



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105032201 B

(45)授权公告日 2018.08.14

(21)申请号 201510306013.6

(22)申请日 2010.08.24

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105032201 A

(43)申请公布日 2015.11.11

(30)优先权数据

61/236,441 2009.08.24 US

61/253,786 2009.10.21 US

61/291,430 2009.12.31 US

(62)分案原申请数据

201080048101.6 2010.08.24

(73)专利权人 OASYS水有限公司

地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 罗伯特·麦金尼斯 加里·麦格甘

(74)专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理有限公司 11290

代理人 洪俊梅 张淑珍

(51)Int.Cl.

B01D 69/10(2006.01)

B01D 67/00(2006.01)

(56)对比文件

US 5702503 A, 1997.12.30,

CN 101027113 A, 2007.08.29,

CN 1954901 A, 2007.05.02,

审查员 钱林

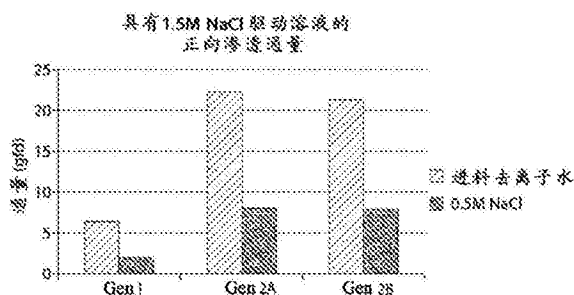
权利要求书2页 说明书13页 附图3页

(54)发明名称

正向渗透膜

(57)摘要

正向渗透膜包括活性层和薄支持层。包括可移除的衬垫层的双层基底可允许具有减小的支持层厚度的正向渗透膜在现有的生产线上加工。



1. 一种促进渗透驱动分离过程的方法,该方法包括:
提供正向渗透膜,其中提供所述正向渗透膜的步骤包括:
提供包含双层基底的支持结构,所述双层基底包含可分离的第一层和可分离的第二层,其中,所述第一层具有小于2mil的厚度;
向所述支持结构的所述双层基底的所述第一层施加材料以形成膜支持层;
经由界面聚合向所述膜支持层施加包含聚酰胺的屏障材料以形成所述正向渗透膜;以及
从所述双层基底的所述第一层移除所述双层基底的所述第二层以形成所述正向渗透膜;
将驱动溶液源引入所述膜的第一侧;以及
将进料溶液源引入所述膜的第二侧。
2. 一种正向渗透膜,所述正向渗透膜包含:
包含双层基底的支持结构,所述双层基底包含可分离的第一层和可分离的第二层,其中,所述第一层具有小于2mil的厚度;
配置于所述支持结构的所述双层基底的所述第一层上的膜支持层,其中,从所述双层基底的所述第一层移除所述双层基底的所述第二层以在所述膜支持层内形成破裂的孔结构;以及
屏障材料层,所述屏障材料层包含聚酰胺,所述屏障材料层经由界面聚合配置于所述膜支持层上。
3. 一种正向渗透膜,所述正向渗透膜包含:
支持结构,所述支持结构的Frazier透气性大于100cfm/ft²分钟,并且厚度小于2mil,其中,所述支持结构包含双层基底,所述双层基底包含可分离的第一层和可分离的第二层,并且,从所述双层基底的所述第一层移除所述双层基底的所述第二层;
配置于所述支持结构上的膜支持层;以及
屏障材料层,所述屏障材料层包含聚酰胺,所述屏障材料层经由界面聚合配置于所述膜支持层上。
4. 权利要求2或3所述的膜,其中,所述膜支持层包含材料,所述材料施加至所述支持结构,并且所述材料具有5-20g/m²的聚合物负载。
5. 权利要求2或3所述的膜,其中,所述膜支持层具有小于50微米的总厚度。
6. 权利要求2或3所述的膜,其中,所述屏障材料层具有50nm-200nm的总厚度。
7. 权利要求2或3所述的膜,其中,所述支持结构包括聚合物纸。
8. 权利要求7所述的膜,其中,所述支持结构包括聚对苯二甲酸乙二酯或聚丙烯中的至少一种。
9. 权利要求2或3所述的膜,其中,所述膜支持层或所述屏障材料层中的至少一者包含添加剂。
10. 权利要求2或3所述的膜,其中,所述膜支持层包含多孔支持物,所述多孔支持物包括具有第一多个孔的第一侧和具有第二多个孔的第二侧。
11. 权利要求10所述的膜,其中,所有所述第一多个孔的平均直径为50nm-500nm,并且所有所述第二多个孔的平均直径为5μm-50μm。

12. 一种正向渗透膜,所述正向渗透膜包含:

支持结构,所述支持结构具有第一侧和第二侧,并且所述支持结构包含聚合物材料,所述支持结构的厚度小于2mil,并且Frazier透气性大于100cfm/ft²分钟;

配置于所述支持结构的所述第一侧上的膜支持层,所述膜支持层包含8g/m²-17.5g/m²的聚合物负载,并具有小于2mil的厚度;以及

配置于所述膜支持层上的选择性屏障层,所述选择性屏障层包含半透三维聚合物网络,并且具有小于200nm的厚度。

13. 权利要求12所述的膜,其中,所述选择性屏障层进一步包含聚苯并咪唑。

14. 权利要求13所述的膜,其中,所述选择性屏障层进一步包含聚酰胺。

15. 权利要求12所述的膜,其中,所述选择性屏障层的厚度为50-200nm。

16. 权利要求12所述的膜,其中,所述膜支持层进一步包含聚醚砜。

17. 权利要求12所述的膜,其中,所述膜支持层进一步包含亲水性添加剂。

18. 权利要求17所述的膜,其中,所述亲水性添加剂包含0.1%-1.0%的聚乙烯吡咯烷酮。

19. 权利要求12所述的膜,其中,所述膜支持层进一步包含浓度低于13%的聚合物。

20. 权利要求12所述的膜,其中,所述支持结构包括聚合物纸。

21. 权利要求20所述的膜,其中,所述聚合物纸包括聚对苯二甲酸乙二酯或聚丙烯中的至少一种。

正向渗透膜

[0001] 本申请是申请日为2010年8月24日、发明名称为“正向渗透膜”的申请号为201080048101.6的专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请根据Section 119要求2009年8月24日提交的美国临时申请No.61/236,441、2009年10月21日提交的美国临时申请No.61/253,786和2009年12月31日提交的美国临时申请No.61/291,430的优先权,其各自的整个公开内容为了所有目的由此通过引入以其整体并入本文。

技术领域

[0004] 一个或多个方面大体涉及渗透分离。更具体地,一个或多个方面涉及在设计的渗透分离过程中使用的膜。

背景技术

[0005] 半透膜基于它们的选择性屏障性质,对液体基本可渗透而对溶质基本不可渗透。渗透驱动膜分离通常依赖于驱动力,该驱动力与驱动溶质(draw solute)通过在分离过程中使用的膜的一个或多个支持层相关。

[0006] 液体分离中使用的聚合物膜通常为薄膜复合(TFC)膜,该薄膜复合膜通常包括多孔支持结构上的选择性屏障。高选择性膜的近期发展主要集中在反向渗透(RO)过程。反向渗透为压力驱动的过程,在该过程中,一旦过度的水压超过溶液的渗透压,水通量(water flux)通过膜的主要阻力便为流体力学的。与之相反,正向渗透(FO)为扩散驱动的过程。RO和FO过程中影响水通量的因素是不同的,因此需要不同的膜结构以达到最佳性能。

发明内容

[0007] 本发明的方面大体涉及正向渗透膜和制备正向渗透膜的方法。

[0008] 根据一种或多种实施方式,制备正向渗透膜的方法可包括:提供包括至少第一层和第二层的支持结构;向该支持结构的第一层施加材料以形成膜支持层;向该膜支持层施加屏障材料以形成正向渗透膜;以及通过从该支持结构的第二层分离该支持结构的第一层释放该正向渗透膜。

[0009] 在一些实施方式中,该支持结构可包括双层结构。该支持结构的第一层可具有大于约50cfm/ft²分钟的Frazier透气性。施加至该支持结构的第一层的材料可以约5-20g/m²的涂层施加。所述正向渗透膜可具有小于约125微米的总厚度。该屏障材料可包括半渗透材料。在至少一个实施方式中,该屏障材料可包括聚合物。在一些非限制性实施方式中,该屏障材料可包括聚酰胺脲、聚哌嗪或嵌段共聚物。该支持结构可包括聚合物纸(polymeric paper)。该支持结构可包括PET或聚丙烯。

