



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1895760 B

(45) 授权公告日 2013.02.27

(21) 申请号 200610090216.7

(22) 申请日 2006.07.04

(30) 优先权数据

102005031703.0 2005.07.05 DE

(73) 专利权人 亥姆霍兹吉斯达赫材料与海岸研究中心有限责任公司

地址 德国吉斯达赫

(72) 发明人 卡特林·埃伯特 约阿希姆·科尔扬·温德

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 章社杲

(51) Int. Cl.

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 71/70 (2006.01)

C11B 3/00 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5464538 A, 1995.11.07, 说明书第2栏第

60-67行, 第10栏第51行至第11栏第65行, 第13栏第8-15行.

DE 19507584 A1, 1996.09.12, 说明书第3栏实施例1.

EP 0681862 A2, 1995.11.15, 说明书第2页第1-5行, 第54行至第3页第35行.

JP 昭62-136212 A, 1987.06.19, 说明书第1页左栏第4-16行, 第2页右栏第33-37行.

审查员 黄鑫

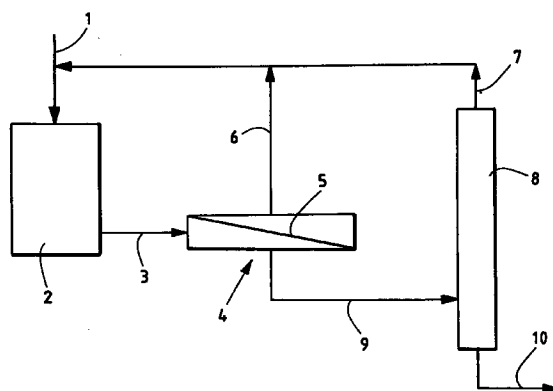
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

