

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1001973

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1001973

51 Int.Cl.⁶
B01D69/12, B01D71/60

22 Ingediend: 21.12.95

41 Ingeschreven:
24.06.97

73 Octrooihouder(s):
Stork Friesland B.V. te Gorredijk.

47 Dagtekening:
24.06.97

72 Uitvinder(s):
Arie Zwijnenburg te Oldekerk
Jan Willem de Rijk te Drachten
Casper Johannes Nicolaas Rekers te
Hardenberg

45 Uitgegeven:
01.08.97 I.E. 97/08

74 Gemachtigde:
Drs. F. Barendregt c.s. te 2280 GE Rijswijk.

54 **Semipermeabel composietmembraan.**

57 De uitvinding heeft betrekking op een semipermeabel composietmembraan omvattende een microporeuze drager voorzien van een semipermeabel microporeus dragermembraan, die aan ten minste één zijde is voorzien van een voor water doorlaatbare polymeerlaag, welke polymeerlaag het grensvlakpolymerisatieproduct bevat van een amine-eindstandig dendrimeer, en een daarmee polymeriserende verbinding. Als amine-eindstandige dendrimeren worden volgens de uitvinding poly(alkyleen-imine) dendrimeren toegepast. Deze dendrimeren bezitten bij voorkeur eindstandige primaire en/of secundaire aminegroepen. In het bijzonder wordt een 1,4-diaminobutaan 4]: (1-azabutylideen)^{x-4}: propylamine, of proyl-N-alkyl-amine, waarin x = 4, 8, 16, 32 of 64 toegepast.
Doelmatig is de met het dendrimeer polymeriserende verbinding gekozen uit de groep bestaande uit een carbonzuur of carbonzuurderivaat, een sulfonzuur of sulfonzuurderivaat, en een isocyanaatverbinding.
De uitvinding heeft eveneens betrekking op een werkwijze ter vervaardiging van een semipermeabel composietmembraan, alsmede op de toepassing van een dendrimeer zoals hierboven omschreven voor de vervaardiging van een dergelijk composietmembraan.

NL C 1001973

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Korte aanduiding: Semipermeabel composietmembraan.

De uitvinding heeft betrekking op een semipermeabel composietmembraan omvattende een microporeuze drager voorzien van een semipermeabel microporeus dragermembraan, die aan tenminste één zijde is voorzien van een voor water doorlaatbare
5 polymeerlaag.

Een dergelijk membraan is bekend uit het Amerikaanse octrooischrift 4.885.091. Meer in het bijzonder heeft deze publikatie betrekking op een chloorresistent semipermeabel membraan dat een polyamide laag bezit die is gevormd door
10 grensvlakcondensatie van een aromatisch carbonzurchloride met een aromatisch polyamine dat een chloorsubstituent bezit aan de aromatische ring, en is gekozen uit 4-chloor-m-fenyleendiamine, 5-chloor-m-fenyleendiamine. Een dergelijk membraan is geschikt voor het ontzouten van brak water of zeewater.

15 Voorts is een composietmembraan van het hierboven aangegeven type bekend uit het Amerikaanse octrooischrift 4.876.009, waarbij de polymeerlaag het reactieproduct bevat van een tetrakis-aminomethylverbinding met formule $C(NHMe)_4$ met een aromatisch polyacylhalogenide met formule
20 $Ar(COX)_n$, waarin Me: methyl, Ar: aryl, X: halogenide is, en $n = 2$ of 3 is.

Een composietmembraan bestaande uit een microporeuze drager en een daarop aangebrachte polymeerlaag is voorts bekend uit het Amerikaanse octrooischrift 4.828.708, waarbij de
25 polymeerlaag is gevormd door grensvlakcondensatie van een aromatisch polycarbonzuur en een mengsel van isoftaloylchloride en trimesoylchloride. Een dergelijk membraan kan worden toegepast in omgekeerde osmose-systemen.

Gevonden is nu een nieuwe groep van semipermeabele
30 composietmembranen die zijn voorzien van een polymeerlaag met zodanige samenstelling dat het membraan kan worden toegepast voor omgekeerde osmose, of nanofiltratiedoeleinden.

