

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B01D 71/56
B01D 67/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01810634. X

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 17 日 [11] 授权公告号 CN 1214854C

[22] 申请日 2001.5.23 [21] 申请号 01810634. X
[30] 优先权
[32] 2000. 6. 3 [33] DE [31] 10027701.2
[86] 国际申请 PCT/EP2001/005918 2001.5.23
[87] 国际公布 WO2001/093994 德 2001.12.13
[85] 进入国家阶段日期 2002.12.3
[71] 专利权人 门布拉内有限公司
地址 德国伍珀塔尔
[72] 发明人 F·韦克斯
审查员 马 玉

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 林柏楠

权利要求书 3 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 具有改进的水解稳定性的聚酰胺膜及其生产方法

[57] 摘要

本发明涉及一种生产具有开孔的微孔和海绵支撑层结构的水解稳定性聚酰胺膜的方法，该方法采用涉及热诱导液-液相分离的方法。将脂族聚酰胺在优选由聚酰胺的溶剂和非溶剂组成的溶剂体系中的溶液挤出形成成型体。离开成型模具后，将该成型体借助冷却介质冷却至达到相分离和富聚合物相的固化，同时形成膜结构。聚酰胺在溶剂体系中的溶液包含一种起到聚酰胺稳定剂作用的抗氧化剂，该抗氧化剂与溶剂体系一起按这样的方式选取，即在相分离温度下，抗氧化剂基本上不溶于溶剂体系。本发明还涉及显示改进的水解稳定性的聚酰胺膜，其特征在于含有起到改进水解稳定性的稳定剂作用的抗氧化剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种生产水解稳定性聚酰胺膜的方法，该方法包括如下步骤：

a) 制备 10-90 wt % 脂族聚酰胺在 90-10 wt % 溶剂体系中的均匀溶液，其中聚酰胺和溶剂体系的混合物具有临界分层温度和固化温度，并显示在分层温度以下在液态中的混溶间隙；

b) 将溶液在具有高于临界分层温度的模温的模具中形成成型体；

c) 将该成型体借助已调节至低于固化温度的冷却温度的冷却介质以这样的速率冷却，即该速率应使热力学非平衡液-液相分离为富聚合物相和贫聚合物相，随后当温度降至低于固化温度时，富聚合物相固化为膜结构；

d) 从成型体中除去溶剂体系，

其特征在于该溶液含有抗氧化剂作为聚酰胺的稳定剂，所述抗氧化剂在相分离温度下基本上不溶于该溶剂体系中。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于将化合物 A 与化合物 B 的混合物用作溶剂体系，其中化合物 A 为聚酰胺的溶剂，化合物 B 为聚酰胺的非溶剂，即不溶解聚酰胺但其相对于聚酰胺的溶解温度高于化合物 A 相对于聚酰胺的溶解温度至少 50℃，或化合物 B 为聚酰胺的溶胀剂。

3. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于溶剂体系为水溶性的。

4. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于将水用作冷却介质。

5. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于使用具有数均分子量 20000 至 60000 道尔顿的聚酰胺。

6. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于使用的聚酰胺可允许由其形成的聚酰胺膜在温度至少 130℃ 下的过热蒸汽消毒，且膜结构无任何变化。

7. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于使用聚酰胺-6。

8. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于在制备具有溶剂体系的均匀溶液之前将稳定剂首先与聚合物以干混物形式混合并与其一起熔化。

9. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于选取空间位阻酚作为抗氧化剂。

10. 根据权利要求 9 的方法，其特征在于选取的空间位阻酚为季戊四

醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯、3,3',3',5,5',5'-六叔丁基- α,α',α' -(2,4,6-三甲苯基)三对甲酚或N,N'-己烷-1,6-二基双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰胺))。

11. 根据权利要求1的方法,其特征在于抗氧化剂的浓度为0.01-5 wt %,按聚酰胺计。

12. 根据权利要求11的方法,其特征在于抗氧化剂的浓度为0.05-2 wt %,按聚酰胺计。

13. 一种基于脂族聚酰胺的具有改进的水解稳定性的聚酰胺膜,其特征在于在构成膜结构的聚合物基体中含有用于稳定聚酰胺的抗氧化剂,其浓度是按聚酰胺计的0.01-5 wt %。

14. 根据权利要求13的聚酰胺膜,其特征在于当浸入80℃的空气饱和水中时,它具有使用寿命至少100小时,且无机械稳定性损失。

15. 根据权利要求14的聚酰胺膜,其特征在于当浸入80℃的空气饱和水中时,它具有使用寿命至少200小时,且无机械稳定性损失。

16. 根据权利要求13的聚酰胺膜,其特征在于它在温度至少125℃下在大气氧存在下在每次时间1小时内承受至少10次循环的反复过热蒸汽消毒,且无机械稳定性损失。

17. 根据权利要求13的聚酰胺膜,其特征在于抗氧化剂在膜中的浓度为基于聚酰胺的0.05-2 wt %。

18. 根据权利要求13的聚酰胺膜,其特征在于抗氧化剂为空间位阻酚。

19. 根据权利要求18的聚酰胺膜,其特征在于其特征为空间位阻酚为季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯、3,3',3',5,5',5'-六叔丁基- α,α',α' -(2,4,6-三甲苯基)三对甲酚或N,N'-己烷-1,6-二基双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰胺))。

