

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043830**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.06.29

(21) Номер заявки
202092621

(22) Дата подачи заявки
2019.06.12

(51) Int. Cl. **C08G 18/80** (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)

**(54) ТЕРМОСТОЙКИЙ ЗАЛИВОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОЛОВОЛОКОННЫХ
МЕМБРАН**

(31) **10 2018 209 444.6**

(32) **2018.06.13**

(33) **DE**

(43) **2021.03.30**

(86) **PCT/EP2019/065325**

(87) **WO 2019/238742 2019.12.19**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ФРЕЗЕНИУС МЕДИКАЛ КЭР
ДОЙЧЛАНД ГМБХ (DE)**

(72) Изобретатель:
**Фауст Маттиас, Вильгельм Мануэль
(DE)**

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

(56) US-A-4359359

JUN YATABE ET AL. "PREPARATION OF HYDROPHOBIC SILICA WITH ISOCYANATES", JOURNAL OF THE CERAMIC SOCIETY OF JAPAN, INTERNATIONAL EDITION, FUJI TECHNOLOGY PRESS, TOKYO, JP, Vol. 102, No. 6, 01 June 1994 (1994-06-01), pages 595-598, ISSN: 0912-9200, XP000474335, paragraph [03.3]; figure 1 EP-A1-2236532

BAOLI OU ET AL. "Functionalized TiO nanoparticle containing isocyanate groups" MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, ELSEVIER SA, SWITZERLAND, TAIWAN, REPUBLIC OF CHINA, Vol. 135, No. 2, 13 June 2012 (2012-06-13), pages 1104-1107, [retrieved on 2012-06-26], DOI:10.1016/J.MATCHEMPHYS.2012.06.027, ISSN: 0254-0584, XP028414868, figures 3,6

(57) Изобретение относится к способу заливки полволоконных мембран заливочной массой с повышенной термостойкостью, в соответствии с которым изоцианатный компонент с неорганическими частицами и полиольным компонентом обрабатывают с получением заливочной массы и полволоконные мембраны плотно окружаются заливочной массой по меньшей мере в одной зоне заливки при отверждении заливочной массы.

B1

043830

**043830
B1**

Изобретение относится к способу заливки множества полволоконных мембран заливочной массой для получения зоны заливки, состоящей из полиуретановой смолы. Кроме того, изобретение относится к полволоконному мембранному фильтру, содержащему множество полволоконных мембран, которые в по меньшей мере одной зоне заливки заделаны в полиуретановую смолу. Изобретение относится также к аддукту, содержащему изоцианатные группы, для получения полиуретановой смолы. Кроме того, изобретение относится к применению содержащего изоцианатные группы аддукта в процессах заливки полволоконных мембран.

Уровень техники

Фильтры из полволоконных мембран применяются в процессах фильтрации для водоподготовки и области медицины, например в экстракорпоральной очистке крови у пациентов с заболеваниями почек. В производстве полволоконных мембранных фильтров множество полволоконных мембран, которые, как правило, собраны в пучки полволоконных мембран, вводят в корпус фильтрующего модуля и на концах полволоконных мембран внутри корпуса заливают заливочной массой. Получение таких полволоконных мембранных фильтров известно из уровня техники.

Обычно для заливки концов полволоконных мембран используется заливочная масса, текучая при комнатной температуре. Как правило, такие заливочные массы представляют собой композицию из нескольких компонентов, в частности преполимерных компонентов. При этом компоненты рассчитаны так, чтобы они после смешения затвердевали в результате химической реакции до состояния смолы в течение определенного времени. Время, в течение которого заливочная масса остается текучей и способной к обработке, называется периодом жизнеспособности. Поэтому заливочные массы для заливки полволоконных мембран смешиваются из отдельных компонентов незадолго до заливки. При этом после смешения компонентов заливочная масса сначала остается в текучем состоянии и, следовательно, может использоваться для заливки полволоконных мембран. Для заливки полволоконных мембран особенно важно, чтобы текучая заливочная масса могла распределяться по пучкам полволоконных мембран и чтобы отдельные полволоконные мембраны могли быть заделаны в зоне заливки в заливочную массу.

Заливочные массы для заливки пучков полволоконных мембран должны быть составлены особым образом. Полволоконные мембранные фильтры, используемые в водоподготовке и в медицине, содержат пучки полволоконных мембран, которые могут состоять из 15000 или более полволоконных мембран. При этом отдельная полволоконная мембрана имеет обычный диаметр от 150 до 350 мкм. Плотность набивки пучков полволоконных мембран может составлять 60% и выше. Поэтому подходящие заливочные массы должны быть достаточно текучими, чтобы окружить каждую отдельную полволоконную мембрану в зоне заливки. Однако, помимо этого заливочные массы должны также быть способны отверждаться таким образом, чтобы отвержденная смола имела достаточную механическую прочность, чтобы компенсировать механические напряжения, вызываемые, например, тепловой нагрузкой.

Обычно для заливки пучков полволоконных мембран используются заливочные массы, которые отверждаются с образованием полиуретановых смол. Полиуретановые смолы считаются безвредными, в частности, с точки зрения медицины, например, при использовании заливочных масс в диализных фильтрах. Кроме того, полволоконные мембранные фильтры, у которых полволоконные мембраны залиты полиуретановыми смолами, способны также кратковременно выдерживать температурные условия горячей стерилизации.

Обычные заливочные массы, которые перерабатываются с получением полиуретановых смол, в основном получают из двух компонентов. Первый компонент содержит органические полиольные соединения. Содержащие полиол соединения могут представлять собой, например, многоатомные спирты, сахарные соединения или полимерные соединения с концевыми гидроксильными группами. В качестве полимерных полиолов применяются, например, простые или сложные полиэфирполиолы. В качестве другого компонента используется диизоцианатный компонент.

Полиольный компонент и изоцианатный компонент смешивают с получением заливочной массы, которая сначала в течение периода жизнеспособности остается текучей и пригодной к обработке. Такие заливочные массы обычно применяются для заливки пучков полволоконных мембран в производстве полволоконных мембранных фильтров. Получение таких полволоконных мембранных фильтров известно из уровня техники. Заявка EP 2024067 A1 описывает способ заливки полволоконных мембран в корпусной части полволоконного мембранного фильтра. При этом способе текучая заливочная масса вводится в ротационном процессе в область концов полволоконных мембран. За счет сил вращения текучая заливочная масса распределяется в концевой зоне полволоконных мембран, и полволоконные мембраны утапливаются в заливочной массе. Затем заливочная масса отверждается с образованием полиуретановой смолы, так что полволоконные мембраны прикрепляются концами в зоне заливки к корпусной части.

Однако оказалось, что применение заливочных масс, какие используются для получения диализных фильтров и фильтров для водоподготовки, обычно подходят не для всех приложений фильтрации. В частности, в промышленной очистке водных жидкостей или в быту существует потребность в длительной фильтрации при высоких температурах. В области фильтрации при высоких температурах возникает проблема, заключающаяся в том, что твердость заливочных масс, отвержденных в полиуретановые смо-

лы, снижается, и полиуретановая смола подвергается процессам гидролиза. Это отрицательно сказывается на адгезии заливочной массы к корпусным частям и к полволоконным мембранам, и, как результат, следует ожидать утечек в полволоконном мембранном фильтре.

В документе EP 1992399 A1 описывается заливочный материал с наполнителем для полволоконного мембранного фильтра, имеющий улучшенное сопротивление ползучести. При этом концентрация наполнителя в заливочном материале лежит ниже значения примерно 3%, что связано со слишком сильным повышением вязкости заливочного материала. В качестве наполнителя описывается диоксид кремния. Благодаря улучшенному сопротивлению ползучести улучшается непроницаемость заливки.

В EP 2644662 A1 описан полволоконный мембранный модуль с достаточной долговременной стойкостью к процессу паровой стерилизации и с неизменными стабильными фильтрующими свойствами. Полволоконный мембранный модуль содержит полиуретановую смолу в качестве заливочного материала, у которой прочность при растяжении после 24-часового контакта с насыщенным паром при 121°C снижается менее чем на 25%. Добавление наполнителя служит для отвода тепла в процессе заливки и предотвращает усадку материала и образование трещин. В качестве наполнителя указаны диоксид кремния, карбонат кальция и стекловолокна.

В патенте US 4359359 описано получение заливочного материала из полиуретана для улучшения степени жесткости и времени реакции заливочного материала. Заливочный материал получают путем реакции ароматического диизоцианата, касторового масла и триметилпропана. Для улучшения реологических свойств в заливочный материал можно добавить тиксотропную добавку на основе кремниевой кислоты.