Het semipermeabele composietmembraan volgens de uitvinding wordt gekenmerkt doordat dat de polymeerlaag het grensvlakpolyme-
35 risatieproduct bevat van een amine-eindstandig dendrimeer, en

een daarmee polymeriserende verbinding.

Opgemerkt wordt dat onder een dendrimeer een macromolecuul wordt verstaan dat een nog grotere concentratie van functionele groepen per volume-eenheid van het polymeer-macromolecuul bezit
5 alsmede een uniformere verdeling van deze functionele polymeren in de uitwendige gebieden van het macromolecuul dan bij andere bekende stervormige polymeren het geval is.

Doelmatig zijn volgens de uitvinding als amine-eindstandige dendrimeren poly(alkyleen-imine) dendrimeren toegepast.
10 Deze dendrimeren bezitten bij voorkeur eindstandige primaire en/of secundaire aminegroepen.

De polymeerlaag in het composietmembraan volgens de uitvinding is bij voorkeur gebaseerd op een amine-eindstandig poly (iminopropaan-1,3-diyl) dendrimeer, meer in het bijzonder
15 een 1,4-diaminobutaan 4]: (1-azabutylideen)^x: propylamine, of propyl-N-alkyl-amine, waarin x = 4, 8, 16, 32 of 64.

Aldus samengestelde omgekeerde osmose composietmembranen bezitten een flux van ten minste 40 l/m².h en een zoutretentie van ten minste 95% onder standaardcondities.

20 Doelmatig is de met het dendrimeer polymeriserende verbinding gekozen uit de groep bestaande uit een met een amine reactief carbonzuur of carbonzuurderivaat, een sulfonzuur of sulfonzuurderivaat, en een isocyanaatverbinding.

Het toegepaste carbonzuurderivaat is volgens een
25 doelmatige uitvoeringsvorm van de uitvinding gekozen uit de groep, bestaande uit isoftaloylchloride, tereftaloylchloride, trimesoylchloride en thiadizoolpolyzuurderivaten zoals thiadiazooldicarbonzuurhalogeniden. Als thiadiazooldicarbonzuurhalogenide wordt bij voorkeur 1,2,5-thiadiazool-3,4-dicarbonzuur-
30 chloride toegepast. Uiteraard kunnen ook andere meerwaardige zuurhalogeniden worden toegepast, zoals bijvoorbeeld thionylchloride.

Bij toepassing van een sulfonzuurderivaat is dit bij voorkeur gekozen uit de 2- of 3-waardige sulfonylchlorides,
35 in het bijzonder 1,3,5-benzeentrisulfonzuurchloride of 4,4' difenyldisulfonylchloride.

In plaats van een carbonzuur- of sulfonzuurderivaat kan

echter ook een meerwaardige isocyanaatverbinding worden toegepast, zoals tolueendiisocyanaat.

Het semipermeabele microporeuze dragermembraan voor de toplaat is bij voorkeur een polysulfon-, polyethersulfon-,
5 polyacrylonitril- of polyvinylideenfluoridemembraan. Deze lijst moet echter niet beperkend worden opgevat. Dragermembranen die zijn gevormd uit polycarbonaat, polyamiden, copolymeren van acrylonitril en vinylchloride, polyacetal, polyacrylaten, polyelectrolyt complexen en verknoopte polyvinylalcoholen kunnen
10 eveneens worden toegepast, evenals membranen die bijvoorbeeld zijn gevormd uit cellulosenitraat, celluloseacetaat, acrylcopolymeren, polyvinylchloride, en polytetrafluoretheen.

Doelmatig bezit het semipermeabele dragermembraan een laagdikte van 20 tot 200 μm , in het bijzonder ongeveer 100 μm .
15 De polyamidetoplaag daarentegen is bij voorkeur ultra-dun, dat wil zeggen bezit een dikte van 0,05 tot 1,0 μm .

De uitvinding heeft voorts betrekking op een werkwijze voor de vervaardiging van een semipermeabel composietmembraan waarbij men tenminste één zijde van een dragermateriaal voorziet
20 van een voor water doorlaatbare polymeerlaag.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit het Amerikaanse octrooischrift 4.885.091. De daarbij gevormde polyamidetoplaag is echter gevormd door grensvlakpolymerisatie van 4-(of 5-) chloor-m-fenyleendiamine met een aromatisch polycarbonzuerchloride.
25

Volgens de werkwijze volgens de uitvinding vormt men een polymeerlaag door middel van een grensvlakpolymerisatiereactie echter uit een alifatisch amine-eindstandig dendrimeer en een daarmee polymeriserende verbinding.

