



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101848758 A

(43) 申请公布日 2010. 09. 29

(21) 申请号 200880114449. 3

B01D 67/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 10. 28

C08J 7/18 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01D 71/26 (2006. 01)

0721527. 0 2007. 11. 02 GB

B01D 65/02 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 04. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2008/003644 2008. 10. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02009/056812 EN 2009. 05. 07

(71) 申请人 P2I 有限公司

地址 英国牛津郡

(72) 发明人 斯蒂芬·库尔森 理查德·韦克曼

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰 庞东成

(51) Int. Cl.

B01D 69/02 (2006. 01)

B01D 69/12 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

(54) 发明名称

过滤膜

(57) 摘要

一种用于维持能够重复使用的过滤膜的孔径的方法,所述方法包括使所述过滤膜暴露于包含碳氢化合物或碳氟化合物单体的等离子体从而在其表面上形成聚合物层。该处理使得过滤膜能够经受洗涤过程,特别是碱洗。因此,按此方式处理的能够重复使用的过滤膜以及它们的应用构成了本发明的另一个方案。

1. 一种用于维持能够重复使用的过滤膜的孔径的方法,所述方法包括使所述过滤膜暴露于包含碳氢化合物或碳氟化合物单体的等离子体从而在其表面上形成聚合物层。

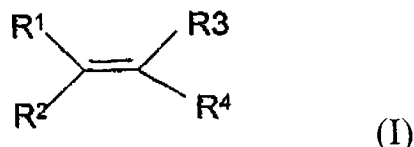
2. 如权利要求 1 所述的方法,其中,对所述能够重复使用的过滤膜进行碱洗。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述能够重复使用的过滤膜由合成聚合物材料构成。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其中,所述合成聚合物材料是聚乙烯。

5. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述等离子体是脉冲等离子体。

6. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述单体是式 (I) 化合物

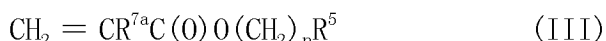


其中, R^1 、 R^2 和 R^3 独立地选自氢、烷基、卤代烷基或可选地取代有卤素的芳基;且 R^4 是基团 $\text{X}-\text{R}^5$, 其中 R^5 是烷基或卤代烷基,并且 X 是:键;式 $-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Y}-$ 的基团,其中 n 是 1 ~ 10 的整数, Y 是键或磺酰胺基团;或者基团 $-(\text{O})_p\text{R}^6(\text{O})_q(\text{CH}_2)_t-$, 其中 R^6 是可选地取代有卤素的芳基, p 是 0 或 1, q 是 0 或 1, t 是 0 或 1 ~ 10 的整数,条件是当 q 为 1 时 t 不为 0。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其中,所述式 (I) 化合物是式 (II) 化合物



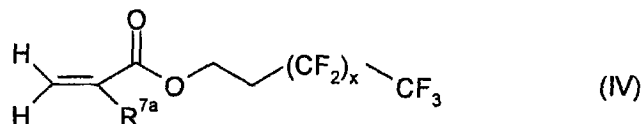
其中 R^5 如权利要求 1 中所定义,或所述式 (I) 化合物是式 (III) 化合物



其中 n 和 R^5 如权利要求 1 中所定义, R^{7a} 是氢、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 卤代烷基。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其中,所述式 (I) 化合物是式 (III) 化合物。

9. 如权利要求 7 所述的方法,其中,所述式 (III) 化合物是式 (IV) 化合物



其中, R^{7a} 如权利要求 4 中所定义,并且 x 为 1 ~ 9 的整数。

10. 如权利要求 9 所述的方法,其中,所述式 (IV) 化合物是丙烯酸-1H, 1H, 2H, 2H- 十七氟癸酯。

11. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,将所述过滤膜放置在等离子体沉积室内,在所述室内引发辉光放电,以脉冲场方式施加电压。

12. 如权利要求 11 所述的方法,其中,施加的电压处于 40W ~ 500W 的功率。

13. 如权利要求 11 或权利要求 12 中任一项所述的方法,其中,所述电压以下述序列脉冲调制,在该序列中,接通时间:关闭时间的比例为 1 : 500 ~ 1 : 1500。

14. 如权利要求 9 ~ 15 中任一项所述的方法,其中,在初始步骤中使连续功率的等离子体施加至所述过滤膜。

15. 如权利要求 14 所述的方法,其中,所述初始步骤在惰性气体的存在下进行。

16. 一种能够重复使用的过滤膜,所述过滤膜已经由前述权利要求中任一项所述的方法处理。

17. 如权利要求 16 所述的能够重复使用的过滤膜,所述过滤膜由合成聚合物材料构成。
18. 如权利要求 17 所述的可重复使用的过滤膜,所述过滤膜由聚乙烯构成。
19. 一种过滤液体的方法,所述方法包括使液体样品通过权利要求 16 ~ 18 中任一项所述的过滤膜,并在使用后的苛性碱溶液中洗涤所述过滤膜以备再次使用。
20. 通过等离子体聚合工艺沉积的聚合的碳氟化合物或碳氢化合物涂层使过滤膜耐受化学侵蚀的应用。
21. 如权利要求 20 所述的应用,其中,所述化学侵蚀在清洗过程中发生。
22. 如权利要求 20 或 21 所述的应用,其中,所述过滤膜由合成聚合物材料构成。
23. 如权利要求 22 所述的应用,其中,所述合成聚合物材料是聚乙烯。

过滤膜

技术领域

[0001] 本发明涉及过滤膜,特别是能够重复使用的过滤膜,以及用于处理这些膜从而即使在这些膜经受苛刻的洗涤条件(例如在碱洗中可见到的)也能够维持一致的孔径的方法。

