(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111770786 A
(43)申请公布日 2020.10.13

(21)申请号 201880080741.1
(22)申请日 2018.12.03
(30)优先权数据
17206682.1 2017.12.12 EP
18167780.8 2018.04.17 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.06.12
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/083365 2018.12.03
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/115274 EN 2019.06.20
(71)申请人 杜邦安全与建筑公司
地址 美国特拉华州
(72)发明人 O.格隆沃尔德 M.韦伯 M.海宁
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 王琳 黄希贵
(51)Int.Cl.
B01D 67/00(2006.01)
B01D 69/10(2006.01)
B01D 69/12(2006.01)
B01D 71/58(2006.01)
B01D 71/68(2006.01)
B01D 71/82(2006.01)
B01D 65/00(2006.01)
B01D 71/60(2006.01)
B01D 69/14(2006.01)
B01D 69/08(2006.01)
B01D 61/02(2006.01)
B01D 61/14(2006.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

用基于阴离子聚亚芳基醚砜和具有氨基的阳离子聚合物的膜除去金属离子

(57)摘要

本发明涉及一种用于从水性体系中除去金属离子的方法,所述方法包括将所述水性体系通过负载膜过滤的步骤,所述负载膜包括载体膜和阳离子聚合物,所述载体膜基于带有阴离子基团的聚亚芳基醚砜,所述阳离子聚合物是包含伯氨基和/或仲氨基的聚合物。本发明进一步涉及一种负载膜,所述负载膜包括载体膜和阳离子聚合物,所述载体膜基于带有阴离子基团的聚亚芳基醚砜,所述阳离子聚合物是包含伯氨基和/或仲氨基的聚合物。

CN 111770786 A

1.一种用于从水性体系中除去金属离子的方法,所述方法包括将所述水性体系通过负载膜过滤的步骤,所述负载膜包含:

-载体膜,其基于带有阴离子基团的聚亚芳基醚砜,以及

-阳离子聚合物,其是包含伯氨基和/或仲氨基的聚合物。

2.根据权利要求1所述的方法,其中,所述阳离子聚合物是聚乙烯亚胺、聚乙烯亚胺-聚乙烯醇、聚-L-赖氨酸、二乙氨基乙基-右旋糖酐、壳聚糖、聚醚胺、和基于乙烯基胺的聚合物。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述阴离子基团是磺酸根、羧酸根、或膦酸根。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中,所述载体膜基于

a)磺化聚亚芳基醚砜;

b)羧化聚亚芳基醚砜;或

c)载体聚合物,其可通过使以下物质反应获得:

-至少一种芳香族二卤化物(M1a),

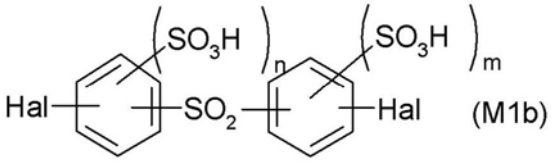
-至少一种芳香族二醇的二碱金属盐(M2a),和

-至少一种阴离子单体,其中所述阴离子单体是

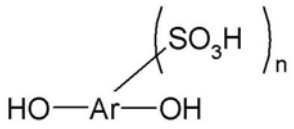
• 选自磺化芳香族二卤化物(M1b)和/或磺化芳香族二醇(M2b)的磺化单体,和/或

• 选自带有羧化基团的芳香族二醇的羧化单体(M2c)。

5.根据权利要求4所述的方法,其中,所述磺化单体具有通式M1b和M2b,



(M1b)



(M2b)

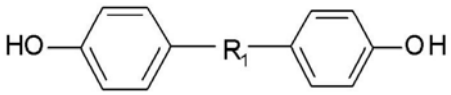
其中,Ar是二价芳香族残基,

Hal是F、Cl、Br或I,

n和m独立地是0、1或2,条件是n和m不同时是0,

并且M1a和M2a的芳基可带有至少一个C_1-C_4烷基。

6.根据权利要求4所述的方法,其中,所述羧化单体具有通式M2c



(M2c)

其中,R_1是带有-CO_2H基团的二价烷基残基。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中,所述聚芳基醚砜的0.1至40mol%、优选0.3至30mol%、并且特别是0.5至25mol%的重复单元带有至少一个阴离子基团。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其中,所述金属离子选自Ca、Mg、Al、Cu、Ni、Pb、Zn、Sb、Co、Cr、Cd、Hg、Po、Ra、Rn、Th、U、Pu、Sr、Cs、Pm和/或Ag。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其中,所述载体膜具有20,000至200,000Da的截留分子量,并且所述负载膜具有低于20,000Da的截留分子量。

10.根据权利要求1至9中任一项所述的方法,其中,所述负载膜是超滤膜。

11.根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其中,所述负载膜具有20至500LMH/巴的纯水渗透率。

12.根据权利要求1至11中任一项所述的方法,其中,所述载体膜具有200至1000LMH/巴的纯水渗透率。

13.根据权利要求1至12中任一项所述的方法,其进一步包括:在所述过滤步骤之后通过用氧化剂或强酸处理使所述负载膜再生的步骤,和用所述阳离子聚合物处理的后续步骤。

14.一种如权利要求1至13中任一项所定义的负载膜,其包括:

-载体膜,其基于带有羧化基团的聚亚芳基醚砜,以及

-阳离子聚合物,其是包含伯氨基和/或仲氨基的聚合物,

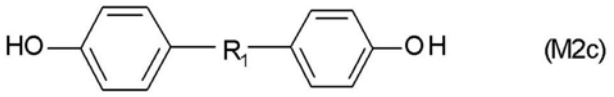
其中所述载体膜基于载体聚合物,所述载体聚合物可通过使以下物质反应获得:

-至少一种芳香族二卤化物(M1a),

-至少一种芳香族二醇的二碱金属盐(M2a),和

-至少一种阴离子单体,其中所述阴离子单体是选自带有羧化基团的芳香族二醇的羧化单体(M2c)。

15.根据权利要求14所述的负载膜,其中,所述羧化单体具有通式M2c



(M2c)

其中,R_1是带有-CO_2H基团的二价烷基残基。

16.根据权利要求14或15所述的负载膜,其中,所述负载膜是超滤膜,并且其中PWP是20至500LMH/巴。

用基于阴离子聚亚芳基醚砜和具有氨基的阳离子聚合物的膜除去金属离子

[0001] 本发明涉及一种用于从水性体系中除去金属离子的方法，所述方法包括将所述水性体系通过负载膜过滤的步骤，所述负载膜包括载体膜和阳离子聚合物，所述载体膜基于带有阴离子基团的聚亚芳基醚砜，所述阳离子聚合物是包含伯氨基和/或仲氨基的聚合物。本发明进一步涉及一种负载膜，所述负载膜包括载体膜和阳离子聚合物，所述载体膜基于带有阴离子基团的聚亚芳基醚砜，所述阳离子聚合物是包含伯氨基和/或仲氨基的聚合物。

