

Brevet N° **8 1 7 3 6**
 du **28 septembre 1979**
 Titre délivré : **24 JAN 1980**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Industrielle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: AKZO NV, IJssellaan 82, à ARNHEM, Pays-Bas, (1)
 représentée par Monsieur Jacques de Muyser, agissant en
qualité de mandataire (2)

dépose ce vingt-huit septembre 1900 soixante-dix-neuf (3)
 à 15 heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Dialysehohlfadenmembran mit Längswellen". (4)

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
voir au verso (5)

2. la délégation de pouvoir, datée de ARNHEM le 29 août 1979
 3. la description en langue allemande de l'invention en deux exemplaires ;
 4. 3 planches de dessin, en deux exemplaires ;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 28 septembre 1979
revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) brevet déposée(s) en (7) Allemagne Fédérale
 le 2 octobre 1978 (No. P 28 42 958.5) et le 2 octobre 1978 (8)
(No. P 28 42 836.6) et le 21 février 1979 (No. P 29 06 576.7)

au nom de AKZO GMBH (9)
élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
35, bld. Royal (10)

sollicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes
 susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à // mois.

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

28 septembre 1979

à 15 heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes,
 p. d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu représenté par ... agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

- 1.- Werner HENNE, Winterbergstrasse 46, à 5600 WUPPERTAL 2,
Allemagne Fédérale
- 2.- Gustav DÜNWEG, Untere Lichtenplatzer Strasse, à 5600 WUPPERTAL 2,
Allemagne Fédérale
- 3.- Werner BANDEL, Mörikestrasse 7, à 5600 WUPPERTAL 2, Allemagne Fédérale

BEANSPRUCHUNG DER PRIORITÄT

der Patent/~~Gb./M.~~ - Anmeldung

In: DER BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Vom 2. OKTOBER 1978

Vom: 2. OKTOBER 1978

Vom: 21. FEBRUAR 1979



PATENTANMELDUNG

in

Luxemburg

Anmelder: AKZO NV

Betr.: "Dialysehohlfadenmembran mit Längswellen".

Der Text enthält:

Eine Beschreibung: Seite 5 bis 19
gefolgt von:

Patentansprüchen : Seite 1 bis 4



Dialysehohlfadenmembran mit Längswellen

A k z o n v

Arnhem

+ + +

Die Erfindung betrifft eine Dialysemembran aus Cellulose, die aus Cuoxamlösungen regeneriert wurde, in Form eines Hohlfadens mit durchgehendem Hohlraum.

Aus der DE-PS 736 321 ist ein Hohlfaden aus regenerierter Cellulose, die aus Cuoxamlösungen regeneriert wurde, mit einem durchgehenden Hohlraum bekannt.

Aus der US-PS 32 28 877 ist es bekannt, daß die nach der genannten DE-PS 736 321 hergestellten Hohlfäden als Dialysemembranen und als Membranen zur umgekehrten Osmose geeignet sind.

Aus der US-PS 38 888 771 sind Hohlfäden aus Cellulose, die aus Cuoxamlösungen regeneriert wurden, bekannt, die eine definierte

Membranstruktur aufweisen und entlang der gesamten Achse der Faser eine gleichmäßige Wandstärke und einen genau kreisförmigen-Querschnitt aufweisen.

Aus der GB-PS 859 325 ist ein Verfahren zur Herstellung von Hohlfäden bekannt, deren Querschnitt längs der Fadenlänge periodisch oder aperiodisch schwankt. Als Fadenmaterial werden synthetische thermoplastische Polymere eingesetzt. Die erhaltenen Fäden sollen als Füllmaterial für Polyester, Matratzen, Kissen und Ähnliches verwendet werden.

Bei der Dialyse, beispielsweise der Hämodialyse, ist es erforderlich, daß die Membranwände von den Dialyseflüssigkeiten vollständig und ohne Behinderung umspült werden. Werden Dialysemembranen, in Form von Hohlfasern, die zu Bündeln zusammengefaßt sind, eingesetzt, so neigen Hohlfasern mit genau kreisförmigem Querschnitt in einem Bündel aus etlichen Tausend Hohlfasern mit einer Faserdichte von etwa 500 bis 1.000 je cm^2 leicht dazu, sich auf ihrer ganzen Länge fest aneinander zu schmiegen, ähnlich dem Glasplatten-effekt zweier planparalleler Platten.

