

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 157431 B



(21) Patentansøgning nr.: 2568/72

(22) Indleveringsdag: 23 maj 1972

(41) Alm. tilgængelig: 25 nov 1972

(44) Fremlagt: 08 jan 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 24 maj 1971 FR 7118634

(51) Int.Cl.⁵

B 01 D 71/68

B 01 D 61/00

(71) Ansøger: *RHONE-POULENC S.A.; 22 avenue Montaigne; Paris 8e, FR

(72) Opfinder: Jack *Bourganel; FR

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af anisotrope membraner af sulfoneret polyarylethersulfon samt deres anvendelse**

(56) Fremdragne publikationer

DE off. g. skrift nr. 2021383

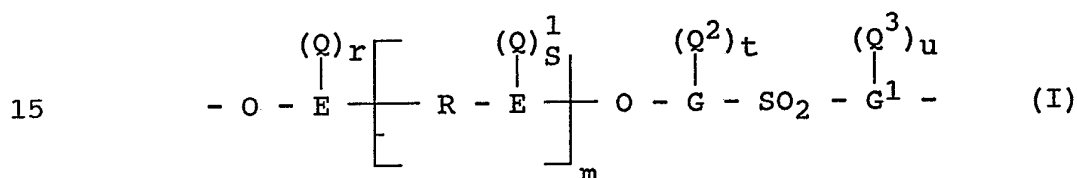
DK 157431 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af anisotrope membraner af sulfonerede polyarylethersulfoner samt deres anvendelse.

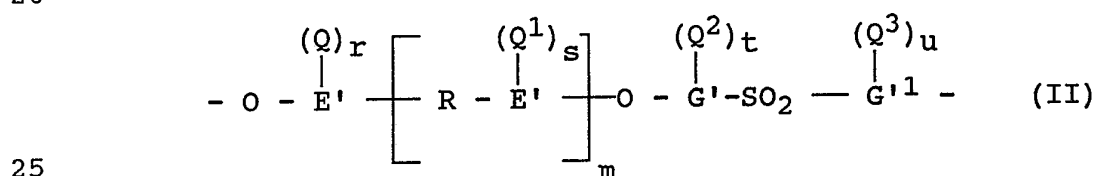
I det følgende anvendes udtrykkene "anisotrop" og "asymmetrisk" uden forskel til alment at betegne membraner, hvis to sider opviser forskellig struktur.

Man har tidligere beskrevet sulfonerede polyarylethersulfoner såvel som membraner fremstillet ud fra disse polymere, jfr. belgisk patentskrift nr. 749 763.

Disse polymere indeholder en mangfoldighed af enheder med formlen



eventuelt i kombination med enheder med formlen



hvor

E, G og G¹, der kan være ens eller forskellige, betyder aromatiske grupper, hvor i det mindste en som substituent indeholder en eller flere sulfonsyregrupper, hvorhos antallet af sulfogrupper pr. aromatisk gruppe kan variere fra den ene enhed til den anden,

E', G' og G'¹ kun er forskellig fra E, G og G¹ ved fraværelse af sulfogrupper,

Q og Q¹, der kan være ens eller forskellige, betyder substituenten, der er indifferente over for sulfoneringsreaktioner, såsom alkylgrupper med 1-4 carbonatomer og halogenatomer, såsom fluor, chlor, brom og iod,

Q² og Q³ betyder elektrontiltrækkende grupper, såsom

nitro-, phenylsulfon-, alkylsulfon-, trifluormethyl-, nitroso- og pyridylgrupper,

r, s, t og u, der kan være ens eller forskellige, er hele tal mellem 0 og 4, inkl., hvorhos mindst et af dem er
5 mindre end 4,

m er 0 eller 1, og

R betyder en valensbinding eller en gruppe valgt blandt -CO-, -O-, -SO₂- og divalente organiske carbonhydridgrupper, såsom alkylengrupper, alkylidengrupper, cyclo-
10 alkylengrupper og arylengrupper, idet disse grupper fortrinsvis indeholder mindst 7 carbonatomer.

De i ovennævnte patentskrift beskrevne, sulfonerede polyarylethersulfoner indeholder mellem 0,1 og 5 milliækvivalenter sulfonsyregruppe pr. g tør polymer.

15 Disse sulfonerede polymere fremstilles ved sulfonering - ifølge enhver kendt fremgangsmåde - af polyarylethersulfoner, der indeholder en mangfoldighed af enheder med formlen (II). Disse sidstnævnte polymere kan fremstilles ved den i fransk patentskrift nr. 1 407 301 beskrevne teknik.

20 Det er ligeledes kendt, jfr. ovennævnte belgiske patentskrift, at membraner af sulfonerede polyarylethersulfoner er særlig anvendelige til fraktionering af de forskellige bestanddele i opløsninger ved direkte eller omvendt osmose.

25 Endelig er der i ovennævnte belgiske patentskrift beskrevet asymmetriske membraner af sulfonerede polyarylethersulfoner, der især er fremstillet ved udhældning af en polymeropløsning og påfølgende koagulering af én af de således fremkomne sider af den med opløsningsmiddel imprægnerede film.
30

Sådanne membraner opviser et tæt lag af ringe tykkelse, der udgør det aktive lag af membranen, og et porøst lag, der virker som forstærkningsbærer.

