(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114080266 B
(45)授权公告日 2024.11.05

(21)申请号 202080046289.4
(22)申请日 2020.06.23
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114080266 A
(43)申请公布日 2022.02.22
(30)优先权数据
19182942.3 2019.06.27 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.23
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2020/055925 2020.06.23
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/261116 EN 2020.12.30
(73)专利权人 舒万诺知识产权公司
地址 美国明尼苏达州
(72)发明人 弗兰克·施奈德 斯特凡·韦斯特
丹尼尔·P·马利克
马蒂亚斯·斯特罗施克
(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112
专利代理师 孙微
(51)Int.Cl.
B01D 61/02(2006.01)
B01D 61/14(2006.01)
B01D 67/00(2006.01)
B01D 69/02(2006.01)
B01D 69/08(2006.01)
B01D 71/80(2006.01)
C02F 1/44(2006.01)
(56)对比文件
CN 1177308 A,1998.03.25
CN 103349920 A,2013.10.16
CN 104190265 A,2014.12.10
审查员 田佳阳
权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

膜制造中的反应性添加剂

(57)摘要

本公开提供了一种用于制造改性微孔膜的方法,包括:(i)提供包含至少一种第一聚合物和至少一种环氧官能化合物的第一溶液;(ii)提供包含至少一种二胺化合物的第二溶液;(iii)使第一溶液与第二溶液接触,从而获得包含至少一种第一聚合物以及至少一种环氧官能化合物和至少一种二胺化合物的交联反应产物的改性微孔膜;其中该改性微孔膜是中空纤维膜;并且其中第一溶液是纺丝液溶液,第二溶液是孔隙溶液,并且使该第一溶液与该第二溶液在喷丝头中发生接触。

CN 114080266 B

1.一种用于制造改性微孔膜的方法,包括:

(i)提供包含至少一种第一聚合物和至少一种环氧官能化合物的第一溶液,其中所述至少一种第一聚合物选自聚偏二氟乙烯、聚乙烯和/或聚砜,并且其中所述至少一种环氧官能化合物是共聚物,所述共聚物包括包含至少一个环氧部分和至少一个脂族或芳族烷氧基官能团的构筑嵌段;

(ii)提供包含至少一种二胺化合物的第二溶液,其中所述至少一种二胺化合物选自聚胺、聚醚胺、聚酰氨基胺以及它们的任何组合和混合物;

(iii)使所述第一溶液与所述第二溶液接触,从而获得包含至少一种第一聚合物以及所述至少一种环氧官能化合物和所述至少一种二胺化合物的交联反应产物的改性微孔膜;

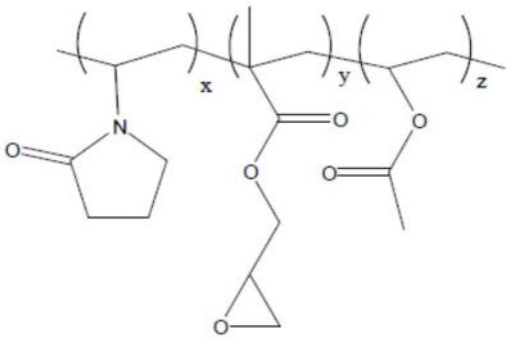
其中所述改性微孔膜是中空纤维膜;

并且其中所述第一溶液是纺丝液溶液,所述第二溶液是孔隙溶液,并且使所述第一溶液与所述第二溶液在喷丝头中发生接触。

2.根据权利要求1所述的方法,其中包含至少一个环氧部分的所述构筑嵌段选自脂族或芳族缩水甘油醚。

3.根据权利要求1所述的方法,其中所述共聚物还包括具有选自以下的部分的构筑嵌段:脂族、环状或芳族酯;脂族、环状或芳族酰胺;脂族、环状或芳族醚;脂族、环状或芳族砜;脂族、环状或芳族硫化物;脂族、环状或芳族磺酰胺;和/或金属螯合剂。

4.根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种环氧官能化合物具有下式



式(I)

其中x、y和z是均匀分布的。

5.根据权利要求4所述的方法,其中x+y+z=100。

6.根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种第一聚合物选自聚砜。

7.根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种第一聚合物选自聚醚砜、聚苯砜或聚芳基醚砜。

8.根据权利要求1所述的方法,其中所述第一溶液包含至少一种第二聚合物。

9.根据权利要求8所述的方法,其中所述至少一种第二聚合物为亲水性聚合物或共聚物。

10.根据权利要求8所述的方法,其中所述至少一种第一聚合物选自聚砜,并且所述至少一种第二聚合物选自聚乙烯基吡咯烷酮。

11.根据权利要求1所述的方法,其中所述第一溶液包含选自二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜和N-甲基吡咯烷酮以及它们的任何组合或混合物的至少一种溶剂。