Durch dieses Aneinanderhaften ist der Zugang der Dialysatflüssigkeit zu den Zwischenräumen zwischen den Hohlfasern erschwert und die Flächen, an denen die Hohlfasern aneinanderhaften, bleiben für den Stoffaustausch ungenutzt, wodurch die Effektivität des Hohlfadenmoduls verringert wird.

Der Stoffaustausch wird aber auch durch die Strömungsverhältnisse im Inneren der Membran verringert, weil bei der laminaren Strömung sich an der Membranwandung eine Grenzschicht ausbildet, die an Metaboliten verarmt ist. Das hat zur Folge, daß die den Stoffaustausch bestimmende Konzentrationsdifferenz geringer wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, Dialysehohlfäden aus regenerierter Cellulose so zu gestalten, daß das Aneinanderhaften der Hohlfäden weitgehend verhindert wird, und die Ausbildung eines laminaren Strömungsprofils im Inneren der Hohlfasern gestört wird.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Dialysehohlfadenmembran, deren Oberfläche in Längs- und/oder in Umfangsrichtung mit periodischen Formänderungen gestaltet ist.

In einer Ausführungsform der Erfindung ist die Dialysehohlfadenmembran so gestaltet, daß deren Querschnitt senkrecht zur Fadenachse über die Länge des Fadens periodisch schwankt.

Vorzugsweise entsprechen die äußeren Begrenzungen im Längsschnitt des Fadens zwei im Abstand voneinander verlaufenden Kurvenzügen einer Schwingungsgleichung.

Hergestellt werden die erfindungsgemäßen Hohlfäden durch Koagulation einer aus einer Hohlfadendüse extrudierten Cellulose-Cuoxamlösung in verdünnter Natronlauge, wobei die Spinnlösung zur möglichst weitgehenden Vermeidung der Verstreckung und Orientierung unmittelbar nach Verlassen der Spinnndüse in das Koagulationsbad geleitet wird. Zur Ausbildung des durchgehenden Hohlraumes wird durch die zentrale Bohrung in bekannter Weise eine hohlraumbildende Flüssigkeit geleitet, beispielsweise Halogenkohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffe und Ester, wobei Isopropylmyristat sich als vorteilhaft erwiesen hat. Es hat sich aber auch gezeigt, daß Wasser und wäßrige Lösungen, beispielsweise Lösungen von Carboxymethylcellulosesalzen hervorragend als hohlraumbildende Flüssigkeiten geeignet sind.

Die Ausbildung der erfindungsgemäßen Hohlfadenform wird durch

eine periodische Änderung der gepumpten Menge an Spinnlösung und/oder hohlraumbildender Flüssigkeit bzw. des Förderdruckes der Pumpe erreicht. Durch die periodische Änderung der Pumpmengen bzw. des Förderdruckes ergibt sich eine zeitlich periodisch schwankende Querschnittsänderung des extrudierten Hohlfadens, die in Längsrichtung einer Wellenform analog ist. Durch gezielte Variation der Pumpmenge und/oder des Förderdruckes der Förderpumpen lassen sich unterschiedlich geformte Hohlfäden erzeugen, wobei in besonderer Ausgestaltung der Erfindung die äußeren Begrenzungen im Längsschnitt der Kurven für eine periodisch erregte gedämpfte Schwingung entsprechen. Derartig geformte Hohlfäden lassen sich besonders vorteilhaft zu Bündeln zusammenfassen, die ohne jede Behinderung mit Dialysatflüssigkeit umspült werden können und damit einen schnellen und wirksamen Stoffaustausch durch die Membran gewährleisten.

Bei erfindungsgemäßen Dialysemembranen nach einer weiteren besonderen Ausgestaltungsform entsprechen die Begrenzungen im Längsschnitt den Kurven für eine Sägezahnschwingung. Derartig geformte Hohlfäden verkrallen sich bei der Bildung des Hohlfa-den-Bündels ineinander und geben dadurch ein sehr stabiles, sich selbst abstützendes Bündel mit einer Vielzahl von Kanälen für die Durchströmung des Bündels mit Dialysatflüssigkeit.

