



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104039429 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 04

(21) 申请号 201380004837. 7

B01D 69/12(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 01. 03

B01D 71/56(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/583, 674 2012. 01. 06 US

(56) 对比文件

US 2011/0005997 A1, 2011. 01. 13,

US 6015495 A, 2000. 01. 18,

US 5015380 A, 1991. 05. 14,

CN 1370796 A, 2002. 09. 25,

CN 101325998 A, 2008. 12. 17,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 07. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/020072 2013. 01. 03

审查员 徐汝隆

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/103666 EN 2013. 07. 11

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 S·罗森伯格 S·D·琼斯

J·D·库布 M·保罗 X·S·丘

A·罗伊 张春明 A·A·德塞

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华

(51) Int. Cl.

B01D 67/00(2006. 01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

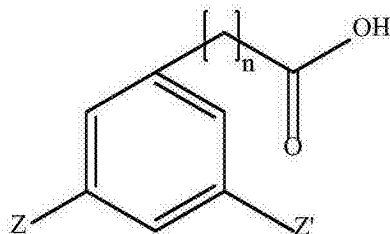
复合聚酰胺膜

(57) 摘要

制造复合聚酰胺膜的方法,包括以下步骤:向多孔载体表面施加多官能胺单体和多官能酰卤单体以及将所述单体进行界面聚合以形成薄膜聚酰胺层,其中所述方法包括以下步骤中的至少一个:
i) 在包含至少一个与芳族部分连接的羧酸基团的主体单体存在下进行界面聚合,并且其中所述芳族部分进一步被酰卤或酸酐官能团的至少一个取代,和 ii) 向所述薄膜聚酰胺层施加所述主体单体。本发明包括许多其它实施方式。

1. 制造包含多孔载体和薄膜聚酰胺层的复合聚酰胺膜的方法, 其中所述方法包括以下步骤: 向多孔载体表面施加多官能胺单体和多官能酰卤单体并将所述单体进行界面聚合以形成薄膜聚酰胺层, 其中所述方法特征在于包括以下步骤中的至少一个: i) 在主题单体存在下进行所述界面聚合, 和 ii) 向所述薄膜聚酰胺层施加所述主题单体, 其中所述主题单体由式 (V) 表示:

式 (V):



其中 n 是从 1 至 6 的整数; Z 选自酰卤和酸酐; Z' 选自酰卤、酸酐、氢和羧酸。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中 Z 和 Z' 二者都是酰卤基团。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中向所述多孔载体的表面施加多官能单体的步骤包括施加包含多官能胺单体的极性溶液和包含多官能酰卤单体的非极性溶液; 并且其中所述非极性溶液还包含所述主题单体。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其包括向所述薄膜聚酰胺层施加包含所述主题单体的溶液的步骤。

复合聚酰胺膜

技术领域

[0001] 本发明涉及源自多官能胺、多官能酰卤和含羧酸单体的组合的复合聚酰胺膜。

背景技术

[0002] 复合聚酰胺膜用于各种流体分离中。一种常见类别的膜包括涂有“薄膜”聚酰胺层的多孔载体。所述薄膜层可以通过多官能胺（例如间苯二胺）和多官能酰卤（例如均苯三甲酰氯）单体之间的界面缩聚反应形成，所述单体由不混溶溶液顺序涂布在载体上，参见例如 Cadotte 的 US4277344。为了改善膜性能，可以向涂层溶液之一或二者中添加各种成分。例如，Cadotte 的 US4259183 描述了使用二和三官能酰卤单体的组合，例如间苯二酰氯或对苯二酰氯与均苯三甲酰氯。US2009/0071903 描述了均苯三甲酰氯与各种对应单体的结合，包括在酰氯和芳环之间的醚键。US2011/0049055 描述了添加来源于磺酰（sulfonyl）、亚磺酰、氧硫基（sulfenyl）、磺基（sulfuryl）、磷酰、膦酰、亚膦酰（phosphinyl）、硫代磷酰、硫代膦酰和碳酰卤化物的部分。US6521130 描述了在聚合之前，向单体涂层溶液之一或二者添加羧酸（例如脂族和芳族羧酸）或羧酸酯。类似地，US6024873、US5989426、US5843351 和 US5576057 描述了向涂层溶液之一添加选定的溶解度参数为 8 至 14 (cal/cm³)^{1/2} 的醇、醚、酮、酯、卤代烃、含氮化合物和含硫化合物。US2009/0107922 描述了向一种或两种涂层溶液添加各种“链封端反应剂”，例如 1,3- 丙磺酸内酯、苯甲酰氯、1,2- 双（溴乙酰氧基）乙烷等等。US4606943 和 US6406626 描述了利用多官能胺和多官能酰卤与多官能酸酐卤化物（例如偏苯三酸酐酰氯）一起形成薄膜聚酰胺。US2009/0272692、US2010/0062156、US2011/0005997、W02009/129354、W02010/120326 和 W02010/120327 描述了使用各种多官能酰卤和它们相应的部分水解相应物。Cadotte 的 US4812270 描述了用磷酸对所述膜进行后处理。US5582725 描述了用酰卤例如苯甲酰氯进行相似的后处理。

