(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 692 33 584 T2** 2006.08.10

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 911 074 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **692 33 584.6**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 121 352.3**
(96) Europäischer Anmeldetag: **13.03.1992**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.04.1999**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **21.12.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.08.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***B01D 69/02*** (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
674907 **26.03.1991** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, ES, FR, GB, IT, SE

(73) Patentinhaber:
Pall Corp., East Hills, N.Y., US

(72) Erfinder:
Zepf, Robert F., Solana Beach, US

(74) Vertreter:
Fechner, J., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 53773 Hennef

(54) Bezeichnung: **Ultraporöse und mikroporöse Membranen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1. Technisches Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ultraporöse und mikroporöse Membranen, die nützlich sind bei Materialtrennungen durch Filtrieren, Dialyse und dergl., und als Träger und Einschlußmedien für Materialien und verwandte Anwendungen. Insbesondere betrifft sie hochasymmetrische, integrale Membrane mit einer Haut und einer porösen Unterstruktur oder einem Trägerbereich.

2. Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Eine große Vielfalt von Polymermembranen ist bekannt und hat eine weite Anwendbarkeit in verschiedenen Verwendungen erreicht. Solche Membrane sind charakterisiert durch eine Vielzahl von Eigenschaften und Merkmalen, und die Auswahl einer Membran für eine besondere Anwendung ist im allgemeinen eine Funktion der benötigten oder gewünschten Eigenschaften.

[0003] Die charakteristische Eigenschaft von Belang für die meisten Anwendungen ist der wirksame Kontrollporendurchmesser, welcher definiert, welche Materialien durch die Membran hindurchgehen und welche zurückgehalten werden. Ultraporöse Membrane sind im allgemeinen solche mit einem wirksamen Kontrollporendurchmesser von weniger als etwa 0,050 Mikrometer (oder manchmal vermutlich weniger als etwa 0,025 Mikrometer) bis hinunter zu 0,005 Mikrometern, was der Größenbereich eines Moleküls von beispielsweise einfachen Zuckern und dergl, ist. Mikroporöse Membrane sind solche mit wirksamen Grenzporendurchmessern, die größer sind als bei den ultraporösen Membranen, normalerweise größer als etwa 0,050 Mikrometer bis zu etwa einem Mikrometer, oder gelegentlich mehr.

[0004] In der vorliegenden Anmeldung wird der Begriff „Porendurchmesser" zur Angabe der Größe der Hautporen oder Kontrollporen einer Membran verwendet. Es ist nicht beabsichtigt, nahezulegen, dass alle Poren kreisförmig sind und in der Tat sind es die meisten von ihnen nicht, wie der Durchschnittsfachmann verstehen wird und wie die **Fig. 2** darstellt.

[0005] Membrane mit kleineren Poren reichen bis in das Umkehrosmosegebiet und noch darunter in das Gastrennungsgebiet. Umkehrosmosemembrane werden unter hohen angewandten Druckdifferenzen, die ausreichend sind, um den osmotischen Druck zu überwinden, für ionische Trennungen verwendet, und sie sollen manchmal abhängig sein von einem Mechanismus, der oft als intermolekulare Lösung charakterisiert wird. Solche Membrane haben eine dichte, nicht-poröse Oberflächenhaut, und funktionieren durch Wirkungen, die von siebartigen Eigenschaften abhängen. Als ein unterscheidendes Merkmal ist die Umkehrosmose im wesentlichen Teil abhängig von der Osmolarität einer Lösung als einer Determinante der Trenneigenschaften des Umkehrosmosevorgangs, während ultraporöse und mikroporöse Membrane Materialien passieren lassen oder zurückhalten im wesentlichen auf der Basis ihrer Größe bei einer angewandten Druckdifferenz, welche im allgemeinen weit kleiner, oft um eine Größenordnung kleiner sind als bei Umkehrosmosevorgängen, und man betrachtet sie im allgemeinen als wesentlich anders in ihrer Art. Die Gastrennungsmembrane arbeiten in molekularem Maßstab und fraktionieren Gasgemische auf Basis von Größe- und Absorption/Desorption-Merkmalen.

[0006] Eine wichtige Eigenschaft poröser Membrane ist ihre Fließdurchlässigkeit. In der Mehrzahl der Anwendungen ist es im allgemeinen wünschenswert, das größte Volumen an Beschickungsmaterial in der kürzesten Zeit wirksam zu verarbeiten. Wenn alle anderen Dinge gleich sind, ist die Wirksamkeit und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens um so höher, je höher die Fließgeschwindigkeit des Filtrats oder verwandter Materialien durch die Membran ist.

[0007] Es ist seit langem bekannt, dass Fließgeschwindigkeiten proportional zu Porendurchmessern und der Porenpopulation sind. Zusammengenommen definieren diese ein wirksames Gebiet, durch welches Flüssigkeiten passieren können. In der Praxis ist die Beziehung normalerweise sehr angenähert und hoch variabel.

[0008] Membrane können eine Haut haben oder hautlos sein, d. h. eine isotrope Struktur von einer Fläche zur anderen haben. Wenn ein gegossener Flüssigkeitsfilm einer angemessenen Polymerkonzentration in einem starken Nicht-Lösungsmittel abgeschreckt wird wie in Wasser abgeschreckte Polysulfonlösungen (oder -dispersionen), ist das Ergebnis eine „mit Haut versehene" Membran, d. h. eine mit beträchtlich kleineren Po-

ren auf der „Haut"-Seite als auf der entgegengesetzten Seite. Wenn die Abschreckflüssigkeit ein schwaches Nicht-Lösungsmittel ist, beispielsweise bei Zugabe eines Lösungsmittel zu Wasser, kann eine offenere Haut und schließlich eine hautlose Membran hergestellt werden.

[0009] Wenn eine Haut vorhanden ist, wie im allgemeinen im Falle der Gastrennung, Umkehrosmose und Ultrafiltrationsmembranen und manchmal bei mikroporösen Membranen, ist sie meistens ein dichter Film von Polymermaterial mit sehr kleinen Poren, die in den Trägerbereich von kleinen Poren hineinreichen. Wenn die Poren groß genug sind, kann man sie durch Abtastelektronenmikroskopie beobachten, und dies ist der Fall in dem mikroporösen Bereich. Wegen der Beschränkungen der SEM-Techniken können Poren jedoch nicht immer direkt beobachtet werden bei Durchmessern von weniger als etwa 0,050 Mikrometern, aber ihre Gegenwart kann durch Merkmale des Rückhaltevermögens der Membran bestätigt werden.

[0010] Membrane können verschiedene Strukturen haben die im allgemeinen durch die Technik bestimmt werden, durch die eine Membran synthetisiert wird. Beispiele umfassen faserige, körnige, zelluläre und spinodale Strukturen, und sie können symmetrisch oder asymmetrisch, isotrop oder aisotrop (d. h. abgestufte Porendichte) sein.

[0011] Eine faserige Mikrostruktur ist im allgemeinen mit einer biaxialen Dehnung von Polymerfilmen verbunden. Diese wird beispielsweise häufig bei der Produktion von porösen Membranen aus Polytetrafluorethylen (Teflon) verwendet sowie in mikroporösen Membranen, die im Handel als Goretex™ u. a. erhältlich sind. Es liegt in der Natur des Verfahrens das das Ergebnis eine hautlose symmetrische Membran ist.

[0012] Eine körnige Mikrostruktur kann charakteristisch für Membrane sein, die durch die Fällung eines Polymers aus bestimmten Formulierungen durch einen Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus gebildet werden. Kügelchen oder Körner eines gefällten Polymeren bilden sich und wachsen und verbinden sich mit anderen solchen Kügelchen an ihren Kontaktpunkten, indem sie Hohlräume in den Zwischenräumen belassen, die zur Porösität der körnigen Masse beitragen. Solche Strukturen enthalten häufig „Makrohohlräume" oder „Fingerhohlräume" in an Hautmängel angrenzenden Regionen, die die Abschreckflüssigkeit in das Innere eindringen lassen. Die Hohlräume sind demzufolge ebenfalls mit einer Haut versehen und führen zu einer verringerten Membrandurchlässigkeit. Dies tritt am häufigsten bei ultraporösen Membranen und Umkehrosmosemembranen auf. Die Verfahren zur Bildung solcher Membrane werden durch Michaels, U.S. 3,615,024 dargestellt. Die körnige Mikrostruktur und die charakteristischen „Makrohohlräume" werden durch die in Wang, U.S. 3,988,245 gezeigten Mikrophotographien dargestellt.

[0013] Zelluläre Porenstrukturen, die wabenartig oder schwammähnlich im Erscheinungsbild sind, sind vermutlich abhängig von einer Fällgeschwindigkeit, die langsamer ist als bei körnigen Strukturen mit Makrohohlräumen. Sie können mit einer Haut versehen sein oder ohne Haut sein.

[0014] Die letztere Struktur wird im allgemeinen gebildet, wenn das Fällmittel Luftfeuchtigkeit ist (keine Abschreckung durch Flüssigkeit während des Aushärtungsvorgangs). Ein Netzwerk von dünnen Streben schafft das System von angrenzenden, polyedrischen Zellen. Durch Flüssigkeit abgeschreckte Membrane dieses Typs sind oft mit einer dünnen oder ultraporösen Haut verbunden.

