



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102232005 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 02

(21) 申请号 200980148308. 8

B01D 71/64 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 11. 16

B01D 67/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

12/328, 241 2008. 12. 04 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 06. 01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/064579 2009. 11. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02010/065276 EN 2010. 06. 10

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根

(72) 发明人 威廉姆·米科斯 张春明

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 陈平

(51) Int. Cl.

B01D 69/12 (2006. 01)

B01D 71/56 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

具有聚环氧烷和聚丙烯酰胺的涂层的聚酰胺膜

(57) 摘要

本发明公开了聚酰胺膜及其制备, 所述聚酰胺膜包括含聚环氧烷和聚丙烯酰胺的组的涂层。

1. 一种聚酰胺膜,所述聚酰胺膜包含涂层,所述涂层包含聚环氧烷化合物和聚丙烯酰胺化合物的反应产物。

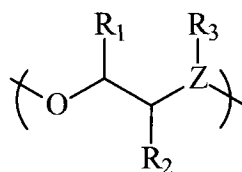
2. 权利要求 1 所述的膜,其中所述反应产物衍生自包含重量比为约 5 : 1 至约 1 : 5 的聚环氧烷化合物和聚丙烯酰胺化合物的组合。

3. 权利要求 1 所述的膜,其中所述涂层的厚度小于 0.01 微米。

4. 权利要求 1 所述的膜,其中所述聚酰胺膜包含复合膜,所述复合膜包含微孔性载体和聚酰胺层,并且其中所述涂层位于所述聚酰胺层的表面部分上。

5. 权利要求 1 所述的膜,其中所述聚环氧烷化合物包含由式 (I) 表示的重复单元:

式(I):

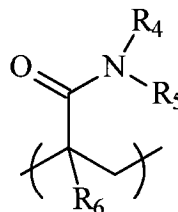


其中 Z 是碳原子或不存在;R₁、R₂ 和 R₃ 独立地选自:氢、羟基、羧酸、烷基和烷氧基。

6. 权利要求 5 所述的膜,其中所述聚环氧烷化合物的重均分子量 (Mw) 为约 100 至 2500 道尔顿。

7. 权利要求 1 所述的膜,其中所述聚丙烯酰胺化合物包含由式 (II) 表示的重复单元:

式(II):



其中 R₆ 选自氢和烷基;R₄ 和 R₅ 独立地选自:氢、烷基、脂环基、芳基、杂环基;或 R₄ 和 R₅ 可以共同地形成杂环。

8. 权利要求 7 所述的膜,其中所述聚丙烯酰胺化合物的重均分子量 (Mw) 为约 1000 至 15,000,000。

9. 一种改性聚酰胺膜的方法,所述方法包括:将聚酰胺膜的表面的至少一部分与聚环氧烷化合物和聚丙烯酰胺化合物接触的步骤。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,所述方法包括:将所述聚酰胺膜的表面的至少一部分用含有聚环氧烷化合物和聚丙烯酰胺化合物的组合的溶液涂布的步骤。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述溶液是水基溶液。

12. 根据权利要求 10 所述的方法,所述方法包括:在将所述聚酰胺膜的表面的至少一部分用含有聚环氧烷化合物和聚丙烯酰胺化合物的组合的溶液涂布的步骤之后,加热所述聚酰胺膜的步骤。

13. 根据权利要求 9 所述的方法,所述方法包括:将聚酰胺膜的表面的至少一部分用含有重量比为约 1 : 5 至 5 : 1 的聚环氧烷化合物和聚丙烯酰胺化合物的组合的水基溶液涂布的步骤,随后是在约 60°C 至 120°C 的温度加热所述聚酰胺膜的步骤。

14. 根据权利要求 9 所述的方法,所述方法包括:将聚酰胺膜的表面的至少一部分用含

有聚环氧烷化合物的溶液和含有聚丙烯酰胺化合物的溶液涂布的步骤,其中所述涂布步骤之后是加热所述聚酰胺膜的步骤。

具有聚环氧烷和聚丙烯酰胺的涂层的聚酰胺膜

[0001] 发明背景：

[0002] (1) 发明领域：

[0003] 本发明总体上涉及聚酰胺膜，包括例如用改性剂、涂层等的涂敷的方式来制备和改性这些膜的方法。本发明还涉及结合聚酰胺膜的螺旋卷组件。

[0004] (2) 现有技术描述：

[0005] 聚酰胺膜通常用于各种流体分离中。一类这样的膜是如在 Cadotte 等人的美国专利 4,277,344 中所述的可以包含微孔性载体与“薄膜”或“甄别 (discriminating)”聚酰胺层的复合膜。这些膜的性质可以如在下列文献中描述的通过添加各种添加剂、涂层和后处理而改性：Cadotte 等人的 US 4,765,897、US 4,888,116、US 4,964,998 和 US 5,658,460；Tomaschke 的 US 4,872,984；Linder 等人的 US 4,833,014；Fibiger 等人的 US 4,909,943；Chau 等的 US 4,983,291；Ikeda 等人的 US 5,178,766；Hirose 等人的 US 5,614,099；Mickols 的 US 5,755,964 和 US 6,878,278；Jons 等人的 US 5,876,602；Tomioaka 等人的 US 7,279,097；Koo 等人的 US 2007/0175820；Kniajanski 等人的 US 2007/0039874；Sasaki 等人的 US 2008/0000843；以及 Mickols 等人的 WO 2007/133362。一种令人感兴趣的这种改性剂包括聚环氧烷化合物，比如在 Mickols 的 US 6,280,853、Niu 等人的 US 2007/0251883 以及 Koo 等人的 US 6,913,694 中描述的那些聚环氧烷化合物。这些聚环氧烷化合物已经与其它化合物结合或反应，如在下列文献中所述：Pinnau 等人的 US 2005/0077243（还参见 Pinnau 等人，“聚醚-聚酰胺嵌段共聚物涂层对于反渗透膜的性能和结垢的影响 (Effects of polyether-polyamide block copolymer coating on performance and fouling of reverse osmosis membranes)”，膜科学杂志 (Journal of Membrane Science) 280 (2006) 第 762-770 页)；Koo 等人的 US 2007/0175821 和 Niu 等人的 US 2008/0185332。

