



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105611993 B

(45)授权公告日 2019.02.15

(21)申请号 201480055991.1

(22)申请日 2014.05.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105611993 A

(43)申请公布日 2016.05.25

(30)优先权数据

13188227.6 2013.10.11 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.04.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/060629 2014.05.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/051928 EN 2015.04.16

(73)专利权人 索尔维特殊聚合物意大利有限公司

地址 意大利米兰

(72)发明人 A.桑圭内蒂 E.迪尼科洛 Y.M.李
E.德里奥利 崔兆亮
N.T.哈桑基亚德 S.Y.李(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 周李军 徐厚才

(51)Int.Cl.

B01D 67/00(2006.01)

B01D 71/32(2006.01)

B01D 71/80(2006.01)

(56)对比文件

CN 101678279 A, 2010.03.24,

US 5013339 A, 1991.05.07,

CN 102762285 A, 2012.10.31,

WO 2013107822 A1, 2013.07.25,

审查员 顾全

权利要求书3页 说明书14页

(54)发明名称

用于制造氟聚合物膜的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于制造氟聚合物膜的方法,所述方法包括以下步骤:(i)提供组合物[组合物(C)],该组合物包含以下各项,优选由以下各项组成:-至少一种氟聚合物[聚合物(F)],-水溶性液体介质[介质(M_{WS})],该液体介质包含选自下组的至少一种溶剂,优选地由选自下组的至少一种溶剂组成,该组由具有式(I-de)的二酯、具有式(I-ea)的酯酰胺以及具有式(I-da)的二酰胺组成: $R^1(O=)CO-A_{de}-OC(=O)R^2(I-de)R^1O(O=)C-A_{ea}-C(=O)NR^3R^4(I-ea)R^5R^6N(O=)C-A_{da}-C(=O)NR^5R^6(I-da)$ 其中:-R¹和R²,彼此相同或不同,独立地选自自由C₁-C₂₀烃基组成的组;-R³、R⁴、R⁵和R⁶,彼此相同或不同,独立地选自下组,该组由以下各项组成:氢、可能取代的C₁-C₃₆烃基,应理解R³、R⁴、R⁵和R⁶可以是包括结合到其上的氮原子的环状部分的一部分,所述环状部分是可能取代的和/或可能包含一个或多于一个额外的杂原

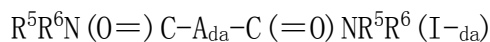
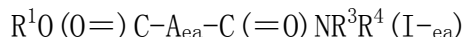
子,-A_{de}是包含一个或多个醚氧原子的C₃-C₁₀二价亚烷基,-A_{ea}和A_{da},彼此相同或不同,独立地是C₃-C₁₀二价亚烷基,任选地包含一个或多个醚氧原子和/或一个或多个官能侧基;(ii)在至少100℃的温度下处理该组合物(C)由此提供薄膜;(iii)将在步骤(ii)中提供的该薄膜冷却至低于50℃的温度;(iv)使在步骤(iii)中提供的该薄膜与非溶剂介质[介质(M_{NS})]接触由此提供氟聚合物膜;并且(v)任选地,干燥在步骤(iv)中提供的该氟聚合物膜。

1. 一种用于制造氟聚合物膜的方法,所述方法包括以下步骤:

(i) 提供一种组合物即组合物 (C), 该组合物 (C) 包含以下各项:

-至少一种氟聚合物即聚合物 (F),

-水溶性液体介质即介质 (M_{WS}), 该介质 (M_{WS}) 包含选自下组的至少一种溶剂, 该组由具有式 (I-ea) 的酯酰胺以及具有式 (I-da) 的二酰胺组成:



其中:

- R^1 独立地选自由 C_1 - C_{20} 烃基组成的组;

- R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 ,彼此相同或不同,独立地选自下组,该组由以下各项组成:氢、可能取代的 C_1 - C_{36} 烃基,应理解 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 可以是包括结合到其上的氮原子的环状部分的一部分,所述环状部分是可能取代的和/或可能包含一个或多个额外的杂原子,

- A_{ea} 和 A_{da} ,彼此相同或不同,独立地是 C_3 - C_{10} 二价亚烷基,任选地包含一个或多个醚氧原子和/或一个或多个官能侧基;

(ii) 在至少100°C的温度下处理该组合物 (C) 由此提供薄膜;

(iii) 将在步骤 (ii) 中提供的该薄膜冷却至低于50°C的温度;

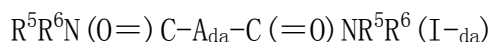
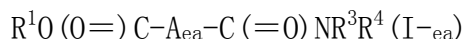
(iv) 使在步骤 (iii) 中提供的该薄膜与非溶剂介质即介质 (M_{NS}) 接触由此提供氟聚合物膜;并且

(v) 任选地,干燥在步骤 (iv) 中提供的该氟聚合物膜。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述组合物 (C) 由以下各项组成:

-至少一种氟聚合物即聚合物 (F),

-水溶性液体介质即介质 (M_{WS}), 该介质 (M_{WS}) 包含选自下组的至少一种溶剂, 该组由具有式 (I-ea) 的酯酰胺以及具有式 (I-da) 的二酰胺组成:



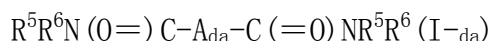
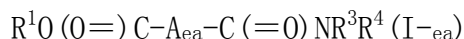
其中:

- R^1 独立地选自由 C_1 - C_{20} 烃基组成的组;

- R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 ,彼此相同或不同,独立地选自下组,该组由以下各项组成:氢、可能取代的 C_1 - C_{36} 烃基,应理解 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 可以是包括结合到其上的氮原子的环状部分的一部分,所述环状部分是可能取代的和/或可能包含一个或多个额外的杂原子,

- A_{ea} 和 A_{da} ,彼此相同或不同,独立地是 C_3 - C_{10} 二价亚烷基,任选地包含一个或多个醚氧原子和/或一个或多个官能侧基。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述介质 (M_{WS}) 由选自下组的至少一种溶剂组成,该组由具有式 (I-ea) 的酯酰胺以及具有式 (I-da) 的二酰胺组成:



其中:

- R^1 独立地选自由 C_1 - C_{20} 烃基组成的组;

- R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 ,彼此相同或不同,独立地选自下组,该组由以下各项组成:氢、可能取代

的C₁-C₃₆烃基,应理解R³、R⁴、R⁵和R⁶可以是包括结合到其上的氮原子的环状部分的一部分,所述环状部分是可能取代的和/或可能包含一个或多个额外的杂原子,

-A_{ea}和A_{da},彼此相同或不同,独立地是C₃-C₁₀二价亚烷基,任选地包含一个或多个醚氧原子和/或一个或多个官能侧基。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中该聚合物(F)包含衍生自至少一种氟化单体即单体(F)的重复单元。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中该聚合物(F)是选自下组,该组由以下各项组成:

-聚合物(F-1),包含衍生自偏二氟乙烯(VDF)以及任选地衍生自至少一种不同于VDF的氟化单体的重复单元;以及

-聚合物(F-2),包含衍生自至少一种选自四氟乙烯(TFE)和三氟氯乙烯(CTFE)的氟化单体、以及衍生自至少一种选自乙烯、丙烯以及异丁烯的氢化单体的重复单元,任选地含有一种或多种额外的共聚单体,典型地其量为基于TFE和/或CTFE以及所述一种或多种氢化单体的总量按摩尔计从0.01%至30%。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中该介质(M_{WS})包含选自下组的至少一种溶剂,该组由具有式(I-ea)的酯酰胺以及具有式的(I-da)的二酰胺组成,其中在式(I-ea)中的A_{ea}以及在式(I-da)中的A_{da},彼此相同或不同,是支链的C₃-C₁₀二价亚烷基。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其中该介质(M_{WS})由选自下组的至少一种溶剂组成,该组由具有式(I-ea)的酯酰胺以及具有式的(I-da)的二酰胺组成,其中在式(I-ea)中的A_{ea}以及在式(I-da)中的A_{da},彼此相同或不同,是支链的C₃-C₁₀二价亚烷基。

8. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤(ii)中该组合物(C)通过使用铸造工艺进行处理。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中在步骤(ii)中该组合物(C)通过铸造到平坦的支持基底上进行处理由此提供平坦的薄膜。

10. 根据权利要求8所述的方法,其中在步骤(ii)中该组合物(C)通过铸造到管状支持基底上进行处理由此提供管状薄膜。

11. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤(iii)中冷却是使在步骤(ii)中提供的该薄膜暴露在典型地具有高于10%的相对湿度的空气中,在低于50℃的温度下进行。

12. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤(iii)中冷却是使在步骤(ii)中提供的该薄膜暴露在典型地具有高于50%的相对湿度的空气中,在低于50℃的温度下进行。

13. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤(iii)中冷却是使在步骤(ii)中提供的该薄膜暴露在典型地具有高于10%的相对湿度的空气中,在低于30℃的温度下进行。

14. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤(iii)中冷却是使在步骤(ii)中提供的该薄膜暴露在典型地具有高于50%的相对湿度的空气中,在低于30℃的温度下进行。

15. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤(iii)中冷却是通过使在步骤(ii)中提供的该薄膜与液体介质在低于50℃的温度下接触来进行。

16. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤(iii)中冷却是通过使在步骤(ii)中提供的该薄膜与液体介质在低于30℃的温度下接触来进行。

17. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤(iv)中使在步骤(iii)中提供的该薄膜

与非溶剂介质即介质 (M_{NS}) 接触,所述介质 (M_{NS}) 包含水和/或至少一种选自下组的溶剂,该组由具有式 (I-ea) 的酯酰胺以及具有式 (I-da) 的二酰胺组成。

18. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤 (v) 中在至少30℃的温度下干燥该氟聚合物膜。

19. 一种氟聚合物膜,通过根据权利要求1至18中任一项所述的方法可获得的。

20. 根据权利要求19所述的氟聚合物膜,所述膜是对称膜亦或不对称膜。

21. 根据权利要求19或20所述的氟聚合物膜作为滤膜的用途。

22. 根据权利要求19或20所述的氟聚合物膜用于制造电化学装置的间隔膜的用途。

用于制造氟聚合物膜的方法

[0001] 本申请要求于2013年10月11日提交的欧洲申请号13188227.6的优先权,出于所有的目的该申请的全部内容通过引用结合在此。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种用于制造氟聚合物膜的方法。

背景技术

[0003] 包括聚偏二氟乙烯 (PVDF) 和乙烯-三氟氯乙烯共聚物 (ECTFE) 的氟化聚合物由于其良好的热稳定性、耐化学性、优异的可加工性以及方便控制由此提供的膜的孔隙率和形态而广泛用于微滤膜和超滤膜的制备。

[0004] 膜通过使用氟化聚合物在合适的溶剂中的溶液来典型地制造。根据已知的技术,将透明的聚合物溶液沉淀为两个相:一种形成膜基质的固态的富聚合物的相,以及一种形成膜孔的液态的贫聚合物的相。聚合物从溶液中沉淀能够以若干种方式实现,比如冷却、溶剂蒸发、通过浸入水中沉淀、或者从气相中吸收水。如果沉淀迅速,则成孔液滴趋向于较小并且形成的膜明显地不对称。如果沉淀缓慢,则成孔液滴趋向于附聚而铸造溶液仍为流态,这样使得最终的孔相对较大并且膜结构更对称。

[0005] 在这些技术中,然而提供稳定且均匀的氟化聚合物溶液作为起始材料仍然是关键。

[0006] 绝大多数氟化聚合物可以容易地溶解在适合的溶剂中以形成稳定的溶液。这些溶剂包括N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砷 (DMSO) 以及邻苯二甲酸酯。

[0007] 关于NMP、DMF和DMAc,它们多年来在PVDF膜的制造中用于基于溶液的中空纤维纺丝法中一直是行业中选择的溶剂,这些溶剂现在面临环境和安全问题,考虑到与其处理相关的安全风险以及在环境中的可能的泄漏/排放,所以探索代替方案。

[0008] 例如,NMP已经值得注意地根据欧洲法规 (EC) 编号1272/2008以危险类别Repr.1B 代码H360D (可能损害未出生的婴儿)、眼睛刺激性2代码H319、STOT SE 3代码H335、皮肤刺激性2H315分类并且根据欧洲指令67/548/EEC它被分类为Reprotoxic Cat2代码R61,Xi代码R36/37/38。此外,它被提交至有毒物质排放清单 (Toxic Release Inventory) (SARA标题III第313部分)。

[0009] 类似地,DMAc被法规 (EC) 编号1272/2008在附录VI,第3部分,表3.1 (有害物质统一分类和标识清单) 中的索引编号616-011-00-4涵盖为生殖毒性类别1B (H360D: “可能损害未出生的婴儿”)。在法规 (EC) 编号1272/2008的附录VI,第3部分,表3.2 (从附录I至指令67/548/EEC的有害物质统一分类和标识清单) 中的相应分类是生殖毒性类别2 (R61: “可能对未出生的婴儿造成损害”)。

[0010] 此外,根据法规 (EC) 编号1272/2008,DMF已经被分类为生殖毒性类别1B (H360D: “可能损害未出生的婴儿”) 并且包括在附录VI,第3部分 (索引编号616-001-00-X), 表3.1

(有害物质统一分类和标识清单)中。在法规(EC)编号1272/2008的附录VI,第3部分,表3.2(从附录I至指令67/548/EEC的有害物质统一分类和标识清单)中的相应分类是生殖毒性类别2(R61:“可能对未出生的婴儿造成损害”)。

[0011] 本发明因此提供了一种用于避免在使用NMP、DMF、DMAc、邻苯二甲酸酯或其他类似的溶剂时产生的环境和安全问题的解决方案并且提供了一种用于制造膜的替代方法。

[0012] 发明概述

[0013] 现在已经发现具有出色的机械特性和水通量特性的氟聚合物膜可以根据本发明的方法通过有利地使用具有积极的环境特征的水溶性液体容易地制造。

[0014] 在第一实例中,本发明涉及一种用于制造氟聚合物膜的方法,所述方法包括以下步骤:

[0015] (i) 提供组合物[组合物(C)],该组合物包含以下各项,优选由以下各项组成:

[0016] -至少一种氟聚合物[聚合物(F)],

[0017] -水溶性液体介质[介质(M_{WS})],该液体介质包含选自下组的至少一种溶剂,优选地由选自下组的至少一种溶剂组成,该组由具有式(I_{-de})的二酯、具有式(I_{-ea})的酯酰胺以及具有式(I_{-da})的二酰胺组成:

[0018] $R^1(O=)CO-A_{de}-OC(=O)R^2(I_{-de})$

[0019] $R^1O(O=)C-A_{ea}-C(=O)NR^3R^4(I_{-ea})$

[0020] $R^5R^6N(O=)C-A_{da}-C(=O)NR^5R^6(I_{-da})$

[0021] 其中:

[0022] -R¹和R²,彼此相同或不同,独立地选自由C₁-C₂₀烃基组成的组;

