



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110891997 B

(45) 授权公告日 2022.05.24

(21) 申请号 201880046876.6

(22) 申请日 2018.07.12

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110891997 A

(43) 申请公布日 2020.03.17

(30) 优先权数据
62/532,397 2017.07.14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.01.14

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2018/041718 2018.07.12

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/014400 EN 2019.01.17

(73) 专利权人 费森尤斯医疗保健控股公司
地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 J·特奥 C·卡梅拉斯
P·科萨拉朱 M·P·霍尔

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

专利代理师 过晓东

(51) Int.Cl.
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)

(56) 对比文件
US 9346021 B2, 2016.05.24
US 5954966 A, 1999.09.21
CN 103492059 A, 2014.01.01
CN 102203153 A, 2011.09.28
CN 102316965 A, 2012.01.11
US 9346021 B2, 2016.05.24
CN 1502642 A, 2004.06.09

审查员 徐欢欢

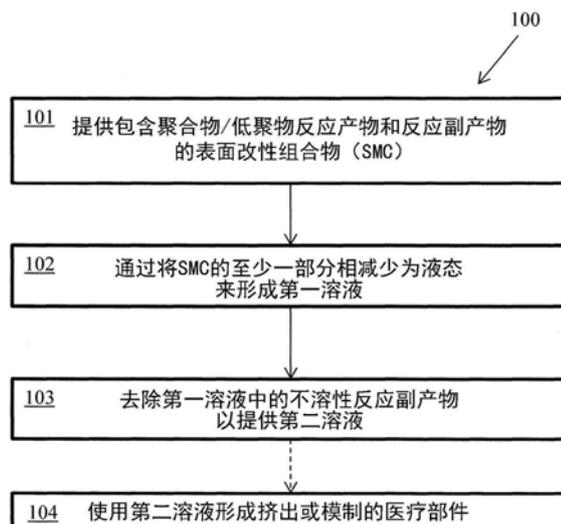
权利要求书3页 说明书13页 附图4页

(54) 发明名称

利用改进的副产物去除来提供表面改性组合物的方法

(57) 摘要

一种形成表面改性组合物的方法,该方法具有对有机溶剂和其用于将不溶性反应副产物从该组合物去除的蒸发的减少需求。纯化的组合物可用于形成具有改善的生物相容性的制品,例如医疗制品(例如纺丝中空纤维)。



1. 一种方法,包括:

通过将表面改性组合物的至少一部分相转变为液态来形成第一溶液,所述表面改性组合物包含:

a) 至少一种聚合物或低聚物,和

b) i) 含氟调聚醇和ii) 异氰酸酯的不溶性反应副产物,

其中所述不溶性反应副产物基本上不溶于所述聚合物或低聚物,所述术语“基本上不溶”是指0至10重量%的反应副产物可溶于溶剂处理的表面改性组合物中;以及

从所述第一溶液中去除存在于所述第一溶液中的所述不溶性反应副产物的至少一部分以获得第二溶液;

其中所述聚合物或低聚物包括共价附接到至少一个表面活性基团的聚合物或低聚物骨架,并且其中按第一溶液的总重量计,第一溶液含有10重量%至100重量%的量的表面改性组合物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一溶液通过将所述表面改性组合物的至少一部分溶解在至少一种溶剂中而形成。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一溶液通过熔融所述表面改性组合物的所述聚合物或低聚物而形成。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述不溶性反应副产物是含氟调聚醇封端的二异氰酸酯。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含氟调聚醇(FTOH)为4:2FTOH、5:2FTOH、6:2FTOH、7:2FTOH、8:2FTOH、9:2FTOH、10:2FTOH或其组合。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含氟调聚醇是6:2含氟调聚醇。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述异氰酸酯具有两个或更多个异氰酸酯官能团。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述异氰酸酯是二异氰酸酯、三异氰酸酯或其组合。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述不溶性反应副产物是不溶性三聚体反应副产物。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中a)是具有包括聚氨酯和氟化端基的聚合物骨架的聚合物。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中a)是具有4,000至15,000的重均分子量的聚合物。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中a)为下式的SMM1、SMM6或SMM8,或其任何组合:

15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述基础聚合物是聚砜 (PSF)、聚醚砜 (PES)、聚芳砜 (PAS)、聚芳醚砜 (PAES)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚丙烯腈 (PAN) 或其任何共聚物中的至少一种。

16. 根据权利要求14所述的方法,其中:

按所述稀释的溶液的总重量计,所述稀释的溶液含有50重量%至99重量%的量的DMAC。

17. 根据权利要求14所述的方法,其中:

按所述稀释的溶液的总重量计,存在于所述稀释的溶液中的DMAC和表面改性组合物的总重量在50%至100%的范围内。

18. 根据权利要求14所述的方法,其中:

按所述稀释的溶液的总重量计,所述稀释的溶液含有0.1重量%至15重量%的量的所述表面改性组合物。

19. 根据权利要求14所述的方法,其中:

所述基础聚合物包括聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 和聚砜 (PS) 的混合物。

20. 根据权利要求14所述的方法,进一步包括使所述纺丝原液与沉淀流体接触以沉淀所述纺丝原液。

21. 根据权利要求1所述的方法,其中相对于第一溶液中存在的表面改性组合物的总重量,所述表面改性组合物包括1重量%至100重量%的量的不溶性反应副产物。

利用改进的副产物去除来提供表面改性组合物的方法

背景技术

[0001] 本申请要求在35U.S.C. §119(e)下的于2017年7月14日提交的在先美国临时专利申请No.62/532,397的权益,其全部内容通过引用并入本文。

[0002] 本发明涉及一种利用改进的副产物去除来生产表面改性组合物(SMC)的方法,以及它们在利用它们来制造制品中的用途。

[0003] 具有选择渗透性的膜广泛用于各种产品,例如在医疗领域中使用的过滤介质。具有中空纤维形式的膜特别适合于制备高面积/体积膜,诸如适合于血液透析、血液滤过或血液透析滤过的中空纤维膜。多种聚合物,包括聚砜、聚醚砜、纤维素、醋酸纤维素、聚酰胺、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、聚烯烃等已用于形成这种中空纤维膜。

[0004] 美国专利号8,318,867描述了具有氟化端基的表面改性大分子(SMM)。⁸⁶⁷专利表明,在膜和非织造应用中,例如外科帷帘、手术服、面罩、包身布、绷带和用于医疗技术人员的其他防护服装(例如,工作服、实验袍),以及在可植入医用装置(例如,中央静脉导管)中,SMM可以在由聚乙烯、聚丙烯或聚硅氧烷基础聚合物制成的中空纤维膜过滤中使用,用于流体或气体分离。⁸⁶⁷专利进一步显示了具有氟化端基的SMM的合成,该SMM在甲醇中洗涤,并且然后将聚合物转移到旋转蒸发器中并干燥。美国专利号8,071,683描述了具有氟化端基的表面改性大分子(SMM)的合成,用甲醇反复洗涤该表面改性大分子,然后在THF/EDTA(四氢呋喃/乙二胺四乙酸)中洗涤两次以去除残留催化剂,随后在THF/MeOH中进行多次连续洗涤以去除未反应的单体、低分子量副产物和催化剂残留物,然后将SMM在流式烘箱中干燥,并然后在真空下干燥。⁶⁸³专利还描述了具有氟化端基的合成SMM,该合成SMM在IPA/EDTA(异丙醇/EDTA)溶液中连续洗涤,随后在IPA/己烷中进行另一洗涤以去除未反应的单体、低分子量副产物和催化剂残留物以提供随后在使用之前在真空下干燥的聚合物。

[0005] 存在对表面改性组合物的需求,该表面改性组合物利用去除副产物来生产,并且没有蒸发掉有机溶剂的需要和开支。该组合物能够改善聚合物表面的生物相容性。

发明内容

[0006] 本发明的特征是提供一种用于制备包含表面改性大分子的组合物的方法,该表面改性大分子满足上述和/或其它需要。

[0007] 本发明的附加特征和优点将在下面的描述中部分地阐述,并且部分地从该描述中将是清楚的,或者可以通过实施本发明而获悉。本发明的目的和其他优点将通过在说明书和附加权利要求中特别指出的要素和组合来实现和获得。