В заявке US 2014/0217023 описывается фильтрующая система с множеством полволоконных мембран, которые заделаны в термоотверждаемый заливочный материал. Заливочный материал может состоять из уретановой смолы, которая содержит наполнители, например, диоксид кремния, чтобы улучшить прочность при растяжении и предотвратить усадку материала.

В указанных документах уровня техники отсутствует описание каких-либо заливочных масс, которые в жидком состоянии обладают хорошими технологическими свойствами в отношении заливки полволоконных мембран, а в отвержденном состоянии имеют высокую термостойкость. Таким образом, известные заливочные массы, отверждающиеся с образованием полиуретановых смол, требуют улучшения в отношении термостойкости.

Объект изобретения

Итак, в первом аспекте задачей изобретения является разработать способ заливки полволоконных мембран заливочной массой, отверждающейся с образованием полиуретановой смолы, чтобы получить зону заливки с повышенной термостойкостью.

В следующем аспекте задачей изобретения является предоставить полволоконный мембранный фильтр с множеством полволоконных мембран, которые в зоне заливки заделаны в полиуретановую смолу, отличающуюся улучшенной термостойкостью.

В следующем аспекте задача изобретения состоит в том, чтобы разработать аддукт, содержащий изоцианатные группы, который после взаимодействия с полиольным компонентом и отверждения с образованием полиуретановой смолы имеет повышенную термостойкость.

В четвертом аспекте задача состоит в том, чтобы указать применение изоцианатсодержащего аддукта в процессе заливки множества полволоконных мембран при изготовлении фильтрующих модулей, причем модули имеют повышенную термостойкость.

Сущность изобретения

В первом аспекте изобретения задача решена посредством способа заливки полволоконных мембран по п.1 формулы изобретения. В пп.2-8 представлены предпочтительные варианты осуществления.

Во втором аспекте изобретения задача решена посредством полволоконного мембранного фильтра по п.9. В пп.10-14 представлены предпочтительные варианты осуществления.

В третьем аспекте изобретения задача решена посредством аддукта, содержащего изоцианатные группы, по п.15. В пп.16-19 представлены предпочтительные варианты осуществления.

В четвертом изобретения задача решена посредством применения содержащего изоцианатные группы аддукта по меньшей мере по одному из пп.16-19 в способе заливки множества полволоконных мембран при получении фильтрующих модулей для нано-, ультра- или микрофильтрации.

Краткое описание фигур

На фиг. 1 показан график определения температуры стеклования методом ДСК. График показывает определение начального момента на кривой температурной зависимости. Этот начальный момент устанавливается с помощью проведения касательных к соответствующим участкам кривой.

На фиг. 2 показан торцевой разрез области заливки, в которой полволоконные мембраны полволоконного мембранного фильтра (не показан) залиты заливочным материалом (в данном случае полиуретановой смолой). Из фигуры видно, что полиуретановая смола плотно окружает отдельные мембраны.

Подробное описание изобретения

В первом аспекте изобретение относится к способу заливки полволоконных мембран, включающему стадии:

- (i) предоставления множества полволоконных мембран,
- (ii) приведение в реакцию изоцианатного компонента, содержащего по меньшей мере одно диизоцианатное соединение, с неорганическими частицами, содержащими гидроксильные группы, с образованием композиции, включающей аддукт, содержащий изоцианатные группы, где изоцианатные группы изоцианатного компонента находятся в стехиометрическом избытке по отношению к гидроксильным группам содержащих гидроксильные группы неорганических частиц, и где по меньшей мере часть гидроксильных групп неорганических частиц, содержащих гидроксильные группы, реагирует по меньшей мере с частью изоцианатных групп изоцианатного компонента с образованием уретановых связей,
- (iii) смешение полученной композиции, включающей аддукт, содержащий изоцианатные группы, с полиольным компонентом, содержащим по меньшей мере одно диоловое соединение, с образованием заливочной массы,
- (iv) заливка полволоконных мембран заливочной массой по меньшей мере в одной зоне заливки,
- (v) отверждение заливочной массы в зоне заливки с образованием полиуретановой смолы.

Благодаря предлагаемому изобретению способу можно сделать полволоконные мембраны в полиуретановую смолу, которая имеет повышенную термическую стабильность. При этом было установлено, что образование изоцианатсодержащего аддукта из неорганических частиц, содержащих гидроксильные группы, и изоцианатного компонента приводит к улучшенной термостойкости заливочной массы, отвержденной с образованием полиуретановой смолы. В качестве меры термостойкости рассматривается температура стеклования. Таким образом, более высокая температура стеклования полиуретановой смолы означает также более высокую прочность материала при повышенных температурах. В частности, способом согласно изобретению можно получить зоны заливки из полиуретановой смолы, температура стеклования которой на 3°C, в частности, на 5°C, более конкретно, на 8°C выше, чем температура стеклования полиуретановых смол, которые получены не способом по изобретению, но с использованием таких же полиольных и изоцианатных соединений. Таким образом, в результате улучшается стойкость полиуретановой смолы в зоне заливки между полволоконными мембранами и частями корпуса полволоконного мембранного фильтра при повышенных температурах, так что в целом обеспечивается более высокая надежность герметичности полиуретановой смолы.

В способе по изобретению изначально исходят из множества полволоконных мембран, при этом полволоконные мембраны предназначены для заливки. Под множеством полволоконных мембран предпочтительно имеется в виду пучок полволоконных мембран. Объединение полволоконных мембран в пучок из уровня техники известно и используется в производстве фильтрующих модулей из полволоконных мембран. Для способа согласно изобретению пучок полволоконных мембран предпочтительно предусматривается в корпусной части, в частности в корпусной части полволоконного мембранного фильтрующего модуля. Под "множеством" полволоконных мембран следует понимать количество полволоконных мембран, какое обычно используется в процессах производства полволоконных мембранных фильтрующих модулей. В этой связи известны полволоконные мембранные фильтрующие модули с числом полволоконных мембран от 100 до 55000. Кроме того, в целях развития исследуется заливка испытательных модулей, содержащих меньшее число полволоконных мембран, до 10 и меньше.

Далее, в способе по изобретению изначально предполагается наличие изоцианатного компонента. Под "изоцианатным компонентом" в контексте настоящей заявки понимается композиция из ди-, три- и полифункциональных органических изоцианатных соединений. Крайне важно, чтобы изоцианатный компонент содержал диизоцианатные соединения, которые путем полиприсоединения могут реагировать с полиольным компонентом с образованием уретановой связи с получением полимера. В меньшей степени в изоцианатном компоненте могут также присутствовать моноизоцианатные соединения и полифункциональные изоцианаты. Для целей настоящей заявки можно также использовать для изоцианатного компонента композиции преполимеров, функционализированных изоцианатными группами. Такие преполимеры могут быть получены полимеризацией диизоцианатных мономеров. В качестве примера полимерного изоцианата можно назвать PMDI (полимерный дифенилметандиизоцианат). Кроме того, можно, чтобы используемый в способе согласно изобретению изоцианатный компонент содержал смесь содержащих изоцианатные группы преполимеров и мономерных соединений, содержащих изоцианатные группы. Примерами подходящих мономерных изоцианатов являются HDI (гексаметилендиизоцианат), TDI (толуилендиизоцианат), MDI (метиленди(фенилизоцианат)), NDI (нафтилендиизоцианат), IPDI (изофорондиизоцианат) и H12MDI (4,4'-диизоцианатодигексилметан). Изоцианатный компонент может включать дополнительные добавки, которые облегчают реакцию изоцианатного компонента с полиольным компонентом, или которые повышают сопротивление старению полиуретановой смолы.

При комнатной температуре изоцианатный компонент предпочтительно находится в жидком состоянии. В частности, выгодно, чтобы изоцианатный компонент содержал фракции жидких диизоцианатных соединений. Изоцианатный компонент может также содержать диизоцианатные соединения, которые сами по себе являются твердыми, воскообразными или вязкими. В этом случае предпочтительно, чтобы такие диизоцианатные соединения находились растворенными во фракции жидких диизоцианатных соединений. В частности, для способа согласно изобретению предусматривается жидкий изоцианатный компонент. Используемый в способе согласно изобретению жидкий изоцианатный компонент

предпочтительно имеет вязкость от 50 до 1000 мПа·с, предпочтительно от 500 до 1000 мПа·с, измеренную при 25°C на вискозиметре VT550 фирмы Naake, Германия, на ступени г.3 (30 об/мин) с вращающимся цилиндром "MV1 (MV-DIN)" фирмы Naake (скорость сдвига 38,7 сек⁻¹). Низкая вязкость изоцианатного компонента обеспечивает хорошую обработку заливочной массы в течение периода жизнеспособности, в частности полное утапливание половолоконных мембран в заливочной массе.