12.一种根据权利要求1所述的方法获得的改性膜。

13.根据权利要求12所述的膜用于微滤、纳滤或超滤的用途。

14.根据权利要求13所述的用途,其中所述膜用于水或水性介质的微滤、纳滤或超滤。

15.根据权利要求13所述的用途,其中所述用途包括病毒过滤。

膜制造中的反应性添加剂

技术领域

[0001] 本公开涉及用于制造改性微孔膜的方法。此外,本公开涉及通过此类方法获得的膜。本公开还涉及此类膜用于过滤和纯化液体介质的用途。

背景技术

[0002] 聚合物膜在非常广泛的不同工业、制药或医学应用中使用,以进行精密过滤。在这些应用中,膜分离方法变得越来越重要,因为这些方法为待分离的物质提供了不承受热负担或甚至损坏的优势。超滤膜可用于去除或分离大分子。膜分离方法的许多进一步应用在饮料工业、生物技术、水处理或污水处理技术中是已知的。此类膜通常根据其保留容量即根据其保留一定尺寸的粒子或分子的容量,或关于有效孔的尺寸即决定分离行为的孔的尺寸来分类。因此,超滤膜涵盖大致0.01μm和大约0.1μm之间的决定分离行为的孔的尺寸范围,使得尺寸在大于20000道尔顿或大于大约200000道尔顿范围内的粒子或分子可得以保留。

[0003] 在许多情况下,由砜聚合物诸如聚砜或聚醚砜制成的膜用于超滤领域中的应用,这不仅是由于它们对酸或碱的高化学稳定性、它们的温度稳定性或由这些材料制成的膜的可消毒性。

[0004] US-A-5,928,774公开了由砜聚合物制成的平膜形式的不对称超滤膜。US-A-5,928,774中的膜表现出明显的不对称性;在它们的一个表面上,它们具有表层形式的分离层,并且邻接这一分离层的是支撑层,该支撑层的孔结构不含腔体(也称为指状孔或大空隙),并且该支撑层的孔从表层朝第二表面逐渐变大。由于其明显的不对称性,US-A-5,928,774中的膜在应用中针对高跨膜流速和高污垢负载能力进行了优化。由聚醚砜制成的具有显著不对称性的类似平膜在US-A-5,886,059中也有所描述。

[0005] 由于上文引用的公布中所述的半透膜由疏水性砜聚合物制得,因此它们的水润湿性差,使得它们在水性介质过滤方面的用途非常有限。此外,已知疏水性膜具有强的、非特异性的吸附例如蛋白质的能力,使得在使用过程中经常出现膜表面被主要来自待过滤液体的较高分子量组分快速涂覆,从而导致渗透性变差。此现象通常被称为“膜结垢”。为了改善水润湿性并因此改善对水性介质的渗透性,以及为了避免蛋白质粘附到膜表面,已进行了多种尝试以使基于砜聚合物的膜亲水,同时降低吸附蛋白质的趋势。根据这些方法中的一种方法,在制造过程中将亲水性聚合物诸如聚乙烯基吡咯烷酮与砜聚合物混合。

[0006] EP-A-568045涉及具有不对称结构的基于亲水性聚砜的中空纤维膜,该膜包含聚二醇和基于乙烯基吡咯烷酮的聚合物以确保亲水性质。EP-A-568045中的中空纤维膜在其朝向内腔的侧面上具有0.1μm至3μm厚的分离层,该分离层在内表面上具有0.001至0.05宽的狭槽状孔。这一分离层邻接具有网状或海绵状结构和平均尺寸为1μm至5μm的孔的支撑层。在外表面上是具有比支撑层更致密的网状或海绵状结构的层。

[0007] EP-A-568045中的膜的截止值可被指定为超滤范围,尽管该膜对于血液处理是最佳的。在EP-A-568045给出的示例中,中空纤维膜的水渗透性为近似于至多大约0.7ml/cm^2·min·巴。然而,这些膜的壁厚度为40μm,因此是相对薄壁的,因此由于它们的压力和

破损稳定性不足而不适用于超滤应用。

[0008] 本领域仍需要用于制造聚合物膜特别是PES膜的方法,该方法得到具有增强疏水性的改性膜,并且理想地具有减少量的可提取物,而过滤或通量/保留性质没有任何劣化。

发明内容

[0009] 本公开提供了一种用于制造改性微孔膜的方法,包括:

[0010] (i)提供包含至少一种第一聚合物和至少一种环氧官能化合物的第一溶液;

[0011] (ii)提供包含至少一种二胺化合物的第二溶液;

[0012] (iii)使第一溶液与第二溶液接触,从而获得包含至少一种第一聚合物以及至少一种环氧官能化合物和至少一种二胺化合物的交联反应产物的改性微孔膜;

