



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: B 01 D 13/04
B 01 D 31/00
C 08 J 5/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

632 169

<p>⑳ Gesuchsnummer: 5043/77</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 22.04.1977</p> <p>㉔ Patent erteilt: 30.09.1982</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 30.09.1982</p>	<p>⑦③ Inhaber: Cordis Dow Corporation, Miami/FL (US)</p> <p>⑦② Erfinder: Robert Dennis Mahoney, Dublin/CA (US) Stephen Edward Schneider, Concord/CA (US)</p> <p>⑦④ Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p>
---	---

⑤④ **Mikroporöse Hohlfasern sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.**

⑤⑦ In mikroporösen Hohlfasern sind die Poren aneinander angrenzend, und sie weisen eine Durchlässigkeit für Sauerstoffgas (O₂-Gas) von mindestens 2 x 10⁻⁵ cm³, unter Standardbedingungen des Druckes und der Temperatur, pro cm² Membranfläche pro Sekunde pro cm Quecksilbersäule Transmembran-Druckdifferential auf. Die Fasern bestehen aus Polyäthylen-Homo- oder -Copolymerisat oder deren Mischung mit anderen Homo- oder Copolymerisaten und mindestens einem Ester, wobei der Hauptteil der Faser Polyäthylen ist.

Die genannten Fasern können als Mittel zur Veränderung der Konzentration eines gelösten Stoffes in einer wässrigen Lösung verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Mikroporöse Hohlfasern, dadurch gekennzeichnet, dass in ihnen die Poren aneinander angrenzend sind und eine Durchlässigkeit für Sauerstoffgas (O₂-Gas) von mindestens 2 × 10⁻⁵ cm², unter Standardbedingungen des Druckes und der Temperatur, pro cm² Membranfläche pro Sekunde pro cm Quecksilbersäule Transmembran-Druckdifferential aufweisen, und dass die Fasern aus Polyäthylen-Homo- oder -Copolymerisat oder deren Mischung mit anderen Homo- oder Copolymerisaten und mindestens einem Ester bestehen, wobei der Hauptteil der Faser Polyäthylen ist.

2. Fasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Durchlässigkeit für Sauerstoffgas von mindestens 1 × 10⁻³ cm², unter Standardbedingungen des Druckes und der Temperatur, pro cm² Membranfläche pro Sekunde pro cm Quecksilbersäule Transmembran-Druckdifferential besitzen, und dass sie ferner einen maximalen Porenradius von bis zu 50 Å aufweisen.

3. Fasern nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Durchlässigkeit für Sauerstoffgas von mindestens 2 × 10⁻³ cm², unter Standardbedingungen des Druckes und der Temperatur, pro cm² Membranfläche pro Sekunde pro cm Quecksilbersäule Transmembran-Druckdifferential aufweisen.

4. Fasern nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewicht anderer Olefine als Äthylen nicht mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf Äthylen, beträgt.

5. Verfahren zur Herstellung von Hohlfasern gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) eine Mischung aus Polyäthylen-Homo- oder -Copolymerisat oder deren Mischung mit anderen Homo- oder Copolymerisaten und mindestens einem Ester auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher diese Mischung eine homogene Flüssigkeit ist, wobei jedoch die Temperatur unterhalb der Siedetemperatur oder Zersetzungstemperatur der Mischung liegt, und dass man diese Mischung aus einer Spinn Düse in Form von Hohlfasern extrudiert,

b) die austretenden Hohlfasern kühlt, damit sie sich verfestigen und sie während dieser Kühlung unter einer ausreichenden Zugbeanspruchung hält, dass bei der Faserbildung ein Streckverhältnis erreicht wird, das im Bereich von 1,0 : 1 bis 40 : 1 liegt,

c) die verfestigten Fasern bei einer Temperatur, die oberhalb des Schmelzpunktes des Esters, jedoch mindestens 10°C unterhalb des Trübungspunktes der homogenen Flüssigkeit liegt, einem Zieh- bzw. Streckvorgang nach dem Spinnen unterwirft, wobei bei diesem Zieh- bzw. Streckvorgang eine ausreichende Spannung angewandt wird, so dass man ein Gesamtstreckverhältnis der Fasern erreicht, das im Bereich von 1,5 : 1 bis 800 : 1 liegt, und dass man

d) die Fasern nach diesem Zieh- bzw. Streckvorgang mit einem Medium zur Entfernung des flüssigen Esters bei einer Temperatur behandelt, die zwischen dem Gefrierpunkt des Mediums und dem Fließpunkt des Polyäthylen-Homo- oder -Copolymerisats oder deren Mischung mit anderen Homo- oder Copolymerisaten liegt, und wobei die Behandlung so lange fortgesetzt wird, bis mindestens der Hauptteil des Esters aus den Fasern entfernt ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung aus Polyäthylen und mindestens einem Ester herstellt, die 20 bis 80 Gew.-% Polyäthylen und 80 bis 20 Gew.-% eines Esters oder einer Mischung von Estern enthält, wobei die Ester die folgende Formel



aufweisen, in welcher
n 1 oder 2 ist,

R¹ einen einwertigen oder zweiwertigen organischen Rest, insbesondere einen Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls durch 1 oder 2 Gruppierungen der Formel -O- oder -S- unterbrochen ist, und 1 - 32 Kohlenstoffatome enthält, und die Reste

R² unabhängig voneinander organische Reste, insbesondere aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 - 26 Kohlenstoffatomen oder aliphatische Reste, die aus 2 aliphatischen Resten die miteinander durch eine verbindende Gruppe der Formel -O- oder -S- verbunden sind, und eine Gesamtmenge von 3 - 20 Kohlenstoffatomen enthalten, darstellen.

7. Verfahren nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendeten Ester die folgende Formel



aufweisen, in welcher

R¹ ein einwertiger Rest der im Anspruch 6 definierten Art ist, und

R² ein aliphatischer Rest ist, der aus 2 aliphatischen Kohlenwasserstoffgruppen besteht, die miteinander durch eine Sauerstoffgruppe der Formel -O- verbunden sind, und die insgesamt 3 - 20 Kohlenstoffatome enthalten.

8. Verfahren nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in den verwendeten Estern R¹ einen aliphatischen Rest darstellt, der 10 - 24 Kohlenstoffatome enthält.

9. Verfahren nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man Ester der Formel



verwendet, in welchen

R¹ ein einwertiger Rest wie im Patentanspruch 6 definiert ist, und

R² einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 20 Kohlenstoffatomen darstellt.

10. Verfahren nach einem der Patentansprüche 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass der verwendete Ester Stearinsäurebutylester oder Oleinsäure-2-butoxyäthylester ist.

11. Verfahren nach einem der Patentansprüche 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass der verwendete Ester der 2-Butoxyäthylester der Oleinsäure ist.

12. Verfahren nach einem der Patentansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man nach dem nach dem Spinnen durchgeführten Zieh- bzw. Streckvorgang die Fasern mit einem flüssigen Medium zur Esterentfernung behandelt, welches Methylenchlorid oder Äthanol ist, bis der restliche Gehalt der Fasern an dem Ester weniger als 5 Gew.-% beträgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Gesamtstreckverhältnis bei den Fasern im Bereich von 20 : 1 bis 500 : 1 liegt.

14. Verwendung der mikroporösen Hohlfasern nach Anspruch 1 als Mittel zur Veränderung der Konzentration eines gelösten Stoffes in einer wässrigen Lösung, wobei die Moleküle des gelösten Stoffes auf solche Weise vorbereitet werden, dass sie die Wände der mikroporösen Hohlfasern durchdringen.

15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die mikroporösen Hohlfasern zur Einführung eines Gases in eine wässrige Lösung oder zur Entfernung eines Gases aus einer wässrigen Lösung verwendet.

16. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die mikroporösen Hohlfasern als Membran zur Durchführung einer verkehrten Osmose oder als Ultrafilter verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft mikroporöse Hohlfasern, die sich hydrophob verhalten und eine hohe Gasdurchlässigkeit besitzen und die aus einem starken inerten, relativ billigen und leicht verarbeitbaren Polymerprodukt, nämlich aus Polyäthylen-Homo- oder -Copolymerisat oder deren Mischung mit anderen Homo- oder Copolymerisaten, hergestellt werden können. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung auch ein leicht anpassbares und flexibles, sowie praktisch gut durchführbares Verfahren zur Herstellung der genannten mikroporösen Hohlfasern. Hohlfasern sind insbesondere gut geeignet, um als Trennmembranen in sogenannten künstlichen Lungen oder Sauerstoff liefernden Apparaturen oder Beatmungsmaschinen eingesetzt zu werden.

Die Vorteile, die durchlässige, also permeable Hohlfasern als Trennmembranen besitzen, sind bekannt. Beispielsweise sind die grossen Membranflächen pro Einheitsvolumen einer Vorrichtung, die mit derartigen Membranarten, bzw. Membrankonfigurationen, erzielt werden können, von besonderer Wichtigkeit, weil dadurch die Blutmenge, die zur Füllung derartiger Vorrichtungen, nämlich von sogenannten künstlichen Nieren oder künstlichen Lungen, benötigt wird, auf ein Minimum heruntergedrückt wird. Ausserdem wird eine Vereinfachung gegenüber Vorrichtungen mit flachen Membranen dadurch erreicht, dass die Hohlfasern aufgrund der Form ihres Querschnittes im wesentlichen selbsttragend sind und unter den Transmembran-Drucken, die bei derartigen Verfahren benötigt werden, nicht zusammenfallen oder kollabieren. Relativ hohe Transmembran-Drucke sind bei solchen Verfahren erforderlich, wie einer Gewinnung von Süsswasser aus Seewasser nach dem Prinzip der umgekehrten Osmose.

Polyäthylen ist ein speziell vorteilhaftes Material zur Herstellung von Hohlfasern, weil dieses Material billig, relativ inert und nicht-toxisch ist, und ausserdem leicht hergestellt werden kann und stark ist. Man könnte annehmen, dass Hohlfasern aus Polyäthylen keine hydrophilen Eigenschaften aufweisen, die typisch für derartigen Typen von Membranen sind, die bisher am häufigsten für derartige Verfahren eingesetzt wurden, beispielsweise Verfahren zur Gewinnung von Süsswasser aus Kochsalzlaugen nach dem Prinzip der umgekehrten Osmose. Hydrophile Eigenschaften sind jedoch für Trennungen, bei denen die Permeabilität eine Rolle spielt, wie zum Beispiel der Entfernung von gelösten Gasen aus wässrigen oder nicht-wässrigen Lösungen, und auch bei Verfahren zur Ultrafiltration von organischen Lösungen, die relativ grosse gelöste Moleküle enthalten, von keiner wesentlichen Bedeutung.

Das einzige Verfahren, das bisher zur Herstellung von Hohlfasern aus Polyolefinen angewandt wurde, ist dasjenige, das in der US-Patentschrift Nr. 3 423 491 beschrieben wurde. Bei diesem Verfahren wird die Herstellung von permselektiven Hohlfasern erreicht, indem man eine Mischung aus einem thermoplastischen Polymermaterial und einem Weichmacher einem Schmelzspinnvorgang unterwirft und kühlt und den Weichmacher auslaugt. Die in der Folge angeführten Weichmacher, die unter Verwendung von Alkoholen oder aromatischen Lösungsmitteln auslaugbar sind, sind dort als geeignet für die Herstellung von semi-permeablen Hohlfasern aus Polyolefinen angeführt, nämlich: Dioctylphthalat, Polyäthylenwachs, Tetrahydronaphthalin und chlorierte Diphenyle.