30 De eindstandige aminegroepen van het dendrimeer kunnen daarbij primair of secundair zijn, of een combinatie daarvan.

Bij voorkeur past men als dendrimeer een poly(alkyleenimine) dendrimeer toe, in het bijzonder een poly(propyleenimine) dendrimeer.

35 Een primaire eindstandige aminegroepen bezittend poly(propyleenimine) dendrimeer kan bijvoorbeeld worden verkregen door reactie van 1,4-diaminobutaan met acrylonitril,

zoals is beschreven in WO 95/02008. Een dergelijk dendrimeer kan door reductieve alkylering geheel of gedeeltelijk worden omgezet in dendrimeren met secundaire amine-eindgroepen.

Bij voorkeur past men als dendrimeer een 1,4-diaminobutaan [4]: (1-azabutylideen)^{x-4}: propylamine of propyl-N-alkyl-amine toe, waarin x = 4, 8, 16, 32 of 64 is.

De met het dendrimeer polymeriserende verbinding wordt bij voorkeur gekozen uit de groep, bestaande uit een met een amine reaktief carbonzuur of carbonzuurderivaat, een sulfonzuur of sulfonzuurderivaat, en een isocyanaatverbinding.

Het volgens de uitvinding toe te passen carbonzuurderivaat is doelmatig isoftaloychloride, tereftaloychloride, trimesoylchloride of een thiadiazoolpolyzuurderivaat, zoals een thiadiazooldicarbonzuurhalogenide, in het bijzonder 1,2,5-thiadiazool-3,4-dicarbonzuurchloride.

Het volgens de werkwijze der uitvinding toe te passen sulfonzuurderivaat is doelmatig gekozen uit de 2- en 3-waardige sulfonylchlorides, bij voorkeur 1,3,5-benzeentrisulfonzuurchloride of 4,4'-(fenoxybenzeen)-disulfonylchloride of 4,4'-difenyldisulfonylchloride.

De volgens de werkwijze der uitvinding toe te passen isocyanaatverbinding is doelmatig een aromatisch isocyanaat, bij voorkeur toluendiisocyanaat.

Als semipermeabele dragermembraan past men bij voorkeur een polysulfon-, polyethersulfon-, polyacrylonitril-, of polyvinylideenfluoridemembraan toe. Deze lijst moet echter niet beperkend worden opgevat, andere polymeren kunnen eveneens worden toegepast zoals hierboven is toegelicht.

De uitvinding heeft voorts betrekking op de toepassing van een 1,4-diaminobutaan [4]: (1-azabutylideen)^{x-4}: propylamine of propyl-N-alkyl-amine dendrimeer waarin x = 4, 8, 16, 32 of 64 is, voor de vervaardiging van een composietmembraan.

Een dergelijk composietmembraan kan in het bijzonder worden toegepast als membraan voor nanofiltratie of voor omgekeerde osmose.

Op verrassende wijze werd gevonden dat de composietmembranen volgens de uitvinding bij verlaging van de pH (pH < 5)

grotere fluxstromen vertonen in vergelijking met bekende membranen, terwijl de retentie vergelijkbaar bleef.

Opgemerkt wordt dat de uitvinding niet is beperkt tot een bepaald type membraan, doch dat elk type kan worden toegepast
5 zoals een vlak membraan, holle vezelmembraan of buisvormig membraan.

De uitvinding wordt hierna aan de hand van de volgende voorbeelden nader toegelicht.

VOORBEELD 1

10 Twee asymmetrische, microporeuze buisvormige polysulfon dragermembranen met een lengte van 2 meter werden ondergedompeld in een 0,25 gew.%'s waterige oplossing van DAB-dendri-(NH₂)₈ (=DAB-8, merknaam van DSM Fine Chemicals B.V., Sittard, NL, voor een diaminobutaan (amine)⁸ dendrimeer), waaraan 0,1 gew.%
15 natriumdodecylsulfaat (SDS) als oppervlakte-actief middel was toegevoegd.