Кроме того, для способа согласно изобретению используются неорганические частицы, содержащие гидроксильные группы. Содержащие гидроксильные группы неорганические частицы могут находиться в порошковой форме или сначала в виде гранулята в прессованной или пористой форме. Содержащие гидроксильные группы частицы могут быть доведены до желаемого размера путем измельчения. Однако предпочтительно получать эти неорганические частицы путем осаждения в золь-гель процессе или путем получения в пирогенном процессе, так как при этом можно получить частицы особо малого размера. Гидроксильные группы неорганических частиц могут быть образованы уже в процессе получения неорганических частиц. Альтернативно гидроксильные группы могут быть также получены путем функционализации поверхности неорганических частиц. Опыт показывает, что гидроксильные группы образуются также в пирогенных продуктах после кратковременного выдерживания в условиях окружающей среды.

Взаимодействие изоцианатного компонента с неорганическими частицами, содержащими гидроксильные группы, с получением композиции, включающей аддукт, содержащий изоцианатные группы, предпочтительно проводится в сосуде при перемешивании. При этом содержащие гидроксильные группы частицы добавляют в жидкую смесь изоцианатного компонента и перемешивают, при необходимости также с дополнительным воздействием ультразвука. Под "взаимодействием" в контексте настоящей заявки понимается реакция с образованием химической связи. Под "химической связью" в контексте настоящей заявки следует понимать ковалентные связи и координационные связи. При этом количество изоцианатных групп в присутствующем изоцианатном компоненте находится в стехиометрическом избытке по отношению к гидроксильным связям, введенным с неорганическими частицами, содержащими гидроксильные группы. Реакция протекает таким образом, чтобы после взаимодействия в содержащем изоцианатные группы аддукте имелись свободные изоцианатные группы. Под "свободными изоцианатными группами" понимаются реакционноспособные изоцианатные группы, которые не связаны с гидроксильными группами содержащих гидроксильные группы частиц и, таким образом, способны реагировать с гидроксильными группами полиольного компонента. Под "аддуктом, содержащим изоцианатные группы" в контексте настоящей заявки понимается соединение, которое образуется из изоцианатного компонента и неорганических частиц, содержащих гидроксильные группы, в результате химической реакции.

Композиция, получаемая при взаимодействии изоцианатного компонента с неорганическими частицами, содержащими гидроксильные группы, представляет собой смесь различных соединений. При этом неорганические частицы могут быть соединены друг с другом в результате взаимодействия гидроксильных групп с одним или несколькими изоцианатными соединениями изоцианатного компонента путем химической реакции и образования уретановых связей. Кроме того, в композиции присутствуют также изоцианатные соединения, которые не были связаны с неорганическими частицами в результате химической реакции. Желательно, чтобы при взаимодействии по возможности все реакционноспособные гидроксильные группы неорганических частиц, содержащих гидроксильные группы, вступали в химическую реакцию. В этой связи, глубину превращения гидроксильных групп можно непрерывно отслеживать аналитическими методами и на основании этого определить конечную точку реакции изоцианатного компонента с неорганическими частицами, содержащими гидроксильные группы. Согласно изобретению, превращение в аддукт, содержащий изоцианатные группы, происходит в пределах 0,5 ч, или 1 ч, или 5 ч, или 1 дня, или 2 дней при комнатной температуре. При этом важно, чтобы реакция композиции, включающей содержащий изоцианатные группы аддукт, с изоцианатным компонентом не приводила к макроскопической сшивке, так как в этом случае содержащий изоцианатные группы аддукт нельзя в достаточной степени смешать с полиольным компонентом. Это препятствует также дальнейшей стадии отверждения и полной заливке половолоконных мембран. Под "макроскопической сшивкой" в контексте настоящей заявки понимается визуально наблюдаемое образование полимерных осадков или гелей.

Для смешения полиольного компонента с композицией, которая включает аддукт, содержащий изоцианатные группы, можно использовать низкомолекулярные и высокомолекулярные полиольные соединения. Подходящими низкомолекулярными полиолами являются например, этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль, дипропиленгликоль, 1,3-бутандиол или 1,4-бутандиол. Подходящими высокомолекулярными полиолами являются простые полиэфирполиолы, такие, например, как полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, политетраметилэтиленгликолевый эфир, а также сложные полиэфирполиолы, полилактонполиолы, линейные или разветвленные касторовые масла. Кроме того, в качестве полиольного компонента можно также использовать смеси вышеназванных полиолов. Ключевым является то, чтобы полиольный компонент содержал диоловое соединение, которое способно реагировать с диизоцианатным соединением путем полиприсоединения с образованием полиуретана. В полиольном ком-

поненте в меньшей степени могут присутствовать моно-, три- и полигидрокси-соединения. Моно-, три- и полигидрокси-соединения используются для регулирования длины цепи и степени разветвления полиуретановых смол, полученных в результате отверждения заливочных масс.

Предпочтительно, чтобы полиольный компонент при комнатной температуре находился в жидком состоянии. В частности, предпочтительно, чтобы полиольный компонент содержал фракцию жидких диоловых соединений. Полиольный компонент может также содержать диоловые соединения, которые сами по себе являются твердыми, воскообразными или вязкими. В этом случае предпочтительно, чтобы такие диоловые соединения находились растворенными во фракции жидких диоловых соединений. Используемый в способе согласно изобретению полиольный компонент имеет вязкость 200-5500 мПа·с, предпочтительно 300-5000 мПа·с, измеренную при 25°C на вискозиметре VT550 фирмы Haake, Германия, на ступени г.3 (30 об/мин) с вращающимся цилиндром "MV1 (MV-DIN)" фирмы Haake (скорость сдвига 38,7 с⁻¹). Низкая вязкость полиольного компонента обеспечивает хорошую обработку заливочной массы в течение периода жизнеспособности, в частности, достигается полное утапливание половолоконных мембран в заливочной массе.

Смешение композиции, включающей аддукт, содержащий изоцианатные группы, с полиольным компонентом предпочтительно проводится в сосуде с перемешиванием, при этом образуется заливочная масса. При смешении начинается процесс отверждения заливочной массы с образованием полиуретановой смолы. При этом вязкость еще жидкой заливочной массы сначала падает, поскольку вследствие начала реакции температура повышается. Однако в ходе дальнейшей реакции вязкость, несмотря на еще больше повышающуюся температуру, резко возрастает вплоть до полного отверждения. Прохождение вязкости через минимум гарантирует хорошую обрабатываемость и позволяет при этом достичь полной заделки половолоконных мембран в результате заливки, несмотря на присутствие изоцианатсодержащего аддукта в заливочной массе. При этом следует учитывать плотность набивки половолоконных мембран, то есть то, что в известных случаях особенно высокая плотность набивки требует более низкой вязкости заливочной массы, что в этом случае может также ограничивать подходящую концентрацию аддукта в заливочной массе. Заливка половолоконных мембран предпочтительно проводится способом заливки погружением или ротационным способом. В способе заливки погружением участки подготовленных половолоконных мембран погружают в жидкую заливочную массу, которую затем отверждают. При этом жидкая заливочная масса распределяется за счет капиллярных сил между половолоконными мембранами. При ротационном способе подготовленный пучок половолоконных мембран вращают. При вращении заливочная масса подается к участку половолоконных мембран, образуя зону заливки. Жидкая заливочная масса распределяется за счет капиллярных и центробежных сил между половолоконными мембранами. Относительно ротационного способа можно обратиться к европейской заявке EP 2024067 A1, поданной авторами настоящей заявки.

Так как заливочная масса сразу после смешения в результате полиприсоединения сама отверждается в полиуретановую смолу, заливочная масса обычно затвердевает при комнатной температуре в пределах 1 ч. В качестве альтернативы, отверждение можно облегчить, используя температуры до 80°C, или до 70°C, или до 60°C, в частности до 45°C, что сокращает время отверждения до менее 20 мин.

В одном варианте осуществления первого аспекта способ согласно изобретению отличается тем, что неорганические частицы, содержащие гидроксильные группы, имеют средневесовой размер зерна 200 нм или меньше, предпочтительно 150 нм или меньше, более предпочтительно 100 нм или меньше, более предпочтительно 50 нм или меньше, но больше или равный 1 нм, больше или равный 2 нм или больше или равный 5 нм. Средневесовой размер зерна можно определить известными методами, например лазерной дифракцией. Однако его можно определить также путем просвечивающей электронной микроскопии. Для этого образец частиц исследуют в просвечивающий электронный микроскоп, при этом для некоторого количества частиц (около 1000) определяется диаметр и коэффициент формы удлиненных частиц. На основании этого можно рассчитать гранулометрическое распределение. Этот метод особенно предпочтителен для частиц малого размера, менее 50 нм.