Aus den Daten, die in dem oben angegebenen Patent für Cellulosetriacetatfasern angeführt sind, sieht man, dass die Membranstrukturen, die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt werden, wesentlich «fester» oder «dichter» sind, als diejenigen, die für diejenigen Arten von Trennvorgängen benötigt werden, bei welchen Polyolefinhohlfasern als die am besten geeigneten Materialien erscheinen. Eine mikro-

poröse Struktur, bei der die Selektivität in erster Linie von der Porengrösse abhängt und nicht so sehr von der chemischen Natur des Membranmaterials, erscheint besonders vorteilhaft zu sein.

Die US-Patentschrift Nr. 3 745 202 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von porösen Hohlfasern, die eine semi-permeable äussere Schicht aufweisen, die auch als «Haut» bezeichnet wird. Eine Mischung von einem Celluloseester oder -äther mit einem Weichmacher wird einem Schmelzspinnvorgang unterworfen, und die erhaltenen geschmolzenen Hohlfasern werden gestreckt, durch Kühlung in den Gelzustand übergeführt und dann ausgelaugt, um den Weichmacher zu entfernen. Es wird gesagt, dass zu diesem Zeitpunkt die Faserstruktur eine in bestimmten Grössenbereichen liegende Porösität besitzt, dass jedoch die Faserstruktur nicht die äussere Haut aufweist, die für die Selektivität benötigt wird. Ferner wird behauptet, dass nach einer nachfolgenden Behandlung mit heissem Wasser die Fasern stärker kristallin und besser durchlässig sind, dass jedoch eine Weiterbehandlung nötig ist, um die gewünschte Selektivität zu erreichen.

Die US-Patentschrift Nr. 3 093 612, deren Nummer später auf 3 092 612 korrigiert wurde, betrifft Zusammensetzungen aus Polyolefin und alkoxylierten Alkylestern, die geeignet sind, um feste Polyolefin-filamente herzustellen, welche «kleine Poren» besitzen, die nicht aneinander angrenzend sind. Bei diesem dort beschriebenen Verfahren wird eine Mischung aus Polyolefin und Ester erhitzt, wobei sich eine Lösung bildet und dann durch eine Spinnöse gepresst, durch Kühlung verfestigt und in ein Waschbad eingetaucht, beispielsweise in ein Bad aus Isopropanol. Die so erhaltenen Fasern werden dann einer Lufttrocknung unterworfen, anschliessend gestreckt oder gezogen, um ein maximales Ausmass der Orientierung zu erreichen. Ferner wird gesagt, dass die grösste Menge des Lösungsmittels, nämlich des Esters, während der Koagulierung der Fasern entfernt wird, und der Rest, mit Ausnahme eines in den Fasern verbleibenden Lösungsmittelgehaltes, dann durch Waschung entfernt wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft mikroporöse Hohlfasern, welche eine Gasdurchlässigkeit haben, die bis zu einer Grössenordnung liegt, welche höher ist als diejenige von Hohlfasern der gleichen Grösse und Zusammensetzung, die nach bisher bekannten Herstellungsverfahren hergestellt wurden. Ausserdem haben die erfindungsgemässen mikroporösen oleophilen Hohlfasern dann, wenn ihre Poren befeuchtet sind, eine gute Verwendbarkeit als Trennmembranen in Ultrafiltern und Dialysiergeräten. Die Permeabilität oder Durchlässigkeit der Fasern kann leicht eingestellt werden, indem man das zur Auslaugung verwendete Medium und die Berührungszeit mit diesem Medium entsprechend auswählt.

Es wurde nun gefunden, dass mikroporöse, normalerweise hydrophobe Hohlfasern hergestellt werden können, indem man eine homogene Lösung aus Polyäthylen-Homod. -Copolymerisat oder deren Mischung mit anderen Homo- oder Copolymerisaten und mindestens einem bevorzugten Alkoxyalkylester unter Bildung von Hohlfasern verspinnt, die gebildeten Fasern geliert, die Fasern im Zustand eines verfestigten Geles streckt und dann die gestreckten Fasern mit einem flüssigen Medium zur Entfernung des Esters in Berührung bringt, und dabei zumindestens den Hauptteil des Esters entfernt. Die Poren sind in den erhaltenen Fasern zwischen den inneren und äusseren Faseroberflächen aneinander angrenzend, bzw. aneinander anstossend oder zumindestens einander nahe liegend. Ferner haben die Poren eine solche Grösse, dass das Material für Anwendungsgebiete, wie zur Sauerstoffanreicherung im Blut, zur Ultrafiltration,

zur Dialyse und ähnlichen Verfahren, geeignet sind. Die Fasern haben eine Durchlässigkeit für Sauerstoffgas, also eine O_2 -Permeabilität, die im Bereich von mindestens 2×10^{-5} bis vorzugsweise 10^{-2} cm^3 pro cm^2 pro Sekunde pro cm Hg-Transmembrandruck liegt.

Es wurde ferner festgestellt, dass andere Typen an Estern, welche homogene Schmelzen mit Polyäthylen bilden, anstelle der vorhin erwähnten Alkoxyalkylester eingesetzt werden können.

Die erfindungsgemässen mikroporösen Hohlfasern sind dadurch gekennzeichnet, dass in ihnen die Poren aneinander angrenzend sind und eine Durchlässigkeit für Sauerstoffgas (O_2 -Gas) von mindestens 2×10^{-5} cm^3 , unter Standardbedingungen des Druckes und der Temperatur, pro cm^2 Membranfläche pro Sekunde pro cm Quecksilbersäule Transmembran-Druckdifferential aufweisen, und dass die Fasern aus Polyäthylen-Homo- oder -Copolymerisat oder deren Mischung mit anderen Homo- oder Copolymerisaten und mindestens einem Ester bestehen, wobei der Hauptteil der Faser Polyäthylen ist.

Die genannten Hohlfasern werden hergestellt, indem man

a) eine Mischung aus Polyäthylen-Homo- oder -Copolymerisat oder deren Mischung mit anderen Homo- oder Copolymerisaten und mindestens einem Ester auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher diese Mischung eine homogene Flüssigkeit ist, wobei jedoch die Temperatur unterhalb der Seidetemperatur oder Zersetzungstemperatur der Mischung liegt, und dass man diese Mischung aus einer Spinndüse in Form von Hohlfasern extrudiert,

b) die austretenden Hohlfasern kühlt, damit sie sich verfestigen und sie während dieser Kühlung unter einer ausreichenden Zugbeanspruchung hält, dass bei der Faserbildung ein Streckverhältnis erreicht wird, das im Bereich von 1,0 : 1 bis 40 : 1 liegt,

c) die verfestigten Fasern bei einer Temperatur, die oberhalb des Schmelzpunktes des Esters, jedoch mindestens $10^\circ C$ unterhalb des Trübungspunktes der homogenen Flüssigkeit liegt, einem Zieh- bzw. Streckvorgang nach dem Spinnen unterwirft, wobei bei diesem Zieh- bzw. Streckvorgang eine ausreichende Spannung angewandt wird, so dass man ein Gesamtstreckverhältnis der Fasern erreicht, das im Bereich von 1,5 : 1 bis 800 : 1 liegt, und dass man

d) die Fasern nach diesem Zieh- bzw. Streckvorgang mit einem Medium zur Entfernung des flüssigen Esters bei einer Temperatur behandelt, die zwischen dem Gefrierpunkt des Mediums und dem Fließpunkt des Polyäthylen-Homo- oder -Copolymerisats oder deren Mischung mit anderen Homo- oder Copolymerisaten liegt, und wobei die Behandlung so lange fortgesetzt wird, bis mindestens der Hauptteil des Esters aus den Fasern entfernt ist.

Die erfindungsgemässen Hohlfasern sowie das Verfahren zu ihrer Herstellung werden nachfolgend näher beschrieben.

Geeignete Polyäthylene zur Herstellung der erfindungsgemässen Fasern sind diejenigen, die im wesentlichen aus solchen Gruppen oder Einheiten aufgebaut sind, welche durch eine Polymerisation von Äthylen erzielt werden. Polymereinheiten, die sich von anderen Monomerbestandteilen als Äthylen ableiten, sind vorzugsweise nicht in den Fasern enthalten, jedoch können sie in solchen kleinen Mengen anwesend sein, dass der wesentliche Charakter des Polyäthylens nicht verloren geht. Derartige Mengen liegen im allgemeinen nicht über 15 Gew.-% und wünschenswerterweise liegen sie unterhalb von etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Polyäthylen. Im allgemeinen enthalten die Fasern mindestens 85 Gew.-% Polyäthylen. Speziell bevorzugt sind derartige Fasern, die mindestens 90 Gew.-% Polyäthylen enthalten.

Vorzugsweise sind alle nicht vom Äthylen stammenden Einheiten, die in den Fasern enthalten sind, solche, die sich von olefinischen Monomeren ableiten. Es ist jedoch auch bevorzugt, dass beliebige, nicht vom Äthylen stammende Moleküleinheiten in Form von einer oder mehreren Copolymerkomponenten mit dem Äthylen einverleibt werden. Es können jedoch auch getrennte bestimmte Homopolymerisate oder Copolymerisate, die mit dem Polyäthylen verträglich sind, nach bekannten Arbeitsverfahren, nämlich anderen Arbeitsverfahren als einer Copolymerisation, einverleibt werden, und zwar beispielsweise, indem man einen Schmelzmischvorgang oder einen Mischvorgang in Lösung vornimmt. Dies jedoch erfolgt unter der Voraussetzung, dass das einverleibte Material in den schliesslich erhaltenen mikroporösen Fasern als Teil der im wesentlichen homogenen Mikrostruktur zurückgehalten wird. d.h. dass keine Phasentrennung und kein Verlust an diesem zugemischten Material während der Arbeitsverfahren auftritt, die nach dem Spinnvorgang durchgeführt werden.

Es sei ferner darauf hingewiesen, dass die erfindungsgemässen Hohlfasern restliche Estergehalte aufweisen können, die nicht so hoch sind, dass ihr im wesentlichen auf dem Polyäthylen beruhender Charakter verloren geht. Vorzugsweise wird das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung der Fasern so ausgeführt, dass die schliesslich erhaltenen Fasern 5 Gew.-% oder weniger an dem Ester enthalten.

Geeignete Polyäthylene, die zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens verwendet werden können, sind diejenigen, die stärker verzweigt und weniger gleichmässig oder geordnet sind, nämlich die sogenannten Polyäthylene niedriger Dichte, und ferner sind auch die stärker linear aufgebauten und höher kristallinen Polyäthylene geeignet, die als Polyäthylene des Ziegler-Typs und des Phillips-Typs bezeichnet werden, und die im allgemeinen unter der Bezeichnung Polyäthylene hoher Dichte im Handel sind.

Bestimmte Eigenschaften des Materials, wie zum Beispiel seine Linearität, seine Kristallinität, sein durchschnittliches Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung sind von Bedeutung, und zwar hauptsächlich in dem Ausmass, in dem die fraglichen Eigenschaften einen charakteristischen Einfluss auf solche Eigenschaften, wie Zugfestigkeit, Biegsamkeit, Löslichkeit, Schmelzpunkt oder Fließpunkt der Materialien ausüben. Die bisher bekannten Kenntnisse bezüglich der Abhängigkeit der erwähnten Eigenschaften voneinander stellen gute Richtlinien dar, um eine Polyäthylenzusammensetzung auszuwählen oder herzustellen, aus welcher Hohlfasern erzeugt werden können, die Eigenschaften, und zwar Eigenschaften, die nicht mit der Porosität zusammenhängen, besitzen, welche die fraglichen Fasern für das angestrebte Anwendungsgebiet besonders geeignet machen. Ausserdem können die Anwendungsgebiete, für welche Fasern eines bestimmten Polyäthylens besonders gut geeignet sind, leicht durch eine Kombination von üblichen Prüfverfahren für Fasern ermittelt werden, wie zum Beispiel durch Bestimmung der Reissfestigkeit pro Denier und auch durch Feststellung der Permeabilität der Fasern nach in den folgenden Beispielen beschriebenen Arbeitsverfahren.

