



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 32 574 T2** 2006.05.11

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 946 233 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 32 574.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/18869**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 913 701.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/017362**

(86) PCT-Anmeldetag: **23.10.1997**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **30.04.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.10.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **23.02.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.05.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B01D 11/00** (2006.01)

B01D 11/02 (2006.01)

B01D 19/00 (2006.01)

A01N 1/02 (2006.01)

C12N 1/00 (2006.01)

C12N 5/00 (2006.01)

C12N 5/08 (2006.01)

A61M 1/16 (2006.01)

B01D 71/44 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

735922 **24.10.1996** **US**

(73) Patentinhaber:

**Compact Membrane Systems, Inc., Newport, Del.,
US**

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, DK, FR, GB, IE, IT, NL

(72) Erfinder:

**NEMSER, Stuart, Wilmington, US; OLPIN, Jay,
Jefferson, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM VERGASEN ODER ENTGASEN VON FLÜSSIGKEITEN**

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

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

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zum Transportieren eines Gases in eine oder aus einer Lösung des Gases in einer Flüssigkeit durch eine im Wesentlichen für Flüssigkeit undurchlässige und für Gas durchlässige Polymermembran.

HINTERGRUND UND ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0002] Die Fähigkeit, ein Gas in den oder aus dem gelösten Zustand in einer Flüssigkeit zu transportieren, hat viele Anwendungen. Diese schließen das Reinigen von Trinkwasser durch Ozonolyse, das Anreichern von Bioreaktoren mit Sauerstoff und das Zurückbringen von Sauerstoff ins Blut; das Oxidieren von flüchtigen organischen Verbindungen in Wasser; das Zugeben von gasförmigen Reaktanten zu flüssigen chemischen Reaktionen und das Zuführen von Sauerstoff und Entfernen flüchtiger Schadstoffe aus Abwasser ein, um einige wenige zu nennen.

[0003] Im Allgemeinen wird bei herkömmlichen Verfahren des Begasens einer Flüssigkeit das Gas direkt in die Flüssigkeit gepert. Vorrichtungen, wie perforierte oder Frittenzerstäuberrohre und -düsen können verwendet werden, um die Größe der Blasen zu verringern. Auch wenn die Verringerung der Blasengröße die Massentransferrate verbessert, indem die Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit pro Volumeneinheit erhöht wird, ist das Durchperlen hochgradig ineffizient, um eine Flüssigkeit zu begasen, und weist zusätzliche Nachteile auf. Auf Grund der Ineffizienz des Kontakts erfordert das Durchperlen normalerweise das Zugeben von mehr als der erforderlichen stöchiometrischen Menge an Gas. Überschüssiges Gas muss verworfen oder wiedergewonnen werden. Weiterhin kann das verworfene Gas häufig ein unerwünschter Schadstoff sein und das Gas muss behandelt werden, bevor es in die Umwelt ausgestoßen werden kann. Zumindestens fügt das Verwerfen von überschüssigem Gas Materialkosten hinzu, ohne den Wert des primären Produkts zu steigern. Die Wiedergewinnung von überschüssigem Gas kompliziert auch das Herstellungsverfahren für das Produkt, was noch mehr Kosten zufügt. Komplizierungen des Verfahrens, die durch die Wiedergewinnung von überschüssigem Gas eingeführt werden; können das Entfernen mitgerissener Flüssigkeit oder stromaufwärtiger Verunreinigungen aus dem Abgas und das Messen der Konzentration dieser Flüssigkeit und Verunreinigungen im wiedergewonnenen Gas sein. Flüssigkeit, die im überschüssigen Gas mitgerissen wird, kann gelöste Feststoffe enthalten, die in der Regel in der Ausrüstung zur Wiedergewinnung des Gases ausfallen. Die Entfernung dieser Feststoffe erschwert die Wiedergewinnung des überschüssigen Gases weiter.

[0004] Durchperlen kann auch mit dem Verfahren, für welches die Flüssigkeit begast wird, unverträglich sein. Beispielsweise kann in einem Bioreaktor das Aufrühren, das durch das Durchperlen verursacht wird, das Wachstum empfindlicher Zellen beeinträchtigen oder die Zellen zerstören. Gasblasen, die in mit Sauerstoff angereichertem Blut mitgerissen werden, können für den Einzelnen gefährlich sein und sollten normalerweise vollständig beseitigt werden.

[0005] Gasdurchlässige Polymermembranen könnten eine attraktive Technologie zur Durchführung des Massentransfers von Gasen darstellen. Das U.S. Pat. Nr. 5,051,114 für S. Nemser, erteilt am 24. Sept. 1991, lehrt die Verwendung durchlässiger Polymermembranen zur Anreicherung oder Abtrennung einer gasförmigen organischen Verbindung in einem Gas oder einem Gasgemisch. Jedoch sind die meisten gasdurchlässigen Membranen nicht zum Transportieren von Gas in eine oder aus einer Flüssigkeit geeignet. Wenn die Membran perforiert oder porös ist, kann Gas zu schnell durch die Membran durchtreten und mit den zugehörigen, vorstehend angemerkten Nachteilen in die Flüssigkeit perlen. Ebenso kann die Flüssigkeit durch die Perforationen oder Poren austreten, wodurch das Gas kontaminiert wird. Außerdem können die Flüssigkeit und/oder Feststoffe, die vorhanden sein könnten, die Poren verstopfen, wodurch der Gastransfer verringert wird.

[0006] Die meisten nichtporösen durchlässigen Polymermembranen stellen beim Begasen oder Entgasen einer Flüssigkeit in der Praxis ein zu großes Hindernis für den Gastransfer dar. Gasdurchlässige Membranen mit geringem freiem Volumen aus nichtporösen Polymeren weisen eine gänzlich unpassende Gaspermeabilität auf. Weitere bekannte nichtporöse, gasdurchlässige Polymermembranen mit hohem freiem Volumen sind nicht verträglich mit dem Transportieren von Gas in eine oder aus einer Flüssigkeit. Polytrimethylsilylpropin („PTMSP“) ist eines der wenigen bekannten, nichtporösen Polymere mit hohem freiem Volumen, das potentiell für gasdurchlässige Membranen geeignet ist. Wenn PTMSP-Membranen zum Begasen von Flüssigkeiten verwendet werden, ergeben sie anfangs einen beträchtlichen, aber rasch und dramatisch fallenden Gasfluss. Auch wenn es andere Erklärungen geben kann, wird angenommen, dass diese Verringerung der Flussrate da-

durch verursacht wird, dass Flüssigkeit das freie Volumen füllt und dadurch den Gasfluss behindert. Weiterhin greifen bestimmte korrosive Gase, wie Chlor und Ozon, das PTMSP chemisch an. Silikonkautschuk ist ein weiteres nichtporöses Polymer mit potentieller Verwendung bei gasdurchlässigen Membranen. Unglücklicherweise kann Silikonkautschuk nicht leicht zu dünnen Membranen oder dünnen Beschichtungen auf Substraten mit hoher Oberfläche verarbeitet werden. Folglich schließen Silikonkautschukmembranen üblicherweise eine dicke Polymerschicht ein, die den Gasfluss auf verhältnismäßig geringe Raten einschränkt.

[0007] EP 0649676 offenbart eine Membran zur Abtrennung von Fluiden, umfassend eine Membran, die mit einer Beschichtung aus einem Fluorpolymer mit einer aliphatischen Ringstruktur, welche Fluor enthält, beschichtet ist, wobei die primäre Wirkung zur Trennung der Fluide durch die Membran bereitgestellt wird. Geeignete Beschichtungspolymere schließen amorphe Polymere von Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol ein.

[0008] Es ist stark erwünscht, eine nichtporöse, durchlässige Polymermembran bereitzustellen, die ein Gas in den und aus dem gelösten Zustand in einer Flüssigkeit bei hohen Flussraten transportieren kann.

[0009] Es wurde gefunden, dass nichtporöse gasdurchlässige Membranen aus bestimmten Copolymeren von Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol („PDD“) den Gastransfer in eine und aus einer Flüssigkeit mit einer hohen Rate ermöglichen. Weiterhin kann der hohe Gasfluss für längere Zeit aufrechterhalten werden.

[0010] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zum Übertragen einer gasförmigen Komponente zwischen zwei Fluiden mit unterschiedlichen Partialdrücken der gasförmigen Komponente bereit, wobei das Verfahren umfasst:

Inkontaktbringen eines ersten Fluids mit einer ersten Seite einer zweiseitigen Membraneinheit, wobei die Membraneinheit eine nichtporöse Membran beinhaltet, die (i) für die Flüssigkeit im Wesentlichen undurchlässig ist und eine Permeabilität für Sauerstoff von wenigstens 100 barrer ($7,5 \times 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$) aufweist; (ii) aus einem amorphen Copolymer von Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol gebildet ist; und (iii) eine Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur des amorphen Copolymers aufweist; und gleichzeitiges Inkontaktbringen der zweiten Seite der zweiseitigen Membraneinheit mit dem zweiten Fluid, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eines der beiden Fluide eine Flüssigkeit ist.

[0011] Der hier verwendete Begriff „barrer“ ist eine Einheit der Permeabilität, die so definiert ist: 1 barrer = 10^{-10} cm^3 (Normaltemperatur und -druck: STP) $\text{cm cm}^{-2}\text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$, wobei das Gasvolumen bei STP liegt, oder $7,5 \times 10^{-18} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$.

[0012] In einer Ausführungsform stellt diese Erfindung ferner ein Verfahren bereit, um Blut mit einem niedrigen Blutsauerstoff-Partialdruck mit Sauerstoff anzureichern, wobei das Verfahren umfasst:

Inkontaktbringen von Blut mit einer ersten Seite der zweiseitigen Membraneinheit und gleichzeitiges Inkontaktbringen der zweiten Seite der zweiseitigen Membraneinheit mit einem gasförmigen Gemisch, das Sauerstoff mit einem Partialdruck enthält, der höher ist als der niedrige Blutsauerstoff-Partialdruck.

[0013] In einer weiteren Ausführungsform, die speziell einen Bioreaktor betrifft, stellt die vorliegende Erfindung zusätzlich ein Verfahren bereit, um ein flüssiges Reaktionsmedium, das lebende Zellen enthält und einen niedrigen Sauerstoffpartialdruck aufweist, mit Sauerstoff anzureichern, wobei das Verfahren umfasst:

Inkontaktbringen des flüssigen Reaktionsmediums mit der ersten Seite der zweiseitigen Membraneinheit und gleichzeitiges Inkontaktbringen der zweiten Seite der zweiseitigen Membraneinheit mit einem gasförmigen Gemisch, das Sauerstoff mit einem Partialdruck enthält, der höher ist als der niedrige Sauerstoffpartialdruck.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0014] [Fig. 1](#) ist eine Schnittansicht einer Membraneinheit gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0015] [Fig. 2](#) ist eine Schnittansicht einer Membraneinheit gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0016] [Fig. 3](#) ist eine schematische Veranschaulichung eines flachen Membraneinheit-Permeatormoduls zur Verwendung mit der vorliegenden Erfindung.

[0017] [Fig. 4](#) ist ein Diagramm der Konzentration von in Wasser gelöstem Sauerstoff gegen die Zeit von Wasser, das bei verschiedenen Druckbedingungen mit Sauerstoff unter Verwendung einer erfindungsgemäßen

Membraneinheit verglichen mit einer herkömmlichen Membraneinheit angereichert wurde.

[0018] [Fig. 5](#) ist ein Diagramm der Konzentration von in Wasser gelöstem Sauerstoff gegen die Zeit während der Sauerstoffanreicherung eines Bioreaktors für das erfindungsgemäße Verfahren verglichen mit einem herkömmlichen Verfahren.

[0019] [Fig. 6](#) ist ein Teilschnittansicht eines erfindungsgemäßen bevorzugten Permeatormoduls.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

[0020] Im weitesten Sinne betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Transportieren einer gasförmigen Komponente durch eine im Wesentlichen für Flüssigkeit undurchlässige und für Gas durchlässige Membran zwischen zwei Fluiden, von denen mindestens eines eine Flüssigkeit ist. Im Hinblick auf die Flüssigkeit wird der Begriff „begasen“ hier so verwendet, dass er bedeutet, dass sich die Konzentration der gasförmigen Komponente in der Flüssigkeit erhöht. Umgekehrt bedeutet der Begriff „entgasen“, dass die gasförmige Komponente aus der Flüssigkeit zu dem anderen Fluid transportiert wird.

