

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)



## [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480015287. X

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100515550C

[22] 申请日 2004.6.2

EP0422884A1 1991.4.17

[21] 申请号 200480015287. X

US5496637A 1996.3.5

[30] 优先权

审查员 刘学禹

[32] 2003.6.2 [33] US [31] 60/475,280

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

[86] 国际申请 PCT/US2004/017602 2004.6.2

代理人 封新琴 巫肖南

[87] 国际公布 WO2004/108258 英 2004.12.16

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.2

[73] 专利权人 GE 奥斯莫尼克斯公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 史蒂文·D·克洛斯 布赖恩·鲁迪  
伦纳德·T·霍金斯

[56] 参考文献

US5980746A 1999.11.9

权利要求书 2 页 说明书 14 页

CN1257747A 2000.6.28

EP0341151A2 1989.11.8

[54] 发明名称

处理非水性混合物的物质和方法

[57] 摘要

本发明提供了包含一种或多种能用于非水性环境的表面活性剂的多孔基体。

1. 一种半渗透膜，该半渗透膜在非水性液体中是可润湿的并包含多孔基体，其孔径大小小于 0.1 微米，并且已经在阳离子、阴离子或两性表面活性剂的存在下干燥，条件是该多孔基体包含工程聚合物，在高温下比含有纤维素醋酸酯的膜稳定。
2. 权利要求 1 的半渗透膜，进一步在膜内或膜上含有表面活性剂。
3. 权利要求 2 的半渗透膜，其中半渗透膜是复合膜。
4. 权利要求 3 的半渗透膜，其中复合膜包括聚砜、聚醚砜、聚酰亚胺、聚酰胺、聚丙烯腈、聚碳酸酯或聚偏二氟乙烯膜。
5. 权利要求 3 的半渗透膜，其中复合膜包括芳族聚砜、聚醚砜、聚酰亚胺、聚酰胺、聚丙烯腈、聚碳酸酯或聚偏二氟乙烯膜。
6. 权利要求 3 的半渗透膜，其中复合膜包括聚醚砜膜。
7. 权利要求 1 的半渗透膜，其中半渗透膜的孔径大小为 50 纳米至 1 纳米。
8. 权利要求 1 的半渗透膜，其中半渗透膜的 A-值小于 10,000。
9. 权利要求 1 的半渗透膜，其中半渗透膜的 A-值小于 2,000。
10. 权利要求 1 的半渗透膜，其中半渗透膜的分子量界限小于 1,000,000。
11. 权利要求 1 的半渗透膜，其中半渗透膜的分子量界限小于 10,000。
12. 权利要求 1 的半渗透膜，其中表面活性剂是磷脂。
13. 权利要求 1 的半渗透膜，其中表面活性剂是磷脂酰胆碱。
14. 权利要求 1 的半渗透膜，其中所述工程聚合物在 90 - 120℃的温度是稳定的。
15. 一种螺旋卷绕式膜元件，其包括权利要求 1 的半渗透膜。
16. 一种制备权利要求 1 - 15 任一项的半渗透膜的方法，所述方法包括在表面活性剂存在下干燥的半渗透膜，以提供半渗透膜。
17. 权利要求 16 的方法，其中所述半渗透膜的表面张力小于 50 dyne/cm。
18. 一种分级非水性混合物的方法，其包括将所述混合物与权利要求 1

- 15 任一项的半渗透膜接触，以提供通过该膜的渗透物和未通过该膜的滞留物。

19. 权利要求 18 的方法，其中非水性流体混合物是油的油溶剂混合物。

20. 一种用于在非水性环境中实施分离的成套用具，包括：1) 权利要求 1 - 15 任一项的半渗透膜，和 2) 使用该基体的用法说明。

## 处理非水性混合物的物质和方法

### 发明优先权

本发明申请要求 2003 年 6 月 2 日提交的美国临时专利申请 60/475,280 的优先权的权益。

### 发明背景

半渗透膜(例如反渗透膜、纳滤膜、超滤膜和微滤膜)在分离溶液成分方面已经有很长的使用历史了。这些膜是一类能够保留某些物质同时传输其它物质的分离装置。通过膜的进料液的成分为“渗透物”，而不能通过膜的那些成分为“滞留物”。实际上，渗透物、滞留物，或两者都可以代表所需的产物并可以直接使用或接受进一步处理。