[0015] Eine spinodale Mikrostruktur wie oben erwähnt tritt auf, wenn das Polymer durch einen spinodalen Zersetzungsmechanismus gefällt wird, der durch die Bildung von zwei getrennten flüssigen Phasen charakterisiert wird, wobei die eine reich an Polymer und die andere arm an Polymer ist unter Bedingungen, bei denen jede Phase kontinuierlich ist und nach einem charakteristischem Muster an dem Punkt dispergiert wird, bei dem die Polymerfällung eintritt. In Abhängigkeit von den besonderen Merkmalen des Verfahrens zum Erreichen des spinodalen Zersetzungsmechanismus kann die resultierende Membran auf der einen Seite hautlos, symmetrisch und durch und durch gleichförmig sein oder sie kann mit einer Haut versehen, asymmetrisch und anisotrop sein.

[0016] In der vorliegenden Erfindung soll der Begriff „spinodale Struktur" die charakteristische Struktur bedeuten, die man erhält, wenn eine Membran durch spinodale Zersetzung gefällt wird und er soll die in Fig. 1 und in anderem Maßstab, in Fig. 8 dargestellten Merkmale wiedergeben, die durch SEM-Fotomikroskopie die verbleibende Struktur darstellen, wenn die beiden miteinander verflochtenen und vermischten kontinuierlichen Phasen der spinodalen Zersetzung erreicht werden. Wie der Durchschnittsfachmann verstehen wird, stellt die spinodale Struktur eine der beiden kontinuierlichen, durch das gefällte Polymer gebildeten Phasen dar, wobei die andere das Leerraumvolumen innerhalb der Struktur ist.

[0017] Die hautlose symmetrische Varietät kann durch thermische Abschreckverfahren oder durch Lösungsmittelverdampfungsverfahren gebildet werden. Thermische Abschreckverfahren werden durch Castro, U.S. 4,247,498 erläutert.

[0018] Mit einer Haut versehene Membrane mit einer hochasymmetrischen Trägerstruktur werden bei Wrasidlo, U.S. 4,629,563 und Wrasidlo, U.S. 4,774,039 angegeben. Diese Membrane werden durch spinodale Zersetzung gebildet, die durch Lösungsmittelextraktion aus einer gegossenen, metastabilen Dispersion zweier flüssiger Phasen, von denen die eine reich und die andere arm an Polymer ist, in ein flüssiges Abschreckbad veranlasst wird.

[0019] Alle in Frage kommenden verschiedenen Verfahren und die hergestellten Membrane haben kommerziellen Erfolg erreicht. Jedoch wurde die spinodale Mikrostruktur oft bei einer Anzahl von Anwendungen bevorzugt. Im allgemeinen bietet die Struktur gute mechanische Eigenschaften, einschließlich Zugfestigkeit, Reißdehnung und dergl., den niedrigsten hydraulischen Fließwiderstand von allen bekannten Mikrostrukturen und die Gelegenheit, die innere Struktur des Trägers als Tiefenfilter, als Einschlußmedium für Materialien und andere ähnliche Vorteile zu nutzen. Wie allgemein bekannt ist, haben die verschiedenen hautlosen, symmetrischen Ausführungen ziemlich unterschiedliche Verwendungen als die mit Haut versehenen, hoch-asymmetrischen Membrane von Wrasidlo.

[0020] Bei dem Dispersionsgießverfahen von Wrasidlo ist eine Anzahl von Nachteilen aufgetreten, wie z. B. die folgenden:
Wenn das Polymer aus der Dispersion gefällt wird, treten häufig kleine Diskontinuitäten auf. Der Grund dafür ist nicht völlig geklärt, aber das Ergebnis ist die Bildung einer beträchtlichen Anzahl und gelegentlich riesiger Mengen von kleinen Polymerkugeln innerhalb der Mikrostruktur des Membranträgers. Diese getrennten Kugeln lassen sich schwer durch Waschen entfernen, und eine beträchtliche Anzahl kann in der Membran bleiben. Das ist äußerst unerwünscht bei den meisten Verwendungen der Membrane, da es nur wenige Anwendungen gibt, bei denen die Einführung dieser Kugeln in ein Filtrat aktzeptierbar ist. Vergleiche die Kugeln, die in **Fig. 7** dargestellt sind, die einen schlimmen Fall nach dem normalen Waschen der Membran darstellen.

[0021] Das Verfahren für die Bildung der Membrane nach Wrasidlo hat sich über die Zeit als äußerst variabel bei den Kontrollporendurchmessern, der Fließgeschwindigkeit für einen gegebenen Porendurchmesser und bei dem Auftreten von Makrofehlstellen in der Unversehrtheit der Haut erwiesen, was zu einem Verlust eines unzulässigen Anteils an Membranen bis hin zu einem völligen Versagen beim Erreichen der Qualitätsstandards führt. Die Zurückweisung bei der Qualitätskontrolle solcher Membrane war oft beträchtlich.

[0022] Einige physikalische Eigenschaften, einschließlich der Zugfestigkeit und der Reißdehnung sind oft niedriger als gewünscht und niedriger als erforderlich für einige sonst wünschenswerte Anwendungen dieser Membrane.

[0023] Diese Membrane werden oft bei kritischen Anwendungen in der Elektronikindustrie der Nahrungsmittelverarbeitung, der Verarbeitung von biologischen Materialien, wie Sterilisierfiltern und dergl. eingesetzt. Mängel beim Erreichen der Qualitätskontrollanforderungen solcher empfindlicher Anwendungsgebiete sind völlig unakzeptabel.

Aufgaben und summarische

Zusammenfassung der Erfindung

[0024] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Technologie zur Herstellung mit einer Haut versehener, asymmetrischer, ultraporöser und mikroporöser Membrane zu verbessern, die eine Trägerstruktur mit einem asymmetrischen. spinodalen Aufbau haben, und diese Membrane mit verbesserten Eigenschaften und Kennwerten zu schaffen und die höchsten Standards der Qualitätskontrolle und Produktvollkommenheit zu erfüllen.

[0025] Die vorliegende Erfindung ist vorgesehen als, und hat als ihre Hauptaufgabe eine Verbesserung des oben angegebenen Verfahrens und Produkts von Wrasidlo. Die Beschreibung der Patente von Wrasidlo ist durch Bezugnahme hier eingeschlossen.

[0026] In einem Aspekt schafft die vorliegende Erfindung eine verbesserte Methode zur Herstellung der ultraporösen und mikroporösen Membranen, bei der die Wechselwirkung der gegossenen Dispersion mit der At-

mosphäre vor Lösungsmittelextraktion in einem Abschreckbad auf weniger als 0,5 Sekunden und vorzugsweise weniger als 0,25 Sekunden begrenzt ist und bei der die Gießtemperatur der Dispersion beträchtlich reduziert ist.

[0027] In einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden ultraporöse und mikroporöse Membrane hergestellt, die im wesentlichen frei von in dem Träger mitgeführten Polymerkugeln sind und eine erhöhte Zugfestigkeit und Reißdehnung, eine deutlich reduzierte Standardabweichung beim Kontrolldurchmesser und eine erhöhte Population von Hautporen haben, was zu außergewöhnlich hohen Fließgeschwindigkeiten im Verhältnis zu dem Kontrollporendurchmesser führt.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0028] Fig. 1 ist eine Reproduktion einer SEM-Mikrophotographie, die die charakteristische, asymmetrische spinodale Struktur des Trägergebiets von Membranen der vorliegenden Erfindung in einem Querschnitt einer Bruchfläche in einer Vergrößerung von 650 X zeigt.

[0029] Fig. 2 ist eine Wiedergabe einer SEM-Mikrophotographie, die die charakteristischen Hautporen einer Membran der vorliegenden Erfindung in einer Vergrößerung von 3000 X zeigt.

[0030] Fig. 3 ist eine graphische Darstellung, die die Beziehung des Blasenbildungspunktes und des Fliessens bei Membranen der vorliegenden Erfindung zeigt im Vergleich zu vergleichbaren historischen Werten für Membrane nach dem Stand der Technik, wie sie von den oben zitierten Wrasidlo-Patenten repräsentiert werden.

[0031] Fig. 4 ist eine graphische Darstellung, die die Beziehung der erhöhten Fließgeschwindigkeit der Membranen der Erfindung gegenüber den entsprechenden historischen Werten der Produktion von Wrasidlo-Membranen mit vergleichbarem Blasenbildungspunkt zeigt.

[0032] Fig. 5 ist eine graphische Darstellung der Blasenbildungspunkt-Kovarianz für Membranen der vorliegenden Erfindung im Vergleich zu historischen, entsprechenden Messungen an Membranen nach dem Stand der Technik, wie sie durch die oben zitierten Wrasidlo-Patente repräsentiert werden.

[0033] Fig. 6 ist eine graphische Darstellung der Fliessgeschwindigkeits-Kovarianz für Membranen der vorliegenden Erfindung im Vergleich zu historischen, entsprechenden Messungen von Membranen nach dem Stand der Technik, wie sie durch die oben zitierten Wrasidlo-Patente repräsentiert werden.