Предпочтительными являются содержащие гидроксильные группы неорганические частицы с низким средневесовым размером зерна, так как они могут иметь повышенное содержание гидроксильных групп и, тем самым, обеспечивают получение более высокого числа уретановых групп в получаемом из них аддукте, содержащем изоцианатные группы. Однако содержащие гидроксильные группы частицы с малым размером зерна из-за возникающего образования агломератов являются сложными в обращении, так как больше не может быть в достаточной степени обеспечено максимально полное насыщение гидроксильных групп, из-за чего в известных случаях достигается несколько меньшее повышение температуры стеклования.

В следующем варианте осуществления первого аспекта изобретения способ заливки половолоконных мембран отличается тем, что доля неорганических частиц, содержащих гидроксильные группы, составляет не более 2,3 вес.%, предпочтительно не более 1,3 вес.%, более предпочтительно не более 0,75 вес.%, более предпочтительно не более 0,6 вес.%, но не меньше 0,01 вес.%, предпочтительно не меньше 0,05 вес.%, более предпочтительно не меньше 0,1 вес.%, более предпочтительно не меньше 0,15 вес.%,

или меньше или равно 2,3 вес.%, но больше или равно 0,01 вес.%, предпочтительно меньше или равно 1,3 вес.%, но больше или равно 0,05 вес.%, более предпочтительно меньше или равно 0,75 вес.%, но больше или равно 0,1 вес.%, более предпочтительно меньше или равно 0,6 вес.%, но больше или равно 0,15 вес.%, в расчете на полный вес заливочной массы.

Количество используемых неорганических частиц, содержащих гидроксильные группы, зависит также от количества изоцианатных групп, присутствующих в изоцианатном компоненте. В частности, при слишком высокой доле частиц, содержащих гидроксильные группы, возникает опасность слишком сильной макроскопической сшивки. Кроме того, вязкость заливочной массы может повыситься настолько, что больше нельзя будет надежно получать герметичный полволоконный мембранный фильтр с особенно высокой плотностью набивки. Напротив, если доля таких частиц слишком низкая, в известных случаях повышение температуры стеклования отвержденных полиуретановых смол, полученных способом по изобретению, оказывается меньшим.

В одном варианте осуществления первого аспекта изобретения способ заливки полволоконных мембран отличается тем, что неорганические частицы, содержащие гидроксильные группы, представляют собой частицы, содержащие диоксид кремния (SiO_2), диоксид циркония (ZrO_2), оксид алюминия (Al_2O_3) или диоксид титана (TiO_2), или смеси этих частиц. Особенно выгодными являются содержащие гидроксильные группы частицы из диоксида кремния, оксида алюминия или диоксида титана, поскольку они являются стабильными по отношению к поверхностно-связанным гидроксильным группам, и число гидроксильных групп можно определить достаточно точно. Знание точного числа гидроксильных групп в неорганических частицах, содержащих гидроксильные группы, позволяет согласовать друг с другом требуемое стехиометрическое соотношение между диизоцианатными группами изоцианатного компонента и гидроксильными группами полиольного компонента для получения заливочной массы. Кроме того, частицы диоксида кремния, оксида алюминия и диоксида титана легкодоступны и недороги.

В следующем варианте осуществления первого аспекта изобретения способ заливки полволоконных мембран отличается тем, что неорганические частицы, содержащие гидроксильные группы, имеют содержание гидроксильных групп от 1×10^{-5} до 1×10^{-2} моль/г, предпочтительно от 5×10^{-4} до 1×10^{-2} моль/г, в расчете на массу неорганических частиц, содержащих гидроксильные группы. В таких диапазонах концентрации гидроксильных групп на поверхности содержащих гидроксильные группы частиц образование аддукта с сопутствующим повышением температуры стеклования является особенно благоприятным.

В следующем варианте осуществления первого аспекта изобретения способ согласно изобретению отличается тем, что неорганические частицы, содержащие гидроксильные группы, перед реакцией с изоцианатным компонентом сушат при температурах от 100 до 150°C до постоянного веса. Сушка содержащих гидроксильные группы частиц приводит к удалению воды, адсорбированной на поверхности частиц. Вода приводит к побочным реакциям с изоцианатным компонентом и отрицательно влияет на получение заливочной массы и процесс отверждения. Сушка частиц при температуре выше 100°C эффективна для удаления адсорбированной воды. Слишком высокая температура сушки может привести к отщеплению поверхностно-связанных гидроксильных групп, поэтому ее следует избегать.

В следующем варианте осуществления первого аспекта изобретения способ заливки полволоконных мембран отличается тем, что композиция имеет молярное отношение изоцианатных групп изоцианатного компонента к гидроксильным группам неорганических частиц, содержащих гидроксильные группы, по меньшей мере 100:1, предпочтительно по меньшей мере 1000:1. Эти молярные соотношения оказались благоприятными, так как они обеспечивают достаточное насыщение гидроксильных групп частиц. В то же время благодаря заранее выбранному молярному отношению остается достаточное количество свободных изоцианатных групп, которые отвечают за позднейшую структуру полиуретановой смолы. Кроме того, было показано, что слишком низкое молярное отношение может привести к тому, что одна изоцианатная группа молекулы диизоцианата реагирует с гидроксильной группой с образованием уретановой связи, и одновременно вторая изоцианатная группа будет реагировать с другой гидроксильной группой. Если соблюдается это молярное отношение, достигается особенно высокое повышение температуры стеклования.

В следующем варианте осуществления первого аспекта изобретения способ согласно изобретению отличается тем, что устанавливают почти стехиометрическое молярное отношение от 0,9:1,1 до 1,1:0,9, предпочтительно от 0,99:1,01 до 1,01:0,99, гидроксильных групп полиольного компонента и свободных изоцианатных групп в композиции, включающей аддукт, содержащий изоцианатные группы. Особенно предпочтительно устанавливать точное молярное отношение 1 к 1. Установив такие молярные отношения, можно достичь высокой степени превращения полиольного компонента в композицию, содержащую изоцианатсодержащий аддукт. Это позволяет избежать наличия в отверждаемой в полиуретановую смолу заливочной массе остаточных мономеров, которые можно вымыть из залитых полволоконных мембран, например, с использованием фильтрации.

Во втором аспекте изобретения относится к полволоконному мембранному фильтру, содержащему множество полволоконных мембран, которые в по меньшей мере одной зоне заливки залиты полиуретановой смолой, отличающемся тем, что полиуретановая смола содержит по меньшей мере от 0,01 до

2,3 вес.% неорганических частиц, в расчете на полный вес полиуретановой смолы, которые через уретановые связи связаны в полиуретановой смоле. Количество неорганических частиц зависит также от количества уретановых связей, которые могут образоваться между неорганическими частицами и полиуретановой смолой. В частности, при слишком высокой доле неорганических частиц, которые можно получить из содержащих гидроксильные группы неорганических частиц согласно варианту осуществления первого аспекта изобретения, возникает опасность, что заливочную массу нельзя будет обработать с образованием полиуретановой смолы. Если же доля таких частиц слишком низкая, повышение температуры стеклования полиуретановой смолы будет слишком малым.

В одном варианте осуществления второго аспекта изобретения полволоконный мембранный фильтр отличается тем, что неорганические частицы, связанные уретановыми связями в полиуретановой смоле, состоят из частиц, содержащих диоксид кремния (SiO_2), диоксид циркония (ZrO_2), оксид алюминия (Al_2O_3) или диоксид титана (TiO_2), или из смесей этих частиц. Предпочтительными являются частицы, содержащие кремний и диоксид титана, поскольку они позволяют точно определить их гранулометрический размер и количество уретановых связей. Знание количества уретановых связей, посредством которых частицы связаны в полиуретановой смоле, является важным, чтобы можно было регулировать термостабильность полиуретановой смолы.

В следующем варианте осуществления второго аспекта изобретения полволоконный мембранный фильтр отличается тем, что неорганические частицы имеют средневесовой размер зерна меньше или равный 200 нм, предпочтительно меньше или равный 150 нм, более предпочтительно меньше или равный 100 нм, более предпочтительно меньше или равный 50 нм, но больше или равный 1 нм, или больше или равный 2 нм, или больше или равный 5 нм. Предпочтительны меньшие средние размеры зерна, потому что такие частицы имеют большее количество гидроксильных групп. Слишком маленький размер зерен может быть невыгодным из-за образования агломератов.

В следующем варианте осуществления второго аспекта изобретения полволоконный мембранный фильтр отличается тем, что содержание неорганических частиц в полиуретановой смоле составляет 1,3 вес.% или менее, более предпочтительно 0,75 вес.% или менее, предпочтительно 0,6 вес.% или менее, но оно больше или равно 0,05 вес.%, предпочтительно больше или равно 0,1 вес.%, более предпочтительно больше или равно 0,15 вес.%, или меньше или равно 1,3 вес.%, но больше или равно 0,05 вес.%, более предпочтительно меньше или равно 0,75 вес.% и больше или равно 0,1 вес.%, более предпочтительно меньше или равно 0,6 вес.% и больше или равно 0,15 вес.%, причем весовые проценты рассчитаны на полный вес полиуретановой смолы.