[0010] 在一些实施方式中,该方法可进一步包括将该正向渗透膜进行再润湿。该方法也可进一步包括将添加剂添加至该膜的一层或多层。在至少一些实施方式中,通过分离支持

结构的第一层和第二层释放正向渗透膜的步骤可包括在该正向渗透膜的至少一部分中修饰(modifying)孔结构。该方法可进一步包括将该支持结构的第二层进行再使用。

[0011] 根据一种或多种实施方式,制备正向渗透膜的方法可包括将无纸支持结构浇注在制备带(belt)或滚筒(drum)上;将屏障材料沉积在该无纸支持结构上;以及将该无纸支持结构与制备带脱层(delaminating)以形成正向渗透膜。

[0012] 在一些实施方式中,构建和设置该带或滚筒以提供保留一部分所述支持结构的表面。可在所述带或滚筒完全旋转之前移除所述保留的支持结构。

[0013] 根据一种或多种实施方式,促进正向渗透分离操作的方法可包括:提供支持结构;向该支持结构施加材料以形成膜支持层;向该膜支持层施加屏障层以形成正向渗透膜;以及将该正向渗透膜配置在正向渗透膜组件(module)中,以使在正向渗透分离操作过程中,该支持结构可为供应至所述组件的驱动溶液或进料溶液提供间隔物或流道。

[0014] 在一些实施方式中,提供该支持结构可包括提供双层结构。该方法可进一步包括提供驱动溶液源。

[0015] 根据一种或多种非限制性的实施方式,正向渗透膜可包括小于约75微米的织物层、施加在该织物层上的小于约50微米的支持层以及施加在该支持层上的屏障层。该正向渗透膜可具有小于约125微米的总厚度。

[0016] 在一些实施方式中,所述屏障层可包括聚酰胺。所述支持层可包括PET。该支持层可总共包含小于约30g/m²的材料。支持材料可以约8-17.5g/m²的涂层施加。所述支持层、支持材料和屏障层的组合重量总共可为约20-40g/m²。该支持层可以湿法制备。

[0017] 在一些实施方式中,一个方法可包括通过浸渍在包含增强润湿的溶质的水中,将正向渗透膜进行再润湿。所述溶质可为表面活性剂。在其它实施方式中,该方法可进一步包括通过浸渍在包含低表面张力溶剂的水中,将该膜进行再润湿。所述溶剂可包括醇。在一些实施方式中,所述溶剂可包括异丙醇、乙醇或甲醇。在至少一个实施方式中,将所述支持结构嵌入亲水性材料中。在一些实施方式中,所述屏障材料包括聚酰胺。

[0018] 以下详细讨论这些示例性方面和实施方式的其它方面、实施方式和优点。此外,应理解上述信息和以下详细描述都仅为各个方面和实施方式的解释性实例,旨在提供用于理解要求保护的方面和实施方式的性质和特征的概述或框架。包括附图以提供各个方面和实施方式的阐述和进一步理解,将其并入并构成该申请文件的一部分。附图以及该申请文件的剩余部分用来解释所描述和要求保护的方面和实施方式的原理和操作。

附图说明

[0019] 以下参考附图讨论至少一个实施方式的多个方面。提供附图以阐述和解释本发明,并非用于限制本发明。在附图中:

[0020] 图1-图6表示所附实施例中涉及的数据。

具体实施方式

[0021] 渗透分离过程通常涉及基于渗透压差而产生通过半透膜的水通量。对于该膜的选择性屏障,因为水的渗透性比溶质更大,溶质可能被膜截留(rejected)并保留在其中一侧。溶质可能是不需要的,因此通过膜分离从生产液流移除溶质用以纯化;或溶质可能是需要

的,在此情况下,它们可通过膜分离过程被浓缩和收集。

[0022] 膜可用于多种渗透驱动的分选过程,例如但不限于脱盐、废水纯化和再使用、FO或压力延缓渗透(PRO)生物反应器、各种液体流的浓缩或脱水、药物和食品级应用中的浓缩、PRO能量产生和通过渗透热机的能量产生。

[0023] 聚合物膜通常包括多孔支持结构,该多孔支持结构为选择性层提供机械和结构支持。膜可根据预期的应用成形为多种形状,包括螺旋缠绕、中空纤维、管板和平板(tubular and flat sheet)。膜特征应被定制以达到理想性能,且可在具体应用之间改变。例如,在FO和PRO应用中,分选过程的有效性可通过减小膜厚度和曲折度(tortuosity)并增加其孔隙度和亲水性而提高,且不牺牲强度、盐截留和透水性性质。

[0024] 迄今为止,RO膜工业已在具有聚砜活性涂层的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)支持层上标准化。该PET支持层通常为约4mil厚,基重(basis weight)为约80g/m²,Frazier透气性为约4cfm/ft²/分钟。尽管很坚固,但PET材料通常代表了膜最贵的原料,且对RO膜的性能提供的益处很少甚至没有益处。当PET被用作其它渗透分选膜(如用于FO过程和压力延缓渗透(PRO)过程的渗透分选膜)的支持结构时,膜性能被显著妨碍。

[0025] 因此,可能需要减小支持结构的厚度。然而,减小支持材料的厚度或重量的尝试可能与膜加工问题相关,如无法使所述支持材料通过膜生产线而不产生皱褶(creasing)或皱纹(wrinkling)。在一些情况中,可发生膜网断裂(membrane web breakage),其可使制造商产生大量费用。

[0026] 根据一种或多种实施方式,可促进用于多种设计的渗透分选过程的具有减小厚度的膜的制备。在至少一些实施方式中,可减小所述膜支持结构的厚度。较薄的支持结构可与以下相关:降低的成本、膜中增强的传质和更高的通量(通过减小流体流和溶质扩散通过膜支持物的阻力)以及活性膜区域的量的增加,该活性膜区域可在分选组件中提供。此外,因为水标准持续变得更为严格,减小支持结构的厚度可减小膜中所关注的多种残余化学品(如二甲基甲酰胺和间苯二胺)的水平。

[0027] 根据一种或多种实施方式,可提供双层基底以促进膜制备。双层基底可包括膜支持层,该膜支持层作为最终膜产品的膜支持层。相比常规的膜支持层,该双层基底的膜支持层可具有减小的厚度,同时提供膜制备(包括在该支持层上施加和处理选择性层)必需的总厚度。在一些实施方式中,该双层支持物除了膜支持层之外,还可包括可移除的衬垫层以提供额外厚度。该可移除的衬垫层可预期在膜制备之后从所述支持层分选。在其它实施方式中,该双层基底可包括预期在膜制备之后保持完整的衬垫层。在至少一些实施方式中,该衬垫层可保持连接至所述支持层且并入膜组件中。

[0028] 根据一种或多种实施方式,双层基底可包括通常紧密连接(affixed)至可移除的衬垫层的膜支持层。该膜支持层可为所得膜的支持层,而该可移除的衬垫层可为大部分牺牲的(largely sacrificial)、暂时向该支持层提供增加的厚度以促进膜加工。相比常规的膜支持层,该双层基底的膜支持层可通常为厚度减小、基重轻的层。在至少一个实施方式中,该支持层可为PET。在一些实施方式中,该支持层和衬垫层可由相同材料制备。在其它实施方式中,它们可由不同材料制备。该双层基底的特征可为以下特性:使得该两层一起的表现与现有的标准PET支持层的表现,在膜制备过程中的强度、耐皱褶及一般加工方面类似。

[0029] 在一些非限制性实施方式中,该衬垫层的厚度可通常为约2-约4mil,Frazier透气

性为小于约 6cfm/ft^2 分钟。顶层(可最终成为本文所述的膜支持结构)的厚度可通常为小于约 2mil , Frazier透气性大于约 100cfm/ft^2 分钟。所述正向渗透膜可具有小于约125微米的总厚度。该支持层可总共包含小于约 30g/m^2 的材料。支持材料可以约 $8\text{--}17.5\text{g/m}^2$ 的涂层施加。所述支持层、支持材料和屏障层的组合重量总共可为约 $20\text{--}40\text{g/m}^2$ 。该顶部支持层可以湿法、干法、或是织造材料制备。或者, 该支持层可在电场的存在下, 如在电纺(electrospinning)法中通过沉积制备。材料可包括PET或其它通常用于制备压力驱动的膜支持物的聚合物, 且可另外设计为具有亲水性特性。在一些实施方式中, 该支持结构可为纸, 如聚合物纸。在一些非限制性实施方式中, 该支持材料可由PET、聚丙烯、聚砜、聚丙烯腈或其它多孔聚合物制备, 这些材料适于生成用于聚酰胺、聚酰胺脲或相似类型的屏障层的界面聚合的支持物。可将亲水性添加剂引入该支持材料中。