膜已经广泛地用于大量的水基应用中，包括水的脱盐、盐分离和蛋白质浓缩。在更大限度上，膜还已经用于非水基的应用中。

在非水性分离中使用膜的一个限制是在使用前需要“调节”膜。通常，膜是在水性环境中制备的，并且这些膜用水基防腐剂保存或者由甘油干燥。由于残留的甘油，这些膜通常不易被非极性溶剂或非极性进料混合物润湿。因此，在用于非水性分离过程之前，常常需要调节膜，例如使膜和合适的中间溶剂接触。已经使用该方法将水润湿的膜转化为可与己烷基含油种子的油溶剂混合物及与芳烃和脂肪烃使用状态。参见公开号为 WO 0042138 和 WO 0006526 的国际专利申请。尽管调节膜的技术已经在生产规模上使用，但该方法昂贵、费时，而且常常需要使用易燃和易挥发的有机化合物。

此外，K. D. Vos 和 F. O. Burris 在 Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1969, 8,84-89 中报导了通过在干燥前将膜浸泡在表面活性剂中可以将水从某些特定的改性纤维素醋酸酯反渗透膜中蒸发出来，而脱盐作用或物理性能没有受到损失。没有讨论该干燥膜在非水性介质中的性质。

尽管有上述报导，但是，目前还没有简单、安全、有成本效益的方法来保存用于非水性应用中的膜。

## 发明内容

已经发现特定表面活性剂在用作干燥剂时能够提供可在非水性溶剂(例如己烷)中润湿的干燥膜。还已经发现该表面活性剂处理的膜通常可在水中润湿。因此，本发明提供了用于干燥多孔基体(包括分离膜)的简单、廉价、可靠的方法，以提供在水性和非水性环境范围内可再润湿的干燥基体。在一个实施方案中，表面活性剂得自可食用的食品，并且该表面活性剂对于保存用于食品、饮料和制药应用的膜特别有用。

本发明还提供了制备可在非水性溶剂中润湿的干燥多孔基体的方法，包括用表面活性剂处理水润湿的多孔基体，然后进行干燥以提供干燥的多孔基体。

本发明还提供了已经在表面活性剂的存在下干燥的多孔基体。

本发明还提供了在基体中和基体上含有表面活性剂的多孔基体。

本发明还提供了根据本发明的方法制备的半渗透膜。

本发明还提供了包含本发明膜的螺旋卷绕式膜组件(spiral wound membrane module)。

本发明还提供了分级(fractionating)非水性混合物的方法，包括将混合物与已经在表面活性剂的存在下干燥的半渗透膜接触，以提供通过膜的渗透物和不通过膜的滞留物。

本发明还提供了分级非水性混合物的方法，包括将混合物与包含表面活性剂的半渗透膜接触，以提供通过膜的渗透物和不通过膜的滞留物。

本发明还提供了用于在非水性环境中实施分离且包括包装材料的成套用具，包括：1)已经在表面活性剂的存在下干燥的多孔基体和2)在非水性环境下(例如没有事先调节)使用该基体的用法说明。

本发明还提供了用于在非水性环境中实施分离且包括包装材料的成套用具，包括：1)在基体中或基体上含有表面活性剂的多孔基体和2)在非水性环境下(例如没有事先调节)使用该基体的用法说明。

本发明还提供了用本发明的膜或成套用具制备的或通过本发明的方法制备的渗透物或滞留物。

## 具体实施方式

在本发明中确定的术语、范围的特定和优选的数值仅用于说明；它们

不排除其它限定的数值或本文中确定的其它数值。

### 术语

术语“多孔基体”包括下述膜，例如反渗透膜、纳滤膜、超滤膜和微滤膜，以及多孔珠、层析介质、纸、过滤介质，等等。本发明提供了多种已经在表面活性剂的存在下干燥或包含表面活性剂的多孔基体。该基体可以在不进行调节的情况下直接用于非水性环境。

“湿润”是众所周知的术语，指液体在非孔材料的外表面上和多孔或半多孔材料的外表面和内表面上展开的过程。

### 表面活性剂

术语“表面活性剂”的意义是广为人知的。例如，参见 Kirk-Othmer, Concise Encyclopedia of Chemical Technology I, John Wiley and Sons, New York, 1985, 1142-1146。该术语包括非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和两性表面活性剂。

非离子表面活性剂包括其中亲水性通常由与水分子结合的氢提供的化合物，例如聚氧乙烯表面活性剂(乙氧基化合物)、羧酸酯、羧基酰胺、聚氧化烯烃嵌段共聚物、低聚的聚乙烯醇、单糖、多聚糖、甘油和脂肪酸的结合物(conjugate)(例如单甘油酯和二甘油酯)、脂肪酸和糖的具有脂肪酸的糖酯形式的结合物(例如蔗糖单月桂酸酯、蔗糖单油酸酯、山梨糖醇单油酸酯和烷基聚糖苷(alkylpolyglycosides))和简单醚。许多非离子表面活性剂具有可食用的优点。因此，它们可用于食品和药物应用中。非离子表面活性剂的具体实例包括单硬脂酸甘油酯、单油酸甘油酯、蔗糖硬脂酸酯、二甘醇单油酸酯、POE (9)月桂酸(聚氧乙烯)和POE (40)单硬脂酸酯。术语表面活性剂不包括甘油本身。

