

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **027868**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2017.09.29

(51) Int. Cl. **B01D 71/62** (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
B01D 69/14 (2006.01)

(21) Номер заявки
201390135

(22) Дата подачи заявки
2011.07.19

(54) **АСИММЕТРИЧНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НАНОФИЛЬТРАЦИИ**

(31) **1012080.6**

(56) WO-A2-2010077876
WO-A2-2010045430
GB-A-2437519
EP-A2-1038571
US-A-4020142

(32) **2010.07.19**

(33) **GB**

(43) **2013.10.30**

(86) **PCT/GB2011/051361**

(87) **WO 2012/010886 2012.01.26**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ИМПЕРИАЛ ИННОВЕЙШНЗ
ЛИМИТЕД (GB)**

(72) Изобретатель:
**Ливингстоун Эндрю Гай, Бхоле Йогеш
Суреш (GB)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к мембране для нанофильтрации потока сырьевого раствора, содержащего биполярный апротонный органический растворитель и растворенные вещества, демонстрирующей избирательное задерживание растворенных веществ при температуре окружающей среды, представляющей собой полностью покрытую тонким слоем отлитой пленки асимметричную мембрану на основе поперечно сшитого полибензимидазола, пропитанную кондиционирующим реагентом, который поддерживает поровую структуру мембраны перед ее использованием для нанофильтрации, а также способу ее получения. Способ включает (a) получение раствора, включающего полибензимидазол, содержащего (i) полибензимидазол и (ii) систему растворителя для упомянутого полибензимидазола, которая является водорастворимой; (b) заливку пленки упомянутого раствора поверх опорной подложки; (c) обеспечение испарения раствора и затем погружение пленки, залитой на подложку, в коагулирующую среду; (d) обработку результирующей мембраны растворителем, содержащим один или несколько сшивающих агентов, выбранных из многофункциональных алкилгалогенидов, дивинилсульфона и сильной полифункциональной органической кислоты; и (e) обработку асимметричной мембраны кондиционирующим реагентом. Технический результат состоит в повышении стабильности мембраны без ухудшения ее эксплуатационных качеств.

B1

027868

027868

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к асимметричным мембранам для нанофильтрации, в частности для нанофильтрации растворенных веществ, растворенных в органических растворителях, и особенно для нанофильтрации веществ, растворенных в средах сильноосновных и сильнокислых растворителей.

Уровень техники

Мембранные технологии хорошо известны из уровня техники, относящегося к науке о сепарации, и они могут быть применены для ряда разделений веществ с различными молекулярными массами в жидкой и газовой фазах (см., например, работу "Мембранная технология и применения", 2-е изд. ("Membrana Technology and Applications" 2nd Ed., R.W. Baker, John Wiley and Sons Ltd, ISBN 0-470-85445-6).

Нанофильтрация представляет собой мембранную технологию, в которой использованы мембраны, размеры пор которых в основном составляют 0,5-5 нм, и которые имеют номинальную задерживаемую молекулярную массу в области 200-2000 Да. Номинальная задерживаемая молекулярная масса мембраны обычно задается как молекулярная масса молекулы, которая может продемонстрировать задержание до 90%, при воздействии нанофильтрации со стороны мембраны. Нанофильтрация широко применяется для фильтрации водных текучих сред, но из-за недостатка в подходящем растворителе стабильные мембраны не были широко применены для отделения растворенных веществ от органических растворителей. И это несмотря на то, что нанофильтрация органических растворителей (organic solvent nanofiltration, OSN) имеет множество возможных применений в обрабатывающей промышленности, включающей в себя обмен растворителя и восстановление, рециркуляцию, очистку и концентрирование катализатора. В патентах США № 5174899; 5215667; 5288818; 5298669 и 5395979 раскрыто отделение органометаллических соединений и/или карбониллов металлов от их растворов в органических средах. В патенте Великобритании № GB 2373743 описано применение OSN для обмена растворителем; в патенте Великобритании № GB 2369311 описано применение OSN для рециркуляции агентов фазопереноса; а в EP 1590361 описано применение OSN для отделения продуктов синтеза в ходе синтеза олигонуклеотидов. Однако отсутствуют сообщения, относящиеся к периоду времени, описывающие применение OSN в средах сильноосновных или сильнокислых органических растворителей.

Полиимиды были широко использованы для формирования мембран, используемых в способах разделения, в частности, газоразделения, а также для разделения жидкостей. В US 5264166 и US 6180008 описаны способы для получения полностью покрытых кожей асимметричных полиимидных мембран. Эти мембраны приготовлены в виде плосколистовой мембраны на несущей подложке с использованием технологии инверсии фаз, которая приводит к образованию сверхтонкого верхнего слоя асимметричной мембраны, характеризуемой размерами пор менее 5 нм в диаметре. После образования мембраны обрабатывают нелетучим кондиционирующим агентом, растворенным в растворителе. Кондиционирующий агент поддерживает свойства мембраны для нанофильтрации растворенных веществ с низкой молекулярной массой из органических растворителей и позволяет обрабатывать мембрану и сохранять ее в сухом состоянии. Применение этих мембран для восстановления растворителя из фильтратов смазочного масла описаны в патентах США № 5360530; 5494566 и 5651877. В GB 2437519 сообщается о мембранах, образованных путем инверсии фаз растворов полиимидов, с последующим поперечным сшиванием полученной полиимидной мембраны, которую затем обрабатывают нелетучим кондиционирующим агентом, растворенным в растворителе. Однако полностью покрытые кожей полиимидные мембраны, образованные путем инверсии фазы, нестабильны во всех растворителях, даже при поперечном сшивании в соответствии с GB 2437519. В частности, они нестабильны в средах сильноосновных или сильнокислых органических растворителей.

Для использования в газовом разделении и обработке водных текучих сред широко применяются мембраны из полибензимидазола. В US 3699038, US 3720607, US 3841492, US 4448687 и US 4693824 сообщается об образовании полностью покрытой тонким слоем мембраны на основе полибензимидазола, образованной путем инверсии фазы, из легированного раствора. В US 3737402 сообщается об образовании мембран на основе полибензимидазола путем инверсии фазы из легированного раствора, с последующим отжигом при температурах по меньшей мере 135°C, для повышения эффективности обратного осмоса мембран. В US 4693825 сообщается о получении мембран на основе полибензимидазола из легированного раствора, содержащего бензиловый спирт в качестве добавки.

Сообщалось, что поперечное сшивание мембран на основе полибензимидазола (ПБИ, polybenzimidazole, PBI) повышает их химическую стойкость. Во всех патентах US 4666996, US 6986844, US 4734466 и US 4020142 раскрываются способы для поперечного сшивания ПБИ. Однако, эти способы, как известно, приводят к резкому повышению хрупкости мембран, что усложняет их изготовление и использование.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к асимметричным мембранам на основе полибензимидазола для нанофильтрации, которые особо пригодны для использования в органических растворителях.

Согласно первой особенности изобретение обеспечивает мембрану для нанофильтрации потока сырьевого раствора, содержащего биполярный апротонный органический растворитель и растворенные вещества, демонстрирующую избирательное задерживание растворенных веществ при температуре окружающей среды, представляющую собой полностью покрытую тонким слоем отлитой пленки асимметричную мембрану на основе поперечно сшитого полибензимидазола, пропитанную кондиционирующим реагентом, который поддерживает поровую структуру мембраны перед ее использованием для нанофильтрации.

Полибензимидазол подвергают поперечному сшиванию для повышения химической стойкости мембраны.

Согласно еще одной особенности настоящее изобретение обеспечивает использование мембраны на основе полибензимидазола, как задано в настоящем документе, для нанофильтрации сырьевого потока, причем сырьевой поток содержит растворитель, который является сильноокислым или сильноосновным, и/или сырьевой поток содержит одно или более сильноокислых или сильноосновных соединений, присутствующих в растворителе.

Согласно еще одной особенности настоящее изобретение обеспечивает способ отделения растворенные вещества от сырьевого потока путем нанофильтрации, причем упомянутый сырьевой поток, содержащий растворитель, который представляет собой сильноокислый или сильноосновный и/или сырьевой поток, содержит одно или более сильноокислых или сильноосновных соединений, присутствующих в растворителе; причем упомянутый способ включает в себя пропускание сырья через мембрану на основе полибензимидазола, как указано в настоящей работе.

