

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2015 年 12 月 30 日 (30.12.2015) WIPO | PCT



(10) 国际公布号
WO 2015/196753 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01D 71/64 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/093765
- (22) 国际申请日: 2014 年 12 月 13 日 (13.12.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410294149.5 2014 年 6 月 25 日 (25.06.2014) CN
- (71) 申请人: 天津大学 (TIANJIN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。
- (72) 发明人: 李韡 (LI, Wei); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 张金利 (ZHANG, Jinli); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 海玉琰 (HAI, Yuyan); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 江乾 (JIANG, Qian); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 周阿洋 (ZHOU, Ayang); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。
- (74) 代理人: 天津市北洋有限责任专利代理事务所 (BEI&OCEAN); 中国天津市南开区鞍山西道时代公寓 A 座 603, Tianjin 300193 (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: POLYETHERIMIDE COMPOSITE NANOFILTRATION MEMBRANE AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种聚醚酰亚胺复合纳滤膜及制备方法

(57) Abstract: A polyetherimide composite nanofiltration membrane and a preparation method thereof. The method comprises the following steps: (1) polyetherimide and an additive are dissolved in an organic solvent, stirred, and left to stand for defoaming, so as to make a casting solution, the casting solution is spread on a smooth surface of a non-woven fabric, placed in the air, and then soaked in deionized water, so as to obtain a first base film, the surface of the non-woven fabric spread with the casting solution is referred to as surface A; (2) the surface A of the first base film is immersed in an aqueous solution of m-phenylenediamine, removed and dried, then the surface A is immersed in 1,2,4,5-pyromellitic acid chloride in n-hexane solution, removed and dried, so as to obtain a second base film; (3) the surface A of the second base film is immersed in an aqueous solution of EDC HCl, and NHS is added to the aqueous EDC HCl solution, and then an aqueous ethylenediamine solution is added, left to stand for reaction, washed with deionized water, so as to obtain a polyetherimide composite nanofiltration membrane. The method has the advantages of low cost, low energy consumption and low environmental pollution; and the product has the advantages of a high retention rate, stable performance and a long service life.

(57) 摘要: 一种聚醚酰亚胺复合纳滤膜及其制备方法, 该方法包括如下步骤: (1) 将聚醚酰亚胺和添加剂溶于有机溶剂中, 搅拌, 静置脱泡, 制成铸膜液, 在无纺布的光滑面上刮该铸膜液, 在空气中放置, 在去离子水中浸泡, 得到第一基膜, 将无纺布刮铸膜液的一面称 A 面; (2) 将第一基膜的 A 面浸泡在间苯二胺水溶液中, 取出晾干, 再将 A 面浸泡在 1, 2, 4, 5-均苯四甲酰氯的正己烷溶液中, 取出晾干, 得到第二基膜; (3) 将第二基膜的 A 面浸泡在 EDC·HCl 水溶液中, 再向 EDC·HCl 水溶液中加入 NHS, 再加入乙二胺水溶液, 静置反应, 用去离子水洗涤, 得到聚醚酰亚胺复合纳滤膜。该方法具有成本低、能耗低, 污染小的优点; 该产品具有高截留率、性能稳定, 使用寿命长的优点。

WO 2015/196753 A1

一种聚酰亚胺复合纳滤膜及制备方法

技术领域

本发明涉及一种聚酰亚胺复合纳滤膜及制备方法。

背景技术

5 纳滤是一种以压力为驱动的膜分离过程，它是近年发展起来的介于反渗透和超滤之间的一种新型膜分离技术，其截留分子量一般在 200-1000 范围内。纳滤因操作压力低，分离过程无化学反应、无需加热，能耗低等优势，被越来越广泛地应用于海水淡化、超纯水制造、食品工业、制药工业和环境保护等诸多领域。

10 纳滤膜大多是复合膜，由表面分离层和支撑层组成，而界面聚合法已经成为制备复合纳滤膜最成熟也是最常用的方法。聚合反应在两相溶液的界面上进行，属于非均相体系的不可逆聚合，反应要求单体具有很高的反应活性。一般将酰氯单体溶解于环己烷、正己烷等有机溶剂中，将二元胺等单体溶解于水相溶液中，两种溶液在多孔支撑层的表面发生缩聚反应，反应得到的聚合物不溶于溶剂，黏附于支撑层表面就形成致密的活性分离层。