阳离子表面活性剂通常具有低能量的化学部分(例如憎水部分)和极性部分，该极性部分是阳离子的或能够形成阳离子。阳离子表面活性剂的实例包括胺、2-烷基-1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉和季铵盐。

两性表面活性剂包括具有酸性和碱性增溶基团的化合物，例如咪唑啉衍生物和磷脂酰胆碱(即卵磷脂)。

在本文中使用的术语表面活性剂排除阴离子表面活性剂。阴离子表面活性剂通常具有低能量的化学部分(例如憎水部分)和极性部分，该极性部分是阴离子的或能够形成阴离子。该术语包括羧酸盐(酯)(RCOO<sup>-</sup>，其中R通

常为 C<sub>9</sub>-C<sub>21</sub> 支化或未支化的、饱和或未饱和的烃链), 酰化蛋白质水解产物、磺酸盐(酯)、硫酸盐(酯)、硫酸化产物、磷脂和磷酸酯。阴离子表面活性剂的实例包括棕榈酸盐(例如, 棕榈酸钠)和月桂硫酸酯钠。

本发明的一个具体实施方案中, 该表面活性剂可衍生自动物产品。

本发明的一个具体实施方案中, 该表面活性剂可衍生自植物产品。

本发明的一个具体实施方案中, 该表面活性是阳离子表面活性剂。

本发明的一个具体实施方案中, 该表面活性是非离子表面活性剂。

本发明的一个具体实施方案中, 该表面活性是两性表面活性剂。

本发明的一个具体实施方案中, 该表面活性是磷脂。

本发明的一个具体实施方案中, 该表面活性是磷脂酰胆碱。

本发明的一个具体实施方案中, 该表面活性是 Tergitol 15-S-7。

### 非水性混合物

术语“非水性物(non-aqueous)”包括: 1) 在 25℃能和己烷以 50: 50 的比例完全混溶的液体, 2)含有少于 50%水的液体和 3)含有大于 10%有机物的液体。

在一个具体实施方案中, 非水性混合物可以是任何含有磷脂的植物油的油溶剂混合物。该植物油的油溶剂混合物通常包含溶剂和天然植物油。该植物油的油溶剂混合物通常通过溶剂萃取植物种子而获得。溶剂萃取植物种子是众所周知的并描述在, 例如 Y. H. Hui 编辑的 Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 5th Edition, New York, Wiley, 1996 和 Handbook of Soy Oil Processing and Utilization, St. Louis, Mo., American Soybean Association, Champaign, Ill, American Oil Chemists' Society 中, 其内容通过引用并入本文中。通常, 适合用于本发明的植物种子包括大豆、玉米、花生(ground nut)、橄榄、亚麻籽、油菜籽、向日葵籽、红花籽、棉籽油和葡萄籽。

在该方法中可以使用任何适合的溶剂。在该方法中使用的示例性溶剂包括惰性烃, 例如烷烃、醇类、环烷烃, 及简单的芳烃例如苯和含有最多 4 个碳原子的烷基取代基的苯的同系物、甲苯和二甲苯。烷烃和醇类溶剂可以是直链的或支化的。直链或支化的烷烃和醇的实例包括己烷例如正己烷和异己烷、乙醇、正丙醇、异丙醇及其混合物。在植物油的油溶剂混合物中存在的溶剂量可以根据采用的特定的溶剂萃取方案而变化。通常, 希望植物油的油溶剂混合物包括约 45%重量(wt. %)至约 90 wt. %的溶剂量。在一