Van de dragermembranen liet men de overmaat oplossing afdruipe. Men dompelde ze daarna onder in een 0,5 gew.% oplossing van trimesoylchloride (TMC) in hexaan gedurende 30
20 seconden bij kamertemperatuur. Dit leidde tot de vorming van een dunne polyamide film op het microporeuze oppervlak van de polysulfondrager. De verkregen composietmembranen ondergingen daarna een thermische behandeling in een oven gedurende 10 min. bij 80°C.

25 De aldus gevormde membranen werden getest in 1,8 meter lange testmodules bij een druk van 40 bar en bij een temperatuur van 25°C, bij pH = 6 met water dat 0,35% NaCl bevat.

De testresultaten toonden een gemiddelde flux van 64 l/m².h en een gemiddelde NaCl retentie van 98% aan.

30 VOORBEELD 2

Twee andere composietmembranen werden vervaardigd op dezelfde wijze als in Voorbeeld 1, behalve dat in plaats van een oplossing die 0,25% DAB-8 bevatte, een waterige oplossing werd toegepast die 0,75 gew.% DAB-8, 0,5 gew.% polyvinylmethylamine (PVMA) alsmede 0,02% natriumdodecylsulfaat (SDS) bevatte.
35

Testresultaten van deze membranen gaven bij pH 6,5 en 25°C een gemiddelde flux van 84 l/m².h bij 40 bar met een NaCl-

25°C een gemiddelde flux van 84 l/m².h bij 40 bar met een NaCl-retentie van 98,0%.

Toepassing van polyethyleenimine (PEI) in plaats van PVMA gaf soortgelijke resultaten.

5 VOORBEELD 3

Dit voorbeeld heeft betrekking op de toepassing van DAB-dendri-(NH₂)₄ (= DAB-4; 1,4-diaminobutaan[4]: propylamine).

Twee composietmembranen werden in hoofdzaak op dezelfde wijze als in de voorbeelden 1 en 2 vervaardigd.

10 De waterige oplossing bevatte in dit geval 0,75 gew.% DAB-4 (merknaam van DSM Fine Chemicals), 0,5 gew.% PVMA alsmede 0,02 gew.% natriumdodecylsulfate (SDS), en de organische oplossing bevatte 1,6 gew.% isoftaloylchloride (IPC) alsmede 0,06% trimesoylchloride (TMC).

15 Testresultaten onder de hierboven vermelde omstandigheden gaven een gemiddelde flux van 40 l/m².h en een NaCl-retentie van 98,9%.

VOORBEELD 4

20 Dit voorbeeld licht zowel het effect toe van de pH van de te behandelen vloeistof op de flux en de NaCl-retentiewaarden van membranen.

Membranen volgens voorbeeld 2 vertonen als functie van de pH het volgende gedrag:

	Flux (l/m ² .h) / retentie
25 pH 4,4	147 / 95,4%
pH 6,5	84 / 98,0%
pH 10,9	58 / 88,3%

Composietmembranen volgens de uitvinding vertonen derhalve verrassenderwijze een bijzonder gedrag in hun reactie met de zuurgraad van de te behandelen vloeistof. Gevonden werd dat 30 er met name een sterke invloed is op de waterflux. Zo blijkt bij dergelijke membranen bij het verlagen van de pH (pH < 5) een onverwacht grotere fluxstroom op te treden in vergelijking met gebruikelijke membranen, terwijl de invloed van de zuurgraad op de retentiewaarde beperkt is.

Zo is in bijgaande figuur een membraan volgens de uitvinding vergeleken met een WFC 0995 membraan, zoals beschreven is in NL-A-84.02647.

Een membraan volgens de uitvinding is derhalve bijzonder
5 geschikt voor behandeling van zure voedingen.