[0002] 在许多技术领域中，不同类型的膜发挥着越来越重要的作用。特别地，用于处理水的方法越来越依赖于膜技术。需要具有改善的分离特征的膜。特别地，希望具有能够从水中除去金属离子的膜。

[0003] 所述目的通过一种用于从水性体系中除去金属离子的方法来解决，所述方法包括将所述水性体系通过负载膜过滤的步骤，所述负载膜包括：

[0004] -载体膜，其基于带有阴离子基团的聚亚芳基醚砜，以及

[0005] -阳离子聚合物，其是包含伯氨基和/或仲氨基的聚合物。

[0006] 所述目的还通过一种负载膜来解决，所述负载膜包括：

[0007] -载体膜，其基于带有阴离子基团的聚亚芳基醚砜，以及

[0008] -阳离子聚合物，其是包含伯氨基和/或仲氨基的聚合物。

[0009] 典型地，膜是离散的薄界面，缓和与其接触的化学物质的渗透。一些物质可以容易地通过膜运输，而其他物质可以保留或减速。这典型地导致渗透选择性，即物质的选择性渗透。

[0010] 可以通过专家已知的常规过滤方法和参数进行水性体系的过滤。

[0011] 所述水性体系可以含有至少80wt％、优选至少90wt％、并且特别是至少95wt％的水。所述水性体系例如是工业废水、城市废水、海水、半咸水、地表水、饮用水、矿井水、来自油井或发电厂的废水。

[0012] 当比较过滤步骤之前和之后的浓度时，从水性体系中除去金属离子可导致所述水性体系中金属离子的浓度降低。基于过滤步骤之前的金属离子的浓度，水性体系中金属离子的浓度通常降低至少50mol％、优选至少90mol％、并且特别是至少95mol％。

[0013] 所述金属离子通常选自Ca、Mg、Al、Cu、Ni、Pb、Zn、Sb、Co、 Cr、Cd、Hg、Po、Ra、Rn、Th、U、Pu、Sr、Cs、Pm和/或Ag。金属离子优选作为阳离子存在。在过滤步骤中可以除去一种或多种金属离子。金属离子还可以作为同位素存在。

[0014] 水性体系中金属离子的浓度可以是1ppb至100ppm、优选1ppb 至10ppm、并且特别是1ppb至5ppm。

[0015] 所述负载膜包括载体膜和阳离子聚合物。在负载膜中，阳离子聚合物优选经由离子相互作用而不是经由化学键与载体聚合物结合。负载膜不含交联剂，例如不含可以经由化学键使载体聚合物与阳离子聚合物结合的交联剂。

[0016] 所述负载膜通常具有500至20,000道尔顿(Da)、优选600至 15,000Da、并且特别是700至10,000Da的截留分子量(MWCO)。在另一种形式中，所述负载膜具有1500至30,000Da、

优选2000至 15,000Da、并且特别是2500至10,000Da的截留分子量。在另一种形式中,所述负载膜具有至少1000道尔顿、优选至少1800Da、并且特别是至少2500Da的截留分子量。

[0017] 所述负载膜通常具有20至500LMH/巴、优选40至300LMH/ 巴、并且特别是50至150LMH/巴的纯水渗透率(PWP)。在另一种形式中,所述负载膜具有至少20LMH/巴、优选至少40LMH/巴、并且特别是至少50LMH/巴的纯水渗透率。

[0018] 所述负载膜通常是超滤膜。优选地,所述负载膜是超滤膜,其中 PWP是20至500LMH/巴,并且任选地,MWCO是500至20,000道尔顿、优选600至15,000Da、并且特别是700至10,000Da。

[0019] 在另一种优选的形式中,所述负载膜是超滤膜,其中PWP是至少20LMH/巴、优选至少40LMH/巴、并且特别是至少50LMH/巴,并且任选地,截断分子量是至少900道尔顿、优选至少1300Da、并且特别是至少1800Da。

[0020] 所述阳离子聚合物是包含伯氨基和/或仲氨基的聚合物,其中伯氨基是优选的。任选地,阳离子聚合物可以包含叔氨基或季氨基。

[0021] 通常,伯氨基和/或仲氨基至少部分以其阳离子形式存在。阳离子形式的程度可以通过阳离子聚合物环境的pH来调节。

[0022] 阳离子聚合物通常可溶于水,例如在20℃和pH 1的水中为至少 0.1wt%、优选至少3wt%。

[0023] 合适的阳离子聚合物是聚乙烯亚胺、聚乙烯亚胺-聚乙烯醇、聚-L- 赖氨酸、二乙氨基乙基-右旋糖酐、壳聚糖、聚醚胺、和基于乙烯基胺的聚合物,其中聚乙烯亚胺和聚乙烯亚胺-聚乙烯醇是优选的。

[0024] 优选的阳离子聚合物是聚乙烯亚胺,其可以是线性或支链的。

[0025] 聚乙烯亚胺的平均分子量通常是300至100.000g/mol、优选500 至50.000g/mol、并且特别是600至30.000g/mol。

[0026] 所述载体膜基于带有阴离子基团的聚亚芳基醚砜。

[0027] 合适的阴离子基团是磺酸根、羧酸根、或膦酸根,其中磺酸根和羧酸根是优选的。也可能是阴离子基团的混合物。在特别的形式中,阴离子基团是磺酸根。在另一种特别的形式中,阴离子基团是羧酸根。

[0028] 通常,所述聚芳基醚砜的0.1至40mol%、优选0.3至30mol%、并且特别是0.5至25mol%的重复单元带有至少一个阴离子基团,例如磺酸根或羧酸根。

[0029] 所述负载膜通常具有10,000至200,000道尔顿、优选15,000至100,000Da、并且特别是15,000至50,000Da的截留分子量(MWCO)。

[0030] 载体膜通常是UF膜,其可以具有2nm至50nm、优选5至40nm、更优选5至20nm的平均孔径。

[0031] 所述载体膜通常具有200至1000LMH/巴、优选300至800LMH/ 巴、并且特别是300至600LMH/巴的纯水渗透率(PWP)。

[0032] 所述载体膜优选基于

[0033] a)磺化聚亚芳基醚砜;

[0034] b)羧化聚亚芳基醚砜;或

[0035] c)载体聚合物,其可通过使以下物质反应获得:

[0036] -至少一种芳香族二卤化物(M1a)，

[0037] -至少一种芳香族二醇的二碱金属盐(M2a)，和

[0038] -至少一种阴离子单体，其中所述阴离子单体是

[0039] •选自磺化芳香族二卤化物(M1b)和/或磺化芳香族二醇(M2b)的磺化单体，和/或

[0040] •选自带有羧化基团的芳香族二醇的羧化单体 (M2c)。

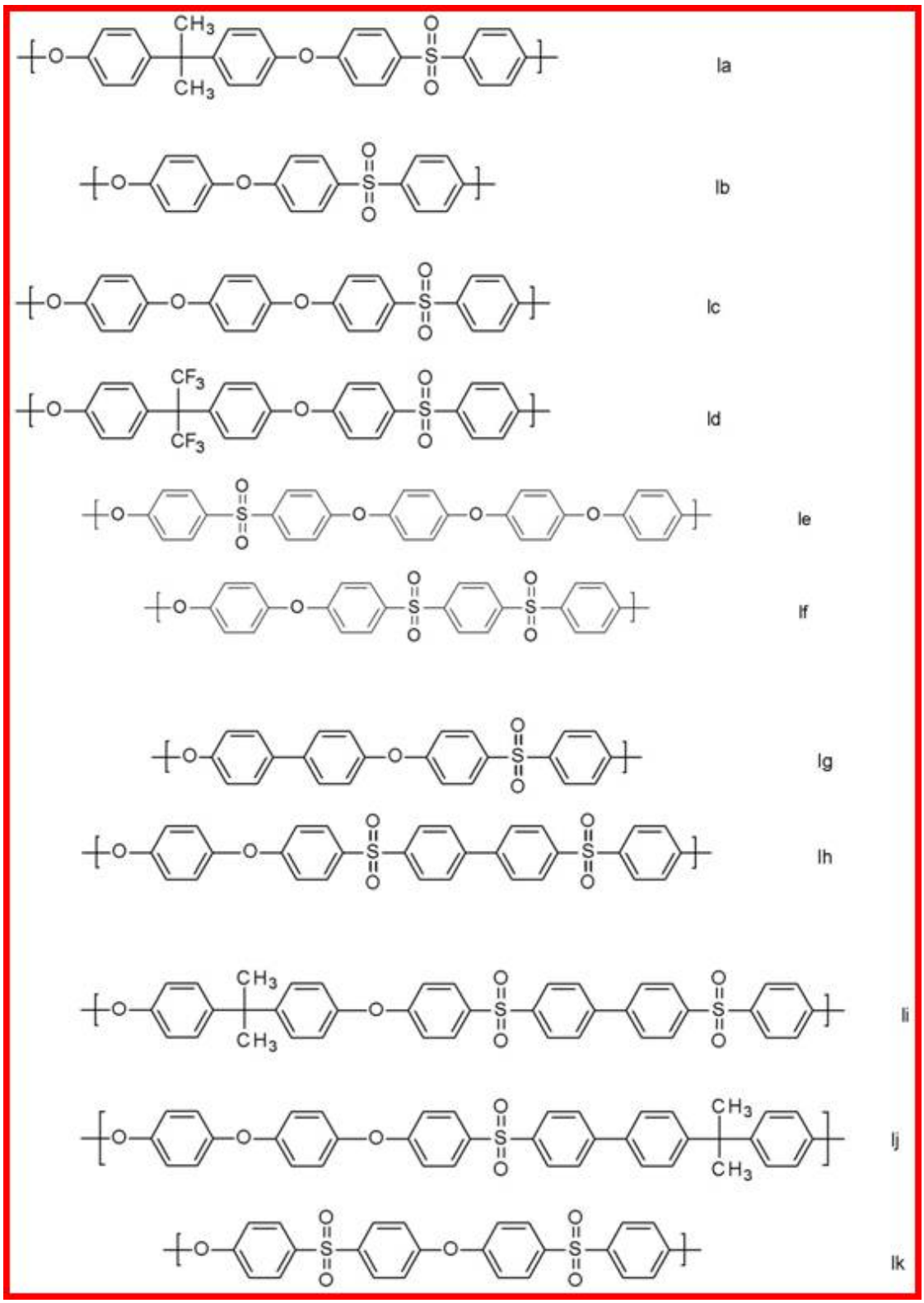
[0041] 在优选的形式中，所述载体膜基于磺化聚亚芳基醚砜。

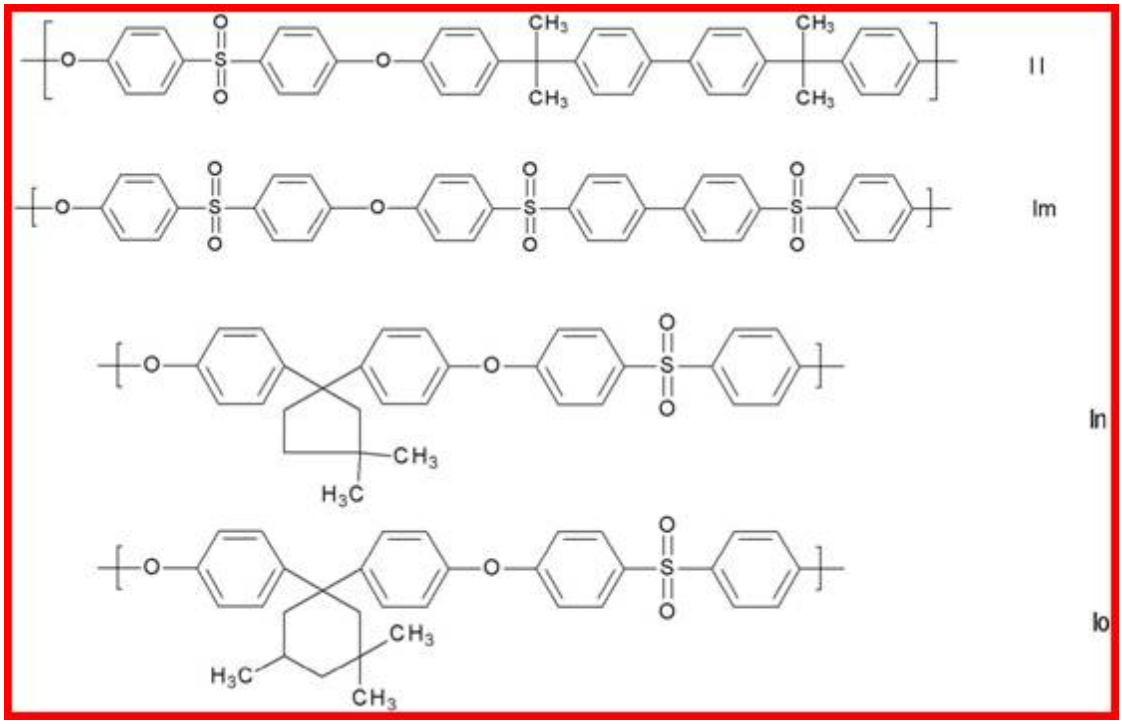
[0042] 术语“磺化的”意指聚亚芳基醚砜的一定比例的重复单元被磺化并且带有至少一种(例如一种或两种、优选两种)与芳基结合的磺化基团。磺化基团可以以阴离子形式-SO_3^-或作为酸形式-SO_3H存在，其中阴离子形式可能为了作为碱金属盐(例如Na、K或Li)而存在。