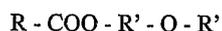
Geeignete Monomer-Materialien, die mit Äthylen copolymerisierbar sind, sind beispielsweise Olefine wie Styrol, Vinylpyridine, Butadien, Acetylen, Cyclopentadien, Acrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Allylalkohol, Diallyl-äther, Maleinsäureanhydrid, Tetrafluor-äthylen, Divinylbenzol-monoxid, N-Vinylpyrrolidon, Vinyl-isobutyläther, Vinylacetat, Vinyl-dimethylbor, Cyclohexen, Phenylpentenylthio-äther, N-Methyl-N-butenyl-anilin, Styrolsulfonsäure und α, α' -Dichlor-p-xylol.

Typische Beispiele für Olefine, die mit Äthylen copolymerisiert werden können, sind die folgenden: Propylen, 1-Buten, Isobutylen, 1-Penten, 4-Methylpenten-1, 2-Buten, 2-Penten, 2-Methylbuten-1, 2-Methylbuten-2, 3-Äthylbuten-1, 1-Hexen, 2-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Tridecen, 1-Hexadecen und 3-Äthyl-octadecen. Polymere von Olefinen, die bis zu 20 Kohlenstoffatome enthalten und Verfahren zur Herstellung von derartigen Polymeren sind in einer grossen Anzahl von Veröffentlichungen beschrieben, einschliesslich einer weitreichenden Patentliteratur. Es sei hier auch auf Bücher und zusammenfassende Veröffentlichungen hingewiesen, wie zum Beispiel die «Encyclopedia of Polymer Science and Technology; Interscience, 1968, Band 9».

Geeignete Arten an nicht-olefinischen Polymermaterialien, die in geringeren Mengen mit einverleibt werden können, sind die Homopolymerisate und Copolymerisate der weiter oben angegebenen nicht-olefinischen Monomaterialien und ferner die verschiedenen Nylontypen, Polyester, Polyurethane, Polyalkylenoxide, Polyalkylenimine, Polyimide, Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Phenolharze und ähnliche. Vorzugsweise sind derartige Polymermaterialien thermoplastisch oder aber leicht vernetzt. Auf jeden Fall werden derartige Materialien nur in solchen Mengen angewandt, dass sie mit Schmelzen aus Polyäthylenen, mit welchen sie vermischt werden, mischbar sind, und zwar unabhängig von der Anwesenheit irgendwelcher Ester. Je stärker polar ein Polymermaterial des oben angegebenen Types ist, umso geringer wird im allgemeinen seine Löslichkeit in einem geschmolzenen Polyäthylen sein. Diese zuletzt erwähnte geringe Löslichkeitstendenz kann in einem beschränkten Ausmass dadurch überwunden werden, dass man geringere Mengen an ungesättigten Monomeren, die polare Gruppen enthalten, mit dem verwendeten Äthylen copolymerisiert. In diesem Fall wird dann das so erhaltene Copolymerisat etwas besser verträglich mit polaren Polymermaterialien sein. Im allgemeinen werden die stärker polaren Polymermaterialien nicht in solchen Mengen angewandt, die grösser sind als etwa 10 Gew.-%, und vorzugsweise stellen sie 0 bis 5 Gew.-% des Materials in den erfindungsgemässen Fasern, bzw. nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Fasern dar.

Geeignete Ester zur Herstellung der erfindungsgemässen Fasern, bzw. zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens sind beliebige Monoester und Diester, die, wie oben erwähnt wurde, in der Lage sind, homogene Schmelzen mit mindestens einem der oben beschriebenen Polyäthylenmaterialien zu liefern.

In der US-Patentschrift Nr. 3 092 612 werden eine Anzahl von Alkoxyalkylestern von aliphatischen Monocarbonsäuren beschrieben, die homogene Schmelzen mit Polyäthylen und anderen Polyolefinen liefern. Diese Ester werden in der erwähnten Patentschrift durch die folgende Formel



veranschaulicht, in welcher

R eine aliphatische Kohlenwasserstoffkette ist, die 1 - 32 Kohlenstoffatome aufweist,

R' eine gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffkette darstellt, die 1 - 8 Kohlenstoffatome besitzt.

Jedoch umfasst die hier zur Definition verwendete folgende Formel



nicht nur alkoxylierte Alkylgruppen sondern auch Alkoxyalkenylgruppen, Alkenyloxyalkylgruppen und Alkenyloxyalkenylgruppen R^2 . Weitere, den vorhin erwähnten Gruppen analog aufgebaute Gruppierungen, in welchen das Sauer-

stoffatom entweder fehlt oder durch ein Schwefelatom ersetzt wird, können ebenfalls verwendbare Ester darstellen.

Diester von aliphatischen oder heteroaliphatischen Dicarbonsäuren, beispielsweise Diester der folgenden Struktur



in welchen R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung besitzen, sind ebenfalls geeignet. Diejenigen Ester, in welchen der Rest R^1 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest, der mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweist, ist, sind bevorzugt. Ferner ist auch bevorzugt, dass jede der Gruppen R^2 mindestens 4 Kohlenstoffatome enthält, insbesondere dann, wenn die Gruppe R^1 weniger als 5 Kohlenstoffatome aufweist.

In gleicher Weise sind Monoester und Diester, wie oben definiert, geeignet, in welchen R^1 ein einwertiger oder zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, der aus carbocyclischen Ringen besteht oder carbocyclische Ringe enthält. Natürlich werden Reste R^1 derartiger Ester, die einen aromatischen Ring enthalten, mindestens 6 Kohlenstoffatome und dementsprechend mindestens einen Benzolkern enthalten.

Ausserdem können jedoch Reste R^1 in den zuletzt genannten Estern auch ein oder mehr aliphatische Gruppen enthalten, und es sei ferner darauf hingewiesen, dass die fraglichen Reste nicht zwingend Kohlenwasserstoffreste sein müssen, sondern auch durch ein oder mehrere Ätherbrücken, also Sauerstoffatome oder Thioätherbrücken, also Schwefelatome, unterbrochen sein können, und diese Gruppen können eine Gesamtzahl von 1 bis 26 Kohlenstoffatomen aufweisen. Die Estergruppe oder Gruppierungen der Formel ($-CO-O-R^2$) können entweder an aliphatische Kohlenstoffatome oder an Kohlenstoffatome von carbocyclischen Ringen des Restes R^1 gebunden sein.

Spezielle Beispiele für Reste R^1 sind in den Acylgruppen der Formel ($R-CO-$) mit eingeschlossen, die in den Monocarbonsäureestern aufscheinen, welche in der US-Patentschrift Nr. 3 092 612 aufgeführt sind. Zu diesen Acylresten gehören diejenigen, die von ungesättigten Säuren, wie zum Beispiel Acrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Ölsäure, Oleinsäure, Eruca-säure und Elaidin-säure abgeleitet sind. Andere, spezielle Beispiele für Gruppen R^1 , die in Ester der oben angegebenen Formel durch Veresterung mit verschiedenen Alkoholen eingeführt werden können, sind die Gruppen R^1 der folgenden Monocarbonsäuren oder Dicarbonsäuren der folgenden Formel



in welcher n 1 oder 2 ist. Beispiele für derartige Säuren sind Propiolsäure, Propionsäure, Benzoesäure, die isomeren Zimtsäuren, 2-Decalincarbonsäure, Phenyllessigsäure, Hexacosansäure, Toluylsäure, 4-t-Butyl-benzoesäure, die Biphenylcarbonylsäuren, die Naphthoesäuren, Cyclobutan-carbonsäure, Oxtadecatriensäure, Abietinsäure, 9- oder 10-Phenyl-octadecansäure, 3,7,11-Trimethyl-dodec-2,4,11-trien-säure, Chrysanthemsäure, Prostansäure, Naphthalin-propionsäuren, Pimarinsäure und Diphenyllessigsäure. Weitere Beispiele für geeignete Säuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure und die Terephthalsäure, Cyclopropan-dicarbonsäuren, 2,4-Cyclohexadien-1,2-dicarbon-säure, Malonsäure, Decadionsäure, Epitrixillsäure, Isocamphersäure, Fumarsäure, Cinnamyliden-malon-säure, Cetylmalonsäure, Muconsäure, die Naphthalin-dicarbonsäuren, Norcamphan-dicarbonsäure, 2-Phenylpentandionsäure, Roccellsäure, 1-Phenyl-1,4-tetralin-dicarbon-säure, Acetylen-dicarbon-säure und 1,2-Diphenoxy-äthan-p,p'-dicarbon-säure.

Typische Beispiele für Alkanolester, die zur Herstellung der erfindungsgemässen Hohlfasern verwendet werden können, sind die entsprechenden Monoester oder Diester der

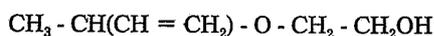
vorhin erwähnten Säuren mit irgendwelchen der in der Folge angeführten Monohydroxyalkane. Als Beispiele für diese Alkanole seien genannt: Äthanol, Isopropanol, t-Butanol, neo-Pentanol, 2,3-Dimethylbutanol-1, Pentamethyläthanol, n-Heptanol, 2-Äthyl-hexanol-1, Caprylalkohol, Laurylalkohol, Pentadecanol-1 und Cerylalkohol.

Spezielle Beispiele für Gruppierungen der Formel $-OR^2$, in welchen R^2 eine Alkenoxyalkylgruppe, eine Alkoxyalkenylgruppe oder eine Alkenoxyalkenylgruppe ist, sind diejenigen, welche sich von den folgenden Alkoholen ableiten, die nach den angezeigten Verfahren hergestellt werden können und mit einem Säureanhydrid der Formel $R^1CO-O-CO-R^1$ oder einem Säurechlorid der Formel R^1CO-Cl umgesetzt werden, wobei sich dann die entsprechenden Ester der folgenden Formel $R^1-CO-O-R^2$ bilden. Typische Beispiele für Alkohole der oben erwähnten Gruppe sind die folgenden:



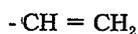
Dieser Alkohol kann hergestellt werden, indem man Allylchlorid mit dem Mononatriumsalz des Propylenglykols umsetzt;

Der Alkohol der folgenden Formel



Dieser Alkohol kann hergestellt werden, indem man Methylvinylcarbinol mit Äthylenoxid umsetzt;

Der Alkohol der folgenden Formel



Dieser Alkohol kann durch Anlagerung von 5-Hexen-2-ol an Butadien-monoxid hergestellt werden;

Der Alkohol der Formel



Dieser Alkohol kann hergestellt werden, indem man Methylallylchlorid mit dem Mononatriumsalz des 2-Buten-1,4-dioles umsetzt;

Der Alkohol der Formel



Dieser Alkohol kann hergestellt werden, indem man Lauryljodid mit dem Mononatriumsalz des 2-Buten-1,4-dioles umsetzt.

Eine grosse Anzahl an ungesättigten acyclischen Alkoholen ist bekannt. Typische Beispiele für Gruppierungen der Formel $-OR^2$, in welchen R^2 ein Alkenylrest oder ein Alkadienylrest mit 3 - 20 Kohlenstoffatomen ist, können von den folgenden Alkoholen durch übliche Veresterungsverfahren abgeleitet werden: Allylalkohol, Crotylalkohol, 4-Penten-1-ol, Methyl-vinyl-carbinol, 5-Hexen-2-ol, Geraniol und Oleylalkohol.

