

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01D 37/00

B01D 39/00 B01D 37/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01803739.9

[43] 公开日 2003 年 2 月 5 日

[11] 公开号 CN 1395498A

[22] 申请日 2001.1.12 [21] 申请号 01803739.9

[30] 优先权

[32] 2000.1.14 [33] US [31] 60/176,363

[86] 国际申请 PCT/US01/01293 2001.1.12

[87] 国际公布 WO01/51170 英 2001.7.19

[85] 进入国家阶段日期 2002.7.15

[71] 申请人 迈克里斯公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 韦恩·凯利 唐纳德·格兰特

菲利普·戈达德

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图 7 页

[54] 发明名称 以中性过滤材料为基础过滤液体的系统和方法

[57] 摘要

通过筛选之外的机理可以从液体流中除去带有任何电荷的颗粒，并且流动性良好且压降低。在预选 pH 范围内将略微带电或中性的表面用于一种或多种过滤器上。因此，高效地捕获了比过滤器孔径小得多的颗粒。通过适当选择过滤器材料或者对基本过滤器进行表面改性可以形成在过滤液体中基本上为中性或略带电的材料过滤器表面，从而产生基本上中性或略带电的表面。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种用于液体的过滤器，包括一种或多种多孔过滤器，其中所述一种或多种过滤器各自具有在所选液体中为基本上中性的表面。

2、权利要求 1 的过滤器，其中所述液体是含水液体并且所述表面在预选 pH 范围内基本上为中性。

3、权利要求 1 的过滤器，其中所述一种或多种过滤器在所选液体中具有约 10 至-10 毫伏的 ζ 电位。

4、权利要求 1 的过滤器，其中所述一种或多种过滤器在所选液体中具有约 5 至-5 毫伏的 ζ 电位。

5、一种过滤液体的系统，包括一种液体和一种或多种过滤器，其中所述一种或多种过滤器各自具有在所选液体中为基本上中性的表面。

6、权利要求 5 的系统，其中所述液体选自含水液体、非含水液体及其混合物，并且所述一种或多种过滤器在所选液体中具有约 5 至-5 毫伏的 ζ 电位。

7、权利要求 1 的过滤器，其中所述一种或多种过滤器在所选液体中具有至少 3 的颗粒的 log 降低值(LRV)。

8、权利要求 1 的过滤器，其中所述一种或多种过滤器在所选液体中具有约 3-约 20 的颗粒的 log 降低值(LRV)。

9、权利要求 1 的过滤器，其中所述一种或多种过滤器在所选液体中具有约 10 至-10 毫伏的 ζ 电位并且在所选液体中具有至少 3 的颗粒的 log 降低值(LRV)。

10、权利要求 1 的过滤器，其中所述一种或多种过滤器在所选液体中具有约 5 至-5 毫伏的 ζ 电位并且在所选液体中具有至少 3 的颗粒的 log 降低值(LRV)。

11、一种过滤液体的方法，包括：选择含有一种或多种待去除的污染物的液体，形成一种或多种多孔过滤器，所述一种或多种过滤器具有在所选液体中基本上中性的表面，并将所述液体通过所述一种或多种过滤器以除去所述污染物。

12、权利要求 1 的过滤器，其中所述基本上中性的表面在所述一种或多种过滤器的性质中是固有的。

13、权利要求 1 的过滤器，其中所述基本上中性的表面是通过表面改性所述一种或多种过滤器形成的。

14、权利要求 1 的过滤器，其中所述基本上中性的表面是通过表面改性过滤器形成的，所述表面改性选自在所述一种或多种过滤器的表面上交联和接枝一种或多种单体。

15、权利要求 1 的过滤器，其中所述基本上中性的表面是通过表面改性过滤器形成的，所述表面改性是通过在所述一种或多种过滤器的表面上施加一能源实现的。

16、权利要求 1 的过滤器，其中所述一种或多种过滤器是由选自纤维素、玻璃、陶瓷和金属的材料制成的。

17、权利要求 1 的过滤器，其中所述一种或多种过滤器是由选自纤维素、再生纤维素和硝基纤维素的材料制成的。

18、权利要求 1 的过滤器，其中所述一种或多种过滤器是由选自不锈钢、镍、铬及其合金和混合物的金属制成的。

19、权利要求 1 的过滤器，其中所述一种或多种过滤器是由选自聚烯烃、聚烯烃的共聚物或三聚物、PVDF、PTFE 树脂、PFA、全氟化热塑性树脂、PVC、尼龙、聚酰胺类、聚砜类、聚醚砜类、聚芳砜类、聚苯砜类、聚酰亚胺类、聚碳酸酯类、聚酯类、及其混合物的塑料制成的。

20、权利要求 1 的过滤器，其中所述一种或多种过滤器是由选自聚乙烯、聚丙烯等的聚烯烃制成的。

21、权利要求 1 的过滤器，其中所述一种或多种过滤器是由超高分子量聚乙烯制成的。

22、一种过滤器，含有一种或多种各自表面在所选的操作 pH 范围内具有 IEP 的过滤器，以便所述过滤器表面或者保持中性或弱电荷或者在所选 pH 范围内未获得带高电荷的表面。

23、一种过滤器，含有一种或多种各自表面具有与其所用的液体的 pH 匹配的 IEP 的过滤器。

24、一种过滤器，在复合过滤器中含有两种或多种过滤器，每个具有不同的 IEP。

25、权利要求 1 的过滤器，其中所述一种或多种过滤器的表面用一种或多种选自以下的单体处理：丙烯酸酯或丙烯酰胺单体和甲基丙烯酸酯或甲基丙烯酰胺单体及其混合物。

26、权利要求 1 的过滤器，其中所述一种或多种过滤器的表面用丙烯酸处理。

27、权利要求 1 的过滤器，其中所述一种或多种过滤器的表面用丙烯酸、光引发剂和交联剂处理。

28、权利要求 1 的过滤器，其中所述一种或多种过滤器的表面用丙烯酸、光引发剂和交联剂处理，其中所述交联剂是 N,N'-亚甲基二丙烯酰胺。

29、权利要求 1 的过滤器，其中所述一种或多种过滤器的表面用 N,N'-亚甲基二丙烯酰胺处理。

30、权利要求 1 的过滤器，其中所述一种或多种过滤器在所选液体中对平均直径小于过滤器公称孔径的颗粒具有至少 3 的 log 降低值(LRV)。

以中性过滤材料为基础过滤液体的系统和方法

技术领域

本发明涉及一种使用多孔介质从液体中过滤微粒的系统和方法。更具体地说，本发明涉及一种过滤器和过滤方法，其中由于非筛选机理，可以有效地将比过滤器的多孔介质的孔径小的颗粒除去。

背景技术

多年来主要根据筛选机理从液体中过滤出微粒材料，其中颗粒主要是以大小为基础除去的。在许多情况下筛选本身由于对比过滤器孔径小的颗粒提供差的保留性或者对这些颗粒没有保留性，并且要求低的流速或者需要大的压力阶度或者需要大的过滤面积以获得合适的流速，因此它已不能使液体过滤令人满意。然而，在气体过滤中已长期意识到，依赖颗粒-表面的相互吸引可以将颗粒从液体中除去，其中除筛选之外的过滤机理主宰着大多数应用并提供提高的过滤性能。参见，Grant 等的 Particle Capture Mechanisms in Gases and Liquids: An Analysis of Operative Mechanisms, 1988 Proceedings of the Institute of Environmental Sciences。

假定没有其它高的特定相互作用电位(例如分子识别，螯合官能度等)，液体中颗粒-表面相互作用经常受静电相互作用和范德华力控制。范德华力是普遍存在的作用于任意种类的两种材料之间的短程吸引力，并且因此总是呈现相互吸引。另一方面，根据所讨论的两种材料的静电电位的信号，静电相互作用将为吸引、排斥或不存在。公知带相同电荷的材料彼此之间呈现排斥的静电相互作用，而带相反电荷的材料两者之间呈现吸引的静电相互作用。该知识已利用于液体过滤，其中呈现静电电位的过滤材料能够吸引并成功地保

液体过滤，其中呈现静电电位的过滤材料能够吸引并成功地保留带相反电荷的颗粒。显而易见，这些带电过滤器的局限性是，过滤材料与带相同电荷的颗粒的排斥的静电相互作用导致最终差的保留性。