15 界面聚合常用的酰氯单体是均苯三甲酰氯，但其价格较昂贵；而价格相对低廉的均苯四甲酰氯作为反应单体的报道较少，已有的报道中大多利用均苯四甲酰氯和二胺在基膜表面反应先得到聚酰胺酸，再通过亚胺化处理得到聚酰亚胺薄膜复合膜。

20 现有的研究报道大都使用热亚胺化或化学亚胺化的方法对界面聚合后的复合膜进行处理，这两种处理方式需要使用具有高耐热性和高耐溶剂性的基膜，成本较高。同时由于热亚胺化的处理方式需使用高温持续对膜进行加热，增加了能耗，且容易导致膜表面受热不均匀，影响膜的性能；化学亚胺化所用的试剂如苯、乙酸酐、丙酮等不易回收，对环境破坏性较强，且得到的分离膜的截留分子量较大（500-800），限制了膜的使用。

Yaw-Terng Chern 等用均苯四甲酰氯和间苯二胺在聚砜支撑膜上发生界面聚合反应，再经热亚胺化得到了用于气体分离的聚酰亚胺薄膜复合膜，该膜对二氧化碳、氧气等表现出了良好的分离性能。[Yaw-Terng Chern, Leo-Wang Chen. Preparation of Composite Membranes via
25 Interfacial Polyfunctional Condensation for Gas Separation Applications. Journal of Applied Polymer Science, 1992, 44: 1087-1093.] 杨振生等以丙烯酰胺接枝的聚丙烯超滤膜为支撑层，以间苯二胺、均苯四甲酰氯分别为水相、有机相功能单体通过界面聚合及后续化学亚胺化制备了聚酰亚胺复合膜，该膜对酸性艳蓝 6B(分子量为 825.97)、酸性红 4B(分子量为 502.44)、碱性艳蓝 6B(分子量为 506.13)的截留率分别达 96.9%、91.2%、72.6%，通量分别为 8.9L/(m²·h)、
30 9.1L/(m²·h)、9.2L/(m²·h)。[杨振生, 张磊, 张广厚, 李春利. 界面聚合法 PI/PP 耐溶剂复合纳滤膜的制备与表征. 化工学报, 2012, 63(8): 2635-2641.] SungPyo Hong 等以聚砜超滤膜为支撑层，用间苯二胺和均苯四甲酰氯在其表面发生界面聚合反应，再经热亚胺化处理制备了聚酰亚胺复合膜，所得膜在 1.5MPa 下，对 NaCl 截留率达 96.7%，通量为 23.6L/(m²·h)。[SungPyo Hong, In-Chul Kim, Taemoon Tak, Young-Nam Kwon. Interfacially synthesized chlorine-resistant polyimide thin film composite (TFC) reverse osmosis (RO) membranes. Desalination, 2013, 309:

18-26.]

针对目前纳滤膜制备过程中采用的亚胺化方法产生的高能耗、环境污染以及截留率低(特别是分子量在 150-200 的化合物)等问题,迫切需要采用新的方法制备出性能优良的复合纳滤膜。

5 发明内容

本发明的目的是克服现有技术的不足,提供一种聚醚酰亚胺复合纳滤膜。

本发明的第二个目的是提供一种聚醚酰亚胺复合纳滤膜的制备方法。

本发明的技术方案概述如下:

一种聚醚酰亚胺复合纳滤膜的制备方法,包括如下步骤:

10 (1) 将分子量为 35000-55000 的聚醚酰亚胺和添加剂溶于有机溶剂中,使所述聚醚酰亚胺的质量分数为 15%-27%,添加剂的质量分数为 1%-6%,在 40-80℃,搅拌 3-8 小时,静置脱泡 8-24 小时,制成铸膜液,按比例在 20cm×30cm 无纺布的光滑面上刮 12-20g 的铸膜液,在空气中放置 0-60 秒,放入去离子水中,浸泡 5-60min,取出晾干后得到基膜 1,将无纺布刮铸膜液的一面称 A 面;