[0034] Fig. 7 ist eine Reproduktion einer SEM-Mikrophotographie einer nach Beispiel II von Wrasidlo hergestellten Membran mit einer hohen Population von Polymerkugeln in einem Schnitt des Trägergebiets in einer Vergrößerung von 1800 X. Eine spinodale Struktur ist offensichtlich.

[0035] Fig. 8 ist eine Reproduktion einer SEM-Mikrophotographie einer Membran nach der vorliegenden Erfindung mit einer sehr geringen Population von Polymerkugeln in einem Schnitt des Trägergebiets in einer 1800-fachen Vergrößerung. Die spinodale Struktur der Membran wird im Detail gezeigt.

Detaillierte Beschreibung

[0036] Die vorliegende Erfindung richtet sich auf verbesserte Membranen und auf ein verbessertes Verfahren zur Herstellung dieser Membranen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine asymmetrische, integrale, mit Haut versehene Polymermembran mit

A. einer porösen Haut mit Hautporen mit einem kontrollierenden Durchmesser in dem Bereich von Molekulargewichtsgrenzwert 500 bis 0,5 Mikrometern und einer Standardabweichung des durch die Blasenbildungsmethode bestimmten Porendurchmessers von weniger als 3,

B. einem Trägerbereich mit einer hoch-asymmetrischen Spinodalstruktur,

C. wobei die Membran eine Standardabweichung der Strömungsgeschwindigkeit von weniger als 100 und eine Strömungsgeschwindigkeitskovarianz von weniger als 6 hat.

[0037] In der folgenden Diskussion wird eine Kennzeichnung des Verfahrens zur Herstellung von Membranen beschrieben und zunächst charakterisiert.

[0038] Bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung ist das oben diskutierte und erwähnte Verfahren der

Wrasidlo-Patente der Ausgangspunkt der Arbeit, und die bedeutende Offenbarung des Wrasidlo-Verfahrens wird durch Bezugnahme demgemäß eingefügt.

[0039] Bei dem vorliegenden Verfahren finden sich die von Wrasidlo abweichenden Hauptelemente in der Beschränkung der Wechselwirkung der gegossenen Dispersion mit der Atmosphäre vor der Lösungsmittelextraktion in einem Abschreckbad auf weniger als 0,5 Sekunden und vorzugsweise weniger als 0,25 Sekunden, und in der Anwendung einer Gießtemperatur der Dispersion, die wesentlich tiefer als die im allgemeinen bei den üblichen Verfahren angewandte ist, einer Gießtemperatur, die größenordnungsmäßig etwa 6 bis 14°C oder mehr tiefer ist. Andere Verfahrensparameter können in Verbindung mit diesen Parametern eingestellt werden, um die Aufrechterhaltung der erforderlichen Eigenschaften der produzierten Membran sicherzustellen, aber diese sind im allgemeinen geringer und eine Reaktion auf und ein Ausgleich für die primären Änderungen bei den Betriebsbedingungen und -stufen.

[0040] Es ist seit langem bekannt, dass bei dem Gießfilm der metastabilen Dispersion bei der Wrasidlo-Technologie eine Wechselwirkung mit der Atmosphäre vorliegt und dass die Eigenschaften der Membran, und insbesondere die Hautporen der Membran gegenüber Änderungen der Temperatur und Feuchtigkeit, Geschwindigkeit und Richtung des Luftstroms und vielleicht anderer Faktoren empfindlich sind. Die Überwachung dieser Parameter hat eine beträchtliche Aufmerksamkeit erhalten, und es sind Schritte unternommen worden, um diese Wechselwirkungen zu nutzen. Vergleiche Fuji Photo Co. Ltd., GB 2,199,786A, wobei die Aussetzungs- und Verweilzeit in der Atmosphäre und die Feuchtigkeit in dem Versuch, gewisse Vorteile zu erzielen, erhöht werden. Das konventionelle Denken besagt, dass Feuchtigkeit in der Atmosphäre Poren an der angrenzenden Film/Luft-Grenzfläche verursacht, die Durchmesser proportional zu der Wasserdampfkonzentration und den Verweilzeiten haben.

[0041] Die fachmännische Meinung zur Produktion der flüssig abgeschreckten hydrophoben Membran wurde zumindestens teilweise durch die Beschränkungen der allgemein verwendeten Ausrüstung beeinflußt, die zum Gießen und Abschrecken solcher Membrane benutzt wird. In großem Maßstab wurde diese Ausrüstung auf der Basis entworfen und gebaut, dass relativ lange Verweilzeiten in der Atmosphäre im allgemeinen nützlich sind. Es war üblich, Verweilzeiten in der Atmosphäre von mehr als einer Sekunde, und oft mehr als 5 Sekunden anzuwenden. Die meisten Ausrüstungen können keine Verweilzeiten zwischen dem Gießvorgang und dem Abschreckbad von weniger als einer Sekunde ohne spezifische Modifizierungen erreichen. Da solche Modifizierungen dem Fachwissen zu widerlaufen, gab es niemals einen Antrieb, das zu tun.

[0042] Es wurde jetzt gefunden, dass Verweilzeiten von wesentlich weniger als einer Sekunde in Verbindung mit einer deutlich reduzierten Gießtemperatur einen ganz überraschenden und unerwarteten Vorteil bieten. Wie im Detail weiter unten dargestellt, wird das Membranprodukt in einer Anzahl von Eigenschaften und Parametern ganz wesentlich verbessert.

[0043] Wie Wrasidlo vorher herausgestellt hat, sind alle Parameter des Gießverfahrens und die Betriebsbedingungen gegenseitig von einander abhängig. Eine Veränderung eines Parameters erfordert eine entsprechende Veränderung in wenigstens einem anderen Parameter. Wenn die Umgebungsverweilzeit, wie in der vorliegenden Erfindung gefordert, auf weniger als 0,5 Sekunden, und vorzugsweise auf weniger als 0,25 Sekunden verringert wird für eine Gießformulierung und Bedingungen, die für eine längere Verweilzeit von, z. B. 1 bis 5 Sekunden entwickelt worden waren, erhält man eine ungeeignete Membran, wenn nicht andere Parameter eingestellt werden, um die Wirkung der schnellen Passage durch die Abschreckflüssigkeit auszugleichen.

[0044] Es war ebenfalls in der Fachwissenschaft bekann, dass für eine vorgegebene Dispersion und vorgegebene Gießbedingungen eine relativ enge Gießtemperaturvarianz besteht, die wirksam wird. Diese wird im allgemeinen direkt aufgezeichnet und mit der optischen Dichte der metastabilen Dispersion in Beziehung gesetzt, um die gewünschte Membran herzustellen. Wenn die Temperatur der Gießflüssigkeit zu hoch oder zu niedrig ist, wird eine ungeeignete Membran oder sogar keine Membran hergestellt. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ist die geeignete Temperatur niedriger als die für dieselbe Dispersion, wenn sie bei längeren Umgebungsverweilzeiten gegossen wird, aber es ist nicht möglich, die genaue Temperatur ohne Arbeitsversuche des Systems und Bestätigung der Ergebnisse durch übliche Analyseverfahren festzulegen. Als allgemeine Regel ist die notwendige Gießtemperatur größenordnungsmässig um 6 bis 14°C oder mehr, oft um 10 bis 12°C niedriger als die Gießtemperatur, die für eine Umgebungsverweilzeit von einer Sekunde geeignet ist.

[0045] Die niedrigere Gießtemperatur ist ein wichtiger Vorteil des Verfahrens. Man hat herausgefunden, dass

niedrigere Temperaturen das System weniger variabel und weniger anfällig für Variationen in im wesentlichen allen Parametern machen. Wenn die Temperatur sich den Umgebungstemperaturen nähert, werden beispielweise Verformungen der Gießausrüstung durch thermische Expansion und ähnliche Wirkungen reduziert, und es hat sich als einfacher und verläßlicher erwiesen, die Arbeitstoleranzen einzuhalten. Dies wiederum ermöglicht eine bessere Kontrolle der Gieß- und Abschreckvorgänge, so dass die Qualität des Produktes leichter zu erreichen und beizubehalten ist. Die Betriebskosten werden reduziert und bei neueren Installationen kann sich eine einfachere Temperaturkontrollausrüstung als wirksam erweisen.

[0046] Man nimmt an, obwohl man dadurch nicht eingeschränkt werden möchte, dass die verringerte Gießtemperatur eine direkte Rolle bei der Verringerung der Polymerkugeln spielt, die in der Membran als ein Artifakt von kleinen Anteilen einer getrennt dispergierten Phase in der Gießdispersion mitgenommen werden. Vergleiche Fig. 7, welche solche Polymerkugeln in einer Membran nach dem Stand der Technik zeigt. Es wird deutlich, dass der spinodale Zersetzungsmechanismus gleichförmiger und ausschließlicher bei den in der vorliegenden Erfindung angewendeten niedrigeren Temperaturen arbeitet, was zu im wesentlichen keinem Auftreten solcher Polymerkugeln führt. Es ist natürlich möglich, dass dieses Ergebnis teilweise oder ganz irgendeinem anderen Faktor zuzuschreiben ist, der in diesem System von Bedeutung ist, aber es bleibt die Tatsache, dass das bekannte Hochtemperaturgießen ständig solche Polymerkugeln produzierte, und dass wenige oder oft keine bei dem erfindungsgemässen Verfahren beobachtet werden.