本发明的基础是意识到，当讨论的材料表面之一在使用的液体中为中性时(本文的过滤材料)，在过滤材料和颗粒材料之间没有相反的静电相互作用，并且吸引的范德华力将控制过滤材料和颗粒材料之间的相互作用，从而保留任意电荷特性，正、负或中性的颗粒。因此，在提供在过滤的液体中不呈现、或者基本上不呈现静电电位的过滤材料(即它是中性表面)时，任何静电特性的颗粒被过滤材料吸引，从而获得超过目前仅用常规筛选过滤器所获得的提高的保留性和过滤性。

液体中材料的静电电位受两种主要现象控制，(i) 导致电荷的官能团(酸或碱)的离解/缔合，或(ii) 液体中(带电)离子的吸附。例如，在含水介质中，在材料表面没有任何官能团的材料经常在碱性或中性溶液($\text{pH} > 5-7$)中经常呈现负的静电电位，并在酸性溶液($\text{pH} < 5-7$)中呈现正的静电电位，这是由于吸附了羟基(带负电的： OH^-)或氢离子(带正电的： H^+)。不受液体特性(含水或不含水)的支配，存在于过滤液体中的带电离子也可以吸附到材料表面上，由此改变其静电电位。

因此重要的是意识到，根据其所浸泡的液体的性能，材料获得不同的静电电位。材料在液体中的这种静电电位取决于液体的性能，例如(i) 其质子供体/受体能力，(ii) 其介电常数，(iii) 存在的离子的浓度和种类。然而，通过使用适当的材料或其表面改性，人们可以将所给液体中的材料的静电电位调整至基本上为零，由此获得基本上中性的表面。

以该发现为基础，本发明教导，可以针对所给 pH 范围的给定

液体对过滤材料进行选择性的调整，以吸引任何静电特性的颗粒，并且在任何给定液体中以颗粒和过滤材料之间的相互吸引为基础能够有效地保留比过滤器孔径小的颗粒。

发明概述

本发明提供了一种过滤器，它具有高的颗粒捕获性(Log 降低值(LRV) > 3, 优选 > 5, 更优选 > 10), 低的压降和高的流速。例如, 本发明提供了一种常规孔径等级为 0.3 微米的过滤器, 它对 0.1 微米颗粒的 LRV 大于 3, 且压降低于 0.1 微米等级“筛选过滤器”(即, 公称或额定孔径为 0.1 微米的过滤器)的压降的 1/10。与此同时, 所示的 0.1 微米“筛选过滤器”对 0.1 微米颗粒的 LRV 低于 3, 通常约为 2。

本发明使用一种弱电荷或中性的过滤器(表面)。本发明通过选择在其过滤的液体中具有等电点(IEP)或零电荷点(PZC)的材料(表面), 由此保持中性或弱电荷表面来产生这种过滤器表面, 所述中性或弱电荷表面赋予了本发明过滤器提高的保留性能。优选可以将其用于含水和非含水液体中。在含水液体中, 在广泛 pH 范围或者如果需要的话选择的窄的 pH 范围内它可以具有基本上中性的表面。在非含水液体中, 在宽范围离子强度的液体中它可以保持基本上中性的表面。

在本发明的一个实施方式中, 提供了一种在其使用的液体中其表面电荷基本上为中性的过滤器。

在本发明的另一实施方式中, 提供了一种在含水液体中在至少一定范围的 pH 内并优选在所有 pH 条件下其表面电荷基本上为中性的过滤器。

本发明的又一实施方式是利用在所选或所需操作范围的 pH 或者离子强度内具有 IEP 的过滤器, 以便该过滤器表面在所选 pH 范

围或离子强度内或者保持中性或弱电荷或者未获得高带电的表面。

本发明的另一实施方式是利用在其使用的含水液体的 pH 内具有 IEP 的过滤器。在该方案中，过滤器表面与 pH 固定的特定液体匹配并且过滤器表面保持中性。

本发明的又一实施方式是利用在其使用的非含水液体的离子强度下具有 IEP 的过滤器。在该方案中，过滤器表面与离子强度固定的特定液体匹配并且过滤器表面保持中性。

本发明的又一实施方式是将两种或多种过滤器用于复合过滤器中，其中每一过滤器具有不同的 IEP。这样对含水液体可用于广泛的 pH，对非含水液体可用于广泛的离子强度。

本发明的又一实施方式是利用在所选液体中 ζ 电位为约 10 至-10 毫伏，优选 5 至-5 毫伏的过滤器，以便在所选液体中过滤器表面或者保持中性或弱电荷或者未获得高带电表面。

本发明的另一实施方式是一种过滤液体的方法，包括选择含有一种或多种待除去的污染物的液体，形成一种或多种多孔过滤器，所述一种或多种过滤器在所选液体中具有基本上为中性的表面，将所述液体通过所述一种或多种过滤器以除去所述污染物。

附图说明

图 1 为在氢氟酸(HF)中测试安装于筒中的过滤器的测试系统。

图 2 是在筒的测试系统中测定的背景颗粒浓度。

图 3 是在 KCl 中测试 47mm 过滤器盘的测试系统。

图 4 显示了在 KCl 中作为 pH 的函数的颗粒的 ζ 电位。

图 5 显示了在 HF 或 KCl 中作为 pH 的函数的测试过滤器的 ζ 电位。

图 6 显示了在不同 pH 的 KCl 或 HF 中相对于各种测试液体中的过滤器 ζ 电位的以带负电 PSL(-)颗粒的 log 降低值(LRV)计的过滤

器的保留性。

图 7 显示了在不同 pH 的 KCl 或 HF 中相对于各种测试液体中的过滤器 ζ 电位的以带正电 Si₃N₄(+)和 PSL(+)颗粒的 log 降低值(LRV)计的过滤器的保留性。

发明详述

本发明教导，当过滤器材料表面和颗粒表面之间的静电相互作用足够小至颗粒可被吸引的范德华力捕获时，可以通过除筛选之外的机理将任何电荷的颗粒从液体中除去。使用带弱电或中性的表面源自于以下概念：两个表面之间的排斥力的大小与两个表面上电荷密度的乘积相关。这意思是如果一个表面基本上为中性并且因此没有电荷，那么排斥力被消除，而不管另一颗粒表面上的电荷程度如何。因此，通过普遍操作的吸引力范德华力高效地将比过滤器孔径小得多的颗粒捕获。该目标是通过在过滤液体中提供基本上中性或带弱电的材料过滤器表面来实现的。

由于这种“中性”过滤器不仅仅依赖于筛选，因此与常规仅筛选的化学过滤器相比，其孔径可以扩大，并且性能没有损失，并且具有高的颗粒保留性和高的流动渗透性。

由于在这些材料的表面上存在固定的带电基团或吸附的带电离子，因此几乎所有材料与液体接触获得静电电位。材料表面的 ζ 电位(ZP)是用于表征其静电(表面)电位或表面电荷密度的特性。材料(表面)的 ZP 与该材料的整个表面电荷具有相同的标记并且通常与其表面电荷密度成正比。因此，材料表面上是否存在带电基团例如通过其 ζ 电位证实的，将直接与其过滤性能有关。

不同的动电现象如电泳(带电胶体颗粒在电场中移动)或流动电位(迫使液体通过毛细管或多孔介质，从而导致电位不同)常用于测定材料的 ZP。由于颗粒悬液的稳定性(即不凝聚的能力)直接依赖于颗粒在其所悬浮的液体中的 ZP，因此颗粒的 ZP 例如通常是通过标

粒在其所悬浮的液体中的 ZP，因此颗粒的 ZP 例如通常是通过标准测定系统(如 Zetasizer, Malvern Instruments)测定的。当颗粒 ZP 的绝对值大于某一阈值(例如 50 mV)时，由于颗粒之间的绝对排斥因此悬液非常稳定；然而，当其 ZP 接近于 0 时，颗粒将凝聚(参见 Robert Hunter, Zeta Potential in Colloid Science, Academic Press, 1984)。

非导电材料的 ZP 直接与材料的静电电位成正比。因此，正如静电电位是负、正或零一样，材料的相应 ZP 为负、正或零。材料不呈现静电电位并且因此 ZP 为 0 的情况公知为材料的等电点(IEP)。在给定液体中在其 IEP 的材料显示具有中性特性，即静电电位为 0 或接近 0 mV。