[0023] -R³、R⁴、R⁵和R⁶,彼此相同或不同,独立地选自下组,该组由以下各项组成:氢、可能取代的C₁-C₃₆烃基,应理解R³、R⁴、R⁵和R⁶可以是包括结合到其上的氮原子的环状部分的一部分,所述环状部分是可能取代的和/或可能包含一个或多个额外的杂原子,

[0024] -A_{de}是包含一个或多个醚氧原子的C₃-C₁₀二价亚烷基,

[0025] -A_{ea}和A_{da},彼此相同或不同,独立地是C₃-C₁₀二价亚烷基,任选地包含一个或多个醚氧原子和/或一个或多个官能侧基;

[0026] (ii) 在至少100°C的温度下处理该组合物(C)由此提供薄膜;

[0027] (iii) 将在步骤(ii)中提供的该薄膜冷却至低于50°C的温度;

[0028] (iv) 使在步骤(iii)中提供的该薄膜与非溶剂介质[介质(M_{NS})]接触由此提供氟聚合物膜;并且

[0029] (v) 任选地,干燥在步骤(iv)中提供的该氟聚合物膜。

[0030] 已经发现该聚合物(F)可以有利地在至少100°C的温度下溶解于介质(M_{WS})中,由此提供一种均匀的组合物(C),该组合物可以有利地被加工成均匀的薄膜。如此获得的薄膜还可以有利地通过冷却至低于50°C的温度来固化。然后可以通过使所述薄膜与介质(M_{NS})接触从其去除介质(M_{WS}),由此成功地提供氟聚合物膜。

[0031] 在第二实例中,本发明涉及一种通过本发明的方法可获得的氟聚合物膜。

[0032] 在第三实例中,本发明涉及本发明的氟聚合物膜作为滤膜的用途。

[0033] 该滤膜可以是液体滤膜如水滤膜亦或气体滤膜。

[0034] 在第四实例中,本发明涉及本发明的氟聚合物膜用来制备用于电化学装置的分隔

膜的用途。

[0035] 本发明的用于电化学装置的分隔膜有利地是通过使本发明的氟聚合物膜与一种或多种电解质接触可获得的。

[0036] 用于电化学装置的适合的分隔膜的非限制性实例值得注意地包括用于二次电池的分隔膜、优选地用于锂离子电池的分隔膜。

[0037] 术语“膜”在此以其通常的含义使用，即它是指离散的、总体上薄的界面，该界面节制了与它接触的化学物质种的渗透，所述膜含有有限尺寸的孔。

[0038] 总体上膜的特征在于它们的平均孔径和平均孔隙率。

[0039] 用于测定多孔膜中平均孔径的合适的技术是例如在由Noyes出版社1990年PORTER, Mark C. 编辑的工业膜技术手册70-78页中描述的。

[0040] 用于测定多孔膜中平均孔隙率的合适的技术是例如在SMOLDERS, K., 等人的膜蒸馏术语. 脱盐. 1989, 第72卷, 249-262页中描述的。

[0041] 含有遍及其厚度均匀分布的孔的膜通常被称为对称(或各向同性)的膜; 含有遍及其厚度非均匀分布的孔的膜通常被称为不对称(或各向异性)的膜。

[0042] 膜可以呈平坦的膜的形式或者呈管状膜的形式。

[0043] 管状膜典型地具有大于3mm的直径。具有包括在0.5mm与3mm之间的直径的管状膜典型地被称为毛细管膜。具有小于0.5mm的直径的管状膜典型地被称为中空纤维膜。

[0044] 在要求高通量时，平坦的膜一般是优选的，而在其中要求具有高表面积的紧凑型模块的应用中，中空纤维膜是特别有利的。

[0045] 取决于它们的具体应用，还可以将膜支撑到基底上以便改进它们的机械耐受性。

[0046] 该基底总体上是由对由此提供的膜的选择性具有最小影响的材料制成。

[0047] 为了本发明的目的，术语“氟聚合物[聚合物(F)]”应理解为是指包含衍生自至少一种氟化单体[单体(F)]的重复单元的氟聚合物。

[0048] 通过术语“氟化单体[单体(F)]”，它在此旨在表示包含至少一个氟原子的烯键式不饱和的单体。

[0049] 术语“至少一种氟化单体”应理解为是指聚合物(F)可以包含衍生自一种或多种一种氟化单体的重复单元。在本文的其余部分，表述“氟化单体”为了本发明的目的应理解为是复数和单数形式均可，即它们表示一种或多种如以上定义的氟化单体二者。

[0050] 单体(F)可以进一步包含一个或多个其他卤素原子(Cl、Br、I)。如果单体(F)不含氢原子，则将其指定为全(卤)氟单体[单体(F_F)]。如果单体(F)包含至少一个氢原子，则将其指定为含氢的氟化单体[单体(F_H)]。

[0051] 合适的单体(F)的非限制性实例值得注意地包括以下各项：

[0052] -C₃-C₈全氟烯烃，如四氟乙烯(TFE)和六氟丙烯(HFP)；

[0053] -C₂-C₈氢化的氟烯烃，如氟乙烯、偏二氟乙烯(VDF)和1,2-二氟乙烯以及三氟乙烯(TrFE)；

[0054] -具有式CH₂=CH-R_{F0}的全氟烷基乙烯，其中R_{F0}是C₁-C₆全氟烷基；

[0055] -氯代-和/或溴代-和/或碘代-C₂-C₆氟烯烃，如三氟氯乙烯(CTFE)；

[0056] -具有式CF₂=CFOR_{F1}的(全)氟烷基乙烯基醚，其中R_{F1}是C₁-C₆氟代-或全氟烷基，例如CF₃、C₂F₅、C₃F₇；

[0057] -CF₂=CFOX₀ (全) 氟-氧烷基乙烯基醚, 其中X₀是C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂氧烷基或包含一个或多个醚基的C₁-C₁₂ (全) 氟氧烷基, 如全氟-2-丙氧基-丙基;

[0058] -具有式CF₂=CFOCF₂OR_{f2}的 (全) 氟烷基乙烯基醚, 其中R_{f2}是C₁-C₆氟代-或全氟烷基, 例如CF₃、C₂F₅、C₃F₇, 或包含一个或多个醚基的C₁-C₆ (全) 氟氧烷基, 如-C₂F₅-O-CF₃;

[0059] -具有式CF₂=CFOY₀的官能的 (全) 氟代-氧烷基乙烯基醚, 其中Y₀是C₁-C₁₂烷基或 (全) 氟烷基、C₁-C₁₂氧烷基或包含一个或多个醚基的C₁-C₁₂ (全) 氟氧烷基, 并且Y₀包含羧酸或磺酸基团, 呈其酸、酰基卤或盐的形式; 以及

[0060] -氟间二氧杂环戊烯, 优选全氟间二氧杂环戊烯。

[0061] 该聚合物 (F) 可以进一步包含至少一种氢化单体[单体 (H)]。

[0062] 通过术语“氢化单体[单体 (H)]”, 它在此旨在表示包含至少一个氢原子并且不含氟原子的烯键式不饱和的单体。

[0063] 术语“至少一种氢化单体”应理解为是指该聚合物 (F) 可以包含衍生自一种或多于一种氢化单体的重复单元。在本文的其余部分, 表述“氢化单体”为了本发明的目的应理解是复数和单数形式均可, 即它们表示一种或多于一种如以上定义的氢化单体二者。

[0064] 值得注意地, 适合的单体 (H) 的非限制性实例包括, 非氟化单体如乙烯、丙烯, 乙烯基单体如乙酸乙烯酯, (甲基) 丙烯酸单体以及苯乙烯单体如苯乙烯和对-甲基苯乙烯。