[0030] 可在膜制备过程中将选择性层或其它活性层施加至所述双层基底的支持材料。在一些实施方式中, 半渗透层可作为所述活性层施加。该半渗透层可包括聚合物。在某些实施方式中, 该半渗透层可包括聚酰胺, 如聚酰胺脲、嵌段共聚物或聚哌嗪。在一些非限制性实施方式中, 聚砜层可施加至双层基底的PET支持层。根据一种或多种实施方式, 多层基底可比单层容易涂覆, 这是因为多层基底更坚固、更厚, 因此较少经受皱纹和撕裂(tearing)。膜加工之后, 所述衬垫层然后可被分离和移除。通过使用该双层基底, 可使用标准制备设备和技术制备具有厚度减小的支持层的膜。在一些实施方式中, 该分离步骤可在施加活性层之前进行。

[0031] 根据一种或多种实施方式, 公开的方法的特征可以是活性材料(如聚砜)向衬垫层中的最小透过(penetration), 这可促进所述衬垫层的分离和移除。不希望限定为任何具体理论, 多层的使用可通过阻止过量的涂层材料透过衬垫层而减轻穿透(strike-through)的影响。因此, 该衬垫层可在分离后保持大部分完整, 使得衬垫层能够再使用或再循环, 其可提供额外的效率和成本节省。在其它实施方式中, 可牺牲大部分该衬垫层。在其它实施方式中, 该衬垫层可在如带有旋转带或滚筒的制备设备本身中再循环。在一些实施方式中, 该衬垫层或带可允许支持材料的充分透过, 以使得一旦移除衬垫材料, 发生支持材料孔结构的有益破裂(disruption)。相比没有该破裂时具有的多孔结构, 这可导致该多孔支持材料的底部(base)具有更开放的多孔结构。最佳的衬垫层特征为可允许所述多孔支持材料的轻微透过, 而不允许完全透过, 或“穿透”, 以使当衬垫层被移除时, 该孔结构被打开而不引起上方的屏障层的缺陷。

[0032] 一个或多个实施方式可在用于FO和PRO过程的膜的制备中找到适用性, 并对压力驱动分离(如RO、微滤(MF)、超滤(UF)和纳滤(NF))中使用的膜的制备提供益处。

[0033] 在至少一些实施方式中, 可通过将支持聚合物浇注在基本高释放的材料上形成双层基底, 以使在将活性屏障层浇注在该支持聚合物上后, 该支持聚合物可从底部材料剥离(peeled), 从而仅有支持聚合物和活性膜涂层保留。在其它实施方式中, 可商购双层材料以用于膜制备过程中。

[0034] 根据一种或多种实施方式, 牺牲的或可再循环的衬垫层的移除可在聚合物支持层的底部区域产生更加开放的孔结构, 该底部区域在从衬垫层移除之前与衬垫层接合。这可导致通过膜的通量增加。在该多孔聚合物支持物最底部的相对闭合的孔结构的撕裂或其它破裂可产生具有以下特征的结构: 显著增加了所述支持结构的孔隙度并降低了所述支持结

构的曲折度。在许多情况下,这样的聚合物支持物的孔结构在其大部分厚度中都是基本开放的,但在聚合物相与底部材料相互作用的位置变得闭合。如果其中一些多孔支持物透过至底部层中,移除该层可暴露出开放得多的结构,所述开放得多的结构如同在移除底部的致密层后会在整个多孔层所发现的那种结构。

[0035] 根据一个或多个其它实施方式,不使用包括牺牲的或可移除的衬垫层的双层基底,可采用打算完全变为所得膜的一部分的双层基底。在这些实施方式中,支持聚合物可直接浇注在经编织物型网眼(tricot-type mesh)支持材料的一侧或两侧。可用聚氨酯或其它粘合剂将支持层粘合至网眼层。在某些非限制性实施方式中,所述支持聚合物可为PET。该网眼支持物(如支持性经编织物)可在成品膜组件中引导流体流。然后膜屏障层可施加在这些支持聚合物涂层之一或两者上,形成具有导水网眼(water conducting mesh)作为其底部或核心的最终的单层膜或双层膜。

[0036] 在一些非限制性实施方式中,经编织物层可层压(laminated)至薄PET层以产生双层,该双层随后可在现有的膜生产机器上加工。通过在膜制备之前组合这些层,所述经编织物的强度可用于加工该薄PET,且所得双层材料不需要分离,这是因为包含经编织物的膜可直接并入到膜组件中以增强组件性能。不希望束缚于任何具体理论,该经编织物衬垫可提高膜制备效率,这是因为与标准4mil PET相比,该经编织物衬垫相对而言不易受到网断裂的影响且具有优异的强度。这可导致在制备过程中减少皱褶和皱纹,提高膜性能和产率。进一步的生产效率可包括通过消除制备经编织物叶组(leaf sets)、流间隔物或渗透管(通常单独并入成品膜组件中)的需要来减少制备步骤。

[0037] 根据一种或多种实施方式,双层基底可预润湿以改善支持聚合物和聚合物/织物界面的传质特征。溶剂如NMP、DMF、DMSO、磷酸三乙酯、二甲基乙酰胺,或它们的组合可用作预润湿溶剂。预润湿可产生更开放的孔结构、引起聚合物支持物中较少的孔闭塞(occlusion)、通过促进大孔隙(macroid)形成来提高聚合物孔隙度、改善孔结构并降低曲折度。这些性质可以通过分离可移除的衬垫层(如果使用的话)而实现、甚至增强。例如,通过防止聚合物过度透入支持材料而使用预期不分离的双层部件(如具有支持性经编织物网眼和PET织物的部件)时,这些性质可为特别需要的。

[0038] 根据一种或多种实施方式,制备用于渗透驱动膜过程的膜的方法可包括使用驱动系统以运输支持材料的双层片(例如两层PET纸)通过浇注机,该浇注机可沉积溶剂溶液中的聚合物。通常可保持张力以减少皱褶和皱纹的可能性。该双层支持材料可由压制在一起的两层组成,由此底层可随后被移除或最终用作膜流体通道间隔物网眼。

[0039] 该双层支持材料可被运输至聚合物施加设备,该设备施加处于溶剂(例如二甲基甲酰胺)中的聚合物(例如聚砜)溶液。一旦涂覆,该双层材料可进入淬化浴,在该淬化浴中,聚合物沉淀至该双层材料的顶层中。淬化浴的温度可改变且可影响所得膜的一种或多种性质。在至少一些优选的非限制性实施方式中,正向渗透膜改善的性质可与100°F-110°F的淬化浴温度相关。该双层的顶层设计为允许溶液足够的透过,从而导致脱层压力(在该脱层压力下,沉淀的聚合物层将从双层支持材料分离)超过约10psig。与之相反,该双层材料的衬垫层设计为防止聚合物透过,以使得两个支持材料层在膜制备后能够分离。该衬垫层的主要目的为通过提供所需强度,防止加工时顶层产生皱褶和皱纹,以允许现有的膜机器运送正向渗透膜所需的非常薄的膜。膜制备的剩余部分使用标准冲洗和膜浇注设备完成。

[0040] 所采用的任何可移除的双层材料可在组件制造之前分离或作为组件制造的一部分。这两层的分离可提供另外的益处：在PET层的界面处打开孔结构，进一步增强分离特性。或者，该双层材料的底层可整合至膜组件构造中作为间隔网眼，例如经编织物通常整合至膜层之间作为流体运输介质。

