

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 751157 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 751157

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08J

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 17.04.1975

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 17.04.1975

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 20.10.1975

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

19.04.1974 DE 2418996

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Bayer Aktiengesellschaft, 51368 Leverkusen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Binsack, Rudolph, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Rudolph, Hans, BRD, SAKSA, (DE)

3 • Rosenkranz, Hans Jürgen, BRD, SAKSA, (DE)

4 • Bottenbruch, Ludwig, BRD, SAKSA, (DE)

5 • Knickel, Birger, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Polybents-1,3-oksatsiini-2,4-dioneista valmistetut asymmetriset, puoliläpäisevät kalvot

Asymmetriska, semipermeabla membraner tillverkade av polybents-1,3-oxazin-2,4-dioner

Bayer Aktiengesellschaft, Leverkus, Länsi-Saksa

Polybents-1,3-oksatsiini-2,4-dioneista valmistetut asymmetriset, puoliläpäisevät kalvot - Asymmetriskä, semipermeabla membraner tillverkade av polybens-1,3-oxazin-2,4-dioner

Selluloosaestereistä ja polyamideista valmistettuja asymmetrisiä, puoliläpäiseviä kalvoja on käänteisosmoosia soveltaen käytetty menestyksellään suolanpoistoon merivedestä, ainesseosten erotukseen ja hedelmämehujen sekä heran väkevöintiin.

Kalvojen valmistus tapahtuu tunnetuilla menetelmillä siten, polymeerit liuotetaan haihtuvuudeltaan erilaisten liuottimien seoksiin, lisätään turvotus- ja huokostamisaineita ja liuokset suulakepuristetaan tai suihkutetaan. Kalvojen ollessa vielä kosteita, ne tehdään asymmetrisiksi haihduttamalla helpommin haihtuva liuotin pois ja koaguloimalla sen jälkeen saostuskylvyssä. Tällä tavoin saadaan valmiita kalvoja, joiden saostuskylvyllä alttiina ollessa pinnassa on suhteellisen ohut, aktiivinen erottava kerros ja sen alla huokoinen tukirakenne. Tällä menetelmällä voidaan valmistaa sekä litteitä kalvoja että onttoja kuituja, joilla on käänteisosmoottista painetta käytettäessä hyvät suolanpoisto- ja ainesseosten erotusominaisuudet.

Suolanpoisto merivedestä käänteisosmoosilla on tähän asti tapahtunut teollisesti lähes yksin omaan sellalaisten kalvojen avulla, jotka on valmistettu

selluloosaestereistä tai polyamideista. Yksivaiheisissa suolanpoistolaitoksissa virtausnopeus kalvojen läpi on 10- 1000 l/m²d suolatonta vettä suolanpidätyskyvyn ollessa 90-99,9 % ja toimintapaineen 4050-12160 kPa U.S.A:n patenttijulkaisussa n:o 3 133 132 on esitetty tällaisten erittäin tehokkaiden, meriveden suolanpoistoon tarkoitettujen asymmetristen selluloosa-asetaattikalvojen valmistus. Saksan Offenlegungsschriftissä n:o 1 941 932 (= Britannian patenttiselostu n:o 1 259 170) on kuvattu asymmetrisiä polyamidikalvoja, joiden erotusominaisuudet ovat erinomaiset. Mutta on mainittava, että nämä kalvot hydrolysoituvat helposti tietyissä olosuhteissa, esim. selluloosaesterikalvot happamalla ja emäksisellä alueella ja polyamidikalvot pH-arvon 4 alapuolella.

Selluloosaesterikalvot ovat lisäksi yleensä arkoja korkeille paineille ja korkeille lämpötiloille, sillä nämä vahingoittavat kalvo-ominaisuuksia palautumattomasti.

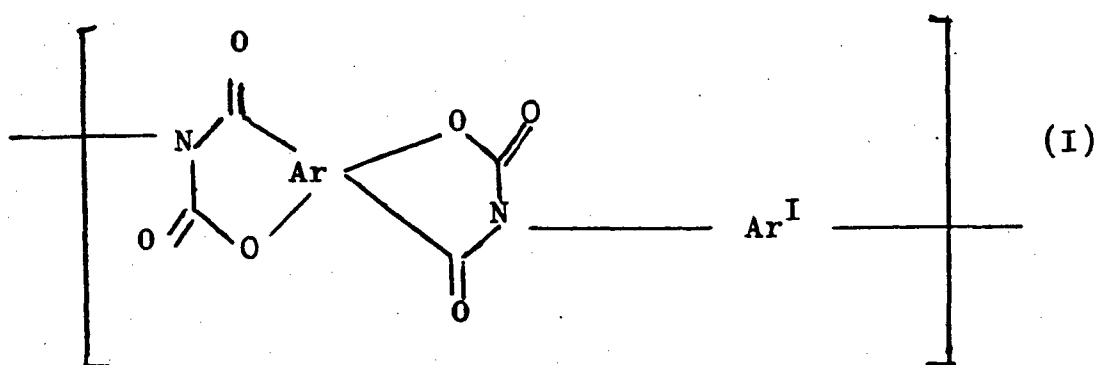
Siksi tunnetut kalvot tuskin soveltuvat suolanpoistoon lämpimistä ja happamista jätevesistä.

Nyt on havaittu, että polybents-1,3-oksatsiini-2,4-dionikalvot paitsi, että niiden avulla voidaan tehokkaasti poistaa suolaa merivedestä, suolapitoisesta vedestä ja jätevedestä sekä väkevöidä ja erottaa ainesosia, ovat myös erittäin lämmön- ja paineenkestäviä ja säilyvät hydrolysoitumatta happamalla ja emäksisellä alueella ja nimenomaan hyvin happamassa väliaineessa (pH- 0-4).

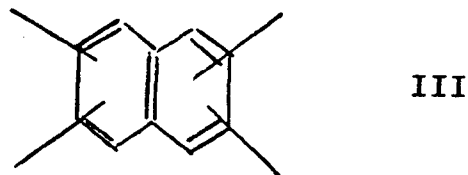
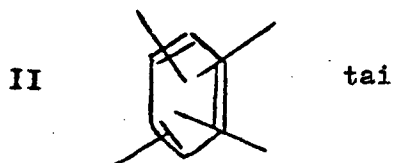
Tämä keksintö koskeekin siis sellaisia asymmetrisiä, puoliläpäiseviä homo- tai kopolybents-1,3-oksatsiini-2,4-dionikalvoja, joiden avulla voidaan poistaa suolaa merivedestä ja erottaa sekä väkevöidä ainesosia emäksisissä tai happamissa olosuhteissa ja nimenomaan erittäin happamissa olosuhteissa.

Polybents-1,3-oksatsiini-2,4-dionien valmistusta on kuvattu mm. Saksan patenttijulkaisussa n:o 1 019 847 ja Saksan Offenlegungsschriftteissä n:o 1 595 579 ja 1 720 774 (= Britannian patenttiselostukset n:o 1 173 608 ja 1 203 401). Näissä menetelmissä di-o-hydroksiaryylidikarboksyylihappoesterit saatetaan reaktioon di-isosyanaattien kanssa liuottimissa. Saksan Offenlegungsschriftissä n:o 2 232 467 selostetaan tämän menetelmän muunnosta, jossa N,N'-aryylisubstituoituneet bis-karbamiinihappoesterit saatetaan reaktioon di-o-hydroksiaryylidikarboksyylihappoesterien kanssa.