15 (2) 将基膜 1 的 A 面浸泡在质量分数为 0.5%-4%的间苯二胺水溶液中 30-120 秒,取出晾干,再将所述 A 面浸泡在质量分数为 0.02%-0.2%的 1,2,4,5-均苯四甲酰氯的正己烷溶液中或 1,2,4,5-均苯四甲酰氯的环己烷溶液中 30-120 秒,取出晾干,得到基膜 2;

(3) 将基膜 2 的 A 面浸泡在质量分数为 4%-8%的 EDC·HCl 水溶液中 10-20min 后,再向 EDC·HCl 水溶液中加入 NHS 使质量分数为 2%-4%,晃动使 NHS 溶解,再加入质量分数
20 为 2%-8%的乙二胺水溶液,静置反应 4-16h,用去离子水洗涤,得到聚醚酰亚胺复合纳滤膜,所述乙二胺水溶液与 EDC·HCl 水溶液的体积比为 1:1;所述 EDC·HCl 是 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐的缩写,所述 NHS 是 N-羟基琥珀酰亚胺的缩写。

添加剂优选为聚乙二醇 200、聚乙二醇 400 或聚乙烯吡咯烷酮。

有机溶剂优选为 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮。

25 无纺布的材质优选为聚丙烯、聚酯或聚丙烯腈。

步骤(1)所述聚醚酰亚胺的质量分数优选为 25%。

步骤(1)所述添加剂的质量分数优选为 2%。

步骤(1)所述在空气中放置时间优选为 1-10 秒。

上述方法制备的聚醚酰亚胺复合纳滤膜。

30 本发明的优点在于:

1.本发明的方法在聚醚酰亚胺基膜的界面聚合步骤中选用均苯四甲酰氯,使成本降低。

2.本发明通过对膜表面进行改性处理,能耗低,污染小。

3.本发明的方法制备的聚醚酰亚胺复合纳滤膜对一些低分子量(150-200)化合物具有较高截留率(90%以上)。并且性能稳定,使用寿命较长。

35 4.工艺简单,反应条件温和,反应时间短。

附图说明

图 1 为本发明的方法制备的聚醚酰亚胺复合纳滤膜的断面结构；

图 2 为本发明的方法制备的聚醚酰亚胺复合纳滤膜的表面结构。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明作进一步的说明，本发明的实施例是为了使本领域的技术人员能够更好地理解本发明，但并不对本发明作任何限制。

膜分离性能实验中所用的物质为葡萄糖，实验的测试条件为：25℃，葡萄糖浓度均为 10g/L。

各实施例中的 EDC·HCl 是 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐的缩写，NHS 是 N-羟基琥珀酰亚胺的缩写。

10 实施例 1

一种聚醚酰亚胺复合纳滤膜的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将分子量为 35000 的聚醚酰亚胺和聚乙二醇 200 溶于 N, N-二甲基乙酰胺使聚醚酰亚胺的质量分数为 15%，聚乙二醇 200 的质量分数为 6%，在 80℃，搅拌 3 小时，静置脱泡 24 小时，制成铸膜液，按比例在 20cm×30cm 材质为聚酯的无纺布的光滑面上刮 12g 的铸膜液，放入去离子水中，浸泡 60min，取出晾干后得到基膜 1，将无纺布刮铸膜液的一面称 A 面；

(2) 将基膜 1 的 A 面浸泡在质量分数为 0.5% 间苯二胺的水溶液中 30 秒，取出晾干，再将 A 面浸泡在质量分数为 0.02% 的 1,2,4,5-均苯四甲酰氯的正己烷溶液中 30 秒，取出晾干，得到基膜 2；

(3) 将基膜 2 的 A 面浸泡在质量分数为 4% 的 EDC·HCl 水溶液中 10min 后，再向 EDC·HCl 水溶液中加入 NHS 使质量分数为 2%，晃动使 NHS 溶解，再加入质量分数为 2% 的乙二胺水溶液，静置反应 16h，用去离子水洗涤，得到聚醚酰亚胺复合纳滤膜，乙二胺水溶液与 EDC·HCl 水溶液的体积比为 1:1。