个具体实施方案中，该植物油的油溶剂混合物包含约 50 wt. % ~ 约 85 wt. % 的溶剂。

在本发明的一个具体实施方案中，非水性流体混合物是植物油的油溶剂混合物。

在本发明的一个具体实施方案中，非水性流体混合物是油的油溶剂混合物。

在本发明的一个具体实施方案中，非水性流体混合物包含植物油的油溶剂混合物。

在本发明的一个具体实施方案中，非水性流体混合物包含油的油溶剂混合物。

在本发明的一个具体实施方案中，非水性流体混合物不是植物油的油溶剂混合物。

在本发明的一个具体实施方案中，非水性流体混合物不是油的油溶剂混合物。

在本发明的一个具体实施方案中，非水性流体混合物不包含植物油的油溶剂混合物。

在本发明的一个具体实施方案中，非水性流体混合物不包含油的油溶剂混合物。

### 半渗透膜

术语“半渗透膜”包括可用于将进料液的成分分离为通过材料的渗透物和被材料拒绝或滞留的滞留物的任何半渗透材料。例如，该半渗透材料可包括有机聚合物、有机共聚物、有机聚合物的混合物，或与无机物混合的有机聚合物。合适的有机聚合物包括：聚砜；聚苯乙烯，包括含苯乙烯的共聚物，例如丙烯腈-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物和苯乙烯-乙基基苄基卤化物共聚物；聚碳酸酯；纤维素聚合物，例如纤维素醋酸酯-丁酸酯、纤维素丙酸酯、乙基纤维素、甲基纤维素、硝化纤维等；聚酰胺和聚酰亚胺，包括芳基聚酰胺和芳基聚酰亚胺；聚醚；聚芳醚例如聚苯醚和聚二甲苯醚(poly(xylene oxide))；聚(酯酰胺-二异氰酸酯)；聚氨酯；聚酯(包括聚芳酯)，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸烷基酯、聚丙烯酸烷基酯、聚亚苯基对苯二甲酸酯等；多硫化物；得自于具有  $\alpha$ -烯烃不饱和性的单体的不同于上述物质的聚合物，例如聚乙烯、聚丙烯、聚(1-丁烯)、

聚(4-甲基-1-丁烯)，乙烯基聚合物，例如聚氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氯乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯醇，聚乙烯酯，例如聚乙酸乙烯酯和聚丙酸乙烯酯，聚乙烯基吡啶，聚乙烯基吡咯烷酮，聚乙烯基醚、聚乙烯基酮、聚乙烯醇缩醛(poly(vinyl aldehydes))，例如聚乙烯醇缩甲醛(poly(vinyl formal))和聚乙烯醇缩丁醛，聚乙烯基酰胺，聚乙烯基胺，聚乙烯基氨基甲酸酯(poly(vinyl urethanes))，聚乙烯基脲(poly(vinyl ureas))，聚乙烯基磷酸酯和聚乙烯基硫酸酯；聚烯丙基化物(polyallyls)；聚苯并苯并咪唑(poly(benzobenzimidazole))；聚酰肼；聚噁二唑；聚三唑；聚苯并咪唑；聚碳化二亚胺；聚膦嗪(polyphosphazines)；等等，和互聚物，包括含有得自上述例如丙烯腈-乙烯基溴-对磺苯基甲代烯丙酯的钠盐的三元共聚物的重复单元的嵌段互聚物；以及含有任何上述物质的接枝物和共混物。这些有机聚合物可以任选被以下基团取代，例如，卤素如氟、氯和溴；羟基、低级烷基、低级烷氧基；单环芳基；低级酰基等。

半渗透膜还可以包括有机聚合物的改性物。例如，可以在聚合物形成后对其进行表面改性、表面处理、交联或其他改性，以提供可以包括在半渗透膜内的另外的半渗透材料。例如，参见美国专利 4,584,103、4,906,379、4,477,634、4,265,959 和 4,147,745 中的改性有机聚合物的实例。

在一个优选实施方案中，半渗透膜包含工程聚合物，例如聚砜、聚醚砜、聚酰亚胺、聚酰胺、聚丙烯腈、聚碳酸酯或聚偏二氟乙烯。包含这些聚合物的膜通常在高温下比其它膜例如含有纤维素醋酸酯的膜稳定。在更优选的实施方案中，半渗透膜包括芳族聚砜、聚醚砜、聚酰亚胺、聚酰胺、聚丙烯腈、聚碳酸酯或聚偏二氟乙烯。同样，这些芳族聚合物由于其稳定性，特别是由于其高温稳定性通常是优选的。

在另一个实施方案中，半渗透膜包括聚砜、聚醚砜、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚碳酸酯、纤维素、纤维素醋酸酯、聚酰亚胺、聚芳酰胺、尼龙、聚酰胺、聚砜酰胺或聚芳基酮(polyarylketone)，或者该材料的共聚物或改性物。

在一个实施方案中，该半渗透膜不是纤维素醋酸酯。在另一个实施方案中，该半渗透不包括纤维素醋酸酯。

微滤膜是那些空隙直径大于约 0.1 微米的膜。没有明确限定微滤膜孔径大小的上限，但可认为约为 10 微米。孔径大小大于约 10 微米的材料通常

不称为膜。一般使用微滤膜截留小的颗粒和微生物。通常，这些膜透过较小的成分，例如简单的盐和分子量小于约 1,000,000 克/摩尔的溶解的有机物。微滤膜通常具有四类膜中最高的透水性，这是由于其大的孔径和通常很高的孔密度造成的。这些膜的纯水透过率(A-值)一般大于约 5,000。A-值的单位是每个大气压的驱动压每秒实验时间每平方厘米的膜面积  $10^{-5} \text{ cm}^3$  的渗透物。超滤膜通常的特征为孔径大小为约 0.1 微米至约 1 纳米。