[0043] 典型地，所述聚亚芳基醚砜的0.1至20mol％、优选0.5至10 mol％、并且特别是1至5mol％的重复单元带有至少一种(例如一种或两种、优选两种)与芳基结合的磺化基团。带有至少一种与芳基结合的磺化基团的聚亚芳基醚砜的重复单元的量可以使用^{1}H-NMR光谱法或电位滴定法或IR光谱法来确定。

[0044] 合适的磺化聚亚芳基醚砜基于包含至少一种(例如一种、两种或三种)重复单元的聚亚芳基醚砜，所述重复单元选自式Ia至Io，优选选自Ia、Ig或Ik，并且特别选自Ig：

[0045]



[0046] 

[0047] 在重复单元Ia至Io中，一个或多个1,4-二羟基苯基单元可以被间苯二酚或二羟基萘单元替代。

[0048] 在优选的形式中，磺化聚亚芳基醚砜基于包含两种重复单元的聚亚芳基醚砜，所述重复单元选自式Ia至Io、优选选自Ik和Ig或选自 Ik和Ib。

[0049] 在另一种优选的形式中，磺化聚亚芳基醚砜基于基本上只包含一种重复单元的聚亚芳基醚砜，所述重复单元选自式Ia至Io，优选选自 Ia(也被称为聚砜PSU)、Ig(也被称为聚苯砜PPSU)，并且特别选自Ig。

[0050] 磺化聚亚芳基醚砜优选是磺化聚砜(sPSU)、磺化聚醚砜 (sPESU)、磺化聚亚苯基砜(sPPSU)、或其混合物。

[0051] 磺化聚亚芳基醚砜特别是磺化聚亚苯基砜。磺化聚亚芳基醚砜可以通过聚芳基醚砜的磺化来制备，例如通过用浓H_2SO_4进行磺化来制备。

[0052] 在另一种优选的形式中，所述载体膜基于羧化聚亚芳基醚砜。

[0053] 术语“羧化的”意指聚亚芳基醚砜的一定比例的重复单元被羧化并且带有至少一种(例如一种或两种、优选两种)与芳基结合的羧化基团。羧化基团可以以阴离子形式-CO_2^-或作为酸形式-CO_2H存在，其中阴离子形式可能为了作为碱金属盐(例如Na、K或Li)而存在。

[0054] 典型地，所述聚亚芳基醚砜的0.1至20mol％、优选0.5至10 mol％、并且特别是1至5mol％的重复单元带有至少一种(例如一种或两种、优选两种)与芳基结合的羧化基团。带有至少一种与芳基结合的羧化基团的聚亚芳基醚砜的重复单元的量可以使用^{1}H-NMR光谱法或电位滴定法或IR光谱法来确定。

[0055] 合适的羧化聚亚芳基醚砜基于包含至少一种(例如一种、两种或三种)重复单元的聚亚芳基醚砜，所述重复单元选自如以上示出的式 Ia至Io，优选选自Ia、Ig或Ik，并且特别选自Ig。

[0056] 羧化聚亚芳基醚砜优选是羧化聚砜(sPSU)、羧化聚醚砜(sPESU)、羧化聚亚苯基砜(sPPSU)、或其混合物。

[0057] 羧化聚亚芳基醚砜特别是羧化聚亚苯基砜。

[0058] 羧化聚亚芳基醚砜可以通过聚芳基醚砜的羧化来制备，例如通过如WO 2009/024973中描述的羧化来制备。可以使聚亚芳基醚砜与正丁基锂反应，并且使锂化产物与二氧化碳反应，并且最后酸化以获得羧化聚亚芳基醚砜。

[0059] 在另一种优选的形式中，所述载体膜基于载体聚合物，所述载体聚合物可通过使以下物质反应获得：

[0060] -至少一种芳香族二卤化物(M1a)，

[0061] -至少一种芳香族二醇的二碱金属盐(M2a)，和

[0062] -至少一种阴离子单体，其中所述阴离子单体是

[0063] •选自磺化芳香族二卤化物(M1b)和/或磺化芳香族二醇 (M2b)的磺化单体，和/或

[0064] •选自带有羧化基团的芳香族二醇的羧化单体(M2c)。

[0065] (M1a+M1b)：(M2a+M2b+M2c)的摩尔比率通常是0.95至 1.05、特别是0.97至1.03。

[0066] 基于单体M1a、M1b、M2a、M2b和M2c的总摩尔数，阴离子单体M1b、M2b和/或M2c的摩尔比例通常是0.1至30mol％、优选0.5 至25mol％、并且特别是8至25mol％。

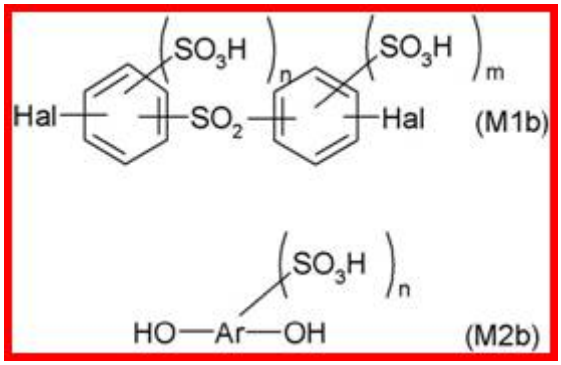
[0067] 在另一种形式中，全部基于单体M1a、M1b、M2a、M2b和M2c 的总摩尔数，阴离子单体M1b和/或M2b的摩尔比例通常是4至30 mol％、优选6至25mol％、并且特别是8至23mol％，并且阴离子单体M2c的摩尔比例通常是0.1至15mol％、优选1.0至8mol％、并且特别是1.5至5mol％。

[0068] 芳香族二卤化物(M1a)的实例包括：双(4-氯苯基)砜、双(4-氟苯基)砜、双(4-溴苯基)砜、双(4-碘苯基)砜、双(2-氯苯基)砜、双(2-氟苯基)砜、双(2-甲基-4-氯苯基)砜、双(2-甲基-4-氟苯基)砜、双(3,5-二甲基-4-氯苯基)砜、双(3,5-二甲基-4-氟苯基)砜及其对应的低级烷基取代的类似物。它们可以单独使用或以其两种或更多种单体组分的组合使用。二卤化物的具体实例是双(4-氯苯基)砜(也被称为(4,4'-二氯苯基) 砜;DCDPS)和双(4-氟苯基)砜。