Согласно другой особенности изобретение обеспечивает способ получения полностью покрытой тонким слоем асимметричной мембраны на основе поперечно сшитого полибензимидазола для нанофильтрации растворителя, включающий стадии:

- (a) получение раствора, включающего полибензимидазол, содержащего (i) полибензимидазол и (ii) систему растворителя для упомянутого полибензимидазола, которая является водорастворимой;
- (b) заливка пленки упомянутого раствора поверх опорной подложки;
- (c) обеспечение испарения раствора в течение периода испарения, а затем погружение пленки, залитой на подложку, в коагулирующую среду;
- (d) обработка результирующей асимметричной мембраны растворителем, содержащим один или более сшивающих агентов, выбранных из многофункциональных алкилгалогенидов, дивинилсульфона и сильной полифункциональной органической кислоты; и
- (e) обработка асимметричной мембраны кондиционирующим реагентом.

Согласно еще одной особенности настоящее изобретение обеспечивает мембрану, получаемую любым из способов, заданных в настоящей работе.

Согласно еще одной особенности настоящее изобретение обеспечивает мембрану, получаемую любым из способов, заданных в настоящей работе.

Согласно еще одной особенности настоящее изобретение обеспечивает мембрану, получаемую непосредственно любым из способов, заданных в настоящей работе.

Мембраны согласно изобретению можно использовать для операций нанофильтрации в органических растворителях. В частности, их можно использовать для операции нанофильтрации в растворителях, в которых основной полибензимидазол является растворимым. Это является выгодным, по сравнению со многими асимметричными мембранами для нанофильтрации растворителя согласно уровню техники, которые теряют свою структуру и растворяются в типичных легированных растворителях, таких как диметилацетимид (dimethylacetimide, DMAc), и демонстрируют низкий поток или полное его отсутствие в некоторых хлорированных растворителях, таких как дихлорметан. Кроме того, мембраны согласно настоящему изобретению могут быть использованы в сырьевом потоке для нанофильтрации, в котором растворитель является сильноокислым или сильноосновным или в котором сырьевой поток содержит компоненты, которые являются сильноокислыми или сильноосновными. Это является выгодным, по сравнению с асимметричными мембранами для нанофильтрации растворителей согласно уровню техники, которые теряют свою структуру и растворяются в сильноокислой или сильноосновной среде. Мембраны согласно настоящему изобретению, тем не менее, являются стабильными в этих растворителях, делая приемлемыми поток и задерживание. Еще одно преимущество мембран согласно настоящему изобретению состоит в том, что они могут демонстрировать более сильные потоки, чем известные мембраны, при обработке смесей воды и органического растворителя.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 показывает характеристическую вязкость синтезированного полибензимидазола, измеренную в диметилацетимиде при 30°C.

Фиг. 2 показывает поток для различных мембран на основе полибензимидазола при 30 бар с сырьевым потоком для нанофильтрации, содержащим ацетон в качестве растворителя и с олигомерами полистирола в качестве растворенных веществ.

Фиг. 3 показывает данные по потоку и задерживанию для различных мембран на основе полибензимидазола, приготовленных из легированного раствора, содержащего 17 мас.%

полибензимидазола, при 30 бар, с сырьевым потоком для нанофильтрации, содержащим ацетон в качестве растворителя и олигомеры полистирола в качестве растворенных веществ.

Фиг. 4(a) и 4(b) показывают данные по потоку и задерживанию для различных мембраны на основе полибензимидазола, приготовленных из легированного раствора, содержащего 15 мас.% полибензимидазола при 30 бар, с сырьевым потоком для нанофильтрации, содержащим ацетон в качестве растворителя и олигомеры полистирола в качестве растворенных веществ.

Фиг. 5 показывает кривые потока и номинальной задерживаемой молекулярной массы (molecular weight cut off, MWCO) мембран на основе полибензимидазола, приготовленных из растворов с содержанием полибензимидазола 15 и 17 мас.%, с DMAc в качестве растворителя. Нанофильтрация раствора сырья, содержащего олигомеры полистирола, растворенные в тетрагидрофуране (tetrahydrofuran, THF, ТГФ), была выполнена при 30 бар и 30°C.

Фиг. 6 показывает кривые потока и MWCO мембран на основе полибензимидазола, приготовленных из растворов с содержанием полибензимидазола 15 и 17 мас.%, со смесью DMAc:THF при соотношении 4:1 в качестве растворителя. Нанофильтрация раствора сырья, содержащего олигомеры полистирола, растворенные в THF, была выполнена при 30 бар и 30°C (% R по оси у означает % задерживания).

Фиг. 7 показывает кривые потока и MWCO мембран на основе полибензимидазола, приготовленных из растворов с содержанием полибензимидазола 15 и 17 мас.%, с DMAc в качестве растворителя. Нанофильтрация раствора сырья, содержащего олигомеры полистирола, растворенные в дихлорметане, была выполнена при 30 бар и 30°C.

Фиг. 8 показывает кривые потока и MWCO мембран на основе полибензимидазола, приготовленных из растворов с содержанием полибензимидазола 15 и 17 мас.%, со смесью DMAc:THF при соотношении 4:1 в качестве растворителя. Нанофильтрация раствора сырья, содержащего олигомеры полистирола, растворенные в дихлорметане, была выполнена при 30 бар и 30°C (% R по оси у означает % задерживания).

Фиг. 9 показывает кривые потока и MWCO мембран на основе полибензимидазола, приготовленных из растворов с содержанием полибензимидазола 17 мас.%, с DMAc в качестве растворителя. Нанофильтрация растворов сырья, содержащих олигомеры полистирола, растворенные в THF и диметилформамиде (диметилформамид, DMF), была выполнена при 30 бар и 30°C (% R по оси у означает % задерживания).

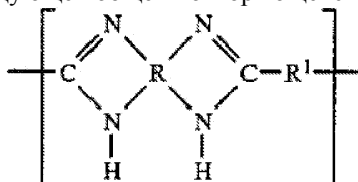
Фиг. 10 показывает график зависимости потока от времени для поперечно сшитых мембран на основе полибензимидазола, приготовленных из растворов с содержанием полибензимидазола 17 мас.%, с DMAc в качестве растворителя. Нанофильтрация растворов сырья, содержащих олигомеры полистирола, растворенные в DMF, была выполнена при 30 бар и 30°C.

Описание различных вариантов воплощения

Асимметричные мембраны должны быть понятны специалистам в данной области техники, и они включают в себя объект, состоящий из плотного, сверхтонкого верхнего слоя "кожи", расположенного поверх более толстой пористой подструктуры из того же материала, т.е. они полностью покрыты тонким слоем. Как правило, асимметричную мембрану устанавливают на подходящий пористый подкладочный или опорный материал.

Мембраны на основе полибензимидазола согласно изобретению могут быть получены из множества полимерных источников полибензимидазола. Наименования таких полимеров представлены в прототипах, включая US 3699038, US 3720607, US 3737402, US 3841492, US 4448687, US 4693824 и US 4693825. Способы для получения подходящих полибензимидазолов известны специалистам в данной области техники и включают себя способы, описанные в патентах США № 2895948, Re 26065, 3313783, 350108, 3555389, 3433772, 3408336, 3549603, 3708439, 4154919, 4312976, 5410012, 5554715 и в Журнале "Наука о полимерах" (Journal of Polymer Science, Vol 50, pages 511-539 (1961)).

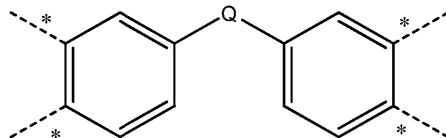
Предпочтительный класс полимера полибензимидазола, применяемого для приготовления мембран согласно изобретению, обладает следующей общей повторяющейся структурой I, показанной ниже:



где R - четырехвалентное ароматическое ядро, как правило, симметрично замещенное, с атомами азота, образующими кольца бензимидазола, каждый из которых имеет двойную связь с соседними атомами углерода, принадлежащими ароматическому ядру;

R¹ - двухвалентный заместитель, выбранный из алифатических, алициклических и ароматических радикалов.

R-группа подходящим образом в общей повторяющейся структуре I, показанной выше, имеет структуру, представленную ниже:

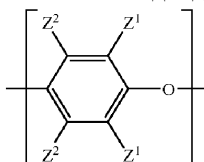


в которой Q представляет собой непосредственную связь между соседними кольцами или алкиленовыми мостиками;

отметки * указывают на скрепление с атомами N плавленных имидазольных колец.

В варианте воплощения Q представляет собой непосредственную связь.

R¹-заместители в общей повторяющейся структуре I может включать в себя (1) ароматическое кольцо, (2) ариленовую группу, (3) алкиленовую группу, (4) группу ариленового эфира и (5) гетероциклическое кольцо. Подходящим примером ароматического кольца является фенил. Подходящим примером ариленовой группы является фенилен. Термин "алкиленовая группа" включает в себя (1-20C) алкиленовых групп. В варианте воплощения алкиленовая группа представляет собой (1-6C) алкиленовых групп. Группа ариленового эфира представляет собой подходящую группу с общей формулой III

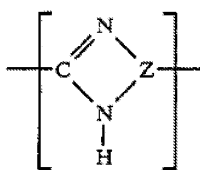


(III)

в которой каждая группа Z¹ или Z² представляет собой водород- или гидрокарбилзамещенную группу (подходящую (C₁-C₆)гидрокарбильную группу).