[0008] 为了实现这些和其它优点,并且根据本发明的目的,如本文所体现和广泛描述的,本发明涉及一种方法,该方法包括通过将包含a) 聚合物或低聚物和b) i) 含氟调聚醇和ii) 异氰酸酯的不溶性反应副产物的表面改性组合物的至少一部分相转变为液态来形成第一溶液,其中该不溶性反应副产物基本上不溶于聚合物或低聚物;和从第一溶液中去除存在于第一溶液中的不溶性反应副产物的至少一部分以获得第二溶液,其中聚合物或低聚物是共价附接到至少一个表面活性基团的聚合物或低聚物骨架。

[0009] 本发明进一步涉及一种方法,该方法包括通过将包含a) 聚合物或低聚物和b) i) 氟调聚物和ii) 异氰酸酯的不溶性反应副产物的表面改性组合物的至少一部分溶解在二甲基乙酰胺(DMAC)中来形成第一溶液,其中该不溶性反应副产物基本上不溶于DMAC;和从第一溶液中去除存在于第一溶液中的不溶性反应副产物的至少一部分以获得第二溶液,其中聚合物或低聚物是共价附接到至少一个表面活性基团的聚合物或低聚物骨架。

[0010] 应当理解,前面的一般描述和下面的详细描述都仅仅是示例性和说明性的,并且旨在提供对所要求保护的本发明的进一步解释。

附图说明

[0011] 图1是根据本申请的实例的利用不溶性反应副产物去除来制备含有聚合物/低聚物反应产物的表面改性组合物的方法的工艺流程图,其中所得表面改性组合物可以用于医疗部件形成。

[0012] 图2是利用溶剂蒸发制备表面改性大分子的常规方法的工艺流程图。

[0013] 图3是根据本申请的实例的利用不溶性反应副产物的去除来制备含有含氟聚合物/低聚物产物的表面改性组合物的方法的工艺流程图,其中所得表面改性组合物直接用于中空纤维制备。

[0014] 图4示出了用于合成表面改性的大分子(SMM1)的反应方案,其中可以使用根据本申请的实例的方法从反应方案的三聚体副产物中分离SMM1产物。

[0015] 图5显示表面改性大分子(SMM)的一般化学结构和表面改性大分子(SMM1、SMM6和SMM8)的特定化学结构,其可以使用根据本申请的实例的方法与反应副产物分离。

具体实施方式

[0016] 公开了一种在不需要溶剂蒸发的情况下利用反应副产物去除来提供表面改性组合物(SMC)的方法。所得表面改性组合物可直接用于制备产品。所得纯化的表面改性组合物可用于改善由其制备的产品的表面的生物相容性。本发明可提供一种从表面改性组合物诸如表面改性大分子(SMM)的合成中去除反应副产物的方法,其不涉及有机溶剂洗涤和/或蒸发溶剂洗涤的需要。通过本发明的方法可消除对用于溶剂蒸发的能量密集且昂贵的工艺的需要。所公开的方法可提供一种溶液,该溶液可形成为具有改善的表面性质的制品,诸如挤出或模制的医疗制品(例如,纺丝中空纤维)。

[0017] 如本文所用,“表面改性”是指包含“表面改性剂”化合物的组合物或材料,诸如本文所述或美国专利号6,127,507、8,071,683和8,318,867(其全部通过引用整体并入本文)中描述的表面改性大分子(SMM)。表面改性剂还可描述为共价附接到至少一个表面活性基团的聚合物或低聚物骨架。“表面活性基团”是指共价连接到表面改性剂的亲脂性基团。

[0018] 在本发明的方法中,第一溶液可以通过将表面改性组合物的至少一部分相转变为液态而形成,其中表面改性组合物包含为表面改性剂和不溶性反应副产物的聚合物或低聚物反应产物,并且去除存在于第一溶液中的不溶性反应副产物的至少一部分以获得包含纯化形式或较高浓度的聚合物或低聚物反应产物的第二溶液。出于本发明的目的,“相转变”可以认为是在不需要具有聚合物或低聚物反应产物的相或物理状态的变化情况下的转变。经常是起始表面改性组合物在室温(例如,20至25℃)下是固体(例如,糊剂或粉末)。如

本文所使用的,‘相转变’是或可以包括改变、转变表面改性组合物的第一部分或保持表面改性组合物的第一部分处于液态,使得表面改性组合物的不同部分是或保持不溶(例如,是或保持处于固态)或具有不同的密度、粘度或其他差异以允许与第一部分分离。作为具体的实例,聚合物或低聚物反应产物是或转变为或改变为或转化为或保持液态,而不溶性反应副产物或其部分是固体或不转变为或不改变为或不转换为液态。如本文所述的相转变可以通过任何方式实现,诸如选择性地使用将所需聚合物或低聚物反应产物改变成液体的溶剂(例如,该选择性溶剂溶解或者使得更加可溶解所需聚合物或低聚物反应产物,而不对不溶性反应副产物或其部分这么做)。如本文所述的相转变也可以通过例如选择性地熔融实现,诸如选择性地加热至某一温度使得所需聚合物或低聚物反应产物变成液体(即,该选择性熔融使所需聚合物或低聚物反应产物变成液态,而不对不溶性反应副产物或其部分这么做)。如果表面改性组合物最初是液体,则可以进行相反的方法,即,表面改性组合物可以经受温度以具有与不需要的反应副产物或其部分不同的物理状态(即,不同的物质或相状态)的所需聚合物或低聚物。聚合物或低聚物反应产物可以是能够改善生物相容性,例如聚合物表面的血液相容性的材料。该材料可以是SMM(表面改性大分子)或SMA(表面改性添加剂)。聚合物或低聚物可以是共价附接到至少一个表面活性基团的聚合物或低聚物骨架。不溶性反应副产物可通过选择性地将聚合物或低聚物反应产物置于液态(鉴于反应副产物相对于聚合物或低聚物和SMC的其它部分是/保持不可溶),并且将聚合物或低聚物相与液体SMC中的不溶性副产物相分离而去除。将不溶性反应副产物从表面改性组合物中的这种去除可包括溶剂中选择性溶解、选择性热熔或其它方法的使用,其选择性地将所需聚合物或低聚物反应产物置于液态而不是不期望的反应副产物。可通过过滤、离心、滗析或其它液-固分离方法将处于液态的材料与不溶性固体副产物材料分离。如本文所用,“纯化的”可指表面改性组合物的含表面改性剂的部分,其已经与存在于其中的不溶性反应副产物分离。

[0019] 作为选项,溶剂可用于将聚合物或低聚物反应产物稀释至足以使聚合物或低聚物反应产物可穿过微孔过滤器同时将不溶性反应副产物截流在过滤器处/中的水平。术语“溶剂”在本文中以其通常含义使用,其中其指示能够溶解另一物质(溶质)以在分子水平上形成处于液体或可流动状态的其均匀分散的混合物的物质。作为优选的选择,可用于选择性溶解聚合物或低聚物反应产物的溶剂可以是有机溶剂,该有机溶剂也可用于形成纺丝原液(spin dope)或具有可用于表面改性剂纯化下游的产物制造阶段的其它功能。

[0020] 作为另一选择,SMC可以被加热到这样的温度,在该温度下,其包含聚合物或低聚物的部分熔融到液态,而反应副产物保持不溶,并且处于液态的聚合物或低聚物可以诸如通过过滤、滗析或任何其它液-固分离方法与不溶的未熔化反应副产物分离。