[0003] 继续在寻找改善聚酰胺复合膜性能的新添加剂。

发明内容

[0004] 本发明包括制造复合聚酰胺膜的方法，所述方法包括以下步骤：向多孔载体表面施加多官能胺和酰卤单体，并将所述单体进行界面聚合以形成薄膜聚酰胺层。所述方法还包括以下步骤中的至少一个：i) 在包含至少一个与芳族部分连接的羧酸基团的主题单体存在下进行界面聚合，并且其中所述芳族部分进一步被至少一个选自酰卤和酸酐的胺反应性官能团取代，和 ii) 向所述薄膜聚酰胺层施加所述主题单体。本发明包括许多其它实施方式。

具体实施方式

[0005] 本发明不具体限于特定类型、构造或形状的复合膜或应用。例如，本发明适用于可在各种应用包括正渗透 (FO)、反渗透 (RO)、纳滤 (NF)、超滤 (UF) 和微滤 (MF) 流体分离中使用的平板状、管状和中空纤维聚酰胺膜。然而，本发明对设计用于 RO 和 NF 分离的膜特别有

用。RO 复合膜对几乎所有的溶解盐相对不可渗透,并通常阻隔超过约 95% 的具有单价离子的盐,例如氯化钠。RO 复合膜还通常阻隔超过约 95% 的无机分子以及分子量大于约 100 道尔顿的有机分子。NF 复合膜比 RO 复合膜更可渗透,并通常阻隔小于约 95% 的具有单价离子的盐,同时取决于二价离子的种类,阻隔超过约 50% (并经常超过 90%) 的具有二价离子的盐。NF 复合膜还通常阻隔纳米范围的粒子以及分子量大于约 200 至 500 道尔顿的有机分子。

[0006] 复合聚酰胺膜的实例包括 FilmTec Corporation FT-30™ 型膜,即平板状复合膜,其包括无纺背衬网(例如 PET 纱)的底层(背面)、典型厚度约 25-125 μm 的多孔载体中间层和包含厚度通常小于约 1 微米例如从 0.01 微米至 1 微米但更通常从大约 0.01 至 0.1 μm 的薄膜聚酰胺层的顶层(正面)。所述多孔载体通常是聚合材料,其孔径大小足以允许渗透物基本不受限制地通过,然而并非大得足以妨碍在其上形成的薄膜聚酰胺层的桥接。例如,所述载体的孔径优选从约 0.001 至 0.5 μm 。多孔载体的非限制性实例包括由下列材料制成的多孔载体:聚砜、聚醚砜、聚酰亚胺、聚酰胺、聚醚酰亚胺、聚丙烯腈、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚乙烯、聚丙烯和各种卤代聚合物例如聚偏氟乙烯。对于 RO 和 NF 应用而言,所述多孔载体提供了强度,但由于它比较高的孔隙率,提供的抗流体流动性很小。