[0006] 发明概述：

[0007] 本发明包括聚酰胺膜、制备和使用该聚酰胺膜的方法，以及包含这些膜的螺旋卷组件。本发明包括很多实施方案，所述实施方案包括涉及将聚酰胺膜的表面的至少一部分与某些改性剂接触的方法，所述改性剂包括但不限于聚环氧烷化合物和聚丙烯酰胺化合物的组合。公开了很多其它实施方案。

[0008] 发明详述：

[0009] 本发明并不特别地限于具体类型、构造或形状的聚酰胺膜或应用。例如，本发明可应用于在各种应用中使用的平片 (flat sheet)、管状和中空纤维聚酰胺膜，所述应用包括反渗透 (RO)、纳滤 (NF)、超滤 (UF) 和微滤 (MF) 流体分离。然而，本发明特别可用于对为 RO 和 NF 分离设计的复合聚酰胺膜比如在前面背景技术部分中描述的那些改性。优选的复合膜的一个实例是 FilmTec Corporation 的 FT-30™ 膜，一种平片膜，其包含无纺背衬织物 (backing web) (例如 PET 平纹棉麻织物) 的底层 (背侧)、具有约 25-125 微米的典型厚度的微孔性载体的中间层，以及包含薄膜聚酰胺层的顶层 (前侧)，所述薄膜聚酰胺层具有小于约 1 微米但更通常为约 0.01 至 0.1 微米的典型厚度。微孔性载体典型地是包含这样的孔尺寸的聚合物材料：该孔尺寸是足以允许渗透物通过但是不足于大到干扰在其上形成的

薄聚酰胺膜在上面的架桥的尺寸。例如,载体的孔尺寸可以在 0.001 至 0.5 微米的范围内。大于 0.5 微米的孔直径,在一些情况下,可能允许聚酰胺膜下垂至孔内,由此破坏在一些实施方案中所需要的平板构造。微孔性载体的实例包括由如下材料制备的那些:聚砜、聚醚砜、聚酰亚胺、聚酰胺、聚醚酰亚胺、聚丙烯腈、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚乙烯、聚丙烯和各种卤化聚合物如聚偏二氟乙烯。微孔性载体还可以由其它材料制成。

[0010] 由于其较薄,聚酰胺层通常根据其在微孔性载体上的涂层覆盖率或“负载量”而被描述为例如约 2 至 5000mg 的聚酰亚胺 / 平方米表面积微孔性载体,更优选为约 50 至 500mg/m²。聚酰胺层优选通过多官能胺单体和多官能酰卤单体之间在微孔性载体的表面上的界面缩聚反应而制备,如 Cadotte 等人的 US 4,277,344 和 Mickols 的 US 6,878,278 所述。更具体地,聚酰胺膜通过将多官能胺单体与多官能酰卤在微孔性载体的至少一个表面上界面聚合而制备,(其中每一个术语都意指单一物种或多物种的使用)。如本文中使用的,术语“聚酰胺”是指其中沿着分子链产生酰胺连接(-C(O)NH-)的聚合物。多官能胺单体和多官能酰卤最通常地通过由溶液的涂布步骤递送到微孔性载体,其中多官能胺单体典型地从水基溶液涂布,而多官能酰卤从有机基溶液涂布。尽管涂布步骤不需要遵循特定的顺序,但是优选首先将多官能胺单体涂布在微孔性载体上,之后由多官能酰卤涂布。涂布可以通过喷涂、膜涂、辊涂或通过使用浸渍槽及其它涂布技术实现。过量溶液可以通过空气和 / 或水刀、干燥器、烘箱等从载体中移除。

[0011] 多官能胺单体可以具有伯或仲氨基,并且可以是芳族的(例如,间苯二胺、对苯二胺、1,3,5-三氨基苯、1,3,4-三氨基苯、3,5-二氨基苯甲酸、2,4-二氨基甲苯、2,4-二氨基苯甲醚和苯二甲胺)或脂族的(例如,乙二胺、丙二胺和三(2-二氨基乙基)胺)。优选的多官能胺单体的实例包括具有 2 个或 3 个氨基的伯胺,例如,间苯二胺,以及具有 2 个氨基的脂族仲胺,例如哌嗪。多官能胺单体可以以水基溶液形式被涂敷在多孔载体上。水基溶液可以含有约 0.1 至约 20 重量%且更优选约 0.5 至约 6 重量%的多官能胺单体。一旦涂布在微孔性载体上,可以任选地移除过量的水溶液。