[0021] 参考图1,根据本申请的实例的由标记100标识的方法包括步骤101、102和103,并且步骤104是可以被包括的附加步骤。在步骤101中,作为选项,可以提供包括反应溶液的表面改性组合物(SMC),在反应溶液中形成所需聚合物或低聚物(“聚合物/低聚物”)反应产物,其仍包括不期望的反应副产物。所需聚合物/低聚物反应产物可具有中心聚合物部分和表面活性基团。作为选项,中心聚合部分可具有聚氨酯骨架,其具有取决于所使用的异氰酸酯和多元醇的类型的结构,或至少一个或多个表面活性基团所附接的其它聚合物结构。作为实例,使用具有6个碳的二异氰酸酯(例如,六亚甲基二异氰酸酯或HDI)可产生线性骨架结构,而三异氰酸酯可产生支化聚合物骨架结构。表面活性基团可以定位成覆盖聚合物/低

聚物的中心聚合部分的一个或两个末端,可以附接到存在于聚合物/低聚物的中心聚合部分中的一个或多个侧链。表面活性基团的实例包括但不限于多氟烷基、氟代烷氧基、氟化聚醚、聚二甲基硅氧烷、烃及其组合。所需聚合物/低聚物反应产物可具有约2,000至约20,000,或约5,000至约15,000,或约4,000至约15,000,或约8,500至约20,000,或约8,500至约10,000,或其他值的分子量(数均或重均)。为了本申请的目的,聚合物/低聚物的分子量被确定为相对于聚苯乙烯标准的相对分子量,其中聚合物/低聚物的分子量通过将气体渗透色谱(GPC)/尺寸排阻色谱(SEC)获得的样品的结果与标准已知分子量聚苯乙烯的结果进行比较来确定。

[0022] 在图1的步骤102中,通过将包括聚合物/低聚物反应产物的SMC的至少一部分相转变为液态来形成第一溶液。如所指出的,可以利用关于聚合物/低聚物反应产物和不溶性反应副产物的选择性溶剂或熔融来实现到液态的这种转变。在步骤103中,第一溶液中的不溶性反应副产物至少部分或完全去除以提供第二溶液,其中聚合物/低聚物反应产物被分离或具有较高浓度。不溶性副产物的去除可通过过滤、离心、滗析或其它液-固分离方法完成。在步骤104中,所得第二溶液可直接用于形成挤出或模制的医疗部件或其它制品。

[0023] 为了比较,图2示出了从反应溶液中分离表面改性大分子(SMM)的现有方法,其中将SMM溶解在甲醇或乙醇中,并且添加己烷或己烷和其它有机溶剂(例如,异丙醇)的混合物,并且将副产物也从包含醇、己烷和任何其他有机溶剂的含SMM组合中滤出,然后醇和有机溶剂必须从含SMM组合中蒸发掉。这种方法是昂贵的并且包括溶剂蒸发的能量密集型方法。

[0024] 图3示出了根据本申请的更具体实例的方法,其由标记300标识,包括步骤301、302A或302B、303、304、305、306和307。在图3的方法中,聚合物/低聚物反应产物显示为含氟聚合物/低聚物反应产物。在步骤301中,含有含氟聚合物/低聚物反应产物和不溶性三聚体反应副产物的表面改性组合物(SMC)可由过量异氰酸酯、多元醇或其它形成聚氨酯的共聚单体和含氟调聚醇(FTOH)的多步反应形成。反应方案中不期望的三聚体副产物的产生可从图4中所示的反应化学的实例中理解。在图4所示的实例中,二异氰酸酯(即,六亚甲基二异氰酸酯或HDI)可以与多元醇例如聚环氧丙烷(PPG)反应,其中HDI摩尔过量以形成预聚物(即, $(\text{HDI}-\text{PPG})_x-\text{HDI}$),并且该反应溶液进一步与摩尔过量的含氟调聚醇(FTOH)反应以形成表面改性大分子(SMM),其示出为SMM1。SMM具有线性聚氨酯骨架结构(例如,x为1或更大,n为1或更大,例如x为1且n为1至18),其在两端用氟烷氧基封端(例如,y为2-10)。使用过量HDI来确保预聚物以HDI封端。加入摩尔过量的FTOH以与预聚物中的末端HDI基团反应。然而,鉴于在预聚物和过量FTOH反应期间过量HDI的存在,共形成三聚体副产物(FTOH-HDI-FTOH)。该三聚体副产物可具有诸如图4所示的结构,该结构是氟代醇封端的二氨基甲酸酯。该三聚体可以基本上不含(例如,<3重量%,或<2重量%,或<1重量%)或完全不含(0重量%或低于可检测水平)多元醇单体。该三聚体副产物可以基本上不溶(例如,<2重量%,或<1重量%,或<0.1重量%)或完全不溶于含氟聚合物/低聚物反应产物。

[0025] 作为选项,表面改性组合物可以由SMM合成获得的反应溶液,该反应溶液可以含有作为反应产物材料的两种主要组分,按表面改性组合物的总重量(在任何选择性溶剂或熔融处理之前)计,该两种主要组分可以为约50重量%至约99重量%的含氟聚合物/低聚物反应产物和约1重量%至约50重量%的反应副产物,并且具体地可以为约75重量%至约95

重量%的含氟聚合物/低聚物反应产物和约25重量%至约5重量%的反应副产物,或其它量。对于图4中所示的SMM1合成的反应化学,反应溶液可以含有根据上述范围量的作为反应产物材料的两种主要组分,更具体地可以为约85重量%至约90重量%的含氟聚合物/低聚物反应产物(例如,约87重量%)和约10重量%至约15重量%的三聚体反应副产物(例如,约13重量%)。含氟聚合物/低聚物反应产物的重量%与反应溶液(即,在任何选择性溶剂或熔融处理之前的表面改性组合物)中的反应副产物的重量%的比率可以在约1:1至约99:1,或约2:1至约9.5:1,或约3:1至约9:1或其其它比率的范围内。

[0026] 如所指出的,三聚体副产物是不期望的。本发明的方法(如图3所示)提供了从表面改性组合物中去除三聚体副产物以在不需要使用溶剂洗涤和溶剂蒸发的情况下将其中的所需SMM1或其它SMM与三聚体副产物分离的方法。在这方面,步骤302A和302B示出了用于形成包含处于液态的表面改性组合物的第一溶液的两种选择,该处于液态的表面改性组合物含有不溶性反应副产物。按第一溶液的总重量计,第一溶液可以含有约10重量%至约100重量%、或85重量%至约99.99重量%、或约95重量%至约99.99重量%的量的表面改性组合物。按第一溶液的总重量计,第一溶液可以含有约10重量%至约99.99重量%、或85重量%至约99.99重量%、或约95重量%至约99.99重量%的量的SMM。表面改性组合物可以包含存在于第一溶液中的所有或基本上所有的非溶剂组分。

[0027] 在图3所示的选项302A中,通过将表面改性组合物(SMC)的至少一部分溶解在溶剂中形成第一溶液,与不期望的三聚体副产物或其它反应副产物相比,该溶剂选择性地或优先地溶解SMM1或其它所需的SMM产物。该方法步骤可利用三聚体副产物在一些溶剂中的差溶解性以及含氟聚合物/低聚物产物在相同溶剂中的优异溶解度的优势。作为选项,表面改性组合物可以是存在于第一溶液中的唯一非溶剂组分。三聚体副产物不是在聚氨酯骨架中具有两个或更多个重复单元的含氟聚合物或低聚物。三聚体在其中心部分相对于单个HDI单元是高度氟化的。与含氟聚合物/低聚物反应产物相比,三聚体在一些有机溶剂(诸如极性非质子溶剂)中具有非常低的溶解度。作为选项,可用作相对于三聚体副产物的含氟聚合物/低聚物反应产物的选择性溶剂的有机溶剂可以是二甲基乙酰胺(DMAC)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲亚砜(DMSO)、四氢呋喃(THF)、N-乙基吡咯烷酮、N-辛基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺(DMF)、丁内酯,或其它溶剂,或其任何组合。作为优选选择,该溶剂包括DMAC。作为选项,按第一溶液的总重量计,第一溶液可以含有约0重量%-90重量%、或约0.01重量%-约15重量%、或约0.01重量%-约5重量%的量的DMAC。作为选项,第一溶液可包含一种溶剂或两种或更多种不同的能够溶解含氟聚合物/低聚物反应产物的溶剂。作为选项,按第一溶液中存在的溶剂的总重量计,第一溶液可以含有约1重量%-99.9重量%、或约1重量%-约50重量%、或约5重量%-约25重量%的量的作为溶剂的DMAC。作为优选选择,DMAC是存在于第一溶液中的唯一溶剂(即,存在的溶剂是100%DMAC)。作为选项,按第一溶液的总重量计,存在于第一溶液中的DMAC和表面改性组合物的总重量可以在约0重量%至100重量%、0重量%至约75重量%、或0重量%至约20重量%、或约1重量%至约50重量%、或约1重量%至约20重量%、或约5重量%至约20重量%的范围内。