超滤膜一般根据其截留溶解在溶液中的特定尺寸成分的能力来分类。这称为分子量界限 (MWCO)，膜的 MWCO 分布可以采用 E1343-90 的 ASTM 法来确定。通常使用超滤膜截留蛋白质、淀粉和其它相对大的溶解物质，同时透过简单盐和较小的溶解的有机化合物。超滤膜的透水性一般为约 A = 100 至约 A = 5000。

纳滤膜通常称为具有分离小化合物(即分子量小于 1000 的化合物)的能力的膜。这些小化合物常常是盐，通常使用纳滤膜通过单价离子而保留二价离子。纳滤膜通常具有电离的基团或能够电离的基团。

尽管不希望被理论束缚，但认为纳滤器可以通过基于电荷的相互作用机理影响离子物质的分离。有时在非水性溶剂中纳滤膜还可以用于分离不带电荷的有机化合物。纳滤膜的透水性通常为约 A = 5 至约 A = 50。

反渗透膜可以保留除透过溶剂之外的所有成分。和纳滤膜一样，反渗透膜可以含有离子官能团。反渗透膜通常用于从水中除去盐和浓缩小的有机化合物。反渗透膜的透水性通常为约 A = 2 至约 A = 20。

尽管不能严格确定控制膜性能的机理，但已经提出了一些基本理论。在 J. G. Wijmans, R. W. Baker 的 Journal of Membrane Science, 1995, 107, 1-21 中可以找到一些好的关于膜传输理论的综述。

此外，半渗透膜还可以根据它们的结构来分类。实例为对称膜、不对称膜和复合膜。对称膜的特征是在整个膜材料中具有均匀的孔结构。对称膜的实例包括一些微滤膜，许多陶瓷膜和径迹蚀刻(track-etched)微孔膜。

不对称膜的特征在于在整个膜材料中孔结构是不均匀的。这些膜通常具有孔结构比下层材料小的薄“皮”层。许多市售的超滤膜具有不对称结构。

本发明的膜的孔径大小通常小于约 0.2 微米。在一个特定实施方案中，本发明的膜的孔径大小通常小于约 0.05 微米。在另一个特定实施方案中，

本发明的膜的孔径大小为约 50 纳米至约 3 纳米。在另一个特定实施方案中，本发明的膜的孔径大小为约 50 纳米至约 0.5 纳米。在又一个特定实施方案中，本发明的膜的孔径大小为约 20 纳米至约 1 纳米。

术语“孔径大小”指材料中孔径的模式直径(mode diameter)。

“复合膜”具有至少一层层压在多孔载体上的薄膜(基体)。该薄膜通常为厚度小于约 20 微米且常常小于约 1 微米的聚合物。多孔载体应该对于进料液、压力和温度相对稳定并应与薄膜相容。该多孔载体通常为聚合物超滤膜或微滤膜，例如聚砜、聚醚砜、聚偏二氟乙烯、聚氯乙烯、陶瓷或多孔玻璃。

在一个具体实施方案中，本发明提供的多孔基体为半渗透膜。

在一个具体实施方案中，本发明提供的多孔基体为复合膜。

在一个具体实施方案中，本发明提供的复合膜包括聚砜、聚醚砜、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚碳酸酯、纤维素、纤维素醋酸酯、聚酰亚胺、聚芳酰胺、尼龙、聚酰胺、聚砜酰胺、聚芳基酮，或其共聚物或改性聚合物。

在一个具体实施方案中，本发明提供的复合膜包括聚砜、聚醚砜、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚碳酸酯、纤维素、聚酰亚胺、聚芳酰胺、尼龙、聚酰胺、聚砜酰胺、聚芳基酮或其共聚物或改性聚合物。