所得膜的通量为 $28.1 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ，过滤浓度为 10g/L 的葡萄糖溶液，截留率为 90.6%，操作压力为 1MPa。

实验证明，用 1,2,4,5-均苯四甲酰氯的环己烷溶液替代本实施例的 1,2,4,5-均苯四甲酰氯的正己烷溶液，其它同本实施例，可以得到效果与本实施例相似的聚醚酰亚胺复合纳滤膜。

实施例 2

一种聚醚酰亚胺复合纳滤膜的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将分子量为 48000 的聚醚酰亚胺和聚乙二醇 400 溶于 N, N-二甲基甲酰胺中，使聚醚酰亚胺的质量分数为 27%，聚乙二醇 400 的质量分数为 1%，在 40℃，搅拌 8 小时，静置脱泡 8 小时，制成铸膜液，按比例在 20cm×30cm 材质为聚丙烯的无纺布的光滑面上刮 16g 的铸膜液，在空气中放置 60 秒，放入去离子水中，浸泡 5min，取出晾干后得到基膜 1，将无纺布刮铸膜液的一面称 A 面；

(2) 将基膜 1 的 A 面浸泡在质量分数为 4% 间苯二胺的水溶液中 60 秒，取出晾干，再将 A 面浸泡在质量分数为 0.2% 的 1,2,4,5-均苯四甲酰氯的环己烷溶液中 60 秒，取出晾干，得

到基膜 2;

(3)将基膜 2 的 A 面浸泡在质量分数为 8%的 EDC·HCl 水溶液中 15min 后,再向 EDC·HCl 水溶液中加入 NHS 使质量分数为 4%,晃动使 NHS 溶解,再加入质量分数为 8%的乙二胺水溶液,静置反应 4h,用去离子水洗涤,得到聚醚酰亚胺复合纳滤膜,所述乙二胺水溶液与 EDC·HCl 水溶液的体积比为 1:1。

所得膜的通量为 $15.5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$,过滤浓度为 10g/L 的葡萄糖溶液,截留率为 98.7%,操作压力为 1MPa。

实施例 3

一种聚醚酰亚胺复合纳滤膜的制备方法,包括如下步骤:

(1)将分子量为 55000 的聚醚酰亚胺和聚乙烯吡咯烷酮溶于 N-甲基吡咯烷酮中,使聚醚酰亚胺的质量分数为 25%,聚乙烯吡咯烷酮的质量分数为 2%,在 60℃,搅拌 5 小时,静置脱泡 12 小时,制成铸膜液,按比例在 20cm×30cm 材质为聚丙烯腈的无纺布的光滑面上刮 20g 的铸膜液,在空气中放置 10 秒,放入去离子水中,浸泡 30min,取出晾干后得到基膜 1,将无纺布刮铸膜液的一面称 A 面;

(2)将基膜 1 的 A 面浸泡在质量分数为 2%间苯二胺的水溶液中 120 秒,取出晾干,再将所述 A 面浸泡在质量分数为 0.1%的 1,2,4,5-均苯四甲酰氯的正己烷溶液中 120 秒,取出晾干,得到基膜 2;

(3)将基膜 2 的 A 面浸泡在质量分数为 6%的 EDC·HCl 水溶液中 20min 后,再向 EDC·HCl 水溶液中加入 NHS 使质量分数为 3%,晃动使 NHS 溶解,再加入质量分数为 6%的乙二胺水溶液,静置反应 8h,用去离子水洗涤,得到聚醚酰亚胺复合纳滤膜,所述乙二胺水溶液与 EDC·HCl 水溶液的体积比为 1:1。

所得膜的通量为 $27.8 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$,过滤浓度为 10g/L 的葡萄糖溶液,截留率为 91.2%,操作压力为 1MPa。