[0007] 由于它比较薄,所述聚酰胺层根据它在多孔载体上的涂层覆盖量或负载量经常被描述为例如约 2 至 5000mg 聚酰胺每平方米多孔载体表面积,并更优选约 50 至 500mg/m²。如 US4277344 和 US6878278 中所述,优选通过多官能胺单体和多官能酰卤单体之间在多孔载体表面上进行界面缩聚反应,来制备聚酰胺层。更具体地,可以通过多官能胺单体与多官能酰卤单体(其中每个术语都意指使用一种物质或多种物质的情况)在多孔载体的至少一个表面上进行界面聚合,来制备所述聚酰胺膜层。在本文中使用时,术语“聚酰胺”是指沿着分子链存在酰胺键(-C(O)NH-)的聚合物。所述多官能胺和多官能酰卤单体最常通过溶液涂布步骤而应用于多孔载体,其中所述多官能胺单体通常从水基或极性溶液涂布,而多官能酰卤从有机基或非极性溶液涂布。虽然涂布步骤不需要按照特定的次序,但优选多官能胺单体首先涂布在多孔载体上,然后是多官能酰卤。可以通过喷涂、膜涂、辊涂或通过使用浸渍槽以及其它涂布技术完成涂布。多余的溶液可以通过气刀、干燥器、烘箱等等从所述载体上除去。

[0008] 所述多官能胺单体包含至少两个伯或仲氨基,并且可以是芳族的(例如间苯二胺、对苯二胺、1,3,5-三氨基苯、1,3,4-三氨基苯、3,5-二氨基苯甲酸、2,4-二氨基甲苯、2,4-二氨基茴香醚和二甲苯二胺)或脂族的(例如乙二胺、丙二胺和三(2-二氨基乙基)胺)。优选的多官能胺单体的实例包括具有两个或三个氨基的伯胺,例如间苯二胺,和具有两个氨基的脂族仲胺,例如哌嗪。一种优选的多官能胺是间苯二胺(mPD)。多官能胺单体可以以极性溶液施加于多孔载体。所述极性溶液可以含有约 0.1 至约 20 重量%并更优选约 0.5 至约 6 重量%的多官能胺单体。一旦涂布在多孔载体上,可以任选地除去多余的溶液。

[0009] 所述多官能酰卤单体包含至少两个酰卤基团并优选从有机基或非极性溶剂涂布,但是所述多官能酰卤也可以从气相递送(例如,对于具有足够的蒸气压的多官能酰卤)。所述多官能酰卤没有特别的限制,可以使用芳族或脂环族的多官能酰卤及其组合。芳族多官能酰卤的非限制性实例包括:均苯三甲酰氯、对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯、联苯二羧酰氯

和萘二羧酰氯。脂环族多官能酰卤的非限制性实例包括：环丙烷三羧酰氯、环丁烷四羧酰氯、环戊烷三羧酰氯、环戊烷四羧酰氯、环己烷三羧酰氯、四氢呋喃四羧酰氯、环戊烷二羧酰氯、环丁烷二羧酰氯、环己烷二羧酰氯和四氢呋喃二羧酰氯。一种优选的多官能酰卤是均苯三甲酰氯 (TMC)。多官能酰卤在非极性溶剂中溶解的范围可以从约 0.01 至 10 重量%、优选 0.05 至 3 重量%，并可以作为连续涂层操作的一部分递送。适合的溶剂是能够溶解多官能酰卤并与水不混溶的那些，例如己烷、环己烷、庚烷和卤代烃，例如 FREON 系列。优选的溶剂包括对臭氧层很少形成威胁并在经历常规加工时闪点和可燃性方面足够安全不需要采取特殊防范的溶剂。优选的溶剂是可得自 Exxon Chemical Company 的 ISOPAR™。溶剂可以各种组合使用并且也可以与共溶剂组合使用。

[0010] 所述非极性溶液可以包含其它材料,包括共溶剂、相转移剂、增溶剂和络合剂,其中单个添加剂可以起到多个功能。代表性的共溶剂包括:苯,甲苯,二甲苯,均三甲苯和乙苯。US6878278、US6723241、US6562266 和 US6337018 描述了在进行界面聚合之前,添加可以与所述非极性溶液组合的范围广泛的代表性络合剂。一类这样的络合剂由式 (I) 表示。