Bei den erfindungsgemäßen Dialysemembranen läßt sich die Schwankung des Querschnittes der Hohlfäden in einem relativ großen Bereich ohne Nachteil für die Dialyse verwirklichen. Bevorzugt beträgt der minimale Querschnitt zwischen 30 und 85 % des Maximalquerschnittes.

Der Außendurchmesser der erfindungsgemäßen Hohlfäden beträgt an den Stellen mit maximalem Querschnitt 10 bis 1000 μm ,

vorzugsweise 50 bis 600 μm . Die Wandstärke beträgt 1 bis 100 μm , vorzugsweise 5 bis 50 μm .

Da die Dialyse mit einer Dialysemembran bei einer Schwankung des Querschnittes unterschiedlichen und manchmal gegenläufigen Einflüssen unterworfen ist, ist es in manchen Fällen von Vorteil, solche Einflüsse durch eine entsprechende Zu- und/oder Abnahme der Wandstärke auszugleichen.

Beispielsweise wird bei Erregung der Schwankung durch Beeinflussung des Pumpens der hohlraumbildenden Flüssigkeit die Wandstärke an den Stellen größeren Querschnittes verringert, während die Wandstärke an den gleichen Stellen vergrößert wird, wenn bei konstantem Pumpen der hohlraumbildenden Flüssigkeit die Pumpe für die Spinnlösung zur Erregung der Schwankung beeinflusst wird. Der Innenquerschnitt der Hohl- faser unterliegt dann geringeren Schwankungen als der Außen- querschnitt.

Erfindungsgemäße Fäden lassen sich aber auch durch eine periodische Schwankung der Abzugsgeschwindigkeit des Hohl- fadens von den Spinn Düsen und durch das Koagulationsbad erzeugen, indem z.B. die Fäden mittels Riffelwalze gefördert werden.

In einer anderen Ausbildungsform der Erfindung ist die Dialyse- membran so gestaltet, daß deren Querschnitt senkrecht zur Fadenachse profiliert ausgebildet ist. Die Profile treten bevorzugt um das 1 bis 3-fache der Wandstärke der Hohlfäden hervor. Die Wandstärke der erfindungsgemäßen Hohl- faser beträgt in an sich bekannter Weise 1 bis 100 μm , vorzugsweise 5 bis 50 μm . Der Innendurchmesser der Hohlfäden beträgt 10 bis 1000 μm . Vorzugsweise beträgt er 20 bis 600 μm .

Im allgemeinen ist der innere Hohlraumquerschnitt kreisförmig ausgebildet, weil ein solcher Fadenquerschnitt beim Spinnen von Cellulosecuoxamlösungen weniger Schwierigkeiten bereitet.

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Dialysemembran läßt sich jedoch noch wesentlich erhöhen, wenn der innere Hohlraumquerschnitt elliptisch ausgebildet ist. Dadurch wird die Austauschfläche bei gleichem Blutvolumen bei den erfindungsgemäßen Dialysemembranen erheblich vergrößert, und schon aus diesem Grunde die Effektivität des Metabolitaaustausches wesentlich verbessert. Aufgrund der geringeren Blutfilmdicke in der erfindungsgemäßen Dialysemembran ergibt sich eine weitere Verbesserung in der Wirksamkeit bei der Dialyse. Der von kreisrunden Dialysefäden bekannte Effekt des Aneinanderhaftens der Fäden wurde nicht mehr beobachtet.

Hergestellt werden die erfindungsgemäßen Hohlfäden durch Koagulation einer aus einer Hohlfadendüse extrudierten Cellulose-Cuoxamlösung in verdünnter Natronlauge, wobei die Spinnlösung zur möglichst weitgehenden Vermeidung der Verstreckung und Orientierung unmittelbar nach Verlassen der Spindüse in das Koagulationsbad geleitet wird. Zur Ausbildung des durchgehenden Hohlraumes wird durch die zentrale Bohrung in bekannter Weise eine hohlraumbildende Flüssigkeit geleitet, beispielsweise Halogenkohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffe und Ester, wobei Isopropylmyristat sich als vorteilhaft erwiesen hat. Es hat sich also auch gezeigt, daß Wasser und wäßrige Lösungen, beispielsweise Lösungen von Carboxymethylcellulosesalzen hervorragend als hohlraumbildende Flüssigkeiten geeignet sind.