实验证明,用在空气中放置 1 秒替代本实施例步骤(1)在空气中放置 10 秒,其它同本实施例,可以得到效果与本实施例相似的聚醚酰亚胺复合纳滤膜。

权 利 要 求

1. 一种聚醚酰亚胺复合纳滤膜的制备方法，其特征包括如下步骤：

(1) 将分子量为 35000-55000 的聚醚酰亚胺和添加剂溶于有机溶剂中，使所述聚醚酰亚胺的质量分数为 15%-27%，添加剂的质量分数为 1%-6%，在 40-80℃，搅拌 3-8 小时，静置脱泡 8-24 小时，制成铸膜液，按比例在 20cm×30cm 无纺布的光滑面上刮 12-20g 的铸膜液，在空气中放置 0-60 秒，放入去离子水中，浸泡 5-60min，取出晾干后得到基膜 1，将无纺布刮铸膜液的一面称 A 面；

(2) 将基膜 1 的 A 面浸泡在质量分数为 0.5%-4% 的间苯二胺水溶液中 30-120 秒，取出晾干，再将所述 A 面浸泡在质量分数为 0.02%-0.2% 的 1,2,4,5-均苯四甲酰氯的正己烷溶液或 1,2,4,5-均苯四甲酰氯的环己烷溶液中 30-120 秒，取出晾干，得到基膜 2；

(3) 将基膜 2 的 A 面浸泡在质量分数为 4%-8% 的 EDC·HCl 水溶液中 10-20min 后，再向 EDC·HCl 水溶液中加入 NHS 使质量分数为 2%-4%，晃动使 NHS 溶解，再加入质量分数为 2%-8% 的乙二胺水溶液，静置反应 4-16h，用去离子水洗涤，得到聚醚酰亚胺复合纳滤膜，所述乙二胺水溶液与 EDC·HCl 水溶液的体积比为 1:1；所述 EDC·HCl 是 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐的缩写，所述 NHS 是 N-羟基琥珀酰亚胺的缩写。

2. 根据权利要求 1 所述的聚醚酰亚胺复合纳滤膜的制备方法，其特征是所述添加剂为聚乙二醇 200、聚乙二醇 400 或聚乙烯吡咯烷酮。

3. 根据权利要求 1 所述的聚醚酰亚胺复合纳滤膜的制备方法，其特征是所述有机溶剂为 N，N-二甲基甲酰胺、N，N-二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮。

4. 根据权利要求 1 所述的聚醚酰亚胺复合纳滤膜的制备方法，其特征是所述无纺布的材质为聚丙烯、聚酯或聚丙烯腈。

5. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的聚醚酰亚胺复合纳滤膜的制备方法，其特征是所述步骤 (1) 所述聚醚酰亚胺的质量分数为 25%。

6. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的聚醚酰亚胺复合纳滤膜的制备方法，其特征是所述步骤 (1) 所述添加剂的质量分数为 2%。

7. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的聚醚酰亚胺复合纳滤膜的制备方法，其特征是所述步骤 (1) 所述在空气中放置时间为 1-10 秒。