C O N C L U S I E S

1. Semipermeabel composietmembraan omfattende een micro-poreuze drager voorzien van een semipermeabel microporeus dragermembraan, die aan tenminste één zijde is voorzien van een voor water doorlaatbare polymeerlaag, **met het kenmerk**, dat
5 de polymeerlaag het grensvlakpolymerisatieprodukt omvat van een amine-eindstandig dendrimeer, en een daarmee polymeriserende verbinding.
2. Semipermeabel composietmembraan volgens conclusie 1, **met het kenmerk**, dat het amine-eindstandige dendrimeer een
10 poly(alkyleen-imine) dendrimeer is.
3. Semipermeabel composietmembraan volgens conclusie 1 of 2, **met het kenmerk**, dat het amine-eindstandige dendrimeer een poly(alkyleen-imine) dendrimeer met primaire aminegroepen is.
4. Semipermeabel composietmembraan volgens een of meer der
15 conclusies 1 tot 3, **met het kenmerk**, dat het amine-eindstandige dendrimeer een poly(alkyleen-imine) dendrimeer met secundaire aminegroepen is.
5. Semipermeabel composietmembraan volgens conclusie 3, **met het kenmerk**, dat het poly(alkyleen-imine) dendrimeer met
20 primaire aminegroepen een propyleen-imine dendrimeer met primaire aminegroepen is.
6. Semipermeabel composietmembraan volgens conclusie 4, **met het kenmerk**, dat het poly(alkyleen-imine) dendrimeer met secundaire aminegroepen een propyleen-imine dendrimeer met
25 secundaire aminegroepen is.
7. Semipermeabel composietmembraan volgens een of meer der conclusies 1, 2, 3 en 5, **met het kenmerk**, dat het dendrimeer een 1,4-diaminobutaan [4]: (1-azabutylideen)^x: propylamine is waarin x = 4, 8, 16, 32 of 64 is.
- 30 8. Semipermeabel composietmembraan volgens een of meer der conclusies 1, 2, 4 en 6, **met het kenmerk**, dat het dendrimeer een 1,4-diamino [4]; (1-azabutylideen)^x: propyl-N-alkylamine is, waarin x = 4, 8, 16, 32 of 64 is.
9. Semipermeabel composietmembraan volgens een of meer der

conclusies 1 tot 8, **met het kenmerk**, dat de met het dendrimeer polymeriserende verbinding is gekozen uit de groep, bestaande uit een carbonzuur of carbonzuurderivaat, een sulfonzuur of sulfonzuurderivaat, en een isocyanaatverbinding.

5 10. Semipermeabel composietmembraan volgens conclusie 9, **met het kenmerk**, dat het carbonzuurderivaat is gekozen uit de groep, bestaande uit isoftaloychloride, tereftaloylchloride, trimesoylchloride en thiadiazoolpolyzuurderivaten.

10 11. Semipermeabel composietmembraan volgens conclusie 10, **met het kenmerk**, dat de thiadiazoolpolyzuurderivaten zijn gekozen uit de thiadiazoordicarbonzuurhalogeniden, bij voorkeur 1,2,5-thiadiazool-3,4-dicarbonzuurchloride.

15 12. Semipermeabel composietmembraan volgens conclusie 9, **met het kenmerk**, dat het sulfonzuurderivaat is gekozen uit de 2- of 3-waardige sulfonylchlorides, bij voorkeur 1,3,5-benzeen-trisulfonzuurchloride, 4,4'-(fenoxybenzeen)-disulfonylchloride of 4,4'-difenyl-disulfonylchloride.

20 13. Semipermeabel composietmembraan volgens conclusie 9, **met het kenmerk**, dat de isocyanaatverbinding een aromatisch isocyanaat, bij voorkeur tolueendiisocyanaat is.

14. Semipermeabel composietmembraan volgens een of meer der voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat het semipermeabele dragermembraan een polysulfon-, polyethersulfon-, polyacrylonitril-, of polyvinylideenfluoridemembraan is.

25 15. Semipermeabel composietmembraan volgens een of meer der voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat de semipermeabele dragermembraan een dikte van 20 tot 200 μm , in het bijzonder ongeveer 100 μm , en de voor water doorlaatbare polymeerlaag een dikte van 0,05 tot 1 μm bezit.

30 16. Semipermeabel composietmembraan volgens een of meer der voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat het membraan bij omgekeerde osmose een flux vertoont van ten minste 120 l/m².h en een NaCl-retentie van ten minste 95% bij een pH van de voeding kleiner dan 5,0.