背景技术

[0002] 从液体或气体中过滤固体广泛用于许多领域,包括生物科学、工业处理、实验室检测、食品饮料、电子和水处理等。膜式过滤器是用于进行这些类型的操作的多孔或微孔膜。

[0003] 膜式过滤器(也可称为筛、滤网、微孔过滤器、微过滤器、超滤器或纳米过滤器)保留大于其孔径的诸如颗粒或微生物等固体,主要是通过表面捕获。一些小于所述孔径的颗粒可通过其他机制保留。

[0004] 不过,膜式过滤器的首要选择通常是基于孔径和孔径分布。孔径的确切性质极为重要,因为孔径等级将有效控制该膜式过滤器可能提供的效用。

[0005] 在许多情况中,过滤膜可重复使用或者长期使用。往往在这类情况中,至关重要的是在两次使用之间适当地洗涤所述膜或用其他方式进行清洁,以避免交叉污染。过滤器的孔可容纳包括微生物在内的颗粒,这可能存在包括健康风险在内的其他风险。因而需要使用包括碱洗试剂在内的相对苛刻的条件,以避免这些风险。

[0006] 因为多孔结构具有相对微细且精密的性质,洗涤过程,特别是其中在许多清洗和清洁产品中存在的诸如腐蚀性化学品等苛刻的化学品,会侵蚀膜,使得孔随时间流逝而变大。因此,重要的是在意欲重复使用膜式过滤器时,使孔径在经历重复的洗涤过程后保留其完整性和一致性。否则,过滤过程的可靠性可能受到影响。

[0007] 为获得该可靠性,膜由具有高模量的高抗性的刚性聚合物等具有所需特性的材料制成。其实例可包括 PVDF 和 PTFE,不过这些材料往往相当昂贵。

[0008] 等离子体沉积技术已经相当广泛地用于在各种表面,尤其是织物表面上沉积聚合物涂层。该技术被认为是清洁的干式技术,相比于传统的湿式化学法其产生的废物很少。使用该方法,由被施加电场的有机分子产生等离子体。当在底物的存在下这样做时,等离子体中的化合物的自由基聚合在所述底物上。传统的聚合物合成倾向于制得包含与单体物种极为相似的重复单元的结构,而使用等离子体生成的聚合物网络可极为复杂。所得涂层的性质取决于底物的性质以及所用单体的性质和沉积条件。

发明内容

[0009] 本发明人已经发现,通过使用该工艺处理过滤膜,其性质,尤其是重复洗涤的耐受性可得到显著增强。

[0010] 根据本发明,提供一种用于维持能够重复使用的过滤膜的孔径的方法,所述方法包括使所述过滤膜暴露于包含碳氢化合物或碳氟化合物单体的等离子体从而在其表面上形成聚合物层。

[0011] 已经发现以此方式进行的处理能够使得可重复使用的过滤膜即使在进行碱洗时更为一致地保持孔径。

[0012] 文中使用的表述“碱洗”是指在其中使用包含如氢氧化钠等高碱性成分的化学清洗剂的任何过程。这包括了很多清洗消毒产品,包括漂白剂等。

[0013] 合适的过滤膜是由合成聚合物材料制成的那些过滤膜。不过,考虑到通过本发明的工艺所达到的增强,所述聚合物材料通常可以是比耐洗涤性已被证明是一个限制因素的迄今所用的材料更为便宜或成本更低的聚合物。因此,例如,可以制造出具有良好耐洗涤性的聚乙烯过滤膜,因而可以使用该过滤膜。

[0014] 取决于沉积的聚合物材料的性质,以此方式处理的过滤膜还可以具有疏水性和疏油性,并且还具有耐堵塞性。它们可具有有用的“甩干”性质,降低洗涤后的污染风险。

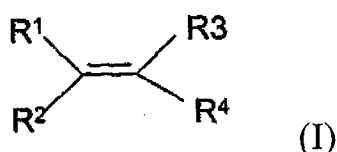
[0015] 此外,增强材料或增强层变得在分子上与表面结合,因而不会浸出;修饰物成为膜的一部分。

[0016] 根据本发明处理的膜保持其多孔性,因为沉积于其上的涂层仅仅是分子厚度。因而,液体乃至较小的颗粒能够继续通过该膜,尤其是对液体施加正压时,或者对膜的另一侧施加负压以吸引液体通过膜时。不过,较大的颗粒不会通过所述膜。

[0017] 可以适当地使用任何经历等离子体聚合或表面修饰而在过滤膜的表面上形成适宜的聚合物涂层或表面修饰的单体。该单体的实例包括本领域中已知的那些能够通过等离子体聚合在底物上产生疏水性聚合物涂层的单体,例如包括具有反应性官能团的含碳化合物,尤其是基本上以 $-\text{CF}_3$ 为主的全氟化合物(参见 W0 97/38801)、全氟烯烃(Wang 等, Chem Mater 1996, 2212-2214)、可选地含有卤素原子的含氢不饱和化合物或至少有 10 个碳原子的全卤代有机化合物(参见 W0 98/58117)、含有两个双键的有机化合物(W0 99/64662)、具有经可选地取代的至少 5 个碳原子的烷基链(可选地插入有杂原子)的饱和有机化合物(W0 00/05000)、经可选地取代的炔烃(W0 00/20130)、聚醚取代的烯烃(US 6, 482, 531B)和包含至少一个杂原子的大环(US 6, 329, 024B),以上所有文献的内容在此引用并入。

[0018] 可用于本发明的方法的具体种类的单体包括式(I)化合物

[0019]