[0013] 其中改性微孔膜是中空纤维膜;以及

[0014] 其中第一溶液为纺丝液溶液,并且第二溶液为孔隙溶液,并且使第一溶液与第二溶液在喷丝头中发生接触。

[0015] 本公开还提供了根据如本文所述的方法获得的膜。

[0016] 此外,本公开涉及如本文所述的膜在水性介质过滤中特别是在病毒过滤中的应用方面的某些用途。

具体实施方式

[0017] 在详细解释本公开的任何实施方案之前,应当理解,本公开的应用并不限于下面描述中给出的构造与部件布置方式的细节。本发明能够具有其它实施方案,并且能够以各种方式实践或实施。如本文所用,术语“一个”、“一种”和“所述”可互换使用并且意指一个或多个;并且“和/或”用于指示一种或两种所描述的情况可能发生,例如A和/或B包括(A和B)和(A或B)。而且,在本文中,由端点表述的范围包括该范围内包含的所有数字(例如,1至10包括1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等)。而且,在本文中,表述“至少一个”包括一个及大于一的所有数字(例如,至少2、至少4、至少6、至少8、至少10、至少25、至少50、至少100等)。而且,应当理解,本文使用的措辞和术语是用于说明目的而不应视为限制性的。与意在具有限制性的“由……组成”的使用相反,使用“包括”、“含有”、“包含”或“具有”以及它们的变化形式意在具有非限制性,并且涵盖之后所列的项目以及附加的项目。

[0018] 除非另外指明,否则组合物的成分的量可以重量%(或“%wt”或“wt.-%”)指示。除非另外指明,否则所有成分的量给出100重量%。如果用摩尔%标识成分的量,除非另外指明,否则所有成分的量给出100摩尔%。

[0019] 如本文所述的参数可如实验部分中详述的那样确定。

[0020] 除非有明确指示,否则所有优选的范围和实施方案可自由组合。

[0021] 本公开提供了一种用于制造改性微孔膜的方法,包括:

[0022] (i)提供包含至少一种第一聚合物和至少一种环氧官能化合物的第一溶液;

[0023] (ii)提供包含至少一种二胺化合物的第二溶液;

[0024] (iii)使第一溶液与所述第二溶液接触,从而获得包含至少一种第一聚合物以及至少一种环氧官能化合物和至少一种二胺化合物的交联反应产物的改性微孔膜;

[0025] 其中改性微孔膜是中空纤维膜;以及

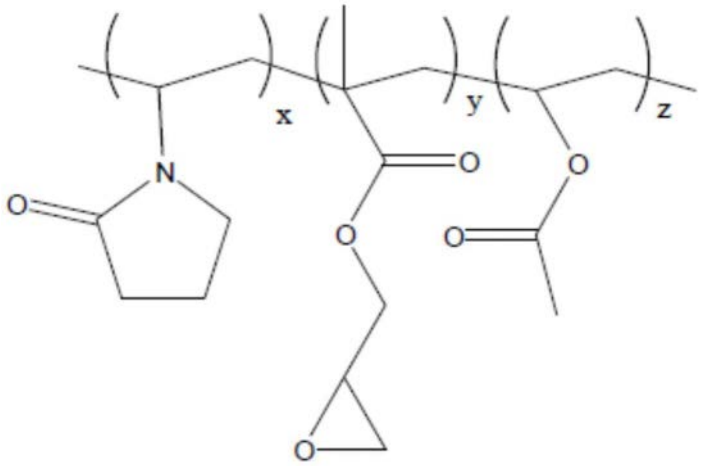
[0026] 其中第一溶液是纺丝液溶液，第二溶液是孔隙溶液，并且使第一溶液与第二溶液在喷丝头中发生接触。

[0027] 该方法提供了用于制造改性膜特别是中空纤维膜的方便、有效且可靠的方法，该方法得到通过交联环氧化合物改性的微孔膜。二胺交联环氧化合物的这种受控掺入具有如下效果：提供与未改性膜相比具有增强的疏水性、减少的可提取物，同时仍表现出良好的通量、过滤和保留性质的膜。通过本文所述的方法获得的膜的这种增强和改善的疏水性可具有如下优点：膜的改善的可润湿性、降低的“结垢”行为以及改善的过滤和/或保留性质。

[0028] 一般来讲，环氧官能化合物是具有至少一个适于交联的环氧部分的基于烃的化合物。更具体地讲，环氧官能化合物是低聚物、聚合物或共聚物，所述低聚物、聚合物或共聚物包括包含至少一个环氧部分的构筑嵌段。优选地，至少一种环氧官能化合物是共聚物，所述共聚物包括包含至少一个环氧部分和至少一个脂族或芳族官能团的构筑嵌段。就这一点而言，优选的是至少一种环氧官能化合物表现出脂族主链。即，各种构筑嵌段之间的核心碳-碳连接优选地具有脂族性质。此外，优选的是具有至少一个环氧部分的构筑嵌段选自脂族或芳族醚或酯。优选地，共聚物还包括具有选自以下的部分的构筑嵌段：脂族、环状或芳族酯；脂族、环状或芳族酰胺；脂族、环状或芳族醚；脂族、环状或芳族砜；脂族、环状或芳族硫化物；脂族、环状或芳族磺酰胺；和/或金属螯合剂。这具有的优点在于，所选择的官能度可选择性地构建到至少一种环氧官能化合物中。这意味着可有意和有目的地对膜性质进行改性。例如，可增强疏水性或亲水性，可引入电荷(例如，经由阳离子或阴离子)，可引入蛋白质对接位点、螯合剂或甚至医疗活性剂，从而构建到膜中。这对于工业中或具体地讲制药或医疗领域中的许多应用可能是有利的。还优选的是，如本文所述的环氧官能化合物的共聚物还具有构筑嵌段，该构筑嵌段选自包含环状酰胺、环状或脂族酯和/或脂族或环状硅烷的构筑嵌段。优选地，另外的构筑嵌段选自吡咯烷酮、己内酰胺、乙酸酯和/或甲酸酯。