[0065] 该聚合物 (F) 可以是半晶质的或无定形的。

[0066] 术语“半晶质的”在此旨在表示具有, 如根据ASTM D3418-08测量的, 从10J/g至90J/g、优选地从30J/g至80J/g、更优选地从35J/g至75J/g的熔解热的聚合物 (F)。

[0067] 术语“无定形的”在此旨在表示具有, 如根据ASTM D-3418-08测量的, 小于5J/g、优选小于3J/g、更优选小于2J/g的熔解热的聚合物 (F)。

[0068] 聚合物 (F) 优选地是半晶质的。

[0069] 聚合物 (F) 优选地是选自以下各项组成的组:

[0070] -聚合物 (F-1), 包含衍生自偏二氟乙烯 (VDF) 以及任选地衍生自至少一种不同于VDF的氟化单体的重复单元; 以及

[0071] -聚合物 (F-2), 包含衍生自至少一种选自四氟乙烯 (TFE) 和三氟氯乙烯 (CTFE) 的氟化单体、以及衍生自至少一种选自乙烯、丙烯以及异丁烯的氢化单体的重复单元, 任选地含有一种或多种额外的共聚单体, 典型地其量为基于TFE和/或CTFE以及所述一种或多种氢化单体的总量按摩尔计从0.01%至30%。

[0072] 该聚合物 (F-1) 优选地包含:

[0073] (a') 按摩尔计至少60%、优选地按摩尔计至少75%、更优选地按摩尔计至少85%的偏二氟乙烯 (VDF);

[0074] (b') 任选地, 按摩尔计从0.1%至15%、优选地按摩尔计从0.1%至12%、更优选地按摩尔计从0.1%至10%的氟化单体, 该氟化单体选自乙烯基氟 (VF₁)、三氟氯乙烯 (CTFE)、六氟丙烯 (HFP)、四氟乙烯 (TFE)、三氟乙烯 (TrFE)、全氟甲基乙烯基醚 (PMVE) 以及由其形成的混合物; 以及

[0075] (c') 任选地, 按摩尔计从0.01%至20%、优选按摩尔计从0.05%至18%、更优选按摩尔计从0.1%至10%的至少一种氢化共聚单体。

[0076] 该聚合物 (F-1) 的氢化共聚单体 (c') 优选地选自由 (甲基) 丙烯酸单体组成的组。

[0077] 该聚合物 (F-1) 更优选地包含：

[0078] (a') 按摩尔计至少60%、优选地按摩尔计至少75%、更优选地按摩尔计至少85%的偏二氟乙烯 (VDF)；

[0079] (b') 按摩尔计从0.1%至15%、优选地按摩尔计从0.1%至12%、更优选地按摩尔计从0.1%至10%的氟化单体，该氟化单体选自乙烯基氟 (VF₁)、三氟氯乙烯 (CTFE)、六氟丙烯 (HFP)、四氟乙烯 (TFE)、三氟乙烯 (TrFE)、全氟甲基乙烯基醚 (PMVE) 以及由其形成的混合物；以及

[0080] (c') 任选地，按摩尔计从0.01%至20%、优选按摩尔计从0.05%至18%、更优选按摩尔计从0.1%至10%的至少一种氢化共聚单体。

[0081] 该聚合物 (F-2) 优选地包含衍生自乙烯 (E) 以及三氟氯乙烯 (CTFE) 和四氟乙烯 (TFE) 中的至少一种的重复单元。

[0082] 其中氟化单体是三氟氯乙烯 (CTFE) 并且氢化单体是乙烯 (E) 的聚合物 (F-2) 将在此处以下被指定为ECTFE共聚物；其中氟化单体是四氟乙烯 (TFE) 并且氢化单体是乙烯 (E) 的聚合物 (F-2) 将在此处以下被指定为ETFE共聚物。

[0083] 该聚合物 (F-2) 更优选地包含：

[0084] (a) 按摩尔计从30%至60%、优选地按摩尔计从35%至55%的乙烯 (E)；

[0085] (b) 按摩尔计从50%至70%，优选按摩尔计从55%至65%的至少一种氟化单体，该氟化单体选自三氟氯乙烯 (CTFE) 和四氟乙烯 (TFE)；以及

[0086] (c) 基于单体 (a) 和 (b) 的总量，按摩尔计从0.01至5%、优选地按摩尔计从0.05%至2.5%的一种或多种额外的共聚单体。

[0087] 该聚合物 (F-2) 的共聚单体 (c) 优选地选自由氢化单体组成的组、优选地选自由 (甲基) 丙烯酸单体组成的组。

[0088] 在聚合物 (F-2) 中，优选的是ECTFE共聚物，即乙烯和CTFE以及任选地第三共聚单体的共聚物。

[0089] 在本发明的方法中适合的ECTFE聚合物典型地具有最多250℃的熔融温度。该ECTFE聚合物典型地具有至少120℃、优选地至少150℃的熔融温度。

[0090] 根据ASTM D3418，通过差示扫描量热法 (DSC) 以10℃/min的加热速率确定该熔融温度。

[0091] 已经发现给出特别良好结果的ECTFE聚合物是基本上由衍生自以下各项的重复单元组成的那些：

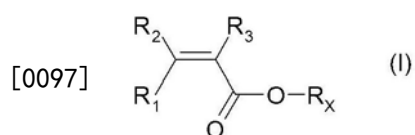
[0092] (a) 按摩尔计从35%至55%的乙烯 (E)；

[0093] (b) 按摩尔计从55%至65%的三氟氯乙烯 (CTFE)。

[0094] 导致重复单元不同于上述那些的端链、缺陷或少量单体杂质仍可包含在优选的ECTFE中，而不影响该材料的特性。

[0095] 该聚合物 (F) 典型地通过悬浮液或者乳液聚合方法制造。

[0096] 该 (甲基) 丙烯酸单体优选符合此处以下式 (I)：



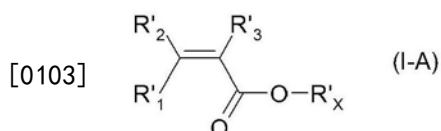
[0098] 其中：

[0099] $-R_1$ 、 R_2 和 R_3 ，彼此相同或不同，独立地选自氢原子和 C_1 - C_3 烷基，并且

[0100] $-R_x$ 是氢原子或包含至少一个羟基的 C_1 - C_5 烷基。

[0101] 聚合物(F)中的衍生自(甲基)丙烯酸单体的重复单元的平均摩尔百分数的确定可以通过任何合适的方法来进行。值得注意地可以提及非常适于例如测定丙烯酸含量的酸碱滴定法、适于在侧链中包含脂肪氢原子的(甲基)丙烯酸单体的量化的NMR法、基于在聚合物(F)制造过程中所加入的总的(甲基)丙烯酸单体以及未反应的残余(甲基)丙烯酸单体的重量平衡法。

[0102] 该(甲基)丙烯酸单体更优选地符合在此以下的式(I-A)：



[0104] 其中：

[0105] $-R'_1$ 、 R'_2 和 R'_3 是氢原子，并且

[0106] $-R'_x$ 是氢原子或包含至少一个羟基的 C_1 - C_5 烷基。

[0107] 如以上所定义的具有式(I)的合适的(甲基)丙烯酸单体的非限制性实例包括，值得注意地，丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟乙基己基酯。

[0108] 为了本发明的目的，术语“水溶性液体介质[介质(M_{ws})]”应理解为是指是在20℃具有基于水的总体积按体积计至少10%、优选地按体积计至少50%、更优选地按体积计至少80%的水溶解度的一种或多种液体溶剂。