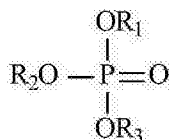
[0011] 式 (I) :

$$[0012] \propto (L_x \beta)_y$$

[0013] 其中 α 是不含硫的结合核芯,选自属于下列范围的元素:(a) IIIA-VIB 族(即, IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB 族)和(b)常规 IUPAC 元素周期表的 3-6 周期(即,以 Na、K、Rb 和 Cs 开始的周期)。常规 IUPAC 形式元素周期表的 IIIA 至 VIB 族对应于:“新符号”IUPAC 元素周期表的 3-16 族和 CAS 版元素周期表的 IIIB-VIA 族。为了避免任何混淆,在此的进一步参考将利用常规 IUPAC 元素周期表,即 IIIA 族对应于以 Sc、Y、La 等开始的列,VIB 族对应于以 O、S、Se、Te、Po 开始的列。具体例子包括:(1)下列金属:铝,钪,钛,钒,铬,锰,铁,钴,镍,铜,锌,镓,锗,砷,铋,锆,铌,钼,锝,钨,铈,银,镉,铟,锡,锑,碲,镧,铈,铕,钆,铽,镱,铊,汞,铊,铋,铋通常不优选)和钋;(2)下列半导体:硅,硒和锗;以及(3)磷。特别优选的结合核芯包括:Al、Si、P、As、Sb、Se 和 Te,以及金属例如:Fe、Cr、Co、Ni、Cu 和 Zn。L 是任选的化学连接基团,相同或不同,选自例如下列的键:含碳部分,例如芳基、烷烃、烯烃、--O--、--S--、--N--、--H--、--P--、--O--P--、和 --O--P--O--(各自可以是取代或未取代的)。β 是相同或不同的增溶基团,包含 1 至 12 个碳原子,它可以是取代或未取代的并且可以包含由 L 定义的内部连接基团。实例包括具有 1 至 6 个碳原子的脂族和芳烷基团、芳基、杂环基和烷基。“x”是 0 至 1 的整数,“y”是 1 至 5、优选 2 至 4 的整数。虽然取决于所使用的具体的溶剂和酰卤种类,但是下列络合剂通常可用于本发明:磷的三苯基衍生物(例如膦、磷酸酯)、铋、砷和锑的三苯基衍生物;磷的烷氧酯,包括亚磷酸三丁酯和二丁酯;有机金属络合物,例如二茂铁和四乙基铅以及铁(II)、铁(III)、钴(III)和 Cr(III)的乙酰丙酮络合物。这样的络合剂的优选类别由式(II)表示。

[0014] 式 (II):

[0015]



[0016] 其中“P”是磷，“O”是氧， R_1 、 R_2 和 R_3 独立地选自含碳部分。术语“含碳部分”是用来指支化和非支化的非环基团，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、2-戊基、3-戊基、叔丁基等，它们可以是未取代的或取代的（例如用酰氨基、醚基、酯基、砜基、羰基、酸酐、氰化物、腈、异氰酸酯、氨基、 β -羟基酯、双键和三键等取代）；和环状基团，例如环戊基、环己基、芳族基例如苯基、杂环（例如吡啶）等，它们可以是未取代的或取代的（例如用甲基、乙基、丙基、羟基、酰胺、醚、砜、羰基、酯等取代）。环部分可以通过脂族连接基团例如甲基、乙基等与磷原子连接。优选的含碳部分包括未取代的、支化和非支化的 C_1 - C_{12} 基团，更优选 C_1 - C_8 脂族基团，例如：甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，2-甲基丁基，3-甲基丁基，2-乙基丁基，戊基，己基等等。另外，所述部分包括苯基。当使用时，前述的络合剂优选添加到含所述多官能酰卤的有机基或非极性涂层溶液中，与多官能酰卤单体的比率为约 1:5 至 5:1，优选 1:1 至 3:1。在另一种优选实施方式中，涂层溶液内络合剂的浓度是约 0.001 至 2 重量%。

[0017] 一旦彼此发生接触，所述多官能酰卤和多官能胺单体在它们的表面界面处反应，形成聚酰胺层或膜。这种层，经常被称为聚酰胺“识别层”或“薄膜层”，为复合膜提供了从溶剂（例如水性进料）中分离溶质（例如盐）的主要构件。

[0018] 多官能酰卤与多官能胺单体的反应时间可以小于一秒，但是接触时间的范围通常在约 1 至 60 秒，之后可以任选通过气刀、水浴、干燥器等除去多余的液体。除去多余的溶剂可以通过在升高的温度下、例如约 40℃ 至约 120℃ 下干燥来完成，但是也可以利用在环境温度下的空气干燥。