[0029] 优选的是，至少一种环氧官能化合物具有式(I)

[0030]



式(I)

[0031] 其中x、y和z是均匀分布的。优选地，x+y+z总和最大为至少50，优选地至少60，更优选地至少70。就这一点而言，还优选的是x+y+z总和最大为140及更小，优选地130及更小，并且更优选地120及更小。优选地，x+y+z总和最大为在50至140、优选地60至130、并且更优选地70至120范围内的数。发现式(I)的并且x、y和z在这些范围内的环氧官能化合物在如本文所述的方法中容易且可靠地交联，并且产生与不包含这些交联化合物的膜相比疏水性增强

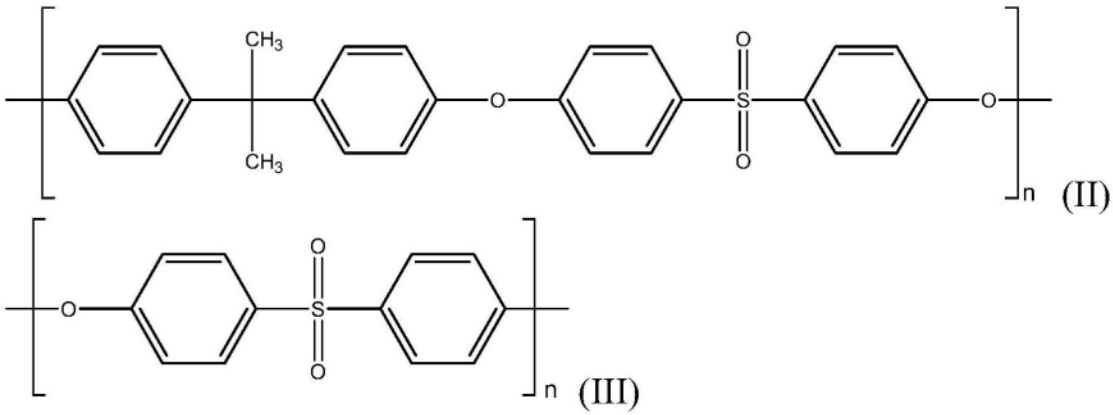
且可提取物减少的膜。在根据本公开的方法中使用的第一溶液包含至少一种环氧官能化合物,基于第一溶液的总重量计,该至少一种环氧官能化合物的量在0.1重量%至15重量%的范围内,优选地在0.5重量%至10重量%的范围内,并且更优选地在1重量%至7重量%的范围内。

[0032] 一般来讲,技术人员已知的用于交联环氧官能化合物的任何二胺均可在本公开的范围内用作至少一种二胺化合物。为了在根据本公开的方法中获得的膜中获得可靠且最佳的交联结果,优选的是至少一种二胺化合物选自聚胺、聚醚胺、聚酰氨基酰胺以及它们的任何组合和混合物。例如,适用于根据本公开的方法的二胺化合物为可以商品名"Jeffamine"从亨斯迈公司(Huntsman Corp.)商购获得的聚醚胺,诸如"Jeffamine ED-2003"。在根据本公开的方法中使用的第二溶液包含至少一种二胺,基于第二溶液的总重量计,该至少一种二胺的量在1重量%至20重量%的范围内,优选地为2重量%至15重量%,更优选地在3重量%至10重量%的范围内。

[0033] 在根据本公开的方法中,膜是通过将均匀的第一溶液(即纺丝液溶液)和第二均匀的溶液(即孔隙溶液)纺丝通过喷丝头来纺丝。第一溶液包含溶剂体系中的至少一种第一聚合物和至少一种第一环氧官能化合物。对于如本文所述的方法中使用的至少一种第一聚合物,基本上可采用本领域已知的用于制造微孔膜的任何聚合物。优选地,至少一种第一聚合物选自聚偏二氟乙烯、聚乙烯和/或聚砜。这些聚合物产生稳定的微孔膜,其表现出良好的过滤性质、良好的通量以及膜的工业制造以及膜本身在工业和/或制药或医疗用途中的许多应用所必需的良好机械性质。在如本文所述的方法中,优选的是至少一种第一聚合物选自聚砜,优选地选自聚醚砜、聚苯砜或聚芳醚砜。具体地讲,疏水性芳族砜聚合物是优选的。

[0034] 在根据本发明的方法中采用的有利疏水性芳族砜聚合物为聚砜、聚醚砜、聚苯砜或聚芳基醚砜。优选地,疏水性芳族砜聚合物为具有下式(II)和(III)中所示重复分子单元的聚砜或聚醚砜:

[0035]