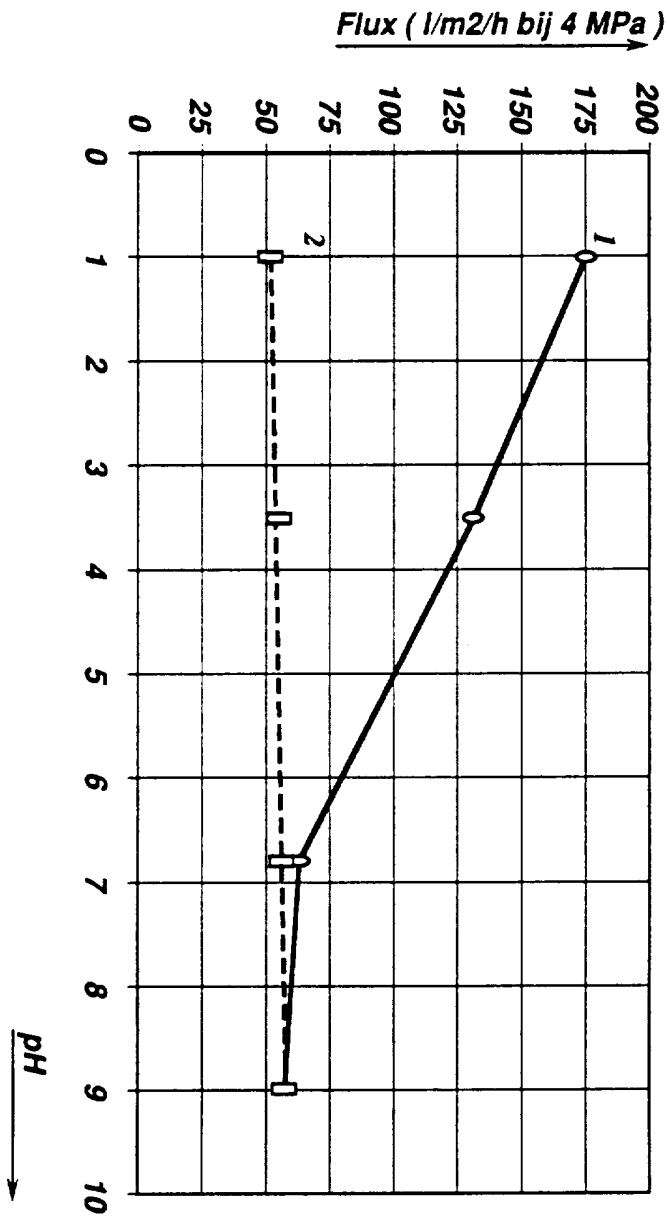
35 17. Werkwijze voor de vervaardiging van een semipermeabel composietmembraan waarbij men een semipermeabel dragermembraan aan tenminste één zijde voorziet van een voor water doorlaatbare

polymeerlaag, **met het kenmerk**, dat men de polymeerlaag vormt door middel van een grensvlakpolymerisatiereactie tussen een amine-eindstandig dendrimeer en een daarmee polymeriserende verbinding.

- 5 18. Werkwijze volgens conclusie 15, **met het kenmerk**, dat het amine-eindstandige dendrimeer een poly(alkyleen-imine) dendrimeer is.
19. Werkwijze volgens conclusie 17 of 18, **met het kenmerk**, dat het amine-eindstandige dendrimeer een poly(alkyleen-imine)
- 10 dendrimeer met primaire aminegroepen is.
20. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 17 of 18, **met het kenmerk**, dat het amine-eindstandige dendrimeer een poly(alkyleen-imine) dendrimeer met secundaire aminegroepen is.
- 15 21. Werkwijze volgens conclusie 19, **met het kenmerk**, dat het poly(alkyleen-imine) dendrimeer met primaire aminegroepen een propyleen-imine dendrimeer met primaire aminegroepen is.
22. Werkwijze volgens conclusie 20, **met het kenmerk**, dat het poly(alkyleen-imine) dendrimeer met secundaire aminegroepen
- 20 een propyleen-imine dendrimeer met secundaire aminegroepen is.
23. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 17, 18, 19 en 21, **met het kenmerk**, dat het dendrimeer een 1,4-diaminobutaan [4]: (1-azabutylideen)^x: propylamine is waarin x = 4, 8, 16, 32 of 64 is.
- 25 24. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 17, 18, 20 en 22, **met het kenmerk**, dat het dendrimeer een 1,4-diaminobutaan [4]: (1-azabutylideen)^x:propyl-N-alkyl-amine is waarin x = 4, 8, 16, 32 of 64.
25. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 17 tot 23,
- 30 **met het kenmerk**, dat de met het dendrimeer polymeriserende verbinding wordt gekozen uit de groep, bestaande uit een carbonzuur of carbonzuurderivaat, een sulfonzuur of sulfonzuurderivaat, en een isocyanaatverbinding.
26. Werkwijze volgens conclusie 25, **met het kenmerk**, dat
- 35 het carbonzuurderivaat wordt gekozen uit de groep, bestaande uit isoftaloychloride, tereftaloylchloride, trimesoylchloride en thiadiazoolpolyzuurderivaten.