[0047] In der Praxis umfasst die vorliegende Erfindung die wesentlichen Stufen, dass man beim Polymer ein Lösungsmittel und ein Nicht-Lösungsmittel mischt, um eine metastabile Flüssig-Flüssig-Dispersion aus einer polymerreichen Phase und einer lösungsmittelreichen (polymerarmen) Phase innerhalb der Binodal- oder Spinodalstruktur bei einer Gießtemperatur zu bilden, die Dispersion bei der Gießtemperatur in eine dünne Schicht gießt, die gegossene Schicht in einer Zeit von weniger als 0,5 Sekunden bei der Gießtemperatur in ein Lösungsmittelextraktions-Abschreckbad einer Nichtlösungsmittel-Abschreckflüssigkeit einführt, mit dem das Lösungsmittel frei mischbar ist und in dem das Polymer im wesentlichen unlöslich ist, und die Ausfällung des Polymeren durch Spinodalzersetzung bewirkt, und die Membran aus dem Abschreckbad gewinnt.

[0048] Wie in den oben zitierten und durch Bezugnahme hier eingefügten Wrasidlo-Patenten bemerkt, wurde eine erhebliche Anzahl von Polymeren, Lösungsmitteln, Nichtlösungsmitteln und Abschreckflüssigkeiten verwendet und zu Gießdispersionen formuliert, die sich zum Gießen von Membranen mit einem weiten Spektrum von Porendurchmessern eignen. All diese werden in der vorliegenden Erfindung in Betracht gezogen. Zweckmässig wird die vorliegende Erfindung an den gebräuchslichsten dieser Systeme diskutiert, bei denen das Polymer ein Polysulfon, das Lösungsmittel Dimethylformamid, das Nichtlösungs-Verdünnungsmittel t-Amylalkohol und die Abschreckflüssigkeit Wasser ist.

[0049] Es gibt mehrere Standardporendurchmesser für diese Polysulfonmembrane, die eine allgemeine kommerzielle Akzeptanz erreicht haben. Diese umfassen Molekulargewichtsgrenzwerte von 10.000 und 100.000 Dalton und Porendurchmesser von 0,1, 0,2. und 0,45 Mikrometern. Die Grundlage zum Gießen der handelsüblichen Membranen nach Wrasidlo ist in Tabelle I angegeben:

TABELLE I

Porendurchmesser	10K	100K	0,1 µm	0,2 µm	0,45 µm
Polysulfon	14-16	12-14	10-12	10-12	10-12
DMF	80-82	74-76	72-74	72-74	72-74
t-Amylalkohol	3-5	11-13	14-16	14-16	14-16
O.D.	0,08-0,10	0,10-0,12	0,17-0,22	0,20-0,32	0,32-0,40
Gießtemperatur	49-52	49-52	49-52	49-52	49-52
Abschreckzeit	1	1	1	1	1

Anmerkungen:

Das Palysulfon ist Amoco Udell P-3500. Alle Anteile sind in Gewichtsprozent angegeben.

O.D. ist die optische Dichte der Dispersion, wie sie in den Wrasidlo-Patenten gemessen wurde.
Die Gießtemperatur ist in °C angegeben.
Die Abschreckzeit ist die Verweilzeit in Sekunden zwischen der Rakel und dem Abschreckbad.

[0050] Die entsprechenden Parameter für dieselben in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung gegossenen Membrane werden in Tabelle II dargestellt.

TABELLE II

Porendurchmesser	10K	100K	0,1 µm	0,2 µm	0,45 µm
Polysulfon	14-16	12-14	10-12	10-12	10-12
DMF	80-82	74-76	73-75	72-74	72-74
t-Amylalkohol	3-5	11-13	14-16	14-16	14-16
O.D.	0,08-0,10	0,10-0,12	0,24-0,25	0,33-0,40	0,60-0,80
Gießtemperatur	35-43	35-43	35-40	35-39	35-39
Abschreckzeit	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Anmerkungen:

Das Polysulfon ist Amoco Udell P-3500. Alle Anteile sind in Gewichtsprozent angegeben.
O.D. ist die optische Dichte der Dispersion, wie sie in den Wrasidlo-Patenten gemessen wurde.
Die Gießtemperatur ist in °C angegeben.
Die Abschreckzeit ist die Verweilzeit in Sekunden zwischen der Rakel und dem Abschreckbad.

[0051] Wie der Durchschnittsfachmann sehr leicht erkennen wird, ist die Verweilzeit zwischen dem Gießvorgang und dem Abschreckbad um eine Größenordnung reduziert. Eine Verringerung der Gießtemperatur der Größenordnung von ungefähr 10°C ist ebenfalls vorgeschrieben. Im allgemeinen Sinn sollte die Verweilzeit unter 0,5 Sekunden, und vorzugsweise unter 0,25 Sekunden gehalten werden und ist wünschenswerterweise das Minimum, das bei den Beschränkungen der benutzten Gießausrüstung erreicht werden kann.

[0052] Wie in den Tabellen festgehalten, sollte die Gießdispersion eine optische Dichte von 0,5–1 in Abhängigkeit von dem gesuchten Porendurchmesser haben; allgemein gesagt, produzieren höhere optische Dichten größere Porendurchmesser.

[0053] Die Gießdispersion wird normalerweise mit Hilfe einer Rakel mit einem Messerspalt von typischerweise etwa 250–450 Mikrometern, oft etwa 300 Mikrometern auf einen beweglichen Träger gegossen; nach der Abschreckung ist die hergestellte Membran typisch etwa 85–105 Mikrometer dick bei ultraporösen Membranen und etwa 105 bis etwa 145 bei mikroporösen Membranen. Die Werte können wie gewünscht erhöht oder verringert werden, wie im Stand der Technik bekannt. Während, wie beschrieben, das Verfahren flache Glattmembrane produziert, ist die vorliegende Erfindung ebenso anwendbar für das Gießen hohler Fasermembrane, und es erleichtert tatsächlich den Vorgang des Dispersionsgießens durch Verringerung oder sogar Ausschalten der Zeit des Aussetzens der Atmosphäre, die man vorher für solche Verfahren als notwendig erachtet hat.

[0054] Bei der Anwendung der vorliegenden Erfindung auf das Gießen einer hohlen Faser wird die Gießdispersion durch eine hohle Form gedrückt anstatt in Form eines ebenen Films auf einen Träger gegossen. Das Lumen der hohlen Faser wird manchmal durch Luft oder ein inertes Gas gebildet und die Aussenseite in einer Nichtlösungsmittelflüssigkeit abgeschreckt, aber normalerweise fließt die Abschreckflüssigkeit durch die Mitte und versieht das Lumen mit einer Haut. Wenn das Lumen durch ein Gas gebildet wird, sollte es so nahe wie möglich an dem Abschreckbad eingeführt werden. Wie die mit dem Gießen von Hohlfasern vertrauten Fachleute wissen, kann die Form in einigen Fällen in das Abschreckbad eingetaucht werden, wodurch die atmosphärische Verweilzeit der äusseren Oberfläche der gegossenen Membran auf Null reduziert wird. Es ist natürlich möglich, eine Hohlfaser mit einer inneren und einer äusseren Haut zu schaffen, indem man die Abschreckflüssigkeit sowohl im Lumen und im Abschreckbad verwendet.

[0055] Die gegossene Dispersion wird in ein Abschreckbad, meistens aus Wasser, häufig bei oder nahe der Gießtemperatur eingeführt. In dem Bad fällt der Abschreckvorgang das Polymer aus unter Bildung einer Haut mit den erforderlichen Porengrößen und eines Trägergebiets mit der charakteristischen Spinodalstruktur mit einem hohen Asymmetriegrad, der von dem Gebiet, das direkt an die Haut angrenzt, zum gegenüberliegenden zunimmt. Die resultierende Membran wird normalerweise gewaschen, um sie von mitgeschlepptem Lösungsmittel zu befreien, und sie kann getrocknet werden, um zusätzliche Inkremente von Lösungsmittel, Verdünnungsmittel und Abschreckflüssigkeit zu entfernen und so die Membran zu gewinnen.

[0056] Der Gießvorgang ist für eine große Anzahl von bekannten Variationen zugänglich, die dem Durchschnittsfachmann, wie bei Wrasidlo und anderen im Stand der Technik diskutiert, bekannt sind. Solange wie die für die vorliegende Erfindung definierten Kriterien erfüllt werden, wird keine von diesen ausgeschlossen.

[0057] Die durch das erfindungsgemässe Verfahren hergestellte Membran hat wie die von Wrasidlo eine Anzahl von Eigenschaften, die in der Praxis der Wrasidlo-Technologie genutzt werden. Es werden jedoch wesentliche Unterschiede erreicht.