[0021] Die gasförmige Komponente ist im Allgemeinen eine chemische Substanz mit niedrigem Molekulargewicht, die im gasförmigen Zustand vorliegt, d. h. als ein Gas bei Normaldruck und etwa 25°C. Die gasförmige Komponente kann eine Reinsubstanz oder ein Gemisch sein. Sie kann eine Beliebige aus einem weiten Bereich chemischer Spezies sein. Repräsentative gasförmige Komponenten schließen elementare Gase, wie Helium, Wasserstoff, Neon, Stickstoff, Chlor, Argon, Sauerstoff, Krypton und Xenon; Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Ethylen, Ethan, Acetylen, Propan, Propylen, Cyclopropan, Butan und Butylen; Halogenkohlenstoffe oder Halogenkohlenwasserstoffe, wie Dichlordifluormethan, Methylenechlorid und Methylchlorid; und verschiedene Industrie- und Umweltgase, wie Stickoxide, Kohlendioxid, Ozon, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid, Phosgen und ein beliebiges Gemisch aus beliebigen davon ein. Sauerstoff ist eine bevorzugte gasförmige Komponente, die nicht als Gemisch vorliegt. Sauerstoff/Ozon, Sauerstoff/Stickstoff, Sauerstoff/Stickstoff/Ozon sind bevorzugte Gemische; und Luft und Luft/Ozon sind stärker bevorzugt.

[0022] Es ist bequem, im Hinblick auf die Richtung der Wanderung der gasförmigen Komponente die Fluide auf gegenüberliegenden Seiten der gasdurchlässigen Membran als das Quellfluid und das Zielfluid zu bezeichnen. Mindestens eines der zwei Fluide liegt im flüssigen Zustand vor. Das heißt, das Fluid auf mindestens einer Seite der Membran ist eine Flüssigkeit. Das Fluid auf der anderen Seite kann ein Gas oder eine Flüssigkeit sein. Das Quellfluid, das Zielfluid oder beide können flüssig sein. Ein wichtiges Merkmal des neuen Verfahrens ist, dass die gasförmige Komponente nicht in wesentlicher Menge im gasförmigen Zustand in der Flüssigkeit vorliegt. Stattdessen kann die gasförmige Komponente in der Flüssigkeit gelöst sein oder sie kann rasch mit der Flüssigkeit oder anderen Substanzen in der Flüssigkeit reagieren. Folglich kann die Flüssigkeit so betrachtet werden, dass sie als ein Lösungsmittel für die gasförmige Komponente fungiert. Vorausgesetzt, dass die gasförmige Komponente in der Flüssigkeit unterhalb der Sättigung vorliegt, bleibt das Fluid, das die gasförmige Komponente enthält, flüssig und es erscheint kein freies Gas, d. h. Blasenbildung tritt nicht auf.

[0023] Die Flüssigkeit kann eine einzige Verbindung oder ein Gemisch sein. Viele verschiedene Flüssigkeiten, wie wässrige und nichtwässrige Lösungsmittel, können gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Die Flüssigkeiten können Wasser; Alkohole; Ether; Ketone; Ester; und Kombinationen davon einschließen. Repräsentative Alkohole schließen Ethanol, Butanol und Ethylenglykol ein. Repräsentative Ether schließen Dimethylether, Diethylether und Anisol ein. Repräsentative Ketone schließen Aceton, Ethylmethylketon und Diethylketon ein. Repräsentative Ester schließen Methylacetat, Methylpropionat und Ethylacetat ein. Repräsentative Kombinationen schließen Cellosolve; Ethylcellosolve; Acetylcarbinol; Cellosolveacetat; Polyethylenetherglykol, Methoxyacetone; Methylmethoxyacetat und Methylketobutyrat ein. Wasser ist eine bevorzugte Flüssigkeit zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung.

[0024] Die Membran wird aus einem amorphen Copolymer eines bestimmten perfluorierten Dioxolmonomers erzeugt, nämlich Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol („PDD“). In einigen bevorzugten Ausführungsformen ist das Copolymer copolymerisiertes PDD und mindestens ein Monomer, ausgewählt aus Tetrafluorethylen („TFE“), Perfluormethylvinylether, Vinylidenfluorid und Chlortrifluorethylen. In anderen bevorzugten Ausführungsformen ist das Copolymer ein Dipolymer von PDD und einer komplementären Menge von TFE, insbesondere ein solches Polymer, das 50 bis 95 Mol-% PDD enthält. Beispiele für Dipolymere werden ausführlicher in den U.S. Pat. Nrn. 4,754,009 für E. N. Squire, erteilt am 28. Juni 1988; und 4,530,569 für E. N. Squire, erteilt am 23. Juli 1985, beschrieben. Perfluorierte Dioxolmonomere werden in U.S. Pat. Nr. 4,565,855 für B. C. Anderson, D. C. England und P. R. Resnick, erteilt am 21. Jan. 1986, offenbart. Die Offenbarungen aller dieser U.S.-Patente

sind hier durch die Bezugnahme eingeschlossen.

[0025] Das amorphe Copolymer kann durch seine Glasübergangstemperatur („ T_g “) gekennzeichnet werden. Die Eigenschaft der Glasübergangstemperatur eines Polymers ist im Fachgebiet verstanden. Sie ist die Temperatur, bei der das Copolymer aus einem brüchigen, glasartigen oder glasigen Zustand in einen kautschukartigen oder plastischen Zustand wechselt. Die Glasübergangstemperatur des amorphen Copolymers hängt von der Zusammensetzung des spezifischen Copolymers der Membran ab, insbesondere von der Menge an TFE oder anderem Comonomer, das vorliegen kann. Beispiele für T_g werden in [Fig. 1](#) des vorstehend erwähnten U.S. Pat. Nr. 4,754,009 für E. N. Squire aufgeführt, die im Bereich von etwa 260°C für Dipolymere mit 15% Tetrafluorethylencomonomer bis hinunter zu weniger als 100°C für die Dipolymere, die mindestens 60 Mol-% Tetrafluorethylen enthalten, liegen. Es ist leicht verständlich, dass erfindungsgemäße Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxolcopolymeren so angepasst werden können, dass sie ausreichend hohes T_g bereitstellen, so dass eine Membran aus einer solchen Zusammensetzung Dampftemperaturen widerstehen kann. Folglich können erfindungsgemäße Membranen dampfsterilisierbar und dadurch für zahlreiche Verwendungen geeignet gemacht werden, die sterile Materialien erfordern, insbesondere diejenigen, die biologische Materialien betreffen. Vorzugsweise sollte die Glasübergangstemperatur des amorphen Copolymers mindestens 115°C betragen.

[0026] Das PDD-Copolymer macht die gasdurchlässige Membran des neuen Verfahrens einzigartig und besonders geeignet, den Transport einer gasförmigen Komponente in eine oder aus einer Flüssigkeit zu erzielen. Erstens ist das amorphe Copolymer sowohl hydrophob als auch organophob. Diese Eigenschaft macht das Membranmaterial im Wesentlichen undurchlässig für viele verschiedene Flüssigkeiten. Die Undurchlässigkeit für Flüssigkeit verhindert wesentlich die Leckage von Flüssigkeit zwischen den Fluiden, ein Zustand, der manchmal als „Durchbrechen“ oder „Ausnässen“ der Membran bezeichnet wird. Der Begriff „im Wesentlichen undurchlässig“ bedeutet, dass das flüssige Fluid nicht durch die Membran bricht, selbst wenn eine beträchtliche positive Druckdifferenz über die Membran hinweg angelegt wird. Beispielsweise bricht eine 50/50 Isopropanol/Wasser-Lösung bei einem Druck von bis zu etwa 207 kPa (30 psig) nicht durch eine Membran aus PDD-Copolymer in eine gasgefüllte Kammer bei Normaldruck. Das Durchbrechen kann gewöhnlich durch visuelle Inspektion entdeckt werden. Die extreme Hydrophobizität und Organophobizität des PDD-Copolymers macht die gasdurchlässige Membran auch in einem weiten Bereich von Flüssigkeiten höchstens vernachlässigbar löslich oder quellbar. Dieses Merkmal gewährleistet den Erhalt der strukturellen Integrität und Formbeständigkeit der Membran, während sie mit vielen flüssigen Zusammensetzungen in Kontakt ist.

[0027] Zweitens kann das amorphe Copolymer leicht in dünnen Schichten auf Substraten mit hoher Oberfläche pro Volumeneinheit, wie die Innen- und/oder Außenflächen von Hohlfasern, aufgetragen werden. Das amorphe Copolymer, das in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, weist eine sehr gute Permeabilität auf. Beispielsweise zeigen PDD/TFE-Copolymermembranen eine Permeabilität für Sauerstoff von mindestens 100 barrer ($7,5 \times 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$), speziell von mindestens 200 barrer ($15 \times 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$) und insbesondere von mindestens 500 barrer ($37,5 \times 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$). Bestimmte herkömmliche gasdurchlässige Membranmaterialien können vergleichbare Permeabilitäten aufweisen, jedoch können sie nicht leicht zu dünnen Schichten auf Substraten mit hoher Oberfläche pro Volumeneinheit geformt werden. Normalerweise werden diese Materialien zu flachen Membranfolien geformt. Da die PDD-Copolymere dünn auf Strukturen, wie Hohlfasern, aufgetragen werden können, können die Membranen in Module gepackt werden, die eine deutlich höhere Dichte der Oberfläche, die für den Massentransfer verfügbar ist, aufweisen als ein äquivalentes Volumen herkömmlicher, flacher gasdurchlässiger Membranfolien. Folglich stellt das erfindungsgemäße Verfahren auf Grund der Kombination von hoher Gaspermeabilität und der Fähigkeit, sehr kompakte Module zusammenzustellen, die Substrate mit hoher Oberfläche und dünnen Beschichtungen der durchlässigen Membran verwenden, einen besseren Gasfluss in die oder aus den Flüssigkeiten als herkömmliche Verfahren bereit.

[0028] Drittens besitzen PDD-Copolymermembranen außerdem eine Selektivität unter den gasförmigen Komponenten, am bemerkenswertesten eine Selektivität für Sauerstoff gegenüber Stickstoff. Vorzugsweise beträgt die Sauerstoff/Stickstoff-Selektivität mindestens etwa 1,5:1. Die Gasselektivität der PDD-Copolymermembranen kann bequem dazu genutzt werden, die Membranen auf Beschichtungsfehler zu testen. Die Notwendigkeit, dass das PDD-Copolymer vollständig das Substrat bedeckt, wird in bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung betont, die eine äußerst dünne Schicht von amorphem Copolymer beinhalten, die auf einem Substrat mit hoher Oberfläche pro Volumeneinheit aufgetragen wurde. Das Aufspüren von Fehlern kann ansonsten schwierig sein, da die Copolymerschicht so dünn ist. Jedoch kann die Membran leicht auf die Abwesenheit von Löchern hin bewertet werden, beispielsweise indem eine Seite der Membran einem bekannten Gemisch ausgewählter Gase bei konstantem Druck ausgesetzt und die Atmosphäre auf der anderen Seite auf die Konzentration der Gase, die der Selektivität der Membranzusammensetzung entsprechen, analysiert wird.