Когда R¹ представляет собой гетероциклическое кольцо, оно является соответственно насыщенным, ненасыщенным или частично насыщенным моноциклическим или бициклическим кольцом, содержащим 4-12 атомов, из которых 1, 2, 3 или 4 атомов кольца выбраны из азота, серы или кислорода, и данное кольцо может иметь углеродную или азотную связь, причем группа -CH₂- может быть заменена (необязательно) группой -C(O)-; и при этом атом азота или серы кольца может быть (необязательно) окислен с образованием оксида азота или оксида (оксидов) S. Конкретные примеры гетероциклических колец включают в себя пиридин, пиазин, фуран, хинолин, тиофен или пиран.

Дополнительно, предпочтительный класс полимеров полибензимидазола, применимого для приготовления мембран согласно изобретению, имеет следующую общую повторяющуюся структуру II, показанную ниже:

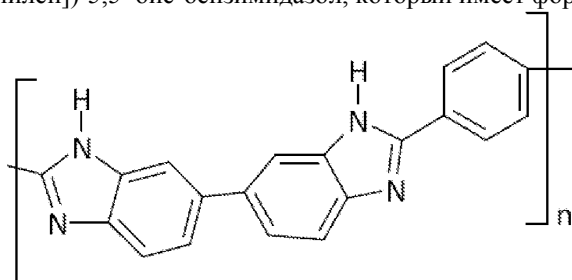


где Z представляет собой ароматическое ядро, содержащее атомы азота, образующие кольцо бензимидазола, спаренное через соседние атомы углерода с ароматическим ядром.

Дополнительно, полибензимидазолы, применяемые в изобретении, представляют собой смеси полимеров со структурой I и полимеров со структурой II.

Z подходящим образом представляет собой плавненное фенильное кольцо.

Предпочтительный полибензимидазол для образования мембраны согласно изобретению представляет собой поли(2,2'-[м-фенилен])-5,5'-бис-бензимидазол, который имеет формулу, показанную ниже:



в которой n - целое число.

Подходящим образом, n представляет собой целое число в диапазоне 10-5000, более предпочтительно 20-3000 и даже более предпочтительно 50-2000.

Мембраны согласно изобретению могут быть изготовлены путем растворения желаемого полимера полибензимидазола в растворителе, наряду с усилителями вязкости (не обязательными), подавителями пустот (не обязательными) и дискретными частицами (не обязательными) несмешиваемой основы, для придания вязкости легированному раствору полимера, размазывания раствора по пористой опоре для образования пленки, с частичным испарением растворителя и с закаливанием пленки в воде. Из нее осаждается полимер и образует асимметричную мембрану, за счет процесса инверсии фаз.

Изобретение включает в себя способ для формирования полностью покрытой тонким слоем асимметричной поперечно сшитой мембраны на основе полибензимидазола для нанофильтрации растворителя, включающий в себя этапы:

- (a) приготовление раствора, включающего полибензимидазол, состоящего в основном из:
 - (i) полибензимидазола, присутствующего в количествах 5-30 мас.% от упомянутого раствора,
 - (ii) системы растворителя для упомянутого полибензимидазола, которая является водорастворимой,
 - (iii) усилителя вязкости (не обязательного), присутствующего в количествах менее 5 мас.% от упомянутого раствора, включающего полибензимидазол,
 - (iv) подавителя пустот (не обязательного), присутствующего в количествах менее 10 мас.% от упомянутого раствора, включающего полибензимидазол,
 - (v) поверхностно-активного вещества (не обязательного), присутствующего в количествах менее 5 мас.% от упомянутого раствора, включающего полибензимидазол,
 - (vi) дискретной неорганической или органической основы (не обязательной), взвешенной в растворе, включающем полибензимидазол, в количестве менее 20 мас.% от упомянутого раствора;
- (b) заливка пленки упомянутого раствора на опорную подложку;
- (c) обеспечение испарения раствора в течение периода испарения и затем пропитывание пленки, залитой на подложку, в коагулирующей среде;
- (d) обработка (не обязательной) результирующей асимметричной мембраны растворителем, содержащим один или более сшивающих агентов для полибензимидазола; и
- (e) обработка асимметричной мембраны кондиционирующим реагентом.

В качестве дополнительного этапа (f) мембраны могут быть высушены (необязательно), вслед за этапом (e).

Раствор, включающий полибензимидазол, может быть приготовлен путем растворения полибензимидазола в одном из или органических растворителей их смеси, включающих в себя следующие водорастворимые растворители: N,N-диметилацетамид (dimethylacrylamide), также называемый как DMAc, N-метил-2-пирролидон, здесь и далее называемый как НМП, тетрагидрофуран, здесь и далее именуемый как ТГФ, N,N-диметилформамид, здесь и далее называемый как ДМФ, диметилсульфоксид, 1,4-диоксан, гамма-бутиролактон, вода, спирты, кетоны и формамид.

Массовый процент полимера полибензимидазола в растворе может находиться в диапазоне 5-30% в самом широком смысле, хотя диапазон 12-20% является предпочтительным, а диапазон 14-18% - даже более предпочтительным.

Такие добавки, как усилители вязкости могут присутствовать в количествах до 10 мас.% от упомянутого раствора, содержащего полибензимидазол, и они включают в себя поливинилпирролидоны, полиэтиленгликоли и уретаны. Дополнительные добавки, такие как подавители пустот, могут быть использованы в количествах до 5 мас.% от упомянутого раствора, включающего полибензимидазол, в том числе малеиновая кислота. Такие добавки, как поверхностно-активные вещества, которые влияют на поровую структуру, могут быть использованы в количествах до 5 мас.% от упомянутого раствора, включающего полибензимидазол, например, Triton X-100 (выпускаемый компанией Sigma-Aldrich UK Ltd. (октилфеноксиполиэтоксизанол)).

Органические или неорганические основы в форме порошкообразных твердых тел может присутствовать в количествах до 20 мас.% от упомянутого раствора, включающего полибензимидазол. Основы в виде углеродных молекулярных сит могут быть приготовлены путем пиролиза любого подходя-

шего материала, описанного в патенте США № 6585802. В качестве неорганической основы можно также использовать цеолиты, описанные в патенте США № 6755900. Можно использовать оксиды металла, такие как диоксид титана, оксид цинка и диоксид кремния, например, материалы, выпускаемые компанией Evonik Degussa AG (Германия) под их торговыми марками Aerosol and AdNano. Можно использовать смешанные оксиды металлов, таких как смесь церия, циркония и магния. Предпочтительные основы должны содержать частицы менее 1,0 мкм в диаметре, предпочтительно, менее 0,1 мкм в диаметре, а более предпочтительно, менее 0,01 мкм в диаметре. В некоторых случаях может быть выгодным диспергировать основы в растворе, отличном от легированного раствора, предпочтительно, в растворе органического растворителя, а затем, впоследствии, добавлять этот раствор к легированному раствору, содержащему полимер. В предпочтительном варианте воплощения кристаллы или наночастицы, принадлежащие неорганической основе, например цеолиты или оксиды металла, можно выращивать до выбранного размера в растворе, отличном от легированного раствора, и этот дисперсионный раствор впоследствии добавлять к легированному раствору, содержащему полимер. Этот отдельный раствор может содержать воду или органический растворитель, с наночастицами, диспергированными в непрерывной жидкой фазе. В еще одном предпочтительном варианте воплощения растворитель, в котором присутствует диспергированная основа, может быть летучим, и его можно удалять из легированного раствора перед заливкой мембраны путем испарения.

Сразу после растворения полибензимидазола в описанной системе растворителя и добавления (не обязательного) органических или неорганических основ в легированный раствор таким образом, чтобы основы были хорошо диспергированы, его заливают на подходящую пористую опору или подложку. Опора может принимать форму инертного пористого материала, который не препятствует прохождению фильтрата через мембрану и не реагирует с материалом мембраны, заливаемым раствором, загустевающим растворителем или растворителями, которые мембрана будет пропускать при ее использовании. Типичными из таких инертных опор являются металлическая сетка, металлокерамика, пористая керамика, спеченное стекло, бумага, пористый нерастворенный пластик и тканый или нетканый материал.