在本发明中，当过滤器材料在待过滤的液体中其 IEP 或 ZP 接近 0(即 $ZP = -10 \text{ mV} < IEP < +10 \text{ mV}$ ，优选 $ZP = -5 \text{ mV} < IEP < +5 \text{ mV}$)时，由于过滤器材料表面和颗粒直接的吸引的范德华力，因此过滤器将保留小于过滤器孔径的任何静电特性的颗粒。

在待过滤的液体中不呈现其 IEP 的过滤器材料，即在待过滤的液体中具有大的静电电位的过滤器(即 $ZP = -10 \text{ mV} < IEP < +10 \text{ mV}$ ，优选 $ZP = \leq -5 \text{ mV}$ 或者 $ZP \geq +5 \text{ mV}$)将不保留呈现相同标记的静电电位(或 ZP)的比其孔径小的颗粒(带相同电荷的颗粒)。

(过滤器)材料在给定液体中的静电电位可以通过已知表面改性技术进行调整以使其基本上为中性，即呈现 IEP。然而，一些过滤器材料可以在给定液体中呈现 IEP，而不需要进一步通过表面改性而调整。

重要的是，当待过滤的液体含有大量溶解离子时(即任何液体呈现高离子强度，即大于 0.1-1 mol/l)，几乎任何材料表面与该液体接触为基本上中性(即，其 ZP 将在 $-10 \text{ mV} < ZP < +10 \text{ mV}$ ，优选 $-5 \text{ mV} < ZP < +5 \text{ mV}$)。因此，在这种液体中，任何材料表面将吸引任何静电特性的颗粒。这种现象经常描述为离子屏蔽效应，即溶解的

玻璃纤维和织物、金属如不锈钢、镍、铬和合金及其混合物，陶瓷、塑料及其组合。优选过滤器材料是由塑料制成的，例如由纤维素材料如再生纤维素或硝基纤维素、热塑性材料如聚烯烃，包括聚乙烯如超高分子量聚乙烯、聚丙烯和类似的聚烯烃；聚烯烃的均聚物、共聚物或三聚物；聚偏二氟乙烯(PVDF)、PTFE 树脂、PFA 和其它氟化树脂，特别是全氟化热塑性树脂；聚氯乙烯均聚物(PVC)和共聚物；尼龙；聚酰胺类；聚砜类；改性聚砜类如聚醚砜类、聚芳砜类和聚苯砜类；聚酰亚胺类；聚碳酸酯类；聚酯类如 PET 等及其复合物。优选热塑性过滤器材料如聚烯烃类，包括聚乙烯如超高分子量聚乙烯和聚丙烯、砜类如聚砜类、聚醚砜、聚芳砜类和聚苯砜类、PTFE、PVDF、PFA 和其它氟化热塑性树脂、尼龙如尼龙 66 及其复合物。

过滤器结构

过滤器的结构可以是任意常用于液体过滤的，例如多孔过滤器薄片、复合过滤器薄片(在彼此上形成的两层或多层从而形成状态薄片结构)、任何类型的多孔膜、机织或非机织垫或织物、深度过滤器、空心纤维等。优选它们是薄片状、折叠状或螺旋钢丝状的多孔膜或复合膜。

过滤器材料的表面改性

过滤器材料大多数可以根据制备其的材料的性质以各种方式改性。对所有过滤器而言，关键是确保整个内表面和外表面，包括孔内表面经过改性，从而确保存在适当的保留特性。例如，金属过滤器可以通过本领域公知的将过滤器的金属表面钝化、氧化或涂布来改性。陶瓷可以通过氧化或无机和有机表面化学改性或涂布来改性。聚合物可以在成型之前或期间、形成涂层之后通过将改性剂材料接

离子可以将材料表面的静电电位“屏蔽”至根据溶解离子的量，电位随与材料表面之间的距离或多或少快速地降低的效应。所以在低浓度离子的液体(弱电解质)中，电位随距离非常慢地降低并长距离地延伸至周围液体中；在溶解离子的浓度高的液体(强电解质)中，电位随距离非常快地降低，导致基本上中性的表面。

液体

本发明将在含水和非含水液体如有机溶剂(醇等)中工作。特别是在介电常数相对高的有机溶剂中，即介电常数大于 10，由于这些液体与含水液体作用相似。此外，它用不同粘度、离子强度和介电常数的液体工作。它从这些液体中有效地除去了任何污染物如有机和无机颗粒、离子、分子、低聚和聚合材料以及物理溶解的气体。

在含水液体中，选择具有基本上中性表面的适宜过滤器材料的一种方式考虑将要过滤的液体的典型 pH 范围。因此人们可以确保过滤器在液体中在给定 pH 范围内保持基本上中性。在非含水液体中，pH 不是一相关值。在本文中，过滤器材料和液体的质子受体/供体性能以及液体的离子强度将决定了过滤器材料的静电电位。

颗粒

本发明的过滤器能够除去无论是结晶还是非结晶，弹性或非弹性、粒径为 10 nm-100000 nm 的无机和有机颗粒。更具体地说，本发明的过滤器能够除去固体颗粒以及胶体颗粒如脂质体、含胶体的脂质、细胞器、DNA 凝聚物、蛋白质和蛋白质凝聚物、以及胶体颗粒任意组合的凝聚体。

过滤器材料

用于本发明的过滤器可以由各种材料制成，包括但不限于，玻

枝、氧化、吸附、引入聚合混合物中来改性，无论是经过交联或其它方式，等。这些技术对本领域技术人员为公知。

在给定液体中制备具有基本上中性表面的材料的一种方法是将材料的表面改性。在这样做的过程中，新表面基本上覆盖了下面过滤器材料并使过滤器的暴露表面有效。过滤器性能，即小于过滤器孔径的颗粒的保留性，由此取决于暴露于液体的涂敷改性层的静电特性。

已知各种类型的能量改性聚合过滤器的表面化学。任意这些能源可用于形成基本上中性的表面。包括但不限于例如 γ 射线照射、X射线照射、电晕放电、电子束、激光激发和紫外光。

人们可以使用各种酸或碱(取决于所选过滤器材料和其使用的液体)改性过滤器表面。例如，可以使用酸或碱氧化各种金属、玻璃、陶瓷或塑料过滤器的表面。

优选地，产生基本上中性表面的方法是使用表面改性化学。典型地，这些方法利用一种或多种涂敷于过滤器表面的单体。在这样做的过程中，这些单体基本上覆盖下面过滤器表面并使过滤器的外表面有效。最普通的方法包括将材料简单地涂敷到过滤器的表面上，并根据涂层本身的机械保持性保持外表面化学，将这些单体交联到过滤器表面上，参见例如 US 4,618,533(将其教导全部加入本文)，或者将这些胶体接枝到过滤器表面上，参见例如 US 3,253,057、4,151,225、4,278,777 和 4,311,573(将其教导加入本文)。

所选单体包括上面引证专利中的那些。更优选丙烯酸酯或丙烯酰胺单体如丙烯酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙磺酸、丙烯酸磺基丙酯或 N,N'-二甲基丙烯酰胺(DMAm)和甲基丙烯酸酯或甲基丙烯酰胺单体如甲基丙烯酸和上面两种或多种的混合物。

优选这些单体与光引发剂结合使用，优选水溶性光引发剂如 Irgacure 2959 和交联剂。优选的交联剂是 N,N'-亚甲基二丙烯酰胺

(MBAm)。

第二优选的系统不使用单体。单体仅使用 MBAm 交联剂。已发现仅该表面处理就足够提供用于本发明的相对中性的表面。

实施表面处理的一种方法如下：将或者系统、或者仅是单体或者与光引发剂组合或者优选与光引发剂和/或交联剂组合，或者仅交联剂，制备于水中。待处理的过滤器在醇中预湿润，在水中交换，然后浸泡于所选溶液中。然后经过紫外线处理引起表面处理，从而交联并结合于过滤器的表面上。然后将过滤器洗涤并干燥，然后备用。

实施表面处理的另一方法是通过使用具有所选化学的水混性有机物如叔丁醇或 2-甲基-2,4-戊二醇(10-20%wt)制备自湿润性溶液并将其直接涂敷到过滤器的干燥表面。