[0109] 术语“液体”应理解为是指是在20℃在大气压下呈其液态的物质。

[0110] 术语“溶剂”在此是以其通常的含义使用，即，它是指能够溶解另一种物质(溶质)以形成在分子水平上均匀分散的混合物的物质。在聚合物溶质的情况下，惯例是指在生成的混合物是透明的并且在该系统中没有可见的相分离时，聚合物在溶剂中的溶液。发生相分离的点，经常称为“浊点”，是由于聚合物聚集体的形成溶液变得混浊或浑浊的那个点或溶液变成凝胶的那个点。

[0111] 术语“凝胶”在此以其通常的含义使用，即它是指是在改变含有它的容器的位置后不流动的物质。

[0112] 术语“溶解度”在此被定义为以每体积的水中的溶剂体积的方式测量的一种或多种溶剂的最大量，该溶剂在给定的温度下溶解于水从而提供透明的、均匀的溶液而在该系统中不存在任何相分离。

[0113] 已经根据ASTM D1722-84标准程序测量溶解度。

[0114] 在式(I-de)和(I-ea)中， R^1 和 R^2 ，彼此相同或不同，优选地选自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 芳基、 C_1 - C_{20} 烷芳基、 C_1 - C_{20} 芳烷基以及它们的混合物组成的组。

[0115] 表述“ C_1 - C_{20} 烷基”根据其通常的含义使用并且它值得注意地涵盖具有从1至20个碳原子并且优选从1或2至10个碳原子的直链、环状、支链的饱和的烃链。

[0116] 表述“ C_1 - C_{20} 芳基”根据其通常的含义使用并且它值得注意地涵盖包含从6至12个碳原子的芳香族单环或多环基团、优选单环或二环基团、优选苯基或萘基。

[0117] 表述“C₁-C₂₀芳烷基”根据其通常的含义使用并且它涵盖包含一个或多个一个芳香族单环或多环基团作为取代基的直链、支链或环状的饱和的烃基,如值得注意地苄基。

[0118] 表述“C₁-C₂₀烷芳基”根据其通常的含义使用并且它涵盖包含一个或多个一个烷基作为取代基的芳香族单环或多环基团,例如一个或多个一个具有从1至14个碳原子并且优选从1或2至10个碳原子的直链、环状、支链的饱和的烃链。

[0119] 在式(I-de)和(I-ea)中,R¹和R²,彼此相同或不同,优选地选自由以下各项组成的组:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、2-乙基-丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、环戊基、正己基、异己基、仲己基、2-乙基己基、仲庚基、3-甲基-己基、4-甲基-己基、1-乙基-戊基、2-乙基-戊基、3-乙基-戊基、正辛基、异辛基、3-甲基-庚基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、环己基、苯基和苄基。

[0120] 在式(I-ea)和(I-da)中,R³、R⁴、R⁵和R⁶,彼此相同或不同,优选地选自下组,该组由以下各项组成:C₁-C₂₀烷基、C₁-C₂₀芳基、C₁-C₂₀烷芳基、C₁-C₂₀芳烷基,所有所述基团可能包含一个或多个一个取代基,可能具有一个或多个一个杂原子,以及包含R³和R⁴二者以及结合到其上的氮原子的环状部分,所述环状部分可能包含一个或多个一个杂原子,如氧原子或额外的氮原子。

[0121] 在式(I-ea)和(I-da)中,R³、R⁴、R⁵和R⁶,彼此相同或不同,更优选地选自由以下各项组成的组:甲基、乙基、羟乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、己基、环己基,最优选地选自由甲基、乙基和羟乙基组成的组。

[0122] 根据本发明的方法的第一实施例,该介质(M_{WS})包含选自下组的至少一种溶剂,优选由选自下组的至少一种溶剂组成,该组由以下各项组成:如以上定义的具有式(I-ea)的酯酰胺和具有式(I-da)的二酰胺。

[0123] 根据本发明的方法的此第一实施例的变体,在式(I-ea)中的A_{ea}以及在式(I-da)中的A_{da},彼此相同或不同,是支链的C₃-C₁₀二价亚烷基。

[0124] 根据此变体,在式(I-ea)中的A_{ea}以及在式(I-da)中的A_{da}优选地选自由以下各项组成的组:

[0125] -具有式-CH(CH₃)-CH₂-CH₂-(MG_a)或-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-(MG_b)的A_{MG}基团,

[0126] -具有式-CH(C₂H₅)-CH₂-(ES_a)或-CH₂-CH(C₂H₅)-(ES_b)的A_{ES}基团,以及

[0127] -它们的混合物。

[0128] 根据本发明的方法的此第一实施例的优选变体,该介质(M_{WS})包含以下各项,优选地由以下各项组成:

[0129] -至少一种具有式(I'-ea)的酯酰胺,

[0130] -任选地,至少一种具有式(I''-ea)的酯酰胺,

[0131] -任选地,至少一种具有式(I'''-ea)的酯酰胺,

[0132] -任选地,至少一种具有式(I'-da)的二酰胺,

[0133] -任选地,至少一种具有式(I''-da)的二酰胺,以及

[0134] -任选地,至少一种具有式(I'''-da)的二酰胺,

[0135] 其中:

[0136] - (I'-ea) 是 R¹O(O=)C-A_{MG}-C(=O)NR³R⁴,

- [0137] $-(I''-_{ea})$ 是 $R^1O(O=)C-A_{ES}-C(=O)NR^3R^4$,
- [0138] $-(I'''-_{ea})$ 是 $R^1O(O=)C-(CH_2)_4-C(=O)NR^3R^4$
- [0139] $-(I'-_{da})$ 是 $R^5R^6N(O=)C-A_{MG}-C(=O)NR^5R^6$,
- [0140] $-(I''-_{da})$ 是 $R^5R^6N(O=)C-A_{ES}-C(=O)NR^5R^6$, 并且
- [0141] $-(I'''-_{da})$ 是 $R^5R^6N(O=)C-(CH_2)_4-C(=O)NR^5R^6$,
- [0142] 其中:
- [0143] $-A_{MG}$ 具有式 $-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-(MG_a)$ 或 $-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-(MG_b)$,
- [0144] $-A_{ES}$ 具有式 $-CH(C_2H_5)-CH_2-(ES_a)$ 或 $-CH_2-CH(C_2H_5)-(ES_b)$; 并且其中 R^1 和 R^2 , 彼此相同或不同, 独立地选自由 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 芳基、 C_1-C_{20} 烷芳基、 C_1-C_{20} 芳烷基组成的组;
- [0145] $-R^3$ 、 R^4 、 R^5 和 R^6 , 彼此相同或不同, 选自下组, 该组由以下各项组成: C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 芳基、 C_1-C_{20} 烷芳基、 C_1-C_{20} 芳烷基, 所有所述基团可能包含一个或多个取代基, 可能具有一个或多个杂原子, 以及包含 R^3 和 R^4 二者或 R^5 和 R^6 二者以及结合到其上的氮原子的环状部分, 所述环状部分可能包含一个或多个杂原子, 如氧原子或额外的氮原子。
- [0146] 在式 $(I'-_{ea})$ 、 $(I''-_{ea})$ 、 $(I'''-_{ea})$ 、 $(I'-_{da})$ 、 $(I''-_{da})$ 以及 $(I'''-_{da})$ 中, R^1 优选地是甲基, 同时 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 , 彼此相同或不同, 优选地选自由甲基、乙基和羟乙基组成的组, 更优选地是甲基。
- [0147] 根据此变体, 该介质 (M_{WS}) 优选地包含以下各项, 更优选地由以下各项组成: 与具有式 $(I''-_{ea})$ 和 $(I'''-_{ea})$ 中任一项的任何酯酰胺和/或具有式 $(I'-_{da})$ 、 $(I''-_{da})$ 和 $(I'''-_{da})$ 中任一项的任何二酰胺结合的至少一种具有式 $(I'-_{ea})$ 的酯酰胺。
- [0148] 根据此变体, 该介质 (M_{WS}) 更优选地包含以下各项, 甚至更优选地由以下各项组成:
- [0149] (a) 酯酰胺混合物, 由以下各项组成:
- [0150] -按重量计从70%至95%的具有式 $(I'-_{ea})$ 的酯酰胺,
- [0151] -按重量计从5%至30%的具有式 $(I''-_{ea})$ 的酯酰胺, 以及
- [0152] -按重量计从0至10%的具有式 $(I'''-_{ea})$ 的酯酰胺,
- [0153] (b) 酯酰胺/二酰胺混合物, 由以下各项组成:
- [0154] -基于 $(I'-_{ea})$ 和 $(I'-_{da})$ 的总重量, 按重量计从70%至95%的具有式 $(I'-_{ea})$ 的酯酰胺以及按重量计从0.01%至10%的具有式 $(I'-_{da})$ 的二酰胺,
- [0155] -基于 $(I''-_{ea})$ 和 $(I''-_{da})$ 的总重量, 按重量计从5%至30%的具有式 $(I''-_{ea})$ 的酯酰胺以及按重量计从0.01%至10%的具有式 $(I''-_{da})$ 的二酰胺,
- [0156] -按重量计从0至10%的具有式 $(I'''-_{ea})$ 的酯酰胺和/或具有式 $(I'''-_{da})$ 的二酰胺, 或
- [0157] (c) 如以上定义的 (a) 和 (b) 的混合物。
- [0158] 其中式 $(I-_{ea})$ 中的 A_{ea} 以及式 $(I-_{da})$ 中的 A_{da} 是支链的 C_3-C_{10} 二价亚烷基的合适的介质 (M_{WS}) 的非限制性实例值得注意地包括从苏威公司可商购的 **RHODIASOLV[®]** POLARCLEAN 溶剂。
- [0159] 可以在本发明的方法的介质 (M_{WS}) 中使用的具有式 $(I-_{ea})$ 的酯酰胺和/或具有式 $(I-_{da})$ 的二酰胺可以值得注意地根据 WO 2009/092795 (罗地亚经营管理公司) 7/30/2009 的传授内容制备。
- [0160] 根据本发明的方法的第二实施例, 该介质 (M_{WS}) 包含选自下组的至少一种溶剂, 优

选自选自下组的至少一种溶剂组成,该组由以下各项组成:如以上定义的具有式(I-de)的二酯。

[0161] 根据本发明的方法的此第二实施例,在式(I-de)中的A_{de}是包含一个或多个醚氧原子的C₃-C₁₀二价亚烷基、优选地包含一个或多个醚氧原子的C₃-C₆二价亚烷基。

[0162] 根据本发明的方法的此第二实施例的第一变体,该介质(M_{WS})包含选自下组的至少一种溶剂,优选由选自下组的至少一种溶剂组成,该组由具有式(II'-de)的二酯组成:

[0163] $R^1(O=)CO-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_2CH_2-OC(=O)R^2(II'-de)$

[0164] 其中n是包括在1与2之间的整数,优选地n是2,并且R¹和R²,彼此相同或不同,是C₁-C₂₀烷基。

[0165] 具有式(II'-de)的合适的二酯的非限制性实例值得注意地包括具有式(II''-de)的那些:

[0166] $R^1(O=)CO-(CH_2-CH_2-O)_2-CH_2CH_2-OC(=O)R^2(II''-de)$

[0167] 其中R¹和R²是甲基。

[0168] 可以在本发明的方法的介质(M_{WS})中使用的具有式(II'-de)的二酯是通过西格玛-奥德里奇公司或通过东京化学工业有限公司可商购的。

[0169] 该介质(M_{WS})有利地不含二甲基亚砜(DMSO)。

[0170] 该介质(M_{WS})优选地不含根据化学品安全分类被定性为致癌、致突变或生殖毒性的溶剂(CMR溶剂);更确切地,该介质(M_{WS})有利地基本上不含N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)。

[0171] 优选的是以下介质(M_{WS}),该介质由选自下组的至少一种溶剂组成,该组由如以上定义的具有式(I-de)的二酯、具有式(I-ea)的酯酰胺以及具有式(I-da)的二酰胺组成。

[0172] 在本发明的方法的步骤(i)中,该组合物(C)典型地通过任何常规技术制造。例如,可以将介质(M_{WS})添加到聚合物(F)中,或者优选地,可以将聚合物(F)添加到介质(M_{WS})中,或者甚至可以将聚合物(F)和介质(M_{WS})同时组合。

[0173] 可以使用任何适合的混合设备。优选地,选择混合设备以减少夹带在组合物(C)中的空气的量,这种夹带可能导致最终膜中的缺陷。可以方便地在密封容器中,任选地保持在惰性气氛下进行该聚合物(F)与该介质(M_{WS})的混合。已发现惰性气氛并且更确切地说是氮气氛尤其有利于制造组合物(C)。

[0174] 组合物(C)典型地包含至少一种聚合物(F),其量是基于组合物(C)的总重量按重量计至少10%、优选地按重量计至少15%。组合物(C)典型地包含至少一种聚合物(F),其量是基于组合物(C)的总重量按重量计最多35%、优选地按重量计最多30%。

[0175] 组合物(C)可含有一种或多种额外组分,比如成孔剂、成核剂、填充剂以及类似物。

[0176] 成孔剂典型地被添加到组合物(C)中,其量的范围通常是按重量计从0.1%至5%、优选按重量计从0.5%至3%。合适的成孔剂是例如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚乙二醇(PEG),其中PVP是优选的。

[0177] 在本发明的方法的步骤(iv)中,通常从该介质(M_{NS})中的氟聚合物膜中至少部分地(如果不是完全地)除去成孔剂。

[0178] 进而,此外,能够以通常低于达到浊点所需要的水平的量,基于组合物(C)的总重量,典型地按重量计小于40%、优选地按重量计小于25%,将用于聚合物(F)的有限量的非

溶剂介质添加到在本发明的方法的步骤(i)中提供的组合物(C)中。此种非溶剂介质将通常与在本发明方法的步骤(iv)中使用的非溶剂介质相同。

[0179] 不受此理论所束缚,通常应理解将非溶剂介质加入到组合物(C)中将增加在本发明方法的步骤(iv)中的去混合/聚沉的速率,由此提供更有利的膜形态。

[0180] 在本发明方法的步骤(ii)中,组合物(C)的加工温度应该是至少100℃这样使得组合物(C)能够保持足够的溶解度和粘性特性。

[0181] 在本发明方法的步骤(ii)中,可以使用常规技术用于处理组合物(C)由此提供薄膜。

[0182] 在本发明方法的步骤(ii)中,该组合物(C)典型地通过使用铸造工艺处理。

[0183] 在本发明方法的步骤(ii)中,该组合物(C)通常在至少100℃的温度下典型地通过以下步骤来处理:搅拌由此提供透明的均匀组合物(C),随后铸造如此得到的组合物(C)由此提供薄膜。

[0184] 在本发明方法的步骤(ii)中,在至少100℃、优选地至少120℃、更优选地至少140℃的温度下处理该组合物(C)。典型地在有利地小于250℃、优选地小于220℃、更优选小于190℃的温度下处理该组合物(C)。