20. 根据权利要求13的聚酰胺膜,其特征在于它基本上由数均分子量20000至60000道尔顿的聚酰胺组成。

21. 根据权利要求13的聚酰胺膜,其特征在于它基本上由聚酰胺组成,该聚酰胺承受在至少130℃下的过热蒸汽消毒,且膜结构无任何变化。

22. 根据权利要求 13 的聚酰胺膜,其特征在于它基本上由聚酰胺-6 组成。

具有改进的水解稳定性的聚酰胺膜及其生产方法

发明领域

本发明涉及生产具有改进的水解稳定性的聚酰胺膜的方法和具有改进的水解稳定性的聚酰胺膜。

背景技术

聚酰胺膜以多种方式用于膜技术领域，例如在食品和饮料工业或电子工业中用作过滤目的的超滤膜或微孔过滤膜。

很多方法可用于生产聚酰胺膜。这些方法中的大多数使用湿纺方法，即其中将聚酰胺在溶剂中的溶液（其中还可加入一定比例的非溶剂）与非溶剂接触的方法。然后通过非溶剂诱导的后继凝固形成膜结构。

一种这样的方法描述于例如 US-A 4 340 479、DE-A-30 28 213 和 DE-A 31 38 525 中，其中将甲酸用作溶剂，水用于非溶剂或凝固剂。US-A-3 876 738 基于类似的方法，并提及可在聚合物溶液挤出与凝固浴之间插入一短空气蒸发段（即使用干-湿纺法）的可能性。DE-A 25 54 922 中也描述了一种这样的方法。EP-A 0 413 552 公开了一种湿纺方法，借助该方法生产具有空腔形状的孔的不对称聚酰胺膜。将醇/盐溶液用作溶剂。

生产微孔聚酰胺膜的另一方法基于涉及热诱导相分离的方法。在该方法中，首先在高温下制备聚合物在溶剂体系中的均匀熔体溶液，其中聚合物组分和溶剂体系形成二元体系，该体系在（聚集体的）液态状态中具有一以均匀溶液形式存在的范围和一具有混溶间隙的范围。当将该体系冷却至低于分层温度时，发生相分离并最终形成多孔聚合物结构。其中在其它化合物中聚酰胺可用作成膜聚合物的此类方法描述于 DE-A-32 05 289、EP-A-0 133 882 和 EP-A 0 309 136 中。

然而，通过这些已知方法生产的聚酰胺膜通常在其中它们特别在高温下和氧气存在下与含水介质接触的应用中具有有限的适宜性。在此类应用

中发生聚酰胺降解。因此聚酰胺膜在这些应用中的使用寿命有限；经过一些时间后，由于聚合物降解，不能再确保膜的机械稳定性并且膜分裂。还必须注意，对于上述应用经常必须的过热蒸汽消毒导致聚酰胺膜仅在几个消毒循环后就丧失机械稳定性，使该膜不适合应用。

发明概述

因此需要一种具有改进的水解稳定性的聚酰胺膜生产方法、和对于上述其中膜在高温下和在氧气存在下与含水介质接触的应用中与已知的聚酰胺膜和通过已知方法生产的聚酰胺膜相比具有改进的水解稳定性、更长使用寿命和更高稳定性的聚酰胺膜。

本发明目的通过一种生产具有改进的水解稳定性的聚酰胺膜的方法实现，该方法包括如下步骤：

- a) 制备 10-90 wt % 脂族聚酰胺在 90-10 wt % 溶剂体系中的均匀溶液，其中聚酰胺和溶剂体系的混合物具有临界分层温度和固化温度，和在分层温度以下在液态中的混溶间隙；
- b) 将溶液在具有高于临界分层温度的模温的模具中形成成型体；
- c) 将该成型体借助调节至低于固化温度的冷却温度的冷却介质以这样的速率冷却，即该速率应使热力学非平衡液-液相分离为富聚合物相和贫聚合物相，随后当温度降至低于固化温度时，富聚合物相固化为膜结构；
- d) 从成型体中除去溶剂体系，

其特征在于该溶液含有抗氧化剂作为聚酰胺的稳定剂，并且选取的抗氧化剂和溶剂体系应使抗氧化剂在相分离温度下基本上不溶于该溶剂体系中。

已令人吃惊地发现，按照本发明方法的条件，可生产其中这些膜在氧气存在下与含水介质如热水接触的应用中具有更长使用寿命、和/或具有对过热蒸汽消毒的改进稳定性的聚酰胺膜。因此，在基于前述热诱导相分离方法的生产聚酰胺膜的方法中使用抗氧化剂使得聚酰胺膜的水解稳定性得到改进，条件是抗氧化剂在相分离温度下基本上不溶于溶剂体系中。这种水解稳定性以前对于通过涉及热诱导相分离的已知方法生产的聚酰胺膜尚未达到。