[0028] 三聚物副产物优选基本上不溶于用选择性溶剂处理的表面改性组合物,而含氟聚合物/低聚物反应产物在其中基本上是可溶的。出于本文的目的,如本文用于描述反应副产物在含有反应溶液和添加的选择性溶剂的表面改性组合物中的溶解度的术语“基本上不

溶”是指不超过10重量% (例如,0至10重量%)的反应副产物可溶于溶剂处理的SMC。作为选项,可以选择溶剂,其中反应副产物(诸如三聚体副产物)在溶剂中具有不超过约10重量%,或不超过约5重量%,或不超过约2重量%,或不超过1重量%的溶解度,或其中的其它低溶解度。含氟聚合物/低聚物反应产物在相同溶剂中可以是高度可溶的,诸如至少约90重量%、或至少95重量%、或至少98重量%可溶,或至少99重量%可溶,或其中的其它高溶解度。

[0029] 在图3所示的选项302B中,通过热处理含有含氟聚合物/低聚物反应产物和三聚物副产物或其它反应副产物的表面改性组合物来形成第一溶液,使得含氟聚合物/低聚物产物(例如,SMM)诸如通过熔融而转变为较低粘性或液态,并且反应副产物保持不溶于其中。这可以在含氟聚合物/低聚物产物(例如,SMM)相对于反应副产物(例如,三聚物)具有较低软化温度、较低熔融温度或两者的情况下完成。该方法不需要添加溶剂以相对于反应副产物选择性地降低SMM粘度。

[0030] 在步骤303中,可将不溶性三聚体副产物过滤掉或以其它方式与在步骤302A(如果替代步骤302B使用)中添加选择性溶剂的溶液中的含氟聚合物/低聚物产物分离以提供另一溶液,该另一溶液中,含氟聚合物/低聚物产物以更纯化的形式存在。作为步骤302A的优选选项,选择性溶剂例如DMAC可用于将表面改性组合物中的SMM(例如,SMM1)稀释到刚好足以使SMM被推动通过过滤器(诸如膜过滤器)同时将不溶性三聚体截留在过滤器中的水平。如本文所用,用语过滤是通过使进料流通过微孔膜或其它多孔结构而将固体(例如,来自过量异氰酸酯反应物和含氟调聚醇的的不溶性三聚体反应副产物)从液体(例如,SMM和任何溶剂)分离的机械方法,该微孔膜或其它多孔结构保持固体并允许液体通过。对于步骤302A的使用,过滤的SMM的内容可以取决于所使用的溶剂的量。作为选项,可使用约0.3X至约0.5X溶剂(每1X SMM)或约0.35X至约0.45X溶剂(每1X SMM),或约0.4X溶剂(每1X SMM),例如约0.4X DMAC(每1X SMM1),以溶解表面改性组合物(例如,反应溶液)中的SMM。额外使用DMAC可以使其更容易过滤表面改性组合物,但是也可以增加通过过滤器的溶液中携带的三聚体含量。已在溶剂(例如,DMAC)中的经过滤的SMM(例如,SMM1)溶液可直接用于制造纺丝原液或者可挤出或可模塑成制品的其它含聚合物团块。

[0031] 作为选项,如果过滤器用于从含有含氟聚合物/低聚物反应产物的溶液中分离不溶性反应副产物,则过滤器可以是膜,诸如微孔膜。在步骤303中的过滤之前使用步骤302A的情况下,膜优选对所使用的有机溶剂和低水平的可萃取物具有良好的抗性。作为选项,在使用步骤302A的情况下,在过滤步骤303中使用的膜材料可以是有机聚合物,诸如具有这些性质的含氟聚合物或芳族聚合物。作为选项,含氟聚合物膜材料可基于乙烯和三氟氯乙烯(ECTFE)、聚四氟乙烯(PTFE)或类似材料的共聚物。ECTFE膜材料可以以HALAR®从Solvay获得。作为其它选项,膜过滤材料可以是微孔金属材料(例如,不锈钢)或陶瓷材料。多孔膜结构通常根据它们的有效孔径或根据它们的保持性(即,不能穿过多孔膜结构的孔的颗粒的尺寸)来分类。因此,例如,如果他们保留诸如离子、蛋白质病毒或可溶性大分子的溶解物质,则用作过滤器的结构被分类为超滤器,而如果它们使溶解物质经过并仅保留未溶解的颗粒,则它们被分类为微孔结构。通过这种分类,本发明中使用的过滤器可以是‘多微孔结构’,因为膜优选地保留反应副产物的不溶性颗粒并且允许可溶性反应产物(诸如可溶性SMM)通过膜。作为选项,在本发明的方法中使用的微孔结构可以具有约0.05微米至约

10微米(μm)的平均孔径。多孔膜可以被描述为由孔壁分离的孔容积和固体基质。膜可以是平板膜或其它结构。用作膜过滤器的多孔结构可以在它们的两个表面处具有孔径差,即,当两个表面具有相似的孔径时他们为各向同性或对称的,并且当两个表面具有不同的孔径时,他们为各向异性或不对称的。可使用正压将溶剂处理的反应溶液侵入膜的孔中,以在其中置换现有的空气或可流动的液体内容物。

[0032] 作为其中使用步骤302B的选项,可以通过使用由材料形成的过滤器过滤来完成从固体三聚体副产物中分离含有含氟聚合物/低聚物产物(例如SMM)的SMC的较低粘性部分,该材料能够容许SMC被加热到的以选择性地相转变含氟聚合物/低聚物产物(例如,SMM)内容物的温度。在这方面,作为选项,膜过滤器材料可以是微孔金属材料(例如不锈钢)、陶瓷或具有高于含氟聚合物/低聚物产物(例如SMM)的软化点和熔点的有机聚合物材料,或其它耐热微孔膜材料。作为选项,可以使加热的反应溶液静置(非搅拌)足够长,以允许不溶性副产物沉淀在容纳流体混合物的容器的底部处或附近,然后滗析含有含氟聚合物/低聚物产物(例如,SMM)的混合物的较低粘性部分。

[0033] 在步骤302A或302B的溶液中,在步骤303将不溶性三聚体副产物与含氟聚合物/低聚物产物的分离和去除提供了另一种表面改性组合物溶液,其中与过滤或其它液-固分离步骤之前的溶液相比,含氟聚合物/低聚物产物以更纯化的形式存在。本发明的优点是,从过滤或其它液-固分离步骤获得的溶液可直接用于与挤出或模制部件的生产相关的进一步处理,诸如步骤304、305、306和307中关于纺丝中空纤维的生产所示,该纺丝中空纤维可例如用于血液透析的过滤膜中,或可以利用其制成其他类型的制品。