Det er formålet med den foreliggende opfindelse at
35 tilvejebringe en fremgangsmåde til fremstilling af semipermeable, asymmetriske membraner af sulfonerede polyaryl-

ethersulfoner af den i belgisk patentskrift nr. 749 763 nævnte art, der er anvendelige til fraktionering af de forskellige bestanddele i en opløsning, især ved direkte eller omvendt osmose eller ved ultrafiltrering, hvilken fremgangsmåde muliggør fremstilling af membraner med særlig fordelagtige egenskaber, i særdeleshed med hensyn til tilbageholdelsesgrad og ydeevne, i forhold til membranerne fremstillet ifølge det nævnte belgiske patentskrift.

Ved tilbageholdelsesgrad forstås følgende

10

$$100 \times \left[1 - \frac{\text{koncentration af opløsningen efter filtrering}}{\text{koncentration af opløsningen inden filtrering}} \right]$$

15

Det må forstås, at udtrykkene "osmose" og "ultrafiltrering" betegner fraktionering af opløsninger af kompositioner med henholdsvis lav og høj molekylvægt. Almindeligt fastsættes molekylvægtsgrænsen for kompositioner, der holdes tilbage af membranen, til ca. 500.

Det ovennævnte formål opfyldes ifølge opfindelsen ved en fremgangsmåde til fremstilling af anisotrope membraner af sulfoneret polyarylethersulfon ved udhældning af en polymeropløsning på en bærer, påfølgende neddykning af den understøttede hinde i et koagulationsbad og viderebehandling af den fremkomne membran, hvor den sulfonerede polyarylethersulfon er af ovennævnte art, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved at

a) den anvendte sulfonerede polyarylethersulfon indeholder mellem 0,1 og 2 milliækvivalenter sulfonsyregrupper pr. g og har et viskositetstal på mellem 40 og 200 cm³/g (målt i en opløsning med 2 g/liter i dimethylformamid ved 25°C),

b) koncentrationen af den udhældte opløsning er mellem 5 og 60% (i polymer pr. cm³ opløsning),

35

c) koagulationsbadet består af vand,

d) koagulationsbadets temperatur er mellem 0 og 100°C,

e) neddykningen i koagulationsbadet varer fra 30 se-

kunder til 60 minutter,

f) neddybningen af hinden i koagulationsbadet foretages efter et gelatineringsstrin for polymerlaget, og

g) den udhældte opløsning og/eller koagulationsbadet indeholder 0,1-10 vægtprocent af et aminsalt eller kvaternært ammoniumsalt, der er opløseligt i vand og i polymeropløsningen,

idet den fremkomne membran eventuelt efter koagulation varmebehandles og/eller dehydratiseres.

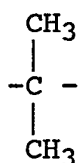
10 Opfindelsen angår ligeledes anvendelse af membraner, der er fremstillet ved den omhandlede fremgangsmåde, hvor varmebehandling og dehydratisering har fundet sted, til fraktionering af de forskellige bestanddele i en opløsning ved direkte eller omvendt osmose.

15 Opfindelsen angår desuden anvendelse af membraner, der er fremstillet ved den omhandlede fremgangsmåde, hvor ingen varmebehandling og dehydratisering har fundet sted, til fraktionering af de forskellige bestanddele i en opløsning ved ultrafiltrering.

20 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan anvendes ved forskellige typer sulfonerede polyarylethersulfoner, der indeholder enhederne med formel (I) (og eventuelt (II)). Det må forstås, at udtrykket "sulfonsyre" betegner en gruppe med formlen $-\text{SO}_3^- \frac{1}{n} \text{M}^{n+}$, hvor M betegner en hydrogenion
25 eller en alkalimetalion eller jordalkalimetalion, og n er et helt tal lig med 1 eller 2.

De fortrinsvis anvendte polymere er dem, der indeholder en mangfoldighed af enheder med formlerne (I) og (II), hvori symbolerne E, G og G¹ betyder p-phenylengrupper, hvor
30 i det mindste en som substituent indeholder en eller flere sulfonsyregrupper, E', G' og G'¹ betyder en p-phenylengruppe, r, s, t og u er 0, m er lig med 1, og R betegner gruppen

35



Aminsaltet eller det kvaternære ammoniumsalt kan være et salt af en mineralsyre eller organisk syre.

Blandt saltene af mineralsyrer kan man nævne de salte,
5 der er dannet ud fra en anion af en stærk syre, såsom halogeniderne, nitraterne, phosphaterne, sulfaterne og chlorhydraterne, og ud fra en kation stammende fra en amin eller ud fra en kvaternær ammonium-kation. Som kationer stammende fra en amin kan man især nævne pyridin, triethylamin, triethanolamin, diethanolamin, picoliner, lutidiner, N,N-dimethylanilin og 2-aminoethanol; som kvaternær ammonium-kation
10 kan man nævne kationerne tetraethylammonium og dimethyldiethylammonium.

Blandt saltene af organiske syrer foretrækkes ammoniumsaltene af
15

α) en polycarboxylsyre eller en hydroxycarboxylsyre

β) en polyamin eller en kvaternær ammonium-kation.

Som eksempler på polysyrer eller hydroxysyrer kan man især nævne syrer indeholdende 2-10 carbonatomer, såsom
20 mælke-, citron, malein-, rav-, adipin- og vinsyre.

Som eksempler på polyaminer kan man især nævne de primære eller sekundære di- eller triaminer med 2-10 carbonatomer, såsom ethylendiamin, diethylentriamin og hexamethylendiamin.