Die Ausbildung der erfindungsgemäßen Hohlfadenform wird durch Verwendung einer Hohlfadendüse mit entsprechendem Profil

der Spinnschlitze und einer zentralen Bohrung für die Zuführung der hohlraumbildenden Flüssigkeit erreicht. Um die gewünschte Form zu erreichen, wird das Profil an der Spinn-
düse stärker ausgebildet, als es dem Profil entspricht, das den Querschnitt des Hohlfadens bilden soll.

Auch für die erfindungsgemäße Dialysemembran ist es möglich, die Wand des Hohlfadens zwei- oder mehrschichtig auszubilden, wie es im einzelnen in den deutschen Patentanmeldungen P 26 27 858, P 27 05 735 und P 27 05 733 beschrieben ist, um die Lecksicherheit zu erhöhen oder um eine Oberflächenschicht zu erhalten, die chemisch modifizierte Cellulose enthält, oder um in der Membranwand Adsorbentien einzulagern.

Zum Spinnen von Hohlfäden mit exakter, durch die Spinn-
düsenform vorgegebener Querschnittsform, die sich zugleich auch durch hervorragende Eigenschaften als semipermeable Membranen auszeichnen und bei denen die mechanischen Festigkeiten nicht beeinträchtigt sind, wurde erfindungsgemäß ein Verfahren gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Hohl-
fadenspinndüse in die wäßrige Natronlauge eingetaucht ist und das Verhältnis von Abzugsgeschwindigkeit des Hohlfadens an der ersten Abzugswalze zur Ausstoßgeschwindigkeit der Cellulose-Cuoxam-Lösung aus dem Ringschlitz der Hohl-
fadenspinndüse 1,00 bis 1,05 beträgt und die Richtung des Faden-
laufs von der Hohlfadenspinndüse zur ersten Abzugswalze einen spitzen Winkel mit der Achse der Hohlfadenspinndüsenöffnungen bildet.

Werden Hohlfadenspinndüsen für Hohlfäden mit profiliertem Querschnitt verwendet, so erhält man im Gegensatz zu Verfahren gemäß dem Stande der Technik keine Einebnung des Profils.

Prinzipiell ist auch möglich, beim erfindungsgemäßen Ver-

fahren die Hohlfadenspinndüse im Boden der Koagulationswanne anzuordnen und den Faden nach oben zu spinnen. Aufgrund der größeren technischen Schwierigkeiten, die sich bei einer solchen Anordnung beim Düsenwechsel, beim Abdichten und Anspinnen ergeben, wird diese Ausführungsform für die Durchführung des Verfahrens eine geringere Bedeutung haben, als die Anordnung der Hohlfadenspinndüse an der Oberfläche des Koagulationsbades.

Vorzugsweise wird die Hohlfadenspinndüse beim erfindungsgemäßen Verfahren 5 bis 10 mm tief in die wäßrige Natronlauge eingetaucht. Diese Eintauchtiefe reicht bereits aus, um den Faden genügend schnell zu koagulieren, wobei die Hohlfadenspinndüsenöffnung noch gut in der durch die Cuoxamlösung tiefblau gefärbten Natronlauge beobachtet werden kann.

Die erste Abzugswalze wird beim erfindungsgemäßen Verfahren so angeordnet, daß der gesponnene Hohlfaden, wenn er aus der Hohlfadenspinndüse austritt, nicht senkrecht nach unten geführt wird, sondern sie wird um eine solche Strecke versetzt angeordnet, daß die Richtung des Fadenlaufs von der Hohlfadenspinndüse zur ersten Abzugswalze einen spitzen Winkel mit der Achse der Hohlfadenspinndüsenöffnungen bildet. Vorzugsweise beträgt dieser spitze Winkel zwischen 15° und 70° .

Im Koagulationsbad wird beim erfindungsgemäßen Verfahren der frisch gesponnene Hohlfaden nur unter Anwendung sehr geringer Spannungen transportiert. Vorzugsweise beträgt die Umfangsgeschwindigkeit der hinter der ersten Abzugswalze angeordneten zweiten Abzugswalze nur 90 bis 98 % der Umfangsgeschwindigkeit der ersten Abzugswalze. Dadurch wird ein geringer Schrumpf des frisch gesponnenen Hohlfadens bewirkt,

während bei den Verfahren nach dem Stande der Technik bereits unmittelbar nach Verlassen der Spinn Düse der Hohl faden verstreckt wird.