[0036] 至少一种聚合物诸如至少一种聚砜聚合物还可包含添加剂,诸如抗氧化剂、成核剂、紫外线吸收剂等,以选择性地对膜性质进行改性。根据本公开,基于第一溶液的总重量计,第一溶液中至少一种第一聚合物的浓度优选地在10重量%至40重量%、优选地12重量%至35重量%、更优选地15重量%至30重量%的范围内。浓度在10重量%以下,可能出现缺点,特别是关于所得中空纤维膜的机械稳定性。另一方面,从具有超过40重量%的第一聚合物的纺丝溶液获得的膜可表现出过于致密的结构和不足的渗透性。

[0037] 就这一点而言,优选的是第一溶液还包含至少一种第二聚合物。该至少一种第二

聚合物优选地为有利地与用作如本文所述方法中使用的第一溶液中的至少一种第一聚合物的疏水性芳族砜结合使用的亲水性聚合物或共聚物。长链聚合物有利地用作至少一种第二聚合物,即,至少一种亲水性聚合物,其一方面表现出与疏水性芳族砜聚合物的相容性并且具有本身亲水的重复聚合物单元。优选采用平均分子量M_W大于10000道尔顿、优选大于20000道尔顿、更优选大于30000道尔顿的亲水性聚合物。亲水性聚合物优选地为聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚二醇单酯、聚山梨醇酯诸如聚氧乙烯脱水山梨糖醇单油酸酯、羧甲基纤维素或这些聚合物的改性物或共聚物以及它们的任何组合和混合物。聚乙烯基吡咯烷酮和聚乙二醇是特别优选的。在本公开的一个特别优选的实施方案中,至少一种第一聚合物选自如本文所述的聚砜,并且至少一种第二聚合物选自聚乙烯基吡咯烷酮。

[0038] 在本公开的上下文中,所述至少一种亲水性聚合物还可包含不同亲水性聚合物的混合物。例如,亲水性聚合物可为化学上不同的亲水性聚合物或具有不同分子量的亲水性聚合物的混合物,例如分子量相差5倍或更多的聚合物的混合物。优选地,所述至少一种亲水性聚合物包含聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙二醇与亲水改性的芳族砜聚合物的混合物。还优选的是,亲水改性的芳族砜聚合物为磺化芳族砜聚合物,特别是用于如本公开所述膜和方法中的疏水性芳族砜聚合物的磺化改性物。可特别有利地采用聚醚砜、磺化聚醚砜和聚乙烯基吡咯烷酮的混合物。作为存在亲水改性的芳族砜聚合物的结果,可获得在应用中具有尤其稳定的亲水性质的中空纤维膜。优选地,第一溶液包含至少一种第二聚合物,基于第一溶液的总重量计,该至少一种第二聚合物的量在2重量%至25重量%、优选地5重量%至20重量%、并且更优选地7.5重量%至15重量%的范围内。

[0039] 第一溶液包含至少一种与至少一种第一聚合物和至少一种第二聚合物(如果存在的话)匹配的溶剂或溶剂体系。例如,待采用的溶剂体系必须与所采用的疏水性芳族砜聚合物以及至少一种亲水性聚合物匹配,使得可制造均匀的纺丝溶液。溶剂体系优选地包含极性非质子溶剂诸如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、N-甲基吡咯烷酮或它们的混合物,或质子溶剂诸如ε-己内酰胺。此外,溶剂体系可包含至多80重量%的潜在溶剂,借此在本发明的上下文中,潜在溶剂被理解为难以溶解砜聚合物或仅在高温下溶解砜聚合物的溶剂。例如,在使用ε-己内酰胺作为溶剂的情况下,可采用γ-丁内酯、碳酸丙二酯或聚亚烷基二醇。此外,溶剂体系可包含成膜聚合物的非溶剂,诸如水、甘油、平均分子量小于1000道尔顿的低分子量聚乙二醇或低分子量醇诸如乙醇或异丙醇。在根据本公开的溶剂体系的一个优选示例中,第一溶液中的溶剂体系包含N-甲基吡咯烷酮和水。优选地,第一溶液包含N-甲基吡咯烷酮,其量在40重量%至80重量%、优选地50重量%至75重量%、并且更优选地55重量%至70重量%的范围内。

[0040] 在优选脱气和过滤以去除不溶解的粒子后,将均匀的第一溶液通过常规中空纤维模具(即,喷丝头)的环形间隙挤出以制造中空纤维。通过与中空纤维模具/喷丝头中的环形间隙同轴布置的中心喷嘴开口挤出第二溶液(或孔隙溶液),即,包含至少一种二胺化合物并且可以为疏水性芳族砜聚合物的凝结介质并同时稳定中空纤维内腔的内部填料。在本公开中,术语“中空纤维模具”和“喷丝头”可互换使用。第二溶液优选地包含选自二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜和N-甲基吡咯烷酮以及它们的任何组合和混合物的至少一种溶剂。优选地,第二溶液还包含成膜聚合物的非溶剂,诸如水、甘油、平均分子量小于1000道尔顿的低分子量聚乙二醇或低分子量醇诸如乙醇或异丙醇,和/或质子溶剂诸如己内酰