[0020] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地选自氢、烷基、卤代烷基或可选地取代有卤素的芳基; R^4 是基团 $\text{X}-\text{R}^5$, 其中 R^5 是烷基或卤代烷基, X 是:键;式 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Y}-$ 的基团, 其中 n 是 1 ~ 10 的整数, Y 是磺酰胺基团;或者基团 $-(\text{O})_p\text{R}^6(\text{O})_q(\text{CH}_2)_t-$, 其中 R^6 是可选地取代有卤素的芳基, p 是 0 或 1, q 是 0 或 1, t 是 0 或 1 ~ 10 的整数, 而且 q 为 1 时 t 不为 0;其应用足够长的时间以在表面上形成聚合物涂层。

[0021] 此处使用的术语“卤”或“卤素”是指氟、氯、溴和碘。特别优选的卤素基团是氟。术语“芳基”是指芳香环状基团,如苯基或萘基,特别是苯基。术语“烷基”是指直链或支链的碳原子,长度上合适的为至多 20 个碳原子。术语“烯基”是指直链或支化的不饱和链,适宜地具有 2 ~ 20 个碳原子。“卤代烷基”是指如上所定义的包含至少一个卤素取代基的烷基链。

[0022] 用于 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^5 的适宜的卤代烷基是氟烷基。烷基链可以是直链或支链,并且可以包含环状部分。

[0023] 对于 R^5 , 烷基链适宜地包含 2 个以上碳原子, 适宜为 2 ~ 20 个碳原子, 优选为 4 ~ 12 个碳原子。

[0024] 对于 R^1 、 R^2 和 R^3 , 烷基链通常优选具有 1 ~ 6 个碳原子。

[0025] R^5 优选为卤代烷基, 更优选为全卤代烷基, 特别是式 C_mF_{2m+1} 的全氟烷基, 其中 m 是 1 以上的整数, 适宜为 1 ~ 20, 优选为 4 ~ 12, 例如 4、6 或 8。

[0026] 用于 R^1 、 R^2 和 R^3 的适宜烷基具有 1 ~ 6 个碳原子。

[0027] 在一个实施方式中, R^1 、 R^2 和 R^3 中的至少一个为氢。在特定的实施方式中, R^1 、 R^2 、 R^3 均为氢。而在另外的实施方式中 R^3 是如甲基或丙基等烷基。

[0028] 当 X 是基团 $-C(O)O(CH_2)_nY-$ 时, n 是提供适当间隔基团的整数。特别是, n 为 1 ~ 5, 优选约为 2。

[0029] 用于 Y 的适宜的磺酰胺基团包括式 $-N(R^7)SO_2-$ 的那些基团, 其中 R^7 是氢或烷基, 如 C_{1-4} 烷基, 特别是甲基或乙基。

[0030] 在一个实施方式中, 式 (I) 化合物是式 (II) 化合物

[0031] $CH_2 = CH-R^5$ (II)

[0032] 其中 R^5 如上关于式 (I) 所定义。

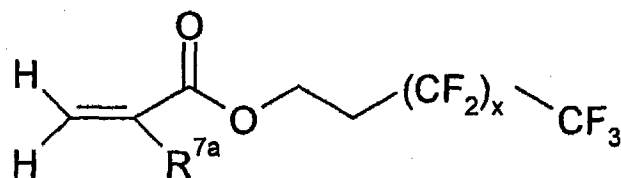
[0033] 在式 (II) 化合物中, 式 (I) 的 $X-R^5$ 基团中的“X”是键。

[0034] 不过在优选的实施方式中, 式 (I) 化合物是式 (III) 的丙烯酸酯

[0035] $CH_2 = CR^{7a}C(O)O(CH_2)_nR^5$ (III)

[0036] 其中 n 和 R^5 如上关于式 (I) 所定义, R^{7a} 是氢、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 卤代烷基。特别是, R^{7a} 是氢或 C_{1-6} 烷基, 如甲基。式 (III) 化合物的具体实例是式 (IV) 化合物

[0037]



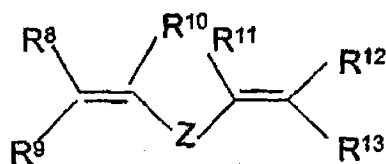
(IV)

[0038] 其中 R^{7a} 定义如上, 并且特别是氢, x 是 1 ~ 9 的整数, 例如为 4 ~ 9, 并且优选为 7。在该情况下, 式 (IV) 的化合物为丙烯酸-1H, 1H, 2H, 2H-十七氟癸酯

[0039] 根据特定的实施方式, 聚合物涂层可以通过以下方式形成, 即, 将过滤膜暴露于含有一种以上有机单体化合物的等离子体充分的时间以使得在表面上形成聚合物层, 所述有机单体化合物中的至少一种包含两个碳-碳双键。

[0040] 适宜的是, 具有两个以上双键的化合物包括式 (V) 化合物

[0041]



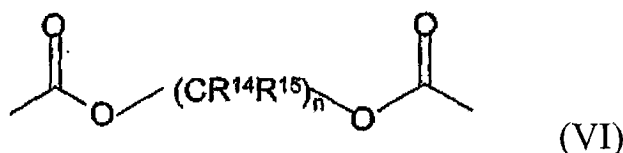
(V)

[0042] 其中 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 都独立地选自氢、卤素、烷基、卤代烷基或可选地取代有卤素的芳基；并且 Z 为桥联基团。

[0043] 用于式 (V) 的化合物中的适合的桥联基团 Z 的实例是聚合物领域中已知的那些基团。特别是，它们包括可选地具有取代基的烷基基团，所述烷基基团可以插入有氧原子。用于桥联基团 Z 的适合的可选的取代基包括全卤代烷基，特别是全氟代烷基。