[0019] 在一种实施方式中，本方法包括向多孔载体表面施加多官能胺单体和多官能酰卤单体并将所述单体界面聚合以形成聚酰胺层的步骤。本方法特征在于包括至少一个下列步骤：i) 在其它“主题”单体存在下进行界面聚合；和 / 或 ii) 在界面聚合基本完成之后，向薄膜聚酰胺层施加这样的单体。所述主题单体不同于所述多官能胺和酰卤单体，并包含至少一个与芳族部分连接的羧酸基团。所述芳族部分用至少一个胺反应性官能团进一步取代。术语“胺反应性”官能团是指在界面聚合期间存在的条件下，即形成薄膜聚酰胺层期间存在的时间段和条件期间，与所述胺官能团有反应性的官能团。这通常要求在室温和标准大气压下接触数秒之内有显著反应。胺反应性官能团的代表性例子包括：酰卤（例如酰氯）和酸酐。当在界面聚合期间存在时，所述主题单体被认为被整合入所生成的聚酰胺结构内（即主题单体和多官能胺和酰卤单体形成反应产物）。当在聚酰胺形成之后施加时，所述主题单体被认为与薄膜聚酰胺中存在的残留胺基反应。

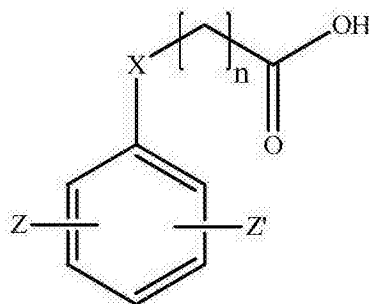
[0020] 如所述，所述主题单体包括芳族部分。可适用的芳族部分包括优选包含 14 或更少碳原子的芳环结构，例如苯、萘、蒽、菲、苯并 [9, 10] 菲、芘、蒽醌、联苯等等。其它代表性的芳环结构包括杂芳烃例如吡啶、吡嗪、呋喃和噻二唑。优选苯环结构。

[0021] 除了被至少一个“连接的”羧酸官能团（包括其盐）和至少一个胺反应性官能团取代之外，所述芳族部分结构可以任选被非胺反应性官能团（例如在薄膜聚酰胺层形成期间存在的时间段和条件期间“无反应性”）取代，所述非胺反应性官能团例如：卤素，酮，腈，砜，磺酰胺，酯包括磷酸酯，以及具有 1 至 12 个碳原子并且可以是未取代的或被例如卤素、酮、腈和醚基团的部分取代的烷基和烯基。

[0022] 在一类实施方式中，所述主题单体由式 (III) 表示：

[0023] 式 (III) :

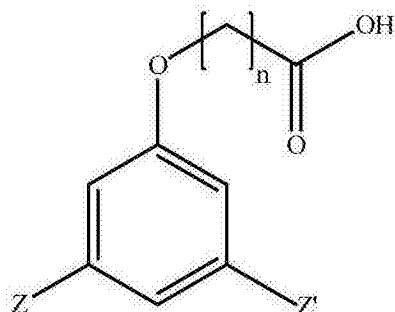
[0024]



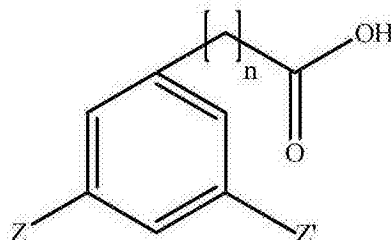
[0025] 其中 X 选自 : 氧 (例如 -O-) ; 氨基 (-N(R)-), 其中 R 选自氢和具有 1 至 6 个碳原子的烃基, 例如芳基、环烷基、烷基 - 取代或未取代的 但优选具有或者没有取代基例如卤素和羧基的具有 1 至 3 个碳原子的烷基 ; 酰胺 (-C(O)N(R))- , 其中碳或氮与芳环连接并且其中 R 如前面所定义 ; 羰基 (-C(O)-) ; 磺酰基 (-SO₂-) ; 或者不存在 (例如, 如式 III 中所表示) ; n 是 1 至 6 的整数, 或者整个基团是芳基 ; Z 是胺反应性官能团, 选自 : 酰卤和酸酐 (优选酰卤) ; Z' 选自由 Z 描述的官能团以及氢和羧酸。Z 和 Z' 可以独立地位于环上 X 取代基的间或邻位。在一组实施方式中, n 是 1 或 2。在又一组实施方式中, Z 和 Z' 二者都是相同的 (例如都是酰卤基)。在另一组实施方式中, X 选自具有 1 至 3 个碳原子的烷基和烷氧基。非限制性的代表性实施方式类别还由下式表示, 其中 Z' 和 Z 彼此处于间位。