[0029] Viertens ist die erfindungsgemäße PDD-Copolymermembran sehr beständig gegenüber Verstopfen durch Flüssigkeiten. Demgemäß weist die Membran die vorteilhafte Fähigkeit auf, einen hohen Gasfluss in eine oder aus einer Flüssigkeit, mit der die Membran in Kontakt ist, für einen ausgedehnten Zeitraum aufrechtzuhalten. Weiterhin wird die hohe Stabilität der Gasflussrate zum großen Teil nicht durch das Vorliegen von Verunreinigungen in den Fluiden beeinflusst. Deshalb kann die Flüssigkeit, die mit der Membran in Kontakt ist, in einem weiten Bereich der Reinheit vorliegen. Beispielsweise kann das neue Verfahren dazu verwendet werden, eine gasförmige Komponente in oder aus Wasser jeglicher Qualität im Bereich von analysenreinem demineralisiertem Wasser bis zu Wasser von Prozessqualität, wie Brackwasser, Salzwasser und Abwasser aus der Umwelt, das zahlreiche Verunreinigungen enthält, zu transportieren. Darüber hinaus macht die ausgezeichnete Stabilität des Gasflusses die vorliegende Erfindung besonders nützlich zum Begasen oder Entgasen biologischer Fluide. Biologische Fluide schließen natürliche Körperfluide des Menschen und anderer Tiere, wie Blut, und weitere natürliche, synthetische oder kombinierte flüssige Medien zur Kultivierung von Zellen ein. Solche Fluide enthalten typischerweise Zellen und andere Mikroorganismen, die in der Regel an vielen Substratmaterialien haften und darauf wachsen. Die PDD-Copolymermembranen können in großem Maße der Anhaftung widerstehen und in biologischen Fluidsystemen einen guten Gasfluss aufrechterhalten.

[0030] Bevorzugte Anwendungen für die vorliegende Erfindung schließen das Ozonieren von Sanitär- oder industriellem Abwasser zur Entfernung unerwünschter Mikroorganismen und Organika; Sanierung von natürlichen Strömen, Seen und Wasserwegen, die durch Verunreinigung mit Industrieabfall oder Oberflächenabfluss von landwirtschaftlichen Nutzflächen an Sauerstoff verarmt sind, durch Sauerstoffanreicherung; Sauerstoffanreicherung von Wasser in Tanks und Seen zu Zwecken der Aquakultur; und Abreicherung von Sauerstoff in Reaktoren für anaerobe Reaktionen oder in der Wasserzufuhr zu Boilern ein. Das neue Verfahren wird zur Verwendung in Bioreaktorsystemen besonders bevorzugt. Der Begriff „Bioreaktor“ wird hier so verwendet, dass er Reaktionsausrüstung zur Durchführung von Verfahren bedeutet, die lebende Organismen, wie Zellen und Bakterien, als das Produkt eines solchen Verfahrens oder als Mittel zur Herstellung eines chemischen Produkts einschließen. Die Sauerstoffanreicherung von Blut und die Sauerstoffanreicherung von Zellkulturmedien zur Verbesserung des Zellwachstums sind Beispiele für Arbeitsschritte im Bioreaktorsystem.

[0031] Die gasdurchlässige Membran kann eine monolithische Folie sein. Zur Aufrechterhaltung der strukturellen Integrität sollte eine solche Folie dick genug sein, um Druckunterschieden zwischen den Fluiden zu widerstehen. Um jedoch die Rate der Gasübertragung zu maximieren sollte die Membran dünn sein. Vorzugsweise schließt die erfindungsgemäße Membran eine dünne Schicht oder Beschichtung aus PDD-Copolymer ein. Die Schicht oder Beschichtung wird auf einem porösen Substrat platziert, das für strukturelle Festigkeit und minimalen Flusswiderstand sorgt. Der Verbund aus amorphem Copolymer und porösem Substrat bildet somit eine Membraneinheit. Der Begriff „Membraneinheit“ wird hier gelegentlich so verwendet, dass er entweder eine gasdurchlässige Membran oder eine solche Membran, die koextensiv über der Gastransferfläche mit einem Substrat befestigt ist, bedeutet. Verwendbare Membraneinheiten schließen Dünnschichtverbundfolien und Verbundhohlfasern ein, sind aber nicht darauf begrenzt. Die Struktur des Substrats sollte so entworfen sein, dass es beträchtliche Porosität aufweist, so dass der Fluss der gasförmigen Komponente nicht gehindert wird. Die Porosität des Substrats kann durch Perforierungen oder mikroskopisch kleine Poren bewirkt werden. Repräsentative poröse Substrate schließen ein starres, perforiertes Blech; ein poröses Gewebe, eine monolithische mikroporöse Polymerfolie und eine mikroporöse Hohlfaser ein. Um den Gasfluss zu maximieren, sollte die Dicke der PDD-Copolymermembran vorzugsweise weniger als etwa 10 µm und stärker bevorzugt weniger als etwa 1 µm betragen.

[0032] Eine Beschichtung von 1 µm Dicke auf der Außenseite einer Polypropylenhohlfaser mit 250 µm Außendurchmesser ergibt eine Massentransferfläche pro Volumeneinheit von 8,2 cm²/cm³ bei einer Faserpackungsdichte von 20%. Im Gegensatz dazu kann Silikonkautschuk nicht einfach auf Hohlfasern aufgetragen werden. Die typische Flächendichte einer Membranstruktur mit flacher Foliengeometrie beträgt lediglich 1,1 cm²/cm³ oder ein Achtel der gepackten Hohlfasern.

[0033] Wie in den nachstehend folgenden Beispielen aufgeführt, ist die Gasdurchlassrate pro Flächeneinheit durch Membranstrukturen, die auf Copolymeren von Perfluor-2,2-dimethyl-3,1-dioxol basieren, das ungefähr Drei- bis Vierfache der von herkömmlichen Materialien, wie Silikonkautschuk. Folglich stellen die erfindungsgemäßen Verfahren das etwa 25- bis 30-Fache der volumetrischen Effizienz des Gasdurchlasses in Flüssigkeit von herkömmlichen Membranen bereit (d. h. etwa 3,5 Flussverbesserungsfaktor × 8 Flächendichteverbesserungsfaktor).

[0034] Die Natur der Membraneinheit wird unter Bezug auf [Fig. 1](#) klar. Die Membraneinheit **10** schließt eine Schicht von amorpher Copolymermembran **1**, die auf einem porösen Substrat **3** abgeschieden wurde, ein. Die

Membraneinheit weist charakteristisch zwei Seiten **2** und **4** auf, die jeweils mit einem anderen der zwei Fluide in Kontakt sind. Die gasförmige Komponente in Quellfluid **6** wandert durch die Trägerstruktur, um sich im Zielfluid **8** zu lösen. Wie zuvor erwähnt sind Copolymere von PDD sehr inert gegenüber Flüssigkeiten, d. h. das Copolymer verstopft im Allgemeinen nicht mit nicht gasförmigen Komponenten des Fluids. Außerdem ist der Massentransfer von Gasen im Allgemeinen sowohl in Flüssigkeiten als auch im porösen Substrat langsamer als in einer Gasphase. Deshalb sollte die amorphe Copolymermembran **1**, um Stabilität des Maximalflusses zu erreichen und aufrechtzuhalten, vorzugsweise mit einem der Fluide **8**, das eine Flüssigkeit ist, in Kontakt sein. Es ist annehmbar, die Position der Fluide **6** und **8** umzukehren, d. h. so dass Membraneinheitenseite **2** mit dem gasförmigen Fluid und Seite **4** mit der Flüssigkeit in Kontakt ist, jedoch kann der Gasfluss wegen des Widerstands gegen Massentransfer der gelösten gasförmigen Komponente durch das Substrat verringert sein.

[0035] **Fig. 2** zeigt eine Membraneinheit **20**, die für Flüssigkeit-zu-Flüssigkeit-Gastransfers geeignet ist, d. h. bei der ein Gas zwischen zwei Flüssigkeiten **16** und **18** übertragen wird. Eine solche Membraneinheit schließt eine optionale, zweite Beschichtung **15** von amorphem Copolymer ein. Die zweite Beschichtung kann an der Fläche **13** des Substratmaterials **17** befestigt sein, die nicht an die erste Beschichtung **11** angrenzt. Das heißt, die Membraneinheit ist eine Sandwichkonfiguration, die ein poröses Substrat **17** zwischen zwei amorphen Copolymermembranen **11** und **15** umfasst. Die amorphen Copolymere der zwei Beschichtungen können dieselben oder verschieden sein.

[0036] Die erfindungsgemäßen Membraneinheiten können mit einer Vielzahl von Verfahren hergestellt werden, die Fachleuten bekannt sind, einschließlich Beschichtungsverfahren, wie Tauchen, Sprühen, Lackieren und Auftragen mit einem Rakelmesser. PDD-Copolymere sind der Lösungsmittel- oder Schmelzverarbeitung zugänglich, während andere Fluorpolymere in der Regel lediglich schmelzverarbeitbar sind. Die Lösungsmittelverarbeitbarkeit ermöglicht, dass PDD-Copolymere in sehr dünnen Schichten auf Substraten mit hoher Oberfläche pro Volumeneinheit aufgetragen werden können. Folglich kann die vorliegende Erfindung hohe Gastransferraten bewirken, die mit Membraneinheiten, die mit Schmelzverarbeitungsverfahren hergestellt wurden, schwierig zu erreichen sind.

[0037] Grob gesagt wird der Massentransfer durch die Membran durch einen Unterschied zwischen den Partialdrücken der gasförmigen Komponente in den zwei Fluiden angetrieben. Im Allgemeinen wandert die gasförmige Komponente über die amorphe Copolymermembran hinweg vom Quellfluid, in dem sie mit hohem Partialdruck vorhanden ist, zum Zielfluid, in dem sie mit niedrigerem Partialdruck vorliegt. Beispielsweise kann an Sauerstoff armes Wasser mit Sauerstoff angereichert werden, indem eine Seite einer erfindungsgemäßen Membraneinheit mit dem Wasser in Kontakt gebracht und die zweite Seite mit Luft in Kontakt gebracht wird. Das Erhöhen des Partialdrucks der gasförmigen Komponente im Quellfluid erhöht normalerweise die Triebkraft für die Wanderung durch die Membran. Folglich kann in diesem Beispiel der Partialdruck von Sauerstoff im Wasser weiter erhöht werden, indem das Fluid auf der zweiten Seite zu Gemischen mit erhöhtem Sauerstoffpartialdruck bis hin zu im Wesentlichen reinem Sauerstoff verändert wird. In einer anderen Ausführungsform kann der Partialdruck des gelösten Sauerstoffs erhöht werden, indem der Absolutdruck des Quellfluids erhöht wird oder indem erhöhter Sauerstoffpartialdruck und erhöhter Absolutdruck des Quellfluids kombiniert werden.

[0038] Das Verfahren der Gasübertragung durch eine gasdurchlässige Membran gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren sorgt für große Flexibilität bei der Wahl der Betriebsbedingungen, um die Transferrate in eine oder aus einer Flüssigkeit zu optimieren. Das heißt, die einzigartige Kombination von wesentlicher Undurchlässigkeit für Flüssigkeit und hoher Gaspermeabilität der PDD-Copolymermembran ermöglicht, dass die Betriebsbedingungen für jedes der zwei Fluide unabhängig voneinander eingestellt werden können. Beispielsweise ist es Fachleuten klar, dass eine Flüssigkeit bei höherem Flüssigkeitsdruck ein größeres Vermögen, eine gasförmige Komponente im gelösten Zustand zu halten, aufweist. Deshalb kann eine größere Menge an gelöster gasförmiger Komponente in eine Flüssigkeit eingebracht werden, ohne dass sich Gasblasen ergeben, indem der Flüssigkeitsdruck erhöht wird. Wegen der früher erwähnten, bemerkenswert hohen Beständigkeit der PDD-Copolymere gegen Durchbrechen von Flüssigkeit kann eine Flüssigkeit, die in Kontakt mit einer PDD-Copolymermembran ist, erfolgreich bei einem verhältnismäßig hohen Druck gehalten werden, um die Löslichkeit von Gas zu verbessern. Beim Verfahren zum Begasen einer Zielflüssigkeit mit einem Quellgas auf der gegenüberliegenden Seite der Membran kann der Druck der Flüssigkeit ohne merkliches Risiko des Auslaufens von Flüssigkeit in das Quellgas den Druck des Quellgases übersteigen. Für ein solches Verfahren kann der Unterschied zwischen Flüssigkeitsdruck und Gasdruck mindestens 13,8 kPa (2 psi), vorzugsweise mindestens 34,5 kPa (5 psi) und stärker bevorzugt mindestens 68,9 kPa (10 psi) betragen. Der Druck des Quellfluids und des Zielfluids kann jeweils unabhängig voneinander geringfügig unter, etwa gleich oder über Atmosphärendruck sein. Wie für Fachleute klar ist, kann die Wanderung der gasförmigen Komponente durch die Membran allein durch einen Unterschied der Partialdrücke der Komponente in Quell- und Zielfluid angetrieben wer-

den. Somit ist es erwünscht, die Flüssigkeit über Normaldruck zu halten, um die Löslichkeit von Gas zu maximieren.