胺。例如,第二溶液可包含水和甘油,但也可包含附加成分和/或溶剂。

[0041] 环形间隙的宽度和中心喷嘴开口的内直径可根据本领域中已知的中空纤维膜的期望性质来选择。即,喷丝头可呈现出在1100μm至3000μm范围内的适于纺丝液的喷丝头外径,在600μm至2000μm范围内的喷丝头针外径,以及在400μm至1500μm范围内的喷丝头针内径。

[0042] 在离开中空纤维模具(即喷丝头)之后并且在进入凝结介质中之前,优选的是中空纤维经过具有限定气候条件的气候控制区域。气候控制区域从而可采取例如封装室的形式。出于技术原因,在中空纤维模具与气候控制区域之间可能需要存在空气间隙。然而,这一间隙应有利地尽可能小;气候控制区域优选地紧随中空纤维模具之后。

[0043] 就这一点而言,优选的是中空纤维在气候控制区域内具有0.5秒至10秒的保留时间,由此气候控制区域包含相对湿度为40%至95%且温度为50℃至70℃的空气。包含在气候控制区域内的空气优选地具有55%至85%的相对湿度。还优选的是,中空纤维在气候控制区域内的保留时间为1秒至7秒。为了在气候控制区域内建立稳定条件,空气优选地以小于0.5m/s的速度并且特别优选地以0.15m/s至0.35m/s范围内的速度流过气候控制区域。

[0044] 随着中空纤维被引导通过设定为根据本公开的方法中优选的气候条件的气候控制区域,通过在中空纤维的外部吸收充当非溶剂的空气水分引起中空纤维的预凝结。

[0045] 在经过气候控制区域之后,预凝结的中空纤维可被引导通过优选地调节至50℃至80℃的水性凝结介质,以便完成膜结构的形成并固定膜结构。凝结介质优选被调节至60℃至75℃范围内的温度。优选地,凝结介质为水或水浴。

[0046] 在凝结介质中,首先将膜结构沉淀到一定程度,使得其已经具有足够的稳定性并且可在凝结介质中的例如偏转辊或类似机构上转向。在所述方法的另一个进程中,完成凝结并且稳定化膜结构。溶剂体系和可溶物的抽取同时发生。一般来讲,从膜结构中抽取大部分的亲水性聚合物例如聚乙烯基吡咯烷酮,使得凝结浴与洗涤或抽取浴同时起作用。水优选地用作这些凝结浴或洗涤浴中的凝结或洗涤介质。

[0047] 提取后,可将由此获得的中空纤维膜干燥,然后将干燥的膜卷起。在膜的抽取和干燥过程中,为了选择性地设定某些膜性质,例如表面孔隙度和分离特性,轻微的拉延可能是有利的。然后可将根据本公开的中空纤维膜纹理化(若需要)以改善膜束中的中空纤维膜的交换性质。最后,可使用常规方法处理中空纤维膜,例如卷绕到线圈上或直接形成具有合适纤维数和长度的束。在制造束之前,可将例如复丝纱线形式的补充线添加到中空纤维膜中,以便确保中空纤维膜相对于彼此的间距以及围绕束中的单个中空纤维膜的更好流动。

[0048] 利用根据如本文所述的方法,获得了具有如本文所述的有利结构和性质的根据本公开的膜。

[0049] 由于从如本文所述的方法获得的如本文所述的中空纤维膜的性质的独特组合,本公开还提供了如本文所述的膜用于微滤、纳滤或超滤的用途。“微滤”、“纳滤”和“超滤”具有本领域中通常的含义。优选地,本文所述的用途为水过滤或水性介质的过滤。就这一点而言,根据本公开的用途包括在制药工业、生物制药工业、医学应用中的过滤、住宅用水的处理以及食品和饮料过滤。

[0050] 本公开可通过以下示例性和优选的项目进一步举例说明:

[0051] 项目1:一种用于制造改性微孔膜的方法,包括:

[0052] (i)提供包含至少一种第一聚合物和至少一种环氧官能化合物的第一溶液;

[0053] (ii)提供包含至少一种二胺化合物的第二溶液;

[0054] (iii)使第一溶液与第二溶液接触,从而获得包含至少一种第一聚合物以及至少一种环氧官能化合物和至少一种二胺化合物的交联反应产物的改性微孔膜;

[0055] 其中改性微孔膜是中空纤维膜;

[0056] 并且其中第一溶液是纺丝液溶液,第二溶液是孔隙溶液,并且使第一溶液与第二溶液在喷丝头中发生接触。

[0057] 项目2:根据前述项目中任一项所述的方法,其中至少一种环氧官能化合物是共聚物,所述共聚物包括包含至少一个环氧部分和至少一个脂族或芳族烷氧基官能团的构筑嵌段。