[0012] 多官能酰卤优选从包含非极性溶剂的有机基溶液涂布。备选地,多官能酰卤可以衍生自气相(例如,对于具有足够蒸气压的多官能酰卤物种)。多官能酰卤优选是芳族的并且每个分子含有至少 2 个、优选 3 个的酰卤基团。因为它们更低的成本和更大的可获得性,氯化物相对于其它卤化物比如溴化物或碘化物通常是优选的。一种优选的多官能酰卤是均苯三甲酰氯(trimesoyl chloride)(TMC)。多官能酰卤可以在约 0.01 至 10 重量%、优选 0.05 至 3 重量%的范围内溶解在非极性溶剂中,并且可以作为连续涂布操作的一部分递送。适合的溶剂是能够溶解多官能酰卤并且与水不混溶的那些溶剂,例如己烷、环己烷、庚烷和卤代烃例如氟里昂(FREON)系列。优选的溶剂包括对臭氧层不造成威胁并且在它们的闪点和可燃性方面仍然是足够安全以经历常规处理而不必采取极端防范的那些。优选的非极性溶剂是获自 Exxon Chemical Company 的 ISOPAR™。有机基溶液还可以包括少量的其它物质。

[0013] 一旦相互接触,多官能酰卤和多官能胺单体在它们的表面界面上反应以形成聚酰胺薄膜(film)或起着膜作用的层。在聚酰胺薄膜形成于微孔性载体上的实施方案中,聚酰胺膜通常被称为聚酰胺“甄别层”或“薄膜层”。

[0014] 多官能酰卤和多官能胺单体的反应时间可以少于 1 秒,但是接触时间典型地在约

1 至 60 秒的范围内,之后,可以任选通过气刀、水浴、干燥器等移除过量的液体。过量水和 / 或有机溶剂的移除可以通过在高温例如约 40°C 至约 120°C 干燥而实现,但是可以使用在环境温度的空气干燥。

[0015] 这样的复合聚酰胺膜通常在用于 RO 和 NF 分离的螺旋卷组件中使用。可商购的螺旋卷组件的具体实例包括 :BW30-440i 微咸水组件、SW30-XLE-400i 海水脱盐组件和 NF-400 纳滤组件,这些全都获自 FilmTec Corporation。

[0016] 主题方法通常包括使聚酰胺膜与下面将描述的“改性剂”接触的步骤。除另外指出或从上下文清楚看出之外,术语“改性剂”和“多种改性剂”意在包括聚环氧烷化合物和聚丙烯酰胺化合物的组合。还应当理解为聚环氧烷和聚丙烯酰胺化合物可以在与聚酰胺膜接触之前结合,或可以独立地与聚酰胺膜结合,例如通过顺序涂布步骤进行。然而,在最优选的实施方案中,聚环氧烷和聚丙烯酰胺化合物在接触聚酰胺膜之前结合。可以将主题方法集成到制备聚酰胺膜的方法中,例如,在聚酰胺膜本身的实际形成过程中,或在聚酰胺膜的形成之后实施的,可以将主题方法集成到制备聚酰胺膜的方法中。例如,在一个实施方案中,主题方法是连续膜制备方法的一部分,并且在刚刚形成聚酰胺复合膜后实施;而在其它实施方案中,聚酰胺膜可以在通过主题方法处理之前形成并储存。“接触”的步骤意在宽泛地描述使改性剂与聚酰胺膜接触的任何手段。类似地,术语“涂敷”和“涂布”意在宽泛地描述使改性剂与聚酰胺膜的至少表面部分接触的各种手段,比如采用喷涂、气刀刮涂、辊涂、涂抹 (sponging)、涂布、浸涂、刷涂或任何其它的已知手段。一种优选的涂敷技术是通过辊接触涂布机在聚酰胺膜的外表面上的至少一部分上涂敷改性剂的薄涂层,所述辊接触涂布机有时在本领域中被称为“吻”涂机。改性剂优选从水基溶液中递送。该溶液可以包含至少 0.001 重量%,优选至少 0.01 重量%,并且更优选至少 0.1 重量%的改性剂,并且少于约 10 重量%,更优选少于约 1 重量%的改性剂。在另一个实施方案中,涂布溶液包括约 0.01 至 1 重量%,但是优选 0.05 至 0.5 重量%的改性剂。涂布溶液还可以包含其它另外的组分,包括但不限于共溶剂、其它改性剂(例如聚乙二醇、聚乙烯醇等)以及来自先前的制备步骤的残留“夹带物 (carry over)”。改性剂涂层设置在聚酰胺层表面的至少一部分上,但是优选覆盖整个外表面(即,外表面被设计成接触进料流体)。

[0017] 在一个备选的实施方案中,例如在膜已经被组装成组件之后,可以将改性剂通过将改性剂添加到膜经过(与其接触)的进料流体中而被涂敷到聚酰胺膜。

[0018] 一旦改性剂与聚酰胺膜的至少一个表面部分接触,就可以任选比如通过对流空气干燥器或烘箱加热所得膜;但是可以使用其它加热手段,例如 IR 加热器,灯等。尽管不受特别限制,但是这种干燥器或烘箱的温度优选被设计为使制备条件如线速、膜化学等最佳化。在几个优选的实施方案中,加热步骤涉及使聚酰胺膜通过空气温度为约 60 至 120°C(在一些实施方案中,为 85 至 100°C)的烘箱或对流空气干燥器数秒(例如,约 1 至 60 秒)至数分钟(例如 1 至 5 分钟),并且在某些实施方案中甚至更长(例如 1 至 24 小时)。如下所述,任选但是优选的加热步骤促进改性剂与聚酰胺膜和 / 或可存在于聚酰胺膜表面上的其它物质的反应。