Предпочтительно, чтобы материал опоры представлял собой нетканый полимерный материал, такой как полиэстер, полиэтилен, полипропилен, полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), полифенилинсульфид (ПФС), этиленхлортрифторэтилен (Ethylene-ChloroTriFluoro Ethylene, Halar ECTFE), или материал углеродного волокна.

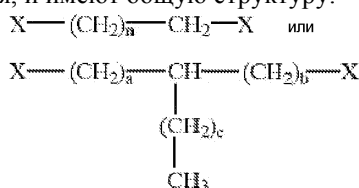
Вслед за операцией заливки часть растворителя можно испарить при условиях, достаточных для получения плотного, сверхтонкого верхнего слоя "кожи" на мембране из полибензимидазола. Типичные условия испарения, адекватные для этой цели, включают в себя выдерживание на воздухе продолжительностью менее 100 с, предпочтительно менее 30 с. В еще одном предпочтительном варианте воплощения осуществляют продувку воздуха поверх поверхности мембраны при 15-25°C продолжительностью менее 30 с.

Коагулирующая или закалочная среда может состоять из воды, спирта, кетонов или их смесей, а также таких добавок, как поверхностно-активные вещества, например Triton® X-100 (выпускаемый компанией Sigma-Aldrich UK Ltd (октилфеноксиполиэтоксиганол)). Условия для осуществления коагуляции хорошо известны специалистам в данной области техники.

Полученные асимметричные мембраны на основе полибензимидазола можно промывать в соответствии со следующими технологиями. Типичные водорастворимые органические соединения, такие как спирты и кетоны с низкой молекулярной массой, включающие в себя (но не ограниченные) метанол, этанол, изопропанол, ацетон, метилэтилкетон или их смеси и смеси с водой, можно использовать для удаления остаточного заливочного растворителя (например, DMAc) из мембраны. В качестве альтернативы, мембрану можно промывать водой. Удаление остаточного заливочного растворителя может потребовать последующей промывки промывочными смесями, при последующем процессе обмена растворителя. При надлежащем процессе обмена растворителя, можно повысить, как эффективность мембраны (задерживание растворенного вещества), так и скорость потока фильтрата.

Подходящие сшивающие агенты для обработки полимера полибензимидазола описаны в патентах США № 4666996, 6986844, 4734466 и 4020142, и все они включены в настоящую работу. Они включают в себя многофункциональные алкилгалогениды, дивинилсульфоны и сильные полифункциональные органические кислоты.

Многофункциональные алкилгалогениды включают в себя алкилгалогениды, содержащие по меньшей мере два галоидных заместителя, и имеют общую структуру:



где X - это Br или Cl;

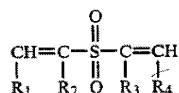
n - величина от 1 до 11, от 1 до 10;

b - величина от 0 до 4;

c - величина от 0 до 6.

Предпочтительный класс дифункциональных алкилгалогенидов содержит прямую цепь, заканчивающуюся двухзамещенными соединениями, имеющими структуру X-(CH₂)_nCH₂-X, где X и n заданы выше. Наиболее предпочтительным дифункциональным алкилгалогенидом является дибромбутан (ДББ). Алкилгалогениды могут также содержать три или более галоидных заместителя. Примерные алкилгалогениды с тремя или более галоидными заместителями включают в себя трибромпропан, трихлорпропан, пентаэритритилтетрабромид и пентаэритритилтетрахлорид.

Дополнительно подходящие сшивающие агенты включают в себя дивинилсульфоны с общей формулой



в которой каждый из радикалов R₁-R₄ является одним и тем же или отличным от других, и их выбирают из H или алкила C₁-C₃.

Сильные полифункциональные органические кислоты, подходящие для использования в настоящем изобретении, включают в себя карбоновые кислоты, сульфокислоты, серную кислоту или фосфорную кислоту. Характерными примерами являются перфторглутаровая кислота, бензолгексакарбоновая кислота, бензолпентакарбоновая кислота, 1,2,3,4-бензолтетракарбоновая кислота, 1,2,3,5-бензолтетракарбоновая кислота, 1,2,4,5-бензолтетракарбоновая кислота, 1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота, дибромянтарная кислота, полиакриловая кислота, 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновая кислота, 2,6-нафталиндисульфокислота, арилсульфокислота, арилсульфиновые кислоты, арилфосфиновые кислоты, арилфосфиновые кислоты. Подходящие растворители для поперечного сшивания полибензимидазола с использованием сильных полифункциональных органических кислот известны специалистам в данной области техники и включают в себя кристаллическую уксусную кислоту.

Сшивающий агент может быть растворен в растворителе, с образованием сшивающего раствора. Растворитель может представлять собой органический растворитель, выбранный из кетонов, простых эфиров, спиртов, кислот, или любой растворитель, который растворяет сшивающий агент. В предпочтительном варианте воплощения растворитель в сшивающем растворе будет также приводить к набуханию асимметричной мембраны, способствуя хорошему прониканию сшивающего агента в мембрану.

Растворитель, используемый для растворения алкилгалогенидов, не должен реагировать с алкилгалогенидами и не должен растворять не сшитую мембрану на основе ПБИ. Предпочтительные растворители включают в себя кетоны, такие как ацетон, метилизобутилкетон (МИБК), метилэтилкетон (МЭК) и пентанон; и простые эфиры, такие как изопропиловый эфир и бутиловый эфир.

Растворитель, используемый для растворения дивинилсульфона, также может содержать (необязательно) сильноосновный катализатор, включая спиртовые гидроксиды металлов, такие как гидроксиды натрия и калия, спиртовые алкоксиды металлов, имеющие от одного до шести алкильных атомов углерода, такие как метилат натрия, этилат натрия, и алкилариламингидроксиды, такие как особо предпочтительный гидроксид бензилтриметиламмония. Щелочные катализаторы обычно добавляют в количествах в диапазоне примерно 5-150%, исходя из общей массы добавляемого дивинилсульфона. Предпочтительный диапазон составляет примерно 25-50 мас. %.

Концентрацию сшивающего агента в сшивающем растворе можно отрегулировать относительно размера асимметричной мембраны на основе полибензимидазола, добавляемой на объем раствора, для регулирования степени сшивания, которое имеет место, таким образом, чтобы соотношение между реакционноспособными группами в сшивающем агенте и аминородными группами полибензимидазола в обрабатываемой мембране находилось в диапазоне 0,01-100, предпочтительно в диапазоне 0,01-10 и еще более предпочтительно в диапазоне 0,1-5.

Время, затрачиваемое на поперечное сшивание, может варьироваться в диапазоне от 0,01 до 120 ч, более предпочтительно от 0,5 до 60 ч. Температура поперечного сшивания может варьироваться между 0°C и точкой кипения растворителя предпочтительно между 0 и 150°C, еще более предпочтительно между 50 и 120°C.

Асимметричную мембрану затем подвергают кондиционированию путем приведения мембраны в контакт с кондиционирующим реагентом, растворенным в растворителе, для пропитки мембраны. Кондиционирующий реагент представляет собой низколетучую органическую жидкость. Кондиционирующий реагент может быть выбран из синтетических масел (например, полиолефиновых масел, кремнийорганических масел, поли-альфа-олефиновых масел, полиизобутиленовых масел, масел-изомеров синтетического воска, эфирных масел и алкилированных ароматических масел), минеральных масел (включающих в себя масла селективной очистки и гидрообработанные минеральные масла и масла-изомеры нефтяного воска), растительных жиров и масел, высших спиртов (таких как деканол, додеканол, гептадеканол), глицеринов и гликолей или их производных (таких как полипропиленгликоли, полиэтиленгликоли,

полиалкиленгликоли или их производные). Подходящие растворители для растворения кондиционирующего реагента включают в себя спирты, кетоны, ароматические соединения, углеводороды, или их смеси. Использование кондиционирующего реагента в соответствии с изобретением позволяет поддерживать подходящую поровую структуру в сухом состоянии и приводит к образованию плосколистовой мембраны, обладающей повышенной гибкостью и улучшенными эксплуатационными характеристиками. Перед использованием кондиционирующий реагент необходимо смыть с мембраны, т.е. кондиционирующий реагент согласно данному изобретению служит цели поддержания желаемой структуры мембраны, для сохранения рабочих характеристик, когда мембрана находится в сухом состоянии, и он не является компонентом функционирования мембраны, при ее использовании в целях нанофильтрации растворителя. Это отличает кондиционирующие реагенты согласно настоящему изобретению от реагентов, которые становятся частью функциональных элементов мембраны.

Вслед за обработкой кондиционирующим реагентом мембрану обычно высушивают на воздухе при условиях окружающей среды, для удаления остаточного растворителя.