[0044] 在一个特别优选的实施方式中，桥联基团 Z 包括一个以上酰氧基或酯基。特别是，式 Z 的桥联基团为子式 (VI) 的基团

[0045]



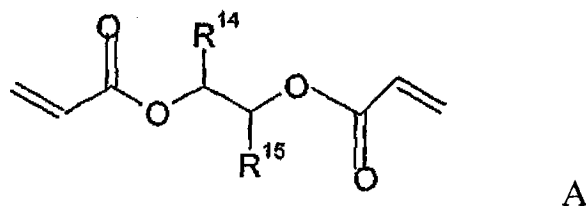
[0046] 其中 n 为 1 ~ 10 的整数，适合的是 1 ~ 3，各个 R^{14} 和 R^{15} 独立地选自氢、烷基或卤代烷基。

[0047] 适合的是， R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 为如氟代烷基等卤代烷基或氢。特别是，它们均为氢。

[0048] 适合的是，式 (V) 的化合物含有至少一个卤代烷基，优选为全卤代烷基。

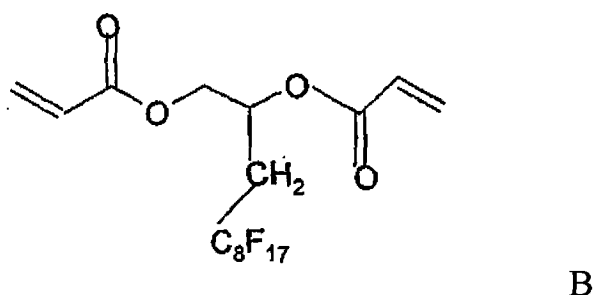
[0049] 式 (V) 的化合物的具体实例包括以下；

[0050]



[0051] 其中 R^{14} 和 R^{15} 如上所定义，而且 R^{14} 或 R^{15} 中的至少一个不是氢。这种化合物的一个具体实例是式 B 的化合物。

[0052]

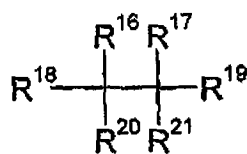


[0053] 在另一实施方式中，聚合物涂层通过以下方式形成，即，将过滤膜暴露于包含单体饱和有机化合物的等离子体充分的时间以使得在表面上形成聚合物层，所述化合物包含具有可选的取代基的至少 5 个碳原子的烷基链，所述烷基链可选地插入有杂原子。

[0054] 此处使用的术语“饱和”指的是单体在不是芳香环的一部分的两个碳原子之间不包含多重键（即双键或三键）。术语“杂原子”包括氧原子、硫原子、硅原子或氮原子。当烷基链中插入有氮原子时，其将被取代从而成为伯胺或叔胺。同样，硅将适当地取代有例如两个烷氧基。

[0055] 特别适宜的单体有机化合物是式 (VII) 化合物

[0056]



(VII)

[0057] 其中 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 独立地选自氢、卤素、烷基、卤代烷基或可选地取代有卤素的芳基； R^{21} 是基团 $X-R^{22}$ ，其中 R^{22} 是烷基或卤代烷基， X 是：键；式 $-C(O)O(CH_2)_xY-$ 的基团，其中 x 是 1 ~ 10 的整数， Y 是键或磺酰胺基团；或者基团 $-(O)_pR^{23}(O)_s(CH_2)_t-$ ，其中 R^{23} 是可选地取代有卤素的芳基， p 是 0 或 1， s 是 0 或 1， t 是 0 或 1 ~ 10 的整数，条件是当 s 为 1 时 t 不为 0。

[0058] 用于 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 的适宜的卤代烷基是氟烷基。烷基链可以是直链或支链，可以包含环状部分并具有例如 1 ~ 6 个碳原子。

[0059] 对于 R^{22} ，烷基链适宜包含 1 个以上碳原子，适宜为 1 ~ 20 个碳原子，优选为 6 ~ 12 个碳原子。

[0060] R^{22} 优选为卤代烷基，更优选为全卤代烷基，特别是式 C_zF_{2z+1} 的全氟烷基，其中 z 是 1 以上的整数，适宜为 1 ~ 20，优选为 6 ~ 12，例如 8 或 10。

[0061] 当 X 是基团 $-C(O)O(CH_2)_yY-$ 时， y 是提供适当的间隔基团的整数。特别是， y 是 1 ~ 5，优选约为 2。

[0062] 用于 Y 的合适的磺酰胺基团包括式 $N(R^{23})SO_2-$ 的那些基团，其中 R^{23} 是氢、烷基或卤代烷基，如 C_{1-4} 烷基，特别是甲基或乙基。

[0063] 用于本发明的方法的单体化合物优选包括可选地取代有卤素的 C_{6-25} 烷烃，特别是全卤代烷烃，尤其是全氟烷烃。

[0064] 根据另一个方案，聚合物涂层如下形成：使过滤膜暴露于包含可选地具有取代基的炔烃的等离子体充分的时间，以在表面上形成聚合物层。

[0065] 适宜的是，用于本发明的方法的炔烃化合物包含碳原子链，其包含一个以上碳碳三键。所述链可选地插入有杂原子，并且可具有包括环和其他官能团的取代基。适宜的链可以为直链或支链，具有 2 ~ 50 个碳原子，更适宜为 6 ~ 18 个碳原子。它们可以存在于用作原材料的单体中，也可以在施用等离子体时例如通过开环于单体中产生。