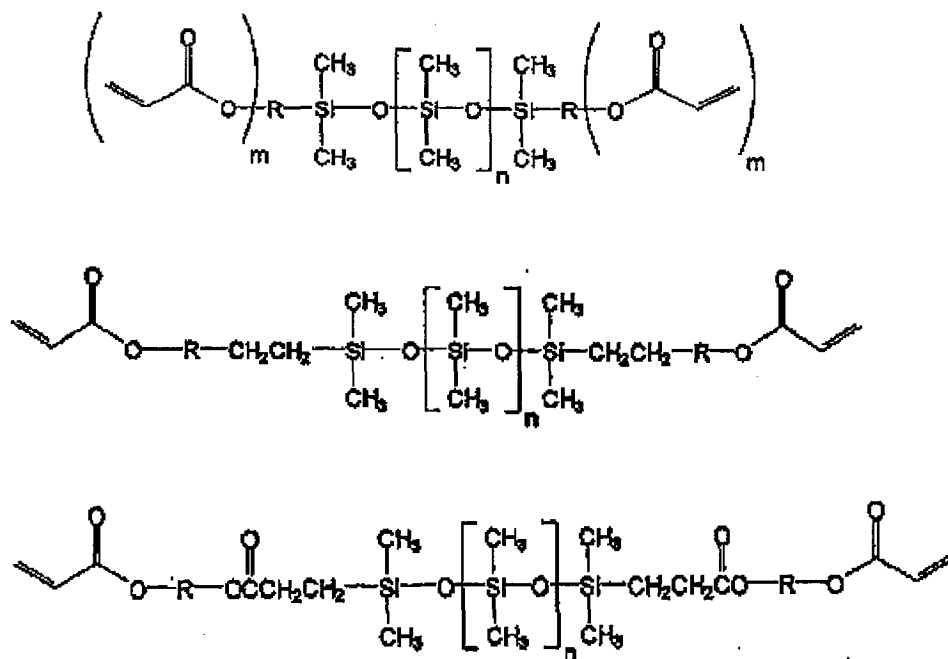
复合薄膜

(57) 摘要

本发明涉及一种包括分离活性薄膜层和载体薄膜的复合薄膜 (5), 一种用来制备该种复合薄膜的方法以及该种薄膜的应用。根据本发明的复合薄膜的特征在于, 分离活性薄膜层含有通过波长小于 800nm 的电磁辐射和 / 或通过电子辐射硬化了的聚合物。根据本发明的方法的特征在于, 由通过波长小于 800nm 的电磁辐射和 / 或通过电子辐射可硬化的聚合物和引发剂物质构成的溶液的层涂覆到载体薄膜上并随后通过电磁辐射和 / 或电子辐射硬化。根据本发明的应用为用于从有机溶液 (3) 中保留低分子量的物质 (1, 7)。



1. 一种复合薄膜 (5), 其包括分离活性薄膜层和载体薄膜, 其特征在于, 所述分离活性薄膜层含有通过波长小于 800nm 的电磁辐射硬化了的聚合物和 / 或通过电子辐射硬化了的聚合物, 所述分离活性薄膜层含有有机硅 - 丙烯酸酯, 有机硅 - 丙烯酸酯具有选自下列的化学式:



其中 m 和 n 是整数, R 是烷基或者芳基。

2. 根据权利要求 1 所述的复合薄膜 (5), 其特征在于, 所述波长小于 400nm。
3. 根据权利要求 1 所述的复合薄膜 (5), 其特征在于, 载体薄膜含有聚丙烯腈 (PAN) 和 / 或聚偏氟乙烯 (PVDF)。
4. 根据权利要求 1 所述的复合薄膜 (5), 其特征在于, 所述载体薄膜含有无机的、多孔的材料。
5. 一种用来制备根据权利要求 1、3 和 4 中任一项所述的复合薄膜 (5) 的方法, 其特征在于, 由通过波长小于 800nm 的电磁辐射和 / 或通过电子辐射可硬化的聚合物和引发剂物质构成的溶液的层涂覆到载体薄膜上, 随后通过电磁辐射和 / 或电子辐射硬化。
6. 根据权利要求 5 所述的方法, 其特征在于, 所述溶液含有一种溶剂, 其在聚合物硬化之前被蒸发。
7. 根据权利要求 5 所述的方法, 其特征在于, 载体薄膜具有这样小的孔, 使得溶液基本上保留在载体薄膜的表面上。
8. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的复合薄膜 (5) 用于从有机溶液 (3) 中保留低分子量的物质 (1,7) 的应用。
9. 根据权利要求 8 所述的应用, 其特征在于, 复合薄膜 (5) 用来净化制药的物质、用来加工处理食用油 (10)、用来从有机溶液中分离均相催化剂和 / 或用来加工处理石油馏分。

复合薄膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有可分离活性薄膜层和载体薄膜的复合薄膜。此外本发明还涉及用来制备这种复合薄膜的方法以及这种复合薄膜的应用。

背景技术

[0002] 在从有机溶液中分离或保留低分子量的物质时大都应用耗能量非常高的加工制备步骤,例如蒸馏、过滤、去粘液、去酸、去臭、漂白等等。例如在制备食用油时,一部分食用油通过己烷萃取而从油料果实中获得。在采用这种有机溶剂(正己烷)萃取时,约99%的在果实中所含有的油溶出,然而也有其他的伴生物质溶出。为了得到纯净的食用油,必需在萃取后通过一系列其他的方法步骤分离溶剂和伴生物质。通常这通过非常复杂的方法进行,在此除了需要化学试剂外还需要大量的水。首先在约150℃时从萃取混合物中去除溶剂,萃取混合物含有约30%的油。在此生成的油水混合物通过利用磷酸和氢氧化钠碱液的水溶液如磷脂沉淀而去除。随后在油洗涤之后对其进行干燥,洗涤是为了去除残留的化学试剂。通过加入活性碳而去除色素,如叶绿素和 β -胡萝卜素。为了去除令人讨厌的气味物质,而在最后的处理步骤中,在约200℃时用水蒸汽在真空中对该材料除臭。