[0069] 芳香族二醇(M2a)的实例是：对苯二酚、间苯二酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、1,7-二羟基萘、2,7-二羟基萘、4,4'-双酚、2,2'-双酚、双(4-羟基苯基)醚、双(2-羟基苯基)醚、2,2-双(4-羟基-苯基)丙烷、 2,2-双(3-甲基-4-羟基-苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)甲烷、和2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)六氟丙烷。其中优选的是对苯二酚、间苯二酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、1,7- 二羟基萘、2,7-二羟基萘、4,4'-双酚、双(4-羟基苯基)醚和双(2-羟基苯基)醚。它们可以单独使用或以两种或更多种单体组分M2a的组合使用。此类芳香族二醇的具体实例是4,4'-双酚和2,2'-双酚。

[0070] 合适的磺化单体M1b和M2b是上述非磺化单体组分M1a和M2a 的单或多磺化等效物。

[0071] 磺化单体优选具有通式M1b和M2b

[0072] 

[0073] 其中,Ar是二价芳香族残基,

[0074] Hal是F、Cl、Br或I,

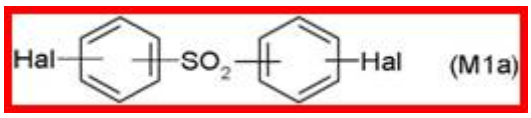
[0075] n和m独立地是0、1或2,条件是n和m不同时是0,

[0076] 并且M1a和M2a的芳基可带有至少一个C_1-C_4烷基。

[0077] 由此获得的聚合物的聚合度可以是40至120、特别是50至80 或55至75。

[0078] 在另一种形式中,所述磺化聚亚芳基醚砜可通过使以下物质聚合获得:

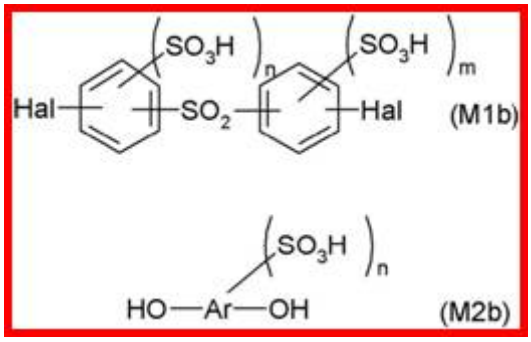
[0079] a)具有通式M1a和M2a的非磺化单体

[0080] 

[0081] HO-Ar-OH (M2a)

[0082] 和

[0083] b)至少一种具有通式M1b和M2b的磺化单体

[0084] 

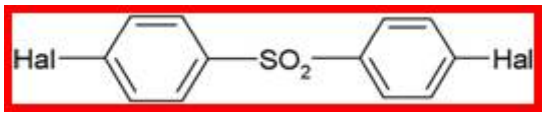
[0085] 其中,Ar是二价芳香族残基,

[0086] Hal是F、Cl、Br或I,

[0087] n和m独立地是0、1或2,条件是n和m不同时是0,

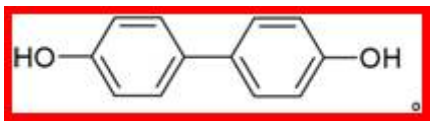
[0088] 并且M1a和M2a的芳基可带有至少一个C_1-C_4烷基。

[0089] 单体M1a的实例是

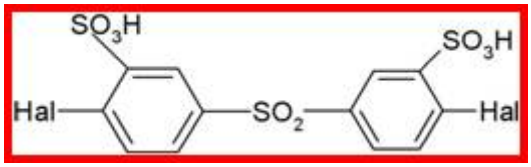
[0090] 

[0091] 其中,Hal是F、Cl、Br或I。

[0092] 单体M2a的实例是

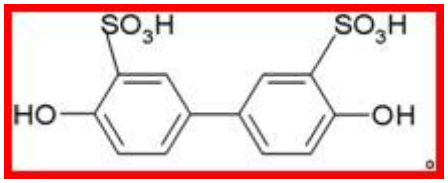
[0093] 

[0094] 磺化单体M1b的实例是

[0095] 

[0096] 其中,Hal是F、Cl、Br或I。

[0097] 磺化单体M2b的实例是

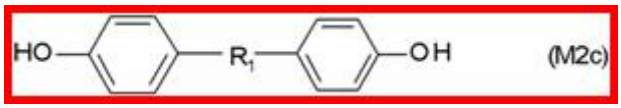
[0098] 

[0099] (M1a+M1b):(M2a+M2b)的摩尔比通常是0.95至1.05、特别是0.97至1.03。

[0100] 基于单体M1a、M1b、M2a、M2b和M2c的总摩尔数,磺化单体 M1b和/或M2b的摩尔比例通常是0.1至20mol%、优选0.5至10mol%、并且特别是1至5mol%。

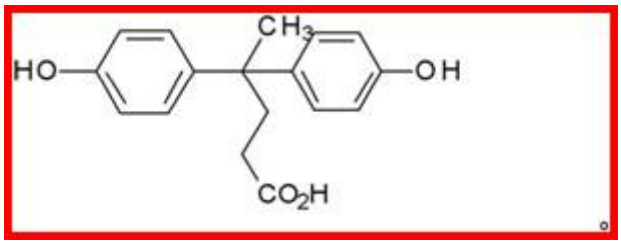
[0101] 磺化聚亚芳基醚砜的分子量(例如Mw)可以是10,000至200,000 g/mol、优选20,000至150,000g/mol、并且特别是40,000至90,000 g/mol。

[0102] 羧化单体优选具有通式M2e

[0103] 

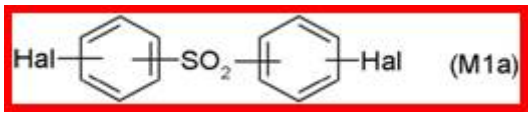
[0104] 其中,R_1是带有-CO_2H基团的二价烷基残基。优选地,R_1是带有一个-CO_2H基团的二价C_2-C_{12}烷基残基。特别地,R_1是 C(CH_3)(CH_2-CH_2CO_2H)。

[0105] 羧化单体M2c的实例是

[0106] 

[0107] 在另一种形式中,所述羧化聚亚芳基醚砜可通过使以下物质聚合获得:

[0108] a)具有通式M1a和M2a的非磺化单体

[0109] 

[0110] HO-Ar-OH (M2a)

[0111] 和

[0112] b)至少一种具有通式M2c的羧化单体

[0113] 

[0114] 其中，R_1是带有-CO_2H基团的二价烷基残基。

[0115] (M1a+M1b)：(M2a+M2b+M2c)的摩尔比通常是0.95至1.05、特别是0.97至1.03。

[0116] 基于单体M1a、M1b、M2a、M2b和M2c的总摩尔数，羧化单体 M2c的摩尔比例通常是0.1至20mol％、优选0.5至10mol％、并且特别是1至5mol％。