[0019] “涂敷”改性剂和 / 或“加热”的步骤可以同时进行,但是优选依次进行。此外,涂敷和 / 或加热的步骤可以包括多个循环,例如涂布,随后加热,之后是后续的涂布和加热。此外,可以在涂布步骤之前使用加热步骤,特别地以除去在聚酰胺层的形成后剩余的残留液

体。

[0020] 在改性剂的一部分典型地穿透聚酰胺膜的表面的同时,改性剂的大部分停留在涂敷了改性剂的表面上,其中少量或没有改性剂穿过整个聚酰胺膜达到其相对的表面。因此,尽管聚酰胺膜是“被改性的”,但是效果占优势地是表面现象。结果,涂敷的改性剂在本文中被称为“涂层”,但是本领域技术人员应当理解改性剂不是必需被限制为聚酰胺膜的表面。在大部分的实施方案中,涂层是非常薄的,即,小于约 1 微米,而在某些实施方案中,小于 0.1 微米。在很多实施方案中,涂层的厚度在约 0.1 至 0.01 微米的范围之间。从覆盖率考虑,聚酰胺表面可以以如下负载量用改性剂涂布,所述负载量为每平方米的聚酰胺膜表面为约 1 至 500mg 并且优选约 10 至 100mg 的改性剂。

[0021] 在一个实施方案中,主题改性剂包括最终在聚酰胺膜上形成“反应产物”的聚环氧烷化合物和聚丙烯酰胺化合物的组合。术语“反应产物”意在描述宽范围的缩合作用,包括:共价键的形成,比如接枝和交联,涉及二次作用力的相互作用比如氢键键合,和/或涉及物理缠结的相互作用。非限制性实例包括:接枝共聚物、聚合物共混物、聚合物合金和互穿聚合物网络(IPN)。在一类的实施方案中,产生共价键合,包括接枝和/或交联。例如,在使用具有反应性端基如环氧化物的聚环氧烷化合物的实施方案中,环氧化物可以与聚丙烯酰胺化合物的酰胺基反应(尤其是在更高温度下)以形成接枝。这样的接枝反应可以形成所需的刷子结构。在使用具有多个反应性端基的化合物的实施方案中,可以发生交联反应,比如在聚环氧烷化合物和聚丙烯酰胺化合物和/或聚酰胺膜之间的那些。在再另一类的实施方案中,在聚丙烯酰胺化合物和聚酰胺表面之间发生氢键键合。在一个优选亚类的实施方案中,发生多种类型的缩合,包括共价键合和氢键键合。在优选的实施方案中,“反应产物”保持与聚酰胺膜的充分缩合,以使得在过滤过程中,甚至在标准膜清洁步骤之后,它保持设置在膜表面上(例如,在标准操作条件下连续膜使用 24 小时之后保持可分析检测)。

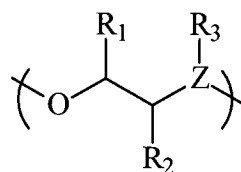
[0022] 作为一个另外或备选的结合机理,改性剂的优选实施方案还被认为与膜的聚酰胺材料物理缠结和/或穿透,例如经由聚(环氧烷)和/或聚丙烯酰胺的长链,从而变为彼此物理缠结并且与膜的聚酰胺材料物理缠结。

[0023] 尽管术语“聚环氧烷化合物”和“聚丙烯酰胺化合物”各自在下面被详细地限定,但是应当理解每一个术语都意在指单一物种或多种物种的使用。

[0024] 术语“聚环氧烷化合物”意在描述一类包含至少两个含有醚-烷基的重复单元的化合物,其中形成重复单元的主链的烷基包含 2 至 3 碳原子,所述烷基可以是未取代或取代的。通常的取代基包括:羟基、羧酸、烷基和烷氧基,其中烷基和烷氧基可以是未取代的,或可以被取代基如羟基和环氧基取代。具体实例包括环氧乙烷和环氧丙烷重复单元。作为非限制性示例,聚环氧烷化合物的优选实施方案可以由式(I)表示的重复单元表示:

[0025]

式 (I):



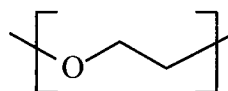
[0026] 其中 Z 是碳原子,或是不存在的;并且 R₁、R₂ 和 R₃ 没有特别限制,但是优选独立地

选自下列：氢；羟基；羧酸；烷基（优选具有 1 至 4 个碳原子但更优选 1 个碳原子），所述烷基可以是未取代或被取代基如羟基或环氧基取代的；以及烷氧基（优选具有 1 至 4 个碳原子），所述烷氧基可以是未取代或被取代基如羟基或环氧化物（例如，环氧乙烷 (ethyl oxide)）取代的。显然，当 Z 不存在时，R₃ 也是不存在的。作为实例，结构式 (I-A) 和 (I-B) 示出了其中 Z 不存在的实施方案，即，重复单元仅包含在主链中的 2 个碳原子，并且 R₃ 是不存在的。

[0027] 在优选的实施方案中，由式 (I) 表示的重复单元的数量为 2 至 20,000，但是更优选为 2 至 50。在若干实施方案中，重复单元的数量优选小于 25（例如 2-24），并且更优选等于或小于约 21（例如 2-21）。对于大多数的应用而言，优选的聚环氧烷化合物具有的 Mw（重均分子量）等于或小于约 5000 道尔顿，但更优选等于或小于约 1000 道尔顿。在还另外的实施方案中，聚环氧烷化合物具有的 Mw 为约 100 至 2500 道尔顿。在一类实施方案中，R₁ 是氢。在优选亚类的实施方案中，R₁ 是氢，并且 R₂ 和 R₃ 独立地选自氢或烷基（如前面所述取代或未取代的）。另外的代表性实例由式 (I-A) 至 (I-D) 表示。