[0003] 通过溶剂萃取而获得的食用油的制备迄今为止都是采用传统的工艺过程进行的,其是高能量消耗的和必需要用大量的水和化学试剂。由相应于US 4 062 882 A的AT 343 244 B中获知一种用来从原料甘油精炼化合物的方法,在其中应用了一种多孔的薄膜,以分离不同分子量的化合物。在该专利中给出的分子量的分离界限为1500-200000。优选为10000-50000mw(mw为分子量)的范围。薄膜是聚丙烯腈薄膜并用来分离磷脂,其在所要分离的溶液中聚集成较大的胶束。

[0004] 在DE 31 51 966 C2中,其相应于US 4 414 157 A,描述了应用多孔的聚酰亚胺空心纤维薄膜用于从正己烷分离磷脂。所应用的薄膜具有10000-100000mw的分离界限。

[0005] 在《薄膜科学》(Membrane Science)杂志,282(2004),第103-116页中描述了一种用来分离油/正己烷混合物的复合薄膜。该复合薄膜由聚丙烯腈载体薄膜和由聚二甲基硅氧烷(PDMS)构成的分离活性层构成。为此应用了具有乙烯基的高分子预聚合物。借助于铂催化剂和一种由具有氢化物基团的短链的PDMS构成的交联剂,通过氢硅烷化而进行交联。然而这种薄膜在食用油/正己烷混合物中稳定性持续时间较短。

[0006] 在现有技术中迄今为止还没有给出这种薄膜,其在油/正己烷混合物中分离界限为小于2000(优选为200-1500)时具有对于低分子量的物质高的分离能力,同时薄膜具有长时间的稳定性。此外,食用油/正己烷混合物的处理加工方法是非常高能耗的并且必须在较高温度下进行,以致于要降低油的质量。此外传统的方法必需使用化学试剂,如氢氧化钠碱液,其随后又必须复杂地从油中去除。所以传统的方法的水和能量的消耗是较高的。

发明内容

[0007] 本发明的目的是制备一种复合薄膜,其在较低的分离界限时具有在有机溶液中或

在用有机溶剂污染了的水溶液中高的长时稳定性。在此相应的复合薄膜应是可快速地和简单地制备的。此外,这种复合薄膜具有对低分子量的物质尽可能高的保留能力。

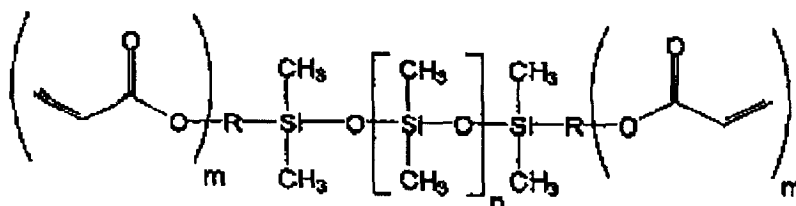
[0008] 该目的通过包括一分离活性薄膜层和一载体薄膜的复合薄膜而实现,其中分离活性薄膜层含有通过波长小于 800nm 的电磁辐射和 / 或通过电子辐射而硬化了的聚合物。

[0009] 通过应用由波长小于 800nm 的电磁辐射和 / 或通过电子辐射而硬化了的聚合物而得到的分离活性薄膜层非常好的溶剂稳定性。在此分离活性薄膜层对于不同溶剂的稳定性取决于各自的物质。特别地给出了非常快速的和简单的可制备性,因为采用高能量的辐射或电子辐射可使得聚合物的硬化非常快速地进行,从而可以避免长时间的工艺过程。优选地分离活性薄膜层是纳米过滤薄膜,在此其特别地首先通过在溶液中的膨胀才形成极小的孔。在干燥状态下,根据本发明的纳米过滤薄膜层或分离活性薄膜层是气密的。以分子量给出的分离界限保留 90%,优选的方式是在小于 1500mw 的范围和优选地在 200-1000mw 的范围。