27. Werkwijze volgens conclusie 26, **met het kenmerk**, dat de thiadiazoolpolyzuurderivaten worden gekozen uit de thiadiazooldicarbonzuurhalogeniden, bij voorkeur 1,2,5-thiadiazool-3,4-dicarbonzuurchloride
- 5 28. Werkwijze volgens conclusie 25, **met het kenmerk**, dat het sulfonzuurderivaat wordt gekozen uit de 2- en 3-waardige sulfonylchlorides, bij voorkeur 1,3,5-benzeentrisulfonzuurchloride, 4,4'-(fenoxybenzeen)-disulfonylchloride of 4,4'-difenyldisulfonylchloride.
- 10 29. Werkwijze volgens conclusie 25, **met het kenmerk**, dat de isocyanaatverbinding een aromatisch isocyanaat, bij voorkeur toluendiisocyanaat is.
30. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 17 tot 29, **met het kenmerk**, dat men als semipermeabele dragermembraan een
- 15 polysulfon-, polyethersulfon-, polyacrylonitril-, of polyvinylideenfluoridemembraan toepast.
31. Toepassing van een 1,4-diaminobutaan [4]: (1-azabutyli-deen)^{x4}: propylamine dendrimeer waarin x = 4, 8, 16, 32 of 64 is, voor de vervaardiging van een composietmembraan.
- 20 32. Toepassing van een 1,4-diaminobutaan [4]: (1-azabutyli-deen)^{x4} : propyl-N-alkyl-amine dendrimeer waarin x = 4, 8, 16, 32 of 64 is voor de vervaardiging van een composietmembraan.
33. Toepassing van een membraan volgens conclusie 31 of 32 als membraan voor nanofiltratie.
- 25 34. Toepassing van een membraan volgens conclusie 31 of 32 als membraan voor omgekeerde osmose.
35. Toepassing van een membraan volgens conclusie 31 of 32 voor de behandeling van zure voedingen.

Flux vs. pH van composietmembranen



- 1. Membraan volgens uitvinding
- 2. Membraan volgens NL-A-8402647

10 01973.

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde 955162/TK
Nederlandse aanvrage nr. 1001973	Indieningsdatum 21 december 1995
	Ingeroepen voorrangsdatum
Anvrager (Naam) STORK FRIESLAND B.V.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type 21 december 1995	Door de instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 26949 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij bepaling van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale classificatie (IPC) Int. Cl. ⁶ : B 01 D 69/12, B 01 D 67/00, B 01 D 71/60	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int. Cl. ⁶	B 01 D
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. <input type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1001973

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 B01D69/12 B01D67/00 B01D71/60

Volgens de Internationale Classificatie van octrooiën (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 6 B01D

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	US,A,3 951 815 (WRASIDLO) 20 April 1976 zie samenvatting; conclusies 1-5,8,10,11,13 zie kolom 3, regel 7 - kolom 4, regel 17 zie voorbeeld I ---	1-4,9, 10, 12-15, 17-20, 25,26, 28-30
A	US,A,4 876 009 (MCCRAY) 24 Oktober 1989 in de aanvraag genoemd zie het gehele document ---	1,9,10, 14,15, 25,26,30
	-/--	

Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

- 'A' document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- 'E' eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- 'L' document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- 'O' document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
- 'P' document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

- 'T' later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt
- 'X' document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten
- 'Y' document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt
- '&' document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