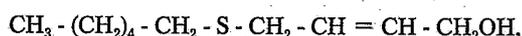
Typische Beispiele für Gruppen der Formel $-OR^2$, in welchen die Hauptkette des Restes $-R^2$ durch eine Thio-schwefelgruppierung der Formel $-S-$ unterbrochen ist, leiten sich von den folgenden Alkoholen ab, die nach den in der Folge erwähnten Verfahren hergestellt werden können:

Der Alkohol der Formel



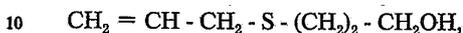
der durch Anlagerung von Methylmercaptan an Äthylenoxid erzeugt werden kann;

Der Alkohol der Formel



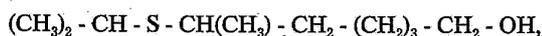
5 der durch Umsetzung des Natriumsalzes des Hexylmercaptans mit einer Verbindung der Formel $Br-CH_2-CH=CH-CH_2OH$ hergestellt werden kann;

Der Alkohol der Formel



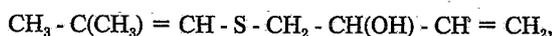
der durch Umsetzung von Allylchlorid mit dem Natriumsalz des α -Hydroxypropylmercaptans hergestellt werden kann;

15 Der Alkohol der Formel



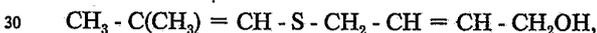
der durch Anlagerung von Isopropylmercaptan an 6-Hepten-2-ol, in Anwesenheit von Schwefel und in Abwesenheit von Peroxiden hergestellt werden kann;

Der Alkohol der Formel



25 der durch Anlagerung von Isobutenylmercaptan an Butadienmonoxid hergestellt werden kann;

Der Alkohol der Formel



der durch Umsetzung von Isobutenylmercaptid mit einer Verbindung der Formel $Br-CH_2-CH = CH-CH_2OH$ hergestellt werden kann.

35 Die bevorzugten Ester oder Estermischungen, die zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens herangezogen werden können, sind diejenigen, die wie oben definiert wurden, welche

a) homogene Schmelzen mit Polyäthylen bei einer Temperatur von weniger als 250°C bilden, wenn sie mit dem Polymeren mindestens in einem Gewichtsverhältnis gemischt werden, das im Bereich von 20 Gew.-Teilen : 80 Gew.-Teilen bis 80 Gew.-Teilen : 20 Gew.-Teilen liegt, und/oder

40 b) die bei üblichen Zimmertemperaturen Flüssigkeiten sind, und/oder

c) die in einer relativ tief siedenden oder mit Wasser mischbaren Flüssigkeit leicht löslich sind, welche ein schlechtes Lösungsmittel oder ein nicht-Lösungsmittel für Polyäthylen ist, und/oder

45 d) leicht herstellbar und käuflich erhältlich sind.

Alkoxy-alkylester, wie zum Beispiel diejenigen, die in der US-Patentschrift Nr. 3 092 612 beschrieben werden, besitzen alle die unter den vorangegangenen Absätzen von a) 55 bis d) angeführten Vorteile und sind deshalb eine bevorzugte Gruppe an verwendbaren Estern. Von dieser Gruppe ist der Laurinsäure-butoxyäthylester und der Ölsäure-butoxyäthylester speziell bevorzugt, und zwar insbesondere die zuletzt genannte Verbindung.

60 In gleicher Weise stellen die Dialkylester von aromatischen Dicarbonsäuren eine andere bevorzugte Gruppe an Estern dar. Speziell bevorzugte Ester dieses Types sind Phthalsäure-dialkylester, also Dialkyl-phthalate, wie zum Beispiel Dicaprylphthalat, Di(2-äthylhexyl)-phthalat («Di-octyl-phthalat»), Di(2-äthylbutyl)-phthalat («Di-hexyl-phthalat»), Diisobutyl-phthalat, Diisodecyl-phthalat und Di(n-octyl,n-decyl)-phthalat. Alle diese Ester haben wieder die oben unter a) bis d) aufgezählten Vorteile.

Geeignete Gewichtsverhältnisse von Polyäthylen zum Ester liegen im Bereich von 20 : 80 bis 80 : 20. Im allgemeinen wird die Membranpermeabilität abnehmen und die Selektivität ansteigen, wenn der Anteil von Polymer in der Spinnlösung erhöht wird. Dieser genannte Effekt ist besonders deutlich sichtbar bei solchen Verfahren, bei denen eine Abtrennung von Gasen aus Flüssigkeiten erforderlich ist, wie dies zum Beispiel bei der Einführung von Gasen in oder der Entfernung von Gasen aus Flüssigkeiten der Fall ist. Im allgemeinen wird die Viskosität der Spinnlösung und die Festigkeit der hergestellten Fasern ansteigen, wenn der Anteil an Polymer in der Spinnlösung steigt.

Natürlich ist es von dem beabsichtigten Verwendungszweck abhängig, welche Kombination an Fasereigenschaften als jeweils ideal angesehen wird. Vom Standpunkt der leichten Faserherstellung hingegen und vom Standpunkt der Erhaltung eines guten Kompromisses bezüglich der Eigenschaften der Fasern wird ein Bereich von 30 bis 70 Gew.-% Polymer in der Mischung aus Polymer und Ester vorzuziehen sein.

Bevorzugte Arbeitsverfahren zur Vermischung des Polymer und des Esters oder der Ester:

Das Polymer und der Ester oder die Ester können nach üblichen Arbeitsverfahren miteinander vermischt werden. Polymerpartikeln oder Polymerstränge können «trocken» mit dem flüssigen oder in Teilchenform vorliegenden Ester oder Estergemisch vermischt werden, und man erhitzt dann, wobei sich eine Lösung oder ein flüssiger Brei bildet, und rührt dann oder coextrudiert durch einen erhitzten Druckkolben oder einen Schraubenextruder. Ein speziell wirkungsvolles Verfahren zur Durchführung einer anderen Vermischung als der in situ Vermischung besteht darin, dass man in Form einer Schmelze eine Vormischung herstellt, diese wieder erhärten lässt, sie aufbricht und dann wieder schmilzt und durch eine Spinndüse, die Hohlfasern liefert, extrudiert.

Geeignete Spinntemperaturen liegen in demjenigen Bereich, bei welchem die tiefste Temperatur diejenige ist, bei der die Mischung aus Polymer und Ester eine homogene Flüssigkeit darstellt, bis zu der tiefsten Temperatur, bei der ein Sieden oder eine schädliche Zersetzung der Mischung auftritt. Im allgemeinen sind Temperaturen bevorzugt, die mindestens 10°C oberhalb des Trübungspunktes der Lösung liegen und mindestens 10° unterhalb derjenigen Temperatur zu finden sind, bei welchen irgendeine wesentliche Verdampfungsgeschwindigkeit oder Zersetzung auftritt. Betrachtungen, wie zum Beispiel bezüglich der Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur und der Abhängigkeit des Verhaltens der Spinnlösung von der Viskosität während und anschliessend an das Austreten aus der Spinndüse sind für den Fachmann auf dem Gebiet der Faserverspinnung bekannt und werden hier nicht näher behandelt. Die optimale Spinntemperatur für irgendeine spezielle Mischung kann empirisch festgestellt werden, und dies wird leicht durchgeführt, indem man eine ziemlich kleine Anzahl an Versuchsextrusionen unter Verwendung eines Laboratoriumstyps einer Spinnmaschine mit einer einzigen Spinndüsenöffnung durchführt.

In manchen Fällen kann die minimale verwendbare Spinntemperatur durch einen noch sicher zu handhabenden Arbeitsdruck in der Vorrichtung bestimmt werden, die angewandt wird, um die Polymerlösung durch die Spinndüse mit der benötigten Geschwindigkeit hindurchzupressen. Das heisst in diesem Fall, dass die Viskosität der Mischung niedrig genug sein muss, um eine geeignete Spinn geschwindigkeit unter einem Druck zu gewährleisten, der gleich gross oder tiefer liegt als der maximale Druck für sicheres

Arbeiten des Stempels oder der Pumpe oder der verwendeten Schraube. Es können auch Anpassungen im Mengenverhältnis oder in der Zusammensetzung des Polymeren in der Mischung vorgenommen werden, um die Viskosität der zu verspinnenden Lösung zu erhöhen oder zu erniedrigen.

Spinntemperaturen, die im Bereich von 100°C bis 250°C liegen, werden üblicherweise geeignet sein, um Mischungen aus Polyäthylen und Ester, also entsprechende Lösungen, die beim erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden, zu verspinnen. Dennoch sind Temperaturen, die im Bereich von 180°C bis 220°C liegen, vorzuziehen.

Kühlung und erste Streckung:

Die erste Streckung wird vorgenommen, während das Extrudat gekühlt wird, und in den Gelzustand übergeht, wobei man bei dieser ersten Streckung ein Streckverhältnis im Bereich von 1,0 : 1 bis 40 : 1 vornimmt. Die Faserstruktur muss «gesetzt» sein, d.h. die Fasern müssen erhärtet oder in den Gelzustand übergegangen sein, wenn eine Dispersion ineinander, also eine sogenannte Interdispersion, der beiden getrennten Phasen, nämlich der Polymerphase und der Esterphase, oder der Phase der Estermischung, auftritt, ehe das nachfolgende Spinnen oder das nachfolgende Strecken oder Ziehen der Fasern vorgenommen wird. Es ist daher wünschenswert den Faserstrang aufzuspulen oder aufzuwickeln, sobald er von der Spinndüse abgezogen ist oder ihn sonst irgendwie zu bearbeiten, so dass die Spannung, die während des nachfolgenden Zieh schrittes oder Streckvorganges ausgeübt wird, nicht zurück übertragen auf die austretenden Faserteile wird, die sich in der Nähe der Spinnöffnung oder der Spinnöffnungen in einem noch nicht in den Gelzustand übergegangenem Zustand befinden. Da eine gewisse Zugbeanspruchung im allgemeinen während des Aufspulens auftritt, ist es üblicherweise schwierig eine gewisse Streckung oder Ziehung während des Kühlvorganges und während der Aufnahme der frisch gebildeten Fasern zu verhindern, wobei jedoch diese geringe Streckung beispielsweise im Bereich von 1,01 : 1 bis 1,1 : 1 liegen wird. Ferner ist es auch schwierig Spinndüsen herzustellen, die die kleinen Dimensionen aufweisen, welche zur Herstellung von dünnwandigen Fasern bei niedrigen Streckverhältnissen erforderlich sind, und deshalb werden oft relativ hohe Gesamtstreckverhältnisse nötig sein. Die Erreichung von höheren Gesamtstreckverhältnissen ist ein praktisch viel leichter durchführbarer Vorgang, wenn er in 2 Stufen durchgeführt werden kann. Glücklicherweise kann die anfängliche Streckung oder das anfängliche Ziehen der Fasern bis zu einem Streckverhältnis von etwa 40 : 1 liegen, ohne dass die vorteilhaften Einflüsse bezüglich der Mikroporosität, die während des nachfolgenden Ziehvorganges erreicht werden, in irgendeiner wesentlichen Weise vermindert werden. Es hat sich nunmehr gezeigt, dass eine wesentlich stärker permeable Struktur erreicht wird, wenn die endgültigen Dimensionen der Fasern nicht dann erhalten werden, während die Fasern gekühlt und verfestigt werden.