本发明目的进一步通过基于脂族聚酰胺的具有改进水解稳定性的聚酰胺膜实现，其特征在于在聚酰胺中含有作为稳定剂的抗氧化剂，以改进水解稳定性。这类膜优选通过本发明方法生产。已令人吃惊地发现，通过使用本发明方法可确保在最终聚酰胺膜中存在用于本发明方法中的稳定剂。分析通过本发明方法生产的聚酰胺膜显示它们在其聚合物基体中含有用作稳定剂的抗氧化剂。

本发明的具体实施方案

由于在本发明或根据本发明方法制备的聚酰胺膜中包含稳定剂，因此这些膜显示明显优于无此稳定剂的类似聚酰胺膜的水解稳定性。在优选的实施方案中，本发明或通过本发明方法制备的聚酰胺膜显示这样的改进水解稳定性，即它在 80℃ 的空气饱和水中具有使用寿命至少 100 小时，特别优选至少 200 小时，而机械稳定性无任何损失。在另一优选实施方案中，本发明或通过本发明方法制备的聚酰胺膜显示这样的改进水解稳定性，即它在温度至少 125℃ 下在大气氧存在下承受超过至少 10 次循环，特别优选至少 15 次循环（每次循环时间 1 小时）的反复过热蒸汽消毒，而机械稳定性无任何损失。在本发明另一优选实施方案中，本发明或按照本发明制备的膜同时显示上述改进的水解稳定性。

因此，聚酰胺膜的水解稳定性借助膜在 80℃ 的空气饱和水中的使用寿命，或通过可在没有因聚合物降解导致的机械稳定性损失下进行的过热蒸汽消毒循环次数来评估。对于本发明，若聚酰胺的相对溶液粘度 $SV \geq 2$ ，则假定存在机械稳定性。若构成膜的聚酰胺的 SV 降至 < 2 ，则假定已发生并且对于本发明存在机械稳定性损失。用于此目的的相对溶液粘度在 90% 甲酸中测定。

本发明方法基于具有液-液相分离的热诱导相分离法。根据本发明，聚合物组分和溶剂体系一起形成二元体系，其在液态显示具有一以均匀溶液形式存在的范围和另一具有混溶间隙的范围。若该体系从以均匀溶液形式存在的范围冷却至低于临界分层温度或相分离温度，则首先出现液-液分层或相分离成为两个液相，即富聚合物相和贫聚合物相。进一步冷却至低于固化温度的温度造成富聚合物相固化为三维膜结构。冷却速率和聚合物

浓度一起对形成的孔结构具有可评估的影响。若冷却速率足够高，则液-液相分离不在热力学平衡条件下而是在热力学非平衡条件下发生，另一方面若冷却速率相当低，则液-液相分离与形成大量基本上相同尺寸的液滴几乎同时出现。所得聚合物结构具有类似海绵泡孔的开孔微结构。若冷却速率特别高，则聚合物在大多数液滴形成之前固化。因此形成类似网状的微结构。通过涉及热诱导液-液相分离的方法形成的这种类似海绵的微结构的各种类型详细描述于 DE-A 27 37 745 中（其公开的内容这里作为参考引入），并存在于例如 R.E. Kesting's Synthetic Polymeric Membranes, John Wiley & Sons, 1985, pp261-264 中。

用于本发明方法的溶剂体系可由一种或多种聚酰胺的溶剂组成。在本发明中，溶剂应理解为是聚酰胺的溶剂的化合物，其中当加热至温度不高于该化合物的熔点时聚酰胺完全溶解，由此得到均匀溶液。

然而，使用的溶剂体系优选为化合物 A 与化合物 B 的混合物，其中化合物 A 为聚酰胺的溶剂，化合物 B 为聚酰胺的非溶剂，即不溶解聚酰胺但其相对于聚酰胺的溶解温度比化合物 A 相对于聚酰胺的溶解温度高至少 50℃，优选至少 100℃ 的溶剂，或化合物 B 为聚酰胺的溶胀剂。非溶剂这里应理解为这样一种化合物，即当加热至不高于该非溶剂的沸点时在该非溶剂中溶解聚酰胺为均匀溶液的浓度达不到 1 wt %。

将化合物 B 加入仅由化合物 A 和聚酰胺组成的溶液中改变了聚酰胺溶液在冷却时的行为。对于由聚酰胺和化合物 A 组成的溶液不具有混溶间隙，根据本发明，加入化合物 B 导致形成在液态显示混溶间隙的体系。在由化合物 A 和聚酰胺组成的已在液态显示混溶间隙的溶液中，加入化合物 B 一般导致分层温度升高。然而，根据化合物 B 的性质，会发生这样的现象：与仅由化合物 A 和聚合物组成的溶液相比，以化合物 B 的较低浓度范围加入化合物 B 导致开始时分层温度随着 B 浓度的增加而降低；进一步增加化合物 B 的浓度则造成分层温度升高。

使用的聚合物组分、化合物 A 和化合物 B 的各组合（当化合物 A 和 B 一起形成溶剂体系时）必须可一起转化为单一均匀液相并且必须显示一临界分层温度，低于该临界分层温度时发生相分离为两个液相。加入化合物