Sopivia polybents-1,3-oksatsiini-2,4-dioneja ovat yhdisteet, joiden toistuvien rakenneosien yleinen kaava on I



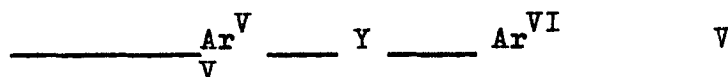
jossa Ar on 6-12 hiiliatomia sisältävä, neljänarvoinen aromaattinen ryhmä, mieluiten ryhmä, jonka kaava on



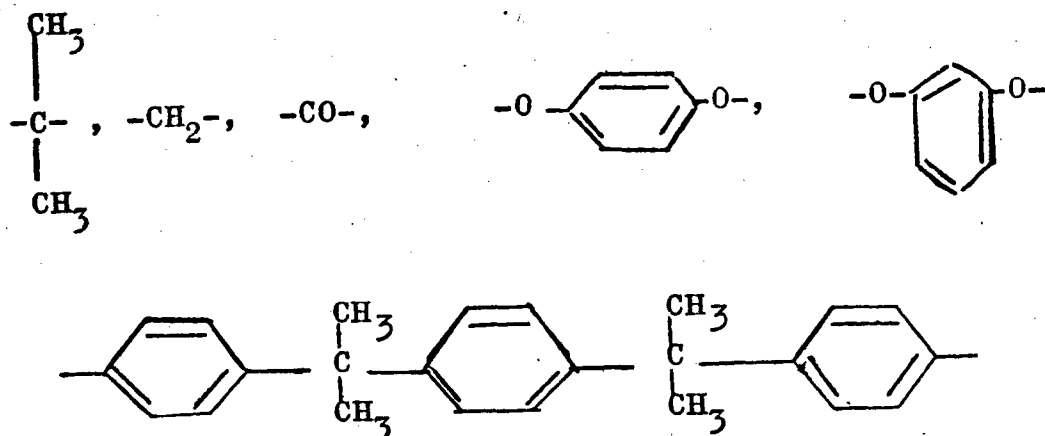
tai kaavan IV mukainen ryhmä



missä Ar^{III} ja Ar^{IV} ovat kumpikin 6-12 hiiliatomia sisältäviä aromaattisia ryhmiä, ja X on sidos tai silta, jonka muodostaa $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-CH_2-$, $\begin{smallmatrix} CH \\ | \\ 3 \end{smallmatrix}$ tai $-CO-$, ja happifunktioon sekä karbonyylifunktioon liittyvät kiinnityssidokset ovat orto-asemassa toisiinsa nähden, Ar^I on aromaattinen fenyyli- tai naftyleeniryhmä tai kaavan V mukainen ryhmä



missä Ar^V ja Ar^{VI} , jotka voivat olla joko samanlaisia tai erilaisia, ovat 6-12 hiiliatomia sisältäviä aromaattisia ryhmiä, ja Y esittää siltaa, jonka muodostaa $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$,



ja yhdisteen polymeroitumisaste n on 10-200, mieluummin 30-100.

Kun polybentsoksatsiinidionikalvoja valmistetaan keksinnön mukaisesti, on sopivinta käyttää sellaisia aproottisia, erittäin polaarisia, hydrofiilisiä liuottimia kuin N,N -dimetyyliformamidi, N,N -dimetyyliasetamidi, N,N,N',N' -tetrametyyllivirtsa-aine, N,N,N',N',N'',N'' -heksametyyllifosforihappotriamidi, tetrametyleenisulfoni, dioksaani, tetrahydrofuraani, difenyyli-sulfoksidi tai dimetyylisulfoksidi. Näitä aproottisia, erittäin polaarisia, hydrofiilisiä liuottimia voidaan käyttää joko yksin tai toisiinsa sekoitettuna tai muiden vähemmän polaaristen liuottimien kuten bentseenin, toluenin, klooribentseenin, metyleenikloridin tai hiilitetrakloridin kanssa.

Keksinnön mukaiset kalvonvalmistusliuokset sisältävät 5-80 paino-osaa, mieluummin 5-30 paino-osaa, polybents-1,3-oksatsiini-2,4-dionia ja 95-20 paino-osaa, sopivimmin 95-70 paino-osaa liuotinta. Jotta kalvoihin tulisi erittäin hyvät puoliläpäisevät ominaisuudet, liuokset sisältävät lisäksi huokostamisaineita 0,1-40 paino-osaa, mieluummin 5-30 paino-osaa, jokaista 99,9-60, mieluummin jokaista 95-70, polybents-1,3-oksatsiini-2,4-dioni paino-osaa kohti.

Sopivia huokostamisaineita ovat mm. alkalimetalli-, maa-alkalimetallit tai oniumsuolat, joita ovat esimerkiksi litiumsuolat kuten litiumkloridi ja litiumnitraatti, kalsiumsuolat kuten kalsiumkloridi, natriumsuolat kuten natriumkloridi ja natriumsulfaatti, ammoniumsuolat kuten ammoniumkloridi ja ammoniumsulfaatti, pyridiniumsuolat kuten pyridiniumkloridi ja pyridiniumsulfaatti, tai näiden suolojen seokset.

Sopivimpia huokostamisaineita ovat litiumkloridi ja litiumnitraatti.

Keksinnön mukaisesti kalvot voidaan valmistaa jatkuvalla menetelmällä tai jaksottaisella menetelmällä esimerkiksi litteiden kalvojen muotoon. Kun halutaan valmistaa kalvoja, joiden paksuus on esim. $50/\mu$ - 1 mm, mieluummin $100 - 500/\mu$ liuokset valetaan joko jatkuvasti rumpu- tai nauha-valukoneisiin tai epäjatkuvasti käyttäen kalvon tukialustaa joka on valmis-

tettu liuottimelle inertistä aineesta kuten lasista, metallista, keraamiikasta tai muovista. Sitten osa liuottimesta poistetaan ilma- tai typpivirrassa tai alipaineessa 30 sekunnin - 2 tunnin, mieluummin 30 sekunnin - 60 minuutin, aikana 20 - 200°C, mieluummin 30 - 150°C, lämpötilassa.

Keksinnön mukaan voidaan liuoksesta valmistaa kalvoja myös onttojen kuitujen muotoon. Tällaisia onttoja kuituja voidaan valmistaa esimerkiksi kehrusuuttimen avulla Belgian patenttijulkaisussa n:o 704 360 kuvatulla tavalla. Siinä polybentsoksatsiinidioniliuos puristetaan ontoiksi kuiduiksi kehrusuuttimen suuttimien läpi esim. 80-200°C:ssa, mieluummin 100-150°C:ssa. Sitten näitä kuituja kuivataan typpivirrassa esimerkiksi 30 sekuntia - 60 minuuttia, mieluummin 5 - 30 minuuttia, 20 - 200°C:ssa, mieluummin 30-150°C:ssa.