[0058] Es ist ein sehr großer Vorteil der durch die vorliegende Erfindung geschaffenen Verbesserungen, dass die Membran im wesentlichen frei von Artifakten der diskontinuierlichen Dispersion in dem Gießmedium hergestellt wird. Bisher wurde nur eine zu vernachlässigende Anzahl von Polymerkugeln in den nach dem erfindungsgemässen Verfahren gegossenen Membranen beobachtet; vergleiche die Membran der vorliegenden Erfindung, die in **Fig. 8** gezeigt ist, mit **Fig. 7**, die das Problem des Standes der Technik zeigt, welches jetzt weitestgehend gelöst ist. Die Notwendigkeit der Entfernung solcher Materialien als Teil der Membranwaschvorgänge entfällt jetzt oder ist sehr stark reduziert, wobei die Waschzeit, die Wassermenge oder andere Waschbestandteile wesentlich reduziert werden und die Produktion des Endproduktes vereinfacht wird.

[0059] Es ist eine weitere bedeutsame Errungenschaft der vorliegenden Erfindung, dass der Porendurchmesser der Hautporen weitaus gleichbleibender ist, wie es sich beim Blasenbildungstest zeigt. Das Testen der erfindungsgemässen Membrane zeigt, dass die gewünschten Blasenbildungspunkte viel leichter und beständiger an allen Punkten des Gießvorgangs erreicht werden, vom Anfang bis zum Ende, mit deutlich reduzierter Standardabweichung im Porendurchmesser für alle Porengrößen. Der Porendurchmesser ist der primäre Qualitätskontrollparameter bei solchen Membranen und der Blasenbildungspunkt ist der geeignete Parameter zum Definieren der Unversehrtheit der mikroporösen Membran, wobei das höchste Kriterium die bakteriellen oder mikrosphärischen Prüftests sind.

[0060] Tatsächlich ist es jetzt für die meisten Porendurchmesser möglich, die Produktion bei Blasenpunktmessungen mit einer Standardabweichung δ (Sigma) von weniger als 3 zu halten im Vergleich zu einem historischen Wert von etwa 5 oder mehr für solche Membrane, obwohl es bei kleineren Porengrößen notwendig sein kann, eine geringfügig höhere Standardabweichung von weniger als 5 zu akzeptieren im Vergleich zu einem historischen Wert von 9 oder mehr für vergleichbare Membrane. Die Kovarianz beim Blasenpunkt ist weniger als 8 und normalerweise und vorzugsweise weniger als 5, verglichen mit historischen Werten von 9 oder höher, und meistens über 11 oder sogar noch höher, wie es in **Fig. 5** dargestellt ist. Die Hautporen werden in **Fig. 2** dargestellt und zeigen sowohl eine hohe Population an Poren von denen ein großer Anteil am oder nahe dem wirksamen Kontrollporendurchmesser liegt.

[0061] Ein weiteres Merkmal der Membranen der vorliegenden Erfindung ist die beträchtliche Zunahme der Fließgeschwindigkeiten für eine gegebene Kontrollporengröße. Während die Beziehungen und physikalischen Merkmale der Membran der vorliegenden Erfindung, die die Fließgeschwindigkeiten determinieren, noch nicht voll erforscht worden sind, zeigen die Daten doch eine wesentliche Zunahme der Fließgeschwindigkeit als Funktion des Porendurchmessers (oder Porenradius, wie in Wrasidlo diskutiert). Die Daten legen eine Zunahme der Gesamtzahl von Poren nahe, die in der Membranhaut produziert werden, und möglicherweise eine engere Verteilung des Porendurchmessers, wobei wenige Poren einen Durchmesser haben, der deutlich geringer ist als der Kontrollporendurchmesser, wie er durch die Messungen des Blasenpunkts determiniert ist, siehe **Fig. 2**.

[0062] Was die Daten tatsächlich mit Sicherheit zeigen, wird in den in **Fig. 3** aufgezeichneten Daten für die Membrane der Erfindungsbeispiele und der Vergleichsbeispiele wiedergegeben, wobei die Figur die gegen den Porendurchmesser aufgetragene Fließgeschwindigkeit zeigt. Es ist offensichtlich, dass die Fließgeschwindigkeit bei einem gegebenen Porendurchmesser bei der vorliegenden Erfindung deutlich erhöht wird im Vergleich zu den historischen, von Wrasidlo erreichten Werten.

[0063] Außerdem sind die Fließgeschwindigkeiten weniger anfällig für eine Variation während der Herstellung der Membran, was sich durch eine Standardabweichung der Fließgeschwindigkeit von normalerweise etwa 120 oder weniger, häufiger etwa 100 oder weniger und weniger als 75, ausser für die größten Porendurchmesser zeigt. Diese verbesserte Beständigkeit bei höheren Fließgeschwindigkeiten ist ein Anzeichen für den grundlegenden Wandel in der Anwendbarkeit dieser Membrane für den Benutzer, und sie ermöglicht es der vorliegenden Erfindung, den Benutzern höhere Qualitätssicherungsstandards zu gewährleisten, insbesondere jene bei kritischen Anwendungen solcher Membrane. Wie in Fig. 6 dargestellt, ist die Kovarianz der Fließgeschwindigkeiten der nach den neuen Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellten Membrane niedriger als 6 und für die meisten Porendurchmesser geringer als 5. Fig. 6 zeigt auch, dass die Fließgeschwindigkeitskovarianz der nach Wrasidlo hergestellten Membrane gewöhnlich größer als 12,5 war. Die Standardabweichungen werden ebenfalls erheblich reduziert.

[0064] Die in der vorliegenden Erfindung erreichte Beständigkeit ist per se ein Vorteil bei der Herstellung und Verwendung der erfindungsgemässen Membrane und stellt eine substanzielle Steigerung der Produktivität und eine Verringerung des Ausschusses oder des Materials von minderer Qualität dar. Das Auftreten von Abfall ist auf einen Stand von stets weniger als 5 Prozent der Produktion reduziert worden, und lange Produktionsläufe ohne Verluste an Abfall werden jetzt häufig erreicht. Die verbesserte Beständigkeit ist ebenfalls von zwingender Wichtigkeit für die Unversehrtheit der den Benutzern angebotenen Membran.

[0065] Wie in Fig. 4 dargestellt, werden die verbesserte Beständigkeit im Porendurchmesser und in der Fließgeschwindigkeit von einer grundlegenden Zunahme der Fließgeschwindigkeit für jeden Porendurchmesser begleitet, die von einer Zunahme der Fließgeschwindigkeit von 110 ml/min. bei einem Blasenpunkt von etwa 65 bis zu etwa 500 ml/min. bei einem Blasenpunkt von etwa 30 reicht, was einen Zuwachs der Fließgeschwindigkeit von 10 bis 20 Prozent bei einem gegebenen Porendurchmesser darstellt.

[0066] Eine Mikrophotographie, die die charakteristische Spinodalstruktur der erfindungsgemässen Membrane zeigt, ist in Fig. 1 dargestellt. Wie der Durchschnittsfachmann erkennen wird, ist die Struktur eine solche, die durch Spinodalzersetzung einer metastabilen Dispersion bei dem Membrangießvorgang entsteht, und die Fig. verdeutlicht die bedeutsame Asymmetrie, die solche Membrane hochwirksam als Tiefenfilter macht, indem sie die allmähliche Veränderung der Öffnungen in dem Trägergebiet ermöglicht, so dass der sich ändernde effektive Porendurchmesser wächst.

[0067] Die Haut der Membran ist ziemlich dünn und durch Photomikroskopie im Querschnitt schwierig zeichnerisch präzise darzustellen. Wo Hautporen direkt zu beobachten sind, wie in Fig. 2 dargestellt, ist die Zahl der Poren und ihre allgemeine Regelmässigkeit direkt erkennbar.

[0068] Eine Anzahl von Membranen wurde in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung hergestellt und getestet und mit den im Handel erhältlichen Ausführungsformen der Wrasidlo-Technologie verglichen. Diese Bemühungen und Vergleiche werden in den folgenden Beispielen dargestellt.

Spezifische Beispiele

[0069] In den folgenden Beispielen sind die verwendeten Formulierungen solche, die in Tabelle I und Tabelle II oben angegeben sind. Die Gießbedingungen sind ebenfalls in den Tabellen angegeben. Sowohl die Beispiele der vorliegenden Erfindung als auch die nach Wrasidlo wurden mit der gleichen Einrichtung und unter denselben Bedingungen durchgeführt; die einzigen Unterschiede sind in den obigen Tabellen angegeben. Wie eine genaue Betrachtung zeigen wird, wurden in den meisten Fällen keine Einstellungen der Formulierungen vorgenommen, um spezifisch angestrebte Porendurchmesser zu erreichen, mit dem Ergebnis, dass einige der Blasenbildungspunktwerte höher sind als gewünscht. Weitere Einstellungen zur Erreichung des gewünschten Blasenpunktes, die einen besonders benötigten Porendurchmesser widerspiegeln, sind dem Fachmann bekannt und werden im einzelnen durch Wrasidlo erörtert.