[0066] 特别适宜的单体有机化合物是式 (VIII) 的那些化合物

[0067] $R^{24}-C \equiv C-X^1-R^{25}$ (VIII)

[0068] 其中 R^{24} 为氢、烷基、环烷基、卤代烷基或可选地取代有卤素的芳基； X^1 为键或桥联基团；并且 R^{25} 为烷基、环烷基或可选地取代有卤素的芳基。

[0069] 适合的桥联基团 X^1 包括式 $-(CH_2)_s-$ 、 $-CO_2(CH_2)_p-$ 、 $-(CH_2)_pO(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_pN(R^{26})(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_pN(R^{26})SO_2-$ 的基团，其中 s 为 0 或 1 ~ 20 的整数， p 和 q 独立地选自 1 ~ 20 的整数；并且 R^{26} 为氢、烷基、环烷基或芳基。用于 R^{26} 的具体的烷基包括 C_{1-6} 烷基，特别是甲基或乙基。

[0070] 当 R^{24} 为烷基或卤代烷基时，其通常优选具有 1 ~ 6 个碳原子。

[0071] 用于 R^{24} 的适合的卤代烷基包括氟烷基。烷基链可以是直链或支链并且可包含环

状部分。然而优选 R^{24} 为氢。

[0072] 优选的是, R^{25} 为卤代烷基, 更优选为全卤代烷基, 特别是式 C_rF_{2r+1} 的全氟代烷基, 其中 r 为 1 以上的整数, 适合的是 1 ~ 20, 并优选为 6 ~ 12, 例如 8 或 10。

[0073] 在特定的实施方式中, 式 (VIII) 的化合物是式 (IX) 的化合物

[0074] $CH \equiv C(CH_2)_s-R^{27}$ (IX)

[0075] 其中 s 如上所定义, 并且 R^{27} 为卤代烷基, 特别是全卤代烷基, 例如 C_{6-12} 全氟基团, 如 C_6F_{13} 。

[0076] 在另一实施方式中, 式 (VIII) 的化合物是式 (X) 的化合物

[0077] $CH \equiv C(O)O(CH_2)_pR^{27}$ (X)

[0078] 其中 p 是 1 ~ 20 的整数, 并且 R^{27} 如以上对于上式 (IX) 所定义, 特别是基团 C_8F_{17} 。在该情况下优选的是, p 是 1 ~ 6 的整数, 最优选大约为 2。

[0079] 式 (I) 的化合物的其它实例为: 式 (XI) 的化合物

[0080] $CH \equiv C(CH_2)_pO(CH_2)_qR^{27}$ (XI)

[0081] 其中 p 如上所定义但特别是 1, q 如上所定义但特别是 1, 并且 R^{27} 如式 (IX) 中所定义, 特别是基团 C_6F_{13} ;

[0082] 或者式 (XII) 的化合物

[0083] $CH \equiv C(CH_2)_pN(R^{26})(CH_2)_qR^{27}$ (XII)

[0084] 其中 p 如上所定义但特别是 1, q 如上所定义但特别是 1, R^{26} 如上所定义但特别是氢, 并且 R^{27} 如式 (IX) 中所定义, 特别是基团 C_7F_{15} ;

[0085] 或者式 (XIII) 的化合物

[0086] $CH \equiv C(CH_2)_pN(R^{26})SO_2R^{27}$ (XIII)

[0087] 其中 p 如上所定义但特别是 1, R^{26} 如上所定义, 特别是乙基, 并且 R^{27} 如式 (IX) 中所定义, 特别是基团 C_8F_{17} 。

[0088] 在替代实施方式中, 所述方法中所使用的炔烃单体为式 (XIV) 的化合物

[0089] $R^{28}C \equiv C(CH_2)_nSiR^{29}R^{30}R^{31}$ (XIV)

[0090] 其中 R^{28} 为氢、烷基、环烷基、卤代烷基或可选地取代有卤素的芳基, R^{29} 、 R^{30} 和 R^{31} 独立地选自烷基或烷氧基, 特别是 C_{1-6} 烷基或烷氧基。

[0091] 优选基团 R^{28} 为氢或烷基, 特别是 C_{1-6} 烷基。

[0092] 优选基团 R^{29} 、 R^{30} 和 R^{31} 为 C_{1-6} 烷氧基, 特别是乙氧基。

[0093] 通常, 将待处理的过滤膜与气态的待沉积材料一同放置在等离子体室中, 在所述室中引发辉光放电并施加适宜的电压, 电压可以为脉冲电压。

[0094] 聚合物涂层可以在脉冲等离子体沉积条件和连续波等离子体沉积条件下产生, 不过优选脉冲等离子体, 因为其可实现更密切地控制涂层, 由此形成更为均一的聚合物结构。

[0095] 此处所用的表述“气态”是指单独或混合的气体或蒸汽以及气溶胶。

[0096] 以有效的方式发生等离子体聚合的精确条件随诸如聚合物和处理的过滤膜(包括制造膜的材料和孔径)的性质等因素而变, 可使用常规方法和/或技术进行确定。

[0097] 适用于本发明的方法的等离子体包括非平衡等离子体, 例如由射频(RF)、微波或直流电(DC)产生的那些等离子体。正如本领域中已知的, 它们可以在大气压或亚大气压下工作。然而, 特别是, 它们由射频(RF)产生。

[0098] 可以用各种形式的设备产生气态等离子体。通常这些设备包括可在其中生成等离子体的容器或等离子体室。该设备的具体实例例如描述于 W02005/089961 和 W002/28548 中,不过也可以利用许多其他传统的等离子体产生装置。