[0117] 根据本发明的方法可以进一步包括在过滤步骤之后通过用氧化剂或强酸处理使所述负载膜再生的步骤，和用所述阳离子聚合物处理的后续步骤。

[0118] 再生通常以化学强化反冲洗(CEB)(有时也被称为维护清洗 (maintenance clean)或强化通量维护)形式进行。

[0119] 合适的氧化剂是H_2O_2、臭氧、过酸、ClO_2、$KMnO_4$、氯酸盐高氯酸盐或次氯酸盐。在用氧化剂处理之后，通常例如用焦亚硫酸钠将过量的氧化剂淬灭。

[0120] 合适的强酸是无机酸，如硫酸。

[0121] 用氧化剂或强酸处理可以在5℃至95℃的温度下并在5min至 24h的时间内进行。例如，用氧化剂处理可以在碱性pH下用次氯酸钠于30℃至80℃下并在30min至6h内进行。

[0122] 用氧化剂或强酸处理之后可以接着进行用阳离子聚合物、例如用阳离子聚合物的水溶液处理的后续步骤。

[0123] 用阳离子聚合物处理可以在5℃至95℃的温度下并在5min至 24h的时间内进行。例如，用聚乙烯亚胺处理可以在10℃至50℃下并在1min至2h内进行。

[0124] 本发明进一步涉及负载膜，所述负载膜包括：

[0125] -载体膜，其基于带有阴离子基团(优选羧酸根)的聚亚芳基醚砜，以及

[0126] -阳离子聚合物，其是包含伯氨基和/或仲氨基的聚合物。

[0127] 在优选的形式中，所述负载膜包括：

[0128] -载体膜，其基于带有羧化基团的聚亚芳基醚砜，以及

[0129] -阳离子聚合物，所述阳离子聚合物是聚乙烯亚胺。

[0130] 在一种形式中，所述负载膜包括：

[0131] -载体膜，其基于带有羧化基团的聚亚芳基醚砜，以及

[0132] -阳离子聚合物，其是包含伯氨基和/或仲氨基的聚合物，

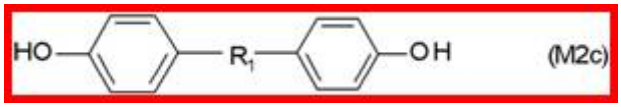
[0133] 其中所述载体膜基于载体聚合物，所述载体聚合物可通过使以下物质反应获得：

[0134] -至少一种芳香族二卤化物(M1a)，

[0135] -至少一种芳香族二醇的二碱金属盐(M2a)，和

[0136] -至少一种阴离子单体，其中所述阴离子单体是选自带有羧化基团的芳香族二醇的羧化单体(M2c)。

[0137] 在负载膜的另一种形式中，所述羧化单体具有通式M2c

[0138] 

[0139] 其中，R_1是带有-CO_2H基团的二价烷基残基。

[0140] 在负载膜的另一种形式中，所述负载膜是超滤膜，并且其中PWP 是20至500LMH/

巴。

[0141] 所述负载膜通常是通过用阳离子聚合物的溶液处理载体膜可获得的。

[0142] 阳离子聚合物的溶液可以包含0.1至20wt％、优选1至10wt％的阳离子聚合物。

[0143] 用阳离子聚合物的溶液处理载体膜可以在5℃至95℃的温度下并在5min至24h的时间内进行。例如，用聚乙烯亚胺处理可以在10℃至50℃下并在1min至2h内进行。

[0144] 载体膜可以作为螺旋卷式膜、枕头式或平板式膜、管状膜、中空纤维膜或毛细管、单孔中空纤维膜、或多孔中空纤维膜而存在。

[0145] 多通道膜，也被称为多孔膜，包含多于一个纵向通道(也被简称为“通道”)。在优选的实施例中，通道数典型地是2至19。在一个实施例中，多通道膜包含两个或三个通道。在另一个实施例中，多通道膜包含5至9个通道。在一个优选的实施例中，多通道膜包含七个通道。在另一个实施例中，通道数通常是20至100。此类通道(也被称为“孔”)的形状可以变化。在一个实施例中，此类通道具有基本上为圆形的直径。在另一个实施例中，此类通道具有基本上为椭圆形的直径。在又一个实施例中，通道具有基本上为矩形的直径。在一些情况下，此类通道的实际形式可以偏离理想的圆形、椭圆形或矩形形式。通常，此类通道具有0.05mm至3mm、优选0.5至2mm、更优选0.9至1.5mm的直径(对于基本上为圆形的直径)、较小直径(对于基本上为椭圆形的直径)或较小进料尺寸(对于基本上为矩形的直径)。在另一个优选的实施例中，此类通道具有0.2至0.9mm的直径 (对于基本上为圆形的直径)、较小直径(对于基本上为椭圆形的直径)或较小进料尺寸(对于基本上为矩形的直径)。对于具有基本上为矩形的形状的通道，这些通道可以布置成一排。对于具有基本上为圆形的形状的通道，在优选的实施例中，这些通道这样布置使得中心通道被其他通道围绕。在一个优选的实施例中，膜包含一个中心通道和例如周期性地围绕所述中心通道布置的四个、六个或18个另外的通道。此类多通道膜的壁厚度在最薄位置处通常是0.02至1mm、优选30至500μm、更优选100至300μm。通常，膜和载体膜具有基本上为圆形、椭圆形或矩形的直径。优选地，膜基本上为圆形。在一个优选的实施例中，根据本发明的膜具有2至10mm、优选3至8mm、更优选4至6mm的直径(对于基本上为圆形的直径)、较小直径(对于基本上为椭圆形的直径)或较小进料尺寸(对于基本上为矩形的直径)。在另一个优选的实施例中，膜具有2至4mm的直径(对于基本上为圆形的直径)、较小直径(对于基本上为椭圆形的直径)或较小进料尺寸(对于基本上为矩形的直径)。在一个实施例中，排斥层位于所述多通道膜的每个通道内部。在一个实施例中，多孔膜的通道可以并入孔径与载体膜的孔径不同的活性层或形成所述活性层的涂层。用于所述涂层的合适材料是聚噁唑啉、聚乙二醇、聚苯乙烯、水凝胶、聚酰胺、两性离子嵌段共聚物，如磺基甜菜碱或羧基甜菜碱。活性层可以具有10至500nm、优选50至300nm、更优选70至200nm 的厚度。在一个实施例中，设计的多孔膜具有0.2至0.01μm的孔径。在此类实施例中，毛细管的内径可以为0.1至8mm、优选0.5至4mm、并且特别优选0.9至1.5mm。多孔膜的外径可以例如为1至26mm、优选2.3至14mm、并且特别优选3.6至6mm。此外，多孔膜可以含有2至94个、优选3至19个、并且特别优选3至14个通道。多孔膜经常含有七个通道。渗透率范围可以例如为100至10000L/m^2h巴、优选300至2000L/m^2h巴。