[0010] 优选地波长小于 400nm。在此优选地是较高能量的辐射,其至少处于紫外区域。优选地波长向下至 1nm。

[0011] 特别优选的实施方案为,当分离活性层含有有机硅-丙烯酸酯。优选地分离活性层由有机硅-丙烯酸酯构成。有机硅-丙烯酸酯优选地具有下列组成:

[0012]

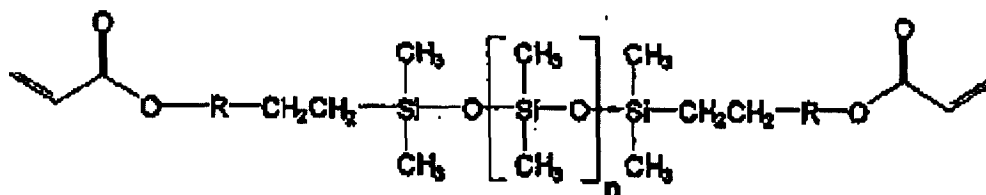


[0013] 在此 m 和 n 是自然数, R 表示基团。

[0014] 该有机硅-丙烯酸酯中的基团 R 可以是烷基或者芳基或者是任何其他的合适的基团。

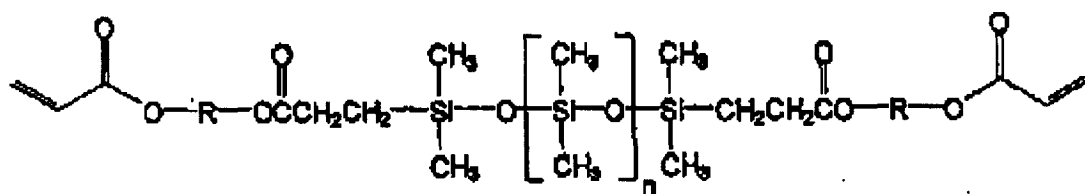
[0015] 这种有机硅-丙烯酸酯,其例如利用德国 Degussa AG 公司 (Goldschmidt Industrial Specialties) 的商品名 Tego RC 902 可获得,是特别适合于利用正己烷对食用油加工处理,因为给出了在食用油 / 正己烷混合物中高的长时稳定性和此外具有非常好的分离性能。原则上 Tego RC 900-系列的有机硅-丙烯酸酯适合于这种应用。Tego RC 720-系列的有机硅-丙烯酸酯的基团可特别适合于用于石油精炼。化学式如下所示:

[0016]



[0017] 下列化学式的用 UV 辐射硬化的有机硅-丙烯酸酯也适合于一定的应用,例如用于净化制药的物质:

[0018]



[0019] 优选地载体薄膜含有聚丙烯腈 (PAN) 和 / 或聚偏氟乙烯 (PVDF)。当载体薄膜优选含有无机多孔材料时, 如 TiO_2 、 ZrO_2 和 / 或 Al_2O_3 , 根据本发明的薄膜也可以应用于溶液的加工处理, 这种溶液含有偶极非质子溶剂, 如二甲基甲酰胺 (DMF)。

[0020] 根据本发明的复合薄膜优选是疏水性的。

[0021] 载体薄膜也优选地含有在无机载体层上的有机层。在这种情况下可以制备特别均匀的分离活性层。由至少二层构成的载体薄膜例如可以是 PVDF/ TiO_2 或 PAN/ TiO_2 。

[0022] 根据本发明的用来制备根据本发明的复合薄膜的方法的特征在于, 由通过波长小于 800nm 的电磁辐射和 / 或通过电子辐射可硬化的聚合物和引发剂物质构成的溶液的层涂覆在载体薄膜上和随后通过电磁辐射和 / 或电子辐射硬化。引发剂例如可以是一种引发剂溶液, 如 Photo Compound 750, 其是由 Goldschmidt GmbH 公司生产的。