25 Til fremstilling af opløsningen af sulfoneret polyarylethersulfon kan man anvende de forskellige kendte opløsningsmidler for denne polymere; man kan især anvende de polære, aprotiske opløsningsmidler, såsom dimethylformamid (DMF), dimethylacetamid (DMAC), dimethylsulfoxid (DMSO),
30 hexamethyltriamidphosphat (HMTP), sulfolan, ethylencarbonat eller blandinger af disse opløsningsmidler. Som det vil blive belyst i det følgende, kan man ligeledes anvende en blanding af en eller flere af disse opløsningsmidler sammen med en mængde på op til 50%, beregnet på den totale vægt af
35 opløsningsmidlerne, af et væskeformigt produkt, der er et opløsningsmiddel eller kvældningsmiddel for den polymere, med et lavt kogepunkt (f.eks. under 90°C). Som eksempel på

sådanne flygtige opløsningsmidler eller kvældningsmidler kan man nævne dichlormethan, acetone, methylethylketon og tetrahydrofuran.

For at lette koagulationstrinet for polymerhinden
5 kan man endvidere til den udhældte opløsning sætte en mængde på op til 10%, beregnet på den totale vægt af produkterne minus den polymere, af et ikke-opløsningsmiddel for denne sidstnævnte. Som eksempler på sådanne ikke-opløsningsmidler kan man nævne vand, dioxan, urinstof, formamid, methanol,
10 ethanol, chloroform, isopropylalkohol og ethylether. Man foretrækker dog vand eller produkter, der er blandbare med vandet i koagulationsbadet.

Koncentrationen af udgangsopløsningen er fortrinsvis mellem 20 og 55%. Opløsningen af den polymere og udhældningen
15 i hindeform gennemføres almindeligvis ved stuetemperatur (20-25°C). Det er dog muligt at afvige fra denne temperatur, og man kan gennemføre disse operationer på gængs måde ved en temperatur mellem 0 og 100°C.

Den bærer, der anvendes til dannelsen af hinden, kan
20 være af skiftende beskaffenhed og form; der kan især være tale om en plan flade, såsom en glas- eller metalplade, eller et metalbånd ved kontinuerlig fremstilling. Bæreren kan ligeledes have en anden form, f.eks. cylindrisk, konisk spiralformet eller enhver anden hensigtsmæssig form, alt
25 efter hvilken form man ønsker at give membranerne. Bæreren kan endvidere være overtrukket med en armering, der er bestemt til at forstærke membranen. Denne armering kan udgøres af et vævet stof, et net eller et strikket stof af vegetabilsk oprindelse (bomuld) eller syntetisk oprindelse (f.eks.
30 polyamid og polyester).

Membranens tykkelse efter koagulering er tydeligt forskellig fra tykkelsen af hinden målt før koaguleringen. Denne tykkelse af membranen ligger almindeligvis mellem 50 og 400 μm . Den er tillige afhængig af tykkelsen af den ud-
35 hældte hinde og af de ydre behandlingsbetingelser (gelatinering, koagulering). For at angive en størrelsesorden for

tykkelsen af hinden før disse behandlinger kan man anføre, at den almindeligvis er mellem 100 og 500 μm .

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen indbefatter mellem trinet for udhældning af hinden og neddybningen af denne i
5 koagulationsbadet en gelatinering af hinden; udtrykket "gelatinering" betegner sædvanligvis overføringen af laget af polymeropløsning i en ikke-fluid tilstand uden anvendelse af tvang, idet den polymere forbliver stærkt gennemvædet af opløsningsmiddel, med bevarelse af den uregelmæssige forde-
10 ling af makromolekylerne.

Der kan gennemføres forskellige metoder til fremkaldelse af denne gelatinering. Det er således muligt at opnå den ved fjernelse af opløsningsmiddel. Denne fjernelse kan opnås ved simpel henstand i den omgivende luft, eller den kan
15 fremskyndes ved uds skylning af hindens overflade med en vandfri og indifferent gas, såsom tørt nitrogen.

Det er ligeledes muligt at fremskynde fjernelsen i det ene eller det andet af de ovennævnte tilfælde ved let opvarmning (f.eks. til 50°C). Disse to teknikformer er særlig
20 effektive, når udhældningsopløsningen indeholder et flygtigt opløsningsmiddel, såsom de ovennævnte. En anden metode til fremkaldelse af gelatineringen består i sækning af temperaturen. Denne teknik, der især er anvendelig, når der ikke er anvendt flygtigt opløsningsmiddel, frembyder desuden den
25 fordel, at den i væsentlig grad forøger membranernes ydeevne. Almindeligvis kan man sænke temperaturen til -30°C , idet en temperatur mellem 0 og -20°C udgør en foretrukken driftsbetingelse. Henstanden ved denne temperatur varer almindeligvis mellem 30 sekunder og 20 minutter (fortrinsvis 1-10 minutter),
30 idet gelatineringstiden i luften eller under en strøm af indifferent og vandfri gas sædvanligvis varierer mellem 5 sekunder og 10 minutter afhængigt af temperaturen.

Som anført ovenfor kan koagulationsbadet bestå udelukkende af vand eller yderligere indeholde, hvis udhældningsopløsningen ikke indeholder det, et aminsalt eller et
35 kvaternært ammoniumsalt. Koagulationsbadets temperatur er

fortrinsvis mellem 0 og 60°C. Behandlingen af hinden i dette bad varer fortrinsvis mellem 5 og 30 minutter. Efter endt koagulation, hvilket opnås inden for ovennævnte tidsinterval, skilles membranen fra sin bærer.