Kalvojen valmistuksessa tarvittava haihdutuslämpö voidaan tuoda tukialustan rummun tai nauhan läpi tai ilma- tai typpivirran mukana tai osaksi typpivirran mukana ja osaksi tukialustan läpi. Kalvot tehdään asymmetrisiksi lämpökäsittelyn aikana. Ollessaan vielä kosteita kalvot käsitellään saostusaineilla, joita ovat esimerkiksi vesi tai 1-6 hiidiatomia sisältävät alifaattiset alkoholit kuten metanoli, etanoli, propanoli tai isopropanoli tai näiden seokset, -30 - 50°C:ssa, mieluummin -15 - 10°C:ssa, jolloin ne siirtyvät suolamuodosta geelimuotoon muuttuen siten asymmetrisiksi. Kalvoja pidetään saostuskylvyssä 10-60 minuuttia. Tänä aikana vielä kalvoissa jäljellä olevat liuottimien suolat liukenevat saostuskylpyyn ja korvautuvat samanaikaisesti kylpyaineella siten, että kalvot turpoavat ja tulevat hydrofiilisiksi.

On suositeltavaa parantaa kalvojen mekaanista kestävyyttä käsittelemällä niitä lämpimällä vedellä 30 sekunnin - 10 minuutin ajan 30-80°C:ssa, mieluummin 30-60°C:ssa. Tällä jälkilämpökäsittelyllä saadaan tasoitetuiksi ne amorffiset alueet, joita syntyy koaguloitaessa kalvoja saostuskylvyssä.

Valmiita kalvoja säilytetään vedessä siihen asti kunnes niitä aletaan käyttää.

Sellaisilla asymmetrisillä kalvoilla, jotka on kuivattu ilmassa, työssä tai vakuuissa ja kostutettu ennen käyttöä uudelleen, on vain vähäinen vedenläpäisevyys käänteisosmoosisissa verrattuna sellaisten kalvojen läpäisevyyteen, jotka on pidetty koko ajan kosteina. Asymmetrisen kalvon edulliset puoliläpäisevät ominaisuudet tuhoutuvat palautumattomasti, jos kalvo kuivataan.

Valmista kalvoa voidaan käyttää käänteisosmoosilaitteessa aina 30400 kPa paineeseen asti. Suodatinpaperikerros sijoitetaan inkatiiviselle puolelle kalvon ale, kalvo asetetaan huokoiselle metallilevyllä ja kiristetään paikoilleen. Suolaliuos pumpataan kiertopumpulla kalvon aktiivisen pinnan puolelta.

Kalvon läpi tuleva suolaton vesi poistetaan vieressä olevan laskuhanan kautta ja suolapitoisuus määritetään titraamalla.

Onttoja kuitukalvoja käytetään suodattimessa, jollainen on esitetty U.S.A:n patenttijulkaisussa n:o 3 339 341.

Keksinnön mukaiset kalvot kykenevät poistamaan hyvin suolaa merivedestä suurillakin läpivirtausnopeuksilla, esimerkiksi 3,5 % natriumkloridiliuoksella saavutetaan 13170 kPa paineessa 50-200 l/m²d läpivirtausnopeus natriumkloridin pidätyksen ollessa 94-99,9 %.

Erityisesti tulee kiinnittää huomiota siihen, että keksinnön mukaiset kalvot säilyvät erittäin hyvin hydrolysoitumatta, sillä esimerkiksi niinkään laajalla pH-alueella kuin 0-9 niiden puoliläpäisevät kalvo-ominaisuudet eivät muutu lainkaan. Tämä tekee mahdolliseksi sen, että niitä voidaan käyttää hyvinkin erilaisissa jätevedenpuhdistus- ja ainesseosten erotusolosuhteissa.

Keksinnön mukaiset kalvot kestävät hyvin lämpöä ja erittäin hyvin mekaanista rasitusta. Niissä ei esimerkiksi tapahtu mitään havaittavia muutoksia, vaikka ne ovat pitkään alttiina korkeintaan 30400 kPa paineelle.

Näin ollen keksinnön mukaisia kalvoja voidaan käyttää menestyksellä suolanpoistoon merivedestä, suolapitoisesta vedestä ja jätevedestä, aineosien erottamiseen liuoksista ja hedelmärehujen sekä heran väkevöintiin soveltamalla käänteisosmoosin periaatetta ja ultrasuodatusta varsinkin erittäin happamassa väliaineessa pH-alueella 0-4 sekä kohotetussa lämpötilassa.

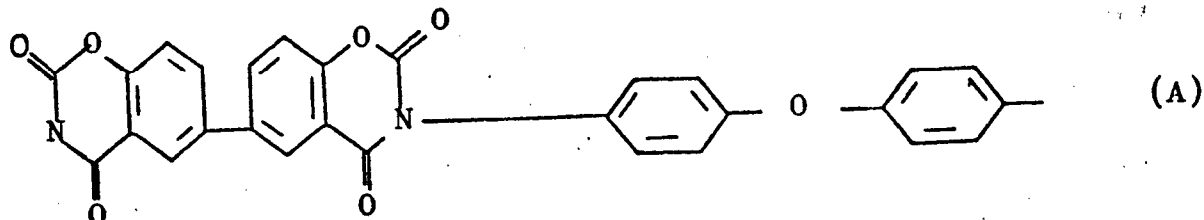
Seuraavissa esimerkeissä kuvatut kalvot testattiin V4A-teräksisessä käänteisosmoosilaitteessa 13170 kPa paineessa. Kalvon alle, inaktiiviselle puolelle sijoitettiin suodatinpaperi ja kalvo kiristettiin laitteeseen tämä puoli huokoista metallisuodatinta vasten. 3,5 % natriumkloridiliuosta pumpattiin jatkuvasti aktiivisen puolen kautta kalvon läpi nopeudella 15 l/h. Kalvon tehollinen suolanpäästöpinta oli 44 cm². Kalvon läpi tullut suolaton vesi poistettiin sivulla olevan laskuhanan kautta, ja natriumkloridin määrä mitattiin titraamalla.

Kokeen jälkeen kalvosta tarkastettiin mahdolliset viat. Tätä tarkoitusta varten se pantiin suodatinpaperin päälle kiristettiin imusuodattimeen ja peitettiin fuksiinin 5 % vesiliuoksella. Sen jälkeen väriliuos imettiin kalvon läpi. Jos alla oleva suodatinpaperi oli vielä 30 minuutin kuluttua väritön, katsottiin, että kalvo oli virheetön.

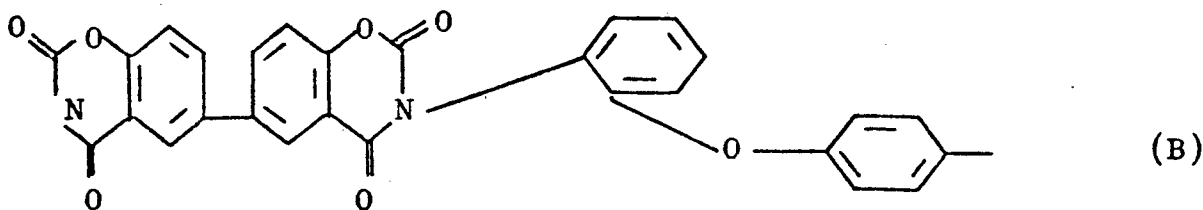
Esimerkeissä annetut arvot on saatu kalvoilla, joita on testattu vähintään 24 tuntia mainituissa olosuhteissa käänteisosmoosilaitteessa.