B 可允许选择性控制获得的多孔结构的孔尺寸和体积。

化合物 A 还可与一种或多种液体，特别是与其它溶剂掺混。化合物 B 也可与一种或多种其它化合物，特别是与其它非溶剂一起使用。因此，在本发明中化合物 A 不仅指单一化合物，而且指不同溶剂的混合物。类似地，化合物 B 也可指例如各种非溶剂的混合物。

分层或相分离温度可按简单方式通过首先制备聚酰胺在要研究的溶剂或溶剂体系中的 20 g 至 50 g 均匀溶液测定。必须注意在最大限度地减少聚酰胺降解的条件下尽可能快速地制备该溶液。推荐在无空气下例如在氮气气氛中制备溶液。然后将按此方式获得的聚合物溶液加热至比溶解温度高约 20℃ 的温度。接着将该溶液立刻在强力搅拌下按约 10℃/min 的速率冷却。然后将可肉眼辨别开始浑浊时的温度确定为分层温度或相分离温度。进一步冷却后，当温度降至低于固化温度时，发生富聚合物相的固化。

膜生产所需聚合物的比例和溶剂体系中化合物 A 与化合物 B 的比例可通过简单实验制备的相图测定。此类相图可通过例如 C.A. Smolders, J.J. van Aartsen, A Steenbergen 在 *Kolloid-Z. und Z. polymere*, 243 (1971), pp. 14-20 中描述的已知方法推导。通常，对于给定的溶剂 A，若非溶剂用作化合物 B，化合物 B 在聚合物组分、化合物 A 和化合物 B 的混合物中的比例取决于例如非溶剂特性的强度。化合物 B 在溶剂体系中的比例优选为 1-45 wt %。

聚合物在用于形成溶液的混合物中的比例优选为 10-50 wt %，溶剂体系的比例为 90-50 wt %。特别优选的是聚合物比例为 10-30 wt % 和溶剂体系为 90-70 wt %。若需要，另一些物质如成核剂、UV 吸收剂、填料和甚至加工助剂如增稠剂（为提高粘度）或类似物质可作为添加剂加入聚合物组分、溶剂体系或甚至聚合物溶液中。

为简单实施本发明方法，使用的溶剂体系对聚酰胺呈化学惰性是合适的。这意味着溶剂体系基本上不造成聚酰胺降解并且本身不与聚酰胺反应。然而，考虑到本发明方法的要求和特别是抗氧化剂在相分离温度下基本不溶于溶剂体系的条件下，必须借助溶剂体系或对聚酰胺非惰性的溶剂体系的

各个组分。在这些情况下，当实施本发明方法时，必须小心使聚酰胺的任何变化保持最低；这可通过例如使用短停留时间、强力混合和/或尽可能最低的溶解温度实现。

将由聚合物组分和溶剂体系组成的聚合物溶液借助合适的模具形成成型体，以最终获得膜，该膜优选为平膜或中空纤维膜形式。常规模具如成片模具、浇铸模具、刮片、型材模具、环形缝隙模具或中空纤维模具可用于此目的。

成型后，将该成型体用固体或液体冷却介质冷却，使得在成型体即成型聚合物溶液中发生热力学非平衡液-液相分离，随后聚合物结构固化并硬化。这里将冷却介质调节至低于固化温度的温度。在生产平膜中，冷却介质可为固体物质或固体表面，如为玻板或金属板形式，或在其上放置成型体的经适当调节或冷却的冷却辊形式。固体冷却介质优选具有高导热性，特别优选由金属材料构成。然而在本发明方法的有利实施方案中，使用的冷却介质为液体。

为引发热力学非平衡液-液相分离，冷却介质的温度必须明显低于使用的聚合物溶液的临界分层温度或相分离温度，并且应进一步低于发生富聚合物相固化的固化温度。冷却介质的温度应优选低于相分离温度至少 50℃，特别优选低于相分离温度至少 100℃。还可以按多步骤进行分布冷却。

有利的是，模具的出口表面和冷却介质的表面在空间上通过被成型体在与冷却介质接触前横穿过的缝隙分开，该缝隙可为气隙，但也可被另外的气体气氛填充，还可被冷却或加热。

此外，该聚合物溶液可在其从模具出来后直接与冷却介质接触。

若使用冷却介质，则优选将其装在轴或纺丝管中，然后使成型体通过以进行冷却。冷却介质和成型体通常以相同方向经轴或纺丝管加入，由此成型体或冷却介质可根据需要具有较高的线速度。这些方法变化描述于例如 DE-A28 33 493 和 EP-A-133 882 中。

在挤出中空长丝中使用的内填充物可为气体或液体形式。若液体用作内填充物，则选取的液体在低于聚合物溶液临界分层温度下应基本上不溶

于成型聚合物溶液中的聚合物组分中。为在内表面获得开孔结构，使用的内填充物优选为所用的聚酰胺的溶剂，由此必须满足上述条件和/或必须调节内填充物的温度以使它们处在低于聚合物溶液分层温度以下。此外，可使用可用作冷却介质的相同溶剂。内填充物可与溶剂体系混溶。若内填充物为气态，则它可为空气、蒸汽形式的物质或优选氮气或其它惰性气体。