[0039] Das neue Verfahren wird üblicherweise bei etwa Umgebungstemperatur betrieben, kann aber bei höheren Temperaturen sein. Jedoch sollten die Membranen bei einer Temperatur unter der Glasübergangstemperatur und insbesondere mindestens 30°C unter der Glasübergangstemperatur des amorphen Copolymers, das zur Erzeugung der Membran verwendet wurde, verwendet werden. Wie zuvor erläutert können die PDD-Copolymere eine außergewöhnlich hohe T_g aufweisen. Folglich können die amorphen Copolymermembranen, die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden, bei erhöhten Temperaturen, einschließlich in einigen Ausführungsformen bei Temperaturen über 100°C, eingesetzt werden. Selbstverständlich sollte die Betriebstemperatur unter dem Siedepunkt der Flüssigkeit gehalten werden, um Gasblasenbildung zu vermeiden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, z. B. etwa 10°C, betrieben werden.

[0040] Die nachstehenden Beispiele zeigen, dass die erfindungsgemäßen Membranen Flüssigkeiten bei einem sehr hohen Fluss der gasförmigen Komponente begasen und entgasen können. Diese Beispiele zeigen ferner die Stabilität der Massentransferrate dieser Membranen bei der Funktion zum Begasen von Flüssigkeit. Das heißt, der hohe Fluss von gasförmiger Komponente in eine und aus einer Flüssigkeit kann für längere Zeit aufrechterhalten werden. Diese Merkmale geben den neuen Verfahren zum Begasen und Entgasen von Flüssigkeiten große praktische Bedeutung.

[0041] Eine bevorzugte Vorrichtung zur Implementierung des neuen Be- oder Entgasungsverfahrens wird schematisch in [Fig. 6](#) veranschaulicht. Die gezeigte Vorrichtung schließt ein im Allgemeinen zylindrisches Permeatormodul **60** ein, das mit einer Mehrzahl von Membraneinheiten **62**, die in einem hüllenseitigen Hohlraum **64**, der durch die Innenfläche der Wand **65** des Moduls, Einlassrohrblech **66** und Auslassrohrblech **67** definiert ist, angeordnet sind, ausgerüstet ist. Der Begriff „Permeatormodul“ wird hier so verwendet, dass er eine Vorrichtung bedeutet, die eine Mehrzahl von Membraneinheiten im Allgemeinen innerhalb eines gemeinsamen Gehäuses einschließt und wobei die Einheiten wie bei einer Mehrfachkonfiguration so angewendet werden, dass sie kooperativ mit einem einzigen Strom von erstem Fluid und einem einzigen Strom von zweitem Fluid funktionieren. Die Räume zwischen den Endplatten **68** bzw. **69** und den Einlass- bzw. Auslassrohrblechen definieren ferner Einlass- bzw. Auslassverteilerkammern **61** bzw. **63**. Jede Membraneinheit ist eine im Allgemeinen röhrenförmige Struktur, die ein Hohlfasersubstrat mit einer dünnen Beschichtung von amorphem Copolymer über der gesamten Außenfläche der Faser einschließt. Die Enden der Membraneinheiten enden an den Einlass- und Auslassrohrblechen derart, dass der Raum innerhalb der Hohlfasern in Fluidverbindung mit den Einlass- und Auslassverteilerkammern steht. Der Raum im Inneren des Permeatormoduls innerhalb der Einlass- und Auslassverteilerkammern und im Inneren der Hohlfasern kann als die „Rohrseite“ des Moduls bezeichnet werden. Die Enden der Membraneinheit werden so mit den Rohrblechen verbunden, dass der Raum innerhalb der Fasern vom hüllenseitigen Hohlraum **64** isoliert ist. Das Permeatormodul ist ferner mit Ein- bzw. Auslassstutzen **71** bzw. **72** für das erste Fluid ausgerüstet. Der Einlassstutzen **71** für das erste Fluid ist an der Endplatte **68** montiert und öffnet sich durch die Endplatte in Fluidverbindung mit Einlassverteilerkammer **61**. Der Auslassstutzen **72** für das erste Fluid ist an der Endplatte **69** montiert und öffnet sich durch die Endplatte in Fluidverbindung mit Auslassverteilerkammer **63**. Der Einlassstutzen **73** für das zweite Fluid und der Auslassstutzen **74** für das zweite Fluid sind auf der Hülle des Permeatormoduls montiert und öffnen sich durch die Wand **65** in Fluidverbindung mit dem hüllenseitigen Hohlraum **64**. In der veranschaulichten Ausführungsform sind die Ein- und Auslassstutzen für das zweite Fluid an gegenüberliegenden Enden des Permeatormoduls gezeigt. Der hüllenseitige Hohlraum kann gegebenenfalls ein oder mehrere interne Prallflächen **75** einschließen, von denen lediglich eine in der Schnittansicht gezeigt ist, welche für strukturelles Tragen der Membraneinheiten sorgen. Die Prallflächen enthalten Öffnungen **76**, von denen lediglich eine gezeigt ist, die so angepasst sind, dass sie einen kontinuierlichen, labyrinthartigen Pfad zwischen den Ein- und Auslassstutzen für das zweite Fluid schaffen. Die Membraneinheiten können in Bündeln gruppiert sein, die mehrere Einheiten umfassen, und ein Permeatormodul kann eine Mehrzahl von Bündeln einschließen.

[0042] Bei der Verwendung kann ein erstes Fluid, beispielsweise ein Gasgemisch, das eine durchtretende gasförmige Komponente einschließt, durch die Rohrseite strömen gelassen werden. Eine Quelle für das Gasgemisch wird mit dem Einlassstutzen für das erste Fluid verbunden und das Gasgemisch kann in die Einlassverteilerkammer **61** eintreten, durch das Innere der Hohlfasern **62** durchströmen, in die Auslassverteilerkammer **63** ausströmen und durch den Auslassstutzen **72** für das erste Fluid in einen Sammelbehälter abgeblasen werden. Das zweite Fluid kann durch den Einlassstutzen **73** für das zweite Fluid eingeführt und durch den hüllenseitigen Hohlraum um die Membraneinheiten herum und durch die Prallflächenöffnungen gepumpt werden, bis es schließlich den Auslassstutzen **74** für das zweite Fluid zum Sammeln erreicht. In der veranschaulichten

Ausführungsform, in der die Außenflächen der Hohlfasern mit amorphem Copolymer beschichtet sind, ist vorzugsweise das (erste) Fluid auf der Rohrseite ein Gas und das (zweite) Fluid auf der Hüllenseite eine Flüssigkeit. Es ist ersichtlich, dass die durchtretende gasförmige Komponente durch die Beschichtung aus amorphem Copolymer zwischen erstem und zweitem Fluid wandert.

[0043] Es ist leicht klar, dass viele Variationen der Arten von Betrieb, Anzahl, Gestalt und Platzierung der Permeatormodulelemente zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind. Variationen der in [Fig. 6](#) gezeigten Ausführungsform, die als in den Umfang der vorliegenden Erfindung fallend angesehen werden, schließen beispielsweise (a) Auftragen der amorphen Copolymerbeschichtung auf die Innenfläche der Hohlfaser oder sowohl auf Innen- als auch Außenflächen; und (b) Durchleiten der Flüssigkeit durch die Rohrseite und Strömen Lassen eines Gases oder einer anderen Flüssigkeit durch die Hüllenseite ein. Wie hier anderswo bemerkt ist das Fluid in flüssigem Zustand vorzugsweise in Kontakt mit der amorphen Copolymerseite der Membraneinheit. Demgemäß ist, wenn die Flüssigkeit durch die Rohrseite fließt, vorzugsweise das Innere der Hohlfasern mit dem amorphen Copolymer beschichtet. Umgekehrt ist, wie in der in [Fig. 6](#) veranschaulichten Ausführungsform, die Beschichtung auf der Außenfläche der Fasern, wenn die Flüssigkeit auf der Hüllenseite des Permeatormoduls ist.

[0044] In einer weiteren, in Betracht gezogenen Ausführungsform können ein oder mehrere Fluidstutzen mit einem Deckel verschlossen sein. Beispielsweise kann der Stutzen für das erste Fluid geschlossen sein. Dieses „Blind-Verstopfen“ des rohrseitigen Fluids bewirkt in der Regel, dass sich der Druck des rohrseitigen Fluids mit dem Druck des Quellfluids ins Gleichgewicht setzt. In noch einer weiteren Ausführungsform kann der Rohraufbau, d. h. der Fluideinlassstutzen, Einlassverteilerkammer, Rohre, Auslassverteilerkammer und Auslassstutzen, ohne die Hülle angewendet werden. Die Untereinheit kann in einen Prozess- oder Lagerbehälter in Fluid eingetaucht werden, um dieses Fluid ohne die Notwendigkeit, das Fluid durch eine Hüllenseite des Moduls zu pumpen, zu be- oder entgasen.

[0045] Diese Erfindung wird nun durch Beispiele für bestimmte repräsentative Ausführungsformen davon veranschaulicht, wobei sich alle Teile, Anteile und Prozentsätze auf das Gewicht beziehen, sofern nicht anders angegeben. Sofern nicht anders angegeben oder wenn das Gegenteil aus dem Kontext ersichtlich ist, sind alle Drücke, auf die Bezug genommen wird, relativ zu Atmosphärendruck.

BEISPIELE

Beispiele 1 bis 13

[0046] Ein Dipolymer aus 85 Mol-% Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol und 15 Mol-% Tetrafluorethylen (nachstehend „Polymer A“) wurde auf die folgenden drei Arten von Hohlfasern aufgetragen, die von Spectrum Micron (Laguna Hills, Kalif.) geliefert wurden:

„Substrat A“: Cellulosehohlfaser mit 800 µm Außendurchmesser, 600 µm Innendurchmesser und 0,10 µm Porengröße;

„Substrat B“: Polysulfonhohlfaser mit 660 µm Außendurchmesser, 500 µm Innendurchmesser und Porengröße bei einer Molekulargewichtsgrenze („MWCO“) von 50.000; und

„Substrat C“: Polypropylenhohlfaser mit 240 µm Außendurchmesser, 200 µm Innendurchmesser und 0,05 µm Porengröße.

[0047] Die Hohlfasern wurden entweder auf den Innen- oder Außenflächen mit Beschichtungen der in Tabelle I angegebenen Dicken beschichtet. Die beschichteten Fasern wurden in einem Permeatormodul im Wesentlichen wie in [Fig. 6](#) mit den in der Tabelle angegebenen wirksamen Oberflächen montiert. Die Sauerstoff/Stickstoff-Selektivitätsverhältnisse der beschichteten Fasern wurden gemäß den in U.S. Pat. Nr. 5,051,114 beschriebenen Vorgehensweisen gemessen. Wie aus Tabelle I ersichtlich lagen alle Selektivitätsverhältnisse weit genug über 1,4, wodurch bestätigt wurde, dass die Beschichtung über im Wesentlichen alle der Hohlfasersubstratoberflächen vollständig intakt war.

[0048] Die Messung der Dicke der Polymer A-Beschichtung auf den Hohlfasersubstraten beinhaltete das Überkappen des Auslassstutzens für das erste Fluid und des Einlassstutzens für das zweite Fluid und Messen der Permeationsgeschwindigkeit eines Gases durch die modularen Membraneinheiten bei bekannten Bedingungen. Durch Vergleichen der Permeationsgeschwindigkeiten mit denen von flachen Folien von Polymer A mit bekannter Dicke von etwa 25 bis 50 µm wurden die mittleren Dicken der beschichteten Fasern berechnet.