Das Kühlen kann erreicht werden, indem man die frisch geformten Fasern mit einer Kühlflüssigkeit zusammenbringt, wie zum Beispiel einem zur Abkühlung dienenden Gas oder einer Kühlflüssigkeit. Falls es erwünscht ist, kann eine genaue Einstellung des Temperaturprofils in der Kühlzone erreicht werden, indem man das Kühlgas durch eine Leitung fließen lässt, welche den Faserstrang umgibt. Andererseits können die Fasern in einer Masse oder einem Bad der Kühlflüssigkeit aufgespult werden oder durch ein derartiges Bad hindurchgeleitet werden. Gegebenenfalls können diese Kühlvorgänge im Gegenstrom durchgeführt werden. Wenn man ein Kühlbad anwendet, dann kann vor diesem Bad ein Gasstrom angewandt werden, um die Fasern zu kühlen oder

sonst irgendeine gewünschte Wirkung auf die Fasern auszuüben, oder es kann ein derartiger Gasstrom fehlen.

Die Länge der Kühlzone und die tiefste Temperatur, die darin herrscht, hängen von der Verfestigungstemperatur für die Polymerlösung ab und auch von dem Umstand, wie rasch man diese Temperatur über die gesamte Dicke der Faserwand erreichen will. Die Temperatur, die benötigt wird um eine rasche Verfestigung zu erreichen, wird mindestens so tief liegen, wie der Trübungspunkt der Polymerlösung und die Temperatur wird üblicherweise 10°C oder noch mehr Grad C unterhalb dieser Temperatur zu finden sein.

Eine grosse Vielzahl an Flüssigkeiten ist geeignet, um den Kühlvorgang durchzuführen, weil im allgemeinen keine Temperaturen angewandt werden, die ausserhalb des Bereiches von 0°C bis 100°C liegen. Die verwendeten Kühlflüssigkeiten sollen natürlich schlechte Lösungsmittel oder nicht-Lösungsmittel für die Materialien der extrudierten Fasern sein. Temperaturen der Kühlflüssigkeit, die im Bereich von etwa 10°C bis etwa 50°C liegen sind bevorzugt.

Für den Fall, dass es erwünscht ist, als Kühlbad eine Flüssigkeit anzuwenden, in welcher der Ester oder die Ester, die dann anschliessend aus den Fasern entfernt werden sollen, in unerwünschter Weise löslich sind, müssen ausreichende Mengen des Esters oder der Ester in der zur Kühlung verwendeten Flüssigkeit vor deren Verwendung aufgelöst werden, um Esterverluste in den Fasern durch deren Lösung möglichst weit hinten zu halten. Da jedoch die Verweilzeit der Fasern in dem Kühlbad üblicherweise ziemlich kurz ist, werden im allgemeinen nur wenige Prozent an Ester oder Estermischung ausreichend sein. Es kann jedoch auch eine grössere Menge, bis zum Sättigungsniveau angewandt werden.

Die Verweilzeiten in Berührung mit dem Kühlmedium sollten möglichst kurz sein, wenn das Medium eine Flüssigkeit ist, denn Verluste an Estern treten im allgemeinen selbst dann auf, wenn das Kühlmedium mit dem Ester nicht mischbar ist, und zwar insbesondere liegt die Neigung zu derartigen Verlusten bei höheren Temperaturen. Vorzugsweise wird die Berührung mit einem flüssigen Kühlmedium so rasch beendet, wie dies bei einer praktischen Durchführung möglich ist, sobald die Fasern bis zu einem ausreichenden Ausmass verfestigt sind, d.h. üblicherweise bis sie über die ganze Wandstruktur verfestigt sind. Eine Berührung mit gasförmigen Kühlmedien kann über beliebig lange Zeiträume ausgedehnt werden, und sie ist nur durch Betrachtungen bezüglich der Wirksamkeit des Verfahrens beschränkt.

Bedingungen für das Strecken, bzw. Ziehen nach dem Spinnen:

Die gekühlten festen Fasern werden dann gezogen, bzw. gestreckt, wobei ein gesamtes Streckverhältnis von etwa 1.5 : 1 bis 800 : 1 erreicht wird.

Gesamtstreckverhältnisse im Bereich von etwa 10 : 1 bis etwa 500 : 1 sind im allgemeinen gegenüber höher liegenden Streckverhältnissen bevorzugt, weil der Schritt des Ziehens nach dem Spinnen, der in der Folge auch als «PSD-Schritt» abgekürzt wird, dazu neigt die innere Struktur der Fasern bei höheren Streckverhältnissen «aufzuschliessen» («close up»). Eine Polymerlösung, insbesondere solche mit niedrigen Polymergehalten neigen jedoch dazu, am Anfang sehr stark offen zu sein und ein gewisses Aufschliessen kann in derartigen Fällen wesentlich sein, um eine angemessene Festigkeit der Fasern und eine Begrenzung der Porengrösse zu erreichen. Wo höhere Gesamtstreckverhältnisse angewandt werden sollen, d.h. Streckverhältnisse im Bereich von etwa 500 : 1 bis 800 : 1, dann wird es im allgemeinen wünschenswert sein, ein relativ hohes anfängliches Streck-

verhältnis anzuwenden, d.h. ein anfängliches Streckverhältnis das bis zu 40 : 1 liegt, während die Mischung aus Polymer und Ester der Phasentrennung und der Gelbildung unterliegt. Die Porosität der endgültigen Fasern ist nicht stark von dem anfänglichen Ziehverhältnis abhängig, denn das anfängliche Ziehen ist in erster Linie wichtig, um eine geeignete Grössenverminderung zu erreichen, ohne dass das Ausmass der Verminderung der Porosität zu hoch wird. Eine Verminderung der Porosität tritt auf, wenn im wesentlichen die gesamte Streckung der Fasern im Ziehschritt nach dem Spinnen der Fasern vorgenommen wird, d.h. einem Zeitpunkt nach dem das Polymer und der Ester oder die Estermischung in Form von getrennten Phasenbereichen anwesend sind. Im allgemeinen wird das Gesamtziehverhältnis für beide Ziehvorgänge nicht oberhalb desjenigen liegen, das benötigt wird, um eine endgültige Wanddicke zu erreichen, die im allgemeinen so klein ist, dass sie bei etwa 10 μ liegt. Die Fasern werden bei einer Temperatur gehalten oder auf eine Temperatur erhitzt, die oberhalb des Schmelzpunktes des Esters oder der Estermischung liegt, jedoch mindestens 10° unterhalb des Trübungspunktes der Lösung aus Polymer und Ester, aus welcher die Fasern gesponnen wurden.

Temperaturen, die im Bereich von 50°C bis 110°C liegen, werden im allgemeinen vorgezogen um das Ziehen nach dem Strecken vorzunehmen, insbesondere dann, wenn die versponnene Mischung wesentlich weniger als etwa 40 Gew.-% an Ester oder Estermischung enthält. Andererseits sind Temperaturen im Bereich der Zimmertemperatur, d.h. Temperaturen im Bereich von etwa 25 bis 30°C oft befriedigend, wenn normalerweise flüssige Ester oder Estermischungen angewandt werden, insbesondere dann, wenn der Estergehalt in der versponnenen Mischung höher als etwa 60 Gew.-% liegt. Die Fasern werden beim Ziehen nach dem Spinnen unter ausreichender Zugbeanspruchung aufgespult oder aufgewickelt (die Aufnahme erfolgt mit einer ausreichenden Geschwindigkeit) damit das erwünschte Gesamtstreckverhältnis bei den Fasern erreicht wird. Irgendwelche benötigte Hitzeanwendung kann erreicht werden, indem man bei diesem Arbeitsschritt bestrahlt oder die Fasern in Berührung mit einem Heizmedium hält, wie zum Beispiel durch Verwendung einer heissen Metallwalze oder eines heissen gasförmigen Mediums oder einer heissen Flüssigkeit.

Wenn man ein flüssiges Heizmedium verwendet, dann kann dieses auch bei einer anderen Ausführungsart des Herstellungsverfahrens als Mittel zur Entfernung des Esters aus den Fasern dienen. In diesem Fall wird die Berührung mit der Flüssigkeit nach dem Ziehvorgang oder Streckvorgang verlängert, üblicherweise während die Fasern keiner weiteren Zugbeanspruchung unterworfen sind. Dies kann beispielsweise erreicht werden, indem man die Fasern durch die heisse Flüssigkeit unter Aufrechterhaltung einer Zugbeanspruchung hindurchzieht und dann die Fasern auf einer Spule, auf einer Trommel oder auf einem Rahmen aufwickelt, der in die Flüssigkeit eingetaucht ist. Das Eintauchen wird so lange fortgesetzt, bis ein gewünschter Anteil des Esters oder der Ester, die in den Fasern enthalten sind, entfernt ist, und zwar durch Auflösung und/oder durch Auspressen oder Ausquetschen. Die entfernten Ester werden als solche oder in gelöster Form abgetrennt, indem man sie ausspült oder indem man eine Abtrennung durch Einwirkung der Schwerkraft vornimmt.

Bei der Durchführung des Streckens nach dem Spinnen ist es wesentlich, dass die Fasern auf eine Temperatur gebracht werden und gezogen werden, ehe der Anteil des Esters, den sie enthalten, unterhalb den benötigten Konzentrationsbereich absinkt. Ein Überschuss an Ester, der

ausreichend ist, um Verluste an diesem Material während der anfänglichen Schritte des Streckvorganges nach dem Spinnen auszugleichen, d.h. bevor die Fasern gezogen werden, kann bei der anfänglich verwendeten Spinnmischung eingesetzt werden. In diesem Fall kann eine etwas geringere Spinn-temperatur benötigt werden, und zwar unter Berücksichtigung der Viskositätsverhältnisse während des Spinnvorganges. Im allgemeinen ist es jedoch vorzuziehen, dass keine wesentlichen Verluste an Ester und keine wesentliche Entfernung des Esters auftritt, bevor der Ester bei dem Schritt der Esterentfernung ausgelaut wird.

Das Erhitzen kann in der vorhin beschriebenen Weise durchgeführt werden oder vorzugsweise unter Anwendung anderer Arbeitsverfahren. Beispielsweise können die gekühlten festen Fasern durch Bestrahlung erhitzt werden oder dadurch, dass man sie mit einem heissen Gas oder einer Flüssigkeit in Berührung bringt, bis sie die für den Ziehvorgang ausgewählte Temperatur erreicht haben, während die in dem Ziehvorgang der benötigten Zugbeanspruchung unterworfen werden, worauf dann die Fasern auf eine Trommel aufgewickelt werden, die nicht in die Erhitzungsmedium eingetaucht ist, und anschliessend dann die Fasern durch ein getrenntes Bad zur Entfernung des Esters hindurchgeleitet werden. Gegebenenfalls können die festen Fasern auch vorgeheizt werden, beispielsweise durch ein kurzes Eintauchen in ein Erhitzungsbad, ehe sie der Zugbeanspruchung unterworfen werden.

Das verwendete Erhitzungsmedium soll entweder ein schlechtes Lösungsmittel oder vorzugsweise ein nicht-Lösungsmittel für das Polymermaterial sein. Ein speziell bevorzugtes Medium der zuzet genannten Art ist für Zieh-temperaturen oder Strecktemperaturen, die bis zu 100°C liegen, Wasser.