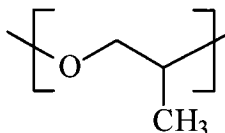
[0028]

式(I-A):

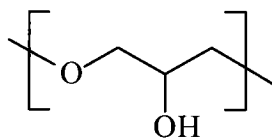


[0029]

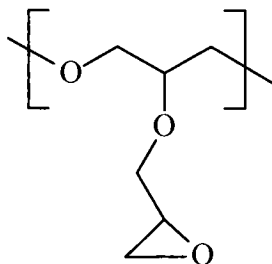
式(I-B):



式(I-C):



式(I-D):



[0030] 合适的聚环氧烷化合物的另外实例包括在 US 6,280,853 ;US 2007/0251883 ;US

2008/0185332 ;US 6, 913, 694 和 US2007/0175821 中描述的那些。这些化合物包括式 (I) 的重复单元以及优选选自与在聚酰胺膜的表面上存在的官能团具有反应性的亲电性基团中的末端部分或“端基”。具体实例包括基团, 所述基团包含: 丙烯酸酯、琥珀酰亚胺基酯、琥珀酰亚胺基酰胺类、琥珀酰亚胺基酰亚胺类、氧羰基咪唑类、叠氮化物、环氧化物、醛、磺酸酯、异氰酸酯、砒 (例如, 乙烯基砒)、碳酸硝基苯 (nitrophenyl) 酯、碳酸三氯苯酯、苯并三唑碳酸酯、缩水甘油基醚、硅烷、酸酐、胺、羟基和硫醇类。在一类实施方案中, 端基选自环氧化物和异氰酸酯。

[0031] 除了式 (I) 的重复单元之外, 主题聚环氧烷化合物还可以包括另外 (不同类型) 的重复单元 (即, 与其它类型的单体共聚)。然而, 被包含时, 这些共聚单体占主题聚环氧烷化合物的少于约 10 重量%, 更优选少于约 5 重量%, 还更优选少于约 2 重量%, 而在某些实施方案中, 少于约 1 重量%。主题聚环氧烷化合物优选包含等于或大于约 50 重量%、更优选等于或大于约 90 重量%、还更优选等于或大于约 95 重量%, 更优选等于或大于约 98 重量%, 并且在某些实施方案中等于或大于 99 重量%的式 (I) 表示的重复单元。

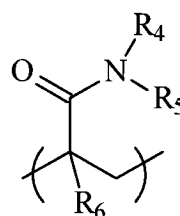
[0032] 聚环氧烷化合物可以是线型、支化、梳子型、刷子型、星型或树枝型。优选物种的具体实例包括: 聚 (环氧乙烷) 二环氧甘油醚 (PEGDE) 和聚甘油 - 聚缩水甘油醚化合物, 比如获自 Nagase Chemtex Corp 的 DENACOL 512。支化聚环氧烷化合物的进一步实例在 US 2007/0251883 中提供。

[0033] 聚环氧烷化合物优选是水溶性的, 即, 在 25°C 和 1atm, 可以以至少约 0.1 重量%、优选至少约 1 重量%的浓度溶解。

[0034] 术语“聚丙烯酰胺化合物”意在描述一类包含至少 2 个由式 (II) 表示的重复单元的化合物:

[0035]

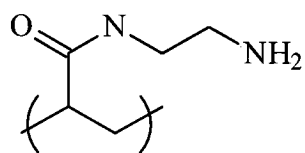
式(II):



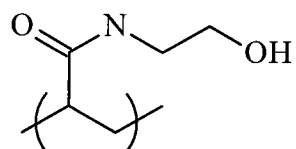
[0036] 其中 R_6 选自氢和烷基; 并且 R_4 和 R_5 独立地选自下列基团: 氢、烷基, 脂环基、芳基、杂环基; 或 R_4 和 R_5 可以共同地形成杂环。除了氢之外, 前面提及的每一个基团均可以是未取代或取代的。代表性的取代基包括: 具有 1 至 2 个碳原子的烷基、羟基 (-OH)、硫醇基 (-SH)、胺基 (-NH₂)、胍基和脒基。代表性杂环基包括但不限于: 吡啶基、哌啶基、哌嗪基、咪唑基和吡咯烷基。代表性的脂环基包括环戊烯基和环己烷基。代表性的烷基包括具有 1 至 4 个碳原子的那些烷基 (例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基)。在一类实施方案中, R_6 选自氢和甲基, 而 R_4 和 R_5 独立地选自氢, 和具有 1 至 4 个碳原子的烷基, 所述具有 1 至 4 个碳原子的烷基可以是未取代或可以被下列取代基中的一个或多个取代: 羟基 (-OH)、硫醇基 (-SH)、胺基 (-NH₂)、胍基和脒基。作为进一步的示例, 几种代表性聚丙烯酰胺化合物的结构式由式 (II-A) 至 (II-F) 提供。

[0037]

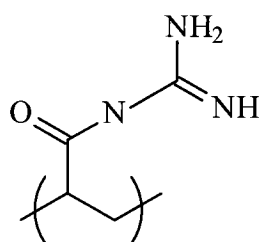
式(II-A):