Esimerkki 1

10 g kopolybents-1,3-oksatsiini-2,4-dionia, jossa on 80 mooli-% kaavan A mukaisia yksiköitä



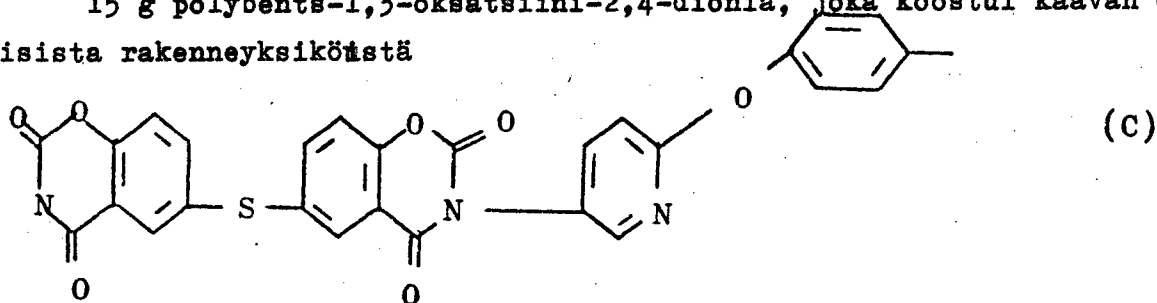
ja 20 mooli-% kaavan B mukaisia yksiköitä



liuotettiin 88 g:aan N-metyylipyrrolidonia, ja lisättiin 2 g litiumkloridia. Kirkas liuos suodatettiin imusuodattimella ja jätettiin seisomaan niin pitkäksi aikaa, että kuplat hävisivät. Osasta tätä liuosta valettiin lasilevyille 300 μ n paksuinen filmi käyttäen mekaanista filminkuljetinta ja filmiä kuivattiin 20 minuuttia kuumalla levyllä (80°C) tehokkaassa tyypivirrassa. Lasilevyllä olevaa filmiä jäähdytettiin tämän jälkeen 10 minuuttia huoneen lämpötilassa ja sitten se kastettiin lasilevyineen jääkylpyyn 30 minuutiksi. Tämän jälkeen märkä filmitestattiin käänteisosmoosilaitteessa. Läpivirtaukseksi saatiin 195 l/m²d 3,5 % natriumkloridiliuosta, jonka pH oli säädetty suolahapolla arvoon 1, 13170 kPa toimintapaineessa, ja suolanpidätys oli 99,3 %.

Esimerkki 2

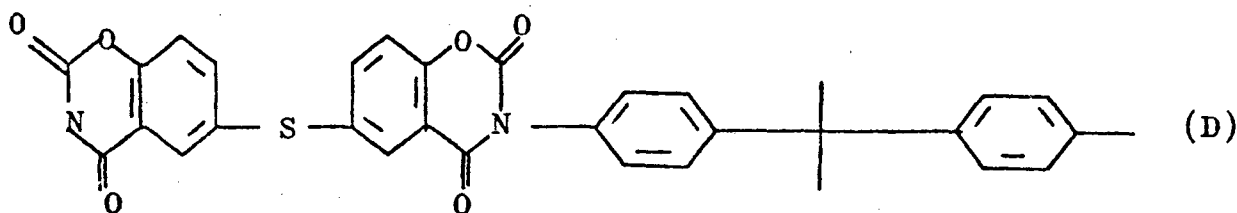
15 g polybents-1,3-oksatsiini-2,4-dionia, joka koostui kaavan C mukaisista rakenneyksiköistä



liuotettiin 82 g:aan N-metyylipyrrolidonia, ja seokseen lisättiin 3 g litiumkloridia. Kirkkaasta liuoksesta vedettiin 300 μ :n paksuinen filmi samoin kuin esimerkissä 1, ja filmiä kuumennettiin 20 minuuttia 80°C:ssa. Virtaus kalvon läpi oli 60 l/m² d 3,5 % natriumkloridiliuosta, jonka pH oli säädetty rikkihapolla arvoon 0, 13170 kPa toimintapaineessa, ja suolanpidätys oli 97 %.

Esimerkki 3

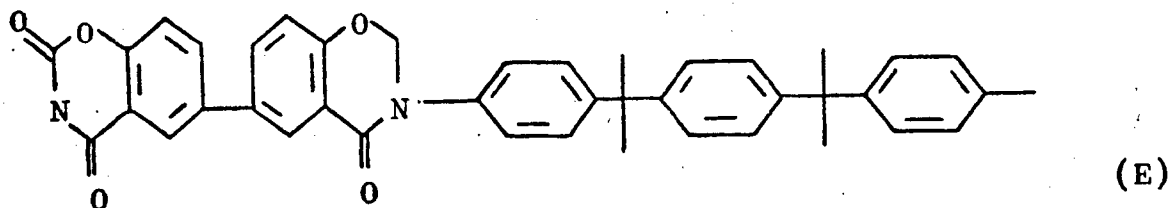
15 g polybents-1,3-oksatsiini-2,4-dionia, joka koostui kaavan D mukaisista rakenneyksiköistä



liuotettiin 82 g:aan N-metyylipyrrolidonia ja liuokseen lisättiin 3 g litiumkloridia. Kirkkaasta liuoksesta vedettiin 300 μ :n paksuinen filmi esimerkissä 1 kuvatulla tavalla ja filmiä käsiteltiin 20 minuuttia 70°C:ssa. Virtaus kalvon läpi oli 60 l/m² d 3,5 % natriumkloridiliuosta, jonka pH oli säädetty suolahapolla arvoon 1, 13170 kPa toimintapaineessa ja suolanpidätys oli 97,5 %.

Esimerkki 4

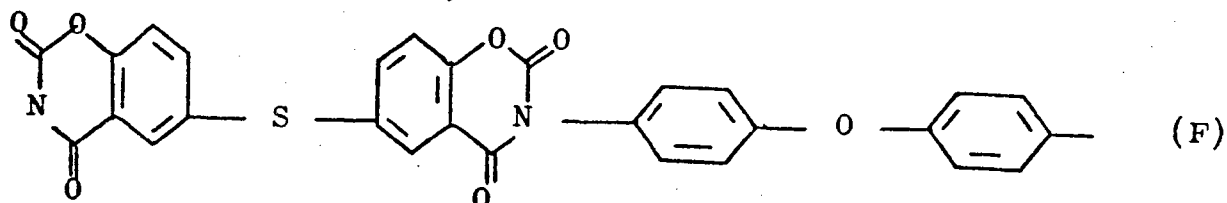
15 g polybents-1,3-oksatsiini-2,4-dionia, joka koostui kaavan E mukaisista rakenneyksiköistä



liuotettiin 82 g:aan N-metyylipyrrolidonia ja liuokseen lisättiin 3 g litiumkloridia. Kirkkaasta liuoksesta vedettiin 300 μ :n paksuinen filmi esimerkissä 1 kuvatulla tavalla ja filmiä käsiteltiin 20 minuuttia 70°C:ssa. Virtaus kalvon läpi oli 24 l/m² d 3,5 % NaCl-liuosta, jonka pH oli säädetty suolahapolla arvoon 3, 13170 kPa toimintapaineessa, ja suolanpoisto oli 96,5 %.