Beliebige ungefährliche Flüssigkeiten, die nicht in schädlicher Weise reaktionsfähig oder unbeständig sind und die keine guten Lösungsmittel für das Polymermaterial darstellen, können als Heizmedium, als Medium in dem der Streckvorgang vorgenommen wird, oder zu beiden Zwecken verwendet werden. Derartige Flüssigkeiten, die mit dem Ester der dann anschliessend entfernt werden soll, mischbar sind, sind zwar zur Entfernung des Esters vorzuziehen, jedoch weniger wünschenswert wenn sie als Medium zur Erhitzung oder als Medium in welchem der Zugvorgang durchgeführt wird, eingesetzt werden. Mit einem Test kann leicht festgestellt werden ob eine bestimmte Flüssigkeit als Heizmedium oder Medium in dem das Ziehen erfolgen soll, geeignet ist. Auch in der Literatur ist eine wesentliche Menge an Information bezüglich der Löslichkeit von äthylenischen Polymeren in üblichen Lösungsmitteln zu finden.

Die Fasern müssen nicht notwendigerweise in Berührung mit irgendeinem Medium stehen, während sie erhitzt und/oder gezogen werden. Falls erwünscht, können die Fasern erhitzt werden, indem man sie bestrahlt, und gezogen werden, während sie eine evakuierte Zone durchschreiten oder in einer evakuierten Zone eingebracht sind.

Entfernung des Esters:

Der Ester oder die Estermischung, die in den gezogenen Fasern anwesend ist, werden dann entfernt, indem man den Ester in einem den Ester entfernenden Medium auflöst oder indem man den Ester als feste Phase oder flüssige Phase, die nicht mit dem Medium mischbar ist, entfernt. Das Medium ist vorzugsweise in der Lage den Ester aufzulösen aber es soll ein nicht-Lösungsmittel für die Polymerkomponente der Fasern sein, denn zur Entfernung der Ester ist es im allgemeinen nötig, dass eine Berührung mit dem Medium während einer wesentlichen Zeitdauer stattfindet.

Beispiele für geeignete Medien zur Entfernung der Ester sind Wasser, Alkohole, Ketone, Dimethylacetamid, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid und Essigsäurenitril. Methylenchlorid und Äthanol sind zu diesem Zweck bevorzugt. Im allgemeinen können beliebige Flüssigkeiten, die ungefährlich sind und die ein nicht-Lösungsmittel für Polyäthylen darstellen, und die ferner weder unbeständig noch in schädlicher Weise reaktiv sind, als Materialien zur Durchführung der Entfernung der Ester angewandt werden. Durch einen Test kann natürlich leicht festgestellt werden ob eine fragliche Flüssigkeit zur Entfernung eines bestimmten Esters geeignet ist.

Geeignete Temperaturen für das Arbeitsverfahren zur Entfernung der Ester liegen im allgemeinen knapp oberhalb des Gefrierpunktes des Mediums und bis zu innerhalb etwa 10° unterhalb des Fliesspunktes von Polyäthylen. Temperaturen im Bereich von 20°C bis 50°C sind bevorzugt. Temperaturen oberhalb von 50°C werden im allgemeinen nicht angewandt, wenn die Fasern in irgendeinem wesentlichen Ausmass einer Zugbeanspruchung während der Esterentfernung unterworfen werden. Aus praktischen Gründen werden Temperaturen, die oberhalb des normalen Siedepunktes des Mediums, das angewandt wird, liegen üblicherweise nicht verwendet, weil es ansonsten nötig wäre einen über dem Atmosphärendruck liegenden Druck zu verwenden.

Die Berührungszeit zwischen den Fasern und dem Medium zur Entfernung des Esters soll so lange dauern, bis zumindestens die Hauptmenge, d.h. mehr als 50%, des Esters oder der Estermischung entfernt worden sind. Da die Erreichung von höheren Permeabilitäten in den als Produkt gebildeten Fasern von der Verminderung des Estergehaltes auf niedrige Konzentrationsbereiche abhängig ist, ist es im allgemeinen wünschenswert so viel des Esters wie möglich in einer vom wirtschaftlichen Gesichtspunkt her günstigen Arbeitszeit zu entfernen. Die Geschwindigkeit der Entfernung nimmt jedoch im allgemeinen ab, wenn die Konzentration des Esters in den Fasern abnimmt und dementsprechend wird es oft nicht günstig oder nicht leicht erreichbar sein, eine vollständige Entfernung zu erzielen.

Im allgemeinen wird die Geschwindigkeit der Entfernung des Esters bei höheren Temperaturen grösser sein und diese Tatsache kann mit Vorteil benützt werden, wenn höher siedende Medien, wie zum Beispiel Alkohole, zur Entfernung der Ester herangezogen werden.

Gegebenenfalls können die Fasern nach dem Auslaugen in Berührung mit dem zur Esterentfernung herangezogenen Medium gelassen werden, bis die Mikroporen durch das Medium befeuchtet oder sogar von dem Medium gefüllt sind. Falls man ein derartiges Arbeitsverfahren mit einem mit Wasser mischbaren Medium, wie zum Beispiel Äthanol, durchführt, dann kann dieses Medium anschliessend durch Wasser ersetzt werden. Dies ist eine gute Arbeitsmethode, durch welche die normalerweise hydrophoben Membranfasern in den Poren befeuchtet werden können und in einem Zustand gehalten werden können, der geeignet ist, um ein Permeabilitätstrennverfahren mit wässrigen Lösungen oder wässrigen Suspensionen durchzuführen.

Der Ester wird üblicherweise sofort nach dem Streckvorgang nach dem Spinnen entfernt. Es ist jedoch möglich den Arbeitsschritt der Entfernung des Esters bis zu einem unbestimmten Zeitpunkt nach hinten zu verschieben. Wenn der Estergehalt der unausgelaugten Fasern bei dem «Potting» (Nassdekatur) nicht stört kann die Entfernung der Ester sogar so lange verzögert werden, bis eine für die endgültige Verwendung vorgesehene Vorrichtung, in welche die Fasern eingebracht werden, tatsächlich der gewünschten Verwendung unterworfen wird. Oft wird es jedoch vorzu-

ziehen sein, die Herstellung der Vorrichtung vollständig zu machen, d.h. den Ester aus den Fasern zu entfernen bevor die fragile Vorrichtung versandt wird oder zur Verwendung herangezogen wird.

Beispiele

Anhand der folgenden Beispiele werden spezielle Ausführungsarten der erfindungsgemässen Fasern und spezielle Herstellungsverfahren für diese Fasern beschrieben.

Typische Arbeitsverfahren:

Stufe 1:

Eine Lösung aus Polyäthylen und Ester wird hergestellt, indem man ein gerührtes und erhitztes Gefäss verwendet, anschliessend lässt man die Mischung durch Kühlung erstarren und schneidet sie in Stücke. Die in Teilchenform vorliegende Mischung wird dann in ein geheiztes Rohr eingebracht, geschmolzen und unter Verwendung eines Pressstempels durch eine hohle Faserspinndüse extrudiert, wobei Luft durch den inneren Teil der Spinndüse hindurchgeblasen wird, um zu erreichen dass die sich bildenden Fasern ständig hohl sind. Die entstehenden Fasern werden durch eine 20,23 cm lange (8 Inch) Luftkühlzone hindurchgeleitet und dann bei Zimmertemperatur durch ein Abkühlbad, das aus hintereinander geschalteten 2 Gefässen besteht, die Isopropanol enthalten, wobei die Weglänge in jedem Gefäss 40 cm beträgt. Sobald die Fasern aus dem Abkühlbad herauskommen, werden sie mit einer vorher bestimmten Geschwindigkeit auf eine rotierende Spule aufgenommen, wobei die Aufnahmegeschwindigkeit von der Austrittsgeschwindigkeit aus der Spinndüse und von dem anfänglichen Streckverhältnis, das erwünscht ist, abhängt.

Stufe 2:

Die aufgespulten Hohlfasern werden jetzt abgespult und bei einer vorher gewählten Temperatur bis zur Erreichung eines vorher bestimmten Gesamtstreckverhältnisses gezogen. Dieses Ziehen kann manuell vorgenommen werden, beispielsweise indem man denjenigen Teil der Fasern, der gezogen werden soll, in heisses Wasser eintaucht, etwa 10 Sekunden lang wartet, während eines Zeitraumes von weiteren 10 Sekunden bis zur Erreichung der gewünschten Länge zieht, dann wieder etwa 10 Sekunden wartet und schliesslich die gezogenen Fasern aus dem Wasser entfernt. Die gleiche Folge von Arbeitsschritten kann auch in einer kontinuierlichen mechanischen Arbeitsmethode durchgeführt werden, und zwar nach Arbeitsverfahren, die für den Fachmann auf dem Gebiete der Faserherstellung wohl bekannt sind.

Stufe 3:

Die aus Stufe 2 erhaltenen Hohlfasern werden in einem vorher bestimmten Lösungsmittel während einer Zeitspanne von $\frac{1}{4}$ Std. bis zu 24 Std. ausgelaut.

Auslassung von Arbeitsschritten oder Änderung der Folge der Arbeitsschritte:

In zwei der folgenden Experimente werden Fasern oder ein Anteil von Fasern zuerst ausgelaut und dann gezogen, d.h. in diesem Fall wird in dem vorher beschriebenen Arbeitsverfahren zuerst der Arbeitsschritt 3 und dann der Arbeitsschritt 2 durchgeführt. Dieser Versuch wurde zu Vergleichszwecken gemacht.

Das Auslaugen der Fasern wurde bei den meisten Verfahren durchgeführt, nachdem ein Teil der Fasern in eine Vorrichtung zur Prüfung der Permeabilität eingebracht worden war.

Messverfahren zur Bestimmung der Permeabilität:

Die Permeabilität eines Faserteiles wird nach jeder Stufe bestimmt, indem man mehrmals je eine Länge von 10 cm der Fasern abschneidet und diese 10 cm langen Stücke mit anderen Komponenten als sogenanntes Becher-Ultrafilter (beaker ultrafilter) anordnet und die Geschwindigkeit des Durchtrittes von Testgasen und Testflüssigkeiten bestimmt. Die 10 cm langen Faserstücke werden jeweils parallel angeordnet und das so erhaltene Bündel wird zu einer einwärtsgebogenen U-Form gebogen, und die Enden des Bündels werden in kurze Hülsen oder Manschetten eingeschoben. Die Manschetten erstrecken sich Seite an Seite vom Boden eines Plastikbechers und sie sind mit Querverbindungsstücken ausgestattet, so dass ermöglicht wird, dass eine Testflüssigkeit oder ein Testgas durch das Faserlumen hindurchtreten kann. Der Boden des Bechers wird auch mit einem Einlass für das Dialysat und/oder Verbindungen zum Auslassen ausgestattet. Der Becher wird umgekehrt und mit der Apparatur verbunden, indem man Fäden an seinem offenen Ende mit einer flachen Schale verbindet. Die wirksame Membranfläche des Faserbündels wird ausgehend vom durchschnittlichen Faserdurchmesser, der nicht befestigten Länge der Fasern und der Anzahl der Fasern berechnet, wobei man für jeden Test im allgemeinen 10 - 50 Fasern verwendet, je nach der Menge an Fasern die zur Verfügung stehen. Die Gasdurchtrittsgeschwindigkeiten werden bestimmt, indem man das äussere der Faserlängen mit dem Testgas unter Druck setzt, und das Volumen an Flüssigkeit bestimmt, das durch das durch die Faserhohlräume durchtretende Gase in einem bestimmten Zeitraum verdrängt wird. Bei Flüssigkeiten wird die Durchtrittsgeschwindigkeit bestimmt, indem man das Volumen der durchtretenden Flüssigkeit direkt misst. Die Gehalte an gelöstem Material, sowohl in dem als Ausgangsmaterial verwendeten fließfähigen Material als auch in dem aus den Fasern austretenden fließfähigen Material werden nach üblichen analytischen Methoden bestimmt.