[0034] 作为选项,从表面改性组合物中去除反应副产物(诸如三聚体副产物)去除了约1重量%至100重量%,或约10重量%至约100重量%,或约50重量%至约100重量%,或约75重量%至约100重量%,或约90重量%至约100重量%,或约95重量%至约100重量%的存在于溶液中的不溶性反应副产物的总重量(按任何溶剂添加和液体-固体分离之前的重量计)。根据本发明的方法,按已经被溶剂处理或热处理并过滤或以其他方式经受液-固分离的溶液的总重量计,已经被溶剂处理或热处理并过滤或以其他方式经受液-固分离的溶液中的反应副产物(诸如三聚体副产物)的含量可降低至约5重量%或更低(例如0至5.0重量%)、或约1.0重量%或更低、或约0.8重量%或更低,或约0.5重量%或更低、或约0.25重量%或更低、或0.1重量%或更低,或其他减少量。按已经被溶剂处理或热处理并过滤或以其他方式经受液-固分离的溶液的总重量计,聚合物或低聚物反应产物可以以约5重量%至约99.9重量%,或约10重量%至约99.9重量%,或约50重量%至约99.9重量%,或约75重量%至约99.9重量%,或约90重量%至约99.9重量%的量存在。在已经被溶剂处理或熔化并过滤或以其它方式经受液-固分离第二溶液的溶液中,按溶液的总重量计,聚合物或低聚物的重量%与不溶性反应副产物的重量%的比率可以在约50:1至约999:1,或约75:1至约750:1,或约100:1至约500:1的范围。

[0035] 在步骤304中,附加溶剂(用于纺丝)可以与一种或多种成膜基础聚合物和任选的添加剂一起添加到在步骤302A中添加的溶剂(如果使用)中。从通常用于工业中的这些类型的步骤的方法和设备,诸如美国专利号9,353,220、8,784,664和6,113,785和美国专利申请公开号2006/0205309(其全部通过引用整体并入本文)所示,用于制备纺丝中空纤维的混合、过滤和纺丝步骤可以是适用的。纺丝原液可通过将在去除不溶性反应副产物后获得的

溶液与附加量的溶剂(诸如DMAC)合并来制备,以获得具有基础聚合物的稀释的溶液以获得混合物,该混合物可被过滤以获得纺丝原液。作为选项,基础聚合物可以是聚砜(PSF)、聚醚砜(PES)、聚芳砜(PAS)、聚芳醚砜(PAES)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈(PAN)或其任何共聚物中的至少一种。作为选项,可以包括亲水性单体,诸如聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇或其组合。作为选项,稀释的溶液可以含有按稀释的溶液的总重量计约50重量%至约99重量%,或约50重量%至约75重量%,或约69重量%至约95重量%,或约65重量%至约90重量%的量的DMAC。按存在于稀释的溶液中的溶剂的总重量计,稀释的溶液可以含有约1重量%至100重量%,或约10重量%至约100重量%,或约25重量%至约100重量%,或约50重量%至约100重量%,或约75重量%至约100重量%,或约90重量%至约100重量%的量的DMAC。作为选项,DMAC可以是存在于稀释的溶液中的唯一溶剂。按稀释的溶液的总重量计,稀释的溶液中的DMAC和表面改性组合物的总重量作为选项可以是约50重量%至100重量%,或约60重量%至约99重量%,或约70重量%至约95重量%,或约75重量%至约90重量%。作为选项,稀释的溶液可以含有按稀释的溶液的总重量计约0.1重量%至约15重量%,或0.5重量%至约15重量%,或约1重量%至约15重量%,或约3重量%至约12重量%的量的表面改性组合物。作为选项,按存在于稀释的溶液中的非溶剂组分的总重量计,稀释的溶液可以含有约0.1重量%至100重量%,约1重量%至约100重量%,或约10重量%至约99重量%,或约25重量%至约99重量%,或约50重量%至约95重量%,或约60重量%至约90重量%的量的表面改性组合物。纺丝原液可以湿纺或干纺成透析级中空纤维或其它产品。

[0036] 图5示出了可以使用本发明的方法从反应副产物中分离的SMM和若干特定SMM(SMM1、SMM6、SMM8)的一般化学结构。在SMM6中,x和y各自为1或更大,并且在SMM8中,n为1或更大。包含反应副产物的表面改性组合物中的其它SMM也可以根据本发明进行处理,诸如SMM2、SMM3、SMM4、SMM5、SMM7、SMM8、SMM9、SMM10、SMM11、SMM12、SMM13或SMM14或其任何组合。用于形成这些SMM和其它的合成方法示出在例如并入的美国专利号8,071,683和8,318,867中,其中修改是不用有机溶剂或蒸发的溶剂洗涤反应溶液,而是在反应产物上使用本发明的副产物去除方法。

[0037] 作为选项,通过本发明的方法纯化的SMM可通过异氰酸酯(例如二异氰酸酯或三异氰酸酯)、多元醇和氟代醇单体的适当设计组合来构建,以在聚合中使用催化剂形成宽范围的聚氨酯。用于合成SMM的这些反应物可包括但不限于以下所述的组分试剂。关于异氰酸酯,可以使用二异氰酸酯,其可以是HDI=六亚甲基二异氰酸酯、HMDI=4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、IPDI=异佛尔酮二异氰酸酯、TMXDI=间四亚甲基二甲苯二异氰酸酯或其他中的一种或多种,或可以使用三异氰酸酯,其可以是HDI异氰尿酸酯、IPDI三聚物异氰尿酸酯或其他,或其任何组合中的一种或多种。多元醇可以是PPO=聚环氧丙烷、HLBH=氢化羟基封端的聚丁二烯、PCN=聚(2,2-二甲基-1-3-丙基碳酸酯)二醇、PHCN=聚(六亚甲基碳酸酯)二醇、PEB=聚(乙烯-共-丁烯)二醇、LBHP=羟基封端的聚丁二烯多元醇、PEGA=聚(二甘醇)己二酸酯、PTMO=聚(四氢呋喃)二醇、PDP=二甘醇-邻苯二甲酸酐聚酯多元醇、SPH=1,6-己二醇-邻苯二甲酸酐聚酯多元醇、SPN=新戊二醇-邻苯二甲酸酐聚酯多元醇、BPAE=双酚A乙氧基化二醇,或其它,或其任何组合中的一种或多种。氟化封端基团可以衍生自一种或多种含氟调聚醇(FTOH)。含氟调聚醇可具有结构 $F(CF_2)_z-CH_2CH_2-OH$ (其中 $z=4,6,8,10$ 或 12 或 z 的其它值),或 $F(CF_2)_z-CH(CH_3)-OH$,其中 $z=5,7,9$ 或 11 或 z 的其它值。作为选

项,含氟调聚醇 (FTOH) 可以是4:2FTOH、5:2FTOH、6:2FTOH、7:2FTOH、8:2FTOH、9:2FTOH、10:2FTOH或其它FTOH或其任何组合或混合物。在优选选项中,含氟调聚醇可以是1H, 1H, 2H, 2H全氟-1-辛醇 (6:2FTOH)、1H, 1H, 2H, 2H全氟癸醇、1H, 1H, 5H-全氟-1-戊醇、1H, 1H全氟丁醇,或这些的任何混合物。在更优选选项中,含氟调聚物是6:2FTOH (1H, 1H, 2H, 2H-全氟-1-辛醇)。聚合催化剂可以是非锡基催化剂,诸如铋催化剂,例如羧酸铋催化剂或其它催化剂。

[0038] 本发明将通过以下理论实例进一步阐明,其旨在是本发明的示例。在该非限制性说明中,根据图3所示的工艺方案进行本发明的方法。

[0039] 示出在并入的美国专利号8,071,683和8,318,867中的用于合成SMM的一般合成方案可以如本文所指示地进行适配,以合成各种SMM。为了合成SMM1,例如,多元醇(诸如聚环氧丙烷)可以在催化剂(例如,铋催化剂)存在下在有机溶剂(例如二甲基乙酰胺(DMAC)或甲苯)中与摩尔过量(例如摩尔HDI > 摩尔PPO)的二异氰酸酯(诸如HDI)在约60-75°C下反应以形成预聚物。然后可在约40-50°C下用摩尔过量(例如,摩尔FTOH > 摩尔预聚物)的全氟调聚醇(FTOH)封端预聚物的末端。因为反应可能是湿气敏感的,所以反应优选在无水条件下在氮气气氛下进行。所得反应溶液中的SMM1(如果合成在作为溶剂的DMAC中进行)可通过添加水来沉淀,或如果反应在甲苯中进行,则所得反应溶液中的SMM1可通过添加甲醇来沉淀。SMM1的化学结构如图4所示。含有约87重量% SMM1和约13重量%三聚体的反应溶液可由该多步反应方案产生。沉淀的SMM1不需要在需要蒸发掉的己烷或其它有机溶剂中洗涤。相反,可以将SMM1选择性地溶解在DMAC或其它溶剂中,诸如以0.4X DMAC/1X SMM1的比例添加到反应溶液中,其中SMM1基本上溶解在添加的溶剂(例如,≥98重量%溶解)中,而三聚体副产物基本上不溶于添加的溶剂(例如,<2重量%溶解度)。可通过使用具有约0.05微米和约10微米(μm)之间平均孔径的微孔膜将三聚体副产物从溶剂处理的反应溶液中滤出,这允许溶解的SSM1在膜的入口侧提供的正压下完全穿过。穿过膜的溶液可直接用于纺丝原液配方和其中的中空纤维的纺丝。为了提供纺丝原液,穿过膜的溶液可具有添加的附加溶剂(例如,约71X DMAC/1X SMM1或其它量,如本文所示),并且进一步添加成膜聚合物,诸如聚砜和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或其它。所得组合可以使用通常用于工业中的这些类型的步骤和并入的专利中公开的方法和设备进行混合、过滤,并纺丝成中空纤维。