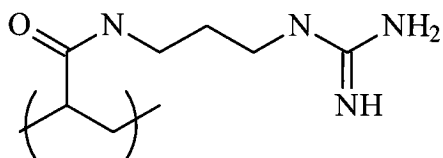
式(II-B):



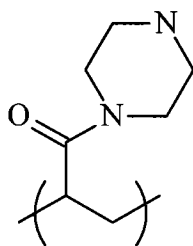
式(II-C):



式(II-D):

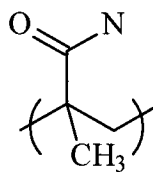


式(II-E):



[0038]

式(II-F):



[0039] 主题聚丙烯酰胺化合物的优选物种包括含有 4 至 50,000 个并且更优选 100 至 12,000 个由式 (II) 表示的重复单元的那些。物种聚丙烯酰胺化合物的进一步实例包括重均分子量 (M_w) 为约 1,000 至 15,000,000 道尔顿的那些,包括 M_w 为约 10,000 至 5,000,000 的那些。在某些实施方案中,可以受益的是组合不同物种的聚丙烯酰胺化合物。例如,为了使涂布溶液的粘度最佳化,可以使用不同分子量物种的组合,例如 10,000 和 3,000,000 道尔顿。

[0040] 除了式 (II) 的重复单元之外,主题聚丙烯酰胺化合物还可以包括另外(不类型)的重复单元(即,与其它类型的单体共聚)。作为非限制性代表性实例,可以包括重复单元如丙烯酸、如前面关于式 (I) 表示的环氧烷,以及 1,2-亚乙基胺。然而,当包含时,这样的共聚单体典型地占主题改性剂聚合物的少于约 50 重量%,更优选少于约 20 重量%、更优选少于约 5 重量%、还更优选少于约 2 重量%,并且在某些实施方案中少于约 1 重量%。主题聚合物包含等于或大于约 50 重量%、优选等于或大于约 90 重量%、还更优选等于或大于约 95 重量%、更优选等于或大于约 98 重量%、并且在某些实施方案中等于或大于约 99 重量%的由式 (II) 表示的重复单元。

[0041] 聚丙烯酰胺化合物优选是水溶性的,即,在 25 °C 和 1atm,可以以至少约 0.1 重量%、优选至少约 1 重量%的浓度溶解。

[0042] 合适的聚丙烯酰胺化合物可以由本领域技术人员使用常规方法制备,或在商业上从如 Sigma-Aldrich 公司和从 Preston Industries, Inc 的分公司 Polyscience 之类的来源获得。自 Sigma Aldrich 公司的商购化合物的具体实例包括:聚丙烯酰胺 ($M_w = 10,000$) (目录号 434949);聚-N-异丙基丙烯酰胺 (M_n 20,000-25000) (目录号 535311);聚(丙烯酰胺-共-丙烯酸)/80%聚丙烯酰胺 (M_w 520,000) (目录号 511471) 和聚(丙烯酰胺-共-丙烯酸)/20%聚丙烯酰胺 (M_w 200,000) (目录号 511463)。

[0043] 可以将聚环氧烷和聚丙烯酰胺化合物以及其它任选添加剂结合,并且随后从共同的水基溶液中涂布在聚酰胺膜上,或可以顺序涂布这些化合物。在一种或多种涂布溶液中还可以包含另外的或备选的溶剂和添加剂。涂布溶液优选包含至少 0.001 重量%、优选至少 0.01 重量%并且更优选至少 0.1 重量%的主题改性剂(即,聚环氧烷化合物和聚丙烯酰胺化合物的组合),以及少于约 10 重量%并且更优选少于约 1 重量%的改性剂。涂布溶液优选衍生自含有聚环氧烷化合物和聚丙烯酰胺化合物的混合物,所述聚环氧烷化合物和聚丙烯酰胺化合物的重量比为约 5 : 1 至约 1 : 5、优选约 4 : 1 至约 1 : 4、更优选约 3 : 1 至约 1 : 3 并且还更优选约 2 : 1 至约 1 : 2。术语“水基溶液”意在描述其中水是主要溶剂(按重量计)的溶液。在某些实施方案中,水占总溶液的多于 50 重量%。基于溶液的总重量计,在其它的实施方案中,水占至少 90 重量%,而在某些实施方案中水占至少 95 重量%,并且在其它实施方案中水占至少 99 重量%。涂层优选以如下的负载量覆盖总的聚酰胺膜表面的至少 90%,所述负载量为约 1 至 200mg 的改性剂/平方米的聚酰胺膜表面。优