[0146] 本发明提供多种优点：本发明允许在一个步骤中进行过滤、尤其是超滤，以及除去金属离子；不需要单独、昂贵的离子交换步骤；在常规的膜洗涤步骤如化学反冲洗循环期间，负载膜可以再生并且任选地储存；以及可以针对多种目标金属离子灵活调节阳离子聚

合物。

[0147] 实例

[0148] PPSU-1:聚亚苯基砜(PPSU),具有71的粘度值(ISO 307、1157、1628;在0.01g/mol苯酚/1,2邻二氯苯的1:1溶液中)以及220℃的玻璃化转变温度(DSC,10℃/min;根据ISO 11357-1/-2)。

[0149] PVP-1:聚乙烯基吡咯烷酮,具有根据Fikentscher的方法测定的以为90的K值表征的溶液粘度。

[0150] PEI-1:聚乙烯亚胺水溶液,具有99%的浓度(ISO3251)、>200000 mPa*s的粘度值(ISO 2555)和25000g/mol的平均分子量(GPC)。

[0151] PEI-2:聚乙烯亚胺水溶液(FG),具有99%的浓度(ISO3251)、5000mPa*s的粘度值(ISO 2555)和800g/mol的平均分子量(GPC)。

[0152] 实例1-阴离子聚合物“DPAcoPPSU-11.2”的合成

[0153] 在装备有搅拌器、迪安-斯达克分水器(Dean-Stark-trap)、氮气入口和温度控制器的4l容器中,将585.8g(2.04mol)的二氯二苯砜、335.2g(1.80mol)的二羟基-联苯和57.2g(0.20)的双-4,4-(4-羟基苯基)戊酸在氮气下溶于1538ml的N-甲基吡咯烷酮中,并与317g (2.30mol)的无水碳酸钾混合。首先将反应混合物在300毫巴的压力下于180℃下加热1h,将反应水和N-甲基吡咯烷酮连续蒸馏掉,并且然后在190℃下反应6h。添加1462ml N-甲基吡咯烷酮后,滤出无机组分。通过添加300ml冰醋酸中和碱性基团,并且然后通过在水中沉淀分离出聚合物。用水萃取三次后,将产物在140℃下减压干燥,得到白色粉末(DPAcoPPSU-11.2)。

[0154] 使用^{1}H-NMR测定具有酸基团的单元的比例是11.2mol%,并且产物的粘度值是66.3ml/g。

[0155] 实例2-阴离子聚合物“DPAcoPPSU-17”的合成

[0156] 在装备有搅拌器、迪安-斯达克分水器、氮气入口和温度控制器的4l容器中,将585.8g(2.04mol)的二氯二苯砜、316.6g(1.70mol) 的二羟基-联苯和85.9g(0.30mol)的双-4,4-(4-羟基苯基)戊酸在氮气下溶于1538ml的N-甲基吡咯烷酮中,并与331.7g(2.40mol)的无水碳酸钾混合。首先将反应混合物在300毫巴的压力下于180℃下加热1h,将反应水和N-甲基吡咯烷酮连续蒸馏掉,并且然后在190℃下反应6h。添加1462ml N-甲基吡咯烷酮后,滤出无机组分。通过添加300ml冰醋酸中和碱性基团,并且然后通过在水中沉淀分离出聚合物。用水萃取三次后,将产物在140℃下减压干燥,得到白色粉末 (DPAcoPPSU-17)。

[0157] 使用^{1}H-NMR测定具有酸基团的单元的比例是17mol%,并且产物的粘度值是61.3ml/g。

[0158] 实例3-阴离子聚合物“DPAcoPPSU-20.6”的合成

[0159] 在装备有搅拌器、迪安-斯达克分水器、氮气入口和温度控制器的4l容器中,将582.9g(2.03mol)的二氯二苯砜、297.9g(1.60mol) 的二羟基-联苯和114.5g(0.40mol)的双-4,4-(4-羟基苯基)戊酸在氮气下溶于1538ml的N-甲基吡咯烷酮中,并与345.5g(2.50mol)的无水碳酸钾混合。首先将反应混合物在300毫巴的压力下于180℃下加热1h,将反应水和N-甲基吡咯烷酮连续蒸馏掉,并且然后在190℃下反应6h。添加1462ml N-甲基吡

咯烷酮后，滤出无机组分。通过添加300ml冰醋酸中和碱性基团，并且然后通过在水中沉淀分离出聚合物。用水萃取三次后，将产物在140℃下减压干燥，得到白色粉末(DPAcoPPSU-20.6)。

[0160] 使用^{1}H-NMR测定具有酸基团的单元的比例是20.6mol％，并且产物的粘度值是61.7ml/g。

[0161] 实例4-阴离子聚合物“sPPSU-2.4”的合成

[0162] 在装备有搅拌器、迪安-斯达克分水器、氮气入口和温度控制器的4l容器中，通过将580.1g(2.02mol)的4,4′-二氯二苯砜(DCDPS)、335.2g(1.80mol)的4,4′-二羟基联苯(DHB)、45.7g(0.2mol)的双酚A、14.7g(0.03mol)的4,4′-二氯二苯砜-3,3′-二磺酸二钠盐和293 g(2.12mol)的碳酸钾(氮气氛)悬浮于1250ml的N-甲基吡咯烷酮中来提供反应混合物。在搅拌下将反应混合物加热至190℃，并在 190℃下保持6h，其间以30l/h将氮气吹扫通过反应混合物。随后，添加1750ml的N-甲基吡咯烷酮，并将反应混合物在氮气下冷却至 60℃。过滤反应混合物，并在包含100ml HCI(2M)的水中沉淀。将沉淀的产物在85℃下用热水萃取20h，并在120℃下减压干燥24h，以获得磺化聚亚苯基砜(sPPSU-2.4)。

[0163] 使用^{1}H-NMR测定具有酸基团的单元的比例是2.4mol％，并且产物的粘度值是77.0ml/g(在25℃下1wt/vol％的在N-甲基吡咯烷酮中的溶液)。

[0164] 实例5-阴离子聚合物“sPPSU-2.1”的合成

[0165] 在装备有搅拌器、迪安-斯达克分水器、氮气入口和温度控制器的4l容器中，通过将580.1g(2.02mol)的4,4′-二氯二苯砜(DCDPS)、335.2g(1.80mol)的4,4′-二羟基联苯(DHB)、45.7g(0.2mol)的双酚A、14.7g(0.03mol)的4,4′-二氯二苯砜-3,3′-二磺酸二钠盐和293 g(2.12mol)的碳酸钾(氮气氛)悬浮于1250ml的N-甲基吡咯烷酮中来提供反应混合物。在搅拌下将反应混合物加热至190℃，并在 190℃下保持6h，其间以30l/h将氮气吹扫通过反应混合物。随后，添加1750ml的N-甲基吡咯烷酮，并将反应混合物在氮气下冷却至 60℃。过滤反应混合物，并在包含100ml HCI(2M)的水中沉淀。将沉淀的产物在85℃下用热水萃取20h，并在120℃下减压干燥24h，以获得磺化聚亚苯基砜(sPPSU-2.1)。