Esimerkki 5

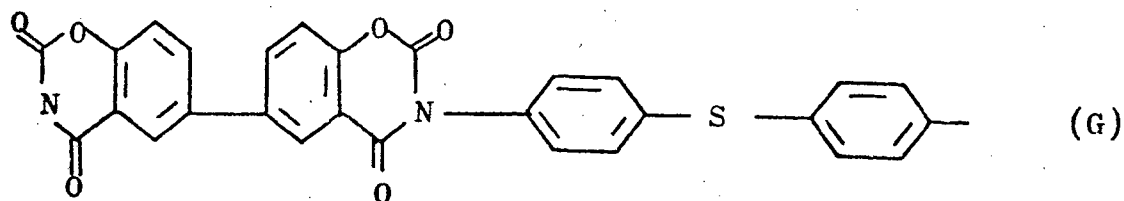
15 g polybents-1,3-oksatsiini-2,4-dionia, joka koostui kaavan F mukaisista rakenneyksiköistä



liuotettiin 82 g:aan N-metyylipyrrolidonia ja liuokseen lisättiin 3 g litiumkloridia. Kirkkaasta liuoksesta vedettiin 300 μ :n paksuinen filmi esimerkissä 1 kuvatulla tavalla ja filmiä käsiteltiin 20 minuuttia 60°C:ssa. Virtaus kalvon läpi oli 123 l/m² d 3,5 % natriumkloridiliuosta, jonka pH oli säädetty rikkihapolla arvoon 1 13170 kPa toimintapaineessa ja suolanpidätys oli 94,5 %.

Esimerkki 6

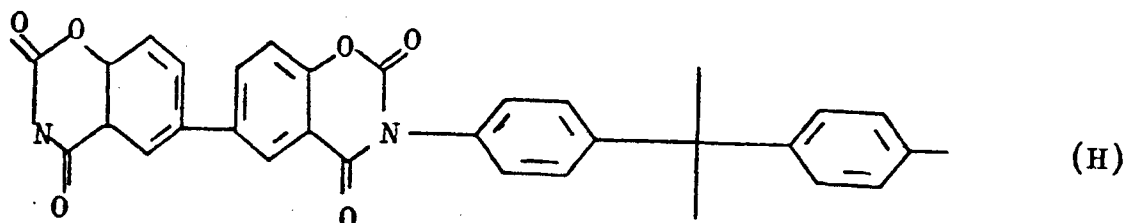
8 g polybents-1,3-oksatsiini-2,4-dionia, joka koostui kaavan G mukaisista rakenneyksiköistä:



liuotettiin 90 g:aan N-metyylipyrrolidonia, ja liuokseen lisättiin 2 g litiumkloridia. Kirkkaasta liuoksesta vedettiin 300 μ n paksuinen filmi esimerkissä 1 kuvatulla tavalla, ja filmiä käsiteltiin 30 minuuttia 120°C:ssa. Virtaus kalvon läpi oli 51 l/m² d 3,5 % natriumkloridiliuosta, jonka pH oli säädetty suolahapolla arvoon 1, 13170 kPa toimintapaineessa ja suolanpidätys oli 95,7 %.

Esimerkki 7

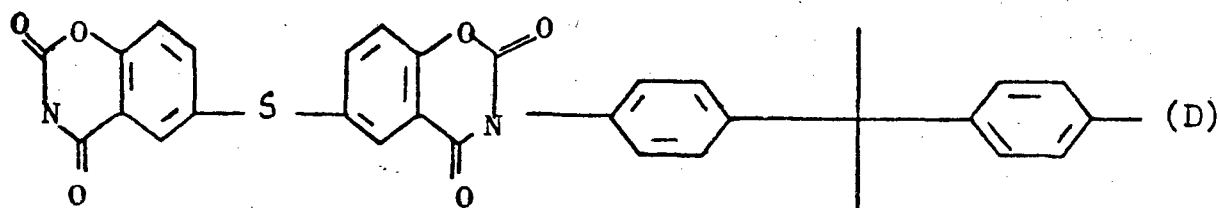
11 g polybents-1,3-oksatsiini-2,4-dionia, joka koostui kaavan H mukaisista rakenneyksiköistä



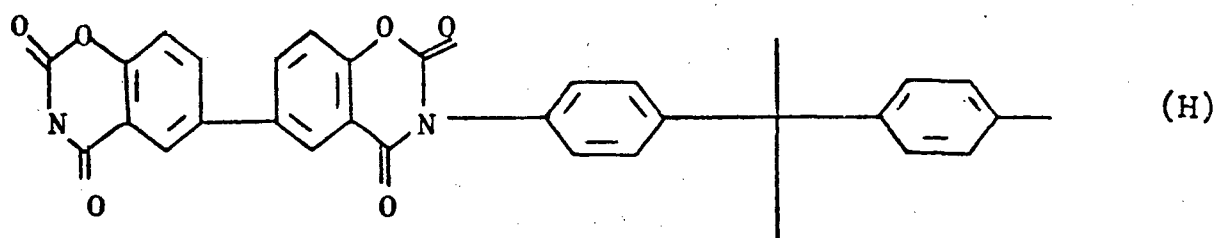
liuotettiin 87 g:aan N-metyylipyrrolidonia ja liuokseen lisättiin 2 g litiumkloridia. Kirkkaasta liuoksesta vedettiin 300 μ n paksuinen filmi esimerkissä 1 kuvatulla tavalla ja filmiä käsiteltiin 30 minuuttia 120°C:ssa. Virtaus kalvon läpi oli 60 l/m² d 3,5 % natriumkloridiliuosta, jonka pH oli säädetty rikkihapolla arvoon 3, 13170 kPa toimintapaineessa ja suolanpidätys oli 96,9 %.

Esimerkki 8

10 g kopolybents-1,3-oksatsiini-2,4-dionia, jossa oli 50 mooliprosenttia kaavan D mukaisia rakenneyksiköitä



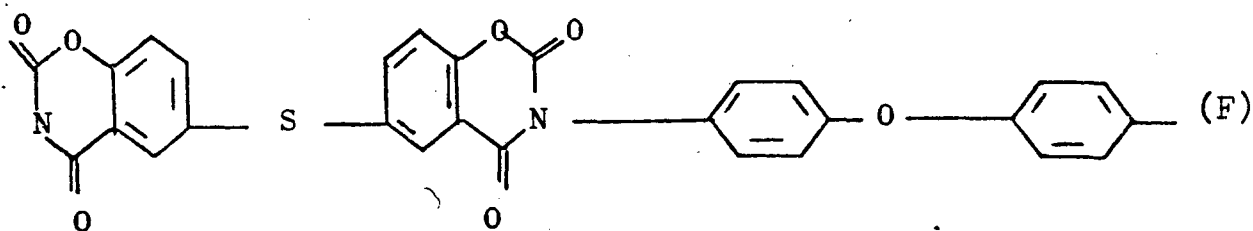
ja 50 mooliprosenttia kaavan H mukaisia rakenneyksiköitä



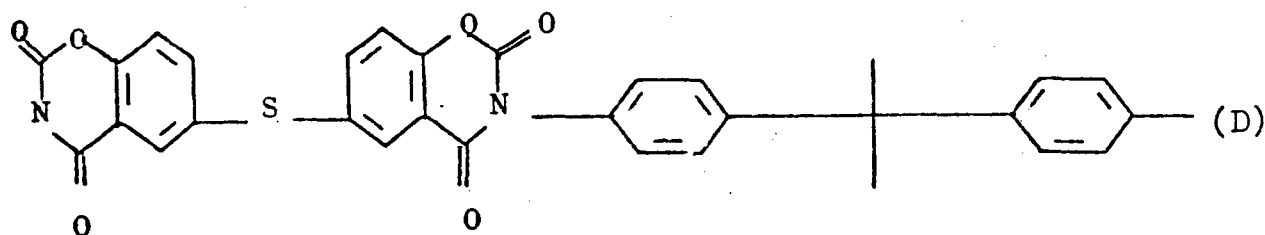
liuotettiin 88 g:aan N-metyylipyrrolidonia ja liuokseen lisättiin 2 g litiumkloridia. Kirkkaasta liuoksesta vedettiin 300 μ n paksuinen filmi esimerkiksi 1 kuvatulla tavalla, ja filmiä käsiteltiin 20 minuuttia 100°C:ssa. Virtaus kalvon läpi oli 48 l/m² d 3,5 % natriumkloridiliuosta, jonka pH oli säädetty suolahapolla arvoon 1, 13170 kPa toimintapaineessa ja suolanpidätys oli 97,2 %.