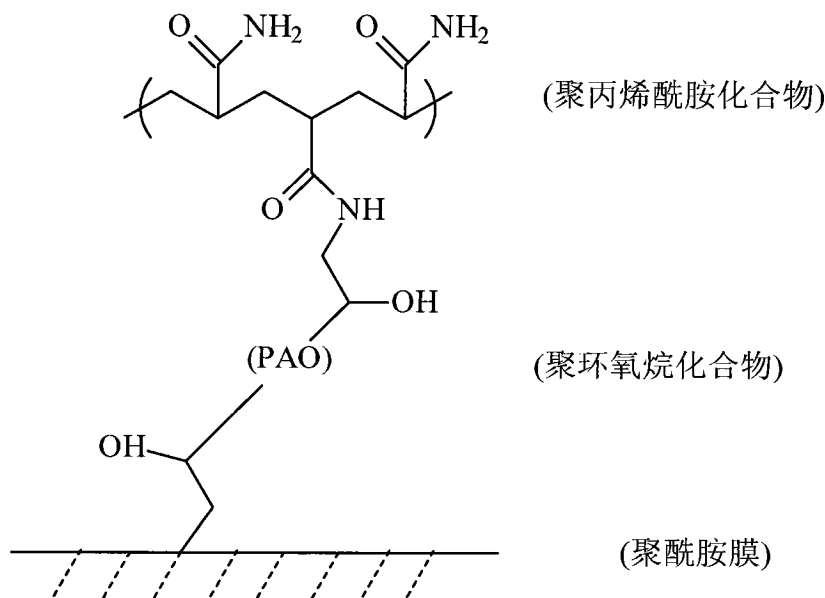
选地,涂布操作导致改性剂的负载量为约 2 至 50mg/m²,更优选约 10 至 20mg/m²。在大多数的实施方案中,涂层是非常薄的,即,低于约 1 微米,优选低于或等于 0.1 微米,并且优选在约 0.1 至 0.01 微米之间。一旦涂布,聚酰胺膜优选在约 60 至约 120°C 的温度加热约 1 至 60 秒。加热步骤作为连续操作的一部分,可以通过使涂布的膜通过加热的空气干燥器而进行。

[0044] 本发明的聚酰胺膜还可以包括在其表面的至少一部分上的吸湿性聚合物。这样的聚合物包括聚合物表面活性剂,聚乙烯醇和聚丙烯酸。在某些的实施方案中,这样的聚合物可以与主题改性剂共混和 / 或反应,并且可以从共同的溶液中涂布或另外涂敷到聚酰胺膜上,或可以顺序地涂敷。

[0045] 在优选的实施方案中,主题改性剂变成化学结合到聚酰胺膜上。例如,在聚环氧烷化合物包含反应性端基比如羟基、环氧化物、异氰酸酯、叠氮或磺酸酯基的实施方案中,这样的基团被认为与聚酰胺膜的未反应的胺和 / 或羧酸基形成共价键。而且,聚丙烯酰胺化合物被认为与聚酰胺膜表面形成强的氢键键合。在聚酰胺膜用主题改性剂涂布之后进行加热的任选步骤被认为进一步促进了各个组分之间的反应,例如,聚环氧烷化合物与聚丙烯酰胺化合物和聚酰胺膜两者的共价键合。这样的加热还被认为是移除残留的水,并且导致改性剂和聚酰胺膜之间的氢键键合。作为简单的示例,提出的反应产物由式 (III) 表示 - 显示了通过酰胺连接共价结合的聚丙烯酰胺化合物和聚环氧烷化合物 (比如通过聚环氧烷化合物的环氧端基和聚丙烯酰胺化合物的酰胺基之间的反应),以及其中聚环氧烷化合物还共价结合到聚酰胺膜的表面 (比如通过聚环氧烷化合物的反应性环氧端基与聚酰胺膜的胺和 / 或羧酸基之间的反应)。

[0046]

式(III):



“PAO”是指重复的环氧烷单元。

[0047] 式 (III) 的简化的反应产物仅作为实例提供。很多其它物种的聚环氧烷化合物和聚丙烯酰胺化合物均可以使用。而且,所得的涂层优选包含复杂得多的结构,其可以包含在许多聚丙烯酰胺化合物和聚环氧烷化合物之间的许多交联以及氢键键合和聚酰胺膜表面

的聚合物链缠结和穿透。尽管没有显示,但是本领域技术人员应当理解:侧酰胺基还可以在反应条件下或使用过程中水解,从而导致丙烯酸基的形成。

[0048] 在一个优选的实施方案中,在涂布聚酰胺膜的步骤之前,聚环氧烷和聚丙烯酰胺化合物以不导致显著反应(例如交联或水解)的方式组合和/或储存。这样的反应可以通过使涂布混合物的制备和涂布步骤之间的时机最佳而避免。其它变量比如储存温度、聚环氧烷和聚丙烯酰胺物种的选择,包括分子量、比率和浓度,也可以通过例行实验最佳化。

[0049] 在一个备选的实施方案中,在聚酰胺膜上涂布的步骤之前,使聚环氧烷和聚丙烯酰胺化合物反应。优选的反应产物的非限制性实例包括支化的、梳子型和刷子型结构,例如具有聚环氧烷悬挂侧链的聚丙烯酰胺主链。

实施例:

[0050] 在中试规模涂布系统上,通过用间-苯二胺(MPD)的水溶液(MPD浓度为约3.0重量%)涂布微孔性聚砜载体(包含无纺布物背衬),制备实验用复合聚酰胺膜。然后,将所得的载体排干,以移除过量的水溶液,随后用ISOPAR™ L(Exxon Corp.)形式的均苯三甲酰氯(TMC)的溶液(TMC浓度为约0.1重量/体积%)涂布,以产生在微孔性载体上的“薄膜”聚酰胺层。在聚酰胺层的形成之后,使复合聚酰胺膜通过处于室温的水浴中,然后通过处于约100℃的含3.5重量%甘油的后续水浴。然后使该膜通过处于约93℃的对流空气干燥器约24秒,之后经由接触涂布机用下面描述的水基涂布溶液中的一种涂布。一旦涂布,就使聚酰胺膜通过处于约93℃的第二对流空气干燥机约24秒。然后将该膜使用包含如下各项的测试水溶液以225psi(约1.55兆帕)的跨膜压力进行测试:约2,000ppm NaCl、5ppm 硼酸、100ppm 硝酸钠、100ppm 异丙醇(IPA),所述测试水溶液被保持在约8的pH值。对每种膜(每种膜3个样品试样),均测量通量(单位膜面积传输的渗透物的比率)以及溶质通过率(通过膜的组分的百分比)的值并且报告如下。