[0041] 根据一种或多种实施方式，公开的薄膜复合膜中的选择性屏障可为半透三维聚合物网络，如脂肪族或芳香族聚酰胺、芳香族聚酰肼、聚苯并咪唑酮 (poly-benzimidazolone)、聚表胺 (polyepiamine)/酰胺、聚表胺/脲、聚乙烯亚胺/脲、磺化聚呋喃、聚苯并咪唑、聚哌嗪间苯二甲酰胺、聚醚、聚醚-脲、聚酯、或聚酰亚胺、或其共聚物或任意它们的混合物。在某些实施方式中，该选择性屏障可为芳香族或非芳香族聚酰胺，如苯二甲酰 (例如，间苯二甲酰或对苯二甲酰) 卤、均苯三甲酰卤或其混合物这些物质的残基。在另一实例中，该聚酰胺可为二氨基苯、三氨基苯、聚醚亚胺、哌嗪或聚哌嗪这些物质的残基，或均苯三甲酰卤的残基和二氨基苯的残基。该选择性屏障也可包括均苯三甲酰氯和间苯二胺这些物质的残基。此外，该选择性屏障可为均苯三甲酰氯和间苯二胺的反应产物。

[0042] 根据一种或多种实施方式，该选择性屏障的特征可为如下的厚度：该厚度足以赋予所需盐截留和透水性特性，同时通常使整体膜厚度最小化。在某些实施方式中，该选择性屏障可具有约50nm-约200nm的平均厚度。该屏障层的厚度需要尽可能地限制，但也需要足够厚以防止涂层表面的缺陷。用于压力驱动的半透膜的聚酰胺膜形成的实施可赋予 (inform) 合适的屏障膜厚度的选择。该选择性屏障可通过聚合 (例如通过界面聚合) 形成在多孔支持物的表面。

[0043] 根据一种或多种实施方式，可适用作多孔支持物的聚合物包括聚砜、聚醚砜、聚(醚砜酮)、聚(醚乙基酮)、杂萘联苯聚醚砜酮 (poly(phthalazinone ether sulfone ketone))、聚丙烯腈、聚丙烯、聚氟乙烯、聚醚酰亚胺、乙酸钠纤维素、二乙酸钠纤维素以及三乙酸钠纤维素/聚丙烯腈。

[0044] 根据一种或多种实施方式，该支持层的特征可为如下的厚度：该厚度在制备和使用中足以为膜提供支持和结构稳定性，同时通常使整体膜厚度最小化。在某些实施方式中，该聚合物支持物的平均厚度可为约10 μ m-约75 μ m。通常需要支持物尽可能薄，但不损害用于屏障层界面聚合的支持物表面的品质。该支持层越平滑，该标准所需的支持材料厚度通常越小。在至少一些优选实施方式中，该层小于约40 μ m。在某些实施方式中，该多孔支持物包括具有第一多个孔 (first plurality of pores) 的第一侧 (活性侧) 和具有第二多个孔 (second plurality of pores) 的第二侧 (支持侧)。在某些实施方式中，所述第一多个孔和第二多个孔彼此流体连接。在一个实施方式中，聚合物添加剂分散在该多孔支持物中。添加剂可增强亲水性、强度或其它所需特性。

[0045] 根据一种或多种实施方式，薄膜复合膜可包括多孔支持物，该多孔支持物包含具有第一多个孔的第一侧和具有第二多个孔的第二侧，其中，基本上所有第一多个孔的平均直径为约50nm-约500nm；基本上所有第二多个孔的平均直径为约5 μ m-约50 μ m。顶层的目的是允许通过界面聚合或其它沉积方法形成高品质屏障，并对非常薄的屏障层提供机械支持。支持结构的剩余部分的目的是尽可能开放且尽可能最小扭曲，同时尽可能薄。朝向底部的大孔可有助于该目的。

[0046] 根据一种或多种实施方式，聚合物添加剂可分散在所述多孔支持物中。这种添加

剂可为该支持多孔结构和材料增加强度、污垢热阻(fouling resistance)、亲水性或其它所需性质。在亲水性添加剂的情况下,可添加非常少量。作为实例,可添加0.1-1%的PVP至聚砜,以增强结构中的亲水性。半透选择性屏障可施加至该多孔支持物的第一侧。

[0047] 在某些实施方式中,在25℃时,在1.5M NaCl驱动溶液和DI进料溶液的操作条件下,膜通量可为约15-约25加仑每平方英尺每天(gfd)。这样的高通量是该薄的、开放的、多孔且低曲折度的支持层在以下方面的有效性的指征:降低驱动溶质扩散进入该膜支持结构的阻力,以为通量提供渗透压形式的驱动力。该高通量也部分取决于所述屏障层的透水性。

[0048] 根据一种或多种实施方式,制备正向渗透膜的方法可包括:提供包括至少第一层和第二层的支持结构;向该支持结构的第一层施加材料以形成膜支持层;向该膜支持层施加屏障材料以形成正向渗透膜;以及通过从该支持结构的第二层分离该支持结构的第一层释放该正向渗透膜。

[0049] 根据一种或多种实施方式,制备正向渗透膜的方法可包括:提供至少包含薄支持层的支持结构;向该支持层添加材料以形成膜支持结构;整片(as one piece)释放该薄层和材料结构;以及用屏障材料涂覆该膜支持结构以形成正向渗透膜。

[0050] 根据一种或多种实施方式,促进正向渗透分离操作的方法可包括:提供支持结构;向该支持结构施加薄支持层;向该层施加支持材料以形成多孔膜支持结构;向该多孔膜支持层施加屏障层以形成正向渗透膜;以及将该正向渗透膜配置在正向渗透膜组件中,以使该支持结构可在正向渗透分离操作过程中提供用于供应至组件的驱动溶液或进料溶液的湍流间隔物(turbulence spacer)。

[0051] 根据一种或多种实施方式,促进正向渗透分离操作的方法可包括:提供支持结构;向该结构施加支持材料以形成多孔膜支持结构;向该多孔膜支持层施加屏障层以形成正向渗透膜;以及将该正向渗透膜配置在正向渗透膜组件中,以使该支持结构可在正向渗透分离操作过程中提供用于供应至组件的驱动溶液或进料溶液的湍流间隔物。

[0052] 根据一种或多种实施方式,正向渗透膜可包括小于约75微米的织物层、施加在该织物层上的小于约50微米的支持层以及施加在该支持层上的屏障层。该正向渗透膜可具有小于约125微米的总厚度。该支持层可总共包含小于约30g/m²的材料。在一些实施方式中,该支持材料可以约5-20g/m²的涂层施加。在一些非限制性实施方式中,该涂层可为约8-17.5g/m²。所述支持层、支持材料和屏障层的组合重量总共可为20-40g/m²。该支持层可以湿法制备。

[0053] 在一些实施方式中,该方法可包括通过浸渍在包含增强润湿的溶质的水中而将该正向渗透膜进行再润湿。所述溶质可为表面活性剂。在其它实施方式中,该方法可进一步包括通过浸渍在包含低表面张力溶剂的水中而将该膜进行再润湿。所述溶剂可包括醇。在一些实施方式中,所述溶剂可包括异丙醇、乙醇或甲醇。在至少一个实施方式中,所述支持结构嵌入亲水性材料中。在一些实施方式中,该屏障材料包括聚酰胺。

[0054] 根据一种或多种实施方式,公开了正向渗透膜。在一些实施方式中,该膜可为复合物,通常包括与支持层连接的活性层。其它参数(如使用的聚合物的质量百分比、溶剂和/或浴温度的选择)可影响该支持层达到的亲水性、开放性或多孔性程度。该活性层通常可包括能与与膜接触的生产液流中存在的一种或多种目标化合物具有截留作用或其他作为屏障作用的任何材料。在至少一个实施方式中,该活性层可包括聚酰胺。也可采用其它常用作膜

活性层的材料。

[0055] 可在该活性层中达到需要的交联度,以改善膜的屏障性质。通常需要在聚酰胺层中诱导交联以改善盐截留和整体性能。根据一种或多种实施方式,交联以如下方式实现:使亲水性材料的性能不降低,且在整个制备和处理过程中保持在湿状态。在一些实施方式中,可使用热水退火以促进交联。在其它实施方式中,可在活性层沉积或形成过程之中或之后,在膜制备过程的一个或多个浸渍步骤中发生热处理。在其它实施方式中,可使用化学处理。在至少一个实施方式中,不使用加热干燥(如烘干)。在一些这种实施方式中,该膜很容易通过浸渍在水中再润湿,且在一些实施方式中,它们将通过暴露于含水的润湿剂再润湿,以使得当准备使用时它们是基本润湿的。在一些实施方式中,该膜的特征可为具有至少99%或更高的盐截留。该正向渗透膜通常可较薄,且特征为高孔隙度、低曲折度和高可润湿性。该膜可用于多种应用中,包括渗透驱动的水纯化和过滤、海水脱盐、污染的含水废物流的纯化、各种水性流的分离、渗透发电等。