26 Augustus 1996

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Hoornaert, P

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN		
Categorie	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	<p>US,A,4 631 337 (TOMALIA) 23 December 1986 zie samenvatting; conclusies 1,13-15 zie kolom 2, regel 31 - regel 39 zie kolom 3, regel 6 - regel 20 zie kolom 4, regel 36 - regel 38 zie kolom 5, regel 58 - regel 64 zie kolom 13, regel 6 - regel 19 ---</p>	1-6
A	<p>WO,A,95 02008 (DSM NV) 19 Januari 1995 in de aanvraag genoemd zie samenvatting; conclusie 1 zie bladzijde 3, regel 5 - regel 9 zie bladzijde 5, regel 14 - regel 15 zie bladzijde 10, regel 10 - regel 14 ---</p>	1-8,31
A	<p>WO,A,93 14147 (DSM NV) 22 Juli 1993 zie samenvatting; conclusie 1 zie bladzijde 1, regel 20 zie bladzijde 2, regel 11 - regel 29 zie bladzijde 3, regel 39 zie bladzijde 9, regel 20 - regel 24 zie bladzijde 12, regel 5 - regel 19 ---</p>	1-8,31
A	<p>WO,A,95 20619 (DSM NV) 3 Augustus 1995 zie samenvatting; conclusies 1,4 zie bladzijde 16, regel 10 ---</p>	1-8,31
A	<p>ANGEW. CHEM. INT. ED. ENGL., deel 32, nr. 9, 1993, WEINHEIM, DE, bladzijden 1308-1311, XP002011651 ELLEN M.M. DE BRABANDER: "Poly(propylene imine) Dendrimers: Large-Scale Synthesis by Heterogeneously Catalyzed Hydrogenations" zie het gehele document -----</p>	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1001973

In het rapport genoemd octrooigeeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US-A-3951815	20-04-76	GEEN	
US-A-4876009	24-10-89	AU-B- 613224 AU-B- 3955889 CA-A- 1325142 DE-D- 68910465 DE-T- 68910465 EP-A- 0365126 ES-T- 2045454 JP-A- 2258038 NO-C- 174034	25-07-91 26-04-90 14-12-93 09-12-93 03-03-94 25-04-90 16-01-94 18-10-90 09-03-94
US-A-4631337	23-12-86	US-A- 4507466 AT-T- 119177 AU-B- 560604 AU-B- 2435484 CA-A- 1244586 DE-D- 3486372 DE-T- 3486372 DE-T- 608908 DE-T- 671429 EP-A- 0115771 EP-A- 0608908 EP-A- 0671429 JP-A- 6093097 JP-B- 7042352 JP-B- 6070132 WO-A- 8402705 US-A- 4558120 US-A- 4568737 US-A- 4737550	26-03-85 15-03-95 09-04-87 02-08-84 08-11-88 06-04-95 29-06-95 14-06-95 15-02-96 15-08-84 03-08-94 13-09-95 05-04-94 10-05-95 07-09-94 19-07-84 10-12-85 04-02-86 12-04-88
WO-A-9502008	19-01-95	BE-A- 1007260 AU-B- 7391494 CZ-A- 9600038 EP-A- 0707611 FI-A- 960080 HU-A- 72476 NO-A- 960006 PL-A- 312435	02-05-95 06-02-95 17-04-96 24-04-96 08-01-96 29-04-96 06-03-96 29-04-96

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1001973

In het rapport genoemd octrooigescrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
WO-A-9502008		US-A- 5530092	25-06-96
WO-A-9314147	22-07-93	NL-A- 9200043 AT-T- 134203 AU-B- 3369193 BG-A- 98106 BR-A- 9303946 CA-A- 2105967 CZ-A- 9301884 DE-D- 69301554 EP-A- 0575596 ES-T- 2085144 HU-A,B 66443 JP-T- 6506501 NZ-A- 246697 SK-A- 97893 US-A- 5530092	02-08-93 15-02-96 03-08-93 15-07-94 02-08-94 14-07-93 13-04-94 28-03-96 29-12-93 16-05-96 28-11-94 21-07-94 21-12-95 11-05-94 25-06-96
WO-A-9520619	03-08-95	US-A- 5530092	25-06-96