Для усиления задерживания растворенных веществ мембраной можно также использовать термообработку мембраны. После этапа кондиционирования мембрану можно нагревать до 150-300°C в течение времени от 1 мин до 2 ч.

Мембраны согласно изобретению можно использовать для операции нанофильтрации, в частности, в органических растворителях. Под термином "нанофильтрация" понимают мембранный процесс, который позволяет пропускать растворители, при замедлении пропускания молекул более крупных растворенных веществ, при приложении к мембране градиента давления. Это может быть выражено в понятиях характеристики задерживания мембраны R_i , единица измерения которой известна специалистам в данной области техники и задается как:

$$R_i = \left(1 - \frac{C_{pi}}{C_{Ri}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

где C_{pi} - концентрация частиц i в фильтрате, причем фильтрат представляет собой жидкость, которая прошла через мембрану;

C_{Ri} - концентрация частиц i в ретентате, где ретентат представляет собой жидкость, которая не прошла через мембрану.

Следует учитывать, что мембрана является селективно проницаемой для частиц i , если $R_i > 0$. Специалистам в данной области техники должно быть хорошо понятно, что нанофильтрация является процессом, в котором по меньшей мере одна молекула растворенного вещества i с молекулярной массой в диапазоне 200-2000 г-моль⁻¹ удерживается на поверхности мембраны, покрытой по меньшей мере одним растворителем, вследствие чего $R_i > 0$. В нанофильтрации типичные прикладываемые давления находятся в диапазоне 5-50 бар.

Термин "растворитель" должен быть хорошо понятен среднему специалисту в данной области техники, и он включает в себя органическую или водосодержащую жидкость с молекулярной массой менее 300 Да. Следует понимать, что термин "растворитель" также включает в себя смесь растворителей.

В качестве неограничивающего примера растворители включают в себя ароматические соединения, алканы, кетоны, гликоли, хлорированные растворители, сложные эфиры, простые эфиры, амины, нитрилы, альдегиды, фенолы, амиды, карбоновые кислоты, спирты, фураны и биполярные апротонные растворители, воду и их смеси.

В качестве неограничивающего примера конкретные растворители включают в себя толуол, ксилол, бензол, стирол, анизол, хлорбензол, дихлорбензол, хлороформ, дихлорметан, дихлорэтан, метилацетат, этилацетат, бутилацетат, метилэтилкетон (МЭК), метилизобутилкетон (МИБК), ацетон, этиленгликоли, этанол, метанол, пропанол, бутанол, гексан, циклогексан, диметоксиэтан, метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), диэтиловый эфир, адипонитрил, N,N-диметилформамид, диметилсульфоксид, N,N-диметилацетамид, диоксан, нитрометан, нитробензол, пиридин, сероуглерод, тетрагидрофуран, метилтетрагидрофуран, N-метилпирролидон, ацетонитрил, вода и их смеси.

Мембраны согласно настоящему особо пригодны для операции нанофильтрации, в которой растворитель является сильнокислым или сильноосновным или в которой сырьевой поток содержит компоненты, являющиеся сильнокислыми или сильноосновными.

Термин "сильнокислый", используемый в настоящей работе, относится к соединению, которое имеет рКа менее 5. Термин "сильноосновный", используемый в настоящей работе, относится к соединению, которое имеет рКа более 9. Сильнокислое или сильноосновное соединение может представлять собой растворитель и/или соединение, растворенное в растворителе.

В качестве неограничивающего примера конкретные сильноосновные растворители включают в себя амины, в частности алканамины, алкиламины и полиамины, такие как алкилдиамины, алкилтриамины, пиперидин и их производные, включающие в себя алкилированный пиперидин, пиридин и алкилпиридины, включающие в себя алкил-, диалкил- и триалкилпиридины, и включающие в себя этиламин, этилендиамин, диэтилентриамин, триэтилентетраамин, монометиламин, миметиламин, триметиламин, моноэтиламин, диэтиламин, триэтиламин, изопропиламин, диизопропиламин, моно-N-пропиламин, ди-

N-пропиламин, три-N-пропиламин, ди-N-бутиламин, три-N-бутиламин, циклогексиламин, дициклогексиламин, диметилциклогексиламин, пентаметилдиэтилентриамин, пентаметилдипропилентриамин, тетраметилдипропилентриамин, бензилдиметиламин, тетраметил-бис-(аминоэтил)эфир, N,N-диметил-2-(2-аминоэтокси)этанол, 3-аминопропанол, N-этилметиламин, 2-этоксиэтиламин N,N-диэтилгидроксил-амин, N-этил-N-(1,2-диметилпропил)амин, диизопропилметиламин, 2-этилгексиламин, диметилбутила-мин, 3-метоксипропиламин, 3-(2-этилгексокси)-1-пропанамин, метиламинопропиламин, диметиламино-пропиламин, метоксипропиламин, 3-этоксипропиламин, N,N-диизопропилэтиламин, диметилизопропи-ламин, бис-2-этилгексиламин, диэтилметиламин, N-метилизопропиламин, дибензил гидроксилламин, мо-ноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин, диметилэтаноламин, N-метилдиэтаноламин, монометилэ-таноламин, 2-(2-аминоэтокси)этанол, полиоксиалкиленамины, монопропаноламины, морфолин; N-метилморфолин, N-этилморфолин, N-метилморфолиноксид, аминопропилморфолин, хинолин и рас-творы спиртовых алкоксидов металлов, имеющих от одного до шести алкильных атомов углерода, таких как метоксид натрия, этоксид натрия, и алкилариламингидроксиды, такие как особо предпочтительный гидроквид бензилтриметиламмония.

В качестве неограничивающего примера, конкретные сильнокислые растворители включают карбо-новые кислоты и их производные, включающие в себя трифтороуксусную кислота и уксусную кислоту.

Под растворителями следует понимать растворители, кислотные растворители или основные рас-творители, и их смеси.

Термин "растворенное вещество" должен быть хорошо понят средним квалифицированным читате-лем, и он включает в себя органическую молекулу, присутствующую в жидком растворе, содержащем растворитель и по меньшей мере одну молекулу растворенного вещества, вследствие чего массовая доля растворенного вещества в жидкости меньше массовой доли растворителя, а молекулярная масса раство-ренного вещества по меньшей мере на $20 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ больше, чем молекулярная масса растворителя.

Мембрана согласно настоящему изобретению может быть сконфигурирована в соответствии с лю-быми конструкциями, известными специалистам в данной области техники, такими как спирально-витая мембрана, рамный фильтрпресс, кожухотрубная мембрана и производные от этих конструкций.

Следующие примеры иллюстрируют изобретение.

В примерах 1-4 лабораторный блок нанофильтрации поперечного потока был использован с 4-мя проточными ячейками. Мембранные диски, с активной площадью 14 см^2 , были отделены от плоских ли-стов и помещены в 4 проточные ячейки последовательно. Раствор сырья, состоящий из $<1 \text{ мас.}\%$ тество-вых растворенных веществ, был загружен в питающий резервуар на 5 л и подвергнут рециркуляции при расходе потока $1,5 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$ с использованием диафрагменного насоса (Hydra-Cell, Wanner, США). Давле-ние в ячейках было генерировано с использованием регулятора противодавления, который был распо-ложен ниже по потоку относительно манометра. Было измерено падение давления на четырех ячейках, со-ставляющее менее 0,5 бар. Температура рециркуляционной жидкости поддерживалась при 30°C за счет теплообменника. В ходе запуска кондиционирующий реагент был удален за счет рециркуляции чистого растворителя в течение часа, без приложения какого-либо давления и сбрасывания исходного фильтрата. В ходе эксплуатации образцы фильтрата были отобраны из отдельных пробоотборных отверстий для каждой проточной ячейки, а образец ретентата был взят из питающего резервуара. Предварительное кондиционирование мембран было необходимо для ослабления эффектов сжатия, для достижения ста-бильного состояния потоков и задерживания. Поток растворителя N_V был рассчитан из уравнения

$$N_V = \frac{V}{At} \quad (2)$$

где V - объем образца жидкости, отобранного из потока фильтрата из конкретной проточной ячей-ки, t - время, в течение которого был отобран образец жидкости, A - площадь поверхности мембраны.