在每一情况下，通过本发明方法生产的聚酰胺膜的孔结构还受到在其从模具出来后，即特别是在气隙中通过拉伸成型聚合物溶液的影响，该拉伸通过在聚合物溶液自模具的卸出速度与用于冷却成型体的第一个抽出装置的速度之间建立差值进行。

在聚合物结构冷却和硬化后，将溶剂体系通过例如萃取从成型体中除去。为此使用不溶解聚合物但与溶剂体系混溶的萃取剂。然后将该已萃取的聚酰胺膜一般在高温下干燥以从膜中除去萃取剂。在除去至少大部分溶剂体系之前和/或之后，为特别以特定方式改进聚酰胺膜的分离性能可将该膜拉伸。

特别在拉伸聚酰胺膜之后并且通常在将其干燥之后，为避免在使用期间收缩将该膜固定是有利的。固定可通过在膜生产中惯用于此目的的方法进行。

考虑到聚酰胺膜在具有含水介质的应用中的多种用途，因此用于本发明的抗氧化剂，正如将在下面详细讨论的，优选基本上不溶于水。为此，优选将含水介质、特别优选水在本发明方法中用于从成型体中萃取溶剂体系，并因此用作暴露膜结构。为此使用的溶剂体系为水溶性的。因此优选将水溶性溶剂体系用于本发明方法中。溶剂体系的各组分也可与水不混溶，条件是溶剂体系整体上是水溶性的。

对于仅由单一溶剂组分组成的溶剂体系，双甘油为聚酰胺-6 和共聚酰胺-6,12 的优选溶剂。对于由化合物 A 和化合物 B 的混合物组成的溶剂体系，双甘油、甘油、乙二醇、二甘醇、甘油单乙酸酯、己内酰胺或丁内酯优选用作化合物 A，而各种分子量的聚乙二醇优选用作化合物 B。使用由双甘油和聚乙二醇的混合物组成的溶剂体系，或使用含己内酰胺和丁内酯

的混合物作为化合物 A 及聚乙二醇或甘油三乙酸酯作为化合物 B 的那些溶剂体系,可获得特别良好的结果。

对于由化合物 A 和化合物 B 的混合物构成的某些溶剂体系,当化合物 B 的比例很小时,稳定剂可以为可溶性的。例如,若己内酰胺或丁内酯用作化合物 A,和若聚乙二醇(PEG)600 用作化合物 B,则由于可加入相当少量的 PEG 600,因此使用的任一稳定剂如 Irganox 1098 甚至在相分离温度下也可溶于溶剂体系中。但是,这类组合不满足本发明方法要求的条件。然而,通过使用低分子量的并可以较高浓度加入的 PEG200 代替 PEG 600,可设计用于实施本发明方法的体系。

还有利的是,冷却介质由含水介质组成,特别有利的是水用作冷却介质。通过使用含水冷却介质和/或含水萃取剂,至少在很大程度上避免了在膜生产期间多余的从膜中萃取稳定剂,这样确保了稳定剂在改进聚酰胺膜的水解稳定性中的效果。因此,可在聚酰胺膜中至少几乎定量保留抗氧化剂。

为达到与耐水解性相关的所需稳定性,在本发明方法中用作稳定剂的抗氧化剂的浓度按聚酰胺计优选为 0.01-5 wt%,特别优选 0.05-2 wt%。若按使用的聚酰胺计抗氧化剂浓度处于 0.2-1 wt% 之间则获得特别良好的结果。通过在本发明方法中合适选取的条件,可确保使用的稳定剂基本上定量存在于所得聚酰胺膜中。

各种工艺可用于将抗氧化剂加入由聚酰胺和溶剂体系组成的溶液中。例如,可使用已含抗氧化剂的聚酰胺,即使可用于此目的的产品选取受限,特别是若考虑到要求在相分离温度下在溶剂体系中不溶。在本发明方法的优选实施方案中,制备优选颗粒形式的聚酰胺和选取的抗氧化剂的干燥混合物(干混物),其中将粉末形式的抗氧化剂涂于聚酰胺颗粒上。然后将这种干燥混合物在挤出机中熔化并充分混合。然后由已含抗氧化剂的熔融聚酰胺和溶剂体系在高于分层温度的温度下制备均匀聚酰胺溶液。

通常用于聚酰胺膜的聚酰胺适合用作构成本发明膜的聚酰胺或作为用于本发明方法的聚酰胺。因此可使用聚酰胺均聚物如聚酰胺-6、聚酰胺-6,6、

聚酰胺 6,1 或聚酰胺-4,6、聚酰胺-11 或聚酰胺-12, 以及例如基于聚酰胺-6,12 的聚酰胺共聚物。用于本发明方法的聚酰胺的数均分子量优选处于 20000 至 60000 道尔顿之间。这类聚酰胺显示 2.5 至 5 的相对溶液粘度(SV), 通过上述方法测定。此外, 在本发明中, 优选热稳定性高的聚酰胺, 该聚酰胺可允许由其形成的聚酰胺膜在温度至少 130℃下的过热蒸汽消毒, 而膜结构无任何变化。对于本发明, 聚酰胺-6 特别优选作为构成膜的聚合物。