[0056] 根据一种或多种实施方式,聚合物或其它多孔膜材料可通过多种已知技术(如相转化)沉积在薄的织造或非织造或无机基底上,以得到具有非常薄的支持结构的正向渗透膜。在一些实施方式中,用于膜制备的基底可包括多层的支持物。超滤(UF)基底可置于多层织造或非织造支持物上,以使在组件构建之前,一层或多层可在膜制备过程结束时移除。在至少一些实施方式中,所述基底材料的孔尺寸可为UF范围(例如约100nm-约1 μ m直径),以促进界面聚合屏障层在其表面恰当形成。在一些非限制性实施方式中,沉积可包括聚合物(如聚砜或PAN)的相转化。保持与UF基底连接的层可为了所需特征(如高孔隙度、低曲折度、薄度或其它增强扩散至该UF层的性质)而优化。该材料可以为但不需要为大体是亲水性。在至少一个实施方式中,一层或多层可作为驱动溶液或进料溶液的间隔物。在一个非限制性实施方式中,例如,100纳米的聚酰胺层可沉积在0.5mil纸上的0.5mil聚砜层上。在一些实施方式中,例如可使用聚合物的相转化并通过随后的屏障层的界面聚合,在织造或非织造支持物上放置屏障涂覆的UF材料,以使在制备膜后,可移除该支持物,只剩下用于组件中的UF和屏障材料。在一些非限制性实施方式中,可沉积UF层,然后用屏障层(如聚酰胺或聚酰胺脲)涂覆该UF层。在至少一个实施方式中,该基底可包括可特意分离的支持物。

[0057] 该支持结构可在聚合物下方、被聚合物部分围绕或完全围绕在其中。在一些实施方式中,然后可实施薄的选择层(其允许水通过而盐不通过)的界面聚合或涂覆。在其它实施方式中,可利用多孔支持层在可移除的材料上的沉积,如从带或其它线性、可移动的衬垫材料(其用于增强制备设备中的材料处理,但不用来成为成品膜产品的部分)脱层,来产生非常薄的膜支持结构,使得其不具有衬垫。然后薄屏障层可沉积在无纸支持物的表面。在一些实施方式中,该屏障层可在支持物从带脱层之前沉积在支持物上。在一些实施方式中,聚合物可涂覆在该支持聚合物的表面,该顶层作为盐截留层,随后可处理或不处理。在其它实施方式中,该支持层本身作为屏障层,对于其所应用的用途具有足够的盐截留特性。

[0058] 根据一种或多种实施方式,带或滚筒可用于促进在薄支持物上的浇注。在至少一个实施方式中,可使用带(如运输带等结构)作为主要保留在膜制备设备范围内的基底代替物。该带可为支持物的沉积和屏障涂层提供支持,但可在制备设备中保留并再使用,而非在结束时移除并丢弃或再使用。在一些实施方式中,该带或滚筒可设计为提供保留一部分多孔支持材料的表面。当将其从带或滚筒移除时,由于部分多孔支持材料的保留,多孔支持结

构的底部可破裂。该破裂可为有益的。保留的多孔支持材料可在带或滚筒完全旋转之前移除,以防止材料聚集或抑制沉积和破裂过程的有效性。

[0059] 在一些实施方式中,涂覆在材料上或围绕着材料的聚合物的相转化可用来生成膜支持物,所述材料主要用来赋予该聚合物对形变和应变(deformation with strain)的抗性。例如,很开放的薄织造或非织造材料可被该聚合物围绕,而非在该聚合物下面。然后截留聚合物的界面聚合可在该支持结构上进行。

[0060] 根据一种或多种实施方式,正向渗透膜可为织造或非织造织物上的亲水性相转化膜。在一些非限制性实施方式中,该亲水性材料可仅为PAN、或是与其它单体混合的PAN。该织物层可为任何所需厚度。在一些非限制性实施方式中,该织物厚度可为约25微米。该正向渗透膜进一步的特征可为在其表面的聚酰胺界面聚合。可施加聚酰胺活性层以产生任何所需厚度的膜。在一些非限制性实施方式中,该膜可为约25微米厚。该正向渗透膜的活性层可被修饰以增强驱动溶质的截留。该支持膜可为非织造的且可由任何材料制备,但薄度、高孔隙度、低曲折度和亲水性通常是所需要的。该支持膜的厚度可改变。在一些实施方式中,该支持膜可为小于约100微米、小于约80微米、小于约50微米或更薄。在至少一个实施方式中,可将多孔聚酯非织造支持膜用作基底。

[0061] 根据一种或多种实施方式,正向渗透膜可通过首先生成支持层而形成。在一些非限制性实施方式中,小于约30微米的薄织物衬垫层可用二甲基甲酰胺中的约12.5%的聚砜溶液涂覆。聚砜厚度对正向渗透膜通量的影响示于图3中。如图1所证实的,较低浓度的聚砜可用于进一步改善正向渗透膜性质(包括通量)。在一些实施方式中,聚砜涂层的量通常可为小于约16g/m²,以使该支持层对扩散的影响最小化。如图2所证实的,在约3.9mil厚度的典型反向渗透织物衬垫上施加支持层可导致比最佳正向渗透通量少得多的通量。

[0062] 然后,所得支持层前体可浸渍在室温水引起所述聚合物的相转化。在大于90°F的温度下的浸渍可用来改善支持层的孔尺寸特征。这可产生薄的、微孔的、开放的支持结构,并具有嵌入的网以给予该聚合物用于滚压(rolling)和处理的强度。然后可将活性层施加至该支持结构。用活性层涂覆该支持结构的一个非限制性实例为将该支持物浸渍在包含聚酰胺或其它所需活性材料的溶液中。在一个非限制性实施方式中,该支持结构可浸渍在1,3-苯二胺在室温水中的3.4%的溶液中。该溶液的浓度可基于施加的活性层的所需特征而改变。浸渍的持续时间也可改变。在一些非限制性实施方式中,持续时间可为小于约5分钟。在一个具体实施方式中,浸渍持续时间可为约2分钟。例如可使用辊子(roller)或气刀移除膜表面的过量溶液。

[0063] 然后可将该膜短暂浸渍在另一溶液中,通过联合水相中的二胺和例如非水相中的酰基氯(acid chloride),诱导聚酰胺截留层在所述相接触的支持材料表面聚合。在一些非限制性实施方式中,该膜可浸渍在溶液中约2分钟。在一个非限制性实施方式中,可使用在室温下的98%1,3,5-苯三甲酰氯在Isopar[®]C或G中的0.15%溶液。然后可将该膜移除且使Isopar[®]从膜蒸发一段时间,例如小于约5分钟。在一些实施方式中,该蒸发步骤的持续时间可为约2分钟。在一些实施方式中,浸渍可采取浸涂法(dip coating process)的形式,如其中基本上仅有膜表面与溶液接触的形式。在其它实施方式中,整个膜可沉浸(submerged)在浴中。在一些实施方式中,可使用这些技术的组合,如一系列不同的浸渍步骤。

[0064] 根据一种或多种实施方式,可将正向渗透复合膜进行热处理以调节截留层,以引起交联,该步骤可称为退火。然而,在一些情况下,干燥该膜可引起孔隙和孔结构的不利收缩。根据一种或多种实施方式,调节可通过湿退火步骤(例如浸渍在热水浸渍浴中)实现。可使用能产生所需交联度和所需膜性能(例如关于盐截留)的、任何温度的水浴。在一些实施方式中,可能需要尽可能低的温度。在一些非限制性实施方式中,可使用低于约100℃的水浴。在一个具体的非限制性实施方式中,可使用95℃的水浴。在水浴中的持续时间也可取决于实现所需交联度的需求。在一个具体实施方式中,该热水浴浸渍持续2分钟。

[0065] 在其它实施方式中,所述膜的热处理可发生在用于其它目的任一或多个浸渍步骤中,如在活性层聚合或沉积步骤过程之中或之后。

[0066] 在其它实施方式中,可在干燥步骤中完成所述膜的热处理,在此之前是涉及通过浸渍将表面张力比水低的溶剂与水进行交换的溶剂交换。以这样的方式,膜性质可不受不利影响,且该膜可保持易于再润湿的性质。