В следующем варианте осуществления второго аспекта изобретения полволоконный мембранный фильтр отличается тем, что полиуретановая смола имеет температуру стеклования, которая более чем на 3°C , предпочтительно более чем на 5°C , еще более предпочтительно более чем на 7°C , или предпочтительно до 12°C , более предпочтительно до 14°C выше, чем у соответствующей полиуретановой смолы, которая получена из такого же изоцианатного компонента и такого же полиольного компонента, но не содержит связанных уретаном неорганических частиц. Температуру стеклования измеряют методом ДСК. Оказалось, что полиуретановая смола, которая содержит связанные уретаном неорганические частицы, имеет более высокую термостойкость. Это особенно важно для фильтров для воды, которые эксплуатируются при повышенных температурах. В этом случае полволоконные мембранные фильтры согласно изобретению обладают особенно хорошей стойкостью, в частности, стойкостью к гидролизу.

В следующем варианте осуществления второго аспекта изобретения полволоконный мембранный фильтр отличается тем, что заливка полволоконных мембран проводится полиуретановой смолой согласно по меньшей мере одному из вариантов осуществления первого аспекта.

В следующем варианте осуществления второго аспекта изобретения полволоконный мембранный фильтр отличается тем, что плотность заполнения пространства полволоконными мембранами в корпусе полволоконного мембранного фильтра составляет 50-70%, в частности 60-70%, более конкретно 55-65%. В случае цилиндрических полволоконных мембранных фильтров с полволоконными мембранами одинакового диаметра плотность набивки определяется через квадрат отношения диаметра полволоконных мембран к диаметру корпуса:

$$\delta_{(\text{плотность набивки})} = n \cdot \frac{d_{(\text{волокно})}^2}{d_{(\text{корпус})}^2}$$

где n означает число полых волокон,

$d_{(\text{волокно})}$ означает диаметр полволоконной мембраны, причем диаметр измеряется от внешней поверхности мембраны (наружный диаметр),

$d_{(\text{корпус})}$ означает диаметр корпуса, причем измеряется ширина корпуса в свету (внутренний диаметр).

При таких высоких плотностях набивки особенно сложно обеспечить водонепроницаемую под напором заливку полых волокон полволоконного мембранного фильтра. С одной стороны, заливочная масса перед отверждением должна иметь особенно низкую вязкость, так как промежутки между волокнами являются очень узкими, а с другой стороны желательна хорошая термостойкость и стойкость к го-

рячей воде, чего часто не удается достичь с заливочными массами низкой вязкости. Половолоконные мембранные фильтры, которые содержат полиуретановую смолу согласно изобретению, герметично залиты при высокой плотности и одновременно имеют высокую термостойкость.

Третий аспект изобретения относится к содержащему изоцианатные группы аддукту, полученному путем взаимодействия по меньшей мере одного изоцианатного компонента, содержащего по меньшей мере одно диизоцианатное соединение, с неорганическими частицами, содержащими гидроксильные группы, причем по меньшей мере часть гидроксильных групп неорганических частиц, содержащих гидроксильные группы, реагирует с по меньшей мере частью изоцианатных групп изоцианатного компонента с образованием уретановой связи, и причем в полученном аддукте имеются свободные изоцианатные группы. Преимуществом содержащего изоцианатные группы аддукта является то, что его можно смешать с полиольным компонентом с образованием отверждаемой заливочной массы, которая обеспечивает хорошую обрабатываемость в течение периода жизнеспособности и полное окружение волоконных мембран заливочной массой. Кроме того, аддукт, содержащий изоцианатные группы, выгоден тем, что отвержденная в полиуретановую смолу заливочная масса имеет повышенную температуру стеклования и, следовательно, полиуретановая смола имеет улучшенную термостойкость при использовании в области фильтрации при повышенных температурах.

В одном варианте осуществления третьего аспекта аддукт, содержащий изоцианатные группы, отличается тем, что по меньшей мере 70%, предпочтительно по меньшей мере 90%, более предпочтительно по меньшей мере 98% всех реакционноспособных гидроксильных групп неорганических частиц превращается в уретановые связи. При этом под реакционной способностью понимается химическая активность по отношению к изоцианатным группам в смысле превращения в уретановую связь. Согласно изобретению, хорошее насыщение гидроксильных групп неорганических частиц вызывает значительное повышение температуры стеклования и, таким образом, приводит к хорошей стойкости к гидролизу полиуретановой смолы.

В одном варианте осуществления третьего аспекта аддукт, содержащий изоцианатные группы, отличается тем, что мольное отношение уретановых связей неорганических частиц к свободным изоцианатным группам составляет от 1:100 до 1:10000, предпочтительно от 1:1000 до 1:10000. Эти мольные соотношения оказались благоприятными, так как они обеспечивают достаточное насыщение гидроксильных групп частиц. В то же время благодаря заранее выбранному мольному отношению остается достаточное число свободных изоцианатных групп, которые отвечают за позднейшую структуру полиуретановой смолы. Кроме того, было показано, что слишком низкое мольное отношение может привести к тому, что одна изоцианатная группа молекулы диизоцианата реагирует с гидроксильной группой с образованием уретановой связи, и одновременно вторая изоцианатная группа будет реагировать с другой гидроксильной группой. Если соблюдается это мольное отношение, достигается особенно высокое повышение температуры стеклования.

В следующем варианте осуществления третьего аспекта изобретения аддукт, содержащий изоцианатные группы, отличается тем, что неорганические частицы состоят из частиц, содержащих диоксид кремния (SiO_2), диоксид циркония (ZrO_2), оксид алюминия (Al_2O_3) или диоксид титана (TiO_2) или из смесей этих частиц. Особенно предпочтительными являются содержащие гидроксильные группы частицы из диоксида кремния, оксида алюминия или диоксида титана, поскольку они являются стабильными по отношению к поверхностно-связанным гидроксильным группам, и число гидроксильных групп можно определить достаточно точно. Знание точного числа гидроксильных групп в неорганических частицах, содержащих гидроксильные группы, позволяет согласовать друг с другом требуемое стехиометрическое соотношение между диизоцианатными группами изоцианатного компонента и гидроксильными группами полиольного компонента для получения заливочной массы. Кроме того, частицы диоксида кремния, оксида алюминия и диоксида титана легко доступны и недороги.

В следующем варианте осуществления третьего аспекта изобретения аддукт, содержащий изоцианатные группы, отличается тем, что неорганические частицы имеют средневесовой размер зерна меньше или равный 200 нм, предпочтительно меньше или равный 150 нм, более предпочтительно меньше или равный 100 нм, более предпочтительно меньше или равный 50 нм, но больше или равный 1 нм, или больше или равный 2 нм, или больше или равный 5 нм.

В следующем варианте осуществления третьего аспекта изобретения аддукт, содержащий изоцианатные группы, отличается тем, что число уретановых связей между изоцианатным компонентом и неорганическими частицами составляет от 1×10^{-5} до 1×10^{-2} моль/г, предпочтительно от 5×10^{-4} моль/г до 1×10^{-2} моль/г, в расчете на массу неорганических частиц, содержащих гидроксильные группы. При таких диапазонах концентраций гидроксильных групп на поверхности частиц, содержащих гидроксильные группы, образование аддукта с соответствующим повышением температуры стеклования является особенно благоприятным.

В четвертом аспекте изобретения относится к применению изоцианатсодержащего аддукта согласно по меньшей мере одному из вариантов осуществления третьего аспекта в процессе заливки множества волоконных мембран.

В следующем варианте осуществления четвертого аспекта применение изоцианатсодержащего ад-

дукта согласно по меньшей мере одному варианту осуществления третьего аспекта относится к заливке множества полволоконных мембран при производстве фильтрующих модулей для нано-, ультра- или микрофильтрации. Примеры вариантов осуществления и методы.

Используемые материалы.

полиольный компонент: Arathane CW 5631 от фирмы Huntsman;

изоцианатный компонент: Arathane HY 5610 от фирмы Huntsman;

неорганические частицы, содержащие гидроксильные группы:

(1) TiO_2 UV100 от фирмы Huntsman;

2,5-5 гидроксильных групп на нм поверхности частиц;

средневесовой размер частиц 10 нм;

поверхность по БЭТ $330 \pm 15 \text{ м}^2/\text{г}$.

(2) TiO_2 P25 от фирмы Evonik;

4-5 гидроксильных групп на нм поверхности частиц;

средневесовой размер частиц 20-25 нм;

поверхность по БЭТ $55 \text{ м}^2/\text{г}$.