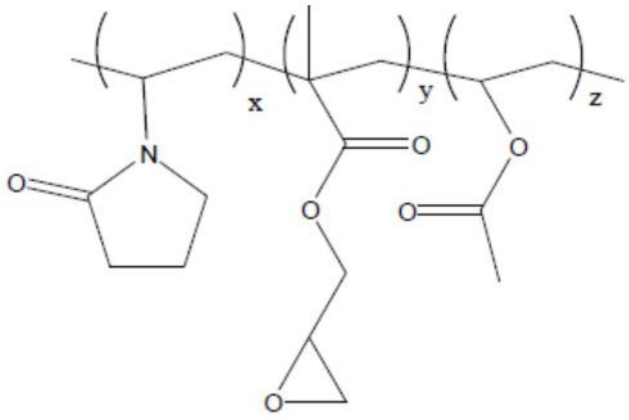
[0058] 项目3:根据项目2所述的方法,其中包含至少一个环氧部分的所述构筑嵌段选自脂族或芳族缩水甘油醚。

[0059] 项目4:根据项目2或项目3所述的方法,其中共聚物还包括具有选自以下的部分的构筑嵌段:脂族、环状或芳族酯;脂族、环状或芳族酰胺;脂族、环状或芳族醚;脂族、环状或芳族砜;脂族、环状或芳族硫化物;脂族、环状或芳族磺酰胺;和/或金属螯合剂。

[0060] 项目5:根据项目4所述的方法,另外的构筑嵌段选自包含环状酰胺、环状或脂族酯和/或脂族或环状硅烷的构筑嵌段。

[0061] 项目6:根据项目4或项目5所述的方法,其中另外的构筑嵌段选自包含吡咯烷酮、己内酰胺、乙酸酯和/或甲酸酯的构筑嵌段。

[0062] 项目7:根据前述项目中任一项所述的方法,其中至少一种环氧官能化合物具有式(I)

[0063] 

式(I)

[0064] 其中x、y和z是均匀分布的。

[0065] 项目8:根据项目7所述的方法,其中x+y+z=100。

[0066] 项目9:根据前述项目中任一项所述的方法,其中至少一种二胺化合物选自聚胺、聚醚胺、聚酰氨基胺以及它们的任何组合和混合物。

[0067] 项目10:根据前述项目中任一项所述的方法,其中所述至少一种第一聚合物选自聚偏二氟乙烯、聚乙烯和/或聚砜。

[0068] 项目11:根据项目10所述的方法,其中至少一种第一聚合物选自聚砜,优选地选自聚醚砜、聚苯砜或聚芳基醚砜。

[0069] 项目12:根据前述项目中任一项所述的方法,其中第一溶液包含至少一种第二聚合物。

[0070] 项目13:根据项目12所述的方法,其中至少一种第二聚合物是亲水性聚合物或共聚物。

[0071] 项目14:根据项目11或项目12所述的方法,其中至少一种第一聚合物选自聚砜,并且至少一种第二聚合物选自聚乙烯基吡咯烷酮。

[0072] 项目15:根据前述项目中任一项所述的方法,其中第一溶液包含至少一种溶剂。

[0073] 项目16:根据项目15所述的方法,其中至少一种溶剂选自二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜和N-甲基吡咯烷酮以及它们的任何组合或混合物。

[0074] 项目17:根据项目15或项目16所述的方法,其中第一溶剂还包含优选地选自ε-己内酰胺、水、γ-丁内酯、碳酸丙二酯和聚亚烷基二醇以及它们的任何组合或混合物的至少一种质子溶剂。

[0075] 项目18:根据项目17所述的方法,其中第一溶液包含水和/或N-甲基吡咯烷酮。

[0076] 项目19:根据前述项目中任一项所述的方法,其中第二溶液包含选自二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜和N-甲基吡咯烷酮以及它们的任何组合或混合物的至少一种溶剂。

[0077] 项目20:根据项目19所述的方法,其中第二溶液还包含优选地选自ε-己内酰胺、水、γ-丁内酯、碳酸丙二酯和聚亚烷基二醇以及它们的任何组合或混合物的至少一种质子溶剂。

[0078] 项目21:根据项目19或项目20所述的方法,其中第二液体包含水和/或N-甲基吡咯烷酮。

[0079] 项目22:一种在根据项目1至21中任一项所述的方法中获得的改性膜。

[0080] 项目23:根据项目22所述的膜用于微滤、纳滤或超滤的用途。

[0081] 项目24:根据项目23所述的用途,其中用途包括水过滤或水性介质的过滤。

[0082] 项目25:根据项目23或项目25所述的用途,其中用途包括在制药工业、生物制药工业、医学应用中的过滤、住宅用水的处理以及食品和饮料过滤。

[0083] 项目26:根据项目23至25中任一项所述的用途,其中用途包括病毒过滤。

[0084] 实施例

[0085] 进一步描述本公开,然而不希望将本公开限制于此。提供以下实施例来示出某些实施方案但非意在以任何方式限制。在此之前,将描述用于表征材料以及它们的特性的一些测试方法。除非另外指明,否则所有份数和百分比均按重量计。