[0067] 在其它实施方式中,可通过化学处理而非加热步骤进行截留层的处理,在该情况下,该膜将在整个处理过程中保持润湿。

[0068] 在一些实施方式中,处理具有聚酰胺材料的膜支持层来诱导聚酰胺层中的交联以形成正向渗透膜的过程包括化学处理。在其它实施方式中,该处理步骤涉及热水浸渍,这可称为湿退火。在其它实施方式中,通过在一个或多个浸渍步骤保持足够温度,该热处理在聚酰胺相转化过程之中或之后的任何时间点发生。在其它实施方式中,所述交联通过干退火进行,但这是在溶剂交换步骤之后进行,将该湿膜浸透在含有另一蒸气压较低的溶剂的溶液中,以使“干退火”可在这种干燥不会不利地影响该膜的情况下完成。

[0069] 根据一种或多种实施方式,制备正向渗透膜的方法可包括提供厚度小于约50微米的薄织造或非织造织物衬垫。支持层和屏障层可施加至该织物衬垫。该薄织造或非织造织物支持层(顶层)的特征可为Frazier透气性大于约100ft³/ft²/分钟。该薄织造或非织造织物衬垫层(底层)的特征可为Frazier透气性小于约10ft³/ft²/分钟。在一些非限制性实施方式中,可能需要底层的Frazier透气性为约5ft³/ft²/分钟。在至少一些实施方式中,该薄织造或非织造织物衬垫的基重可为小于约30g/m²。施加至该织物衬垫的支持层的厚度可为小于约40微米。屏障层可施加至该聚合物支持层。

[0070] 在一些实施方式中,可使用浓度低于约13%的聚矾来提供织物衬垫层和支持层。在某些非限制性实施方式中,该支持结构可用大于约95°F的加工淬化温度修饰。该正向渗透膜的支持层也可使用具有亲水性试剂(例如聚乙烯吡咯烷酮)的溶液修饰。

[0071] 根据一种或多种非限制性实施方式,正向渗透膜可包括织物衬垫、小于约16g/m²的聚矾或聚丙烯腈的支持层、以及屏障层。

[0072] 根据一种或多种实施方式,正向渗透膜的特征可为在25℃使用1.5M NaCl驱动溶液和去离子进料水时的通量大于约20gfd。

[0073] 根据一种或多种实施方式,正向渗透膜的特征可为使用1.5M NaCl驱动溶液和去离子进料水时的盐截留大于约99%。

[0074] 根据一种或多种实施方式,可施加小于约13%的聚矾溶液以增强正向渗透膜的一种或多种性质。例如,在一些非限制性实施方式中,可将小于约16g/m²的聚矾施加在正向渗透膜的织物衬垫层上。

[0075] 根据一种或多种实施方式,制备正向渗透膜的方法可包括:提供支持结构;向该支持结构施加亲水性材料以形成膜支持层;向该膜支持层施加聚酰胺材料;将具有施加的聚酰胺材料的该膜支持层浸渍在水中;通过浸渍该膜进行溶剂交换;以及将具有聚酰胺材料的该膜支持层干退火以形成正向渗透膜。

[0076] 根据一种或多种实施方式,正向渗透膜可在目前用于制备反向渗透膜的生产线上加工。

[0077] 根据一种或多种实施方式,薄正向渗透膜的加工方法可包括使用整合的驱动系统以控制机器各个部分的张力。也可采用补充的手动或自动网操作(web steering)装置。在一些实施方式中,机器设计可允许不大于约10%的张力下降/区域(tension drop per zone)以减少该膜的过度张紧,所述过度张紧可导致膜皱褶和折叠。小于约1磅/线性英寸的膜张力可防止膜皱褶。机器的设计通常也可在浸渍该膜的区域将未支持的膜的自由跨距(free span)限制为小于网宽度的一半。在一些非限制性实施方式中,机器设计也可包括公差(tolerance)为约0.001英寸/线性英尺辊子宽度的光学校准,以防止膜皱褶和折叠。

[0078] 根据一种或多种实施方式,本文公开的多种技术可用于制备用于正向渗透应用的膜。根据一种或多种实施方式,本文公开的多种技术也可用于制备用于涉及压力延缓渗透应用的膜。在一些实施方式中,压力延缓渗透通常可涉及从两种溶液(如浓驱动溶液和稀工作流体)之间的盐浓度差异衍生渗透能或盐度梯度能量。在压力延缓渗透中,可将驱动溶液引入膜的第一侧的压力室。在一些实施方式中,可基于驱动溶液和稀工作流体之间的渗透压差将至少一部分驱动溶液加压。可将稀工作流体引入在该膜的第二侧。所述稀工作流体通常可经过渗透移动通过膜,从而增加在膜的加压驱动溶液侧的体积。因为压力被补偿,可旋转涡轮以产生电力。然后可处理(如分离)所得稀驱动溶液用于再使用。在一些实施方式中,可使用较低温度热源(如工业废热)以促进压力延缓渗透系统或过程。

[0079] 这些和其它实施方式的功能和优点将由以下实施例更全面地得以理解。以下实施例用于解释,而不应理解为限制本文讨论的系统和方法的范围。

[0080] 实施例

[0081] 公开的方法已经利用仅是具有1.7mil顶部PET、或具有1.7mil顶部PET以及随后移除的2.3mil衬垫材料在现有的40英寸膜生产机器上证实。使用单层支持物的技术在本文中通常涉及Gen 1,而使用双层方法的技术在本文中通常涉及Gen 2。

[0082] 图1表示作为聚矾浓度的函数的通量数据。在其它参数保持恒定的情况下,在不同聚矾浓度下测量通量。与基本逆相关一致,通量随着聚矾浓度降低而增加。实验数据已显示在聚矾浓度范围为约9%-约13%具有提高的正向渗透膜通量。使用的膜为Gen 1,但具有较厚的4mil PET。

[0083] 图2表示表明膜厚度和通量之间逆相关的数据。通量随膜厚度增加而减小,通常表明对薄膜的需求。其它参数保持恒定。还在不同聚矾负载和其它参数保持恒定的情况下测量通量。使用的膜为Gen 1。

[0084] 图3与图1一致,表明通量随聚矾负载的增加而降低。使用的膜为Gen 1。

[0085] 图4描述了使用表示为Gen 2A和Gen 2B这两种膜采集的通量数据与使用所制备的具有单支持层的表示为Gen 1的膜采集的通量数据的比较,其中,Gen 2A和Gen 2B都是根据本文公开的降低的PS(聚矾)浓度、降低的PS负载、增加的孔隙度以及双层方法制备;而Gen1

仅使用降低的PS浓度、降低的PS负载以及增加的孔隙度的益处,但没有采用双层制备技术。该测试方法包括在膜的支持侧使用1.5M NaCl驱动溶液和在进料侧使用去离子水或0.5M NaCl溶液。通量作为驱动溶液随时间的质量变化而测量。如所示的,公开的双层技术与优异的通量结果相关,其可归因于与本文公开的双层技术相关的减小的厚度及其它参数和特征。特别是,所有这些参数一起作用产生优异结果。未示出的为利用双层技术制备、但没有采用降低的PS浓度、降低的PS负载以及增加的孔隙度的膜进行的实验,其比在本文示出的Gen 2A和Gen 2B样品产生显著较少的通量。同样未示出的为通过使用通过压力驱动的半透膜制备中使用的技术制备的膜产生非常低的通量。该实验中的常规RO膜产生小于1gfd的通量。

[0086] 图5描述了本文所述的双层技术制备的膜与所制备的具有单支持层的膜的通量结果的比较。产生最高通量的膜是通过首先将两层PET组合而制备的。顶层PET为1.5mil厚,基重为15g/m²,该顶层PET与厚度为2.3mil、基重为49g/m²的衬垫PET组合。较薄的顶层PET用聚砜和二甲基甲酰胺的12.5%溶液涂覆,得到21g/m²的聚砜涂层。然后使用酰基氯和胺的膜化学处理所述支持物,以制备正向渗透聚酰胺膜。膜形成后,底部PET层在组件构建之前移除。所得膜和支持物具有约35g/m²的基重和95微米的总厚度。