(3) TiO_2 AT-1 от фирмы Crystal;

1,4 гидроксильных групп на нм поверхности частиц;

средневесовой размер частиц 200 нм;

поверхность по БЭТ $9 \text{ м}^2/\text{г}$.

(4) SiO_2 Aerosil 300 от фирмы Evonik;

1,9 гидроксильных групп на нм поверхности частиц;

средневесовой размер частиц 7 нм;

поверхность по БЭТ $300 \text{ м}^2/\text{г}$.

Методы измерения гранулометрического распределения.

Гранулометрическое распределение или средневесовой размер зерна для мелких частиц, менее 50 нм, определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Для этого образец частиц исследуют в просвечивающий электронный микроскоп, при этом для некоторого количества частиц (около 1000) определяется диаметр и коэффициент формы удлинённых частиц. На основании этого можно рассчитать гранулометрическое распределение частиц и, таким образом, определить также средневесовой размер зерна. Для образцов с более крупным средневесовым размером зерна используется метод лазерной дифракции.

Метод измерения температуры стеклования - ДСК.

Определение температуры стеклования проводится на ДСК-приборе DSC 200F3 от фирмы Netzsch. Использовали образцы весом 5 мг заливочной массы, отверждаемой с образованием полиуретановой смолы. Взятые образцы помещали в алюминиевый тигель в пробоприемнике прибора ДСК. Область пробоприемника непрерывно продували азотом. Образец нагревали в диапазоне температур от -5 до 120°C . Скорость нагревания составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Затем образец охлаждали со скоростью охлаждения $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Образцы повторно нагревали в диапазоне температур от -5 до 120°C . Для оценки использовали вторую кривую нагревания. Стеклование определяли по начальному моменту интервала стеклования на записанной температурной кривой. Для примера на фиг. 1 приведена графическая иллюстрация ДСК-кривой полиуретана. Начальный момент является особенно значимым параметром для установления термических характеристик гидролиза, так как он может указывать на начало этих изменений с повышением температуры. В примерах осуществления в качестве отправной точки используется сравнительный пример 1 (база) и определяется изменение начальная температура стеклования в $^\circ\text{C}$.

Методы измерения герметичности под напором.

Для определения герметичности под напором зону заливки обследуют визуально. Создают торцевую поверхность, делая на конце разрез через зону заливки. В результате в зоне заливки обнажаются отверстия со стороны просвета полволоконных мембран. Путем оптического анализа проверяется, плотно ли покрыты полволоконные мембраны в зоне заливки полиуретановой смолой. На фиг. 2 показан пример созданной таким образом торцевой поверхности зоны заливки.

Сравнительный пример 1.

100 г полиольного компонента смешивали с 25 г изоцианатного компонента для образования заливочной массы. В цилиндрический корпус фильтра внутренним диаметром 34 мм вставляли пучок полволоконных мембран, состоящий из 10752 полволоконных мембран, состоящих из полисульфона и поливинилпирролидона. Во всех примерах использовали идентичные мембраны. Получение таких мембран описано в РСТ/ЕР2017/081955. Наружный диаметр волокон составлял 255 мкм, толщина стенок 35 мкм. Плотность набивки составляла 60,5%. Корпус фильтра подготавливали для заливки полволоконных мембран. Зона заливки охватывала концы волокон полволоконных мембран. Добавляли столько полиуретановой смолы, чтобы можно было обеспечить высоту заливки 22 мм. Заливочную массу вводили в зону заливки в корпусе фильтра ротационным способом, описанным в ЕР 2024067А1, и отверждали при 45°C с образованием полиуретановой смолы. Корпус фильтра с герметично залитыми полыми волокнами извлекали через 30 мин. Отбирали образец отвержденной в полиуретановую смолу заливочной массы

весом около 5 мг и определяли температуру стеклования анализом по методу ДСК. Определенную температуру стеклования (начальный момент) использовали как основу для дальнейших экспериментов.

Пример 1.

Aerosil 300 сушили при 110°C до постоянного веса. 23 г Aerosil 300 соединяли с 977 г изоцианатного компонента и перемешивали 24 ч при комнатной температуре. Получали композицию, которая содержит изоцианатсодержащий аддукт из Aerosil 300 и изоцианатного компонента. Смешивали 100 г полиольного компонента и 25,6 г полученной композиции, содержащей изоцианатсодержащий аддукт, для получения заливочной массы. В цилиндрический корпус фильтра внутренним диаметром 34 мм вставляли пучок полволоконных мембран, состоящий из 10752 полволоконных мембран. Наружный диаметр волокон составлял 255 мкм, толщина стенок 35 мкм. Плотность набивки составляла 60,5%. Корпус фильтра подготавливали для заливки полволоконных мембран. Зона заливки охватывала концы волокон полволоконных мембран. Добавляли столько полиуретановой смолы, чтобы можно было обеспечить высоту заливки 22 мм. Заливочную массу вводили в зону заливки в корпусе фильтра ротационным способом, описанным в ЕР 2024067А1, и отверждали при 45°C с образованием полиуретановой смолы. Образовалась заливка, в которой полволоконные мембраны были герметично окружены полиуретановой смолой. Содержание частиц SiO₂ в заливочном материале составляло 0,5 вес.%. Отбирали образец отвержденной в полиуретановую смолу заливочной массы весом около 5 мг и определяли температуру стеклования анализом по методу ДСК. Повышение температуры стеклования полиуретановой смолы по сравнению с полиуретановой смолой, полученной в соответствии со сравнительным примером 1, составило 6,3°C.

Пример 2.

UV100 сушили при 110°C до постоянного веса. Соединяли 53 г UV100 с 947 г изоцианатного компонента и перемешивали 24 ч при комнатной температуре. Получали композицию, которая содержит изоцианатсодержащий аддукт из UV100 и изоцианатного компонента. Смешивали 100 г полиольного компонента и 26,5 г полученной композиции, содержащей изоцианатсодержащий аддукт, для получения заливочной массы. В цилиндрический корпус фильтра внутренним диаметром 34 мм вставляли пучок полволоконных мембран, состоящий из 10752 полволоконных мембран. Наружный диаметр волокон составлял 255 мкм, толщина стенок 35 мкм. Плотность набивки составляла 60,5%. Корпус фильтра подготавливали для заливки полволоконных мембран. Зона заливки охватывала концы волокон полволоконных мембран. Добавляли столько полиуретановой смолы, чтобы можно было обеспечить высоту заливки 22 мм. Заливочную массу вводили в зону заливки в корпусе фильтра ротационным способом, описанным в ЕР 2024067 А1, и отверждали при 45°C с образованием полиуретановой смолы. Образовалась заливка, в которой полволоконные мембраны были герметично окружены полиуретановой смолой. Содержание неорганических частиц в заливочном материале составило 1,2 вес.%. Отбирали образец отвержденной в полиуретановую смолу заливочной массы весом около 5 мг и определяли температуру стеклования анализом по методу ДСК. Повышение температуры стеклования полиуретановой смолы по сравнению с полиуретановой смолой, полученной в соответствии со сравнительным примером 1, составило 7,1°C.

Пример 3.

UV100 сушили при 110°C до постоянного веса. Соединяли 23 г UV100 с 977 г изоцианатного компонента и перемешивали 24 ч при комнатной температуре. Получали композицию, которая содержит изоцианатсодержащий аддукт из UV100 и изоцианатного компонента. Смешивали 100 г полиольного компонента и 25,6 г полученной композиции, содержащей изоцианатсодержащий аддукт, для получения заливочной массы. В цилиндрический корпус фильтра внутренним диаметром 34 мм вставляли пучок полволоконных мембран, состоящий из 10752 полволоконных мембран. Наружный диаметр волокон составлял 255 мкм, толщина стенок 35 мкм. Плотность набивки составляла 60,5%. Корпус фильтра подготавливали для заливки полволоконных мембран. Зона заливки охватывала концы волокон полволоконных мембран. Добавляли столько полиуретановой смолы, чтобы можно было обеспечить высоту заливки 22 мм. Заливочную массу вводили в зону заливки в корпусе фильтра ротационным способом, описанным в ЕР 2024067 А1, и отверждали при 45°C с образованием полиуретановой смолы. Образовалась заливка, в которой полволоконные мембраны были герметично окружены полиуретановой смолой. Содержание неорганических частиц в заливочном материале составляло 0,5 вес.%. Отбирали образец отвержденной в полиуретановую смолу заливочной массы весом около 5 мг и определяли температуру стеклования анализом по методу ДСК. Повышение температуры стеклования полиуретановой смолы по сравнению с полиуретановой смолой, полученной в соответствии со сравнительным примером 1, составило 8°C.