Tabelle I

	Trägermaterial	Beschichtungs- ort	Fläche (cm ²)	Dicke (µm)	Selektivität O ₂ /N ₂
Bsp. 1	Celluloseester	Außen	50	0,7	1,7
Bsp. 2	Celluloseester	Außen	50	0,9	1,7
Bsp. 3	Celluloseester	Außen	50	1,2	1,7
Bsp. 4	Celluloseester	Innen	50	1,5	1,7
Bsp. 5	Polysulfon	Außen	22	1,9	1,5
Bsp. 6	Polysulfon	Innen	680	0,2	1,7
Bsp. 7	Polypropylen	Außen	63	0,8	1,8
Bsp. 8	Polypropylen	Außen	250	0,9	1,7
Bsp. 9	Polypropylen	Außen	250	0,9	1,9
Bsp. 10	Polypropylen	Außen	850	0,6	1,7
Bsp. 11	Polypropylen	Innen	200	0,5	1,8
Bsp. 12	Polypropylen	Innen	1000	1,4	1,9
Bsp. 13	Polypropylen	Innen	1000	1,0	1,8

[0049] Diese Beispiele zeigen, dass das amorphe Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol-Copolymer in dünnen Schichten auf Hohlfasern aufgetragen werden kann, die für die Funktion des Be- und Entgasens von Flüssigkeit geeignet sind.

Beispiele 14 bis 16 und Vergleichsbeispiele 1 bis 3

[0050] Ein Permeatormodul mit klarer Hülle, im Wesentlichen wie in [Fig. 6](#) gezeigt, wurde unter Verwendung bestimmter Polypropylenhohlfasern hergestellt, die auf der Außenseite mit einer Schicht von 2 bis 6 µm Polymer A beschichtet waren. Eine Lösung von 50/50 Isopropanol („IPA“)/Wasser wurde durch die Hüllenseite des Permeatormoduls gepumpt. Die Rohrseite wurde mit Umgebungsatmosphäre belüftet.

[0051] Der Druck der IPA-Lösung wurde erhöht, bis Lösung durch die Membraneinheit durchbrach, wie durch visuelle Beobachtung von Flüssigkeit im rohrseitigen Raum angezeigt. Die Sauerstoff/Stickstoff-Selektivität des Permeatormoduls wurde gemäß der in den Beispielen 1 bis 13 angeführten Vorgehensweise bestimmt. Die Drücke beim Beginn des Durchbrechens verschiedener Proben mit einer Reihe von Sauerstoff/Stickstoff-Selektivitäten wurden bestimmt und aufgezeichnet, wie in Tabelle II aufgeführt. Der Test wurde auch an einer unbeschichteten Polypropylenhohlfaser durchgeführt.

Tabelle II

Beispiel	Material	O ₂ /N ₂ - Selektivität	Durchbruchdruck kPa (psig)
Bsp. 14	Substrat C	2,0	>1240 (180)*
Bsp. 15	Substrat D**	1,8	448 (65)
Bsp. 16	Substrat C	1,7	413 (60)
Vgl.-Bsp. 1	Substrat D	1,4	172 (25)
Vgl.-Bsp. 2	Substrat D	1,2	172 (25)
Vgl.-Bsp. 3	Unbeschichtetes Substrat D	0,9	34,5 (5)

* Durchbruch überstieg die Grenze der Testausrüstung von 1,24 MPa (180 psig)

** 200 µm I. D./250 µm O. D. 0,05 µm Porengröße Polypropylenhohlfaser von Hoechst Celanese.

[0052] Die in diesen Experimenten verwendete IPA-Lösung ist repräsentativ für Fluide mit geringer Oberflächenspannung, welche in Bioreaktoren verwendet werden. Vgl.-Bsp. 3 zeigt, dass IPA-Lösung bei niedrigem Druck durch das unbeschichtete Substrat durchbricht. In den Vgl.-Bsp. 1 und 2 begann das Durchbrechen erst bei dem höheren Druck von 172 kPa (25 psig). Das Durchbrechen wurde bei diesen Proben wahrscheinlich durch unvollständige Beschichtung des Substrats verursacht, wie durch das niedrige O₂/N₂-Selektivitätsverhältnis gezeigt. Im Gegensatz dazu konnten Proben mit höheren Selektivitätsverhältnissen als 1,4 dem Druck-

brechen widerstehen, bis deutlich höhere Drücke als 172 kPa (25 psig) erreicht wurden. Die hohen Selektivitäten dieser Proben zeigten an, dass die PDD-Copolymerbeschichtung über die Oberfläche des Substrats hinweg vollständig kontinuierlich war. Die hohen Drücke beim Beginn des Durchbrechens der operativen Beispiele enthüllen, dass der Druck einer Flüssigkeit, die gelöstes Gas enthält, in einer PDD-Copolymermembraneinheit beträchtlich erhöht werden kann, wodurch die Löslichkeit des gelösten Gases erheblich angehoben wird. Auf diese Weise können die Wanderung von Gas in die Flüssigkeit ohne Blasenbildung und die Begasungsrate verbessert werden.

Beispiel 17 und Vergleichsbeispiele 4 und 5

[0053] Die folgenden drei Arten von flachen Folienmembraneinheiten wurden hergestellt: (Bsp. 17) eine Verbundmembraneinheit, die aus einer Schicht von 1 µm Dicke nichtporösem Polymer A auf einer porösen Schicht von 100 µm Dicke aus Gore-Tex™ expandiertem Polytetrafluorethylen (e-PTFE); (Vgl.-Bsp. 4) eine poröse monolithische unbeschichtete 100 µm e-PTFE Folie; und (Vgl.-Bsp. 5) eine monolithische nichtporöse Silikonkautschukfolie von 1250 µm Dicke von Ben-Tech Medical, (Kalifornien). Jede Membraneinheit umfasste ein kreisförmig perforiertes Metallblech zwecks strukturellen Tragens. Zwei von jedem Typ von getragener Membraneinheit wurden auf gegenüberliegenden Seiten eines rechtwinkligen, lollipop-förmigen Moduls, das schematisch in [Fig. 3](#) veranschaulicht ist, montiert. Die Membraneinheiten **31** (eine gezeigt) wurden in Rahmen **32** platziert, wodurch eine vollständige Abdichtung um den Umfang herum geschaffen wurde. Im Falle der Verbundmembraneinheit zeigte die mit Polymer A beschichtete Seite nach außen. Das Gehäuse **33**, Rahmen und Membraneinheiten definierten eine Innenkammer, nicht gezeigt, der durch Zufuhrrohr **34** Gas zugeführt wurde. Jede Membraneinheit wies 65 cm² Oberfläche **39** auf, die durch die Perforationen **37** des Metallblechs **38** freilagen, wodurch eine effektive Fläche für die Gaspermeation des Gesamtmoduls von 130 cm² bereitgestellt wurde. Als die Silikonkautschukfolienmembraneinheit unter Druck gesetzt wurde, wölbte sie sich halbkugelig durch die Perforationen des Metallblechs vor, wodurch die Modulfläche effektiv verdoppelt wurde. Nach dem Eintauchen eines Moduls in ein 5 L Reservoir von Wasser wurde Sauerstoff bei dem in Tabelle III angegebenen Druck in das Zufuhrrohr geleitet. Ein Rührer im Reservoir wurde während jedes Versuchs rotiert, wobei mit 50 Upm angetrieben wurde. Sauerstoff wurde so in das Wasser mit der höchsten Geschwindigkeit ohne Blasenbildung überführt. Die Konzentration von gelöstem Sauerstoff im Wasser wurde während eines Zeitraums von 30 bis 60 Minuten gemessen und die Anfangsgeschwindigkeit des Sauerstofftransfers ist in Tabelle III aufgeführt.

Tabelle III

	Beschreibung	Sauerstoffdruck kPa (psig)	O ₂ -Transfer-geschwindigkeit (mL O ₂ /L × 10 ²) (cm ² · min.)
Bsp. 17	1 µm Polymer A/100 µm e-PTFE	21 (3)	18,1
Vgl.-Bsp. 4	100 µm e-PTFE	<6,89 (1)	8,8
Vgl.-Bsp. 5	1250 µm Silikonkautschuk	21 (3)	5,5

[0054] Die Daten aus Tabelle III zeigen, dass eine Beschichtung mit 1 µm Polymer A, die zu einem e-PTFE-Substrat zugefügt wurde, die Sauerstoffabgabegeschwindigkeit an Wasser um über 100% verbesserte. Die Verbesserung wurde offensichtlich durch die Fähigkeit, das Gas unter Druck zu setzen, unterstützt, wodurch die Triebkraft verstärkt wurde, ohne Sauerstoffblasen in der Flüssigkeit zu verursachen. Bei höherem Druck als 6,89 kPa (1 psig) ließ die unbeschichtete e-PTFE-Membran so viel Sauerstoff durch, dass sich im Wasser Blasen bildeten. Bei demselben gasseitigen Druck von 21 kPa (3 psig) betrug die Durchlassgeschwindigkeit von gelöstem Sauerstoff durch die neue Membraneinheit auch mehr als das Dreifache der Geschwindigkeit durch die Silikonkautschukfolie. Es ist bekannt, dass der Sauerstofffluss durch eine Dicke von 1 µm Polymer A etwa das 4900-Fache desjenigen durch eine Dicke von 1250 µm Silikonkautschuk beträgt. Somit zeigt das beobachtete Verhältnis der Abgabegeschwindigkeiten von 3:1 zwischen Bsp. 17 und Vgl.-Bsp. 5, dass der Fluss durch den Massentransfer von Sauerstoff in das Wasser begrenzt war. Da dünne Beschichtungen von PDD-Copolymeren in Membraneinheiten eingebracht werden können, die zu einer Dichte von Oberfläche pro Volumeneinheit gepackt werden können, die das etwa Achtfache derjenigen von dicken Folienmembranen beträgt, zeigt dieses Beispiel, dass die Gesamtverbesserung des Gasflusses, die mit der vorliegenden Erfindung bei der Anreicherung von Sauerstoff in Wasser erhältlich ist, relativ zu Silikonkautschuk 25- bis 30-fach sein sollte.

Beispiel 18 und Vergleichsbeispiel 6

[0055] Sauerstoff wurde in Wasser überführt, wobei ein Permeatormodul mit einer Hüllenseite mit einem Fasungsvermögen für Wasser von 1,5 L verwendet wurde, im Wesentlichen wie in [Fig. 6](#) gezeigt. Das Modul setzte Membraneinheiten aus Hohlfasern von Substrat A ein, die auf der Außenseite mit Polymer A beschichtet waren und eine effektive Fläche für den Gasdurchlass von 50 cm² (Bsp. 18) aufwiesen. Sauerstoff wurde an der Rohrseite mit 34,5 kPa (5 psig) zugeführt und Wasser mit etwa 26 bis 28°C wurde mit 0,5 L/min. durch die Hüllenseite geleitet. Die Konzentration von gelöstem Sauerstoff wurde 8 Minuten lang jede Minute gemessen. Die Daten sind als Punkte „A“ gekennzeichnet, die in [Fig. 4](#) als Konzentration von Sauerstoff in Wasser gegen die Zeit aufgetragen sind. Das Experiment wurde bei 69 kPa (10 psig) (Punkte „B“) und 138 kPa (20 psig) (Punkte „C“) wiederholt. Zum Vergleich wurde die Sauerstoffabgabe an Wasser durch eine mikroporöse Polyvinylidenfluorid- („PVDF“) membran mit 150 µm Dicke und 50 cm² Fläche bei 34,5 kPa (5 psig) (Vgl.-Bsp. 6) gemessen. Die Ergebnisse sind als Punkte „D“ in [Fig. 4](#) aufgetragen. Die Figur veranschaulicht, dass die Sauerstoffdurchlässigkeit gemäß dem neuen Verfahren derjenigen von PVDF, einem hydrophoben, mikroporösen Polymer, entsprach. Außerdem ist ersichtlich, dass die Sauerstoffdurchlässigkeit ohne Blasenbildung, die sich beim neuen Verfahren ergibt, dramatisch erhöht werden kann, indem der rohrseitige Druck erhöht wird.