- 5 Membranerne, der er fremstillet ved den ovenfor beskrevne fremgangsmåde, kan forarbejdes og anvendes i vandigt miljø.

De kan ligeledes, hvilket udgør en af deres mest interessante egenskaber, tørres, hvad der i høj grad letter
10 forarbejdningen af dem. Efter rehydratisering genvinder disse membraner stort set deres begyndelsesegenskaber. Disse membraner er særlig anvendelige til ultrafiltrering af forskellige opløsninger, især opløsninger indeholdende enzymer, proteiner, nucleinsyrer eller andre termolabile produkter,
15 der ikke kan fraskilles ved destillering. De kan ligeledes tjene til behandling af sukkerholdige safter, frugtsafter, kødsaft, roesaft, valle, spildevand fra industrivirksomheder, især spildevand fra papirmøller.

De membraner, der er fremstillet ved fremgangsmåden
20 ifølge opfindelsen og bestemt til anvendelse ved behandling af opløsninger ved osmose, underkastes almindeligvis en efterbehandling, der har til formål at sammentrække membranernes struktur. Man kan anvende forskellige metoder for at komme til dette resultat. Man kan især gennemføre en varmebehandling, der indvirker på den polymeres fysiske natur.
25 En hensigtsmæssig metode til gennemførelse af denne behandling består i neddykning af membranerne i 1-60 minutter i en vandig opløsning af et mineralsk salt, hvilken opløsning er opvarmet til en temperatur på mellem 100 og 150°C og
30 fortrinsvis mellem 125 og 140°C. Koncentrationen af saltopløsningen er almindeligvis mellem 5 og 70%, og fortrinsvis mellem 10 og 60% (g salt/cm³ vand).

Som eksempler på mineralske salte kan man især nævne nitrater og sulfater af natrium, ammonium, calcium, aluminium
35 og zink; chlorider, bromider, iodider og chlorater af lithium, natrium, kalium, ammonium, magnesium, barium, calcium,

zink og aluminium; chromater af natrium og kalium, kalium-tetraiodomercurat samt thiocyanater af natrium og kalium.

Man kan ligeledes opnå de ovenfor angivne resultater ved at bringe membranen i kontakt med et dehydratiserings-
5 middel. Der findes talrige dehydratiseringsmidler, og for så vidt som de er indifferente over for den polymere, kan man anvende praktisk taget en hvilken som helst vandsugende komposition. Man har dog konstateret, at man opnår fremragende resultater, når membranen behandles med en eller
10 flere kompositioner indeholdende en eller flere alkoholiske OH-grupper eller endog med en vandig opløsning af denne eller disse anvendte kompositioner i væske- eller dampform og ved en temperatur på mellem 20 og 80°C. Man kan ligeledes anvende primære, sekundære eller tertiære, aliphatiske eller
15 cycloaliphatiske mono- eller polyalkoholer indeholdende 1-20 carbonatomer eller polyalkylenglycoler.

Varigheden af behandlingen med et dehydratiseringsmiddel er afhængig af midlets karakter og temperaturen. Sædvanligvis kan den variere mellem 10 sekunder og 24 timer.
20 I det specifikke tilfælde med ethanolbehandling ved en temperatur mellem 40 og 70°C varierer den almindeligvis mellem 30 sekunder og 3 minutter.

Ved en undersøgelse af de omhandlede membraners overflade med et elektronmikroskop, der forstørrer 20.000 gange,
25 er det ikke muligt at påvise tilstedeværelsen af nogen porer på den ene side af membranerne. På den anden bemærker man derimod tilstedeværelsen af porer med en gennemsnitsdiameter på mellem 0,1 og 1 μm .

En undersøgelse i tværsnit gør det muligt at påvise
30 tilstedeværelsen af et tæt lag, der er overordentligt tyndt, og som svarer til den ikke-porøse overflade, og et meget tykkere lag indeholdende talrige porer.

Et studium af membranernes osmotiske egenskaber gør det muligt at vurdere tykkelsen af det aktive lag, dvs.
35 laget uden porer, ved sammenligning med egenskaberne af en membran, der er fremstillet ved simpel udhældning af en

opløsning af den samme polymere og afdampning af opløsningsmidlet (den såkaldte tætte membran). Sammenligningen angår ydeevnen for samme tilbageholdelsesgrad. Tykkelsen af det tætte lag i de ovenfor beskrevne membraner, bestemt ved
 5 denne metode, ligger almindeligvis mellem 0,01 og 0,5 μm .

Membranerne kan ligeledes tørres. De er særlig anvendelige til fraktionering af saltopløsninger, f.eks. havvand, med den omvendte osmoses teknik. Membranernes salttilbageholdelsesgrad er sædvanligvis over 75% og kan overstige
 10 90%; ydeevnen kan overstige 1000 liter pr. dag pr. m^2 ved et tryk på 60 bar.

Foruden anvendelsen til afsaltning af havvand er membraner af væsentlig interesse ved behandling af industrivand, der indeholder andre salte, især calcium- og
 15 magnesiumsalte, og i særdeleshed carbonater og bicarbonater.