Esimerkki 9

15 g kopolybents-1,3-oksatsiini-2,4-dionia joka sisälsi 50 mooli-
prosenttia kaavan F mukaisia rakenneyksiköitä



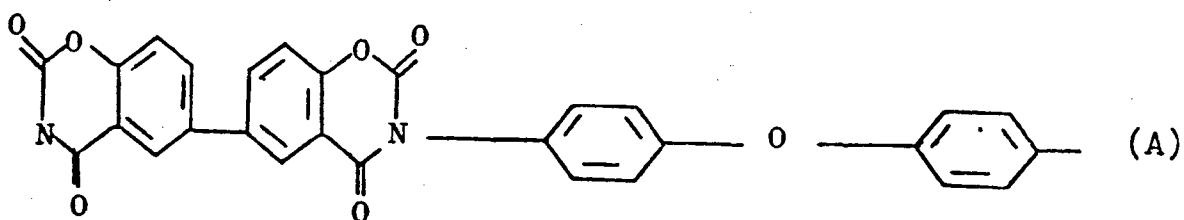
ja 50 mooliprosenttia kaavan D mukaisia rakenneyksiköitä



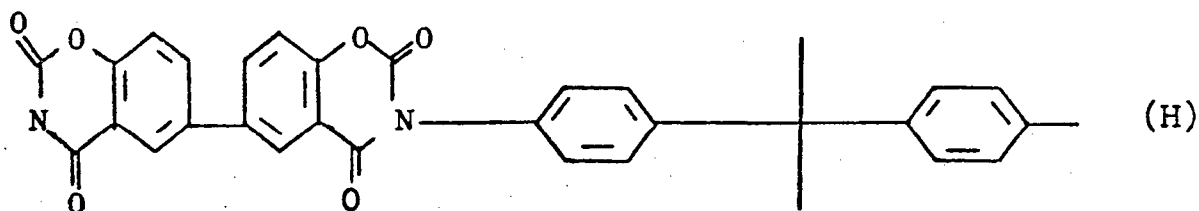
liuotettiin 82 g:aan N-metyylipyrrolidonia ja liuokseen lisättiin 3 g litium-
kloridia. Kirkkaasta liuoksesta vedettiin 300 μ n paksuinen filmi esimerkiksi
1 kuvatulla tavalla ja filmiä käsiteltiin 20 minuuttia 100°C:ssa. Virtaus
kalvon läpi oli 27 l/m² d 3,5 % natriumkloridiliuosta, jonka pH oli säädetty
rikkihapolla arvoon 1,13170 kPa toimintapaineessa ja suolanpidätys oli
95,4 %.

Esimerkki 10

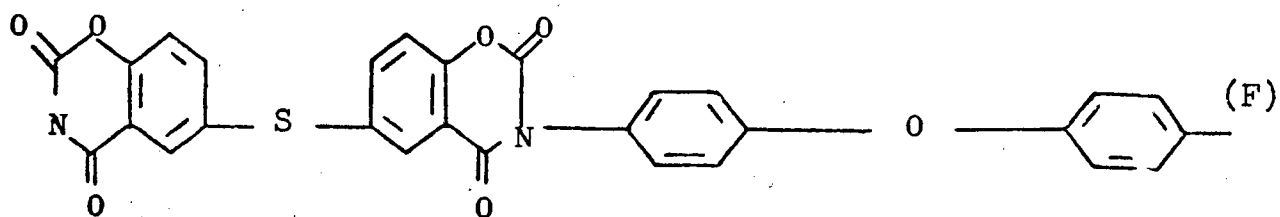
15 g kopolybents-1,3-oksatsiini-2,4-dionia, joka sisälsi 25 mooliprosenttia kaavan A mukaisia rakenneyksiköitä



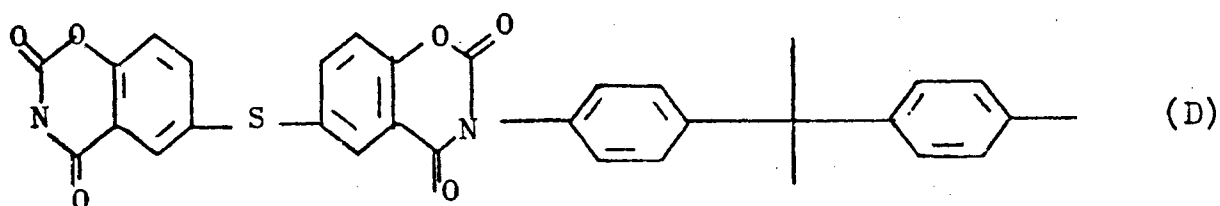
ja 25 mooliprosenttia kaavan H mukaisia rakenneyksiköitä



ja 25 mooliprosenttia kaavan F mukaisia rakenneyksiköitä



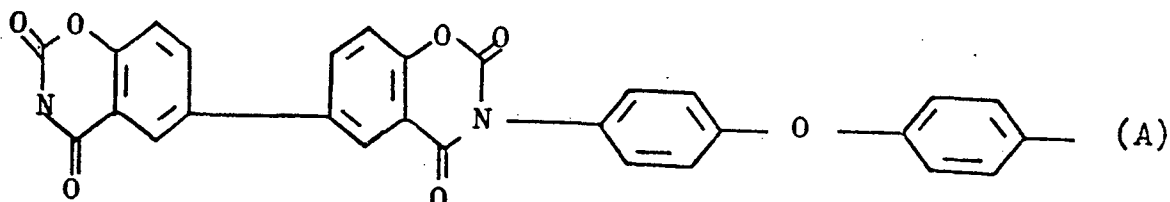
ja 25 mooliprosenttia kaavan D mukaisia rakenneyksiköitä



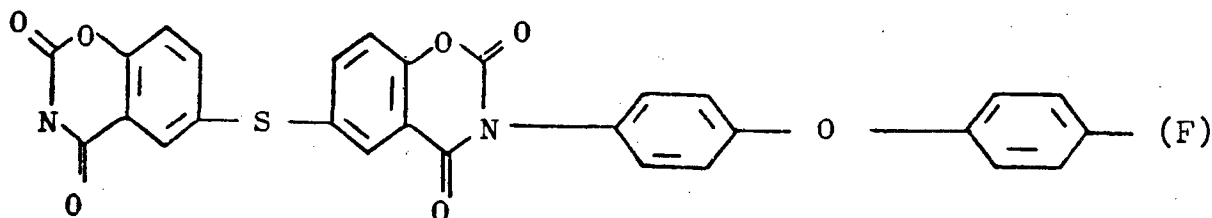
liuotettiin 82 g:aan N-metyylipyrrolidonia, ja liuokseen lisättiin 3 g litiumkloridia. Kirkkaasta liuoksesta vedettiin 300 μ n paksuinen filmi esimerkissä 1 kuvatulla tavalla ja filmiä käsiteltiin 20 minuuttia 90°C:ssa. Virtaus kalvon läpi oli 69 l/m² d 3,5 % natriumkloridiliuosta, jonka pH oli säädetty suolahapolla arvoon 1, 13170 kPa toimintapaineessa, ja suolanpidätys oli 99 %.