[0026]

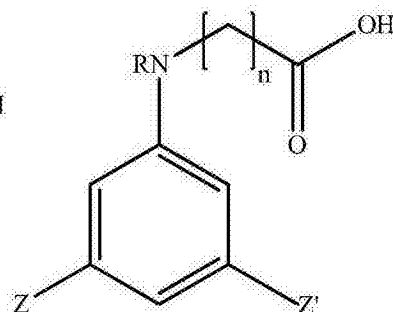
式 (IV)



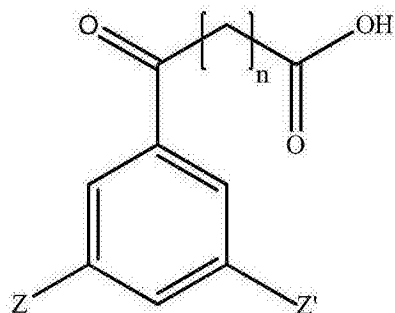
式 (V)



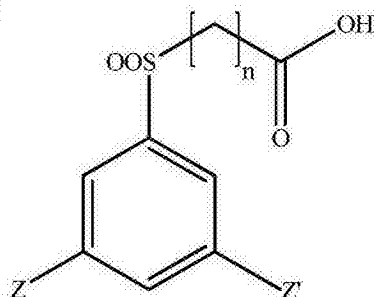
式 (VI)



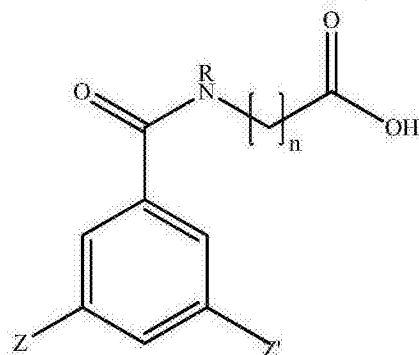
式 (VII)



式 (VIII)

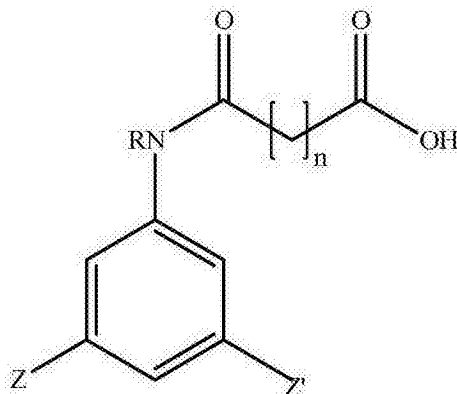


式 (IX)



式 (X)

[0027]