Пример 4.

UV100 сушили при 110°C до постоянного веса. Соединяли 7,5 г UV100 с 992,5 г изоцианатного компонента и перемешивали 24 ч при комнатной температуре. Получали композицию, которая содержит изоцианатсодержащий аддукт из UV100 и изоцианатного компонента. Смешивали 100 г полиольного компонента и 25,2 г полученной композиции, содержащей изоцианатсодержащий аддукт, для получения заливочной массы. В цилиндрический корпус фильтра внутренним диаметром 34 мм вставляли пучок

половолоконных мембран, состоящий из 11230 половолоконных мембран. Наружный диаметр волокон составлял 255 мкм, толщина стенок 35 мкм. Плотность набивки составляла 63,2%. Корпус фильтра подготавливали для заливки половолоконных мембран. Зона заливки охватывала концы волокон половолоконных мембран. Добавляли столько полиуретановой смолы, чтобы можно было обеспечить высоту заливки 22 мм. Заливочную массу вводили в зону заливки в корпусе фильтра ротационным способом, описанным в ЕР 2024067 А1, и отверждали при 45°C с образованием полиуретановой смолы. Образовалась заливка, в которой половолоконные мембраны были герметично окружены полиуретановой смолой. Содержание неорганических частиц в заливочном материале составляло 0,2 вес.%. Отбирали образец отвержденной в полиуретановую смолу заливочной массы весом около 5 мг и определяли температуру стеклования анализом по методу ДСК. Повышение температуры стеклования полиуретановой смолы по сравнению с полиуретановой смолой, полученной в соответствии со сравнительным примером 1, составило 4,7°C.

Пример 5.

P25 сушили при 110°C до постоянного веса. Соединяли 53 г P25 с 980 г изоцианатного компонента и перемешивали 24 ч при комнатной температуре. Получали композицию, которая содержит изоцианатсодержащий аддукт из P25 и изоцианатного компонента. Смешивали 100 г полиольного компонента и 26,5 г полученной композиции, содержащей изоцианатсодержащий аддукт, для получения заливочной массы. В цилиндрический корпус фильтра внутренним диаметром 34 мм вставляли пучок половолоконных мембран, состоящий из 10752 половолоконных мембран. Наружный диаметр волокон составлял 255 мкм, толщина стенок 35 мкм. Плотность набивки составляла 60,5%. Корпус фильтра подготавливали для заливки половолоконных мембран. Зона заливки охватывала концы волокон половолоконных мембран. Добавляли столько полиуретановой смолы, чтобы можно было обеспечить высоту заливки 22 мм. Заливочную массу вводили в зону заливки в корпусе фильтра ротационным способом, описанным в ЕР 2024067 А1, и отверждали при 45°C с образованием полиуретановой смолы. Образовалась заливка, в которой половолоконные мембраны были герметично окружены полиуретановой смолой. Содержание частиц TiO₂ в заливочном материале составляло 1,2 вес.%. Отбирали образец отвержденной в полиуретановую смолу заливочной массы весом около 5 мг и определяли температуру стеклования анализом по методу ДСК. Повышение температуры стеклования полиуретановой смолы по сравнению с полиуретановой смолой, полученной в соответствии со сравнительным примером 1, составило 9,5°C.

Пример 6.

АТ1 сушили при 110°C до постоянного веса. 23 г АТ1 соединяли с 977 г изоцианатного компонента и перемешивали 24 ч при комнатной температуре. Получали композицию, которая содержит изоцианатсодержащий аддукт из АТ1 и изоцианатного компонента. 100 г полиольного компонента и 25,6 г полученной композиции, содержащей изоцианатсодержащий аддукт, смешивали для получения заливочной массы. В цилиндрический корпус фильтра внутренним диаметром 34 мм вставляли пучок половолоконных мембран, состоящий из 10752 половолоконных мембран. Наружный диаметр волокон составлял 255 мкм, толщина стенок 35 мкм. Плотность набивки составляла 60,5%. Корпус фильтра подготавливали для заливки половолоконных мембран. Зона заливки охватывала концы волокон половолоконных мембран. Добавляли столько полиуретановой смолы, чтобы можно было обеспечить высоту заливки 22 мм. Заливочную массу вводили в зону заливки в корпусе фильтра ротационным способом, описанным в ЕР 2024067 А1, и отверждали при 45°C с образованием полиуретановой смолы. Образовалась заливка, в которой половолоконные мембраны были герметично окружены полиуретановой смолой. Содержание частиц TiO₂ в заливочном материале составляло 0,5 вес.%. Отбирали образец отвержденной в полиуретановую смолу заливочной массы весом около 5 мг и определяли температуру стеклования анализом по методу ДСК. Повышение температуры стеклования полиуретановой смолы по сравнению с полиуретановой смолой, полученной в соответствии со сравнительным примером 1, составило 7,2°C.

Пример 7.

UV100 сушили при 110°C до постоянного веса. Соединяли 96 г UV100 с 904 г изоцианатного компонента и перемешивали 24 ч при комнатной температуре. Получали композицию, которая содержит изоцианатсодержащий аддукт из UV100 и изоцианатного компонента. Смешивали 100 г полиольного компонента и 27,7 г полученной композиции, содержащей изоцианатсодержащий аддукт, для получения заливочной массы. В цилиндрический корпус фильтра внутренним диаметром 34 мм вставляли пучок половолоконных мембран, состоящий из 8432 половолоконных мембран. Наружный диаметр волокон составлял 255 мкм, толщина стенок 35 мкм. Плотность набивки составляла 47,4%. Корпус фильтра подготавливали для заливки половолоконных мембран. Зона заливки охватывала концы волокон половолоконных мембран. Добавляли столько полиуретановой смолы, чтобы можно было обеспечить высоту заливки 22 мм. Заливочную массу вводили в зону заливки в корпусе фильтра ротационным способом, описанным в ЕР 2024067 А1, и отверждали при 45°C с образованием полиуретановой смолы. Образовалась заливка, в которой половолоконные мембраны были герметично окружены полиуретановой смолой. Содержание неорганических частиц в заливочном материале составляло 2,0 вес.%. Отбирали образец отвержденной в полиуретановую смолу заливочной массы весом около 5 мг и определяли температуру стеклования анализом по методу ДСК. Повышение температуры стеклования полиуретановой смолы по

сравнению с полиуретановой смолой, полученной в соответствии со сравнительным примером 1, составило 10,1°C.

Сравнительный пример 2.

UV100 сушили при 110°C до постоянного веса. Соединяли 8 г UV100 с 992 г полиольного компонента и перемешивали 24 ч при комнатной температуре. 100,2 г смеси, содержащей полиольный компонент и UV100, смешивали с 25 г изоцианатного компонента для получения заливочной массы. В цилиндрический корпус фильтра внутренним диаметром 34 мм вставляли пучок волоконных мембран, состоящий из 10752 волоконных мембран. Наружный диаметр волокон составлял 255 мкм, толщина стенок 35 мкм. Плотность набивки составляла 60,5%. Корпус фильтра подготавливали для заливки волоконных мембран. Зона заливки охватывала концы волокон волоконных мембран. Добавляли столько полиуретановой смолы, чтобы можно было обеспечить высоту заливки 22 мм. Заливочную массу вводили в зону заливки в корпусе фильтра ротационным способом, описанным в EP 2024067 A1, и отверждали при 45°C с образованием полиуретановой смолы. Образовалась заливка, в которой волоконные мембраны были герметично окружены полиуретановой смолой. Содержание частиц TiO₂ в заливочном материале составляло 0,2 вес.%. Отбирали образец отвержденной в полиуретановую смолу заливочной массы весом около 5 мг и определяли температуру стеклования анализом по методу ДСК. Повышение температуры стеклования полиуретановой смолы по сравнению с полиуретановой смолой, которая была получена согласно сравнительному примеру 1, составило всего 0,5°C.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ заливки волоконных мембран, включающий стадии:

(i) предоставление множества волоконных мембран,

(ii) приведение в реакцию изоцианатного компонента, содержащего по меньшей мере одно диизоцианатное соединение, с неорганическими частицами, содержащими гидроксильные группы, с получением композиции, включающей аддукт, содержащий изоцианатные группы,

где изоцианатные группы изоцианатного компонента находятся в стехиометрическом избытке по отношению к гидроксильным группам содержащих гидроксильные группы неорганических частиц, и

где по меньшей мере часть гидроксильных групп неорганических частиц, содержащих гидроксильные группы, реагирует по меньшей мере с частью изоцианатных групп изоцианатного компонента с образованием уретановых связей,

(iii) смешение полученной композиции, включающей аддукт, содержащий изоцианатные группы, с полиольным компонентом, содержащим по меньшей мере одно диоловое соединение, с образованием заливочной массы,

(iv) заливка волоконных мембран заливочной массой по меньшей мере в одной зоне заливки,

(v) отверждение заливочной массы в зоне заливки с образованием полиуретановой смолы.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что неорганические частицы, содержащие гидроксильные группы, имеют средневесовой размер зерна меньше или равный 200 нм, предпочтительно меньше или равный 150 нм, более предпочтительно меньше или равный 100 нм, более предпочтительно меньше или равный 50 нм, но больше или равный 1 нм, или больше или равный 2 нм, или больше или равный 5 нм.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что доля неорганических частиц, содержащих гидроксильные группы, составляет 2,3 вес.% или меньше, предпочтительно 1,3 вес.% или меньше, более предпочтительно 0,75 вес.% или меньше, более предпочтительно 0,6 вес.% или меньше, но не менее 0,01 вес.%, предпочтительно не менее 0,05 вес.%, более предпочтительно не менее 0,1 вес.%, более предпочтительно не менее 0,15 вес.%, в расчете на полный вес заливочной массы.