对于合适的一种或多种抗氧化剂, 可以使用有效稳定聚酰胺的常规抗氧化剂, 如在 Ullman's Encycyklopädie der technischen Chemie, 第 4 版 Vol 8, pp 19-45, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1974 的综述中, 或由 Becker 和 D. Braun (编者)在 Kunstsoff-Handbuch, 3. Thermoplastie, 4. polyamide, pp. 75-84, Carl Hanser Verlag, Nünchen-Wien 1998 中描述的那些, 只要这些抗氧化剂满足本发明要求的条件即可。在本发明中, 各抗氧化剂组分或甚至不同物质类的几种抗氧化剂的混合物可用作稳定剂。

本发明聚酰胺膜中所含的或用于本发明方法的抗氧化剂优选为空间位阻酚。使用季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯 (CAS no. 6683-19-8, 购自 Ciba® Irganox® 1010)、3,3',3',5,5',5'-六叔丁基- α,α',α' -(2,4,6-三甲苯基)三对甲酚 (CAS no. 1709-70-2, 购自 Ciba®Irganox®1330) 或 N,N'-己烷-1,6-二基双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰胺)) (CAS no. 23128-74-7, 购自 Ciba® Irganox®1098) 作为抗氧化剂获得特别良好的结果。这些空间位阻酚也可以与另一物质优选与亚磷酸酯的混合物形式使用。

在本发明膜中所含的或用于本发明方法的抗氧化剂优选基本上不溶于水。认为溶解度的上限在 20℃下 ≤ 0.01 g/100g 水。聚酰胺膜的外观例如颜色应不受抗氧化剂影响。

在本发明或通过本发明方法制备的聚酰胺膜中, 稳定剂包含在构成膜结构的聚合物基体内。与其中在生产膜后将稳定剂涂于聚酰胺膜表面上的情况相反, 将稳定剂引入聚合物基体中导致稳定剂的长期效果, 因此获得本发明要求的长期水解稳定性。为获得最佳效果, 将抗氧化剂以细分散体

形式分布或溶于构成膜的聚酰胺中。

为有效稳定本发明聚酰胺膜，可获得的稳定剂的量必须足够防止聚合物降解。因此本发明的聚酰胺膜优选含 0.01-5%，特别优选 0.05-2 wt% 的稳定剂，按聚酰胺计。若抗氧化剂按使用的聚酰胺计以浓度 0.1-1 wt% 存在，则获得特别良好的结果。

本发明方法可生产沿膜壁的横截面具有各种孔结构的聚酰胺膜。因此，生产的膜可以沿壁具有基本上各向同性的结构，即具有其中孔尺寸在空间各方向基本上恒定的壁，但所述膜也可具有非各向同性的、对称或不对称的结构。本发明或通过本发明方法生产的聚酰胺膜还可在其至少一侧上具有一基本上为致密孔结构的层，或表皮。优选的是，本发明或通过本发明方法生产的聚酰胺膜壁的至少主要部分，在膜表面之间是具有微孔的、海绵状且开孔结构的支撑层形式并且没有大空隙，即没有常常在文献上称为手指孔或大孔(cavern)的孔。

本发明将参考下面的实施例更详细解释。在这些实施例中，将如下方法用于表征获得的聚酰胺膜的性能：

测定在 80℃ 的空气饱和水中的使用寿命（降解试验）

为通过测量在 80℃ 的空气饱和水中的使用寿命测定聚酰胺膜的水解稳定性，将 300 g 水投入装有回流冷凝器的合适尺寸的烧瓶中，将其加热至 80℃。为用大气氧使水饱和，将一快速空气流通过在水表面下引入的毛细管鼓泡入烧瓶中。

按照预定的取样计划，将足够量的膜样品，各自约 2-5 cm 长（或对于平膜，宽约 1 cm 的条）浸入热水中。经各种停留时间后，从烧瓶中取出约 0.5 g 样品，用蒸馏水漂洗并在约 50℃ 下在真空干燥橱中干燥。然后测试样品的机械稳定性和相对粘度。

测定对过热蒸汽消毒的稳定性（过热蒸汽消毒试验）

为试验聚酰胺膜对过热蒸汽消毒的水解稳定性，将聚酰胺膜样品在压

力容器中在大气氧存在下进行多次过热蒸汽处理。为此，将膜样品自一支架悬挂于设置有可密封入口的约 200 ml 容积的压力容器中，按此方式样品不接触压力容器的底部。样品尺寸按这样的方式选取：对于按照取样计划的每次取样使约 0.5 g 样品被抽出。压力容器的底部被水覆盖。

将样品悬挂在压力容器内并将入口密封后，将压力容器在加热浴中在 15-20 分钟内加热至所需的消毒温度（至少 125℃）并在此消毒温度下保持 1 小时。然后将容器在约 10 分钟内冷却至 80℃，接着打开容器以测试样品并使冷空气进入。然后按照取样计划取出样品，例如用于测定 SV。