Beispiele 19 und 20 und Vergleichsbeispiele 7 und 8

[0056] Sf-21-Zellen mit hohem Sauerstoffbedarf wurden mit einer Dichte von etwa 250×10^3 Zellen/mL in Cyto-Sf-9-Kulturmedium (Kemp Biotechnologies, Inc.) in einem 5L-Bioreaktor bei 27°C platziert. Der Sauerstoffbedarf wurde experimentell für diese Zellen zu etwa 10^{-10} mL/(min.-Zelle) bestimmt. 5 bis 7 Tage wurde Sauerstoff durch eine flache Folienmembraneinheit mit 130 cm² Fläche aus Polymer A mit 1 µm Dicke, das auf 100 µm dickes, 0,05 µm mikroporöses expandiertes Polytetrafluorethylensubstrat beschichtet war, mit einer wirksamen Gasgeschwindigkeit, die 50%ige Sättigung bereitstellte, dem Kulturmedium zugeführt. Die mit Polymer A beschichtete Seite der Membraneinheit war dem Kulturmedium ausgesetzt. Der Reaktor wurde täglich auf Zelldichte und Lebensfähigkeit hin beprobt. Die Lebensfähigkeit wurde bestimmt, indem eine Probe der Zellpopulation von gewählter Verdünnung mit 0,4% wässrigem Trypanblaufarbstoff gemischt wurde und ungefärbte (lebensfähige) und gesamte Zellen mit einem Hämozytometer gezählt wurden. In allen Fällen betrug die Lebensfähigkeit mindestens 90%. Die Kultur konnte sich bis zum Punkt des Versagens fortpflanzen, an dem der zugeführte Sauerstoff den Bedarf nicht mehr decken konnte. Nachfolgend fiel die Konzentration von gelöstem Sauerstoff auf null ab und die Kultur starb ab. Die Spitzenzelldichte wurde am Punkt des Versagens berechnet. In beiden der genau gleichen Bestimmungen Bsp. 19 und 20 betrug die Spitzenzelldichte $2,7 \times 10^6$ Zellen/mL, was anzeigt, dass $2,1 \times 10^4$ Zellen/(mL·cm²) von dem Sauerstoff, der durch die neue Membraneinheit bei Testbedingungen übertragen wird, ernährt werden können.

[0057] Das Experiment wurde genau gleich wiederholt (Vgl.-Bsp. 7 und 8), wobei die Membraneinheit durch eine flache Folie mit 260 cm² aus 1250 µm dickem Silikonkautschuk ersetzt wurde. Es wurden Spitzenzelldichten am Punkt des Versagens von $1,7 \times 10^6$ Zellen/mL und $1,2 \times 10^6$ Zellen/mL beobachtet. Diese Werte lassen sich auf $0,7 \times 10^4$ bzw. $0,5 \times 10^4$ Zellen/(mL·cm²) ernährbare Zellen pro Membraneinheitsfläche umrechnen und zu $0,6 \times 10^4$ Zellen/(mL·cm²) mitteln. Diese Beispiele zeigen, dass das erfindungsgemäße Verfahren das 3,5-Fache der Zelldichte pro Flächeneinheit ernähren kann als Silikonkautschuk. Dieses Ergebnis ist mit den Ergebnissen der Beispiele 17 und Vgl.-Bsp. 4 und 5 konsistent.

Beispiel 21

[0058] Von der neuen Membraneinheit wurde wie folgt gezeigt, dass Zellen in Kultur nicht daran haften. Vero-Zellen, eine etablierte, von Anhaftung abhängige Zelllinie, die von der Niere Grüner Meerkatzen stammt, wurden in einen T-75-Zellkulturkolben gesät, der 50/50 DMEM/F12 (10% FBS) Zellkulturmedium enthielt. Ein Stück Membraneinheit, das aus einer auf eine 100 µm Schicht von e-PTFE beschichteten 1 µm Schicht von Polymer A bestand, wurde dampfsterilisiert und in den Kolben platziert. Die Zellen konnten sich so fortpflanzen, dass sie auf dem Glas des Kolbens und in Kontakt mit der Membraneinheit zusammenfloßen. Kurz vor dem Zusammenfluss wurde die Membran in eine Petrischale überführt, mit 1 × Phosphatgepufferter Kochsalzlösung (PBS) gewaschen und mit 1% Neutralrotfarbstoff angefärbt. Der Kulturkolben wurden in gleicher Weise entleert, gespült und angefärbt. Eine Minute nach dem Anfärben wurden sowohl die Membran als auch der Kulturkolben sorgfältig mit PBS gespült. Von der Membran wurde die Farbe klar abgespült, was anzeigt, dass keine Zellen am Membranmaterial haften, jedoch blieb das Glas am Boden des Kolbens rot, was aufzeigt, dass die Zellen an dem Kolben haften. Dieses Beispiel zeigt, dass Bioreaktormasse nicht an Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol-Copolymeren haften sollte, und deshalb sollte das Material bei der Verwendung im Bioreaktor für dauerhafte Funktion sorgen.

Beispiel 22 und Vergleichsbeispiel 9

[0059] Eine 130 cm² Membraneinheit aus einer 1 µm dicken Schicht von Polymer A, die auf eine 100 µm dicke Schicht eines 0,05 µm mikroporösen e-PTFE-Substrats beschichtet war, wurde an einem Permeatormodul, im Wesentlichen wie in [Fig. 3](#) gezeigt, montiert. Das Modul wurde dazu verwendet, drei aufeinander folgende Sf-21-Zellkulturen mit Sauerstoff anzureichern, bis jede Zellpopulation einen durch einen Abfall der Sauerstoffkonzentration angezeigten Spitzenwert erreichte. Jede Anreicherung mit Sauerstoff dauerte etwa 5 bis 7 Tage. Nach diesen Anreicherungen mit Sauerstoff wurde dann die Fähigkeit der Membraneinheit, Sauerstoff zu übertragen bestimmt, indem das Modul in ein Wasserbad eingetaucht und Sauerstoff zugefügt wurde. Die Konzentration von gelöstem Sauerstoff im Bad wurde periodisch aufgezeichnet und die Ergebnisse sind in [Fig. 5](#) als Linie „A“ aufgetragen. Nachfolgend wurde die Membranstruktur mit Tergizyme™ gewaschen und die Messungen der Anreicherung von Sauerstoff im Wasserbad wurden wiederholt. Die Ergebnisse sind als Linie „B“ in [Fig. 5](#) aufgetragen. Diese Vorgehensweisen wurden genau gleich wiederholt, ausgenommen dass eine 1250 µm dicke Membran aus Silikonkautschuk (Vgl.-Bsp. 9) an Stelle des Polymer A/e-PTFE-Substrats verwendet wurde. Die Daten von vor bzw. nach dem Waschen sind in [Fig. 5](#) als Linien „C“ bzw. „D“ aufgetragen.

[0060] Die Steigungen der Linien A bis D geben die Sauerstoffdurchlässigkeit der Membranträgerstrukturen an. In gereinigten bzw. verschmutzten Zuständen betragen die Sauerstoffdurchlässigkeiten der neuen Membraneinheit 0,995 bzw. 0,893 mL/(L·Minuten), was ein lediglich 10%iges Absinken der Sauerstoffdurchlässigkeit auf Grund von Verschmutzung zeigt. Die sauberen bzw. verschmutzten Sauerstoffdurchlässigkeiten für die Silikonkautschukmembraneinheit betragen 0,600 bzw. 0,349. Der Silikonkautschuk erlitt ein beträchtliches Absinken der Sauerstoffdurchlässigkeit von 42%, was nahelegt, dass die neue Membraneinheit viel besser zur Verarbeitung im Bioreaktor geeignet ist als herkömmliches Material. Außerdem war die Sauerstoffdurchlässigkeit der mit Polymer A beschichteten Membraneinheit viel größer als die des Silikonkautschuks sowohl in gereinigten als auch in verschmutzten Zuständen. Selbst in verschmutztem Zustand ergab die erfindungsgemäße Membraneinheit eine 49% höhere Durchlässigkeit als die gereinigte Silikonkautschukmembran.

Beispiel 23 und Vergleichsbeispiel 10

[0061] Ein Permeatormodul des in [Fig. 6](#) gezeigten Typs wurde mit 53 PVDF-Hohlfasern, die auf der Innenseite mit einer 0,5 µm dicken Schicht von Polymer A beschichtet waren (Bsp. 23), ausgerüstet. Die PVDF-Hohlfasern hatten einen Innendurchmesser von 1 mm und waren 11,94 cm lang, was das Modul mit einer Massentransferfläche von 200 cm² versah. Anfangs deoxygeniertes Wasser in einem 56,8 L abgedichteten Tank wurde durch die Rohrseite des Permeatormoduls über Ein- und Auslassstutzen für das erste Fluid mit der in Tabelle IV aufgeführten Strömungsgeschwindigkeit rezirkuliert. Luft mit 103 kPa (15 psig) wurde durch den Einlassstutzen für das zweite Fluid der Hüllenseite zugeführt. Der Auslassstutzen für das zweite Fluid wurde mit einem Deckel verschlossen. Die Konzentration an im Wasser gelöstem Sauerstoff wurde periodisch unter Verwendung eines Messgeräts YSI Modell 55 für gelösten Sauerstoff gemessen. Die Konzentration von gelöstem Sauerstoff wurde periodisch gemessen. Bei zwei Gehalten von gelöstem Sauerstoff, genauer gesagt bei 1 bis 2 und 5 bis 6 ppm, wurde die Sauerstofftransfergeschwindigkeit („OTR“) aus den Messungen von gelöstem Sauerstoff gegen Zeit berechnet. Das Wasser wurde durch deoxygeniertes Wasser ersetzt und die Vorgehensweise wurde erneut durchgeführt, ohne das Permeatormodul zu wechseln. Die OTR bei niedrigem und hohem Gehalt an gelöstem Sauerstoff wurde wie zuvor berechnet. Diese OTR sind in Tabelle IV angegeben.

[0062] Ein Permeatormodul wurde identisch zu dem aus Bsp. 23 hergestellt, ausgenommen dass die PVDF-Hohlfasern nicht beschichtet wurden (Vgl.-Bsp. 10). Zwei aufeinanderfolgende Durchläufe der Anreicherung mit Sauerstoff wurden wie in Bsp. 23 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV aufgeführt.

[0063] Die OTR der ersten Durchläufe bei jeweils den hohen und niedrigen Gehalten an gelöstem Sauerstoff von Bsp. 23 und Vgl.-Bsp. 10 zeigen, dass die anfängliche Sauerstoffdurchlässigkeit bei einer mit PDD-Copolymer beschichteten Membraneinheit mindestens der einer herkömmlichen Membraneinheit entspricht. Der Vergleich der OTR der ersten und zweiten Durchläufe in jeder Reihe zeigt, dass die OTR bei den mit PDD-Copolymer beschichteten Hohlfasern stabil blieb. Beim hohen Gehalt an gelöstem Sauerstoff nahm die OTR im zweiten Durchlauf zu. Die Durchläufe mit der unbeschichteten PVDF-Membraneinheit zeigen an, dass vom ersten zum zweiten Durchlauf bei jedem Gehalt an gelöstem Sauerstoff die OTR auf ungefähr die Hälfte abfiel. Dies zeigt eine verbesserte Stabilität des Flusses gemäß dem neuen Verfahren.

Tabelle IV

	Wasserrezirkulationsfluss (L/min.)	OTR kg/h (lb/h) × 10 ⁶ bei 1 bis 2 ppm	OTR kg/h (lb/h) × 10 ⁶ bei 5 bis 6 ppm
Bsp. 23			
Durchlauf 1	5,8	363 (800)	179 (395)
Durchlauf 2	5,8	338 (745)	238 (525)
Vgl.-Bsp. 10			
Durchlauf 1	7,2	254 (560)	172 (380)
Durchlauf 2	7,5	166 (365)	86,2 (190)

Beispiel 24

[0064] Ein Permeatormodul des in [Fig. 6](#) gezeigten Typs wurde aus 5.952 Polypropylenhohlfasern mit 200 µm Innendurchmesser und 21,5 cm Länge aufgebaut. Die Innenfläche jeder Faser wurde mit einer 1,0 µm dicken Schicht von Polymer A beschichtet, wodurch 8.035 cm² effektive Massentransferfläche bereitgestellt wurden. Wasser mit einer Anfangskonzentration an gelöstem Sauerstoff von 6,44 ppm wurde durch den luftdichten Tank, der in Bsp. 23 verwendet wurde, und die Rohrseite des Moduls bei 19°C rezirkuliert. Die Hüllenseite des Moduls wurde unter einem Vakuum von -101 kPa (30 Zoll Hg Vakuum) gehalten. Die Konzentration an gelöstem Sauerstoff wurde periodisch mit einem Messgerät YSI Modell 55 für gelösten Sauerstoff gemessen und daraus die OTR berechnet. Die in Tabelle V aufgeführten Daten bestätigen die Fähigkeit der mit PDD-Copolymer beschichteten Membraneinheit, eine Flüssigkeit zu entgasen.