在一个具体实施方案中，本发明提供的复合膜不包括纤维素醋酸酯膜。

在一个具体实施方案中，本发明提供的复合膜包括聚醚砜膜。

在一个具体实施方案中，本发明提供的膜为反渗透膜、纳滤膜、超滤膜或微滤膜。

在一个具体实施方案中，本发明提供的膜是超滤膜。

在一个具体实施方案中，本发明提供的膜是纳滤膜。

在一个具体实施方案中，本发明提供的膜是反渗透膜。

在一个具体实施方案中，本发明提供的复合膜具有多孔载体，该多孔载体为超滤膜或微滤膜。

在一个具体实施方案中，本发明提供的复合膜具有多孔载体，该多孔载体是超滤膜或微滤膜，其中该超滤膜或微滤膜包含聚砜、聚醚砜、聚偏二氟乙烯、聚氯乙烯、陶瓷或多孔玻璃。

在一个具体实施方案中，本发明提供的复合膜具有多孔载体，该多孔

载体是超滤膜或微滤膜，其中该超滤膜或微滤膜包含聚砜、聚醚砜、聚偏二氟乙烯或聚氯乙烯。

在一个具体实施方案中，本发明提供的半渗透膜的孔径大小小于约 0.1 微米。

在一个具体实施方案中，本发明提供的半渗透膜的孔径大小小于约 0.05 微米。

在一个具体实施方案中，本发明提供的半渗透膜的孔径大小为约 50 纳米至约 1 纳米。

在一个具体实施方案中，本发明提供的半渗透膜的孔径大小为约 50 纳米至约 0.5 纳米。

在一个具体实施方案中，本发明提供的半渗透膜的孔径大小为约 10 纳米至约 1 纳米。

在一个具体实施方案中，本发明提供的半渗透膜的 A-值小于约 10,000。

在一个具体实施方案中，本发明提供的半渗透膜的 A-值小于约 5,000。

在一个具体实施方案中，本发明提供的半渗透膜的 A-值小于约 2,000。

在一个具体实施方案中，本发明提供的半渗透膜的 A-值小于约 500。

在一个具体实施方案中，本发明提供的半渗透膜的 A-值小于约 30。

在一个具体实施方案中，本发明提供的半渗透膜的分子量界限 (molecular weight cut-off) 小于约 1,000,000。

在一个具体实施方案中，本发明提供的半渗透膜的分子量界限小于约 500,000。

在一个具体实施方案中，本发明提供的半渗透膜的分子量界限小于约 100,000。

在一个具体实施方案中，本发明提供的半渗透膜的分子量界限小于约 30,000。

在一个具体实施方案中，本发明提供的半渗透膜的分子量界限小于约 10,000。

在一个具体实施方案中，本发明提供的半渗透膜的分子量界限小于约 3,000。

在一个具体实施方案中，本发明提供的半渗透膜在表面张力小于 50 dyne/cm 的液体中是可润湿的。

在一个具体实施方案中，本发明提供的半渗透膜在表面张力小于 40 dyne/cm 的液体中是可润湿的。

在一个具体实施方案中，本发明提供的半渗透膜在表面张力小于 30 dyne/cm 的液体中是可润湿的。

在一个具体实施方案中，本发明提供的半渗透膜在表面张力小于 25 dyne/cm 的液体中是可润湿的。

在一个具体实施方案中，本发明提供的半渗透膜在表面张力小于 20 dyne/cm 的液体中是可润湿的。

#### 通用基体和膜的制备

可以使用本领域已知的方法制备膜，例如如 Mark C. Porter 编辑的 Handbook of Industrial Membrane Technology, 1990, ISBN 0-8155-1205-8 中描述的方法。本发明的膜通常在干燥前与表面活性剂接触。该表面活性剂可以存在于用于形成膜的溶液中或可以作为后处理过程的一部分加入。

当表面活性剂作为后处理物加入时，所述膜可以与具有任何浓度的表面活性剂接触，并且接触时间为适合提供在非水性溶剂中可润湿的膜的任何时间。通常，在浓度为约 1% 至表面活性剂的水溶解度的表面活性剂浓度下，膜与表面活性剂的接触时间最多为约 2 个小时(例如，约 20 秒至约 60 分钟)。但是，可以采用较长的接触时间或不同的表面活性剂浓度。

通常可以在任何适合提供可直接用于非水性溶剂中的膜的条件下干燥所述膜。例如，可以使用气流、减压或高温，或其组合干燥膜，条件是干燥过程的温度没有达到膜被显著破坏的温度点。对于经受至少 120°C 的膜，许多膜可以在 90 ~ 120°C 的烘箱中干燥约 2 至约 6 分钟。

#### 螺旋卷式元件

利用半渗透膜(例如 RO、NF 和 UF 膜)的一种常见装置是螺旋卷绕式膜元件。该螺旋卷式元件通常包括叶片或叶片组，原料隔离材料(feed spacer material)卷绕在中心管周围。该螺旋卷绕式膜元件及其制备方法是公知的。例如，参见 Bray (USP3417870)和 Lien (USP 4802982)的专利。本发明也提供了包含本发明的半渗透膜的螺旋卷绕式膜元件。该元件对于分离(例如，纯化)非水性进料流特别有用。