Bisher war man der Ansicht, daß für die Herstellung von Hohl fäden, insbesondere solchen, die als semipermeable Membranen dienen sollen, und die Durchmesser von ca. 50 bis 100 μm bei Wandstärken von 10 bis ca. 200 μm aufweisen, nur mit Hohl faden spinn Düsen hergestellt werden können, deren Abmessungen ein Vielfaches, beispielsweise das 10 bis 50-fache der Hohl faden abmessungen betragen. Im Rahmen der Erfindung werden vorzugsweise Hohl faden spinn Düsen eingesetzt, bei denen das Verhältnis der Abmessungen des Ring-schlitzes der Hohl faden spinn Düse das 2,5 bis 6-fache der Abmessung des fertigen Hohl fadens beträgt.

Der Cellulosegehalt der Cellulose-Cuoxam Lösung weicht im allgemeinen nicht von dem Cellulosegehalt ab, den die Cellulose-Cuoxam-Spinnlösungen aufweisen, die üblicherweise zur Regeneration der Cellulose eingesetzt werden. Vorzugsweise beträgt der Cellulosegehalt jedoch 6 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Lösung. Der NaOH-Gehalt der Natronlauge kann in weiteren Grenzen schwanken. Bevorzugt soll er jedoch zwischen 10 und 20 Gew.-% liegen, um eine ausreichend schnelle Bildung der Normann-Cellulose zu gewährleisten, die die Verfestigung des Hohl-fadens einleitet.

Sofern der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Hohl faden verstreckt werden soll oder verstreckt werden muß, wird diese Verstreckung in zweckmäßiger Weise beim Durchgang durch die Nachbehandlungsbäder ausgeführt.

In den Figuren 1 bis 8 sind einige Möglichkeiten der Aus-

bildung des Profils bei den erfindungsgemäßen Dialysemembranen dargestellt. 1 ist jeweils die aus Cellulose, die aus Cuoxamlösungen regeneriert wurde, bestehende Membranwand der Hohlfaser 2.

Die Figuren 1 bis 3 zeigen erfindungsgemäße Hohlfaserabschnitte im Längsschnitt in unterschiedlicher Ausführungsform.

Die Figuren 4 bis 8 zeigen Hohlfadenquerschnitte senkrecht zur Fadenachse.

Figur 1 zeigt schematisch den Längsschnitt einer erfindungsgemäßen Dialysemembran, deren Begrenzungen etwa einer Sinusschwingung entsprechen. 1 ist die aus Cellulose, die aus Cuoxamlösungen regeneriert wurde, bestehende Membranwand der Hohlfaser 2.

Figur 2 zeigt schematisch den Längsschnitt einer erfindungsgemäßen Dialysemembran, deren Begrenzungen etwa einer Sägezahnschwingung entsprechen. Auch hier ist 1 die aus Cellulose, die aus Cuoxamlösungen regeneriert wurde, bestehende Membranwand der Hohlfaser 2.

In Figur 3 ist schematisch der Längsschnitt einer erfindungsgemäßen Dialysemembran dargestellt, deren Begrenzungen etwa einer gedämpften und periodisch erregten Sinuswelle entsprechen. Hier ist ebenfalls 1 die aus Cellulose, die aus Cuoxamlösungen regeneriert wurde, bestehende Membranwand der Hohlfaser 2.

In Figur 4 ist eine Hohlfaser mit kreisförmigem Hohlraumquerschnitt gezeigt, die zwei symmetrisch angeordnete längslaufende Rippen aufweist.

In
Figur 5 ist eine Hohlfaser mit kreisförmigem Hohlraum-
querschnitt gezeigt, die vier symmetrisch ange-
ordnete längslaufende Rippen aufweist.

In
Figur 6 ist eine Hohlfaser mit kreisförmigem Hohlraum-
querschnitt gezeigt, die das Profil eines drei-
zackigen Sterns aufweist.

In
Figur 7 ist eine Hohlfaser mit kreisförmigem Hohlraum-
querschnitt gezeigt, die das Profil eines fünf-
zackigen Sterns aufweist.

In
Figur 8 ist eine Hohlfaser mit elliptischem Hohlraumquer-
schnitt dargestellt, die zwei symmetrisch an den
Endpunkten der großen Achse der Ellipse längs der
Hohlfaser verlaufende Rippen aufweist.