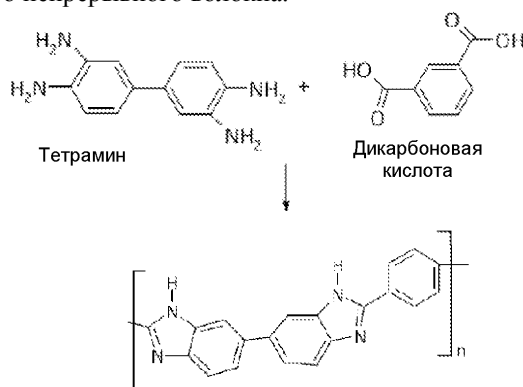
Раствор сырья, состоящего из гомологического ряда олигомеров стирола, был использован для по-лучения кривой MWCO в ходе нанофильтрации растворенных веществ, содержащих полистирол. Смесь олигомеров стирола представляла собой смесь 1 г PS580 и PS1050 (закупленных у компании Polymer Labs, Великобритания) и 0,1 г димера α -метилстирола (закупленного у компании Sigma Aldrich, Велико-британия). Все олигомеры стирола были полностью растворимыми в тестируемых растворителях при указанной концентрации.

Пример 1.

Полимер полибензимидазола был синтезирован следующим образом.

625 г полифосфорной кислоты (polyphosphoric acid, PPA) было взвешено в 1-литровой трехгорловой круглодонной колбе при температуре окружающей среды с последующим прикреплением колбы к пере-мешивающему комплекту верхнего расположения, снабженному масляной ванной. Масло было нагрето до 155°C при добавлении приблизительно при 125°C тетраамина, которое было начато при постоянном потоке сухого азота. Добавление осуществлялось очень медленно, таким образом, чтобы оно длилось более 15 мин. После завершения добавления тетраамина температура была дополнительно повышена до 170°C и поддерживалась постоянной в течение 45 мин с последующим добавлением дикислоты. Реакция была дополнительно поддержана путем перемешивания в течение следующих 4 ч при 170°C . По истече-

нии 4 ч температура реакции была дополнительно повышена до 210°C на следующие 2,5 ч, а затем повышена до 230°C на 2 ч. При завершении реакции вязкий раствор полимера был вытянут при большом избытке воды в форме тонкого непрерывного волокна.



Сырые волокна ПБИ были измельчены на мелкие кусочки и дополнительно обработаны раствором бикарбоната натрия для нейтрализации фосфорной кислоты. Тонкие обрезки волокон были измельчены с образованием тонкого порошка. Тонкий порошок полимера был дополнительно промыт водой, а затем ацетоном и высушен в вакуумной печи в течение ночи. Сухой полимер был дополнительно очищен путем растворения полимера в горячем диметилацетамиде (DMAc) с последующим центрифугированием и осаждением в большом избытке воды. Осажденный полимер был промыт водой 3 раза и измельчен в тонкий порошок. Тонкий порошок полимера был смочен в ацетоне для замены воды, абсорбированной в полимере с последующей сушкой в вакуумной печи при 120°C в течение всей ночи.

Полимер, который был синтезирован, был охарактеризован следующим образом.

Синтезированный ПБИ был протестирован методом гель-хроматографии для определения молекулярной массы, как показано ниже в табл. 1.

Таблица 1

Вводимые данные №	Выход, %	Mw	Mn	Полидисперсность (Mw/Mn)	IV (дл·г ⁻¹)
Шихта 1*	93	324889	190578	1,7	1,08

Характеристическая вязкость полимера была определена способом разбавленного раствора, с использованием DMAc в качестве растворителя при 30°C, и показана на фиг. 1.

Мембраны были изготовлены из полимера полибензимидазола следующим образом.

Мембраны были изготовлены с использованием приготовленного полимера. Состав легированного раствора был приведен в табл. 2. Высокая молекулярная масса исходного полимера ограничивала концентрацию легированного раствора до значений 15-17 мас.% от полимера. Взвешенное количество DMAc было помещено в колбу и нагрето сначала до 80°C, и, как только температура растворителя достигала желаемого значения, в колбу добавляли очищенный полимер. Растворение полимера при высокой температуре приводило к образованию высоковязкого полимерного раствора, без какого-либо остатка. После завершения растворения полимера нагрев был прекращен для охлаждения легированного раствора. Как только легированный раствор был охлажден, он был перемещен в центрифужную пробирку объемом 50 мл для центрифугирования легированного раствора при 7000 об/мин в течение 30 мин. Легированный раствор был оставлен на ночь для высвобождения всех воздушных пузырьков. Подробности условий заливки мембраны также представлены в табл. 2.

Таблица 2

Вводи- мые данные	Полимер (масс. %)	Исполь- зуемый раство- ритель	Исполь- зуемый нелету- чий раство- ритель	Соотноше- ние раствори- тель/не раствори- тель	Время на испа- рение (сек)	Код мембраны
1	17	DMAc	-	1/0	60	17PBI-1/0- 0-UХ-0- Мем. 1
2	17	DMAc	THF	4,09/1	60	17PBI- 4,09/1-0- UХ-0-Мем. 1
3	15	DMAc	-	1/0	60	15PBI-1/0- 0-UХ-0- Мем. 1
4	15	DMAc	THF	4,09/1	60	15PBI- 4,09/1-0- UХ-0-Мем. 1

Кодировка, использованная для обозначения мембран, была следующей, т.е. 1SPBi-1/0-0-UХ-0, ус-
тановленной для:

Полимер % масс.	Соотношение растворитель/не растворитель	Температура отжига (°С)	UХ - не сшитый (uncrosslinked)	Используе- мая температура сшивания

Раствор, включающий полибензимидазол, был использован для заливки пленок толщиной 250 мкм на полипропиленовый материал подложки с использованием регулируемого ножевого устройства для нанесения покрытий, установленного на автоматической машины для нанесения пленок (Braive Instruments). Растворитель был оставлен испаряться с поверхности пленки в течение контролируемых интервалов времени, после истечения которых пленку пропитывали, параллельно поверхности, в водяной бане для осадков, при комнатной температуре. Мембраны затем были пропитаны в ваннах для обмена растворителя, содержащих изопропанол, для удаления остаточного DМАс и воды. Затем эта мембрана была пропитана в ванне для изопропанола/полиэтиленгликоля 400 (объемное соотношение 40/60, %) для предотвращения высушивания. Мембраны затем были высушены на воздухе для удаления избыточного растворителя.

Мембраны затем были протестированы на воздействие потока и задерживание при нанофильтрации поперечного потока. Данные, полученные из этих испытаний, показаны на фиг. 2-8.

Пример 2.

Мембраны были образованы, как указано в примере 1, а затем подвергнуты сшиванию следующим образом.

Мембраны были пропитаны в ванне, содержащей метилизобутилкетон и сшиватель (дибромбутан) в течение 12 ч при температуре 60°С. Мембрана затем была извлечена из ванны для сшивания и промыта изопропанолом для удаления любых остаточных сшивателей. Вслед за этим мембрана была пропитана в ванне для изопропанола/полиэтиленгликоля 400 (объемное соотношение 40/60, %) для предотвращения высушивания. Мембраны затем были высушены на воздухе, для удаления избыточного растворителя. Высушенная мембрана была прикреплена к стеклянной пластине с помощью поливинилхлоридной ленты и нагрета в печи при 100°С в течение 1 ч.

Эти сшитые мембраны затем были протестированы на воздействие потока и задерживание, как было описано выше. Данные, полученные из этих испытаний, показаны на фиг. 9 и 10.

Пример 3.

Сшитые мембраны на основе полибензимидазола были приготовлены в соответствии с примером 3 и были пропитаны в неразбавленных растворах моноэтаноламина и трифтороуксусной кислоты и выдержаны при 30°С. Мембраны были исследованы на стабильность характеристик в течение 4 недель. Никаких изменений во внешнем виде или свойствах мембран не наблюдалось.

Пример 4.

Поперечно сшитые мембраны на основе полибензимидазола были приготовлены в соответствии с примером 2. Они были использованы для испытания нанофильтрации раствора, содержащего материал фоторезиста, поставляемый компанией TOKYO OHKA KOGYO EUROPE B.V, под номером по каталогу

TFR 970, растворенный при концентрации $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ в смеси бутилдигликоль:моноэтаноламин:вода (60:20:20). Мембраны продемонстрировали положительные характеристики задерживания для фоторезиста (Photoresist, PR), как показано в табл. 3.