[0099] 存在于等离子体室中的气体可仅包括单体的蒸汽,不过必要时其也可以与载气(特别是诸如氦或氩等惰性气体)组合。特别是,氦是优选的载气,因为其可使单体的断裂最少。

[0100] 当以混合物使用时,单体蒸汽相对于载气的相对量根据本领域中的传统程序适当地确定。单体的添加量将在一定程度上取决于所用的具体单体的性质、处理的底物的性质、等离子体室的尺寸等等。通常,在常规室的情况中,以 50mg/分钟~250mg/分钟的量输送单体,例如以 100mg/分钟~150mg/分钟的速率输送。不过,应当理解该速率将根据所选择的反应器的尺寸以及一次需要处理的底物的数目而变化;而这又取决于诸如所需的年生产量和基建投资等考虑因素。

[0101] 适当的是,将如氦等载气以恒定的速率供给,例如速率为 5~90 标准立方厘米每分钟(sccm),例如为 15sccm~30sccm。在一些情况中,单体与载气的比例为 100:0~1:100,例如为 10:0~1:100,特别是约 1:0~1:10。所选的精确比例将是使得确保实现工艺所需的流速。

[0102] 在一些情况中,可以在所述室内使初始的连续功率的等离子体轰击例如 15 秒~10 分钟,例如 2 分钟~10 分钟。这可以用作表面预处理步骤,确保单体本身易于附着于表面,从而发生聚合时在表面上“生长”涂层。可在将单体引入室中之前,在仅存在惰性气体的情况下进行所述预处理步骤。

[0103] 然后,至少在存在单体时,将等离子体适当地转换成脉冲等离子体以使聚合进行。

[0104] 在所有的情况中,通过施加高频电压(例如为 13.56MHz)而适当地引发辉光放电。这使用电极来施加,所述电极可以在室的内部或外部,不过在较大型的室中通常在内部。

[0105] 适宜的是,以至少 1 标准立方厘米每分钟(sccm)的速率,优选为 1sccm~100sccm 的速率,供应气体、蒸汽或气体混合物。

[0106] 在单体蒸汽的情况中,根据在施加脉冲电压的同时进行的特定运行的过程中的单体的性质、室的尺寸和产品的表面积,以 80mg/分钟~300mg/分钟,例如约 120mg/分钟的速率适当地供应单体蒸汽。不过,对于工业规模的应用来说,更适宜的是具有固定的总单体输送量,其将相对于所限定的处理时间而改变,也将取决于单体的性质以及所需的技术效果。

[0107] 可使用任何常规方法将气体或蒸汽送入等离子体室。例如,它们可以被吸入、注入或泵入等离子体区域。特别是,当使用等离子体室时,可使气体或蒸汽由于使用抽气泵造成的室内压力的降低而被吸入室中,或者,正如在液体处理中所常见的那样,可以将气体或蒸汽泵入、喷入、滴入、静电电离或注入室中。

[0108] 适当的是,使用维持在 0.1 毫托~400 毫托压力,适宜为约 10 毫托~100 毫托压力的例如式(I)的化合物的蒸汽实现聚合。

[0109] 施加的电场适宜为以连续场或脉冲场施加的 5W~500W 的功率,例如 20W~500W,适宜为约 100W 的峰值功率。使用时,脉冲适宜以产生非常低的平均功率的序列施加,例如以接通时间:关闭时间的比例为 1:500~1:1500 的序列施加。该序列的具体实例是

下述序列,其中电源接通 $20\ \mu\text{s} \sim 50\ \mu\text{s}$,例如约 $30\ \mu\text{s}$,而关闭 $1000\ \mu\text{s} \sim 30000\ \mu\text{s}$,特别是约 $20000\ \mu\text{s}$ 。如此获得的典型平均功率为 0.01W 。

[0110] 适当的是,电场施加 30 秒 $\sim$ 90 分钟,优选为 5 分钟 $\sim$ 60 分钟,这取决于式 (I) 化合物的性质以及过滤膜。

[0111] 适当的是,所用的等离子体室具有足够的体积以容纳多个膜。

[0112] 用于制造本发明的过滤膜的特别适宜的装置和方法描述于 W02005/089961 中,特此将其内容引用并入。

[0113] 特别是,当使用这种类型的大体积室时,使用脉冲场方式的电压产生等离子体,电压的平均功率为 $0.001\text{W}/\text{m}^3 \sim 500\text{W}/\text{m}^3$,例如 $0.001\text{W}/\text{m}^3 \sim 100\text{W}/\text{m}^3$,适宜为 $0.005\text{W}/\text{m}^3 \sim 0.5\text{W}/\text{m}^3$ 。

[0114] 这些条件特别适合于在大室中,例如在等离子体区域的体积大于 500cm^3 (例如为 0.1m^3 以上,诸如 $0.5\text{m}^3 \sim 10\text{m}^3$,适宜为约 1m^3) 的室中沉积品质良好的均匀涂层。以此方式形成的层具有良好的机械强度。

[0115] 将室的尺寸选择为可收纳所处理的具体过滤膜或一批膜。通常立方体形室可适于大范围的应用,但是如果需要,也可以构造加长的或长方体形的室,或者实际上圆柱形或任何其它适合的形状。

[0116] 所述室可以是能够进行分批处理的可密封容器,或者可以包含过滤膜用入口和出口,以将其用于作为流水线系统的连续过程中。特别是,在后一种情况下,可以如例如在具有“鸣漏”(whistling leak) 的装置中常见的那样,利用大排量泵维持在所述室中产生等离子体放电所需的压力条件。然而,还可以在大气压或接近大气压下处理过滤膜,而无需“鸣漏”。