[0166] 使用^{1}H-NMR测定具有酸基团的单元的比例是2.1mol％，并且产物的粘度值是75.2ml/g(在25℃下1wt/vol％的在N-甲基吡咯烷酮中的溶液)。

[0167] 实例6-载体膜的制备

[0168] 在装备有磁力搅拌器的三颈烧瓶中，添加65ml的N-甲基吡咯烷酮、6g PVP-1、10g 1,2-丙二醇和19g的来自实例1至5的聚合物中的一种。将混合物在60℃下在温和搅拌下加热，直至获得均匀澄清的粘性溶液。将所述溶液在室温下脱气过夜。之后，将膜溶液在60℃下再加热2小时，并使用以5mm/min的速度运行的Erichsen涂布机在60℃下用流延刀(300微米)将其流延到玻璃板上。使膜的薄膜静置30秒，然后将其浸入25℃的水浴中持续10分钟以使聚合物凝结以形成载体膜。

[0169] 膜的后处理：在已经将膜从玻璃板分离之后，将膜小心转移到水浴中持续12h。之后，将膜转移到在50℃下的含有2500ppm NaOCl 的浴中持续4.5h以除去聚乙烯基吡咯烷酮。然后将膜用60℃的水洗涤，并用0.5wt％的亚硫酸氢钠溶液洗涤一次以除去活性氯。在若干个用水洗涤的步骤之后，将膜湿储存直至如实例7所述的表征。

[0170] 实例7-载体膜的表征

[0171] 对实例6中制备的膜，包括对应的基于PPSU-1的对比膜进行表征。结果总结于表1中。

[0172] 使用超纯水(无盐水，通过Millipore UF系统过滤的)，使用具有60mm直径的压力室测试膜的纯水渗透率(PWP，以kg/h*m^2*巴计)。在随后的测试中，在0.15巴的压力下过滤不同PEG标准品的溶液。通过进料和渗透物的GPC测量，确定膜的截留分子量(MWCO，以kDa计)。

[0173] 表1:膜的纯水渗透率(PWP)和截留分子量(MWCO)

[0174]

载体膜	基于的聚合物	PWP[kg/h*m^2*巴]	MWCO[kDa]
实例7.1	DPAcoPPSU-11.3	390	26
实例7.2	DPAcoPPSU-17.0	465	30
实例7.3	DPAcoPPSU-20.6	385	16
实例7.4	sPPSU-2.4	310	25
实例7.5	sPPSU-2.1	410	30
对比实例7.6	PPSU-1	540	17

[0175] 实例8-将膜用阳离子聚合物进行负载

[0176] 将在实例6中制备的并在实例7中表征的膜在0.1N硫酸中储存 15min，然后用水冲洗直至中性，并随后在水性涂层溶液中储存15 min，所述水性涂层溶液含有5wt％的阳离子聚合物，如表2中列出的。最后，冲洗样品直至洗涤水的pH是中性。表征的结果总结在表2中。

[0177] 数据表明，不同的阳离子聚合物可以灵活负载到载体膜上，并且负载膜关于PWP和MWCO方面具有高品质。

[0178] 表2:膜的纯水渗透率(PWP)和截留分子量(MWCO)

[0179]

载体膜	基于的聚合物	阳离子聚合物	PWP [kg/h*m^2*巴]	MWCO [kDa]
实例 8.1	DPAcoPPSU-11.3	PEI-2	70	2.9
实例 8.2	DPAcoPPSU-17.0	PEI-1	100	14
实例 8.3	DPAcoPPSU-20.6	PEI-2	60	8
实例 8.4	sPPSU-2.4	PEI-2	110	15
实例 8.5	sPPSU-2.1	PEI-1	280	29
对比实例 8.6	PPSU-1	PEI-2	540	17

[0180] 实例9-使负载膜再生

[0181] 将在实例8中制备的负载膜转移到在50℃下的含有2500ppm NaOCl的浴中持续4.5h以除去涂层。然后将膜在60℃下用水洗涤，并用水冲洗几次后，将膜湿润储存直至表征，如表3中总结的。

[0182] 数据表明，再生后的PWP和MWCO与原始载体膜处于类似的范围(参见表1)。因此，这表明在常规的膜洗涤步骤如化学反冲洗循环期间，负载膜可以再生并且任选地储存。

[0183] 表3:膜的纯水渗透率(PWP)和截留分子量(MWCO)

[0184]

实例	基于的聚合物	阳离子聚合物	PWP [kg/h*m²*巴]	MWCO [kDa]
实例 9.1	DPAcoPPSU-11.3	PEI-2	640	23
实例 9.2	DPAcoPPSU-17.0	PEI-1	660	26
实例 9.3	DPAcoPPSU-20.6	PEI-2	530	17
实例 9.4	sPPSU-2.4	PEI-2	320	30
实例 9.5	sPPSU-2.1	PEI-1	400	33
对比实例 9.6	PPSU-1	PEI-2	525	17

[0185] 实例10-负载膜的金属离子结合能力

[0186] 用光度计NOVA 60 Spectroquant® (德国默克公司(Merck KGaA)) 采用铜(0.05-8.00mg/l Cu;编号1.14553.0001)和镍(0.1-6.00mg/l Ni;编号1.14554.0001)的测试包(test set)测定在实例8中制备的负载膜在水溶液中的金属离子浓度。

[0187] 冲压出7.4cm直径(43cm²)的圆形膜样品,并存储在4.16ppm 的$CuSO_4$溶液或5.18ppm的$NiSO_4$水溶液中。60分钟后,再次评估浓度并计算金属离子结合能力。

[0188] 数据表明,负载膜不仅允许在如表2中分析的MWCO情况下进行过滤,而且此外还允许除去金属离子。表4:负载膜的金属离子结合能力。

[0189]

实例	基于的聚合物	阳离子聚合物	Cu(II) [mg/m²]	Ni(II) [mg/m²]
实例 10.1	DPAcoPPSU-11.3	PEI-2	29	11
实例 10.2	DPAcoPPSU-17.0	PEI-1	7	17
实例 10.3	DPAcoPPSU-20.6	PEI-2	24	13
实例 10.4	sPPSU-2.4	PEI-2	13	4
实例 10.5	sPPSU-2.1	PEI-1	19	17
对比实例 10.6	PPSU-1	PEI-2	< 1	1