#### 分离

在一个具体实施方案中，本发明提供了分离非水性流体混合物的方法，

包括：使流体混合物与本发明的半渗透膜接触以提供通过膜的渗透物和不通过膜的滞留物。在实施该方法时，本发明的膜(例如，已经在表面活性剂的存在下干燥的膜或含有表面活性剂的膜)可以直接使用(例如，在与非水性混合物接触之前减少或无需调节)。通常该膜可以用于分离任何非水性混合物。

在本发明的一个实施方案中，植物油的油溶剂混合物通过半渗透膜，产生含有磷脂的滞留物和磷量减少的渗透物。在需要时，来自第一半渗透膜的植物油的油溶剂混合物可以通过至少一个另外的半渗透膜。磷量减少的渗透物通常含有小于约 5 ppm 至约 10 ppm 的磷。含有磷脂的滞留物是流体磷脂酰胆碱产品。在需要时，还可以进一步加工含有磷脂酰胆碱的滞留物，以获得脱脂的卵磷脂产品。当植物油的油溶剂混合物含有固体，例如得自种子外壳的谷类细碎物、灰尘、砂砾等时，在使该植物油的油溶剂混合物通过本发明的半渗透膜之前可以预过滤该植物油的油溶剂混合物，以防止堵塞半渗透膜。

本发明的卵磷脂产品可以用于任何使用卵磷脂的应用中。此外，本发明的卵磷脂产品可以用于任何其它需要的应用中。例如，本发明的卵磷脂产品可用作乳化剂、表面活性剂、稳定剂、脱模剂、润湿剂、分散剂、润滑剂、粘度控制剂、结晶剂、柔软剂、软化剂、防尘剂和高营养成分。可使用本发明的卵磷脂产品的各种应用包括食品应用、饲料应用、技术应用(technical applications)、化妆品应用、制药，以及营养物(nutraceutical)应用。示范性的食品应用包括巧克力、巧克力衍生物、面包、糖果、糖衣(icings)、乳制品、乳酪产品、糊剂、人造黄油、起酥油、脂肪混合物、乳剂、喷淋油、佐料(dressings)、可可速溶制品、牛奶、非牛奶蛋白质粉、脱模剂、汤、汁、蛋黄酱、佐料、肉类、肉汁、罐头肉、人造肉、面包改进物、饮料、能量饮品(energy drinks)、快餐、甜点(例如冰激凌和长方形面包)、膳食改进物、面包改进物、口香糖、色素、香料混合物、乳化剂混合物、婴儿食品和抗氧化剂。示范性的饲料应用包括用于以下动物的饲料中的乳化剂和高营养价值来源，例如鱼、虾、豚(calves)(如牛奶替代物)、猪、母猪、小猪、宠物、貂和家禽。示范性的技术应用包括在例如涂料、油墨、涂层、磁带和光盘中作为分散剂，在例如皮革和纺织品中作为软化剂，在例如农作物保护和农用化学品中作为乳化剂，作为润滑剂、油类、粘合剂、吸附剂、

絮凝剂、腐蚀抑制剂、陶瓷、玻璃、清洁剂、金属处理、纸、石油产品、影印、摄影、聚合物、橡胶和纺织品。示范性的化妆品应用包括在唇膏和指甲油中作为分散剂，和在香波、面霜和乳液中作为乳化剂/稳定剂。示范性的制药和/或营养物应用包括作为磷脂酰胆碱的天然来源。示范性的磷脂酰胆碱包括磷脂酰胆碱和维生素 E。

本发明的卵磷脂产品可以用作获取工艺和产品(例如，脱脂卵磷脂、磷脂酰胆碱部分、酶法改性、化学改性和复合产品)的原料。示范性的化学改性包括羟基化、乙酰化、酯交换和氢化。示范性的复合产品包括在载体上和与乳化剂一起使用。

在一个具体实施方案中，本发明提供了用于处理植物油的油溶剂混合物的方法，包括使油溶剂混合物通过包含本发明的半渗透膜的膜以获得滞留物和渗透物。

现借助以下非限制性实施例说明本发明。

### 实施例 1

以经典的相转化法(例如，使用包括辊式刮刀计量料斗、凝聚和清洗罐的基料处理设备(web-handling equipment)，在恒定的底料速度下在聚酯无纺布载体织物上沉积聚合物溶液层)形成聚醚砜膜。然后，在纯水浴中凝固该涂覆的织物并进行清洗，除去残留的溶剂。