[0023] 优选地溶液含有溶剂, 其在聚合物硬化之前蒸发掉。其在此可以是 2- 丙醇。引发剂优选是光引发剂, 其通过用 UV 光线辐射而形成自由基。

[0024] 优选地载体薄膜具有这样小的孔, 使得溶液基本上停留在载体薄膜的表面上。小孔优选在载体薄膜的表面上。孔的分布应是尽可能的紧密的和平均孔径是这样的小, 以致于溶液的分子, 特别是有机硅 - 丙烯酸酯溶液的分子不能穿透该多孔的载体层的孔。

[0025] 根据本发明的复合薄膜用来从有机溶液中保留低分子量的物质。优选地复合薄膜应用来净化制药物质、用来加工处理食用油、用来从有机溶液中分离均相催化剂和 / 或用来加工处理石油馏分。

附图说明

[0026] 以下根据附图的实施例来描述本发明, 这并非对本发明的构思进行限制, 在本文中未进一步加以详细描述的细节在附图中指出。

[0027] 附图示出:

[0028] 图 1 薄膜分离方法的示意图。

具体实施方式

[0029] 图 1 示意性地示出了用来加工处理食用油, 如菜油的薄膜分离方法。所要精炼的菜油处于萃取装置 2 中, 正己烷 1 被加入到该装置中, 以进行油的萃取。数字 3 表示的是油 / 溶剂混合物, 其被加入到薄膜装置中。在薄膜装置 4 中设置有根据本发明的复合薄膜 5。其用来从油中分离低分子量的物质, 如正己烷和其他的溶剂。6 示出的是作为渗透物的溶剂富集流, 其回流到循环中, 也就是回流到萃取装置 2 中。油富集流 9 流入到蒸馏装置 8 中, 在该蒸馏装置中正己烷 7 通过例如热作用而蒸馏出来。正己烷 7 也回流到工艺处理过程中。从蒸馏装置 8 流出的是所得到的食用油 10。

[0030] 根据本发明的复合薄膜适用于从有机溶液中分离低分子量的物质。特别地薄膜适合用于加工处理食用油 / 正己烷混合物。薄膜由于具有非常好的分离性能和在食用油 / 正

己烷混合物中长时稳定性而显得突出。

[0031] 根据本发明的薄膜的分离活性层在这个实施例是由有机硅-丙烯酸酯构成的,其通过用 UV 光线辐射而交联。通过交联有机硅-丙烯酸酯达到特别的溶剂稳定性。UV 可交联的有机硅-丙烯酸酯可以是商用的有机硅-丙烯酸酯,如 Degussa (Goldschmidt) 公司的 Tego RC 902。此外引发剂溶液如用的是 Goldschmidt GmbH 的 Photo Compound 750。

[0032] 载体薄膜可以由已知的形成薄膜的聚合物,如聚丙烯腈 (PAN) 和 / 或聚偏氟乙烯 (PVDF) 构成。载体薄膜也可以由有机-无机薄膜构成,如 PVDF/TiO₂ 或 PAN/TiO₂,然而也可以由其他的形成薄膜的聚合物以及其他的无机组分,如 ZrO₂ 构成,或含有其他的形成薄膜的聚合物以及其他的无机组分如 ZrO₂。载体薄膜也可以由无机载体,如 TiO₂、ZrO₂ 和 / 或 Al₂O₃ 构成,也可以由其他的无机的、适合于制备薄膜的材料构成。无论是何种材料,载体薄膜在薄膜表面处必须有尽可能紧密的孔分布和这样的平均孔径,即有机硅-丙烯酸酯溶液的分子不能穿透过多孔的载体层的孔。