[0040] 本发明包括以任何顺序和/或以任何组合的以下方面/实施方案/特征:

[0041] 1. 本发明涉及一种方法,包括:

[0042] 通过将表面改性组合物的至少一部分相转变为液态来形成第一溶液,该表面改性组合物包含:

[0043] a) 至少一种聚合物或低聚物,和

[0044] b) i) 含氟调聚醇和ii) 异氰酸酯的不溶性反应副产物,

[0045] 其中所述不溶性反应副产物基本上不溶于所述聚合物或低聚物;以及

[0046] 从第一溶液中去掉存在于第一溶液中的所述不溶性反应副产物的至少一部分以获得第二溶液;

[0047] 其中所述聚合物或低聚物包括共价附接到至少一个表面活性基团的聚合物或低聚物骨架。

[0048] 2. 任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中所述第一溶液通过将所述表面改性组合物的至少一部分溶解在至少一种溶剂中形成。

- [0049] 3.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中所述第一溶液通过熔融所述表面改性组合物的所述聚合物或低聚物形成。
- [0050] 4.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中不溶性反应副产物是含氟调聚醇封端的二异氰酸酯。
- [0051] 5.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中含氟调聚醇(FTOH)为4:2FTOH、5:2FTOH、6:2FTOH、7:2FTOH、8:2FTOH、9:2FTOH、10:2FTOH或它们的组合。
- [0052] 6.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中含氟调聚醇为6:2FTOH。
- [0053] 7.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中异氰酸酯具有两个或更多个异氰酸酯官能团。
- [0054] 8.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中异氰酸酯是二异氰酸酯、三异氰酸酯或它们的组合。
- [0055] 9.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中不溶性反应副产物是不溶性三聚体反应副产物。
- [0056] 10.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中a)是具有包括聚氨酯和氟化端基的聚合物骨架的聚合物。
- [0057] 11.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中a)是具有约8,500至约20,000,或约4,000至约15,000的分子量的聚合物。
- [0058] 12.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中a)为SMM1、SMM2、SMM3、SMM4、SMM5、SMM6、SMM7、SMM8、SMM9、SMM10、SMM11、SMM12、SMM13或SMM14或其任何组合。
- [0059] 13.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中至少一种溶剂以使得不溶性反应副产物按表面改性组合物的重量计以小于10重量%的量溶解于第一溶液中的量存在。
- [0060] 14.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中至少一种溶剂以使得不溶性反应副产物按表面改性组合物的重量计以小于1重量%的量溶解于第一溶液中的量存在。
- [0061] 15.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中该溶剂为二甲基乙酰胺(DMAC)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲亚砜(DMSO)、四氢呋喃(THF)、N-乙基吡咯烷酮、N-辛基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺(DMF)、丁内酯或其任何组合中的至少一种。
- [0062] 16.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中去除包括过滤、离心或其它液-固分离手段。
- [0063] 17.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中不溶性反应副产物以按表面改性组合物的重量计小于5重量%的量存在于第二溶液中。
- [0064] 18.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中基本上不溶包括在聚合物或低聚物中小于10重量%的溶解度。
- [0065] 19.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中聚合物或低聚物是带有附接到聚合物或低聚物的末端位置的氟化物化合物的几种聚氨酯中的一种或组合。
- [0066] 20.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中聚合物或低聚物是能够改善聚合物表面的血液相容性的材料。
- [0067] 21.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中能够改善聚合物表面的血

液相容性的材料的聚合物或低聚物是SMM(表面改性大分子)或SMA(表面改性添加剂)。

[0068] 22.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:

[0069] 表面改性组合物包含以相对于存在于第一溶液中的表面复合肥物的总重量约50重量%至约99重量%的量的聚合物或低聚物。

[0070] 23.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:

[0071] 表面改性组合物包含以相对于存在于第一溶液中的表面复合肥物的总重量约1重量%至约50重量%的量的不溶性反应副产物。

[0072] 24.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:

[0073] 按第一溶液的总重量计,第一溶液中的聚合物或低聚物的重量%与不溶性反应副产物的重量%的比率分别在约1:1至约99:1的范围内。

[0074] 25.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:

[0075] 按第一溶液的总重量计,第一溶液含有约0重量%至约90重量%的量的DMAC。

[0076] 26.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:

[0077] 按第一溶液的总重量计,第一溶液中存在的DMAC和表面复合肥物的总重量在约0重量%至20重量%的范围。

[0078] 27.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:

[0079] 按第一溶液的总重量计,第一溶液含有约0重量%至约50重量%的量的DMAC。

[0080] 28.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:

[0081] 按存在于第一溶液中的溶剂的总重量计,第一溶液含有约0重量%至75重量%的量的DMAC。

[0082] 29.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:

[0083] DMAC是存在于第一溶液中的唯一溶剂。

[0084] 30.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:

[0085] 按第一溶液的总重量计,第一溶液含有约10重量%至约100重量%的量的表面改性组合物。

[0086] 31.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:

[0087] 表面改性组合物是存在于第一溶液中的唯一非溶剂组分。

[0088] 32.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:

[0089] 在第二溶液中,聚合物或低聚物按第二溶液的总重量计以约5重量%至约99.9重量%的量而存在。

[0090] 33.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:

[0091] 在第二溶液中,按第二溶液的总重量计,聚合物或低聚物的重量%与不溶性反应副产物的重量%的比率分别在约50:1至约999:1的范围内。

[0092] 34.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:

[0093] 所述去除去除了存在于第一溶液中的不溶性反应副产物的总重量的约1重量%至100重量%。

[0094] 35.本发明进一步涉及一种方法,包括:

[0095] 通过将表面复合肥物的至少一部分溶解在二甲基乙酰胺(DMAC)中来形成第一溶液,该表面改性组合物包含:

- [0096] a)
- [0097] 至少一种聚合物或低聚物,和
- [0098] b)
- [0099] i) 含氟调聚醇和ii) 异氰酸酯的不溶性反应副产物;
- [0100] 其中所述不溶性反应副产物基本上不溶于DMAC;以及
- [0101] 从第一溶液中去掉存在于第一溶液中的所述不溶性反应副产物的至少一部分以
获得第二溶液;
- [0102] 其中所述聚合物或低聚物包括共价附接到至少一个表面活性基团的聚合物或低
聚物骨架。
- [0103] 36.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,进一步包括:
- [0104] 将第二溶液与附加量的DMAC组合以获得稀释的溶液;
- [0105] 将稀释的溶液与基础聚合物组合以获得混合物;和
- [0106] 过滤混合物以获得纺丝原液。
- [0107] 37.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中基础聚合物是聚砜 (PSF)、
聚醚砜 (PES)、聚芳砜 (PAS)、聚芳醚砜 (PAES)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚丙烯腈 (PAN) 或其任
何共聚物中的至少一种。
- [0108] 38.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:
- [0109] 按稀释的溶液的总重量计,稀释的溶液含有约50重量%至约99重量%的量的
DMAC。
- [0110] 39.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:
- [0111] 按稀释的溶液的总重量计,存在于稀释的溶液中的DMAC和表面改性组合物的总重
量在约50%至100%的范围内。
- [0112] 40.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:
- [0113] 按稀释的溶液的总重量计,稀释的溶液含有以约50重量%至约75重量%的量的
DMAC。
- [0114] 41.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:
- [0115] 按存在于稀释的溶液中的溶剂的总重量计,稀释的溶液含有以约1重量%至100重
量%的量的DMAC。
- [0116] 42.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:
- [0117] DMAC是存在于稀释的溶液中的唯一溶剂。
- [0118] 43.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:
- [0119] 按稀释的溶液的总重量计,稀释的溶液含有约0.1重量%至约15重量%的量的表
面改性组合物。
- [0120] 44.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:
- [0121] 按存在于稀释的溶液中的非溶剂组分的总重量计,稀释的溶液含有约0.1重量%
至100重量%的量的表面改性组合物。
- [0122] 45.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:
- [0123] 表面改性组合物是存在于稀释的溶液中的唯一非溶剂组分。
- [0124] 46.任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法,其中:

[0125] 基础聚合物包括聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 和聚砜 (PS) 的混合物。

[0126] 47. 任何前述或以下实施方案/特征/方面的方法, 进一步包括使纺丝原液与沉淀流体接触以沉淀纺丝原液。

[0127] 本发明可以包括如在句子和/或段落中阐述的以上和/或以下的这些各种特征或实施方案的任何组合。本文公开的特征的任何组合被认为是本发明的一部分, 并且不意图限制关于可组合的特征。

[0128] 申请人具体地引入了本公开中所有引用的参考文献的全部内容。此外, 当将量、浓度或其它值或参数给出为范围、优选范围或上优选值和下优选值的列表时, 将理解为具体公开了由任何一对任何上限或优选值和任何下限或优选值形成的所有范围, 无论是否分别公开范围。在本文列举数值范围的情况下, 除非另有说明, 该范围旨在包括其端点, 以及该范围内的所有整数和分数。不希望本发明的范围限于在限定范围时叙述的具体值。

[0129] 考虑到本文公开的本发明的说明书和实践, 本发明的其它实施方案对于本领域技术人员将是清楚的。本说明书和实施例仅被认为是示例性的, 本发明的真实范围和精神由所附权利要求及其等同物指示。