接着开始新的消毒循环，由加热阶段、在消毒温度下的保持阶段和冷却阶段组成。重要的是在每次消毒循环开始之前通入新鲜空气。

在膜样品的最早可检测的损害时，例如甚至在施加低机械应力下，结束试验并测定至出现损害的消毒循环次数作为该膜在无机机械稳定性损失或 SV 未降低至低于 2 下所承受消毒循环的次数。

测定相对溶液粘度

为测定相对溶液粘度，将 250 mg 聚合物或膜在室温下并在搅拌下在 1 小时内溶于 25 ml 90 % 甲酸中。使用 I-C 型 Ubbelohde 粘度计（常数：0.03188），在测量温度 25℃ 下测定聚合物溶液和溶剂（甲酸）的流动时间（秒）。然后由如下方程确定相对粘度 SV：

$$SV = \text{聚合物溶液流动时间} / \text{溶剂（90 \% 甲酸）的流动时间}$$

实施例 1

为制备基于聚酰胺-6 的膜，在由双甘油和聚乙二醇 PEG600 按比例 95:5 组成的溶剂体系中制备其中加入抗氧化剂 Irganox®1098（购自 Ciba Specialty Chemicals）的 AKULON F 136E 型（购自 DSM）聚酰胺-6 的均匀溶液。为保持聚酰胺的降解最小，在考虑停留时间和温度的最大可能保护条件下小心工作并使用基本上无水的起始物质。

由 AKULON F 136E 颗粒和 0.4 wt %（按聚酰胺计）抗氧化剂 Irganox®

1098, 首先通过在聚合物颗粒上涂布 Irganox®1098 粉末制备干混物。将该干混物在挤出机中在约 240-250℃下熔化并借助齿轮泵在高剪切作用下计量加入已加热至 190℃的低体积混合器中。同时向混合器中计量加入已调节至 170℃的溶剂体系。选取的聚合物熔体和溶剂体系的计量设定应获得含约 22 wt% 聚酰胺的聚合物溶液。

将自混合器卸出的均匀聚酰胺溶液过滤, 借助溶液泵加入已加热至约 200℃的流延模具中, 然后按膜厚度约 140 μm 在调节至约 75℃的流延辊上铺展为成型体。通过空气区后, 将该成型体浸入包含 75℃温水的冷却浴中, 由此获得最终的膜结构。将如此形成的聚酰胺平膜用 90℃的去离子水洗涤, 轻微拉伸, 然后在转鼓干燥器上干燥并固定。

获得的膜具有微孔的、类似海绵的孔结构, 可用水自发润湿, 并具有厚度约 130 μm 和最大孔径 PD_{max} 0.45 μm, 通过使用异丙醇的始沸点泡点法测定。最大孔径 PD_{max} 通过 EP-B 0 361 085 中描述的始沸点泡点法测定。在降解试验中, 在其中鼓入空气的 80℃水中约 500 小时处理后未检测到膜的机械稳定性损失; 此时相对溶液粘度为约 2.8。在过热蒸汽消毒试验(125℃)中, 该膜甚至在 15 次消毒循环后也显示足够的机械稳定性; 此时相对溶液粘度 SV 为 2.49。

为测定用于本实施例的聚酰胺膜中的稳定剂含量, 用甲醇在 Soxhlet 萃取器中将膜样品萃取 8 小时。由通过 UV-可见光谱测定的萃取物的 Irganox®1098 含量, 计算膜中 Irganox®1098 的浓度为约 0.4 wt%。

比较例 1

工艺与实施例 1 相同, 不同的是在使用的聚酰胺-6(AKULON F 136E)中未加入稳定剂。

获得的膜具有厚度 140 μm 和最大孔径 PD_{max} 0.48 μm, 通过使用异丙醇的始沸点泡点法测定。在降解试验中, 在其中鼓入空气的 80℃水中约 56 小时处理后, 未稳定化的膜分裂; 此时相对溶液粘度<2。在过热蒸汽消毒试验(125℃)中, 仅在 3 次消毒循环后, 未稳定化的膜就发脆(SV<2)。

实施例 2

工艺与实施例 1 相同，起始物质为其中加入 0.4 wt % 抗氧化剂 Irganox®1098 的 Grilon CR 9 HV 聚酰胺共聚物（聚酰胺-6/12，购自 Ems-Chemie）。所用的溶剂体系是双甘醇和聚乙二醇 PEG 400 按 70:30 比例的混合物。

将该聚合物组分在约 230-235℃ 下熔化，并与调节至 170℃ 的溶剂体系一起在混合器中加工为透明且均匀的溶液，将其加热至约 195℃。将该溶液的聚合物浓度调节至约 29 wt %。将该溶液过滤，借助溶液泵加入已调节至约 90℃ 的流延模具中，然后在已调节至约 50℃ 的流延辊上铺展为膜厚度约 140 μm 的膜。冷却并在调节至约 50℃ 的冷却水浴中进行平膜的相关成型。通过约 90℃ 的去离子水萃取溶剂体系后，将该平膜轻微拉伸，在转鼓干燥器上干燥并固定。