In
Figur 9 ist das erfindungsgemäße Verfahren schematisch
dargestellt.

Die Cellulose-Cuoxam-Spinnlösung 1 und die hohlraumbildende
Flüssigkeit 2, beispielsweise Isopropylmyristat oder Paraffin-
öl werden der Hohlfadenspinndüse 3 zugeführt. Diese Hohlfaden-
spinndüse 3 taucht in die durch die Koagulationswanne 4
geleitete wäßrige Natronlauge ein. Der aus der Hohlfaden-
spinndüse 3 kommende Hohlfaden 5 wird an der ersten Abzugs-
walze 6 abgelenkt und über die zweite Abzugswalze 7 den Nach-
behandlungsbädern zugeführt. Die Fadenlaufrichtung zwischen
der ersten Abzugswalze 6 und der Hohlfadenspinndüse 3 bildet
mit der Achse der Hohlfadenspinndosenöffnungen einen spitzen
Winkel. Die Nachbehandlungsbäder sind zweckmäßig als Wannen
ausgebildet, von denen in der Skizze beispielsweise zwei

gezeigt sind (8; 14). In den Nachbehandlungsbädern sind Umlenkwalzen 9 angeordnet. Die angetriebenen Walzen 10; 11; 12 und 13 werden mit steigender Umfangsgeschwindigkeit angetrieben, wodurch der Hohlfa den 5 in dem gewünschten Ausmaß verstreckt wird. Über eine letzte Umlenkwalze wird der gewaschene Hohlfa den 5 in den Trockner 15 geleitet, dort getrocknet und in der Aufwicklung 16 zu Spulen aufgewickelt.

Für die Nachbehandlungsbäder werden im allgemeinen nacheinander verdünnte Natronlauge, Wasser, verdünnte Schwefelsäure, "Sauerwasser" und Reinwasser angewendet. Vor dem Trocknen werden die Hohlfäden zweckmäßig mit Glyzerin behandelt.

Beispiel 1 - Herstellung einer erfindungsgemäßen Dialysemembran mit periodischer Schwankung senkrecht zur Fadenachse.

Aus einer Hohlfa denringdüse, an deren ringförmigem Spalt die Spaltbreite auf die Hälfte der üblichen Spaltbreite verringert war und bei der das Verhältnis Spaltbreite zur Spalthöhe ca. 1 : 20 betrug, wurde eine Cuoxam-Celluloselösung ausgepreßt, wobei der Spinnndruck periodisch erhöht wurde. Die Cuoxam-Celluloselösung hatte einen Cellulosegehalt von 9 Gew.-%, einen Ammoniakgehalt von 6,5 Gew.-% und einen Kupfergehalt von 4,0 Gew.-%. Die Viskosität dieser Spinnlösung betrug 2300 Poise. Gleichzeitig wurde durch die Innenbohrung der Hohlfa denspinndüse Isopropylmyristat als hohlraum bildende Flüssigkeit gepumpt. Die extrudierte Spinnlösung wurde unmittelbar unterhalb der Spinndüse in ein Natronlaugebad geleitet. Anschließend wurde der koagulierte Faden durch ein Wasserbad, ein Schwefelsäurebad und dann durch eine längere Waschstrecke geleitet, der dann

der Trockner folgte. Die Aufwicklung geschah im Anschluß an die Trocknung zum Teil auf einer Spule und zum Teil in einem Strang.

Auf einem etwa 20 cm langen Fadenstück wurden die Abmessungen des Hohlfadens bestimmt. Der Durchmesser beim Maximalquerschnitt betrug $305\text{ }\mu\text{m}$. Die Querschnittsfläche im Minimum betrug 35 % des Maximalquerschnittes. Die Wellenform entsprach einer stehenden Sinuswelle mit einer Wellenlänge von ca. 5 mm, ermittelt aus Dickenmessungen in 2 mm Abständen.

Der Hohlfa den hatte eine Zugfestigkeit gemessen bei 50 % Luftfeuchtigkeit und 23°C , von $25 \cdot 10^3 \text{ cN/mm}^2$.

Die Dehnung betrug 25 %.

Beispiel 2 - Verwendung der erfindungsgemäßen Dialysemembran zur Hämodialyse.

Die nach Beispiel 1 hergestellten Hohlfäden wurden zu einem Bündel von 6000 Fäden zusammengefaßt und in einem Hohlfadentestdialysator eingebaut.