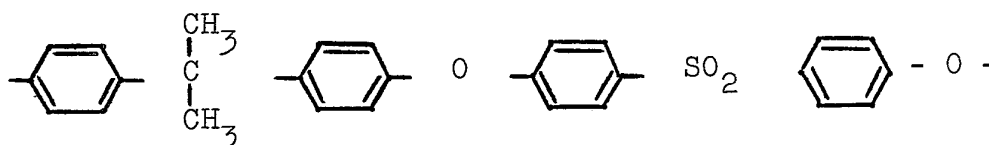
De apparater, der benyttes ved anvendelsen af disse membraner, er af enhver kendt type. Man kan især anvende de apparater, der er beskrevet af Ulrich Merten i "Desalanation by Reverse Osmosis", side 239-270, 1966, udgivet af "The
 20 Riverside Press", eller af Sourirajan i "Reverse Osmosis", "Logos Press Ltd." 1970.

Nedenstående eksempler illustrerer den foreliggende opfindelse og viser, hvorledes den kan udøves i praksis.

25 Eksempel 1 - 21

En opløsning A fremstilles ved, at 12,5 g polyarylethersulfon opløses i 150 cm^3 1,2-dichlorethan (DCE). Den anvendte polyarylethersulfon indeholder en mangfoldighed af enheder med formlen

30



35

En opløsning B fremstilles ved, at 3,3 g chlorsvovlsyre (ClSO_3H) opløses i 30 cm^3 DCE.

I en med omrører forsynet 500 cm^3 -kolbe, der holdes ved -10°C og indeholder 50 cm^3 DCE, indføres de to opløsninger A og B samtidigt og progressivt (i løbet af 1 time) og under kraftig omrøring (436 omdrejninger i minuttet). Omrøringen fortsættes og temperaturen holdes i yderligere 4 timer. Bundfaldet frafiltreres og vaskes med 100 cm^3 DCE. Det genopløses i 50 cm^3 dimethylformamid (DMF) ved stuetemperatur. Denne opløsning hældes ud i 500 cm^3 vand. Der filtreres og vaskes 3 gange med 300 cm^3 vand hver gang. Der tørres ved 60°C under 100 mm Hg. Der fås således en sulfoneret polysulfon. Ved denne driftsmetode fremstilles adskillige polymere, hvis viskositetstal (VT) og indhold af sulfonsyregrupper (sulf.syre) er anført nedenfor. Viskositetstallet måles i en opløsning ved 25°C med 2 g/liter i DMF og udtrykkes i cm^3/g .

Der fremstilles forskellige opløsninger af disse polysulfoner; karakteren - blandingsforholdene for opløsningsmidlerne, når der er flere - og koncentrationen af disse opløsninger er anført i nedenstående tabel.

Hver opløsning hældes ud på en glasplade, hvorefter den på denne måde dannede hinde underkastes gelatinering.

Gelatineringsbetingelserne er angivet i det følgende.

25 "Luft" angiver, at hinden simpelt hen lades ligge i luften ved den angivne temperatur.

Hinderne neddyppes derpå i et koagulationsbad. Badets sammensætning, temperaturen og neddyppningens varighed er angivet nedenfor.

30 Tykkelsen af membranerne efter koagulationen (E) og tykkelsen af det tætte lag (e), bestemt som angivet ovenfor, anføres ligeledes.

Membranerne undergår derpå en modificerende behandling for de osmotiske egenskaber. Visse membraner neddyppes i en opløsning, der indeholder 100 g vand pr. 50 g natriumnitrat (behandling "O"); andre neddyppes i alkoholiske opløsninger

(A.O.) som angivet i nedenstående tabel.

De ovenfor beskrevne membraner anvendes til afsaltning af en saltlage med 35 g NaCl pr. liter ved omvendt osmose. Det anvendte system er det, der er beskrevet af S. Souriajan i "Reverse Osmosis" (Logos Press Limited 1970), side 26. Ydeevnen og salttilbageholdelsesgraden er angivet i nedenstående tabel. Under den omvendte osmose er saltlagens temperatur 24°C, trykket 60 bar, recirkuleringskapaciteten for saltlagen er 43 liter/time og driftens varighed 2 timer.

Der er grund til at bemærke, at alle de membraner, der er fremkommet i disse forskellige eksempler, på deres porøse side opviser porer med en gennemsnitlig diameter på mellem 0,1 og 1 μm , og at deres tætte side ikke viser porer ved en undersøgelse i elektronmikroskop, der forstørrer 20.000 gange (jfr. tabel I).

Eksempel 22

Der anvendes en membran af sulfoneret polyarylethersulfon, der er fremstillet under de i eksempel 9 angivne betingelser indtil koaguleringen. Straks efter denne anvendes membranen til adskillelse af oksealbumin med en molekylvægt på 70.000 i en vandig opløsning med 1 g/liter ved ultrafiltrering under et tryk på 2 bar; tilbageholdelsesgraden er 100% og ydeevnen 505 liter pr. dag pr. m^2 .

Eksempel A

Der gennemføres omvendt osmose ved hjælp af det i de ovenstående eksempler anvendte apparatur på grundvand med en total hårdhed (TH) på 27,1° (calcium- og magnesiumcarbonater og -bicarbonater). Osmose-betingelserne er de tidligere beskrevne (tryk 60 bar - varighed 4 timer).