[0070] Eine Mehrzahl von Membranenrollen wurde gegossen. Von jeder wurden Proben an mehreren vorher festgelegten Stellen genommen, quer zur Bahn und längs der gegossenen Membran. Die Werte für jede Probe wurden gemittelt und die Standardabweichung bestimmt für den Blasenpunkt und die Fließgeschwindigkeit. Die erhaltenen Ergebnisse werden in der folgenden Tabelle III dargestellt:

TABELLE III

Beispiel	Fluß	σ	BP	σ	BRK	σ	ELG	σ
30-1	2393	113	38	0.8	548	21	26	3
30-2	2495	100	38	0.6	535	14	30	2
30-3	2340	73	36	1.6	544	5	30	3
30-4	2311	45	37	1.1	518	16	27	2
30-5	2097	73	38	0.7	578	14	30	1
30-6	2337	184	38	2.6	607	9	29	2
30-7	2232	98	38	1.4	607	23	26	3
30-8	2402	74	36	2.1	600	23	24	4
30-9	2470	77	36	1.3	558	10	24	2
30-10	2586	75	35	2.3	569	8	24	2
30-AVE	2366	91.2	37	1.45	566	14.3	27	2.4

Beispiel	Fluß	σ	BP	σ	BRK	σ	ELG	σ
45-1	1663	110	45	3.1	552	20	29	3
45-2	1776	83	44	2.9	536	8	29	3
45-3	1495	50	49	3.5	521	13	31	2

Tabelle III, Forts.

Beispiel	Fluß	σ	BP	σ	BRK	σ	ELG	σ
45-4	1525	38	47	2.1	523	8	29	5
45-5	1635	53	45	0.8	538	9	32	3
45-6	1671	42	44	1.6	525	11	29	2
45-7	1705	56	44	2.2	530	22	29	3
45-8	1720	75	44	1.3	529	7	36	1
45-9	1742	73	44	3.3	520	19	34	5
45-10	1778	59	42	2.2	504	11	28	2
45-11	1673	114	46	1.4	556	14	25	3
45-12	1844	79	43	3.2	548	10	34	4
45-13	1737	118	47	1.5	554	24	30	5
45-14	1805	52	46	2.0	561	8	33	2
45-15	1697	76	48	1.4	554	15	32	3
45-16	1761	87	48	3.0	528	9	29	2
45-17	1608	76	48	2.5	584	12	34	2
45-18	1779	44	46	3.6	569	15	32	2
45-19	1556	53	48	1.7	545	16	32	3
45-20	1698	32	45	1.5	547	16	32	3
45-21	1626	95	48	1.4	513	18	32	3
45-22	1802	43	44	1.7	488	18	30	3
45-23	1657	123	42	3.2	568	6	31	2
45-24	1747	54	45	3.2	561	17	31	4
45-25	1534	108	48	1.6	578	19	29	3
45-26	1630	84	46	2.5	561	17	29	4
45-27	1634	70	47	2.2	572	13	27	3
45-28	1787	57	44	1.8	558	17	29	3
45-AVE	1689	71.6	45.6	2.2	544	14	31	3.0

Beispiel	Fluß	σ	BP	σ	BRK	σ	ELG	σ
55-1	1234	45	57	3.0	574	23	36	5
55-2	1296	64	64	1.8	573	14	30	3
55-3	1192	47	59	3.0	612	16	34	4
55-4	1228	66	58	2.0	595	9	34	2
55-5	1359	101	54	2.9	619	11	34	2
55-6	1418	26	52	2.4	598	20	36	4
55-7	1271	97	56	4.0	600	13	39	3
55-8	1319	55	57	2.7	588	16	38	2
55-9	1284	76	58	4.2	613	25	35	6
55-10	1364	57	57	2.5	609	25	35	4
55-11	1561	97	48	2.3	523	20	29	5
55-12	1598	66	49	2.3	555	17	32	4
55-13	1258	103	56	2.8	553	11	39	4
55-14	1439	36	53	1.4	579	15	35	4
55-15	1253	87	56	3.0	533	23	28	4
55-16	1363	67	54	1.0	573	13	35	3

Tabelle III, Forts.

Beispiel	Fluß	σ	BP	σ	BRK	σ	ELG	σ
55-17	1387	39	56	2.3	615	12	38	2
55-18	1430	60	55	3.2	586	20	37	4
55-19	1300	47	56	1.7	520	23	34	6
55-20	1410	49	56	1.5	548	25	39	3
55-21	1290	61	55	3.5	571	11	33	4
55-22	1418	60	54	0.9	590	26	35	4
55-AVE	1349	63.9	55.5	2.47	578.5	17.6	34.8	3.7

Beispiel	Fluß	σ	BP	σ	BRK	σ	ELG	σ
65-1	1146	50	60	2.5	676	22	39	4
65-2	1403	22	60	2.4	665	24	40	4
65-3	1108	57	59	3.7	648	17	44	4
65-4	1115	36	62	1.5	637	26	36	5
65-5	1060	65	60	3.6	613	29	34	5
65-6	1155	40	60	2.5	610	21	33	3
65-7	1013	46	64	4.4	666	19	35	2
65-8	1037	30	68	2.8	697	20	36	3
65-9	859	93	72	12.0	664	31	39	2
65-10	854	77	78	8.4	648	24	36	3
65-11	986	76	64	7.6	614	35	35	7
65-12	931	82	73	7.5	616	37	36	5
65-13	949	61	65	6.4	713	27	33	4
65-14	1026	75	62	6.9	694	25	33	4
65-15	1046	79	59	2.1	695	24	35	5
65-16	1095	47	57	2.5	684	23	34	4
65-17	1217	94	55	5.3	642	12	38	4
65-18	1346	50	52	4.8	638	23	38	3
65-19	1019	37	61	2.1	657	12	37	2
65-20	1146	59	58	1.7	658	18	38	3
65-21	1017	50	63	3.4	674	14	36	4
65-22	1101	40	60	3.4	688	18	38	4
65-23	932	83	72	9.4	668	9	34	2
65-24	1041	46	63	5.8	630	17	32	3
65-AVE	1058	58	62.8	4.7	658	22.0	36.2	3.7

[0071] In den vorangehenden Daten in Tabelle III stellt jedes Beispiel eine Membranrolle dar, die wie oben beschrieben hergestellt wurde, wobei der Blasenpunkt (BP) arithmetisches Mittel von allen, von jeder Rolle genommenen Qualitätkontrollproben angegeben ist. Der Blasenpunkt stellt den Druck in psi (1 psi = 6,89476 kPa) des Luftdurchdurchbruchs dar, der auf eine mit destilliertem Wasser befeuchtete 90 mm Scheibenprobe aufgebracht wird, was in der Membrantechnik üblich ist. Der Fluß wird als das arithmetische Mittel aller Proben jeder Rolle angegeben und stellt den Fluß des destillierten Wassers in ml/min. dar, der bei einem angewandten Druck von 10 psi durch eine 90 mm Scheibe hindurchgeht. BRK stellt die Reißfestigkeit in Gramm dar, während ELG die Reißdehnung in Prozent darstellt.

Tabelle IV

Vergleichsbeispiele

Typ	Fluß	σ	BP	σ	BRK	σ	ELG	σ
X65-AVE	972	129,8	63,1	9,3	588	24,6	29,0	3,2
X55-AVE	1276	181,9	51,0	6,9	512	19,8	24,7	2,2
X45-AVE	2059	403,0	33,8	4,4	491	35,7	23,7	3,1
X30-AVE	2518	322,6	29,2	2,6	467	26,0	21,8	2,4
X25-AVE	3558	481,0	22,8	2,6	469	22,8	23,3	2,3

[0072] In Tabelle IV sind die für jedes Vergleichsbeispiel angegebenen Werte, das arithmetische Mittel aller Werte für die tatsächliche kommerzielle Produktion einer beträchtlichen Anzahl von Membranrollen, die wie in Tabelle I angegeben unter denselben Bedingungen wie denen der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden, abgesehen von den oben angegebenen Abweichungen.

Patentansprüche

1. Asymmetrische, integrale, mit Haut versehene Polymermembran mit
A. einer porösen Haut mit Hautporen mit einem kontrollierenden Durchmesser in dem Bereich von Molekulargewichtsgrenzwert 500 bis 0,5 Mikrometern und einer Standardabweichung des durch die Blasenbildungspunktmethode bestimmten Porendurchmessers von weniger als 3,
B. einem Trägerbereich mit einer hoch asymmetrischen Spinodalstruktur,
C. wobei die Membran eine Standardabweichung der Strömungsgeschwindigkeit von weniger als 100 und eine Strömungsgeschwindigkeitskovarianz von weniger als 6 hat.