Esimerkki 11

10 g kopolybents-1,3-oksatsiini-2,4-dionia, joka sisälsi 50 mooliprosenttia kaavan A mukaisia rakenneyksiköitä



ja 50 mooliprosenttia kaavan F mukaisia rakenneyksiköitä

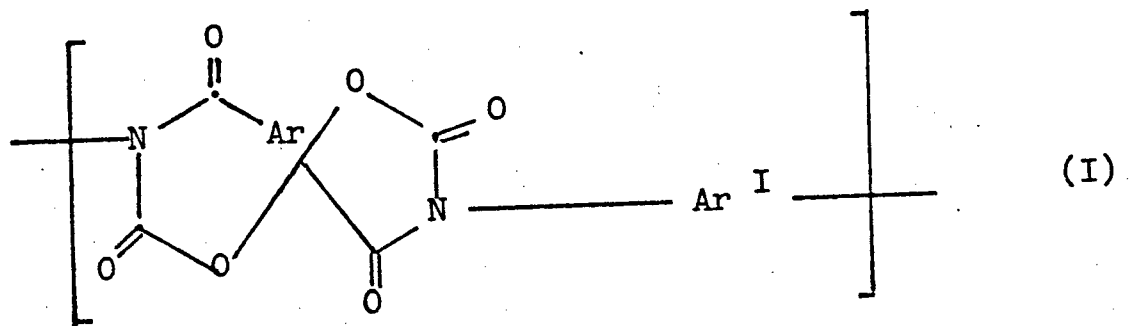


liuotettiin 88 g:aan N-metyylipyrrolidonia ja liuokseen lisättiin 2 g litiumkloridia. Kirkkaasta liuoksesta vedettiin 300 μ n paksuinen filmi esimerkissä 1 kuvatulla tavalla, ja filmiä käsiteltiin 20 minuuttia 120°C:ssa. Virtaus kalvon läpi oli 54 l/m² d 3,5 % natriumkloridiliuosta, jonka pH oli säädetty suolahapolla arvoon 1, 13170 kPa toimintapaineesss ja suolanpidätys oli 98,8 %.

Patenttivaatimukset:

1. Homo- tai kopolybents-1,3-oksatsiini-2,4-dionista valmistettu asymmetrinen, puoliläpäisevä kalvo.

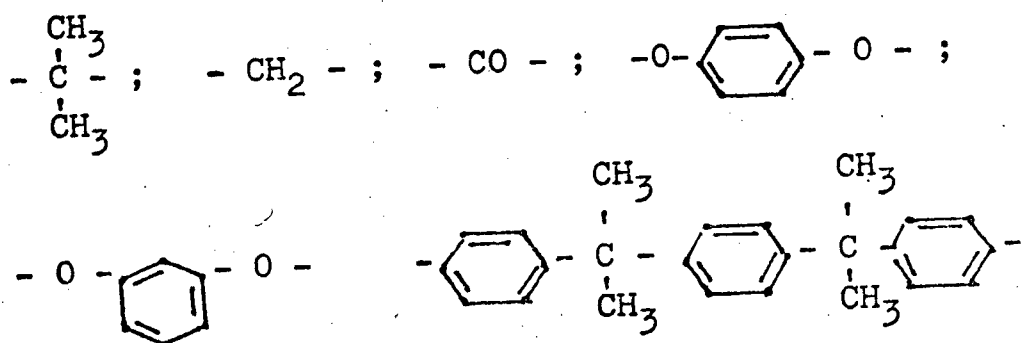
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kalvo, jonka polybents-1,3-oksatsiini-2,4-dioni koostuu toistuvista rakenneosista, joiden yleinen kaava on I



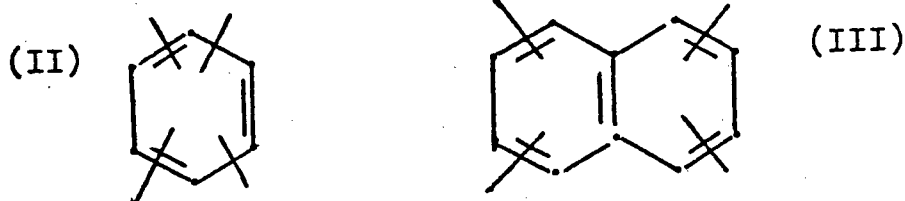
jossa Ar on 6-12 hiiliatomia sisältävä, neljänarvoinen aromaattinen ryhmä, ja happifunktioon sekä karbonyylifunktioon liittyvät kaksi kiinnityssidosta ovat orto-asemassa toisiinsa nähden ja Ar^I on aromaattinen fenyleeni tai naftyleeniryhmä tai ryhmä, jonka kaava on V



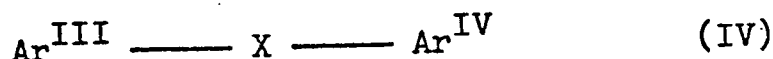
jossa Ar^V ja Ar^{VI} , jotka voivat olla joko samanlaisia tai erilaisia, ovat 6-12 hiiliatomia sisältäviä aromaattisia ryhmiä, ja Y esittää siltaa, jonka muodostaa $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$,



3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen kalvo, jonka yhdisteen yleisessä kaavassa I Ar edustaa kaavan II tai kaavan II mukaista ryhmää



tai ryhmää, jonka kaava on IV



jossa Ar^{III} ja Ar^{IV} ovat kumpikin 6-12 hiiliatomia sisältäviä aromaattisia ryhmiä ja X on kovalenttinen sidos tai silta, jonka muodostaa $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CH}_2-$, $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \end{smallmatrix}$ tai $-\text{CO}-$.
 $-\text{CH}-$

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kalvo, joka on valmistettu polybents-1,3-oksatsiini-2,4-dionin aproottiseen, erittäin polaariseen, hydrofiiliseen liuottimeen tehdystä liuoksesta.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen kalvo, jossa liuottimena on N,N-dimetyyliformamidi, N,N-dimetyyliasetamidi, N,N,N',N'-tetrametyyliurea, N,N,N',N',N'',N''-heksametyyllifosforihappotriamidi, tetrametyleenisulfoni, dioksaani, tetrahydrofuraani, difenyylisulfoksidi tai dimetyylisulfoksidi.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen kalvo, jossa aproottinen, erittäin polaarinen, hydrofiilinen liuotin on sekoitettu toiseen aproottiseen, erittäin polaariseen, hydrofiiliseen liuottimeen tai vähemmän polaariseen liuottimeen.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen kalvo, jossa vähemmän polaarinen liuotin on bentseeni, tolueeni, klooribentseeni, metyleenikloridi tai hiilitetrakloridi.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kalvo, joka on valmistettu liuoksesta, joka sisältää 0,1-40 paino-osaa huokostamisainetta jokaista 99,9-60 polybents-1,3-oksatsiini-2,4-dionipaino-osaa kohti.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen kalvo, jossa huokostamisaineena on alkalimetalli-, maa-alkalimetalli- tai oniumsuola.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen kalvo, jossa huokostamisaineena litium-, kalsium-, natrium-, ammonium- tai pyridiiniumsuola tai näiden suolojen seos.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen kalvo, jossa huokostamisaineena on litiumkloridi tai litiumnitraatti.