Tabelle V

Zeit min.	Konz. an gelöstem Sauerstoff ppm	OTR kg/h (lb/h) × 10 ⁶	Rezirkulationsfluss L/min.
0	6,44	—	5,0
5	6,02	286,0 (630,5)	
10	5,59	292,8 (645,5)	
15	5,20	265,6 (585,5)	
20	4,80	272,4 (600,5)	
25	4,43	251,9 (555,4)	4,29
30	4,27	109,0 (240,2)	
35	3,98	197,4 (435,3)	
40	3,82	109,0 (240,2)	
45	3,59	156,6 (345,3)	
50	3,46	88,5 (195,2)	
60	3,1	122,6 (270,2)	
70	2,8	102,2 (225,2)	4,0
80	2,49	105,6 (232,7)	
85	2,41	54,5 (120,1)	

[0065] Auch wenn spezifische Formen der Erfindung zur Veranschaulichung in den Zeichnungen und Beispielen gewählt wurden und die vorstehende Beschreibung in spezifischen Begriffen zum Zwecke der Beschreibung dieser Formen der Erfindung dargestellt wurde, soll diese Beschreibung nicht den Umfang der Erfindung begrenzen, der in den Ansprüchen definiert ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Übertragen einer gasförmigen Komponente zwischen zwei Fluiden mit unterschiedlichen Partialdrücken der gasförmigen Komponente, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:
Inkontaktbringen eines ersten Fluids mit einer ersten Seite einer zweiseitigen Membraneinheit, wobei die Mem-

braneinheit eine nichtporöse Membran beinhaltet, die (i) für die Flüssigkeit im Wesentlichen undurchlässig ist und eine Permeabilität für Sauerstoff von wenigstens 100 barrer ($7,5 \times 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$) hat, (ii) aus einem amorphen Copolymer von Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol gebildet ist; und (iii) eine Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur des amorphen Copolymers hat; und gleichzeitiges Inkontaktbringen der zweiten Seite der zweiseitigen Membraneinheit mit dem zweiten Fluid, **dadurch gekennzeichnet**, dass wenigstens eines der beiden Fluide eine Flüssigkeit ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das zweite Fluid im gasförmigen Zustand ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Partialdruck der gasförmigen Komponente im zweiten Fluid höher ist als der Partialdruck der gasförmigen Komponente in der Flüssigkeit.
4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Partialdruck der gasförmigen Komponente im zweiten Fluid niedriger ist als der Partialdruck der gasförmigen Komponente in der Flüssigkeit.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Membraneinheit ferner ein Substrat zum strukturellen Tragen der Membran beinhaltet, wobei das Substrat koextensiv auf einer Seite der Membran befestigt ist und eine Fläche gegenüber der zweiten Seite der Membran hat.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Substrat ausgewählt ist aus einem perforierten Blech, einem porösen Gewebe, einer monolithischen mikroporösen Polymerfolie und einer mikroporösen Hohlfaser.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Membraneinheit eine Hohlfaser ist.
8. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Flüssigkeit mit der zweiten Seite der Membran in Kontakt ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, wobei beide Fluide Flüssigkeiten sind und die Membraneinheit ferner eine zweite nichtporöse Membran beinhaltet, die koextensiv an der Fläche des Substrats befestigt ist, wobei die zweite Membran (i) im Wesentlichen für die Flüssigkeit undurchlässig ist und eine Permeabilität gegenüber Sauerstoff von wenigstens 100 barrer hat, (ii) von einem amorphen Copolymer von Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol gebildet ist; und (iii) auf einer Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur des Copolymers ist.
10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei eine Druckdifferenz zwischen den beiden Fluiden aufrechterhalten wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Druckdifferenz wenigstens 34,5 KPa beträgt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Druckdifferenz wenigstens 69 KPa beträgt.
13. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die gasförmige Komponente ausgewählt ist aus Elementargasen, Kohlenwasserstoffen, Halogenkohlenstoffen, Halogenkohlenwasserstoffen und Stickoxiden, Kohlendioxid, Ozon, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid, Phosgen und einem beliebigen Gemisch aus beliebigen davon.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die gasförmige Komponente eine sauerstoffhaltige Verbindung ist, ausgewählt aus Sauerstoff, Ozon, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Schwefeldioxid und einem Gemisch daraus.
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die gasförmige Komponente Sauerstoff ist.
16. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die gasförmige Komponente ein Gemisch ist, ausgewählt aus Sauerstoff/Ozon, Sauerstoff/Stickstoff und Sauerstoff/Stickstoff/Ozon.
17. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das amorphe Copolymer ein Copolymer aus Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol und einer komplementären Menge von wenigstens einem Monomer ist, ausgewählt aus Tetrafluorethylen, Perfluormethylvinylether, Vinylidenfluorid, Hexafluorpropylen und Chlortrifluorethylen.
18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das amorphe Copolymer ein Dipolymer aus Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol und Tetrafluorethylen ist.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei das Dipolymer 50 bis 95 Mol-% polymerisiertes Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol umfasst.
20. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das amorphe Copolymer eine Glasübergangstemperatur von wenigstens 115°C hat.
21. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Membran eine Permeabilität für Sauerstoff von wenigstens 200 barrer ($15 \times 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$) hat.
22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei die Membran eine Permeabilität für Sauerstoff von wenigstens 500 barrer ($37,5 \times 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$) hat.
23. Verfahren nach Anspruch 2 oder Anspruch 3, wobei die Flüssigkeit aus Wasser, wässrigen Lösungen und wässrigen Dispersionen ausgewählt ist.
24. Verfahren nach Anspruch 2 oder Anspruch 3, wobei die Flüssigkeit ein biologisches Fluid ist.
25. Verfahren nach Anspruch 24, wobei das biologische Fluid lebende Zellen enthält.
26. Verfahren nach Anspruch 25, wobei das biologische Fluid Blut ist.
27. Verfahren nach Anspruch 26, um Blut mit einem niedrigen Blutsauerstoff-Partialdruck mit Sauerstoff anzureichern, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:
Inkontaktbringen von Blut mit der genannten ersten Seite der zweiseitigen Membraneinheit und gleichzeitig Inkontaktbringen der zweiten Seite der zweiseitigen Membraneinheit mit einem gasförmigen Gemisch, das Sauerstoff mit einem Partialdruck enthält, der höher ist als der niedrige Blutsauerstoff-Partialdruck.
28. Verfahren nach Anspruch 25, um ein flüssiges Reaktionsmedium, das lebende Zellen enthält und einen niedrigen Sauerstoffpartialdruck hat, mit Sauerstoff anzureichern, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:
Inkontaktbringen des flüssigen Reaktionsmediums mit der genannten ersten Seite der zweiseitigen Membraneinheit, und gleichzeitig Inkontaktbringen der zweiten Seite der zweiseitigen Membraneinheit mit einem gasförmigen Gemisch, das Sauerstoff mit einem Partialdruck enthält, der höher ist als der niedrige Sauerstoffpartialdruck.
29. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Flüssigkeit frei von der gasförmigen Komponente im gasförmigen Zustand ist.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