2. Membran des Anspruchs 1, bei der das Polymer ein Polysulfon ist.

3. Membran des Anspruchs 2, bei der die Membran eine Standardabweichung der Strömungsgeschwindigkeit von weniger als 75 und eine Strömungsgeschwindigkeitskovarianz von weniger als 5 hat.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

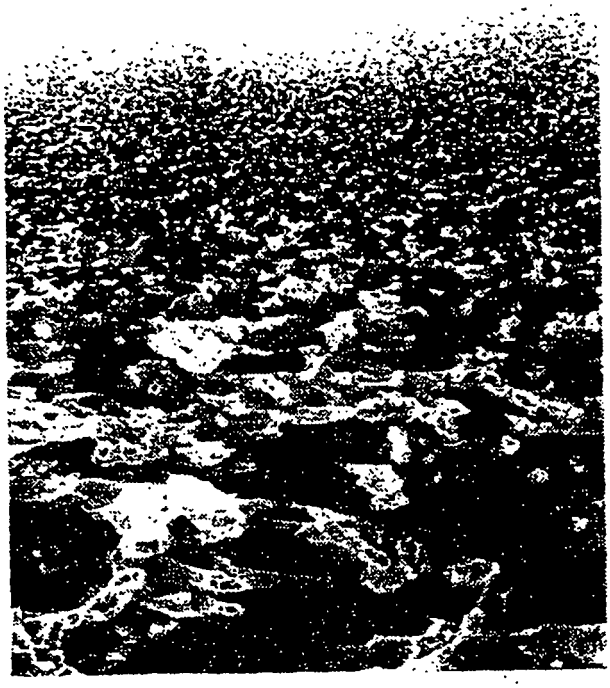


FIG. 2

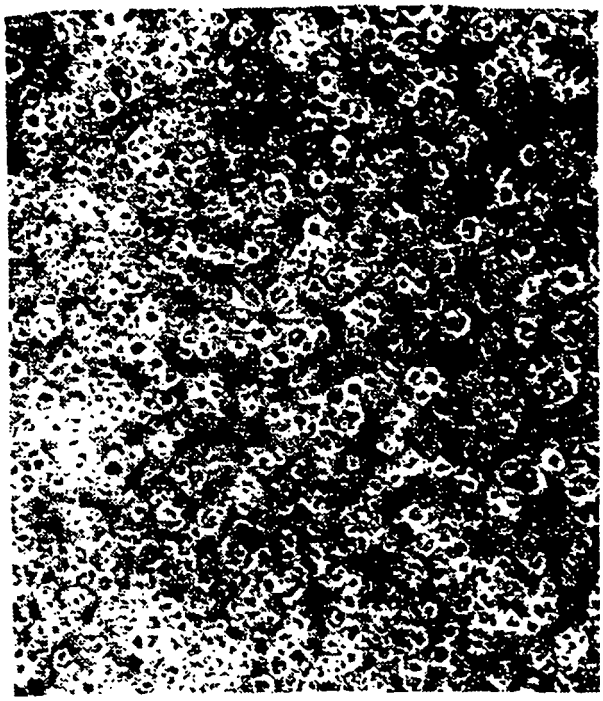


FIG. 7



FIG. 8



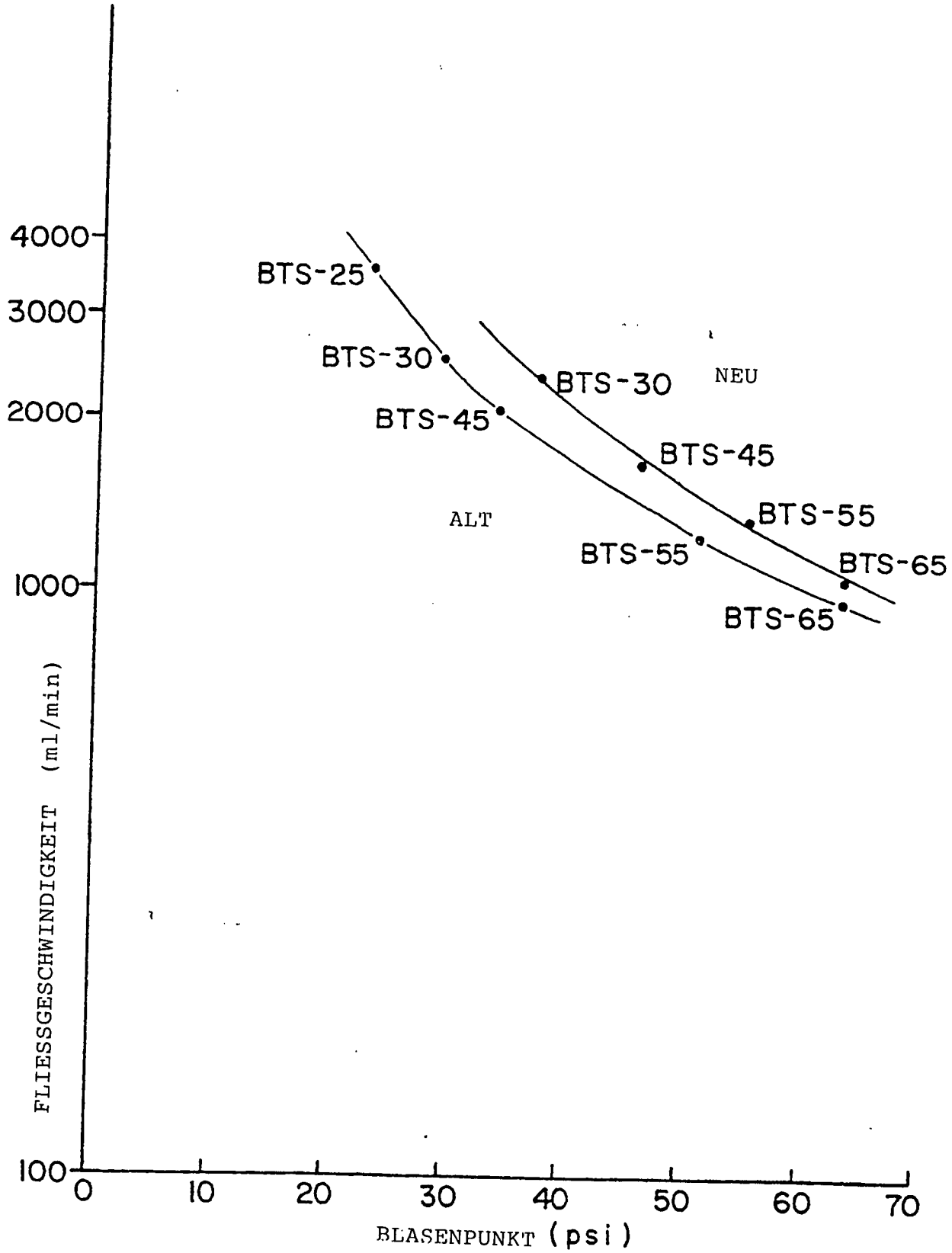

4000
3000
2000
1000
100
FLIESSGESCHWINDIGKEIT (ml/min)
0
10
20
30
40
50
60
70
BLASENPUNKT (psi)
BTS-25
BTS-30
BTS-45
ALT
BTS-55
BTS-65
BTS-30
NEU
BTS-45
BTS-55
BTS-65

FIG. 3

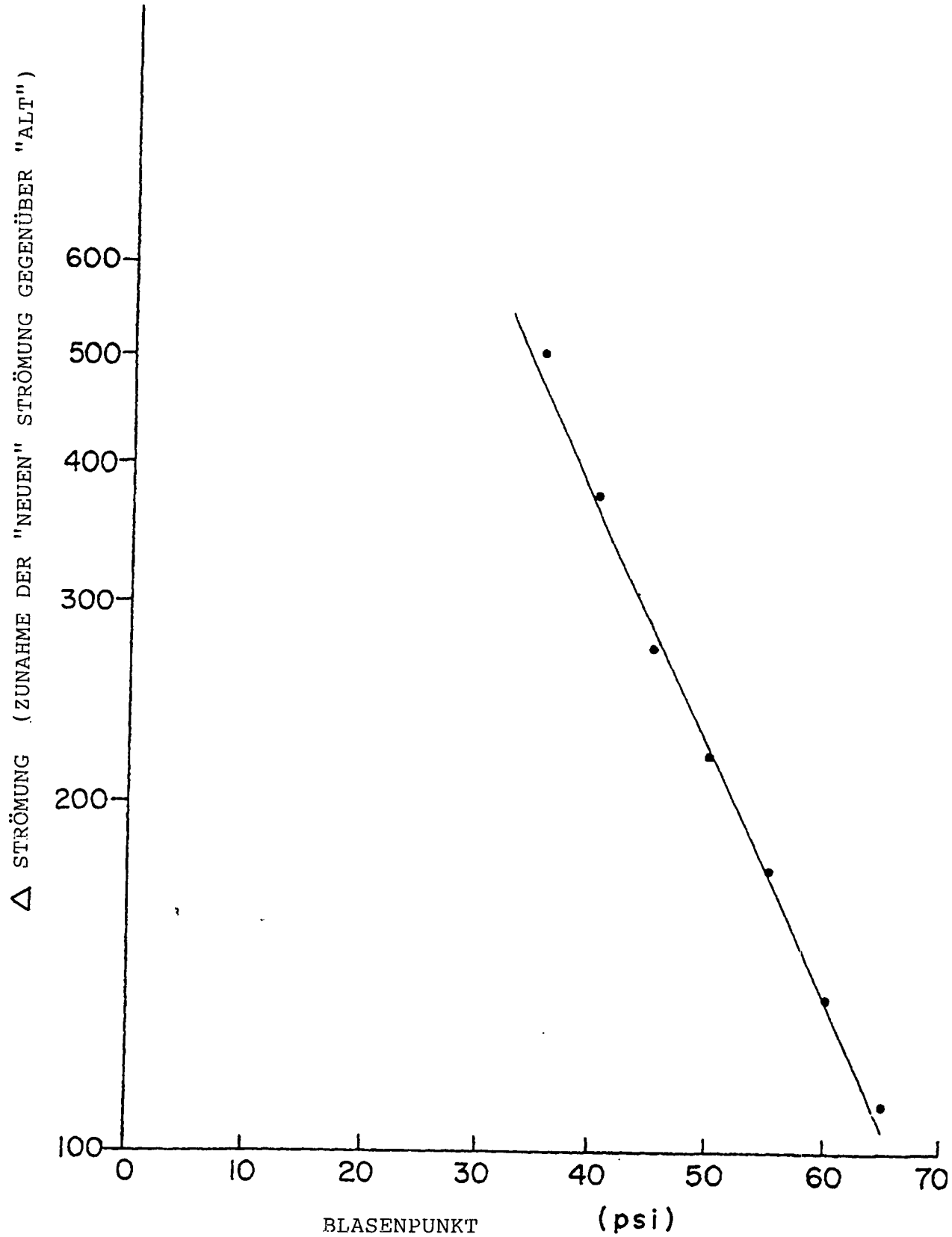

Δ STRÖMUNG (ZUNAHME DER "NEUEN" STRÖMUNG GEGENÜBER "ALT")
600
500
400
300
200
100
0
10
20
30
40
50
60
70
BLASENPUNKT (psi)