[0033] 涂层溶液含有确定浓度的 UV-可交联的有机硅-丙烯酸酯 Tego RC 902 以及在 2-丙醇中的相应量的必需的光引发剂 PhotoCompound 750。该溶液将采用合适的涂覆方法,如通过浸涂或辊涂而涂覆到载体薄膜上。之后例如在 100℃ 的炉子中蒸发掉溶剂。有机硅-丙烯酸酯的交联通过用水银蒸汽辐射仪(多色的 UV 光线)的辐射而进行。在本实施例中辐射剂量为 800mJ/m²。在辐射室中的残余氧含量为小于 50ppm。根据本发明的复合薄膜的选择性的分离层优选具有 0.2-10 μm 的厚度,优选具有 1-5 μm 的厚度。

[0034] 根据本发明的薄膜通过在菜油中对低分子量的物质的高的保留能力,同时在食用油 / 己烷混合物中良好的长时稳定性而显得突出。

[0035] 根据本发明的薄膜是一种具有分离活性层的复合薄膜,分离活性层优选不含有孔。复合薄膜具有有机硅-丙烯酸酯的固有的气体分离性能,这通过测量氧和氮的透气性而证实。从而该种薄膜适合用来分离低分子量的物质。复合薄膜在食用油 / 正己烷混合物中的长时稳定性被证实。

[0036] 根据本发明的薄膜的使用可以在通过溶剂萃取而获得的食用油的制备时显著减少成本。所以例如可以减少水的消耗约 85%,用于废水处理的成本可以减少约 63%和可以减少约 62%的必需的电能。另外可以减少约 60%的通常发生的精炼损失。此外可以改善食用油的质量,因为不需要或只需要少量的热处理。正己烷的排放通过食用油的制备中使用膜技术而降低至现今水平的至少 5%。在迄今为止的生产方式中,加工每吨油料果实要向大气中排放约 1.7kg 的正己烷。在欧盟国家中仅仅菜油和豆油的生产每年就要排放约 20000t 的正己烷。通过本发明的薄膜可以显著减少这种排放。

[0037] 实施例 1:

[0038] 涂层溶液:50.05g Tego RC 902,7.49g Photo compound 750;157.55g 2-丙醇。

[0039] 涂层溶液采用浸涂涂覆到 PAN 载体薄膜上。随后在 90℃ 的炉子中干燥该薄膜。之后该薄膜采用水银中压辐射仪用多色的 UV 光线在氮气氛中 (< 50ppm O₂) 交联。辐射剂量为 800mJ/cm²。

[0040] 从这样制得的薄膜中冲压出直径为 7.5cm 的圆片并将其放入微孔的超滤槽中。在该槽中注入 300ml 在正己烷中的 10% 菜油的溶液。在不停的搅拌下,在 6bar 绝对压力下(也就是约 5bar 的压差)确定薄膜的分离性能。通过薄膜的正己烷的渗透性为 1.08l/m²h

bar。食用油保留下 90.3%。

[0041] 在本实施例中所描述的薄膜用于确定在正己烷中的 10% 菜油的溶液中的长时稳定性和在 60 天后重新测定。

在溶液中的天数	渗透性 ($\text{l/m}^2\text{h bar}$)	保留率 (%)
1	1.08	90.3
60	1.00	90.8

[0042] 具有由 UV 可交联的聚合物和 / 或通过电子辐射硬化了的或可交联的聚合物和特别是有机硅 - 丙烯酸酯构成的分离层的薄膜可以用于加工处理有机溶液或由有机溶剂污染了的水溶液。在此低分子量的组成成分可以从溶液中分离。在应用足够的化学稳定的载体薄膜时,如从上述的实施例中其是根据应用的情况相应选择的,这种薄膜也可以应用于加工处理含有偶极非质子溶剂的溶液。应用领域是多方面的,如净化制药的物质、加工处理食用油、从有机溶液分离均相催化剂和加工处理石油馏分。