De fremkomne resultater er som følger:

Med membranen ifølge eksempel 2:

Ydeevne	300 liter/dag/m ²
Calciumtilbageholdelsesgrad	98,5%
Magnesiumtilbageholdelsesgrad	97,6%
TH af diffunderet vand	0,45°

5

Med membranen ifølge eksempel 3:

Ydeevne	650 liter/dag/m ²
Calciumtilbageholdelsesgrad	98,5%
Magnesiumtilbageholdelsesgrad	97,6%
TH af diffunderet vand	0,45°

10

Eksempel B

Forsøget fra eksempel A gentages ved et tryk på 80 bar, idet driftens varighed sættes op til 88 timer. I den 68. time undergår membranerne vask med normal saltsyre i 1 time (hele tiden under 80 bar). I den 72. time tages membranerne ud af apparatet, de underkastes rensning ved hjælp af en børste og bringes derpå på plads igen.

20

Membran nr. 1 er membranen ifølge eksempel 9

Membran nr. 2 er membranen ifølge eksempel 10.

Tabel I

Udhælningsopløsning				Gelatinering		Koagulation	Membran behandling		Modificerende	
---------------------	--	--	--	--------------	--	-------------	--------------------	--	---------------	--

Eks.	Polymer sulf.- syre VT ₃ cm ³ /g	Opløs- nings- middel type	ikke op- løsnings- middel blan- dings- forhold	Kon- cen- tra- tion %	Mid- del	Temp. °C	Va- rig- hed min.	Karakter af badet og behand- lingens varighed	Temp. °C	E µm	T °C	Va- rig- hed min.	yde- evne (liter pr. dag pr. m ²)	Salt til- bage- hol- del- ses- grad (%)			
1	73	0,83	Dimethyl- formamid Acetone * AL - DETA Vand	40 g 8 g 2 g 2 g	40,5	Luft	20	0,5	Vand 10 min.	1	150	0,01	"0"	135	15	900	84,4
2	73	0,83	DMF Acetone * AL - DETA	40 g 8 g 2 g	40	Luft	20	0,5	Vand 10 min.	1	230	0,23	"0"	135	15	263	83
3	73	0,83	DMF Acetone * AL - DETA Vand	40 g 8 g 2 g 2 g	40,5	Luft	20	0,1	Vand 10 min.	1	200	0,11	"0"	135	15	565	78
4	73	0,83	DMF Dichlor- methan * AL - DETA Vand	40 g 8 g 2 g 2 g	40,5	Luft	20	0,1	Vand 10 min.	1	240	0,16	"0"	135	15	360	78
5	73	0,83	DMF Acetone * AL - DETA Vand	40 g 8 g 2 g 2 g	40,5	Luft	20	2	Vand 10 min.	25	150	0,18	"0"	135	15	339	89,2

* Reaktionsprodukt af 4 mol mælkesyre med 1,66 mol diethylentriamin

Tabel I (fortsat)

6	73	0,83	DMF Methyle- thylketon (Mec) AL - DETA* Vand	40 g 8 g 2 g 2 g	40,5	Luft	20	2	Vand 10 min.	25	150 0,08	"0"	135	15	730	80,6
7	73	0,83	DMF Mec AL - DETA* Vand	45 g 9 g 2,5 g 3,5 g	50	Luft	20	2	Vand 10 min.	26	120 0,13	"0"	135	15	452	77,8
8	73	0,83	Som	eksempel	7	Luft	20	1	Vand 10 min.	48	150 0,09	"0"	135	15	675	76,1
9	73	0,83	Som	eksempel	7	Luft	20	1	Vand 10 min.	30	150 0,13	"0"	135	15	475	82,8
10	62	0,90	Som	eksempel	7	Luft	20	1	Vand 10 min.	28	150 0,13	"0"	135	15	460	84,4
11	61	0,88	Som	eksempel	7	Luft	20	1	Vand 10 min.	28	150 0,13	"0"	135	15	530	87,1
12	73	0,83	DMAC Acetone* AL - DETA	40 g 8 g 2 g	50,5	Luft	20	0,5	Vand 10 min.	1	200 0,14	"0"	135	15	418	75,2
13	73	0,83	DMAC Dichlor- methan AL-DETA*	40 g 8 g 2 g	50,5	Luft	20	0,5	Vand 10 min.	1	230 0,13	"0"	135	15	482	75,5

Tabel I (fortsat)

14	73	0,83	DMAC Ethylen- carbonat* AL - DETA	100 g 60 g 8 g	53,5	Luft	20	0,5	Vand 10 min.	20	180 0,095	"0"	130	15	635	78,2
15	73	0,83	DMF Ethylen- carbonat* AL - DETA Vand	100 g 60 g 8 g 10 g	50,5	Luft	20	0,5	Vand 10 min.	24	170 0,075	"0"	130	15	800	79,5
16					Som	eksempel		11			0,09	AO	(1)		670	80,4
17					Som	eksempel		11			0,31	AO	(2)		192	91,3
18					Som	eksempel		11			0,045	AO	(3)		1350	77,5
19					Som	eksempel		11			0,15	AO	(4)		405	92,6
20					Som	eksempel		11			0,08	AO	(5)		720	82,2
21					Som	eksempel		11			0,06	AO	(6)		1030	76,5

(1) neddykning af membranen i 1 minut i en opløsning af ethanol/vand (90/10) efter vægt ved 60°C

(4) neddykning af membranen i 45 sekunder i en opløsning af ethanol/glycerol (90/10) efter vægt ved 55°C

(2) neddykning af membranen i 30 sekunder i en opløsning af ethanol/vand (90/10) efter vægt ved 55°C

(5) neddykning af membranen i 40 sekunder i en opløsning af ethanol/glycerol/decanol (85/10/5) efter vægt ved 55°C

(3) neddykning af membranen i 30 sekunder i en opløsning af ethanol/glycerol (90/10) efter vægt ved 55°C

(6) neddykning af membranen i 5 timer i en opløsning af ethanol/glycerol (90/10) efter vægt ved 50°C

Resultaterne er anført i nedenstående tabel (TR (Ca) og TR (Mg) angiver salttilbageholdesgraden af henholdsvis calcium- og magnesiumsalte, og TH angiver total hårdhed af diffunderet vand).