In den folgenden Beispielen werden Tabellen angeführt, und in diesen Tabellen bedeuten die verwendeten Abkürzungen das folgende:

UFR = Ultrafiltrationsgeschwindigkeit.

Diese Ultrafiltrationsgeschwindigkeit wird in ml an durchgetretenem Material (Ultrafiltrat) pro Minute pro m^2 der Membranoberfläche angegeben. Diese Angaben werden für ein standardisiertes Transmembrandruckdifferential von 300 mm Quecksilbersäule angegeben bzw. auf diesen Wert berechnet.

GPR = Gasdurchdringungsgeschwindigkeit.

Diese Gasdurchdringungsgeschwindigkeit oder Gaspermeationsgeschwindigkeit wird in cm^3 pro cm^2 Membranfläche pro Sekunde pro cm Quecksilbersäule des Transmembrandruckdifferentials angeführt.

% Rej. = Gewichtsprozent an dem angegebenen gelösten Material, das nicht durch die Membran hindurchgetreten ist.

Beispiel 1

Sieben Gruppen, bzw. Serien von mikroporösen Hohlfasern wurden hergestellt, ausgehend von einem Polyäthylen hoher Dichte. Das verwendete Polyäthylen war das Polyäthylenharz 70065 der Firma Dow, welches einen Schmelzindex von 0,70 und eine Dichte von 0,965 besitzt. Ferner

weist dieses Polyäthylen eine Reissfestigkeit von $96 \text{ kg} \times \text{m}/\text{cm}^2$ ($4550 \text{ lb.ft}/\text{in}^2$) auf, sowie eine Härte, angegeben als Shore-D-Härte von 65 und einen IZOD-Schlagfestigkeit (IZOD impact) von 2,0, sowie ferner einen Vicat-Erweichungspunkt von 127°C .

Das verwendete Polyäthylen wurde mit 2-Butoxyäthylester, also dem 2-Butoxyäthylester der Oleinsäure, bzw. mit Stearinsäure-butylester (Butylstearat), bzw. mit Phthalsäuredioctylester (Dioctylphthalat) vermischt, die Mischungen wurden zu Fasern versponnen, nach dem Verspinnen gezogen und ausgelaugt, um die Wichtigkeit des Ziehschrittes nach dem Verspinnen und vor dem Auslaugen zu veranschaulichen.

Einzelheiten über die Arbeitsverfahren und die Eigenschaften der erzielten Fasern sind in der nachfolgenden Tabelle I zusammengestellt. In der Spalte «Folge der Arbeitsschritte» werden die Nummern der Arbeitsschritte (s.

die vorhin angeführten Arbeitsschritte 1, 2 und 3) angegeben, und ferner werden Kommas verwendet um zu zeigen, welche der erwähnten Arbeitsschritte in jedem Versuch durchgeführt wurden, und in welcher Reihenfolge die Arbeitsschritte vorgenommen wurden. So bedeutet die Bezeichnung 1, 2, 3, dass alle drei Arbeitsschritte, und zwar in der üblichen Reihenfolge, zuerst 1, dann 2, dann 3 durchgeführt wurden die Bezeichnung 1, 3 bedeutet, dass nur der Arbeitsschritt 1 und anschliessend der Arbeitsschritt 3 durchgeführt wurden, und dass also der Arbeitsschritt 2 ausgelassen wurde. Die Bezeichnung 1, 3, 2 bedeutet, dass der Arbeitsschritt 3 vor dem Arbeitsschritt 2 durchgeführt wurde.

Bei den in der Tabelle angegebenen Fasern wurden alle 15 Fasern die einer Auslaugungsbehandlung unterworfen wurden (also wo Arbeitsschritt 3 durchgeführt wurde) $\frac{1}{2}$ Std. lang mit Äthanol ausgelaugt.

Fussnoten zur Tabelle I:

1. Das verwendete Polyäthylen war das vorhin beschriebene und in der Mischung wird nur der Prozentsatz an Polyäthylen angeführt, der Prozentsatz an dem jeweiligen Ester ist dann der Rest auf 100%.
2. Bei der Spinnntemperatur wird die Temperatur des Blocks in dem sich die Spinnndüsen befinden in °C angeführt.
3. B.E.O. = Butoxyäthyl-Oleat.
4. In der Spalte «anfänglich» sind die Werte für die einzelnen Fasern nach dem anfänglichen Ziehen und vor dem Auslaugen angegeben.
5. In den Spalten «endgültig» sind die Werte für die Fasern nach dem Heissziehen (Arbeitsschritt 2) und/oder nach dem Auslaugen (Arbeitsschritt 3) angegeben.
Bei der Angabe der Fasereigenschaften bedeuten die Abkürzungen das folgende:
I.D. = Innerer Durchmesser der Faser
A.D. = Äusserer Durchmesser der Faser
Wand = Dicke der Wand
Alle diese Angaben werden wie erwähnt, in μ gemacht.
6. Die Bezeichnung H_2O^6 bedeutet, dass destilliertes Wasser verwendet wurde.
7. Die Bezeichnung H_2O^7 bedeutet, dass eine 2prozentige wässrige Albumin-Lösung verwendet wurde.
8. In diesem Falle wurde kein Abkühlbad verwendet, sondern es wurde nur mit Luft gekühlt.
9. B.S.⁹ = Butylstearat
10. DOP¹⁰ = Dioctylphthalat, d.h. der Di-2-äthylhexylester der Phthalsäure wird verwendet.

Aus den in der Tabelle I angegebenen Werten sieht man die relativen Einflüsse auf die Faserpermeabilität, die erzielt werden, indem man entweder nur auslaugt oder nur das Ziehen nach dem Spinnen durchführt oder zuerst das Ziehen nach dem Spinnen durchführt und dann auslaugt. Diese Angaben sind in der Tabelle I für die Fasern mit der Bezeichnung PE-1, PE-2, PE-5A, -5B und -5C enthalten. Die Wirkung die erzielt wird, wenn man das Auslaugen vor dem Ziehen oder Strecken der Fasern durchführt, statt nach dem Ziehen, ist aus den Ergebnissen zu sehen, die für die Fasern PE-7 angeführt sind. Man sieht, dass ein Strecken nach dem Spinnen und ein anschliessendes Auslaugen wesentlich sind wenn man Faserpermeabilitäten erreichen will, die über etwa $1,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{Sekunden}/\text{cm}$ Quecksilbertransmembran-Druck liegen.

Aus den in der Tabelle I für die Fasern PE-17 A-1 sowie A-2 und B-1 angegebenen Ergebnissen sieht man ferner, dass eine wesentliche Verbesserung bezüglich der Permeabilität erzielt wird, wenn Hohlfasern aus Polyäthyl- und Dioctylphthalat hergestellt werden, entsprechend den Richtlinien, die in der US-Patentschrift Nr. 3 423 491 angeführt werden, und wenn diese so hergestellten Fasern nach dem Spinnen gestreckt werden, ehe sie ausgelaugt werden um den «Weichmacher», nämlich das verwendete Dioctylphthalat, zu entfernen.

Beispiel 2

Eine Mischung aus 47 Gew.-% Butoxyäthyl-oleat und 53 Gew.-% eines Polyäthylens hoher Dichte wurde bei 200°C unter Bildung von Hohlfasern versponnen. Das verwendete Polyäthylens hoher Dichte war das Polyäthylenharz 85965 der Firma Dow, welches einen Schmelzindex von 0,85 aufwies, eine Dichte von 0,965 besass und eine Reissfestigkeit von 295 kg/cm² (4200 psi) und einen Biegemodul (Flexural Module) von 1722 kg/cm² (24,500 psi) besass. Die relative Geschwindigkeit des Aufnehmens der Fasern und der Faserextrusion wurden so gewählt, dass sich ein Streckverhältnis von 14,3 : 1 ergab. Die aus der Spinnndüse austretenden Fasern wurden nur mit Luft gekühlt. Die Dimensionen und die mechanischen Eigenschaften der gekühlten Fasern waren wie folgt, wobei die angegebenen Werte die Durchschnittswerte von drei Versuchsansätzen sind.

Eigenschaften der gekühlten Fasern:

Innerer Durchmesser	380 μ
Äusserer Durchmesser	480 μ
5 Wandstärke	50 μ
Zugfestigkeit (Tensile Strength)	63 gmf (1171 psi)
FlieSS-Spannung bei Zug	
10 (Tensile Yield Stress)	34 gmf (648 psi)
Endgültige Dehnung	886 %
FlieSSbelastung bei Zug	
(Tensile Yield Strain)	7,5 %
15 Elastizitätsmodul	645 gmf (8600 psi)

Einige dieser Fasern wurden in heisses Wasser einer Temperatur von 83°C während 10 Sekunden eingetaucht und während eines Zeitraumes von etwa 2 Sekunden bis zu der Erzielung einer Wanddicke von 23 μ gezogen, wobei das Streckverhältnis nach dem Spinnen 3,4 : 1 betrug. Dann liess man diese Fasern in dem heissen Wasser etwa 10 Sekunden lang oder eine längere Zeit quellen und gab sie dann auf Papier, um sie zu kühlen und zu trocknen.

Die Geschwindigkeiten der Auslaugung des Butoxyäthyl-oleates aus den Fasern bei 25°C wurde sowohl für die gezogenen Fasern als auch für die ungezogenen Fasern bestimmt, wobei als Auslaugungsmittel Methylenchlorid, bzw. 1,1,1-Trichloräthan, bzw. Äthanol verwendet wurde. Die dabei erzielten Werte sind in der folgenden Tabelle II zusammengestellt. Die beobachtete Abhängigkeit der Auslaugungsgeschwindigkeit von den Faserdimensionen schliesst schon an und für sich alle Wirkungen des Streckens der Fasern ein.

TABELLE II

Abhängigkeit der Auslaugungsgeschwindigkeit von den Faserdimensionen und dem zur Auslaugung verwendeten Medium:

Auslaugzeit	Prozent des ursprünglichen Gehaltes der Fasern an Butoxyäthyl- oleat, der in den Fasern zurückblieb: Ungezogene Fasern mit einer Wand- stärke von 50 μ			Gezogene Fasern mit einer Wandstärke von 25 μ		
	¼ Std.	1 Std.	16 Std.	¼ Std.	1 Std.	16 Std.
CH ₂ Cl ₂	10,0%	6,5%	5,5%	5,5%	5,4%	5,4%
CH ₃ -CCl ₃	24,0	17,0	12,1 ²	10,0	8,6	7,3 ²
CH ₃ -CH ₂ OH	—	22,0	—	—	13,5	—

Anm.: 2) Wenn die Fasern, die mit Trichloräthylen während 16 Stunden ausgelaugt worden waren, dann anschliessend noch mit Methylenchlorid 15 Minuten lang ausgelaugt wurden, dann wurde der Restgehalt der Fasern an Butoxyäthyl-oleat in jedem Fall auf 5,6% gesenkt.

Beispiel 3

Mehrere Längen an Fasern der in Tabelle I angegebenen Bezeichnung 5A-1, 5B-k und 5C-1 (keine dieser Fasern wurde nach dem Spinnen gezogen) sowie der in Tabelle I angegebenen Bezeichnung 5B-3 und 5C-3 (beide dieser Faserarten wurden nach dem Spinnen mit einem Streckverhältnis von 5 : 1 gezogen) wurden mit Äthanol während 24 Stunden oder mit Methylenchlorid während 4 Stunden ausgelaugt. Die restlichen Gehalte der Fasern an Butoxyäthyl-oleat von der Serie A und der Serie B der ausgelaugten Fasern wurden jeweils durch Gaschromatographie bestimmt. Die Permeabilitäten aller ausgelaugten Fasern wurden in der gleichen Weise bestimmt, wie dies im Beispiel 1 beschrieben ist, wobei die Faserlängen jeweils in den entsprechenden Vorrichtungen, nämlich den Becher-Ultrafiltereinheiten verwendet wurden. Die Dimensionen der Fasern vor dem Auslaugen werden in der folgenden Tabelle III-A zusammen mit den Restgehalten an Butoxyäthyl-oleat und den Permeabilitäten angeführt.