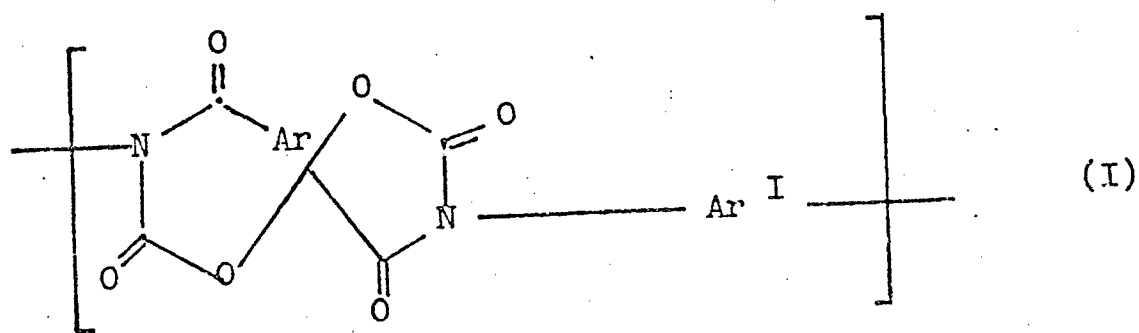
12. Menetelmä, jolla poistetaan suolaa merivedestä käänteisosmoosiin perustuen patenttivaatimuksen 1 mukaisen kalvon avulla.

13. Menetelmä, jolla erotetaan tai väkevöidään ainesekoiksi käänteisosmoosiin perustuen patenttivaatimuksen 1 mukaisen kalvon avulla.

Patentkrav:

1. Asymmetriskt, halvgenomsläppligt membran av ett homo- eller kobens-1,3-oxazin-dion-(2,3).

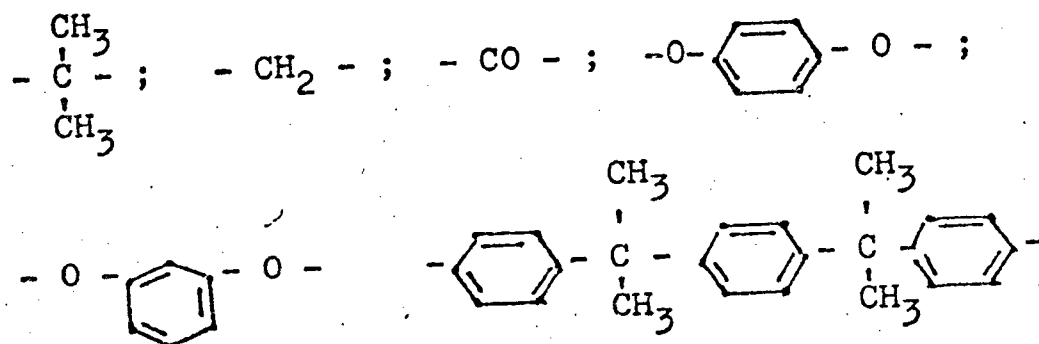
2. Membran enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att polybens-1,3-oxazin-dion-(2,4):et är uppbyggt av återkommande strukturenheter med den allmänna formeln



vari Ar betecknar en tetravalent aromatisk grupp med 6-12 kolatomer och de två bindningarna som binder syrefunktionen och karbonylfunktionen ligger i ortoställning med avseende på varandra, och Ar^I betecknar en aromatisk fenylen- eller naftylengrupp eller en grupp med formeln V

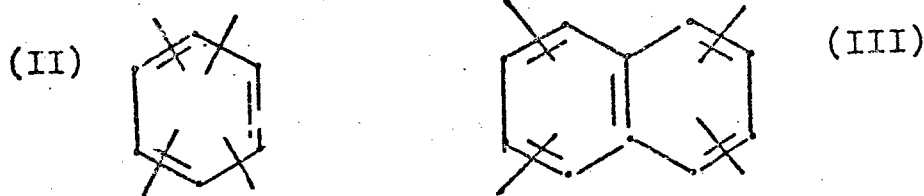


vari Ar^V och Ar^{VI} , som kan vara lika eller olika, betecknar aromatiska grupper med 6-12 kolatomer och Y är en bryggdel med formeln $-O-$; $-S-$; $-SO_2-$;

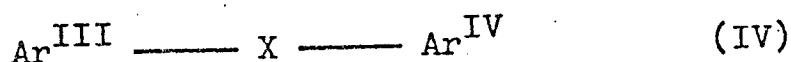


och har en polymerisationsgrad, n , av 10-200.

3. Membran enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att i den allmänna formeln (I) betecknar Ar en grupp med formeln (II) eller (III)



eller grupp med formeln IV



vari Ar^{III} och Ar^{IV} vardera betecknar en aromatisk grupp med 6-12 kolatomer och X är en kovalent bindning eller en bryggdel med formeln -O-, -S-, -SO₂-, -CH₂-, CH₃ eller -CO-.
-CH-

4. Membran enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det framställts från lösning av ett polybens-1,3-oxazin-dion-(2,4) i ett aprotiskt, högpolarart hydrofiliskt lösningsmedel.

5. Membran enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att lösningsmedlet är N,N-dimetylformamid; N,N-dimetylacetamid, N,N,N',N'-tetrametylurea; N,N,N',N',N'',N''-hexametylfosforsyra triamid; tetrametylen-sulfon; dioxan; tetrahydrofuran; difenylsulfoxid eller dimetylsulfoxid.

6. Membran enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att det aprotiska, högpolarart hydrofiliska lösningsmedlet används i blandning med ett annat aprotiskt, högpolarart hydrofiliskt lösningsmedel eller med mindre polarart lösningsmedel.

7. Membran enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att det mindre polara lösningsmedlet är bensen; toluen; klorbensen; metylen-klorid eller kol-tetraklorid.

8. Membran enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det framställts från en lösning som innehåller från 0,1 till 40 viktdelar av en porbildande substans för varje 99,9 till 60 viktdel polybens-1,3-oxazin-dion-(2,4).

9. Membran enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att den porbildande substansen är en alkalimetall, alkalisk jordmetall eller oniumsalt.

10. Membran enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att den porbildande substansen är litium-, ~~kal~~cium-, natrium-, ammonium- eller en blandning av sådana salter.

11. Membran enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att den porbildande substansen är litiumklorid eller -nitrat.

12. Förfarande för avsaltande av havsvatten medelst omvänd osmos, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder ett membran enligt patentkravet 1.

13. Förfarande för separerande eller koncentrerande av substansblandningar enligt omvänd osmos, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder ett membran enligt patentkravet 1.