[0043] 符号说明

- | | | |
|--------|-------------|---------|
| [0044] | 1 正己烷 | 2 萃取装置 |
| [0045] | 3 油 / 溶剂混合物 | 4 薄膜装置 |
| [0046] | 5 薄膜 | 6 溶剂富集流 |
| [0047] | 7 正己烷 | 8 蒸馏装置 |
| [0048] | 9 油富集流 | 10 油 |

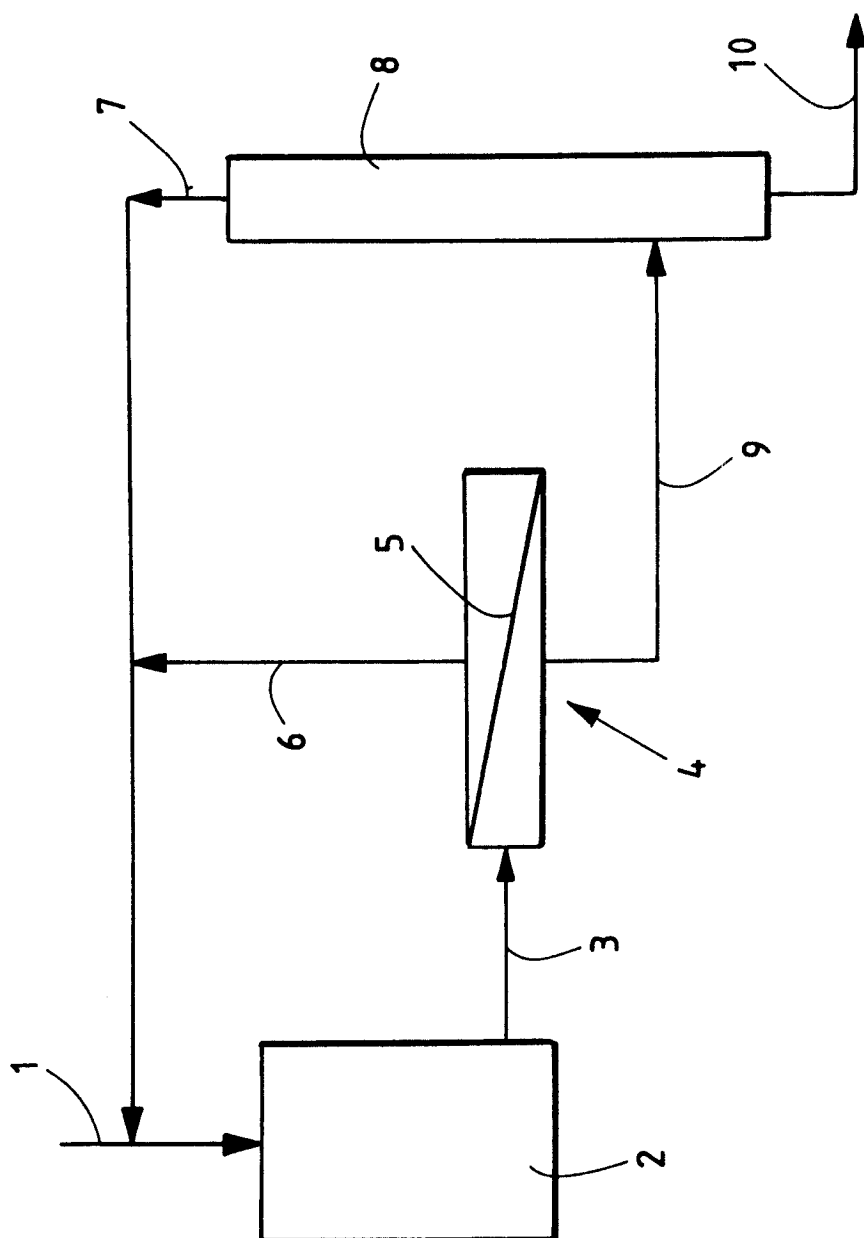


图 1