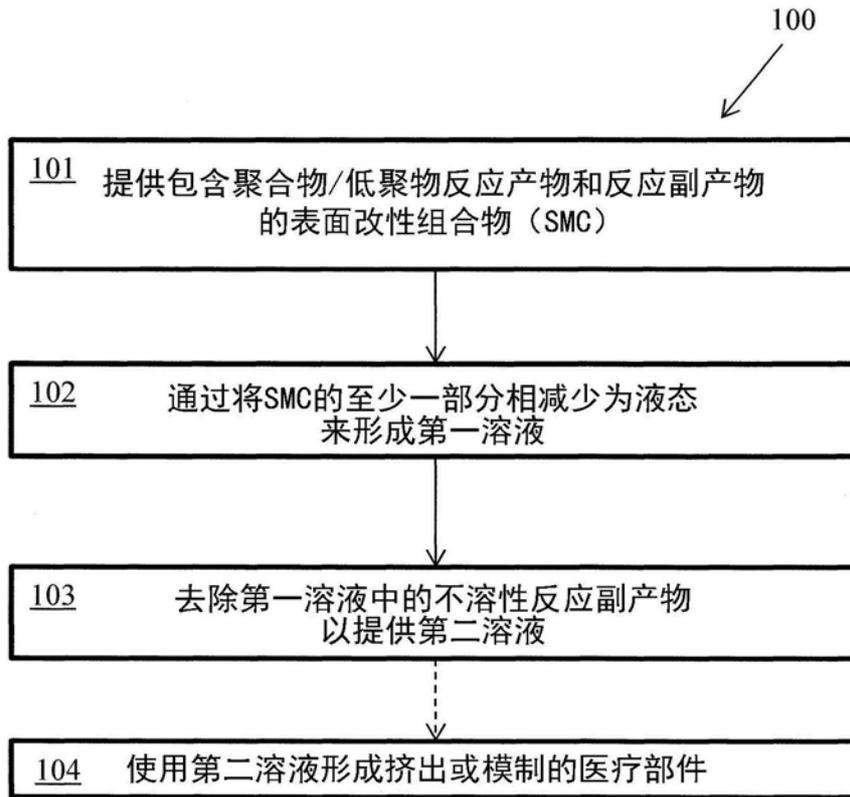


图1

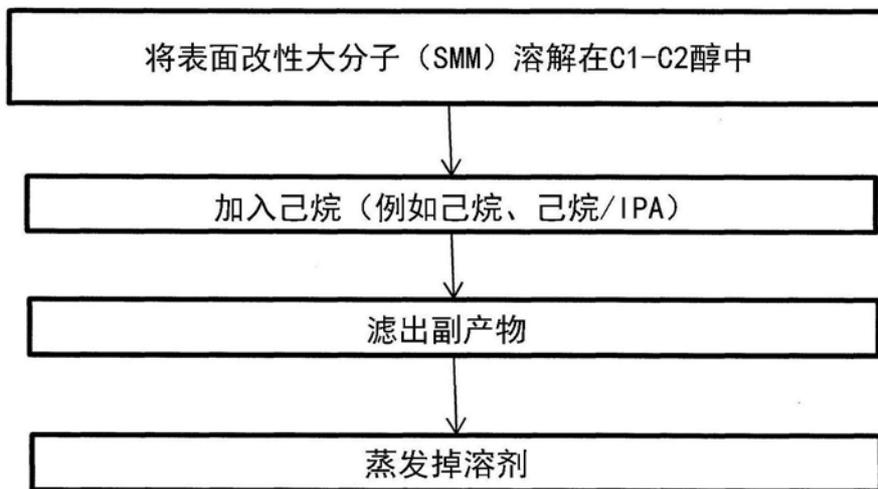


图2现有技术

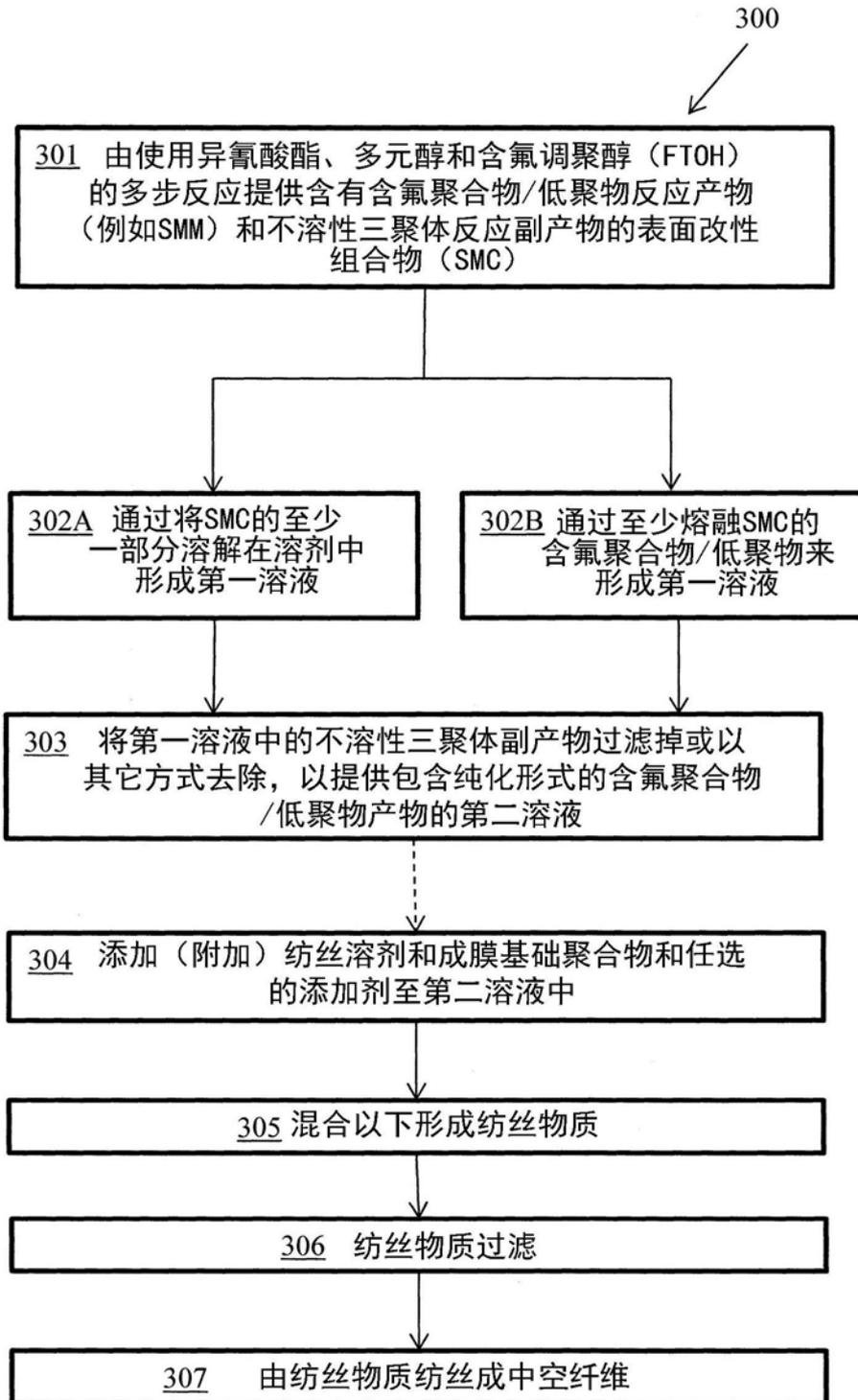
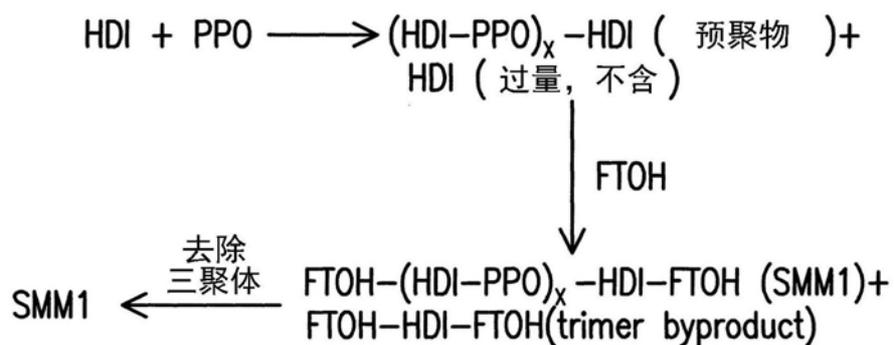


图3

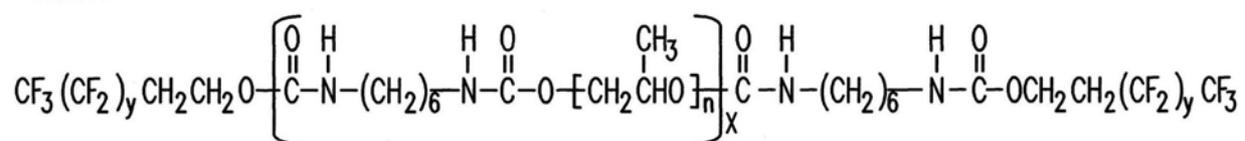


HDI=六亚甲基而异氰酸酯

PPO=聚环氧丙烷

FTOH= 1H, 1H, 2H, 2H全氟-1-辛醇

SMM1:



三聚体:

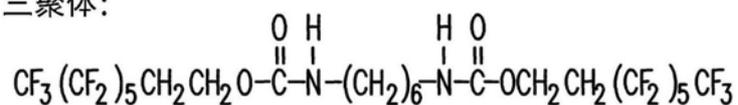


图4

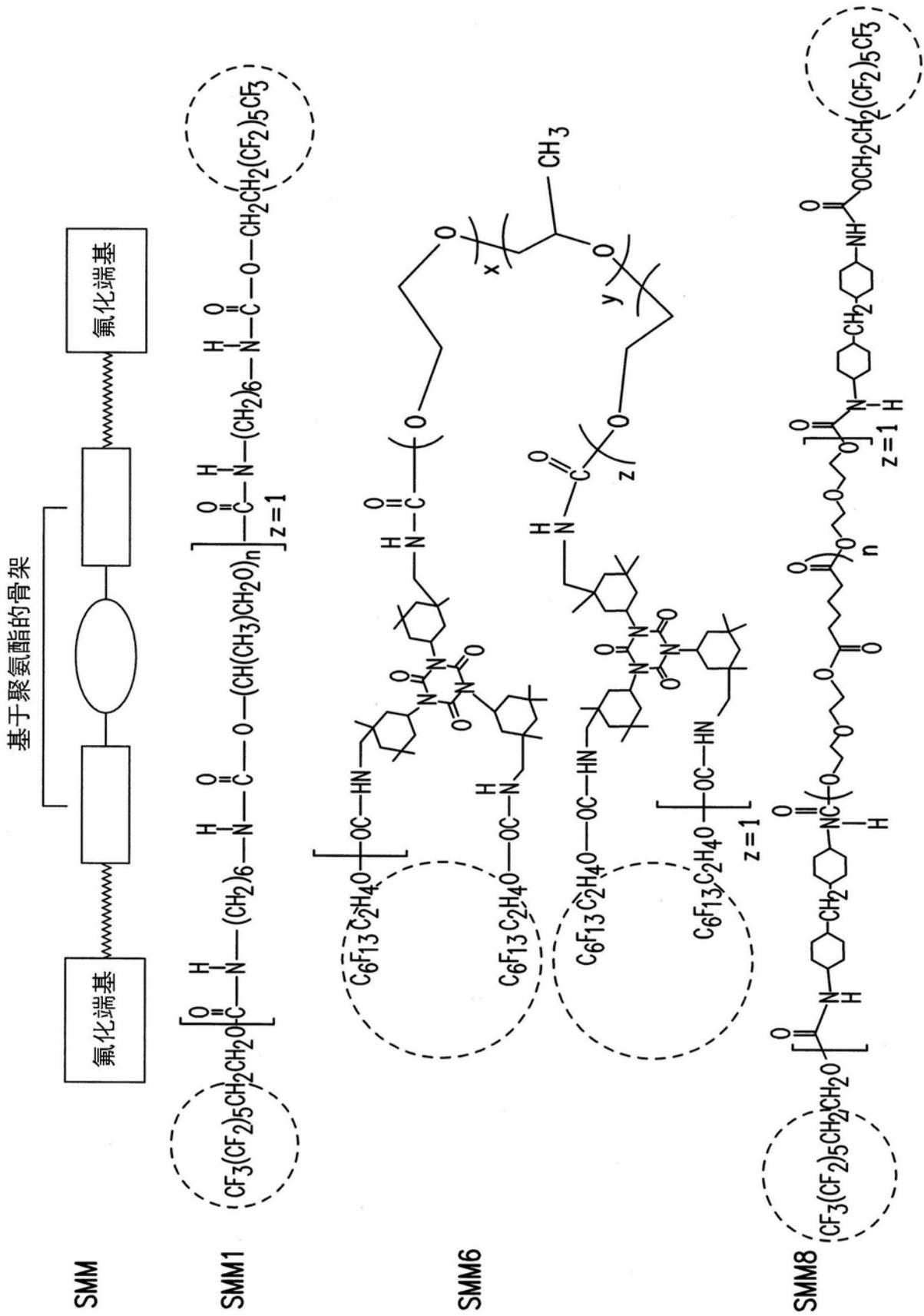


图5