Таблица 3

Оценка характеристик поперечно сшитых мембран на основе PBI (ПБИ, полибензимидазола) для выделения PR в смеси BDG:MEA:Water (бутилдигликоль:моноэтаноламин:вода)

Вводимые данные	Используемая мембрана	Поток при 4 ч ($\text{Лм}^{-2}\text{ч}^{-1}$)	PR задерживание (%)	MWCO*
1	Сшитая мембрана PBI-15 (УВ)	15 (в день 3)	70 (в день 3)	395
2	Сшитая мембрана PBI-17 (УВ)	10,5 (в день 1)	85,2 (в день 1)	236

*MWCO мембраны на основе стандартного анализа задерживания полистирола после 24 ч фильтрации.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ формирования полностью покрытой тонким слоем асимметричной мембраны на основе поперечно сшитого полибензимидазола для нанофильтрации растворителя, включающий стадии:

(a) получение раствора, включающего полибензимидазол, содержащего (i) полибензимидазол и (ii) систему растворителя для упомянутого полибензимидазола, которая является водорастворимой;

(b) заливка пленки упомянутого раствора поверх опорной подложки;

(c) обеспечение испарения раствора в течение периода испарения, и затем погружения пленки, залитой на подложку, в коагулирующую среду;

(d) обработка результирующей асимметричной мембраны растворителем, содержащим один или несколько сшивающих агентов, выбранных из многофункциональных алкилгалогенидов, дивинилсульфона и сильной полифункциональной органической кислоты; и

(e) обработка асимметричной мембраны кондиционирующим реагентом.

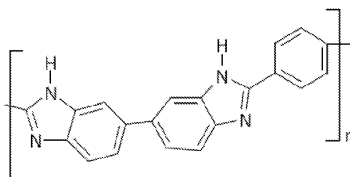
2. Способ по п.1, в котором полибензимидазол присутствует в упомянутом растворе в количестве 5-30 мас.% от упомянутого.

3. Способ по п.1 или 2, в котором многофункциональные алкилгалогениды представляют собой моно-, ди- и трехфункциональные алкилгалогениды.

4. Способ по любому из пп.1-3, дополнительно включающий в себя (f) сушку мембраны.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, который дополнительно включает стадию нагрева мембраны до 150°C или выше.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором полибензимидазол имеет следующую формулу:



где n является целым числом от 10 до 5000.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором раствор, включающий полибензимидазол, содержит растворители, выбранные из N-метил-2-пирролидона, тетрагидрофурана, N,N-диметилформамида, диметилсульфоксида, N,N-диметилацетамида, 1,4 диоксана, гамма-бутиролактона, воды, спиртов, кетонов и формамида.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором раствор, включающий полибензимидазол, дополнительно содержит усилитель вязкости в количестве до 10 мас.% от упомянутого раствора.

9. Способ по п.8, в котором усилитель вязкости выбирают из поливинилпирролидонов, полиэтиленгликолей и уретанов.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором раствор, включающий полибензимидазол, дополнительно содержит подавитель пустот в количестве до 5 мас.% от упомянутого раствора, включающего полибензимидазол.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором раствор, включающий полибензимидазол, дополнительно содержит дискретную органическую или неорганическую основу, диспергиро-

ванную в растворе, включающем полибензимидазол, в количестве до 20 мас.% от массы упомянутого раствора.

12. Способ по п.11, в котором средний размер частиц дискретной основы составляет менее 0,1 мкм.

13. Способ по п.11 или 12, в котором дискретную основу сначала диспергируют в растворителе, а затем добавляют к раствору, включающему полибензимидазол.

14. Способ по п.13, в котором растворитель, используемый для диспергирования дискретной основы, удаляют из раствора, включающего полибензимидазол, путем испарения.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором сшивающий агент выбирают из алкилгалогенидов, включающих в себя дибромбутан, трибромпропан, трихлорпропан, пентаэритритилтетрабромид и пентаэритритилтетрахлорид, дивинилсульфонов, перфторглутаровой кислоты, бензолгексакарбоновой кислоты, бензолпентакарбоновой кислоты, 1,2,3,4-бензолтетракарбоновой кислоты, 1,2,3,5-бензолтетракарбоновой кислоты, 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты, 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты, дибромянтарной кислоты, полиакриловой кислоты, 1,4,5,8-нафталинтetraкарбоновой кислоты, 2,6-нафталиндисульфокислоты, арилсульфокислот, арилсульфиновых кислот, арилфосфиновых кислот, арилфосфиновых кислот.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором сшивающий агент растворяют в растворителе.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором сшивающий агент растворяют в растворителе, выбранном из кетонов, простых эфиров, карбоновых кислот и спиртов.

18. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором количество сшивающего агента, используемого для обработки мембраны на основе полибензимидазола, регулируют таким образом, чтобы содержание реакционноспособных групп в сшивающем агенте и аминокислотных групп полибензимидазола в обрабатываемой мембране находилось в диапазоне 0,01-100.

19. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором количество сшивающего агента, используемого для обработки мембраны на основе полибензимидазола, регулируют таким образом, чтобы содержание реакционноспособных групп в сшивающем агенте и аминокислотных групп полибензимидазола в обрабатываемой мембране находилось в диапазоне 0,1-10.

20. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором время, затрачиваемое на поперечное сшивание, выбирают из диапазона 0,01-120 ч.

21. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором температуру сшивающего раствора поддерживают в диапазоне между 0 и 150°C.

22. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором кондиционирующий реагент представляет собой нелетучую жидкость.

23. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором кондиционирующий реагент выбирают из одного или более соединений, представляющих собой синтетические масла, включающие в себя полиолефиновые масла, кремнийорганические масла, поли-альфа-олефиновые масла, полиизобутиленовые масла, масла-изомеры синтетического воска, эфирные масла и алкилированные ароматические масла, минеральные масла, включающие в себя масла селективной очистки и гидрообработанные минеральные масла и масла-изомеры нефтяного воска, растительные жиры и масла, высшие спирты, такие как деканол, додеканол, гептадеканол, глицерины и гликоли, такие как полипропиленгликоли, полиэтиленгликоли, полиалкиленгликоли.

24. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором полученную в результате мембрану конфигурируют в виде спирально-витой мембраны, рамного фильтр-пресса, кожухотрубной мембраны или производных от этих конструкций.

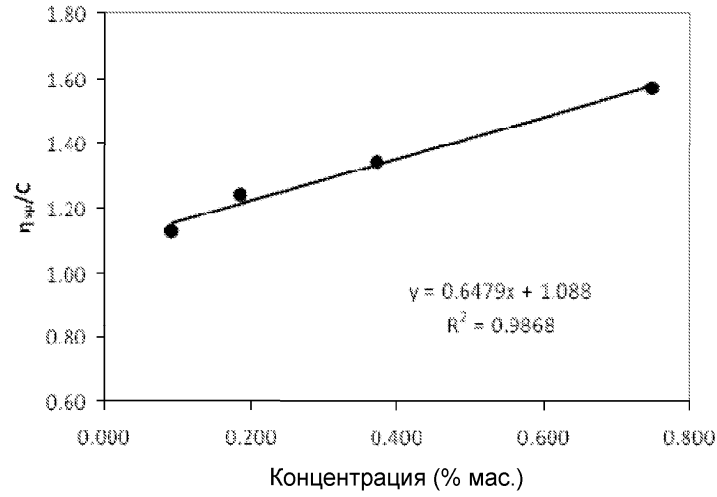
25. Способ по п.1, в котором раствор, включающий полибензимидазол, на стадии (а) содержит 14-18 мас.% полибензимидазола.

26. Способ по п.1 или 25, в котором стадию (d) проводят при температуре 50-120°C.

27. Мембрана для нанофильтрации потока сырьевого раствора, содержащего биполярный апротонный органический растворитель и растворенные вещества, демонстрирующая избирательное задержание растворенных веществ при температуре окружающей среды, представляющая собой полностью покрытую тонким слоем отлитой пленки асимметричную мембрану на основе поперечно сшитого полибензимидазола, причем мембрана пропитана кондиционирующим реагентом, который поддерживает поровую структуру мембраны перед ее использованием для нанофильтрации.

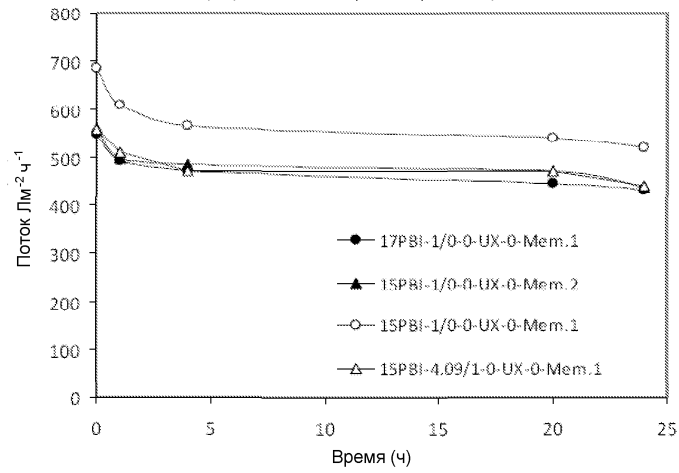
28. Применение мембраны по п.27 для нанофильтрации потока сырьевого раствора, содержащего органический растворитель и растворенные вещества, при этом указанный поток содержит по меньшей мере один сильноосновный или сильнокислый растворитель.