FIG. 4

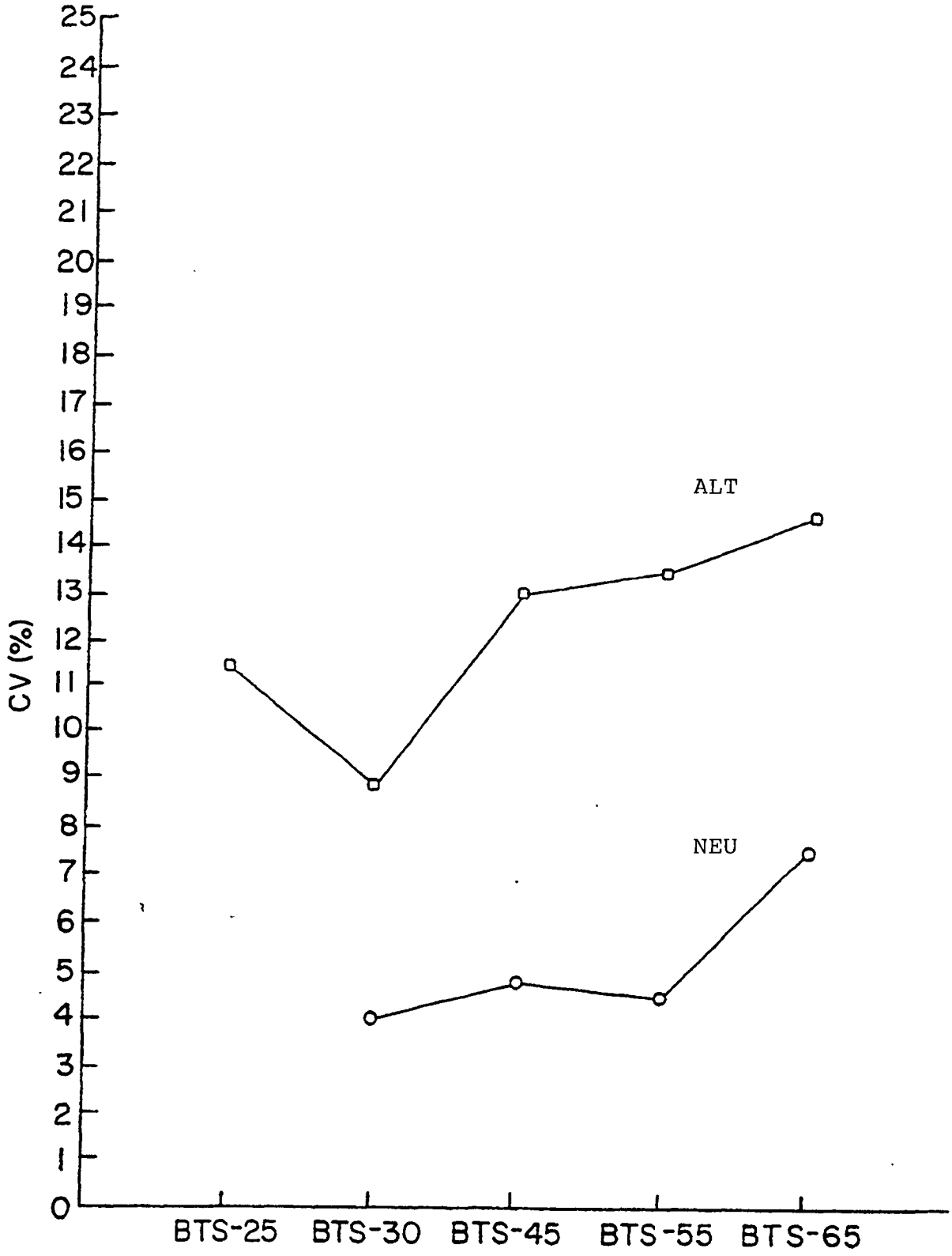

25
24
23
22
21
20
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
CV (%)
ALT
NEU
BTS-25
BTS-30
BTS-45
BTS-55
BTS-65
MEMBRANARTEN

FIG. 5

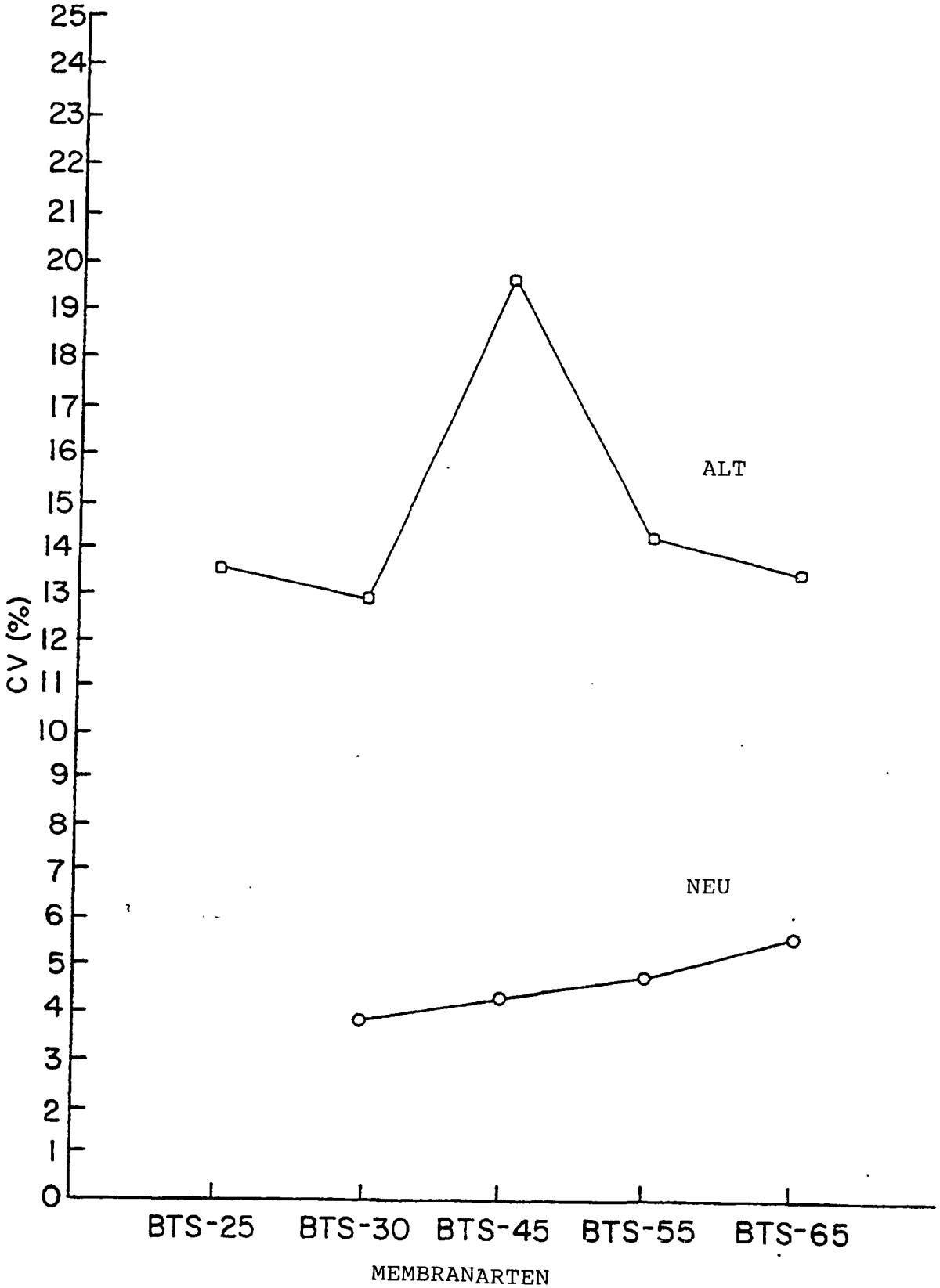

25
24
23
22
21
20
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
CV (%)
ALT
NEU
BTS-25
BTS-30
BTS-45
BTS-55
BTS-65
MEMBRANARTEN

FIG. 6