[0086] 测试方法

[0087] 膜的氮含量的测定

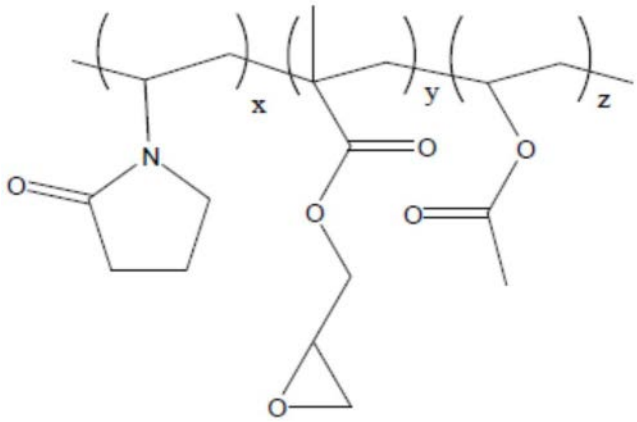
[0088] 膜的氮含量根据在对应设备中的凯氏定氮法(Kjehldahl)程序测定。将约1g干燥的膜样品小心地称量到玻璃小瓶中,精确至0.1mg。向该样品中小心地加入Spezial-Kjeltabs Cu/3,5-片剂和16mL浓磺酸。执行三倍测定。对于空白值测定,制备仅包含Spezial-Kjeltabs Cu/3,5-片剂和16mL浓磺酸的三个样品。将小瓶放入到Kjehldahl装置内的对应夹持器中,并且在400℃下真空实施程序。当在玻璃小瓶中形成澄清蓝色溶液时,认为程序完成。然后,通过用HCl滴定测定小瓶中的NH_3含量,并且计算对应的氮含量。

[0089] 经由UV光谱测定残余提取物

[0090] 将约1.5g的膜样品称量到锥形瓶中,精确至0.1mg。加入预沸腾并冷却至室温的150mL超纯水。然后将密闭的烧瓶在70℃的温度下摇动1小时并随后冷却至室温。然后,使洗脱液经受波长在350nm至250nm范围内(间隔为10nm)的UV光谱分析。获取所述波长区域中的最高消光值作为测量值。

[0091] 实施例1:改性中空纤维膜

[0092] 设置具有如表1所示组成的纺丝液溶液。表1中使用的VP/VA/GMA共聚物是得自亚什兰(Ashland)的具有如下通式1的共聚物,其中x、y和z无规分布,并且其中x+y+z=100。

[0093] 

[0094] 式1:VP/VA/GMA聚合物。

[0095] 使用根据表1中所示的组成的包含二胺(Jeffamine ED-2003)的孔隙液体,通过具有50℃温度的喷丝头以40m/分钟的纺丝速度执行中空纤维膜的纺丝。纺丝以40m/分钟的速度执行,其中凝结浴温度为65℃。孔隙液体具有35℃的温度。两种组分之间在孔隙液体与聚合物纺丝液之间的界面处的反应的停留时间预计为38秒。喷丝头温度为50℃。将根据上式1的环氧官能化合物的对应物(即二胺)添加到孔隙液体(NMP/水混合物中为5%)中。当纺丝液溶液与孔隙液体接触时,环氧化物(VP/VA/GMA)与二胺(Jeffamine ED-2003)之间的交联在喷丝头的出口之后立即开始。

[0096] 获得的所有膜具有约49μm的壁厚和介于300μm至370μm之间的管腔。

[0097]

	以%计的量
NMP	62.96
PES E6020	19.00
PVP K30	10.03
PVP K90	1.27
水	4.74
VP/VA/GMA	2.00

[0098] 表1:纺丝液溶液的组成。

[0099] 比较例1

[0100] 作为比较例,用纺丝液溶液中不含VP/VA/GMA的组合物和孔隙溶液中不含二胺的组合物重复实施例1。

[0101] 然后测定根据实施例1和比较例1的膜的氮含量。另外,随后在索氏(Soxhlet)装置中处理实施例1和比较例1的膜持续7天,并且在该提取程序后测定氮含量。结果汇总于表2

中。

[0102]

	实施例1	比较实施例1
未处理膜的N含量[g/kg膜]	5.54	3.21
索氏提取后膜的N含量[g/kg膜]	4.99	2.46

[0103] 表2:膜的氮含量。

[0104] 显而易见,根据实施例1的膜的氮含量比比较例1的对应值高得多,这指示氮已构建到膜中。这是VP/VA/GMA单元中的环氧官能团与膜结构中的二胺交联的证据。

[0105] 类似地,通过UV光谱法测定这些膜的残余提取物。结果汇总于表3中。

[0106]

	实施例1	比较实施例1
未处理膜的可提取物的UV值	5.54	3.21
索氏提取后膜的可提取物的UV值	4.99	2.46

[0107] 表3:膜的可提取物的UV值。

[0108] 表3显示从膜中洗出的VP/VA/GMA比常用PVP更少。这是已交联的VP/VA/GMA和稳定的亲水性低可提取膜的清晰指示。

[0109] 最后,根据实施例1的膜得到15nm金粒子的100%保留,相比之下,根据比较例1的膜得到57%保留。