[0117] 本发明的另一个方案包括已经通过上述方法处理的能够重复使用的过滤膜。特别是,所述膜由合成聚合物材料,例如聚乙烯构成。

[0118] 在又一个方案中,本发明提供过滤液体的方法,所述方法包括使液体样品通过如上所述的过滤膜,并在使用后用苛性碱溶液或其他清洗溶液中洗涤所述过滤膜以备再次使用。

[0119] 在又一个方案中,本发明提供通过等离子体聚合工艺沉积的聚合的碳氟化合物或碳氢化合物涂层用于使过滤膜耐受化学侵蚀(如其在清洗过程中所经历的化学侵蚀等)的应用。适宜的碳氟化合物和碳氢化合物涂层可如上所述获得。

附图说明

[0120] 下面将参照附图通过举例的方式对本发明进行具体描述,其中:

[0121] 图 1 是显示以 E-14P02E 样品出售的过滤膜的孔径分布数据的一系列图,绘制为累积超尺寸曲线;其中 (a) 显示了未用本发明的方法处理的膜在用苛性钠洗涤之前 (●) 和之后 (▲) 的结果;(b) 显示了根据本发明的方法处理的膜在用苛性钠洗涤之前 (●) 和之后 (▲) 的结果;(c) 显示了使用本发明的方法处理之前 (●) 和之后 (▲) 的膜的结果。

具体实施方式

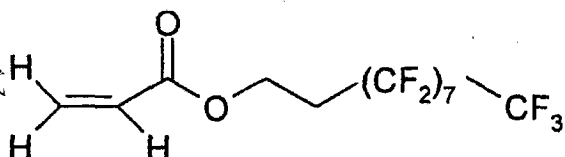
[0122] 实施例

[0123] 实施例 1

[0124] 洗涤测试

[0125] 通过对以 E-14P02E 出售的聚乙烯过滤膜进行等离子体过程以制得一系列膜。将 E-14P02E 的样品放在处理体积为约 300 升的等离子体室中。等离子体室经由质量流量控制器和 / 或液体质量流量计和必要时的混合喷射器或单体存储罐与所需的气体和 / 或蒸气供应源连接。

[0126] 将所述室抽空至 3 毫托 ~ 10 毫托的底压, 然后使氦气以 20sccm 流入室中直至压力达到 80 毫托。随后使用 13.56MHz 的 RF 以 300W 使连续功率的等离子体轰击 4 分钟。

[0127] 这段时间后, 使式  的丙烯酸 -1H, 1H, 2H, 2H- 十七氟癸酯 (CAS# 27905-45-9) 以 120 毫克 / 分钟的速率进入室中, 将等离子体转换为

下述脉冲等离子体, 其中接通时间为 30 微秒, 关闭时间为 20 毫秒, 峰值功率为 100W, 持续 40 分钟。40 分钟完成之后, 将等离子体电源连同处理用气体和蒸气一同关闭, 将所述室再次抽空至底压。随后将所述室通气至大气压力, 取出膜样品。

[0128] 在浸入苛性钠 (NaOH) 溶液之前和之后测定经处理和未经处理的膜的孔径分布。苛性钠 (NaOH) 用于测试, 因为它是许多膜用清洗消毒化学品中的成分。例如, Floclean MC11 用于从膜清除由有机物、淤泥或生物物质构成的污垢, 其包含 1% 的 NaOH; 要通过水解和氧化从膜清除脂肪和油、蛋白、多糖和细菌, 推荐含有 0.5N NaOH 的溶液 (C. Munir, Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, 2nd edition, CRC Press)。

[0129] 经处理和未经处理的膜的孔径分布数据分别显示在图 1(a) 和 1(b) 中。

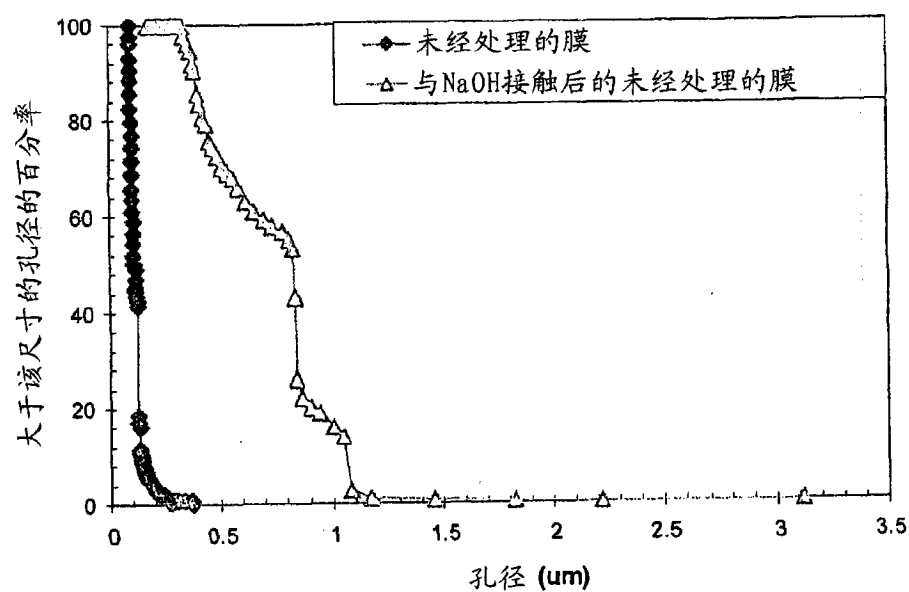
[0130] 结果表明, 在未经处理的膜中, 孔径因 NaOH 所致明显增大。这是由于孔结构受损产生的, 并指出了样品对于 NaOH 不具有化学耐受性这一事实。然而, 在经处理的膜中, 孔径在很大程度上保持不变, 表明具有很高水平的 NaOH 耐受性。因此, 所述处理保护样品免受 NaOH 的侵蚀。孔径分布未因 NaOH 浸渍而改变。