在这两种方法中，可以使用正压或真空提高渗透速度和通过该表面处理涂敷的有效表面积。

可以举一个改性过的过滤器的例子：取从 Millipore Corporation of Bedford, Massachusetts 获得的超高分子量聚乙烯膜过滤器并涂敷 0.26 Kg Irgacure 2959 引发剂、6 Kg 丙烯酸和 1.62 Kg MBAm 的 192.12 Kg 去离子(DI)水的溶液。将该膜过滤器在异丙醇中预湿润，并在去离子水中交换几分钟。然后将该膜过滤器在该溶液中浸泡几分钟，并在挤出过量液体之后用 Fusion"H"UV 灯以 30 ft./min 于氮气下照射。然后在水于两个连续池中将膜过滤器冲洗并在热空气下干燥。

可以将过滤器用作平片如 25 或 47 mm 直径的切割盘。也可以将其用作盒式筒片，如可用于切向流或正常流动过滤模式的，例如可从 Millipore Corporation of Bedford, Massachusetts 获得的 Pellicon® 盒。

优选将其形成为一层或多层并制成折叠或螺旋钢丝筒设备。这些设备在本领域为公知。

在或者平片或者折叠或螺旋钢丝设备的一个实施方式中，设备含有一系列的两个或多个过滤器，每个经过改性以便其表面在它们使用的液体中具有低的 ZP 或者在 IEP，并且经过排列以便随着液体从设备的上游侧流到下游侧存在连续的越来越小的粒径保留性。

在另一实施方式中，它们可以形成为空心纤维设备。

过滤器的孔径可以从清楚地超多孔范围(低于 0.01 微米平均或公称直径)到常规微孔范围(0.05 微米至 10 微米平均或公称直径，优选 0.1-1 微米平均或公称直径)。本发明的优点是人们可以使用较大孔径，甚至获得比所选孔径小的颗粒的提高了的过滤性，并且可以在提高的流速和降低的压降下这样做。因此人们不再限制于作为原始或唯一过滤机理的筛选或大小排除方法。例如，本发明使得过滤器具有 0.3 微米的常规孔径等级，并且对 0.1 微米颗粒的 LRV 大于 3，压降低于 0.1 微米额定“筛选过滤器”(即公称或额定孔径为 0.1 微米的过滤器)的压降的 1/10。该 0.1 微米“筛选过滤器”的 0.1 微米颗粒的 LRV 低于 3，通常为约 2。

此外，对“相同孔径”膜而言，人们可以获得提高的过滤性或 LRV 水平，例如人们可以在相同孔径膜内获得较高水平的 LRV(LRV > 3，优选 5 或更大)，并且在相同液体中于相同 pH 下没有所选 ZP。

而且，本发明的过滤器不仅能够过滤比其公称孔径大的颗粒，而且可以除去大量比过滤器公称孔径小的颗粒，而仅用筛选过滤器不能达到这一效果。所以例如，本发明的过滤器能够使平均直径小于过滤器的公称孔径的颗粒的颗粒降低性为至少 3 LRV。

实施例

进行试验以描述上述的本发明。带不同电荷的模型颗粒(带负电荷的聚苯乙烯胶乳珠(PSL)、带正电荷的表面改性的叔胺 PSL 和带正电荷的氮化硅颗粒(Si₃N₄))以及表面经过改性的不同过滤器材料和未

改性的过滤器材料的 ZP 是在不同液体(氢氟酸(HF)和氯化钾溶液(KCl))中于不同 pH 值下测定的。对这些过滤器证实这些带电模型颗粒通过除筛选之外的机理的保留性。由这些结果看出各种过滤材料的 ZP 和不同带电模型颗粒的保留性能之间的清楚关系。

ζ电位的测定

ZP 测定的综述可以在 Robert Hunter, Zeta Potential in Colloid Science, Academic Press 1984 的内容中找到, 将其教导引入本文作为参考。

按照 US 4,602,989 测定颗粒在不同液体中的 ZP。

按照 WO8700285A1 测定多孔材料在不同液体中的 ZP。

颗粒保留性的测定

使用两个测试系统测定待测试过滤器在不同液体中的颗粒保留性。第一个系统使用不同 pH 值的 HF 作为测试液并将过滤器安装于筒中。第二个系统使用不同 pH 值的 KCl 作为 47 mm 直径过滤器盘的试验。

i) 在氢氟酸(HF)中测试用的安装于筒中的过滤器的测试系统

使用图 1 所示的循环蚀刻浴(REB)系统测试安装于筒中的过滤器的性能。离心泵 1 将来自循环蚀刻浴 3 的液体(HF)循环通过过滤器 5。系统组份由 PFA(聚(四氟乙烯-共-全氟(烷基乙烯基醚))或聚(四氟乙烯-共-六氟丙烯)和聚偏二氟乙烯(PVDF)组成, 并且整个系统含有约 60 L 液体。循环速度随过滤器类型变化; 对大多数过滤器而言为约 40 lpm。用 HSLIS M65 光粒子计数器 7 (Particle Measuring Systems, Boulder, CO)连续测定循环蚀刻浴 3 中的颗粒浓度。液体通过蠕动泵 9 从循环蚀刻浴 3 抽出并通过粒子计数器 7。该 M65 是通道大小为 0.065 μ m、0.10 μ m、0.15 μ m 和 0.20 μ m 的四通道监视器。在粒子计数

器 7 的下游使用流量控制器 10 和压力计 11。将样品返回到浴 3 中的堰 12。堰和浴都与泵 1 相连用于将液体循环通过浴。所有测试都是在 Class 100 清洁室进行的。

图 2 显示了系统的典型背景颗粒浓度。背景颗粒浓度源自从系统的湿润部分流出的颗粒，即当没有过量颗粒时。通常获得约 10 个颗粒/ml $\geq 0.065\mu\text{m}$ 的浓度。图 2 中的数据是在 18 小时的时间内收集的。

试验步骤: 通过稀释原悬液制备已知浓度的颗粒悬液并用 M65 粒子计数器测定以确定最终浓度。将测定体积的这些悬液放入图 1 的堰 12 中(过滤器的上游)。将浴 3 中颗粒 $\geq 0.065\mu\text{m}$ 的峰浓度用于计算过滤器 LRV。过滤器入口处颗粒 $\geq 0.065\mu\text{m}$ 的浓度经常接近 150,000 个颗粒/ml。向堰 12 中加入颗粒之前的浴中浓度通常为 50 ± 20 个颗粒/ml $\geq 0.065\mu\text{m}$ 。因此，过滤器 5 的下游浓度的最小可测和大量增加约为 150 个颗粒 /ml $\geq 0.065\mu\text{m}$ 。该增加相当于 LRV 为 $3(\log_{10}[150000/150])$ 。尽管一些过滤器 5 可以具有更好的保留性，但是通过该方法测定的最大 LRV 是 3。

加入的 HF 的体积经选择，以便获得以对数刻度的均匀间隔的摩尔浓度。摩尔浓度、重量%、稀释比和近似溶液 pH 之间的关系示于表 I。计算 pH 时所用的离解常数为 0.00035。

表 I: HF 浓度关系

摩尔浓度(m/l)	HF 浓度(wt%)	近似稀释比	PH
10^{-3}	0.0017	30,000:1	3.4
10^{-2}	0.017	3,000:1	2.8
10^{-1}	0.17	300:1	2.3
1	1.7	30:1	1.8
3	5.1	10:1	1.5

ii) 在KCl 中47 mm 直径的盘平片过滤器的测试系统

试验系统示于图 3。它是由高密度聚乙烯收集槽 20、多级循环泵 21、预过滤器 22、静态混合器 23、流量计 24、pH 计 25 组成的。所有元件以及预过滤器之后与液体接触的管道都是由聚偏二氟乙烯或玻璃制成的，从而保证了低的颗粒流出和化学耐性。收集槽填充有超纯蒸馏水，并且系统或者在双蒸馏水中稳定化的循环模式运行，或者当过滤器被颗粒刺激时以排放模式运行。在循环泵之后和第一静态混合器之后使用一 0.1 μm 孔径预过滤器。pH 是在第一静态混合器之前通过使用蠕动泵 27 和又一预过滤器 22 从槽 26 连续地将 HCl 或 KOH 泵送到主线中调节的。同样，在第二静态混合器之前通过从槽 28 将少量高浓度颗粒悬液连续地泵送到测试过滤器 29 的主线上游来将颗粒加入系统中，从而获得 300,000 个颗粒/ml 的刺激颗粒浓度。用 M65 光粒子计数器 30 监控颗粒数。还包括控制流量和系统排放的阀 31。