[0051] 涂布溶液包含三种不同改性剂配方,所述改性剂配方具有几种不同的浓度(0.025重量%;0.075重量%;和0.1重量%):

[0052] 1) 获自Sigma-Aldrich公司的Mn为526的聚(乙二醇)二环氧甘油醚(PEGDE)(目录号475696;CAS编号:72207-80-8)。

[0053] 2) 获自Sigma-Aldrich公司的Mw为10,000的聚丙烯酰胺(PAM)(目录号434949)。

[0054] 3) 以1:1重量比提供的PEGDE和PAM的组合。

[0055] 表I:

[0056]

改性剂在涂布溶液中的总浓度 (wt%)				溶质通过率 (%)				
		通量 (gfd)		NaCl	硼酸	二氧化硅	硝酸盐	IPA
0.025	PAM (没有 PEGDE)	平均值	36.3	0.69	25.56	0.44	4.70	7.81
		标准偏差	2.5	0.07	1.43	0.03	1.14	1.28
	PAM/PEGDE (1:1 比率)	平均值	34.4	0.54	23.02	0.32	2.74	6.23
		标准偏差	1.0	0.02	1.23	0.01	0.32	0.98
	PEGDE (没有 PAM)	平均值	33.4	0.53	24.23	0.35	3.47	6.48
		标准偏差	0.6	0.04	1.17	0.01	0.46	1.04
0.075	PAM (没有 PEGDE)	平均值	37.0	0.68	25.35	0.43	4.54	5.75
		标准偏差	1.4	0.04	0.55	0.05	0.64	1.10
	PAM/PEGDE (1:1 比率)	平均值	28.4	0.47	22.42	0.33	2.51	5.48
		标准偏差	1.2	0.04	0.61	0.05	0.23	0.93
	PEGDE (没有 PAM)	平均值	28.4	0.50	23.82	0.35	2.98	6.13
		标准偏差	1.7	0.03	0.71	0.03	0.55	1.30
0.100	PAM (没有 PEGDE)	平均值	37.5	0.64	24.48	0.41	3.70	6.18
		标准偏差	1.0	0.03	0.87	0.03	0.13	0.55
	PAM/PEGDE (1:1 比率)	平均值	28.4	0.43	22.06	0.30	2.45	5.89
		标准偏差	1.1	0.01	1.00	0.03	0.15	1.66
	PEGDE (没有 PAM)	平均值	26.6	0.45	23.21	0.32	1.89	7.53
		标准偏差	0.3	0.03	0.71	0.05	1.63	1.44

[0057] 未涂布的聚酰胺膜（对照）也根据相同的方法制备和测试；其结果提供在表 II 中。

[0058] 表 II：

[0059]

对照 – 没有“改性剂”涂布在膜上			溶质通过率 (%)				
		通量 (gfd)	NaCl	硼酸	二氧化硅	硝酸盐	IPA
对照 1	平均值	37.9	0.61	24.64	0.37	4.47	6.73
	标准偏差	0.6	0.05	0.68	0.03	0.56	0.97
对照 2	平均值	35.2	0.61	25.93	0.39	4.29	7.80
	标准偏差	0.5	0.01	0.78	0.03	0.69	0.38

[0060] 如所述提供的实验数据证明的,用聚(环氧乙烷)二缩水甘油醚和聚丙烯酰胺的组合涂布的聚酰胺膜,与涂布有任一单独组分的聚酰胺膜相比,通常具有更低的溶质通过率值。

[0061] 除了其它特征,本发明的优选实施方案还表现出改善的储存稳定性。复合聚酰胺膜通常被组装并且以干燥状态储存。通过再润湿,这些膜通常在通量和溶质通过率方面具有值得注意的改变。主题聚酰胺膜的优选实施方案并不表现出这样的有害变化。

[0062] 尽管没有限制于特定类型的聚酰胺膜,但是主题发明特别适合应用于复合聚酰胺膜比如通常在RO和NF应用中使用的。这些膜包括微孔性载体和薄膜聚酰胺层,所述薄膜聚酰胺层可以用一种或多种主题改性剂涂布。例如,聚酰胺化学性质(chemistries)被典型地最佳用于具体应用,如RO脱盐、RO微咸水和NF应用。尽管这样的膜可以基于FT-30类型化学(例如MPD&TMC界面聚合),但是组分的量和比率典型地变化,以使用于特定应用的性能最佳化。而且,添加剂(如在US 6,878,278中所述)通常被用于使用于特定应用的在下层的聚酰胺膜的性能进一步最佳化或定制其性能。尽管在聚酰胺膜的形成中涉及的具体化学将影响最终膜性能(例如,通量、溶质通过率,等),但是所述的实例意在证明由主题涂层得到的相对改进,所述主题涂层极大地独立于下层的聚酰胺化学。

[0063] 尽管本发明的原则对于各种改变和备选形式是可修改的,但是特定的物种已经通过实例和详细说明进行了描述。应当理解,本说明书的目的并不是将本发明限制为所描述的特定实施方案,而是覆盖落入在本公开的精神和范围内的所有变化、等价内容和备选方案。本发明的很多实施方案已经进行了描述,并且在某些情况下,某些实施方案、选择、范围、组分或其它特征已经作为“优选的”进行了描述。“优选的”特征的特性绝不应当被解释为认为这些特征对于本发明是需要的,必需的或至关重要的。