[0131] 实施例 2

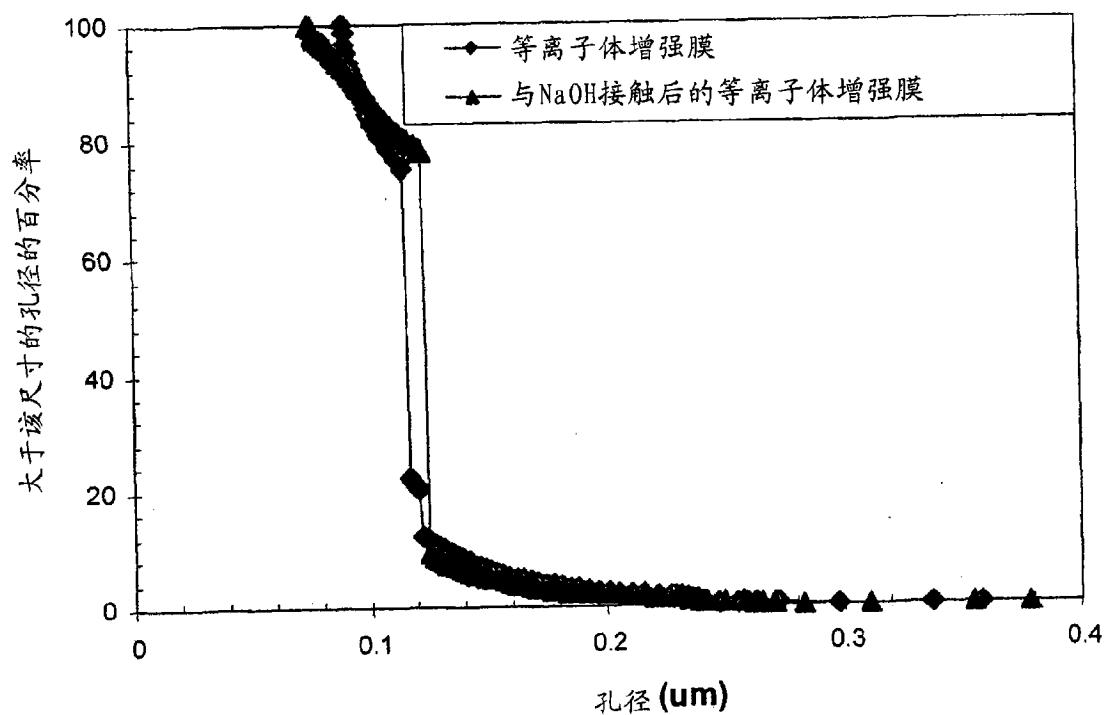
[0132] 处理对孔径的影响

[0133] 还对如实施例 1 中所述的处理前后的 E-14P02E 膜样品的孔径分布进行测定。发现孔径分布较窄; 这对于过滤应用是有利的, 其中“最佳”膜具有单分散的孔径分布。考虑到测定技术的误差, 两种膜的孔径分布看起来不存在明显差异, 表明未因所述处理而受到影响。

(a) 未经等离子体增强的膜的孔径分布



(b) 经等离子体增强的膜的孔径分布



(c) 等离子体增强对孔径分布的影响

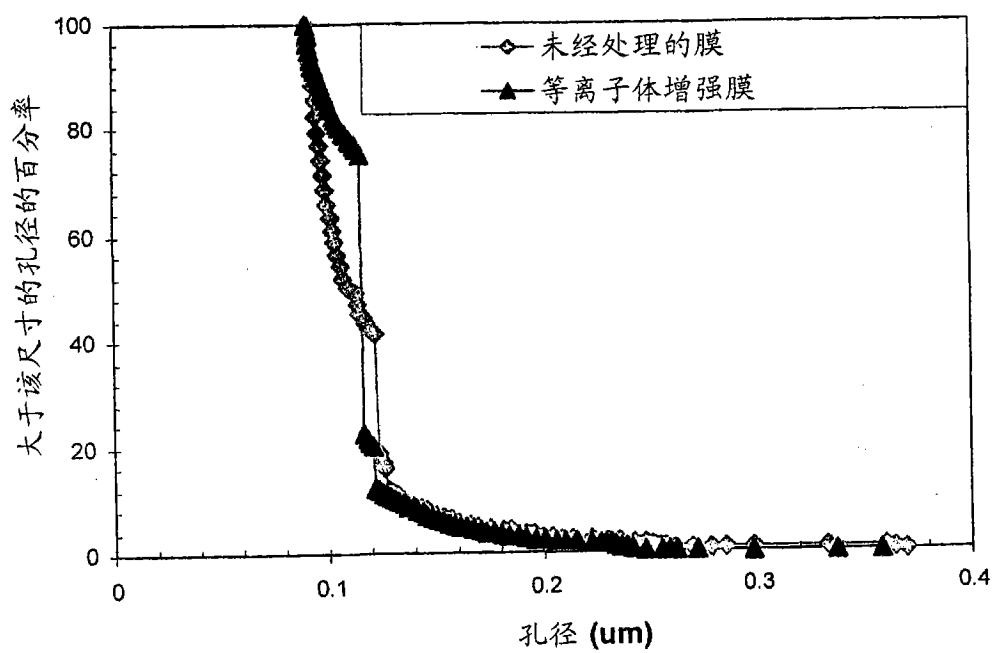


图 1