测试步骤: 就每一试验而言，将一新的 47 mm 盘过滤器安装在测试过滤器固定器中并通过将超纯水循环几小时冲洗以获得低背景颗粒浓度。测定过滤器的颗粒保留性作为 pH 的函数。过滤器最初在最低所需 pH(通过加入 HCl 获得)下用 Si₃N₄(+)、PSL(+)或 PSL(-)颗粒刺激，然后通过连续加入较低量的 HCl 并且最后加入增加量的 KOH 来将其 pH 增量地增加。等候系统平衡之后(约 10 分钟)测定每一 pH 值下的颗粒保留性。使用以下公式计算 log 降低值(LRV):

$$\text{LRV} = \log(\text{原料颗粒浓度} / \text{渗透颗粒浓度})$$

测试颗粒

各种用于刺激过滤器的颗粒以及它们的一些性能列于表 II。

表 II: 刺激颗粒

物料	特定粒径	以 pH 单位计的 近似 IEP	供应商
PSL(-)	102 nm	2	Duke Scientific
PSL(+)	90 nm	10	Bang Laboratories
Si3N4(+)	<325 目	> 6	Alfa

使用具有不同表面特性的单分散聚苯乙烯胶乳(PSL)颗粒: PSL(-)是普通 PSL 颗粒, PSL(+)是在表面呈现叔胺基团的表面改性过的 PSL 颗粒。而且, 氮化硅(Si_3N_4)悬液是由多分散粉末($\text{Si}_3\text{N}_4(+)$)制备的。图 4 显示了作为周围液体的 pH 的函数的 PSL(-)和 $\text{Si}_3\text{N}_4(+)$ 颗粒的测定 ZP。由图 4 可以看出, PSL(-)颗粒在测定间隔内带负电。因此将它们用作代表带负电实体的模型颗粒。同样, $\text{Si}_3\text{N}_4(+)$ 在测定 pH 间隔内呈现正 ζ 电位并因此将其用作呈现带正电实体的模型颗粒。对 PSL(+), 在其表面呈现叔胺基团的 PSL 颗粒对 pH 的假定 ZP 依赖性, 也描述在图 4。在显示 pH 范围内由于氨基质子化, 因此希望 PSL(+)颗粒呈现正电荷 Z(参见图 4)。然而在这段时间内没有获得实际数据。

测试的过滤器

针对表 II 中所列刺激颗粒的保留性测试表 III 中所列各种多微孔聚合过滤器膜及其性能。所有过滤器的孔径是 $0.15\mu\text{m}$ - $0.3\mu\text{m}$ 。在筛选条件下, 希望这些过滤器对 $0.1\mu\text{m}$ PSL 球具有差的(30-50%)保留性。这些微孔过滤器按照 US 4,944,879 使用不同官能团单体进行表面改性, 从而影响膜的表面性能。

表 III: 测试过滤器的性能

过滤器	名称	材料	孔径 (μm)	表面改性
过滤器 1	N/A	UPEa)	0.25	AAe), MBAmf), 12959g)
过滤器 2	Millipore Corp.: Guardian DEV	UPE	0.15	DMAMh) MBAm, 12959
过滤器 3	US Filter.: Mega- Etch	PSFb)	0.15	未知
过滤器 4	Millipore Corp.: Etchgard HP	UPE	0.25	AA, TMi), 12959
过滤器 5	Pall: Superetch	PVDFc)	0.3	未知
过滤器 6	N/A	UPE	0.25	没有表面改性
过滤器 7	N/A	UPE	0.25	DMAM, MBAm, 12959
过滤器 8	N/A	PTFEd)	0.2	DMAM, MBAm, APMAmj), 12959

- a) 超高分子量聚乙烯
- b) 聚砜
- c) 聚偏二氟乙烯
- d) 聚四氟乙烯
- e) 丙烯酸
- f) N,N-亚甲基二(丙烯酰胺)
- g) 4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-丙基)酮
- h) N,N-二甲基丙烯酰胺
- i) 三烯丙基胺
- j) N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺 HCL

测试过滤器的 ζ 电位

图 5 显示了作为 pH 函数的以 KCl 或 HF 为特征的表 III 中所列过滤器的 ZP(以毫伏计)。当以 KCl 为特征的过滤器时(空心符号), 测试液是 0.001 mol/l KCl 的双蒸馏高纯水溶液, 其 pH 通过加入氢氧化钾(KOH)来调节以获得低于 7 的 pH 值。当以 HF 为特征的过滤器时(实心符号), 其 pH 通过将 HF 加入到双蒸馏高纯水中来调节。所有过滤器显示随着 pH 值降低朝向更高(更正)ZP 的趋势, 这是由于吸附了带正电的氢离子(H^+)。因此, 大多数过滤器通过零 ZP 线, 即在一些 pH 值下 0 电荷点的 IEP。在该 pH 值下过滤器基本上为中性并因此根据本发明保留所有可能电荷特性的颗粒, 即带负电、带正电、或者中性的。

过滤器保留性

图 6 显示分别针对表 III 所列的不同测试过滤器作为各自过滤器的 ZP 函数的来自 HF 和 KCl 的带负电 PSL 颗粒(PSL(-))的 LRV。最有可能是由于过滤器材料和颗粒材料之间的静电相互作用, 比过滤器孔径小的带负电的颗粒以大于 3 的 LRV 被正过滤器 ZP 的所有过滤器保留。然而, 数据还显示带负电的颗粒以高达 3 LRV 也被略负性 ZP 的过滤器保留。过滤器 4, 例如能够在过滤器 ZP 约为保留 -15 mV 下已 LRV 大于 3 来保留 PSL(-)。同样, 其它过滤器以 LRV 高达 3 来保留 PSL(-), 即使它们呈现负性 ZP。对小负性过滤器 ZP 而言, 吸引的范德华相互作用克服了过滤器材料和颗粒材料之间排斥的静电相互作用并且颗粒被过滤器保留。

图 7 显示分别针对表 III 所列的不同测试过滤器作为各自过滤器的 ZP 函数的来自 HF 和 KCl 的带正电 PSL 颗粒(PSL(+))和带正电 $Si_3N_4(+)$ 颗粒的 LRV。再次, 最有可能是由于过滤器材料和颗粒材

料之间的静电相互作用，比过滤器孔径小的带正电的颗粒以大于 3 的 LRV(但是至少 LRV 为 1.5)被负过滤器 ZP 的所有过滤器保留。然而，与图 6 中带负电颗粒的数据相似，数据还显示带正电的颗粒以高达 3 LRV 也被略正性 ZP 的过滤器保留。再次，对小正性过滤器 ZP 而言，吸引的范德华相互作用似乎克服了过滤器材料和颗粒材料之间排斥的静电相互作用并且颗粒被过滤器保留。

图 6 和 7 中的数据显示，任何电荷特性(正或负)的颗粒可以有效地通过在各自过滤器液体中不呈现 ZP 或者呈现相当小 ZP 的过滤器保留。

其它颗粒类型

使用几个其它类型的颗粒，以保证使用 PSL 和 Si₃N₄ 颗粒的测试代表了过滤器性能。试验结果显示在各自过滤器液体中的 Al₂O₃(一带正电颗粒)与 Si₃N₄ 相同地被保留。同样，Si 颗粒(在各自过滤器液体中带负电)与 PSL(-)颗粒相同地被保留。