[0087] 该测试方法为在50℃的温度下,在膜的支持侧使用6M铵盐驱动溶液,在进料侧使用不同浓度的NaCl溶液。通量作为驱动溶液随时间的质量变化而测量。如所示的,公开的双层技术与优异的通量结果相关,其可归因于与本文公开的双层技术相关的减小的厚度及其它参数和特征。具体地,这解释了以过去不可能的方式,使用膜处理非常高盐度的进料的能力,而这是因为本文所述的膜制备技术的益处。表示0.5M进料的数据点为实验数据点,剩余数据表示使用可接受的建模技术的外推。未示出的为通过使用压力驱动的半透膜制造中使用的技术制备的膜而产生的非常低的通量。常规RO膜将在高盐度进料情况下产生可忽略的通量。

[0088] 图6表示根据一种或多种本文所述的双层技术制备的膜的SEM图。孔结构在聚合物支持层的底部区域基本是开放的,该支持层在其从衬垫层移除之前与衬垫层接合。聚酰胺屏障层、多孔支持层、最上面的PET和衬垫PET都有所显示。

[0089] 在已经描述了一些示例性实施方式的情况下,对本领域技术人员显而易见的是上述仅为解释性的而非限制性的,仅作为实例提供。本领域技术人员能够采用多种修改和其它实施方式,且都落入本发明范围内。特别是,尽管本文提供的许多实例涉及方法行为或系统元件的具体组合,应理解那些行为和元件可以其它方式组合以实现相同目的。

[0090] 应理解本文讨论的设备、系统和方法的实施方式并不限于以下说明或附图中所述的构造细节和组件设置的应用中。该设备、系统和方法能在其它实施方式中执行且以多种方式实践或进行。在此提供的具体实践的实例仅用于解释性目的,而非用于限制。特别是,与任何一个或多个实施方式相关的所讨论的行为、元件和特征不是用来将它们从任何其它实施方式中的类似角色排除。

[0091] 本领域技术人员应理解本文所述的参数和配置为示例性的,实际参数和/或配置将取决于所使用的本发明的系统和技术的特定应用。本领域技术人员仅利用常规实验,也应认识到或能确定本发明具体实施方式的等价物。因此应理解,本文所述的实施方式仅作为实例提供,且都落入所附权利要求及其等同物的范围内;本发明还可以不同于本文具体

描述的方式实施。

[0092] 此外,还应理解本发明涉及本文描述的各个特征、系统、子系统或技术以及两种或多种本文描述的特征、系统、子系统或技术的任意组合;如果特征、系统、子系统和技术不互相不一致,则认为所述两种或多种特征、系统、子系统和/或方法的任意组合都在权利要求所述的发明范围内。而且,仅就一个实施方式讨论的行为、元件和特征不应排除其在其它实施方式中的类似角色。

[0093] 本文使用的措辞和术语用于描述,不应理解为限制。本文使用的术语“多个”是指两个或更多个项目或组分。术语“包含”、“包括”、“带有”、“具有”、“含”和“涉及”(“comprising”, “including”, “carrying”, “having”, “containing”, “involving”)无论是在说明书还是权利要求等中,为开放式术语,即,是指“包括但不限于”。因此,该术语的使用是指包括其后所列的项目及其等同物以及另外的项目。对于权利要求,仅有过渡短语“由……组成”和“基本由……组成”分别为封闭或半封闭的过渡短语。权利要求中使用序数术语如“第一”、“第二”、“第三”等来修饰权利要求要素(element),并不意味着一个权利要求要素的任何优先级、在先权或次序超过另一个权利要求要素,也不意味着方法进行的时间性顺序,仅是作为标记以区分一个具有某一名称的权利要求要素与另一具有相同名称的要素(除序数术语的使用之外),从而区分所述权利要求的要素。

