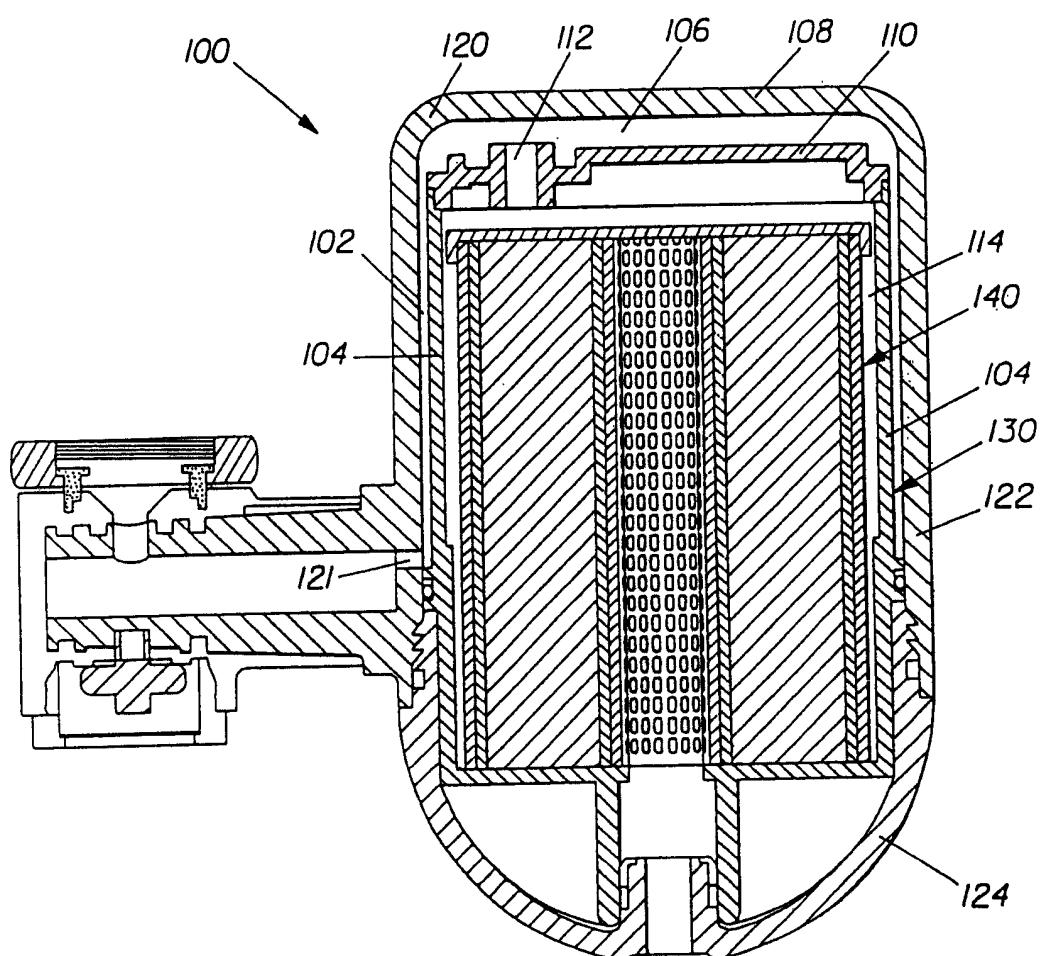


图 3

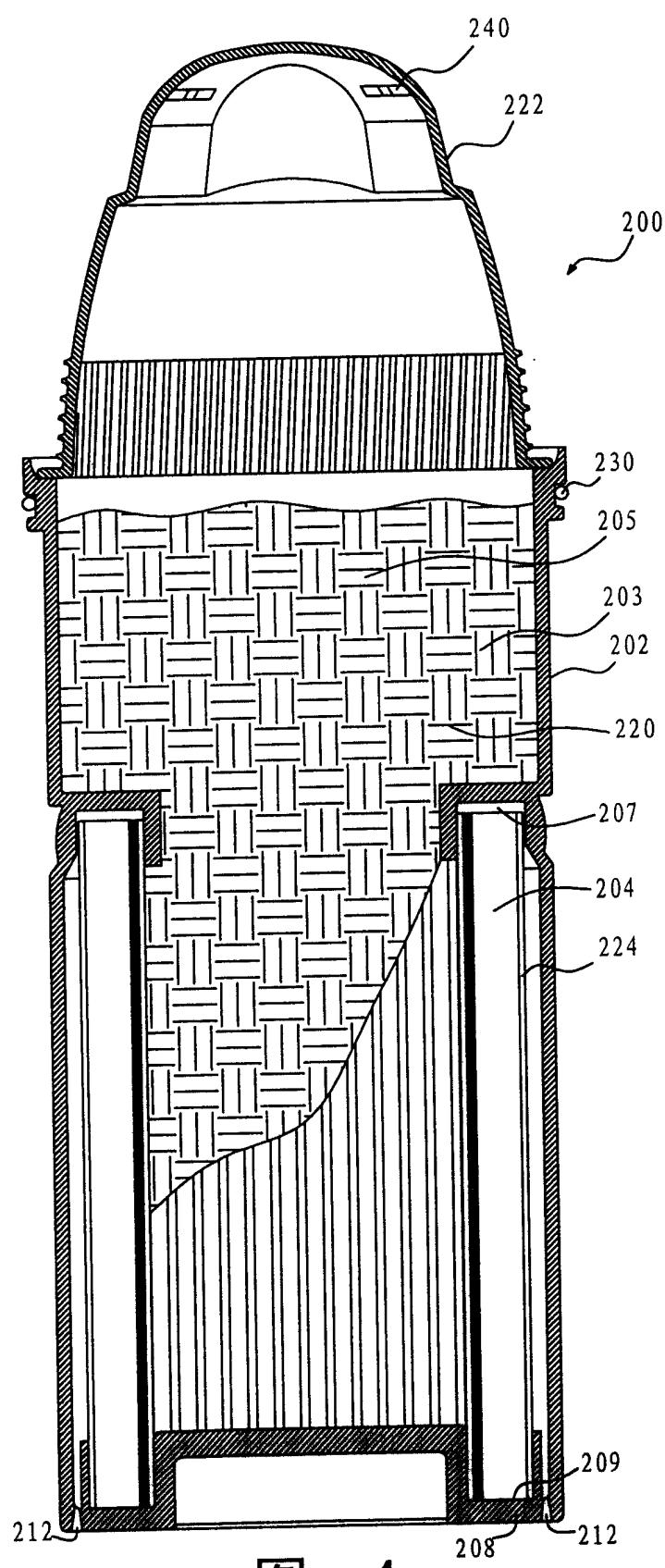


图 4

不同孔隙率玻璃介质的流动特性