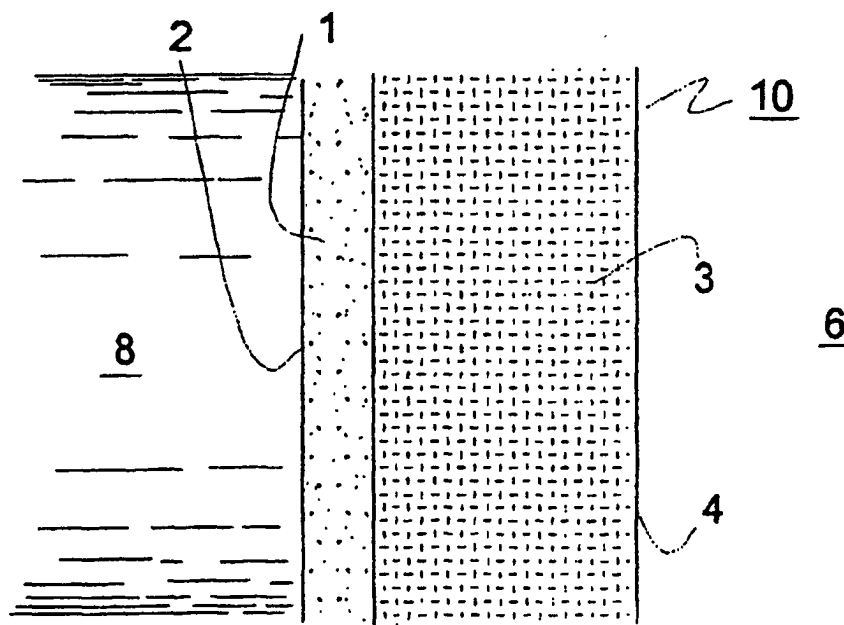


Fig. 1

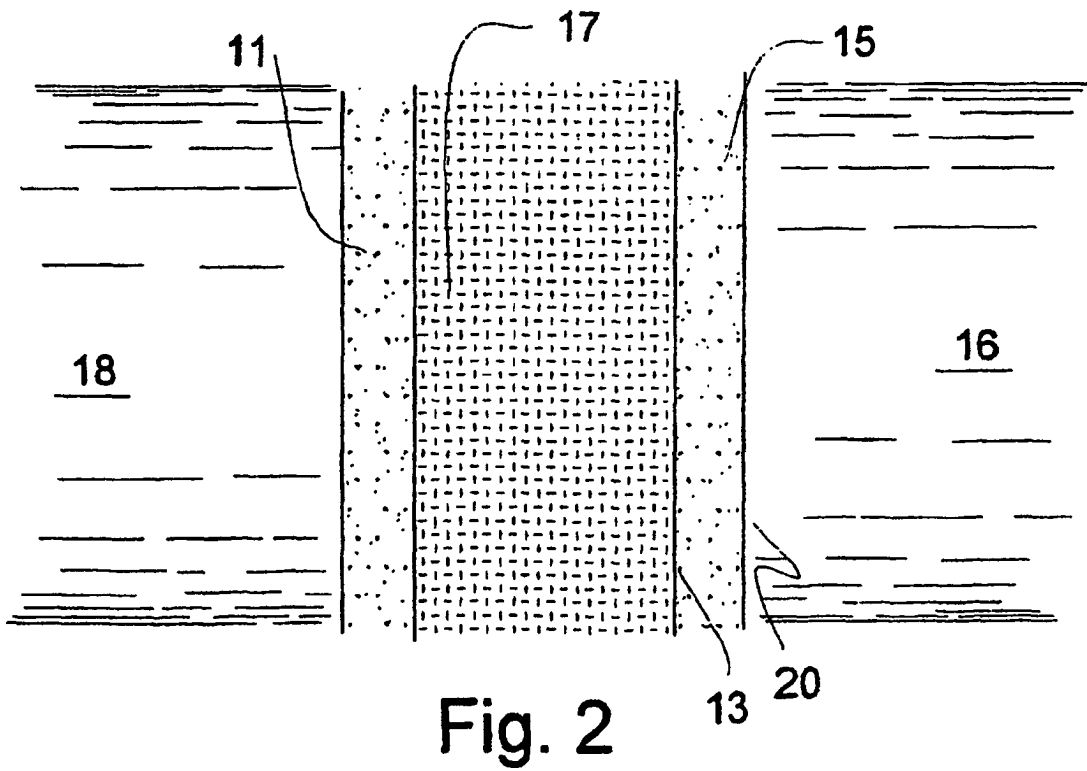


Fig. 2

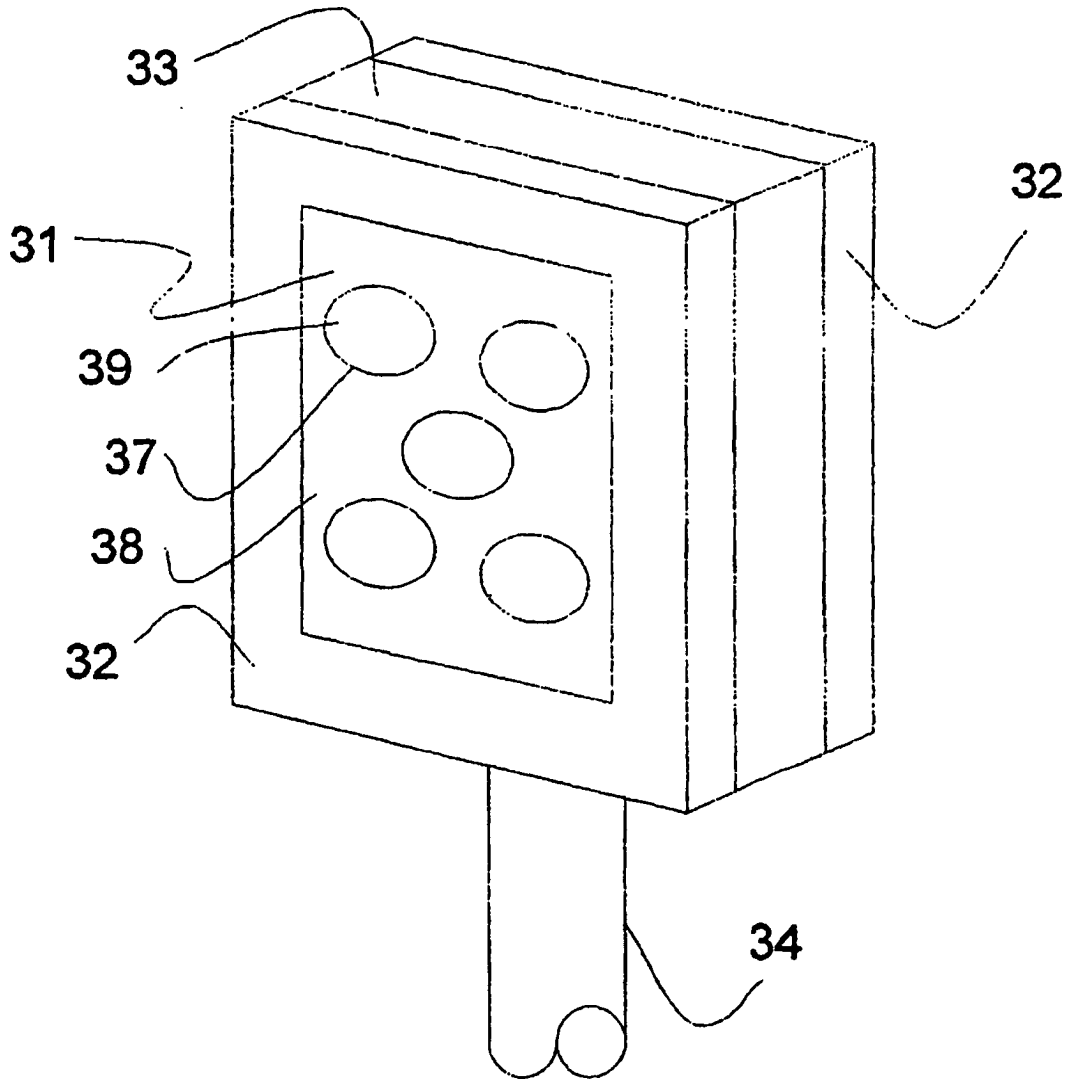


FIG. 3

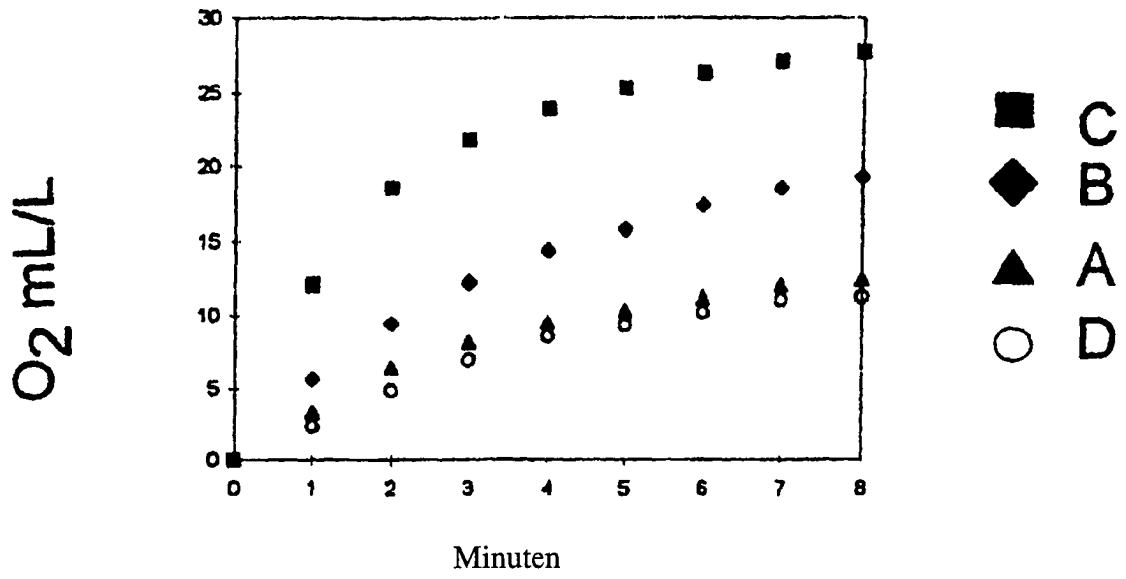


Fig. 4

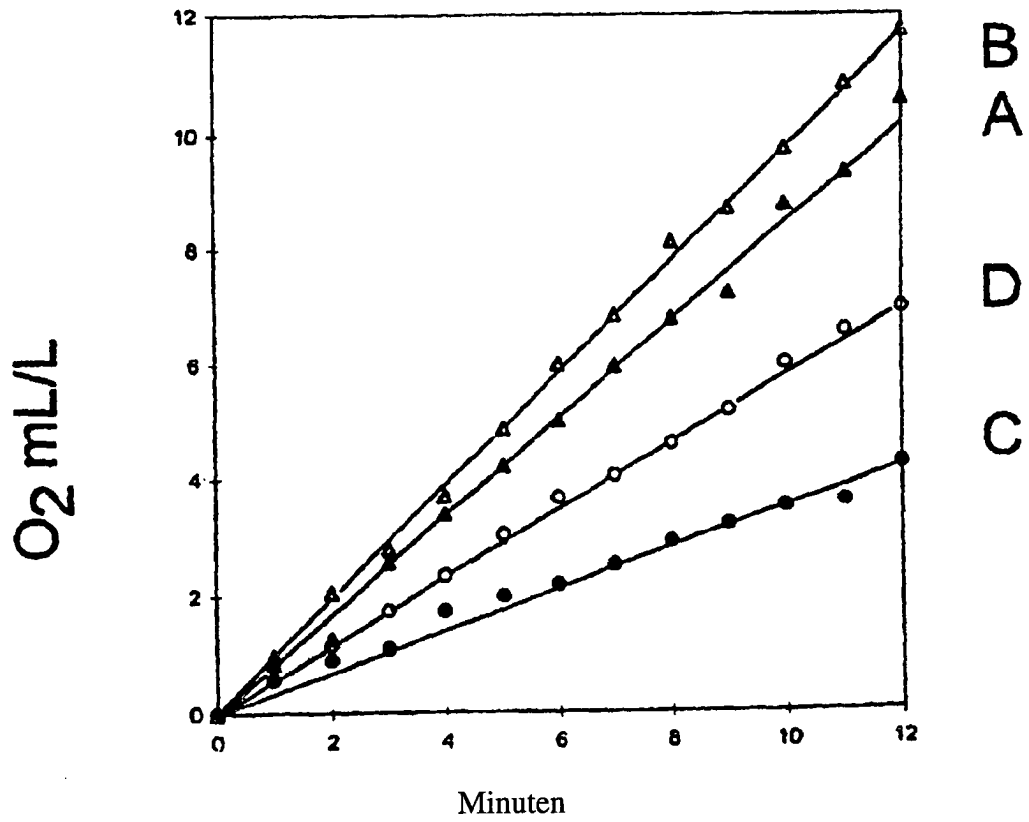


Fig. 5

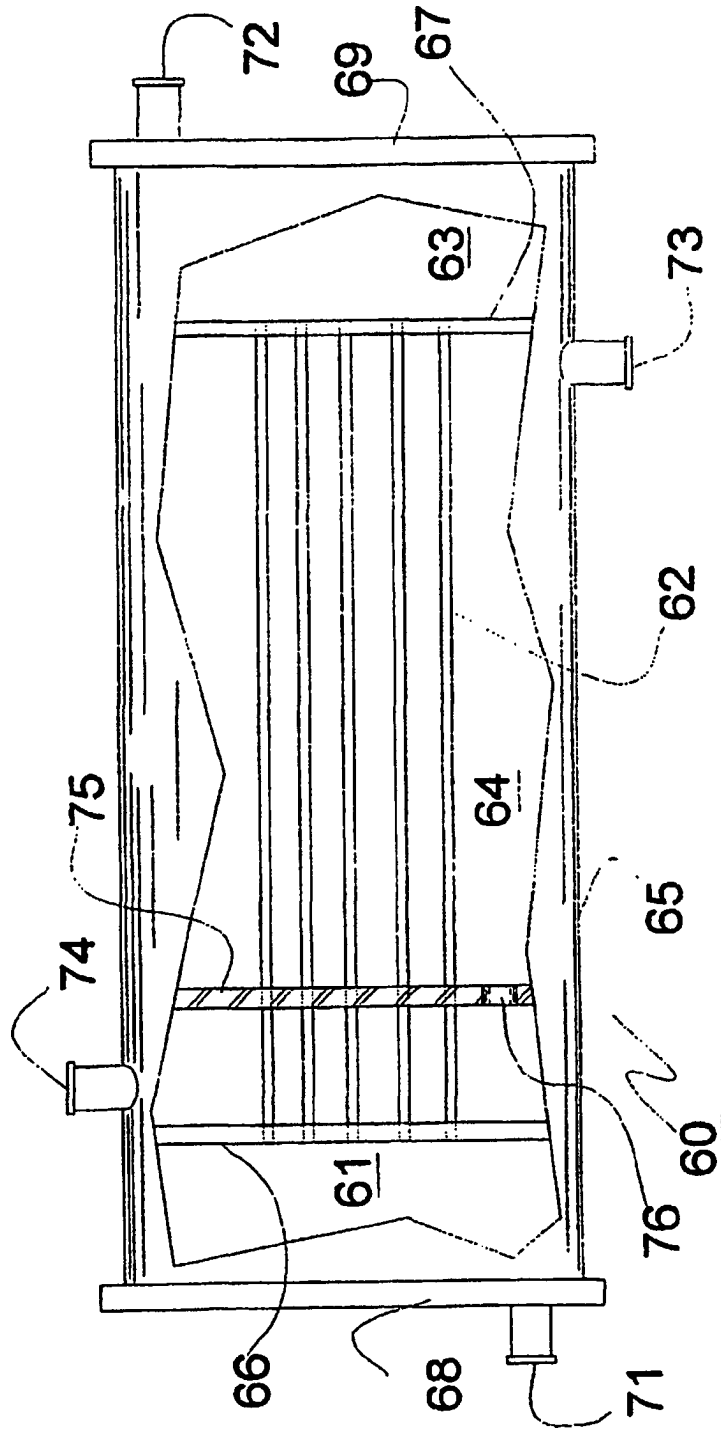


Fig. 6