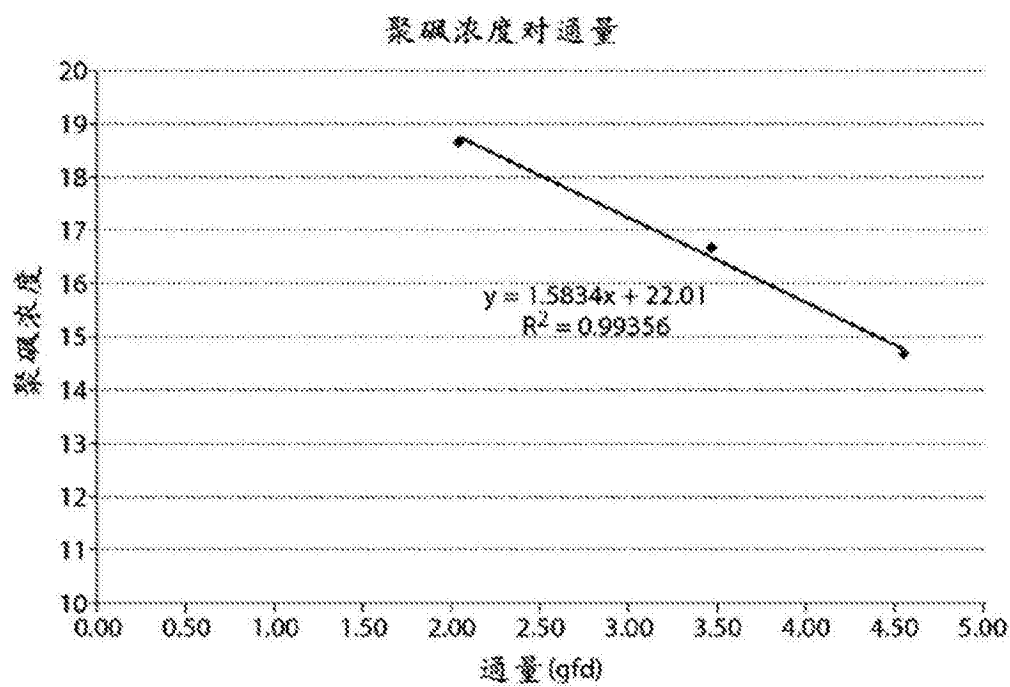


图1

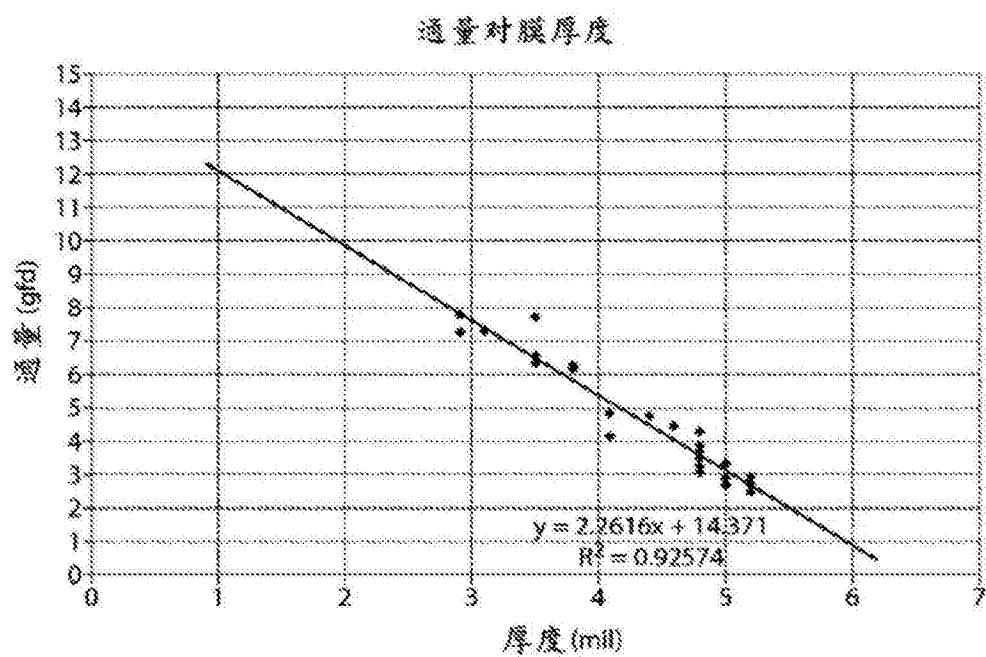


图2

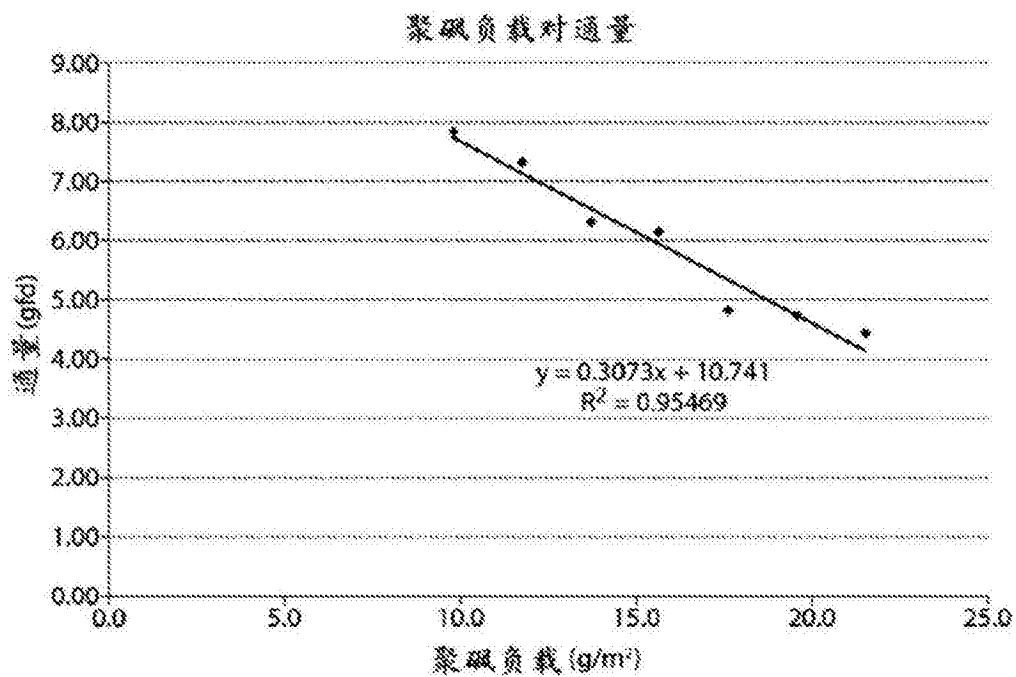


图3

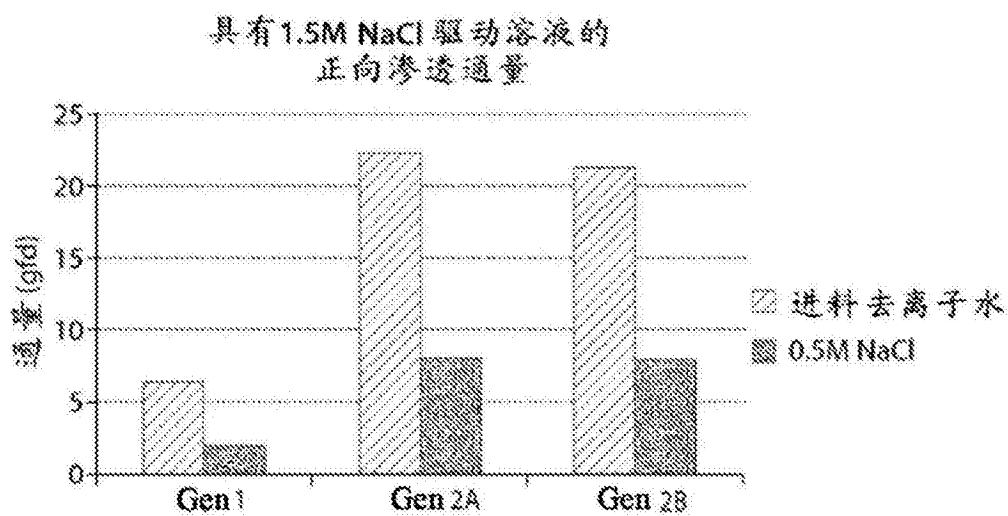


图4

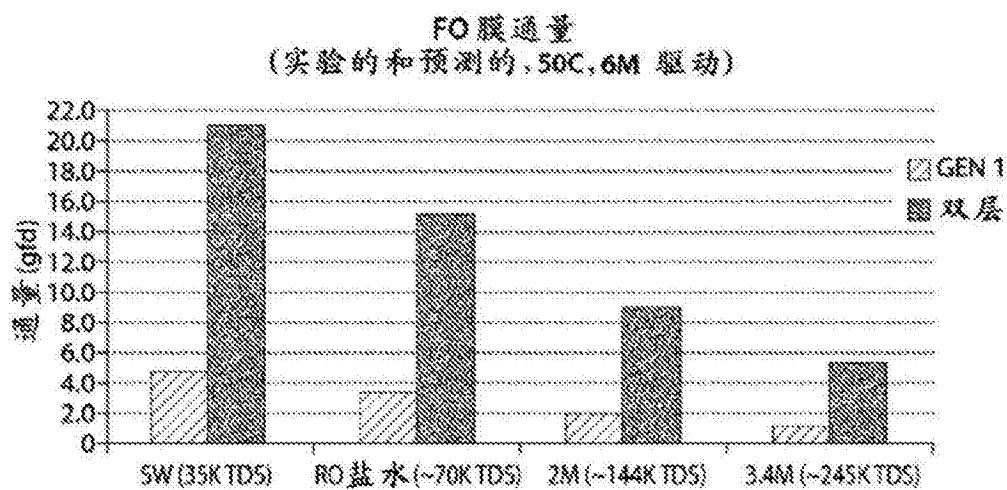


图5

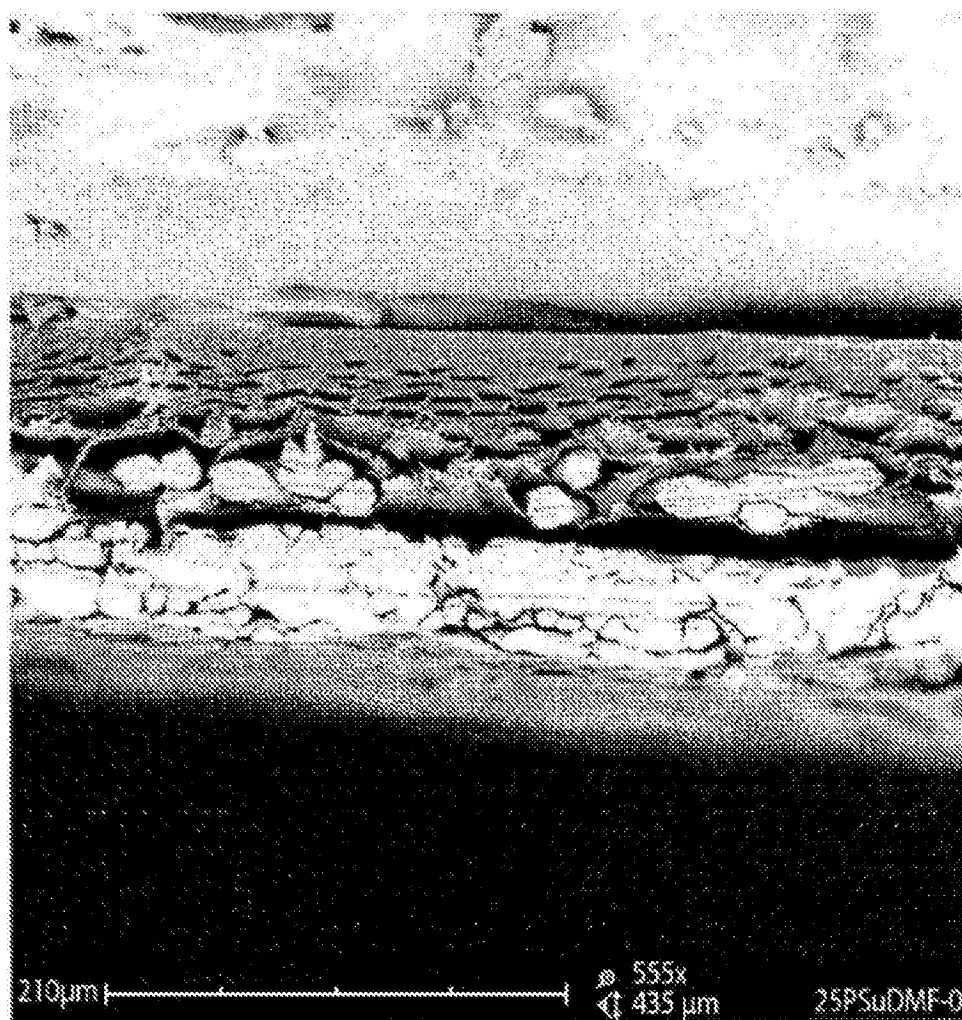


图6