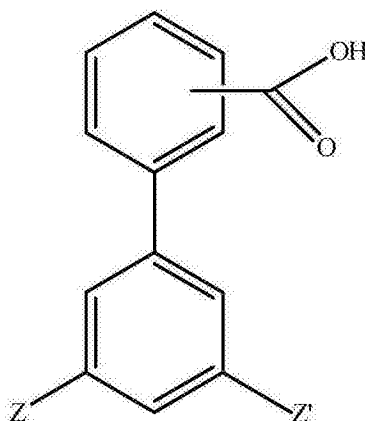


[0028] 非限制性的代表性物质包括:2-(3,5-双(氯代羰基)苯氧基)乙酸,3-(3,5-双(氯代羰基)苯基)丙酸,2-((1,3-二氧代-1,3-二氢异苯并呋喃-5-基)氧)乙酸,3-(1,3-二氧代-1,3-二氢异苯并呋喃-5-基)丙酸,2-(3-(氯代羰基)苯氧基)乙酸,3-(3-(氯代羰基)苯基)丙酸,3-((3,5-双(氯代羰基)苯基)磺酰基)丙酸,3-((3-(氯代羰基)苯基)磺酰基)丙酸,3-((1,3-二氧代-1,3-二氢异苯并呋喃-5-基)磺酰基)丙酸,3-((1,3-二氧代-1,3-二氢异苯并呋喃-5-基)氨基)丙酸,3-((1,3-二氧代-1,3-二氢异苯并呋喃-5-基)(乙基)氨基)丙酸,3-((3,5-双(氯代羰基)苯基)氨基)丙酸,3-((3,5-双(氯代羰基)苯基)(乙基)氨基)丙酸,4-(4-(氯代羰基)苯基)-4-氧代丁酸,4-(3,5-双(氯代羰基)苯基)-4-氧代丁酸,4-(1,3-二氧代-1,3-二氢异苯并呋喃-5-基)-4-氧代丁酸,2-(3,5-双(氯代羰基)苯基)乙酸,2-(2,4-双(氯代羰基)苯氧基)乙酸,4-((3,5-双(氯代羰基)苯基)氨基)-4-氧代丁酸,2-((3,5-双(氯代羰基)苯基)氨基)乙酸,2-(N-(3,5-双(氯代羰基)苯基)乙酰氨基)乙酸,2,2'-((3,5-双(氯代羰基)苯基)氮烷二基)二乙酸,N-[(1,3-二氢-1,3-二氧代-5-异苯并呋喃基)羰基]-甘氨酸,4-[[[(1,3-二氢-1,3-二氧代-5-异苯并呋喃基)羰基]氨基]-苯甲酸,1,3-二氢-1,3-二氧代-4-异苯并呋喃丙酸,5-[[[(1,3-二氢-1,3-二氧代-5-异苯并呋喃基)羰基]氨基]-1,3-苯二甲酸和3-[(1,3-二氢-1,3-二氧代-5-异苯并呋喃基)磺酰基]-苯甲酸。

[0029] 在又一种实施方式中,所述连接基团包括芳环,例如如式(XI)表示的苯环。

[0030] 式(XI):

[0031]



[0032] 其中所述羧酸基团可以位于苯环上的间、对或邻位。

[0033] 如之前所述,向多孔载体的表面施加多官能单体的步骤优选包括施加包含多官能胺单体的极性溶液和包含多官能酰卤单体的非极性溶液。施加所述溶液的步骤优选包括通过喷涂、膜涂、辊涂、或通过使用浸渍槽进行涂布。在一种实施方式中,所述主题单体在施加步骤之前,例如在多孔载体上涂布非极性溶液之前,添加到所述非极性溶液。在这样的实施方式中,所述非极性溶液优选包含至少 0.001 重量/体积的所述主题单体。在另一种实施方式中,所述非极性溶液包含约 0.001 至 0.1 重量/体积的主题单体。在又一种实施方式中,所述非极性溶液包含的主题单体和多官能酰卤的摩尔比为 0.0001:1 至 1:1,优选 0.001:1 至 0.2:1,更优选 0.001:1 至 0.01:1。

[0034] 在另一种实施方式中,所述主题单体在所述界面聚合基本上完成之前、期间或之后,单独施加于多孔载体的表面(例如从单独的溶液)。在这样的实施方式中,所述涂层溶液优选是如前所述的非极性溶液,并优选包含浓度从 0.5 至 5 重量/体积%、或更优选从 1 至 3 重量/体积%的主题单体。

[0035] 虽然不局限于具体类型的聚酰胺膜,但本发明特别适合应用于复合膜,例如通常用于 RO 和 NF 应用的复合膜,更尤其是用在 RO 和 NF 应用中的平板复合聚酰胺膜。所述薄膜聚酰胺层可以任选在它的至少一部分表面上包含吸湿性聚合物。这样的聚合物包括聚合表面活性剂、聚丙烯酸、聚乙酸乙烯酯、聚环氧烷化合物、聚(噁唑啉)化合物、聚丙烯酰胺和相关的反应产物,如 Mickols 和 Niu 的 US6280853;US7815987;US2009/0220690 和 US2008/0185332 中总体描述的。在一些实施方式中,这样的聚合物可以掺合和/或反应,并且可以从共同的溶液涂布或以其它方式施加于聚酰胺膜,或相继施加。