Bei einem standardisierten Lösungsfluß von $200 \text{ ml/min} \cdot \text{m}^2$ und einem Dialysatfluß von $500 \text{ ml/min} \cdot \text{m}^2$ wurde bei einer Wassertemperatur von 37°C eine Ultrafiltrationsrate von $4,1 \text{ ml/h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mm} \cdot \text{Hg}$ ermittelt. Die Clearance für Harnstoff in wäßriger Lösung betrug 150 ml/min . Die Clearance für Vitamin B12 in wäßriger Lösung betrug 42 ml/min .

Beispiel 3 - Herstellung einer erfindungsgemäßen Dialysemembran.

Aus einer Hohlfadendüse, deren Spinnschlitz an zwei gegenüberliegenden Seiten symmetrisch nach außen erweitert war, wobei die Länge der Erweiterung dem 3-fachen der Spinnschlitzbreite und die Breite der Erweiterung etwa dem 1,5-fachen der Spinnschlitzbreite entsprach wurde eine Cuoxam-Cellulose-Lösung ausgepreßt. Der Cellulosegehalt der Cuoxam-Cellulose-Lösung betrug 9,2 %. Durch die Innenbohrung der Hohlfadendüse, deren Durchmesser dem 3-fachen der Spinnschlitzbreite entsprach, wurde als hohlraumbildende Flüssigkeit Isopropylmyristat gepreßt.

Die Düse wird so angebracht, daß die Ausströmöffnungen sich 5 mm unterhalb der Fällbadoberfläche von 12,5%iger NaOH befinden.

Die aus der Düse austretenden hohlfadenbildenden Massen werden in einem Winkel von 40° zur Achse der Hohlfadenspinndüsenöffnungen der im Fällbad befindlichen ersten Abzugswalze zugeführt, nach dem Auftauchen hinter dieser Walze über eine zweite Abzugswalze geführt. Dabei beträgt die Austrittsgeschwindigkeit der hohlfadenbildenden Cellulosemasse 30,9 m/min, die Umfangsgeschwindigkeit der ersten Walze 30,9 m/min und die Umfangsgeschwindigkeit der zweiten Walze 30,26 m/min.

Danach wird der Hohlfa den durch die üblichen Folgebäder zum Entfernen des Kupfers geführt. Nach einem weiteren Natronlaugebad folgt eine Wasserwäsche, eine Schwefelsäurewäsche, sowie weitere Wasserwäschen.

Nach Behandlung mit Glyzerin und Trocknung erhält man einen Hohlfa den mit einem Innendurchmesser von $215\text{ }\mu\text{m}$ und eine Wandstärke von $16\text{ }\mu\text{m}$. Er wies an zwei gegenüberliegenden Seiten der Außenwand je einen rippenartigen Vorsprung in der Breite der Hohlfa denwandstärke und einer Länge von der 1,5-fachen

Wandstärke auf. Der Innenquerschnitt war kreisförmig.

Der Hohlfaden hatte eine Zugfestigkeit, gemessen bei 50 % Luftfeuchtigkeit und 23°C, von $22 \cdot 10^3 \text{ cN/mm}^2$ und eine Dehnung von 26 %.

Beispiel 4 - Verwendung der erfindungsgemäßen Dialysemembran zur Hämodialyse.

Die hohe Effektivität bei der Hämodialyse der erfindungsgemäßen nach Beispiel 3 hergestellten Dialysemembran zeigen die folgenden Ergebnisse bei Dialysetests.

Bündel von 6000 dieser profilierten Dialysehohlfäden zeigten einen äußerst lockeren Aufbau, auch in nassem Zustand. Sie wurden in einen Hohlfadentestdialysator eingebaut und unter standardisierten Bedingungen geprüft.

Bei einem Lösungsfluß von $200 \text{ ml/min} \cdot \text{m}^2$ und einem Dialysatfluß von $500 \text{ ml/min} \cdot \text{m}^2$ wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Ultrafiltrationsrate $2,7 \text{ ml/h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mm Hg}$.

Harnstoffclearance 138 ml/min und

Vitamin B12-Clearance 28 ml/min.