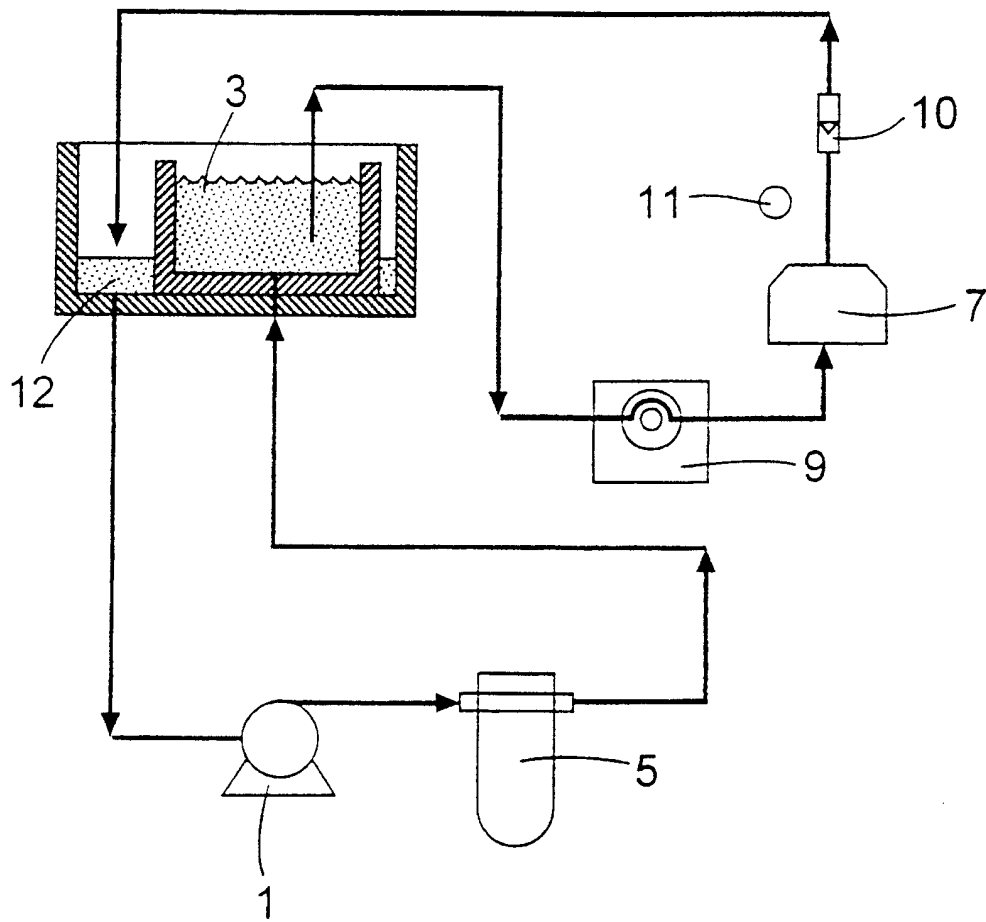


图1

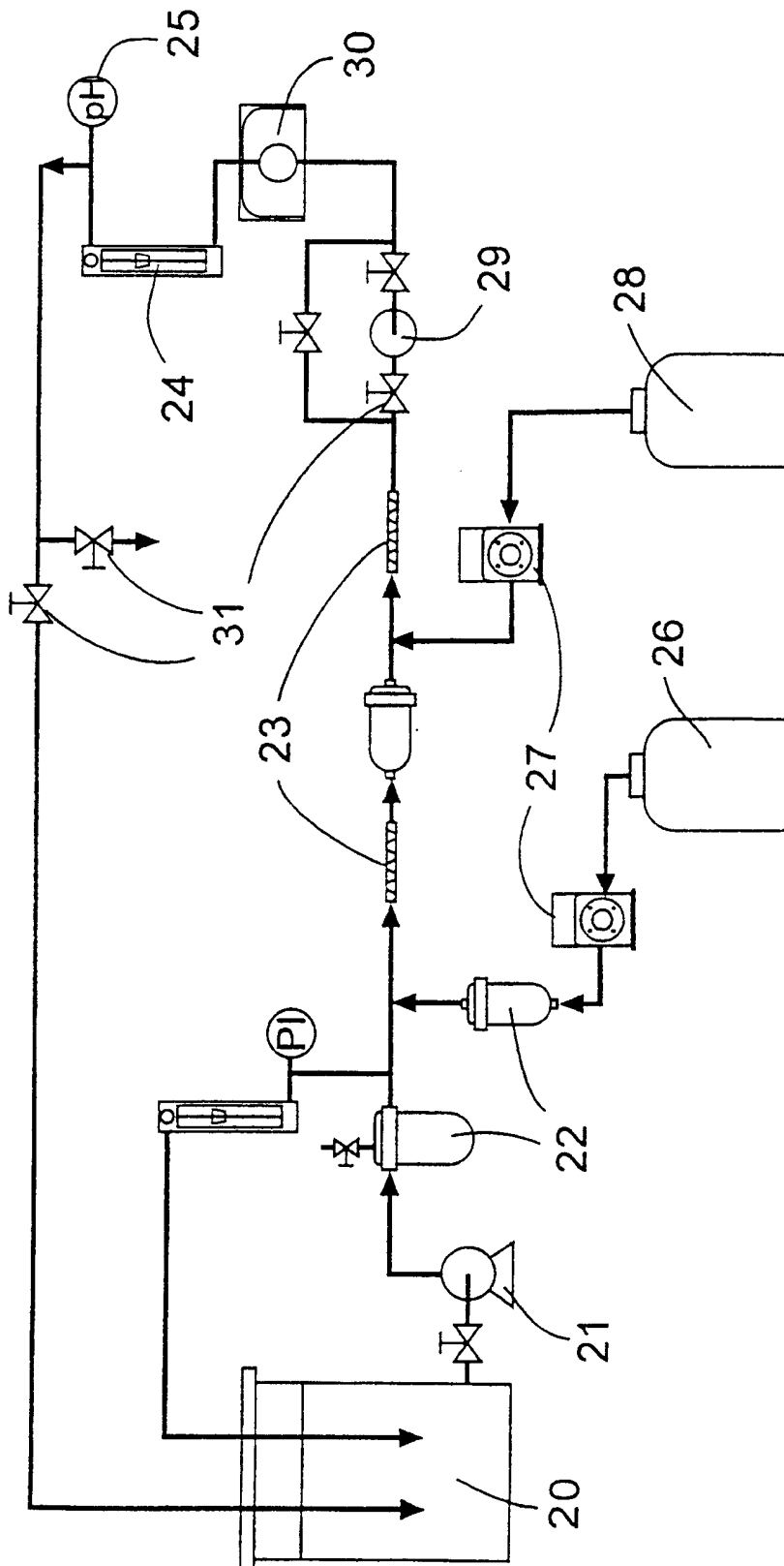


图3