通过由 ASTM 法 E1343-90 改编的方法，使用用于测定通量(flux)的 DI 水和用于测定 MWCO 的葡聚糖在 Amicon 8200 搅拌室内评估所得的膜。数据示于表 1。使用该膜作为膜性能特性的“湿度控制”，用于比较溶液中有或没有各种表面活性剂时的干燥。

从膜的母卷中切下膜样品并用表 1 所示的 Tergitol 15-S-7 (非离子表面活性剂, Union Carbide)、10% 乙醇和 DI 水的溶液进行处理。将膜样品浸入干燥溶液中 15-20 秒，排干水，置于 100°C 烘箱中达 3 分钟，取出，并且在测试之前放置在环境空气条件下至少 18 小时。按照与湿度控制膜相同的方法测试样品的通量和 MWCO。

表 1：对于使用状态的在溶液中用特定化学剂干燥的性能

%Tergitol 和 10% 乙醇	水通量, lmh@30psig	MWCO@90% 葡聚糖排斥 (Dextran Rejection)
--------------------	-----------------	---------------------------------------

湿度控制	255	39,000-43,000
0%	4	未测定
5%	20	未测定
10%	163	30,000-40,000
15%	213	35,000-45,000

评估来自上述 Tergitol 15-S-7-干燥膜组的另一组样品的己烷渗透率。从 Tergitol-干燥样品的干燥膜中直接进行。己烷渗透率的结果示于下表 2 中。

表 2 Tergitol-干燥膜对于己烷溶剂的渗透率

%Tergitol 和 10%乙醇	己烷通量, lmh@30psig
5%	88
10%	140
15%	158

## 实施例 2

以经典的相转化法(例如, 使用包括辊式刮刀计量料斗、凝聚和清洗罐的基料处理设备(web-handling equipment), 在恒定的底料速度下在聚酯无纺布载体织物上沉积聚合物溶液层)形成聚醚砜膜。然后, 在纯水浴中凝固该涂覆的织物并进行清洗, 除去残留的溶剂。

通过由 ASTM 法 E1343-90 改编的方法, 使用用于测定通量(flux)的 DI 水和用于测定 MWCO 的葡聚糖在 Amicon 8200 搅拌室内评估所得的膜。数据示于表 1。使用该膜作为膜性能特性的“湿度控制”, 用于比较溶液中有或没有各种表面活性剂时的干燥。

从膜的母卷中切下膜样品并用表面活性剂进行处理。将膜样品浸入干燥溶液中 15-20 秒, 排干水, 置于 100℃烘箱中达 3 分钟, 取出, 并且在测试之前放置在环境空气条件下至少 18 小时。按照与湿度控制膜相同的方法测试样品的通量和 MWCO。

## 实施例 3

在己烷基的油溶剂混合物脱胶应用中测试如实施例 2 所述制备的并用非离子表面活性剂处理的膜。将该膜的润湿性能和分离性能与以下膜进行比较: 1) 溶剂交换(调节)成己烷(例如, 通过连续 30 分钟浸入异丙醇、50/50

己烷/异丙醇和 90/10 己烷/大豆油中)的湿度控制膜样品；2) 没有干燥剂帮助下干燥的相似的膜；和 3) 使用传统的甘油干燥技术干燥的相似的膜。

#### 实施例 4

在己烷基的油溶剂混合物脱胶应用中测试如实施例 2 所述制备的并用阳离子表面活性剂处理的膜。将该膜的润湿性能和分离性能与以下膜进行比较：1) 溶剂交换(调节)成己烷(例如，通过连续 30 分钟浸入异丙醇、50/50 己烷/异丙醇和 90/10 己烷/大豆油中)的湿度控制膜样品；2) 没有干燥剂帮助下干燥的相似的膜；和 3) 使用传统的甘油干燥技术干燥的相似的膜。

#### 实施例 5

在己烷基的油溶剂混合物脱胶应用中测试如实施例 2 所述制备的并用两性表面活性剂处理的膜。将该膜的润湿性能和分离性能与以下膜进行比较：1) 溶剂交换(调节)成己烷(例如，通过连续 30 分钟浸入异丙醇、50/50 己烷/异丙醇和 90/10 己烷/大豆油中)的湿度控制膜样品；2) 没有干燥剂帮助下干燥的相似的膜；和 3) 使用传统的甘油干燥技术干燥的相似的膜。

所有的公开物、专利和专利文献(包括美国临时专利申请 60/475,280)通过引用并入到本文中，尽管它们是通过引用而被单独引入本文中的。已经参考各种特定和优选的实施方案和技术描述了本发明。但是，应认识到在不背离本发明的实质和范围的情况下，可以进行各种变化和改进。