[0036] 已经描述了本发明的许多实施方式,并且在有些情况下,某些实施方式、选择、范围、成分或其它特征已经被描述为“优选的”。“优选”特征的描述决不能被解读为认为这样的特征对于本发明是需要的、必要的或关键的。

[0037] 前述美国专利文献每一个的全部主题内容通过引用并入本文。

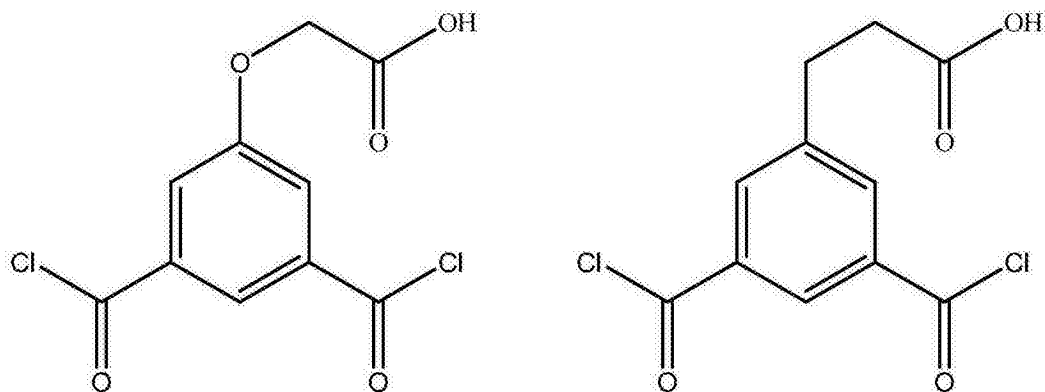
[0038] 实施例:

[0039] 所有样品膜利用中试规模的膜制造线来生产。聚砜载体从在 DMF 中的 16.5wt% 溶液浇铸,随后浸泡在间苯二胺(mPD)水溶液中。所生成的载体然后恒速牵拉通过反应台,同时施加均匀的薄层有机溶液。所述有机溶液包含异链烷(ISOPAR L)、均苯三甲酰氯(TMC)和下面指出的主题单体。除去过量的有机溶液,所生成的复合膜通过水清洗槽和干燥炉。所述样品膜然后利用包含 2000ppm NaCl 的水溶液在 pH8、室温和 1mPa 下测试。

[0040] 样品复合聚酰胺膜利用 3.5wt% mPD 水溶液与包含 TMC 和主题单体的有机溶液制成,所述主题单体例如由式(XII)表示的 2-(3,5-双(氯代羰基)苯氧基)乙酸或由式(XIII)表示的 3-(3,5-双(氯代羰基)苯基)丙酸。用于制备各样品的有机溶液的总酰氯含量保持在 0.13% w/v 不变。所述主题单体的浓度从 0 变化至 0.019% w/v,同时其余的酰氯含量仅由 TMC 贡献。样品号 1-4 对应于包含由式(XII)表示的主题单体的膜,5-8 号对应于包含由式(XIII)表示的主题单体的膜。

[0041] 式(XII): 式(XIII):

[0042]



[0043] 如上所述测试的复合聚酰胺膜和结果的概要提供在下面表 1 中。正如所显示的，利用所述主题单体制成的膜当与对照样品比较时，显示通量增加。

[0044] 表 1：

[0045]

样品号	主题单体浓度 (%w/v)	平均通量 (GFD)	平均 NaCl 通过率 (%)	标准差 (平均通量)	标准差 (平均 NaCl 通过率)
1	0	21.2	0.47%	0.17	0.01%
2	0.005	21.9	0.58%	0.17	0.03%
3	0.01	27.6	0.51%	0.22	0.03%
4	0.019	30.1	0.49%	0.24	0.04%
5	0	24.6	0.78%	0.32	0.05%
6	0.005	28.2	0.72%	0.51	0.05%
7	0.01	28.7	0.69%	0.37	0.12%
8	0.019	27.6	0.80%	1.48	0.06%