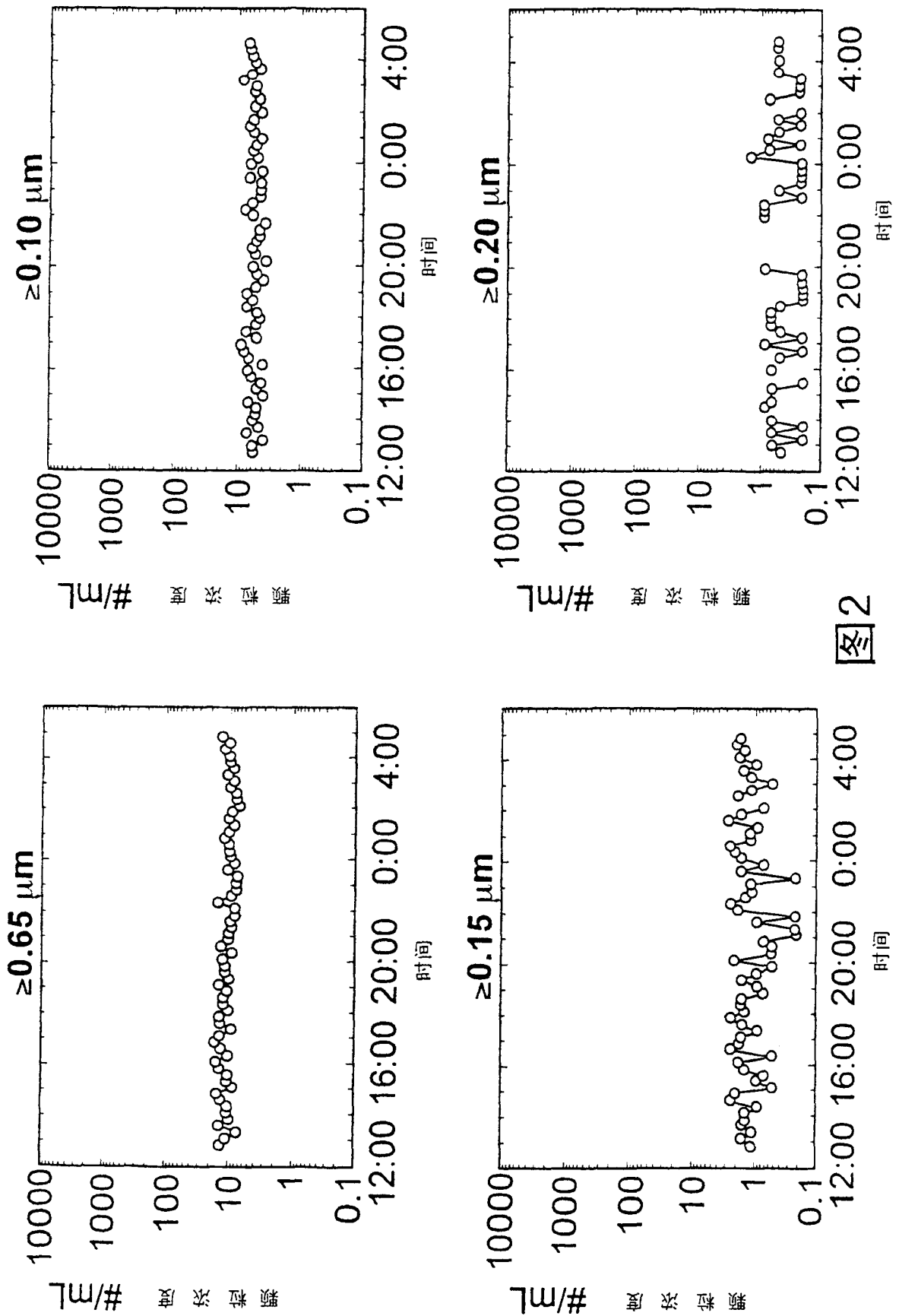


图2

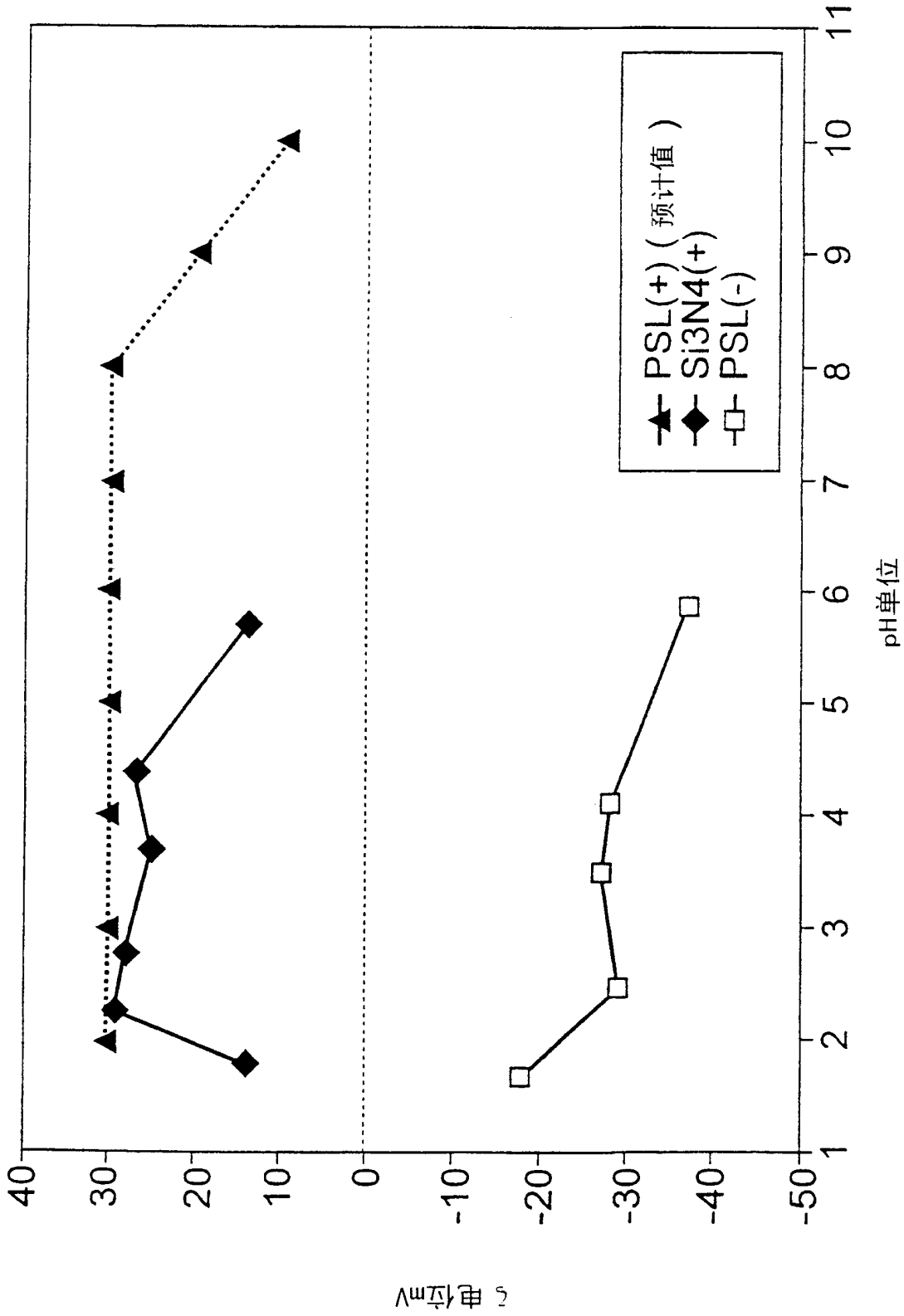


图4

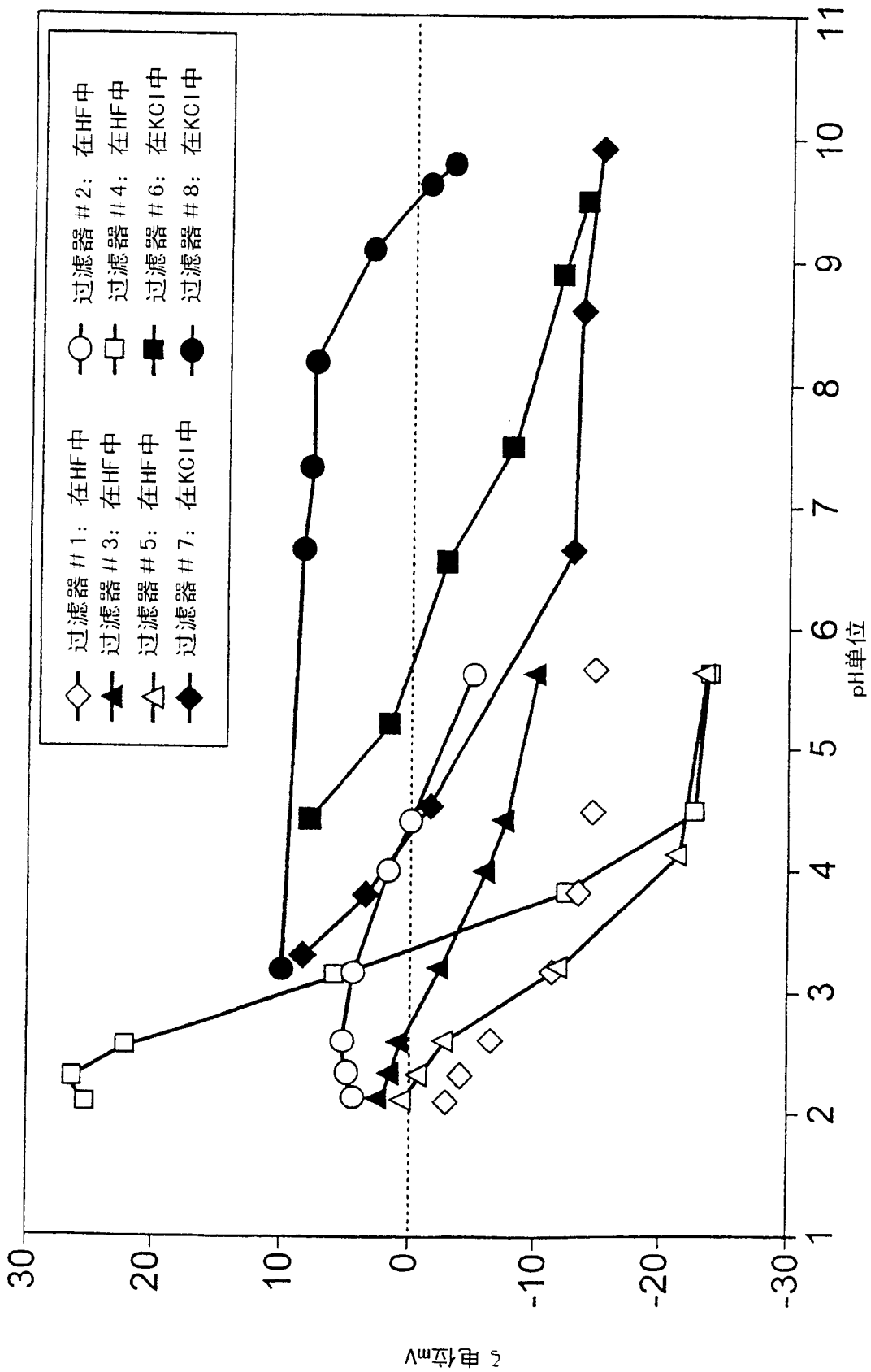