TABELLE III-A

Einflüsse des Ziehens nach dem Spinnen und des zum Auslaugen verwendeten Mediums auf den Restgehalt der Fasern an Butoxyäthyl-oleat und die Permeabilität der Fasern:

Nr.	Auslaugung		Faser	Folge d. Stufen	Streckverhältnis nach d. Spinnen	Faserdimensionen vor d. Auslaugen in μ			Prozent des ursprüngl. BEO-Gehaltes die zurückbleiben	G.P.R.
	Medium	Zeit				I.D.	A.D.	Wand		
1	EtOH	24 Std.	PE-5A-1	1	—	401	577	88	5,1%	$6,6 \times 10^{-6}$
2	CH ₂ Cl ₂	4 »	PE-5A-1	1	—	401	577	88	2,4%	$1,6 \times 10^{-5}$
3	EtOH	24 »	PE-5B-3	1,2	5:1	317	469	76	3,7%	$3,9 \times 10^{-4}$
4	CH ₂ Cl ₂	4 »	PE-5B-3	1,2	5:1	317	469	76	1,6%	$1,0 \times 10^{-3}$
5	CH ₂ Cl ₂	4 »	PE-5C-3	1,2	5:1	328	486	79	—	$2,7 \times 10^{-3}$
6	EtOH	24 »	PE-5B-1	1	—	755	1079	162	3,7%	$8,2 \times 10^{-6}$
7	CH ₂ Cl ₂	4 »	PE-5B-1	1	—	755	1079	162	3,8%	$1,4 \times 10^{-5}$
8	CH ₂ Cl ₂	4 »	PE-5C-1	1	—	765	1091	163	—	$4,5 \times 10^{-6}$

In der vorangegangenen Tabelle III-A bedeutet G.P.R. (letzte Spalte) die Gaspermeationsgeschwindigkeit angegeben in cm^3/cm^2 Membranfläche pro Sekunde pro cm Quecksilbersäule Transmembrandruckdifferenz. In der vorletzten Spalte bedeutet BEO den Gehalt der Fasern an Butoxyäthyloleat in Prozent bezogen auf den ursprünglichen Gehalt (100%). Um den Vergleich zu erleichtern, werden die Ergebnisse der Tabelle III-A in der folgenden Tabelle III-B nochmals angeführt. Beispielsweise kann man die Auslaugversuche der Nummern 6 und 7 der Tabelle III-A mit dem Vergleichsversuch A in Tabelle III-B vergleichen, und zwar sowohl bezüglich der Unterschiede im angewandten Auslaugmedium als auch der Dauer des Auslaugungsschrittes. Das gleiche ist bezüglich der Faserdimensionen der Fall und bezüglich solchen Fasern, die nach dem Spinnen nicht gezogen wurden.

TABELLE III-B

Vergleich	Faktoren		Auslaug-Versuch Nr.	Restl. Gehalt an BEO	G.P.R.	Verhältnis von G.P.R.
	konstant gehalten	variiert				
A	Faserdimensionen nicht gezogen	Auslaugmedium und Zeit	7	3,8	$1,40 \times 10^{-5}$	1,71
			6	3,7	$0,82 \times 10^{-5}$	
B	Faserdimensionen nicht gezogen	Auslaugmedium und Zeit	2	2,4	$1,60 \times 10^{-5}$	2,43
			1	5,1	$0,66 \times 10^{-5}$	
C	Faserdimensionen nicht gezogen	Auslaugmedium und Zeit	4	1,6	$1,0 \times 10^{-3}$	2,50
			3	3,7	$0,4 \times 10^{-3}$	
D	Auslaugmedium und Zeit Faserdimensionen	Gezogen nicht gezogen	3	3,7	$39,00 \times 10^{-5}$	59,1
			1	5,1	$0,66 \times 10^{-5}$	
E	Auslaugmedium und Zeit Faserdimensionen	Gezogen nicht gezogen	4	1,6	10×10^{-4}	62,5
			2	2,4	$0,16 \times 10^{-4}$	
F	Auslaugmedium und Zeit nicht gezogen	Faserdimensionen	6	3,7	$8,2 \times 10^{-6}$	1,24
			1	5,1	$6,6 \times 10^{-6}$	
G	Auslaugmedium und Zeit nicht gezogen	Faserdimensionen	7	3,8	$1,4 \times 10^{-5}$	0,88
			2	2,4	$1,6 \times 10^{-5}$	
H	Auslaugmedium und Zeit	Gezogen auf 76 u nicht gezogen 162 u	3	3,7	$39,0 \times 10^{-5}$	47,6
			6	3,7	$0,82 \times 10^{-5}$	
I	Auslaugmedium und Zeit	Gezogen auf Ø 77,5 u nicht gezogen Ø 162, 5 u	4,5	est.	185×10^{-5}	200,0
				1,6	durchschn.	
			7,8	est.	$0,925 \times 10^{-5}$	
				3,8	durchschn.	

Wenn man die Fasern A, B, C, F und G als eine Gruppe betrachtet und diese Fasergruppe mit den Fasern D, E, H und I als zweite Fasergruppe vergleicht, dann sieht man deutlich, dass das Ziehen nach dem Spinnen vor dem Auslaugen einen wesentlich günstigeren Einfluss auf der Permeabilität der Fasern hat als dies einfach aus einer Erhöhung der Permeabilität durch stärkere Entfernung der Lösungsmittelkomponente der Fasern, nämlich des Butoxyäthyloleates, durchzuführen wäre. Der positive Einfluss des Ziehens nach dem Spinnen ist in erster Linie auf die Verminderung der Dicke der Faserwände zurückzuführen. Es sei ferner darauf hingewiesen, dass tatsächlich die Wirkung der Verminderung der Wanddicke sogar bis zu einem gewissen Ausmass aufgehoben werden kann oder diesem Effekt entgegen-

gewirkt werden kann, indem gleichzeitig mit der Verminderung der Wanddicke auch eine Verminderung des inneren Durchmessers der Fasern bei dem Streckvorgang auftritt. Durch diese Verminderung des inneren Durchmessers der Fasern wird die Benetzung der Fasern durch das Auslaugmedium schwieriger, und dies wirkt sich nachteilig auf die Penetrationsgeschwindigkeit aus.

Beispiel 4

Hohlfasern werden aus einer geschmolzenen Mischung aus 80 Gew.-% Polyäthylenharz und 20 Gew.-% 2-Butoxyäthyloleat hergestellt. Das verwendete Polyäthylenharz war das Polyäthylenharz 70065 der Firma Dow, das auch im Beispiel 1 eingesetzt wurde, und die Faserherstellung er-

folgte in der gleichen Weise wie bei den Fasern PE-5A-6 des vorangegangenen Beispiels 1. Ferner wurden die Fasern in vergleichbaren Faserdimensionen hergestellt und es zeigte sich, dass die so erhaltenen Fasern eine Permeabilität für Sauerstoffgas, wie sie weiter oben definiert wurde, von mindestens 2×10^{-5} aufwiesen.

Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der erfindungsgemässen Membranen zeigen, dass sie eine innere Struktur von miteinander verbundenen porösen Bezirken besitzen. Die Grösse dieser porösen Bezirke variiert von einem Maximum von etwa 1 Mikron bis zu der kleinsten Auflösungsgrösse des Mikroskopes, die bei etwa 0,1 Mikron liegt. Die Tatsache, dass einige aufgelöste gelöste Bestandteile nicht in der Lage sind, durch die Membran hindurchzutreten zeigt an, dass die minimalen Porengrössen wesentlich kleiner sind als diejenigen, die mit dem Rasterelektronenmikroskop gesehen werden können. Die Bezirke der Porosität sind ganz einheitlich über die Membran verteilt. Die photographischen Aufnahmen zeigten ferner, dass sehr wenige, falls überhaupt irgendwelche, der Porenregionen vollständig von dem Polyäthylen eingekapselt sind. Anstelle dessen neigen die Porenregionen dazu, mit den Porenregionen der angrenzenden Bezirke in Verbindung zu stehen. Dieser Effekt von aneinanderliegenden Poren, die miteinander verbunden sind, führt dazu, dass die fraglichen Membranen sehr gut verwertbar sind. Dadurch dass die Poren verbunden sind, stellen nebeneinander liegende poröse Bereiche oder Regionen eine kontinuierliche, manchmal ziemlich verwundene, Durchgangsstrecke von einer Seite der Membran zur anderen Seite derselben dar.

Auf Basis der vorhin gegebenen Betrachtungen nimmt man an, dass die maximalen Porenradien der nach dem angegebenen Verfahren hergestellten erfindungsgemässen Fasern bis zu etwa einem maximalen Porenradius von 50 Å hinaufreichen können.

Die rascheste und praktisch am besten durchführbare Methode zur Abschätzung der effektiven Porengrösse einer Membran besteht in der Durchführung von Ultrafiltrationsversuchen. Eine Lösung eines gelösten Materials einer bekannten Molekulargrösse wird mit Druck gegen eine Seite

der Membran gepresst. Das durchtretende Material, welches durch die Poren der Membran hindurchtritt, wird aufgefangen und analysiert. Der Zurückhaltungs-Koeffizient R einer Membran wird durch die folgende Formel definiert

$$R = 100 \left(1 - \frac{C_p}{C_B} \right) \%$$

In dieser Formel bedeutet C_p die Konzentration des gelösten Materials in dem Produkt das durch die Membran hindurchgetreten ist. C_B ist die Konzentration des gelösten Materials in der eingesetzten Lösung. Bei diesem Verfahren verhalten sich die Poren der Membran als Molekularsieb. Gelöste Moleküle, die grösser sind als der Porendurchmesser, werden vom Inneren der Poren ausgeschlossen. Die Poren transportieren dann vorzugsweise die sehr kleinen Moleküle des Lösungsmittels. Die Hohlfasermembran der Bezeichnung PE-5A-5, die in der Tabelle I angeführt ist, hatte einen Zurückhaltungs-Koeffizienten für Albuminmoleküle von über 99,9%, d.h. in diesem Fall trat nur das Wasser durch die Membran hindurch. Die Albuminmoleküle besitzen in wässriger Lösung einen Drehradius, d.h. einen Radius der Schraube, von etwa 30 Å. Da die Poren des mikroporösen Äthylens das Durchtreten des gelösten Albumins nicht erlauben, muss der Radius dieser Poren an manchen Stellen kleiner sein als der effektive Radius des gelösten Albumins, d.h. kleiner als 30 Å. Andere Fasern, wie zum Beispiel die Fasern der Bezeichnung PE-5A-3 der Tabelle I weisen einen Zurückhaltungs-Koeffizienten für Albumin von nur etwa 95% auf, und dementsprechend müssen diese Fasern einige Poren aufweisen, welche Porenradien besitzen, die wesentlich grösser sind als 30 Å. Wenn man eine normale Gaussian Verteilung der Porengrössen annimmt, dann dürfte ein Radius der Porengrösse von etwa 50 Å ein vernünftiger maximaler Radius für Fasern der zuletzt genannten Art sein.

Die vorhin beschriebenen speziellen Beispiele stellen nur besondere Ausführungsarten der Erfindung dar und für den Fachmann ist es klar, dass Variationen in den Zusammensetzungen und den Arbeitsschritten durchgeführt werden können.