8. 权利要求 1-7 之一的方法制备的聚醚酰亚胺复合纳滤膜。

附图

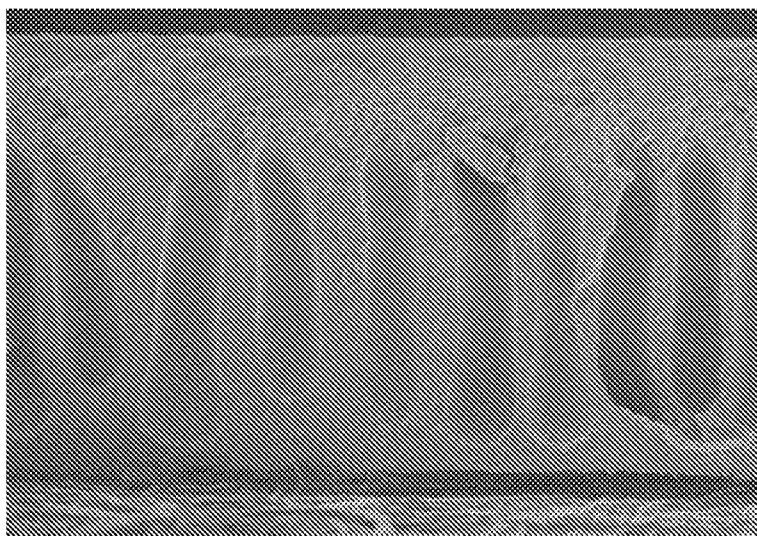


图 1

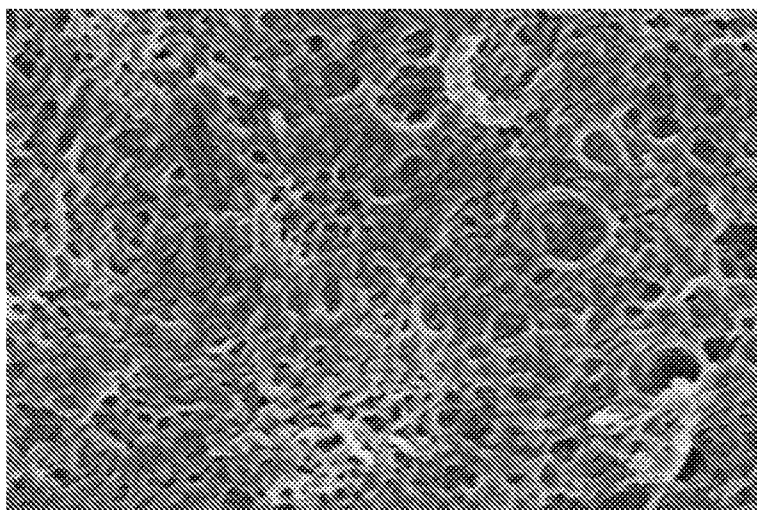


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/093765

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 71/64 (2006.01) i; B01D 69/12 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CNABS; CNTXT; CNKI; VEN: TIANJIN UNIVERSITY; PEI, PI, EDAC, EDC, EDC w HCl, EDAC • HCl, MPD, tetracarboxylic chloride, BTAC, casting solution, imidization, membrane?, carbodiimide?, Polyimide?, polyether imide,
1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride, ethylene w diamine, m-phenylenediamine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103648625 A (LG CHEM, LTD.), 19 March 2014 (19.03.2014), description, paragraphs [0032]-[0049] and [0062]	1-8
A	CN 103272498 A (TIANJIN UNIVERSITY), 04 September 2013 (04.09.2013), claims 1-2	1-8
A	CN 103260733 A (TORAY INDUSTRIES, INC.), 21 August 2013 (21.08.2013), claims 1-5, and description, paragraphs [0022]-[0044]	1-8
A	CN 103212312 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 24 July 2013 (24.07.2013), description, paragraphs [0005]-[0013]	1-8
A	CN 101460237 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.), 17 June 2009 (17.06.2009), the whole document	1-8
A	US 4277344 A (FILMTEC CORP.), 07 July 1981 (07.07.1981), the whole document	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 27 January 2015 (27.01.2015)	Date of mailing of the international search report 18 March 2015 (18.03.2015)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer LEI, Jun Telephone No.: (86-10) 62084747

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/093765

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103648625 A	19 March 2014	KR 20130135166 A	10 December 2013
		JP 2014523340 A	11 September 2014
		KR 101394317 B1	13 May 2014
		WO 2013180517 A1	05 December 2013
CN 103272498 A	04 September 2013	None	
CN 103260733 A	21 August 2013	WO 2012090862 A1	05 July 2012
		EP 2659956 A1	06 November 2013
		US 2013256215 A1	03 October 2013
		KR 20140005885 A	15 January 2014
		JPWO 2012090862 A1	05 June 2014
CN 103212312 A	24 July 2013	None	
CN 101460237 A	17 June 2009	KR 101360751 B1	07 February 2014
		US 7882963 B2	08 February 2011
		KR 20090010122 A	28 January 2009
		CN 101460237 B	04 September 2013
		US 2009159527 A1	25 June 2009
		JP 2009536874 A	22 October 2009
		WO 2007133362 A1	22 November 2007
		US 2011155660 A1	30 June 2011
		JP 4838352 B2	14 December 2011
		INCHENP 200806396 E	27 March 2009
US 4277344 A	07 July 1981	AU 5578980 A	28 August 1980
		NZ 192934 A	31 May 1982
		EP 0015149 A1	03 September 1980
		JP S55147106 A	15 November 1980
		CA 1145209 A1	26 April 1983
		AU 534602 B2	09 February 1984
		ZA 8001003 A	25 March 1981
		JP S6336803 B2	21 July 1988
		MX 9203674 A	01 July 1992
		EP 0015149 B1	22 June 1983
		DE 3063808 G	28 July 1983