5 Vandets totale hårdhed før osmose er 31°.

Tabel II

Driftstid timer	Membran nr. 1					Membran nr. 2				
	Ydeevne liter dag pr. m ²	TR (Ca) %	TR (Mg) %	TH ^o	Ydeevne liter pr. dag pr. m ²	TR (Ca) %	TR (Mg) %	TH ^o		
1	890	96,4	95,3	1,44	670	98,6	97,2	0,5		
66,5	590	98,6	98,0	0,35	510	99,36	99,1	0,28		
68										
70	585	99,65	99,5	0,11	510	99,5	99,3	0,27		
71	560	99,34	99,3	0,20	495	99,5	99,2	0,28		
72										
88	618	98,3	98,5	0,35	550	96	95	1,5		

Eksempel C

For at anskueliggøre membranernes stabilitet i stærkt basisk miljø er de ifølge eksempel 5 og 4 fremstillede membraner (i det følgende kaldt henholdsvis membran 1 og 2) belvet neddyppet i spildevandet fra en papirmølle (pH = 12).

Disse membraners karakteristika med hensyn til ydeevne og NaCl-tilbageholdelsesgrad (tryk 60 bar) er blevet målt periodisk.

Resultaterne af disse målinger er anført i nedenstående tabel:

Tabel III

15	Efter henstand	Ydeevne liter pr. dag pr. m ²	Tilbageholdelsesgrad	Ydeevne liter pr. dag pr. m ²	Tilbageholdelsesgrad
20	0 timer	276	92,3%	330	82,7%
	235 timer	350	73,6%	319	78,0%
	475 timer	306	83,7%	273	79,4%
	627 timer	296	81,0%	278	86,2%
	819 timer	304	81,2%	270	82,8%
25	1515 timer	240	81,2%	232	87,6%
	2160 timer	320	83,0%	295	83,6%
	3200 timer	282	82,8%	295	81,1%

30

Forsøg a

Der fremstilles en opløsning af

42,4 g sulfoneret polyarylethersulfon (i form af natriumsulfonat) svarende til det i eksempel 1 anførte,

42,4 g tetrahydrofuran,
12,1 g dimethylformamid og
3,02 g vand.

Denne opløsning udhældes på en glasplade, således at der dannes en væskefilm med en tykkelse på 0,25 mm.

Der gennemføres en delvis gelatinering ved tørring i 4 skunder i en nitrogenstrøm (750 liter/time), hvorefter

der koaguleres i rent vand ved 0°C.

Der fås en membran, som anvendes ved omvendt osmose til behandling under 30 bar af en vandig natriumchloridopløsning (5 g/liter).

- 5 Den fremstillede membran udviser en tilbageholdelsesgrad på 65,8%.

Forsøg b

- 10 Forsøg a gentages, idet der til opløsningen sættes 3 g amin-lactat som anvendt i eksempel 1.

Der fås en membran med en tilbageholdelsesgrad på 94,2%.

Forsøg a og b viser betydningen af g) af fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

15

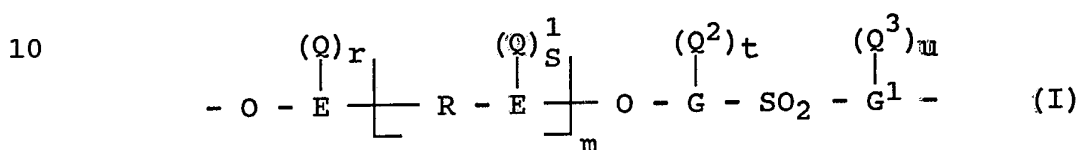
- I eksempel 6-11 i belgisk patentskrift nr. 749 763 opnås der ved anvendelse af de dér fremstillede membraner til omvendt osmose under ca. samme betingelser som i eksemplerne ifølge opfindelsen følgende ydeevner og tilbageholdelsesgrader:
- 20

Eks.	Ydeevne	Tilbageholdelsesgrad
25	6 0,75 liter/dag·m ²	86,0%
	7 3,4 liter/dag·m ²	94,2%
	8 1,6 liter/dag·m ²	92,3%
	9 4,7 liter/dag·m ²	94,0%
	10 7 liter/dag·m ²	97,5%
30	11 3 liter/dag·m ²	94,0%

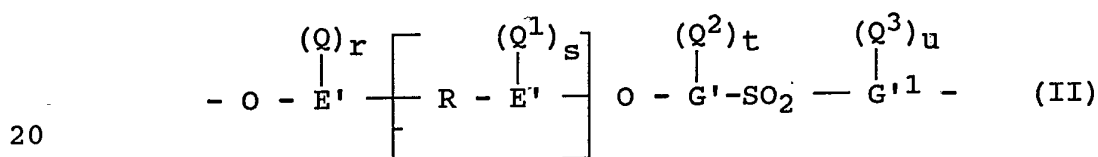
- Ved sammenligning af disse værdier med de værdier, der er anført i eksemplerne ifølge opfindelsen, fremgår det klart, at der i sidstnævnte opnås betydelig nære fordelagtige kombinationer af ydeevne og tilbageholdelsesgrad.
- 35