4. Способ по меньшей мере по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что неорганические частицы, содержащие гидроксильные группы, представляют собой частицы, содержащие диоксид кремния (SiO₂), диоксид титана (TiO₂), диоксид циркония (ZrO₂) или оксид алюминия (Al₂O₃) или смеси этих частиц.

5. Способ по меньшей мере по одному из пп.1-4, отличающийся тем, что количество гидроксильных групп в неорганических частицах, содержащих гидроксильные группы, составляет от 1×10^{-5} моль/г до 1×10^{-2} моль/г, предпочтительно от 5×10^{-4} моль/г до 1×10^{-2} моль/г, в расчете на массу неорганических частиц, содержащих гидроксильные группы.

6. Способ по меньшей мере по одному из пп.1-5, отличающийся тем, что неорганические частицы, содержащие гидроксильные группы, перед реакцией с изоцианатным компонентом сушат при температурах от 100 до 150°C до постоянного веса.

7. Способ по меньшей мере по одному из пп.1-6, отличающийся тем, что композиция имеет мольное отношение изоцианатных групп изоцианатного компонента к гидроксильным группам неорганических частиц, содержащих гидроксильные группы, по меньшей мере 100:1, предпочтительно по меньшей мере 1000:1.

8. Способ по меньшей мере по одному из пп.1-7, отличающийся тем, что устанавливают стехиометрическое мольное отношение гидроксильных групп полиольного компонента к свободным изоцианатным группам композиции, содержащей аддукт, содержащий изоцианатные группы, в интервале от 0,9:1,1

до 1,1:0,9, предпочтительно от 0,99:1,01 до 1,01:0,99, более предпочтительно устанавливают мольное отношение 1 к 1.

9. Половолоконный мембранный фильтр, содержащий множество волоконных мембран, которые по меньшей мере в одной зоне заливки в соответствии со способом по любому из пп.1-8 залиты полиуретановой смолой, отличающийся тем, что полиуретановая смола содержит, в расчете на полный вес полиуретановой смолы, по меньшей мере от 0,01 до 2,3 вес.% неорганических частиц, содержащих гидроксильные группы, которые связаны в полиуретановой смоле уретановыми связями, где по меньшей мере часть гидроксильных групп неорганических частиц, содержащих гидроксильные группы, реагирует по меньшей мере с частью изоцианатных групп с образованием уретановой связи.

10. Половолоконный мембранный фильтр по п.9, отличающийся тем, что неорганические частицы, связанные в полиуретановой смоле уретановыми связями, состоят из частиц, содержащих диоксид кремния (SiO_2), диоксид циркония (ZrO_2), оксид алюминия (Al_2O_3) или диоксид титана (TiO_2), или из смесей этих частиц.

11. Половолоконный мембранный фильтр по п.9 или 10, отличающийся тем, что неорганические частицы имеют средневесовой размер зерна меньше или равный 200 нм, предпочтительно меньше или равный 150 нм, более предпочтительно меньше или равный 100 нм, более предпочтительно меньше или равный 50 нм, но больше или равный 1 нм, или больше или равный 2 нм, или больше или равный 5 нм.

12. Половолоконный мембранный фильтр по меньшей мере по одному из пп.9-11, отличающийся тем, что полиуретановая смола имеет содержание неорганических частиц 1,3 вес.% или менее, более предпочтительно 0,75 вес.% или менее, предпочтительно 0,6 вес.% или менее, но больше или равное 0,05 вес.%, предпочтительно больше или равное 0,1 вес.%, более предпочтительно больше или равное 0,15 вес.%, в расчете на полный вес полиуретановой смолы.

13. Половолоконный мембранный фильтр по меньшей мере по одному из пп.9-12, отличающийся тем, что полиуретановая смола имеет температуру стеклования, которая более чем на 3°C , предпочтительно более чем на 5°C , еще более предпочтительно более чем на 7°C , или предпочтительно до 12°C , более предпочтительно до 14°C выше, чем у соответствующей полиуретановой смолы, которая получена из такого же изоцианатного компонента и такого же полиольного компонента, но не содержит связанных уретаном неорганических частиц.

14. Половолоконный мембранный фильтр по п.9, отличающийся тем, что проводится заливка волоконных мембран полиуретановой смолой по меньшей мере по одному из пп.1-8.

15. Применение содержащего изоцианатные группы аддукта в процессе заливки множества волоконных мембран при производстве фильтрующих модулей, где аддукт получают путем реакции по меньшей мере одного изоцианатного компонента, содержащего по меньшей мере одно диизоцианатное соединение, и неорганических частиц, содержащих гидроксильные группы, причем по меньшей мере часть гидроксильных групп неорганических частиц, содержащих гидроксильные группы, реагирует по меньшей мере с частью изоцианатных групп изоцианатного компонента с образованием уретановой связи и причем в полученном аддукте имеются свободные изоцианатные группы.

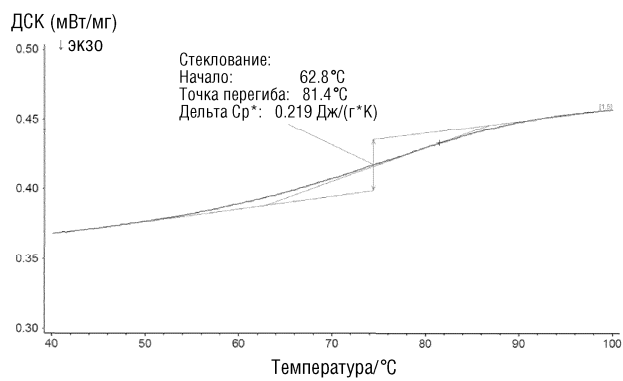
16. Применение аддукта по п.15, отличающееся тем, что мольное отношение уретановых связей между неорганическими частицами, содержащими гидроксильные группы, к свободным изоцианатным группам диизоцианатного соединения составляет от 1:100 до 1:10000, предпочтительно от 1:1000 до 1:10000.

17. Применение аддукта по п.15 или 16, отличающееся тем, что неорганические частицы, содержащие гидроксильные группы, состоят из частиц, содержащих диоксид кремния (SiO_2), диоксид циркония (ZrO_2), оксид алюминия (Al_2O_3) или диоксид титана (TiO_2), или из смесей этих частиц.

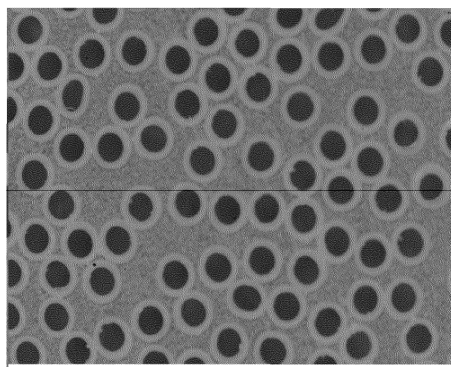
18. Применение аддукта по меньшей мере по одному из пп.15-17, отличающееся тем, что неорганические частицы, содержащие гидроксильные группы, имеют средневесовой размер зерна меньше или равный 200 нм, предпочтительно меньше или равный 150 нм, более предпочтительно меньше или равный 100 нм, более предпочтительно меньше или равный 50 нм, но больше или равный 1 нм, или больше или равный 2 нм, или больше или равный 5 нм.

19. Применение аддукта по меньшей мере по одному из пп.15-18, отличающееся тем, что число уретановых связей между изоцианатным компонентом и неорганическими частицами, содержащими гидроксильные группы, составляет от 1×10^{-5} до 1×10^{-2} моль/г, предпочтительно от 5×10^{-4} до 1×10^{-2} моль/г, в расчете на массу неорганических частиц, содержащих гидроксильные группы.

043830



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПО

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2