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2014/093765

A. 主题的分类

B01D 71/64(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B01D

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;CNTXT;CNKI;VEN:天津大学, 聚醚酰亚胺, PEI, 聚酰亚胺, PI, 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺, EDAC, EDC, EDC w HCl, EDAC • HCl, 乙二胺, 碳化二亚胺, 碳二亚胺, 膜, 间苯二胺, MPD, 均苯四甲酰氯, BTAC, 铸膜液, 亚胺化, membrane?, carbodiimide?, Polyimide?, polyether imide, 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride, ethylene w diamine, m-phenylenediamine

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 103648625 A (LG化学株式会社) 2014年 3月 19日 (2014 - 03 - 19) 说明书第【0032】-【0049】和【0062】段	1-8
A	CN 103272498 A (天津大学) 2013年 9月 4日 (2013 - 09 - 04) 权利要求1-2	1-8
A	CN 103260733 A (东丽株式会社) 2013年 8月 21日 (2013 - 08 - 21) 权利要求1-5, 说明书【0022】-【0044】段	1-8
A	CN 103212312 A (中国科学院化学研究所) 2013年 7月 24日 (2013 - 07 - 24) 说明书【0005】-【0013】段	1-8
A	CN 101460237 A (陶氏环球技术公司) 2009年 6月 17日 (2009 - 06 - 17) 全文	1-8
A	US 4277344 A (FILMTEC CORP) 1981年 7月 7日 (1981 - 07 - 07) 全文	1-8

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2015年 1月 27日

国际检索报告邮寄日期

2015年 3月 18日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

雷军

电话号码 (86-10)62084747

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/093765

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	103648625	A	2014年 3月 19日	KR	20130135166	A	2013年 12月 10日
				JP	2014523340	A	2014年 9月 11日
				KR	101394317	B1	2014年 5月 13日
				WO	2013180517	A1	2013年 12月 5日
CN	103272498	A	2013年 9月 4日	无			
CN	103260733	A	2013年 8月 21日	WO	2012090862	A1	2012年 7月 5日
				EP	2659956	A1	2013年 11月 6日
				US	2013256215	A1	2013年 10月 3日
				KR	20140005885	A	2014年 1月 15日
				JPWO	2012090862	A1	2014年 6月 5日
CN	103212312	A	2013年 7月 24日	无			
CN	101460237	A	2009年 6月 17日	KR	101360751	B1	2014年 2月 7日
				US	7882963	B2	2011年 2月 8日
				KR	20090010122	A	2009年 1月 28日
				CN	101460237	B	2013年 9月 4日
				US	2009159527	A1	2009年 6月 25日
				JP	2009536874	A	2009年 10月 22日
				WO	2007133362	A1	2007年 11月 22日
				US	2011155660	A1	2011年 6月 30日
				JP	4838352	B2	2011年 12月 14日
				INCHENP	200806396	E	2009年 3月 27日
US	4277344	A	1981年 7月 7日	AU	5578980	A	1980年 8月 28日
				NZ	192934	A	1982年 5月 31日
				EP	0015149	A1	1980年 9月 3日
				JP	S55147106	A	1980年 11月 15日
				CA	1145209	A1	1983年 4月 26日
				AU	534602	B2	1984年 2月 9日
				ZA	8001003	A	1981年 3月 25日
				JP	S6336803	B2	1988年 7月 21日
				MX	9203674	A	1992年 7月 1日
				EP	0015149	B1	1983年 6月 22日
				DE	3063808	G	1983年 7月 28日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)