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af anisotrope membraner af sulfoneret polyarylethersulfon ved udhældning af en polymeropløsning på en bærer, påfølgende neddykning af
 5 den understøttede hinde i et koagulationsbad og viderebehandling af den fremkomne membran, hvor den sulfonerede polyarylethersulfon indeholder en mangfoldighed af enheder med formlen



15 eventuelt i kombination med enheder med formlen



hvor

E, G og G¹, der kan være ens eller forskellige, betyder
 25 tyder aromatiske grupper, hvor i det mindste en som substituent indeholder en eller flere sulfonsyregrupper, hvorhos antallet af sulfogrupper pr. aromatisk gruppe kan variere fra den ene enhed til den anden,

E', G' og G'¹ kun er forskellig fra E, G og G¹ ved
 30 fraværelse af sulfogrupper,

Q og Q¹, der kan være ens eller forskellige, betyder substituenten, der er indifferente over for sulfoneringsreaktioner, såsom alkylgrupper med 1-4 carbonatomer og halogenatomer såsom fluor, chlor, brom og iod,

35 Q² og Q³ betyder elektrontiltrækkende grupper, såsom nitro-, phenylsulfon-, alkylsulfon-, trifluormethyl-, nitroso- og pyridylgrupper,

r, s, t og u, der kan være ens eller forskellige, er hele tal mellem 0 og 4, inklusive, hvorhos mindst et af dem

er mindre end 4,

m er 0 eller 1, og

R betyder en valensbinding eller en gruppe valgt blandt -CO-, -O-, -SO₂- og de divalente organiske carbon-
5 hydridgrupper, såsom alkylengrupper, alkylidengrupper, cycloalkylengrupper og arylengrupper, idet disse grupper fortrinsvis indeholder mindst 7 carbonatomer, k e n d e t e g n e t ved, at

a) den anvendte sulfonerede polyarylethersulfon indeholder mellem 0,1 og 2 milliækvivalenter sulfonsyregrupper
10 pr. g og har et viskositetstal på mellem 40 og 200 cm³/g (målt i en opløsning med 2 g/liter i dimethylformamid ved 25°C),

b) koncentrationen af den udhældte opløsning er mellem
15 5 og 60% (i g polymer pr. cm³ opløsning),

c) koagulationsbadet består af vand,

d) koagulationsbadets temperatur er mellem 0 og 100°C,

e) neddybningen i koagulationsbadet varer fra 30 sekunder til 60 minutter,

20 f) neddybningen i koagulationsbadet foretages efter et gelatineringstrin for polymerlaget, og

g) den udhældte opløsning og/eller koagulationsbadet indeholder 0,1-10 vægtprocent af et aminsalt eller kvaternært ammoniumsalt, der er opløseligt i vand og i polymeropløsningen, idet den fremkomne membran eventuelt efter koagulation
25 varmebehandles og/eller dehydratiseres.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at polymeropløsningen indeholder et eller flere opløsningsmidler for den polymere valgt blandt de polære,
30 aprotiske opløsningsmidler, fra 0 til 50%, beregnet på den totale vægt af væskerne, af et opløsningsmiddel eller kvældningsmiddel for den polymere med kogepunkt på under 90°C og fra 0 til 10 % beregnet på den totale vægt af væskerne, af et ikke-opløsningsmiddel for den polymere.

35 3. Fremgangsmåde ifølge et af kravene 1-2, k e n d e t e g n e t ved, at aminsaltet eller det kvaternære

ammoniumsalt er et af de salte, der dannes af en anion af en stærk mineralsyre, af en kation stammende fra en amin eller af en kvaternær ammonium-kation, eller de ammonium-salte, der fås ved omsætning af en polycarboxylsyre eller
5 en hydroxycarboxylsyre med en polyamin eller en kvaternær ammonium-kation.

4. Fremgangsmåde ifølge et af kravene 1, 2 og 3, k e n d e t e g n e t ved, at koaguleringen gennemføres ved en temperatur på mellem 0 og 60°C og varer mellem 5
10 sekunder og 60 minutter.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at varmebehandlingen består i behandling af membranen i fra 1 til 60 minutter med en vandig opløsning af et mineralsk salt, hvilken opløsning er opvarmet til en
15 temperatur mellem 100 og 150°C.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at dehydratiseringsmidlet er en komposition eller blanding af kompositioner indeholdende mindst en al-
koholisk OH-gruppe, at behandlingen varer mellem 10 sekunder
20 og 24 timer, og at temperaturen er mellem 20 og 80°C.

7. Anvendelse af membraner, der er fremstillet ved fremgangsmåden ifølge krav 1, hvor varmebehandling og dehy-
dratisering har fundet sted, til fraktionering af de for-
skellige bestanddele i en opløsning ved direkte eller omvendt
25 osmose.

8. Anvendelse af en membran, der er fremstillet ved fremgangsmåden ifølge krav 1, hvor ingen varmebehandling og dehydratisering har fundet sted, til fraktionering af de forskellige bestanddele i en opløsning ved ultrafiltrering.