Характеристическая вязкость ПБИ

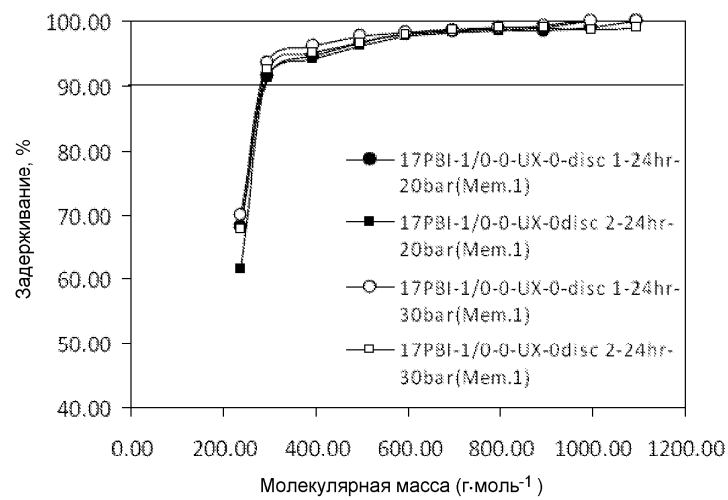


Фиг. 1

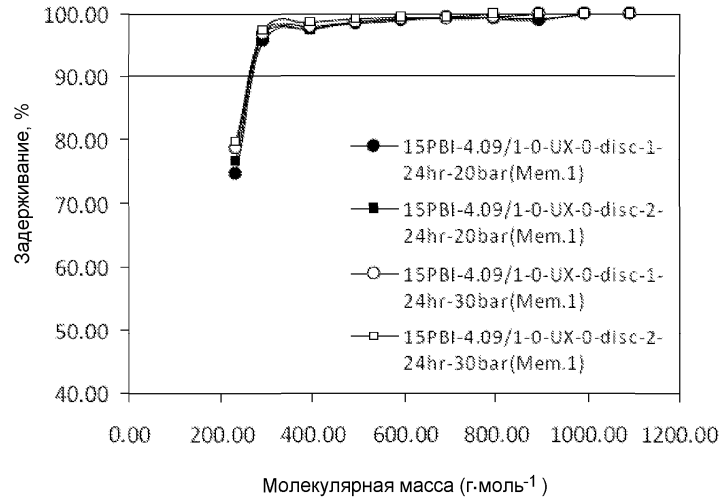
Профиль потока ацетона при 30 бар



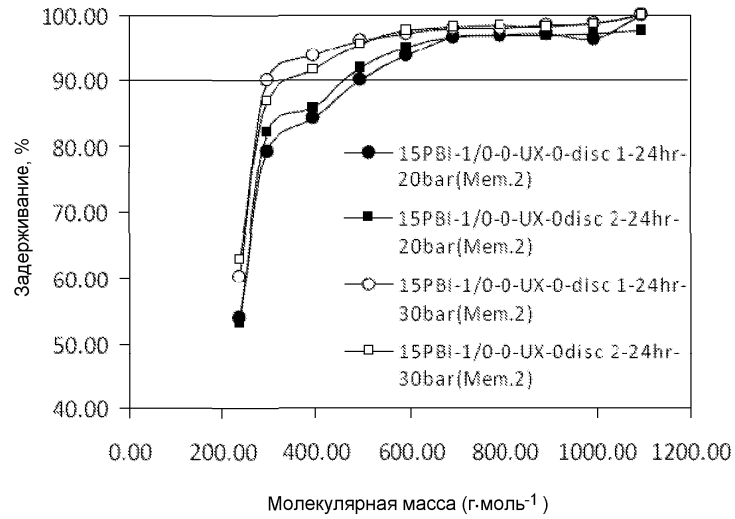
Фиг. 2



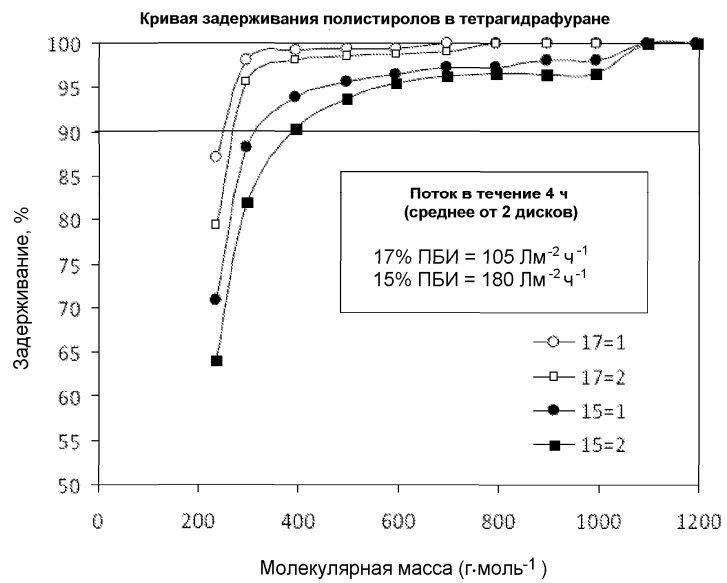
Фиг. 3



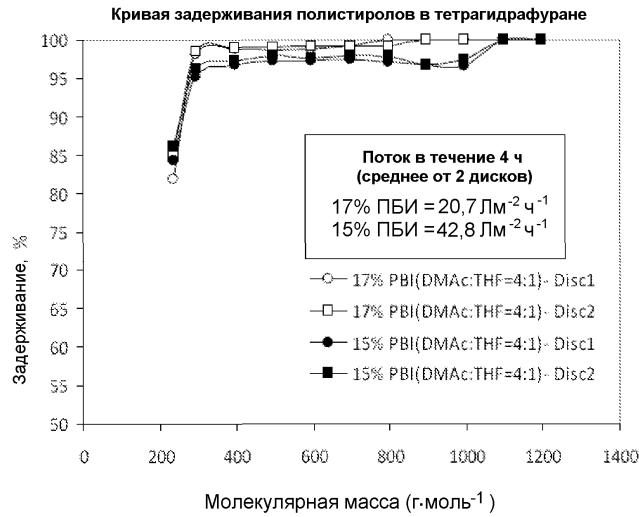
Фиг. 4(a)



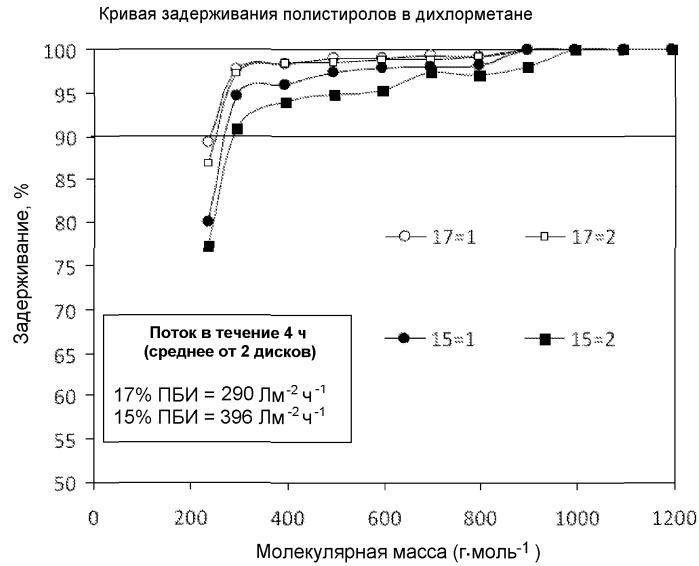
Фиг. 4(b)



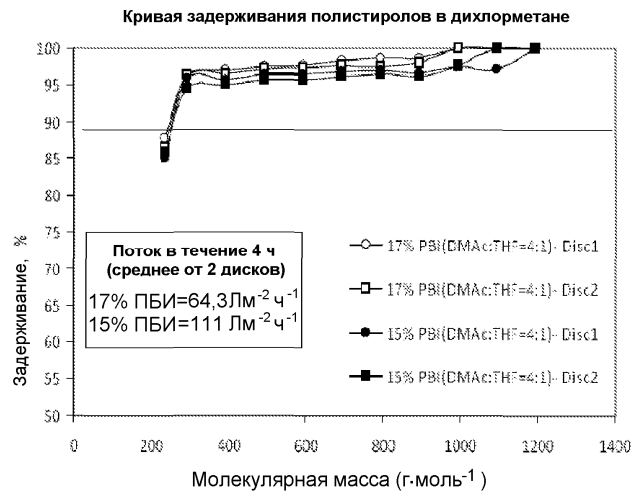
Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8