[0185] 在本发明方法的步骤(ii)中,取决于组分的溶解速率、温度、混合装置的效率、组合物(C)的粘度、以及类似因素,在搅拌过程中获得透明的均匀组合物(C)所需要的混合时间可以广泛地变化。

[0186] 在本发明方法的步骤(ii)中,在至少100℃的温度下聚合物(F)在介质(M_{WS})中的溶解度有利地是基于该组合物(C)的总体积按体积计大于5%、优选地按体积计大于10%、更优选地按体积计大于15%。

[0187] 术语“溶解度”在此被定义为以每体积的组合物(C)中的聚合物(F)体积的方式测量的聚合物(F)的最大量,该聚合物(F)在给定的温度下溶解于该介质(M_{WS})中从而提供透明的均匀溶液而在该系统中不存在任何相分离。

[0188] 一旦在本发明方法的步骤(ii)中制备出一种透明的均匀组合物(C),该组合物(C)典型地通过铸造来处理由此提供薄膜。

[0189] 术语“薄膜”在此被用于是指在本发明方法的步骤(ii)中同样处理后获得的组合物(C)的层。术语“薄膜”在此以其通常的含义使用,即它是指离散的、总体上薄的致密层。

[0190] 取决于膜的最终形式,当要求平坦的膜时,该薄膜可以是平坦的,或者当要求管状的或中空纤维膜时,该薄膜在形状上是管状的。

[0191] 在本发明方法的步骤(ii)中,通过铸造来处理组合物(C)所处的温度可以与搅拌下混合组合物(C)所处的温度相同或不同。

[0192] 取决于待制造的膜的最终形式,使用不同的铸造技术。

[0193] 在最终产品是平坦的膜时,典型地借助铸造刀或下拉棒(draw-down bar),该聚合物溶液被铸造成在平坦支持基底上的薄膜,该支持基底典型地是板、带或织物、或另一种微孔支持膜。

[0194] 根据本发明方法的第一实施例,在步骤(ii)中该组合物(C)通过铸造到平坦的支持基底上进行处理由此提供平坦的薄膜。

[0195] 根据本发明方法的第二实施例,在步骤(ii)中该组合物(C)通过铸造到管状支持

基底上进行处理由此提供管状薄膜。

[0196] 根据本发明的方法的此第二实施例的变体,该管状支持基底是喷丝头。

[0197] 术语“喷丝头”在此应理解为是指包含至少两个同心毛细管的环形喷嘴:用于组合物(C)通过的第一外部毛细管,以及用于支持流体(一般称为“流(lumen)”)通过的第二内部毛细管。

[0198] 中空纤维和毛细管膜可以通过所谓的纺丝过程根据本发明方法的第二实施例的此变体获得。根据本发明方法的第二实施例的此变体,该组合物(C)总体上被泵送穿过该喷丝头。该流起到用于铸造组合物(C)的支持物的作用,并且保持该中空纤维或毛细管前体的孔开放。该流在纤维的纺丝条件下可以是气体,或者优选地,是液体。该流的选择和它的温度取决于最终膜所要求的特征,因为它们对于该膜中的孔的大小和分布可能具有显著的影响。

[0199] 在喷丝头的出口处,在空气中或在受控气氛中一段短暂的停留时间之后,在本发明方法的步骤(iv)中,将该中空纤维或毛细管的前体浸没在该介质(M_{NS})中,其中该聚合物(F)沉淀从而形成中空纤维或毛细管膜。

[0200] 该支持流体形成该最终中空纤维或毛细管膜的孔。当该支持流体是液体时,在本发明方法的步骤(iv)中的介质(M_{NS})中的纤维前体的浸入还有利地从该纤维的内部除去了支持流体。

[0201] 管状膜由于它们的直径较大,总体上使用与用于生产中空纤维膜所使用的方法不同的方法来制造。

[0202] 在该组合物(C)的处理已经完成由此提供薄膜后,以如以上所定义的任何形式,在本发明方法的步骤(iii)中典型地使用任何常规技术将所述薄膜冷却至低于50℃、优选地低于30℃的温度。

[0203] 此步骤对于从该组合物(C)中诱导聚合物(F)的沉淀是总体上有效的。

[0204] 在本发明方法的步骤(iii)中,可以使在步骤(ii)中提供的薄膜暴露在典型地具有高于10%、优选地高于50%的相对湿度的空气中,在低于50℃、优选地低于30℃的温度下进行冷却。在本发明方法的步骤(iii)中,可以可替代地通过使本发明方法的步骤(ii)中提供的薄膜与液体介质在低于50℃、优选地低于30℃的温度下接触进行冷却。该液体介质典型地选自下组,该组由本发明方法的步骤(i)中的介质(M_{WS})、本发明方法的步骤(iv)中的介质(M_{NS})以及它们的混合物组成。

[0205] 为了本发明的目的,通过术语“非溶剂介质[介质(M_{NS})]”它是指由一种或多种不能在给定温度下溶解溶液或混合物中的给定组分的液体物质组成的介质。

[0206] 在本发明方法的步骤(iv)中,使在步骤(iii)中提供的薄膜与该介质(M_{NS})接触由此提供氟聚合物膜。

[0207] 该介质(M_{NS})可以包含水和/或至少一种选自下组的溶剂,该组由如以上定义的具有式(I-de)的二酯、具有式(I-ea)的酯酰胺以及具有式(I-da)的二酰胺组成。

[0208] 该介质(M_{NS})可以进一步包含一种或多种醇或多元醇,优选地具有短链、例如从1至6个碳原子的脂肪醇,更优选地甲醇、乙醇、异丙醇和乙二醇。

[0209] 该介质(M_{NS})总体上选自与用来制备组合物(C)的介质(M_{WS})可混溶的那些。更优选地,该介质(M_{NS})由水组成。水是最廉价的非溶剂并且它可以大量使用。该介质(M_{WS})有利地

可溶于水中,这是本发明的方法的额外的优势。

[0210] 在本发明方法的步骤(iv)中,该介质(M_{NS})通常保持在至少0℃、优选地至少15℃、更优选地至少20℃的温度。该介质(M_{NS})通常保持在小于90℃、优选地小于70℃、更优选小于60℃的温度。

[0211] 一旦在本发明方法的步骤(iv)中从该介质(M_{NS})中除去,该氟聚合物膜可以经受额外的后处理步骤,例如冲洗。

[0212] 在本发明方法的步骤(v)中,如果存在,优选地在至少30℃的温度下干燥该氟聚合物膜。

[0213] 干燥可以在空气或经改变的气氛下,例如在惰性气体中,典型地除去水分(水蒸气含量小于0.001%v/v)下进行。干燥可以可替代地在真空下进行。

[0214] 在本发明方法的步骤(ii)和(iii)中任一个内提供的薄膜与该介质(M_{NS})之间的温度梯度可能影响最终的氟聚合物膜中的孔径和/或孔分布,因为它总体上影响聚合物(F)从该组合物(C)的沉淀速率。

[0215] 本申请人已经发现在给定的温度下在本发明方法的步骤(ii)、(iii)和(iv)中任一个内使用溶剂/非溶剂混合物有利地允许控制最终氟聚合物膜的形态包括其孔隙率。