获得的微孔平膜具有厚度约 140 μm 和最大孔径 PD_{max} 0.76 μm。在降解试验中处理 200 小时后，在膜上未检测到可见的缺陷，这与相对溶液粘度 $SV > 2$ 一致。

比较例 2

工艺与实施例 2 相同，不同的是使用其中未加入稳定剂的聚酰胺-6/12（Grilon CR 9 HV）。

获得的膜的特征相当于实施例 2 中生产的膜的特征。在降解试验中，在其中鼓入空气的 80℃ 水中约 68 小时处理后，未稳定化的膜显示缺陷；相对溶液粘度 $SV < 2$ 。

实施例 3

按照实施例 1 描述的方法，将 AKULON F 136E 颗粒和 0.4 wt %（按聚酰胺计）抗氧化剂 Irganox®1098 用于通过在聚合物粒料上涂布 Irganox®1098 初始制备干混物。将该干混物在挤出机中在约 240℃ 下熔化，并借助齿轮泵在高剪切作用下加入已加热至 170℃ 的低体积混合器中。将

已调节至 135℃的溶剂体系同时计量加入该混合器中。选取的聚酰胺熔体和溶剂体系的计量设定应获得含约 18 wt % 聚酰胺的聚合物溶液。在此情况下使用的溶剂体系为甘油与聚乙二醇 PES 600 按比例 85:15 的混合物, 向其中加入按溶剂体系计 0.2 wt % 的增稠剂 Carbopol 940 (购自 Goodrich) 以有助于成型随后形成的中空纤维膜。

将从混合器流出的均匀聚酰胺溶液过滤并借助溶液泵进入已调节至约 180℃的中空纤维模头(模头内径: 925 μ m; 模头针外/内径: 544 μ m/330 μ m)。将比例 1:1 的甘油和 PEG 600 的液体内填充物用于腔(lumen)成型。将该成型溶液通过气隙, 然后在调节至 50℃的冷却水浴中冷却, 由此形成中空纤维膜。将该膜用热水萃取, 然后干燥。所得中空纤维膜具有微孔结构和最大孔径 PD_{max} 0.87 μ m。

在降解试验中, 所得中空纤维膜在约 200 小时处理后仍然可用, 即经此时间后未检测到机械稳定性损失。在过热蒸汽消毒试验(125℃)中, 甚至在 15 次消毒循环后该膜仍然完整(SV=2.49)。

比较例 3

按照实施例 3 的方法, 不同的是在使用的聚酰胺-6(AKULON F 136E)中不加入稳定剂。

获得的未稳定化的聚酰胺中空纤维膜在降解试验中在约 70 小时处理期后分裂。在过热蒸汽消毒试验(125℃)中, 仅 3-4 次循环后, 未稳定化的膜就变脆(SV<2)。

实施例 4

通过实施例 3 描述的方法制备聚酰胺中空纤维膜。将 AKULON M258(购自 DSM)用作聚酰胺-6; 向其中加入 0.5 wt % 抗氧化剂 Inganox® 1010 (购自 Ciba Specialty Chemicals) 作为稳定剂。使用的溶剂体系为甘油与乙二醇按比例 80:20 的混合物, 其中加入 0.2 wt % 的增稠剂 Carbopol 940 (购自 Goodrich)。将甘油和 PEG 300 按比例 1:1 的混合物用作腔填

料。用作冷却介质的水温为 40℃；拉出速度为 22 m/min。

获得的中空纤维膜具有 $PD_{\max}$ 0.57 μm ，对于未处理的膜测得相对溶液粘度 SV 4.15。

在降解试验中，本实施例的中空纤维膜甚至在 250 小时后仍显示 SV 4.02 并且机械稳定。在过热蒸汽消毒试验中，该膜承受 15 次循环，且无机械稳定性损失；15 次循环后，SV 为 2.49。

比较例 4

按照实施例 4 的方法，不同的是在使用的聚酰胺-6(AKULON M 258) 中不加入稳定剂。

获得的未稳定化的聚酰胺中空纤维膜，在试验前显示 SV 约 4.05，在降解试验中在约 33 小时处理期后分裂 ($SV < 2$)。在过热蒸汽消毒试验 (125℃) 中，仅 3 次循环后，该未稳定化的膜就分裂，此时 SV 为 1.63。

比较例 5

按照比较例 1 制备未稳定化的膜，不同的是将 Ultramid B5 (购自 BASF) 用作聚酰胺-6。Ultramid B5 具有数均分子量(M_N)约 50,000，它具有比实施例 1 和比较例 1 中使用的 AKULON F 136E 更高的分子量。获得的膜具有厚度约 140 μm 和最大孔径 $PD_{\max}$ 0.67 μm ，通过使用异丙醇的始沸点泡点法测定。在降解试验中，尽管未稳定化的膜的初始分子量高，但在其中鼓入空气的 80℃ 水中约 44 小时处理后，该膜分裂；此时相对溶液粘度 < 2 。在过热蒸汽消毒试验 (125℃) 中，仅在 3 次消毒循环后，未稳定化的膜就发脆 ($SV < 2$)。