图5

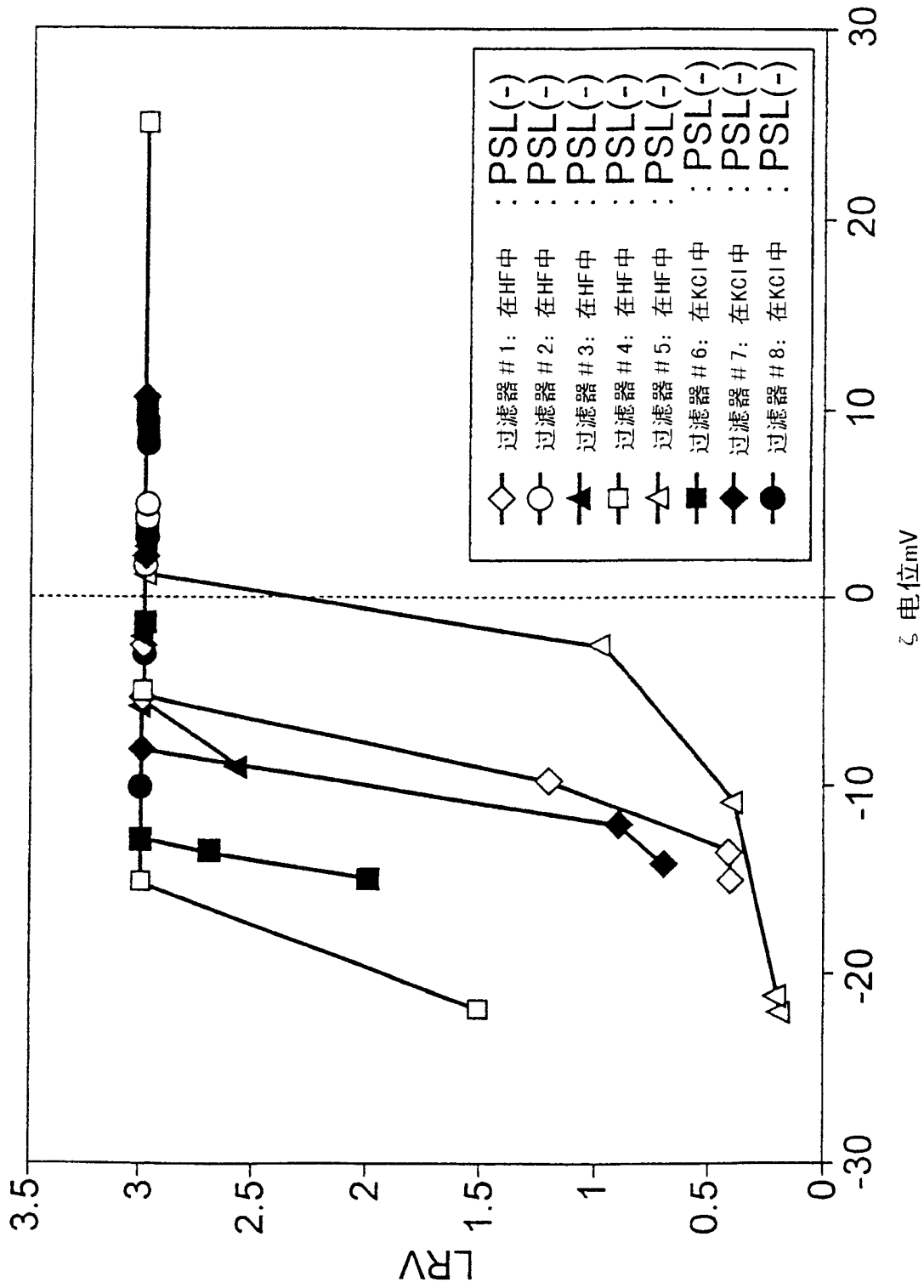


图6

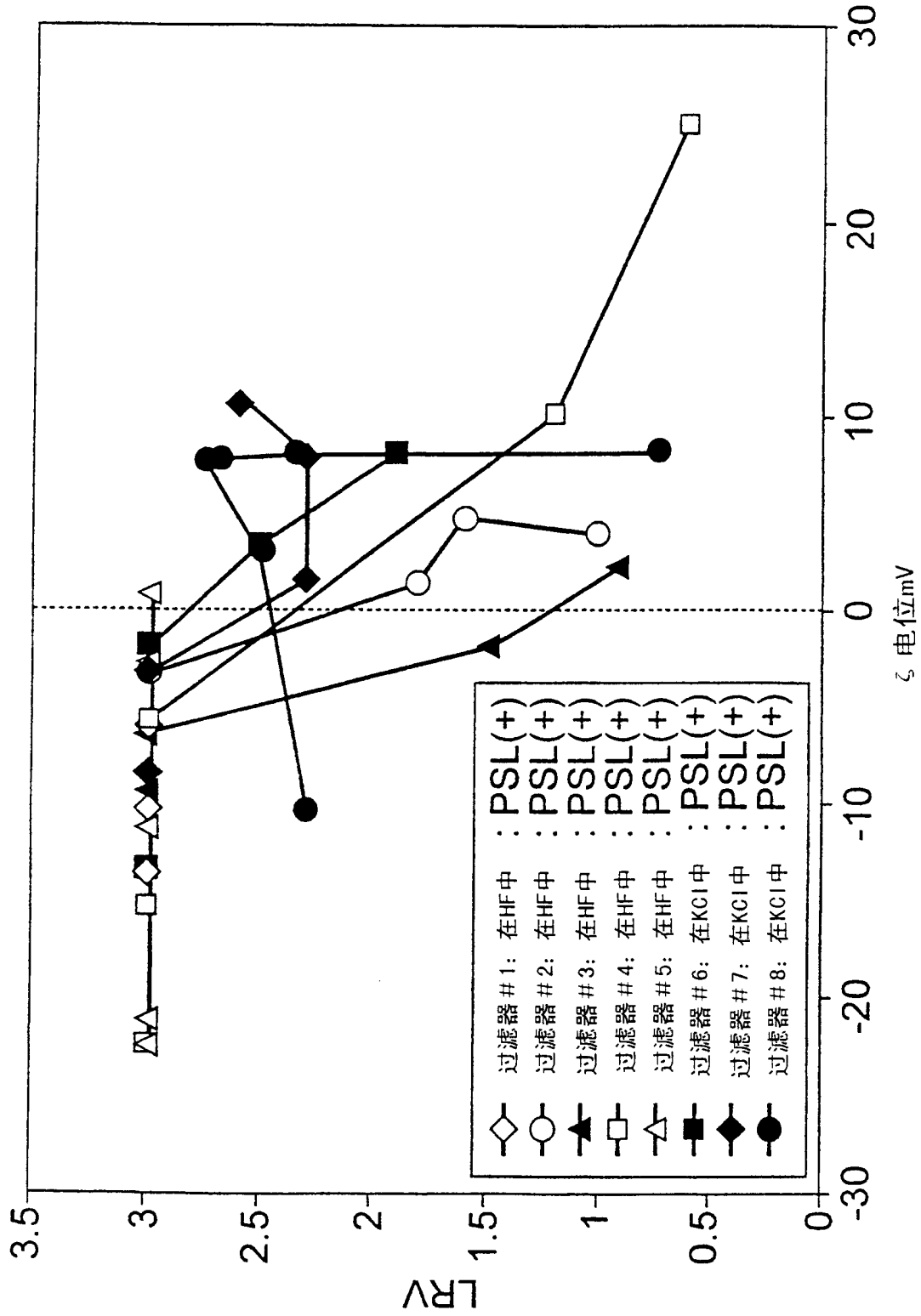


图7