[0216] 通过本发明的方法可获得的氟聚合物膜典型地是多孔膜。

[0217] 通过本发明的方法可获得的氟聚合物膜可以是对称膜亦或不对称膜。

[0218] 通过本发明的方法可获得的氟聚合物膜典型地是不对称膜。

[0219] 通过本发明的方法可获得的不对称的氟聚合物膜典型地由含有遍及其厚度非均匀分布的孔的一个或多个层组成。

[0220] 通过本发明的方法可获得的不对称的氟聚合物膜典型地包含以下外层,该外层含有的孔具有的平均孔径比一个或多个内层中的孔的平均孔径更小。

[0221] 本发明的氟聚合物膜典型地具有基于该膜的总体积的按体积计包括在5%与90%之间、优选地在10%与85%之间的平均孔隙率。

[0222] 本发明的氟聚合物膜典型地具有至少0.001μm、至少0.005μm、至少0.01μm并且最多50μm的平均孔径。

[0223] 还已经发现,本发明的氟聚合物膜有利地具有与出色的水渗透特性结合的出色的机械特性。

[0224] 本发明的氟聚合物膜典型地具有如根据ASTM D638-10标准程序测量的至少50%的断裂伸长率。

[0225] 本发明的氟聚合物膜典型地具有至少500L/h×m²的水渗透率。

[0226] 可以根据任何适合的技术测量多孔膜的水渗透率。

[0227] 若任何通过引用结合在此的专利、专利申请以及公开物的披露内容与本申请的描述相冲突的程度到了可能导致术语不清楚,则本说明应该优先。

[0228] 现在将参考以下实例更详细地描述本发明,这些实例的目的仅是说明性的并且不旨在限制本发明的范围。

[0229] 原料

[0230] **SOLEF[®] 1015PVDF**是从意大利苏威特种聚合物公司可商购的PVDF均聚物。

[0231] 三乙二醇二乙酸酯(TEGDA)具有式H₃C(O=)CO-(CH₂CH₂O)₃-C(=O)CH₃(在25℃按体

积计100%可溶于水中)。

[0232] **RHODIASOLV[®]**POLARCLEAN溶剂。

[0233] 乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)具有式 $\text{H}_3\text{C}(\text{O}=\text{C})\text{O}-\text{C}-[\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ (以所有比例不可溶于水)。

[0234] 具有分子量约1360000的聚乙烯吡咯酮(PVP)。

[0235] 水溶解度的测量

[0236] 已经根据ASTM D1722-84标准程序测量这些溶剂在水中的溶解度。

[0237] 平均孔隙率的测量

[0238] 多孔膜的平均孔隙率是孔的体积占多孔膜的总体积的量度。

[0239] 膜的平均孔隙率已经使用煤油作为润湿流体根据值得注意地在SMOLDERS, K., 等人膜蒸馏的术语. 脱盐. 1989, 第72卷, 249-262页中描述的程序测量。

[0240] 平均孔径的测量

[0241] 已经根据ASTM F316-03标准程序使用自动化的毛细管流动孔径分析仪(CFP-1500-AE, 多孔材料公司)测量膜内的平均孔径。

[0242] 水渗透率的测量

[0243] 已经在0.4MPa的压力下对由水预润湿的膜测量纯水通量(PWF) 5分钟。已经使用**AMICON[®]**8050搅拌室(有效面积 12.6cm^2 , 密理博公司)在0.1MPa的跨膜压(TMP)下测量PWF。

[0244] 机械特性的测量

[0245] 已经根据ASTM D638-10标准程序使用测试机AGS-J 500N(Shimadzu)测量机械特性。

[0246] 实例1

[0247] 通过在 160°C 下将15g的**SOLEF[®]**1015PVDF溶解于85g的TEGDA中在机械搅拌下持续2小时来制备按重量计15%的溶液。然后, 将该溶液在维持在 30°C 的玻璃载片上铸造以形成具有约 $200\mu\text{m}$ 厚度的薄膜。然后允许该薄膜在空气中在 30°C 固化120min; 在此固化时间后, 将该薄膜和玻璃载片浸入去离子水浴中持续一天以提取该TEGDA。然后, 将该薄膜在空气中在 50°C 干燥两天。

[0248] 如此获得的膜具有75%的孔隙率、 $0.11\mu\text{m}$ 的平均孔径、 $2342\text{L/h}\times\text{m}^2$ 的水渗透率、2.1MPa的断裂应力以及471%的断裂伸长率。

[0249] 实例2

[0250] 根据实例1通过将20g的**SOLEF[®]**1015PVDF溶解于80g的TEGDA中来制备多孔膜。

[0251] 如此获得的膜具有72%的孔隙率、 $0.08\mu\text{m}$ 的平均孔径、 $665\text{L/h}\times\text{m}^2$ 的水渗透率、0.9MPa的断裂应力以及63%的断裂伸长率。

[0252] 实例3

[0253] 通过在 160°C 下将300g的**SOLEF[®]**1015PVDF和50g的PVP溶解于850g的**RHODIASOLV[®]**POLARCLEAN溶剂中在机械搅拌下持续2小时来制备按重量计30%的溶液。在将如此获得的均匀溶液保持在 160°C 持续3小时没有混合脱气后, 通过齿轮泵在0.3MPa的氮气压力下将该溶液通过维持在 160°C 的喷丝头挤出至维持在 15°C 的凝结浴中, 所述喷丝头包含分别具有

1.53mm和0.6mm的直径的外管和内管。将稀释剂在160℃引入到该喷丝头的内部孔口中以充当流。该孔流速和该纺丝原液流速分别是12mL/min和10mL/min。

[0254] 然后将由此提供的中空纤维浸入在25℃水中以确保完全去除流并且然后用缓冲至pH 7的4000ppm的次氯酸钠溶液洗涤以便去除PVP。

[0255] 如此获得的中空纤维具有81%的孔隙率、750L/h×m²的水渗透率、1.0MPa的断裂应力以及72%的断裂伸长率。

[0256] 对比实例1

[0257] 通过在180℃下将15g的SOLEF[®] 1015PVDF溶解于85g的ATBC中在机械搅拌下持续2小时来制备按重量计15%的溶液。然后,将该溶液在维持在30℃的玻璃载片上铸造以形成具有约200μm厚度的薄膜。然后允许该薄膜在空气中在50℃固化30min;在此固化时间后,将该薄膜和玻璃载片浸入1升的乙醇中过夜以提取稀释剂。然后,将该薄膜在空气中在40℃干燥两天。

[0258] 如此获得的膜具有76%的孔隙率、0.56μm的平均孔径、3200L/h×m²的水渗透率、1.0MPa的断裂应力以及9%的断裂伸长率。

[0259] 对比实例2

[0260] 通过在180℃下将20g的SOLEF[®] 1015PVDF溶解于80g的ATBC中在机械搅拌下持续2小时来制备按重量计20%的溶液。然后,使用小型流延机将该溶液在维持在30℃的玻璃载片上铸造以形成具有约200μm厚度的薄膜。然后允许该薄膜在空气中在50℃固化30min;在此固化时间后,将该薄膜和玻璃载片浸入1升的乙醇中过夜以提取稀释剂。然后,将该薄膜在空气中在40℃干燥两天。

[0261] 如此获得的膜具有76%的孔隙率、0.35μm的平均孔径、2550L/h×m²的水渗透率、0.9MPa的断裂应力以及14%的断裂伸长率。

[0262] 如在此以下的表1中示出的,如值得注意地由实例1、2和3示例的根据本发明的方法获得的膜有利地具有与出色的机械特性结合的出色的水渗透特性、特别地增强的断裂伸长率值,同时具有相对低的平均孔径。

[0263] 表1

实验	孔隙率 [%]	平均孔径 [μm]	水渗透率 [L/h × m ²]	断裂	断裂伸长率 [%]
				应力 [MPa]	
实例 1	75	0.11	2342	2.1	471
实例 2	72	0.08	665	0.9	63
实例 3	81	-	750	1.0	72
对比实例 1	76	0.56	3200	1.0	9
对比实例 2	76	0.35	2550	0.9	14