L

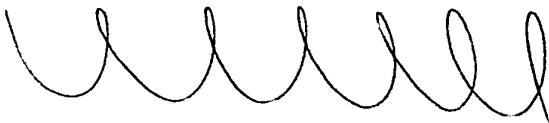
Patentansprüche

1. Dialysemembran aus Cellulose, die aus Cuoxamlösungen regeneriert wurde in Form eines Hohlfadens mit durchgehendem Hohlraum, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche in Längs- und/oder in Umfangsrichtung mit periodischen Formänderungen gestaltet ist.
2. Dialysemembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Querschnitt senkrecht zur Fadenachse des Hohlfadens über die Länge des Fadens periodisch schwankt.
3. Dialysemembran nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Längsschnitt des Fadens die äußeren Begrenzungen symmetrisch zur Fadenachse zwei im Abstand voneinander verlaufenden Kurvenzügen einer Schwingungsgleichung entsprechen.
4. Dialysemembran nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Begrenzungen im Längsschnitt den Kurven einer periodisch erregten, gedämpften Schwingung entsprechen.
5. Dialysemembran nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Begrenzungen im Längsschnitt den Kurven für eine Sägezahnschwingung entsprechen.

6. Dialysemembran nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Querschnitt im Minimum 30 bis 85 % des Maximalquerschnittes beträgt.
7. Dialysemembran nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Wandstärke des Hohlfadens entsprechend der periodischen Schwankung des Querschnittes zu- und/oder abnimmt.
8. Dialysemembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Querschnitt senkrecht zur Fadenachse profiliert ausgebildet ist.
9. Dialysemembran nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlfa den längs der Fadenachse außen ein oder mehrere rippenartige Verdickungen aufweist.
10. Dialysemembran nach den Ansprüchen 8 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Querschnitt des Hohlfadens außen ein Profil aufweist, das einem drei- oder mehrzackigem Stern entspricht.
11. Dialysemembran nach den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraumquerschnitt kreisförmig ist.
12. Dialysemembran nach den Ansprüchen 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraumquerschnitt elliptisch ist.
13. Dialysemembran nach den Ansprüchen 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlfa den aus zwei oder mehreren fest aneinanderhaftenden, selbstaftenden permeablen Schichten aus regenerierter Cellulose besteht.

14. Dialysemembran nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schicht des Hohlfadens 1 bis 95 Gew.-% Adsorbentien enthält.
15. Verfahren zur Herstellung von Dialysemembranen nach den Ansprüchen 1 bis 14 durch Auspressen einer Cellulose-Cuoxam-Lösung durch den Ringschlitz einer Hohlfadenspinndüse in wäßrige Natronlauge, einer hohl-raumbildenden Flüssigkeit durch die Innenbohrung der Hohlfadenspinndüse und übliche Nachbehandlung, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlfadenspinndüse in die wäßrige Natronlauge eingetaucht ist und das Verhältnis von Abzugsgeschwindigkeit des Hohlfadens an der ersten Abzugswalze zur Ausstoßgeschwindigkeit der Cellulose-Cuoxam-Lösung aus dem Ringschlitz der Hohlfadenspinndüse 1,00 bis 1,05 beträgt und die Richtung des Fadenlaufs von der Hohlfadenspinndüse zur ersten Abzugswalze einen spitzen Winkel mit der Achse der Hohlfadenspinndüsenöffnungen bildet.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlfadenspinndüse 5 bis 10 mm tief in die wäßrige Natronlauge eingetaucht ist.
17. Verfahren nach den Ansprüchen 15 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Winkel, den die Richtung des Fadenlaufs von der Hohlfadenspinndüse zur ersten Abzugswalze mit der Achse der Hohlfadenspinndüsenöffnungen bildet, 15° bis 70° beträgt.
18. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umfangsgeschwindigkeit der hinter der ersten Abzugswalze angeordneten zweiten Abzugswalze 90 bis 98 % der Umfangsgeschwindigkeit der ersten Abzugswalze beträgt.

19. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Abmessungen des Ringschlitzes der Hohlfadenspinndüse das 2,5 bis 6-fache der Abmessungen des fertigen Hohlfadens beträgt.
20. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Cellulosegehalt der Cuoxam-lösung 6 bis 10 Gew.-% und der NaOH-Gehalt der wäßrigen Natronlauge 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Lösungen beträgt.
21. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlfa den beim Durchgang durch die Nachbehandlungsbäder verstreckt wird.



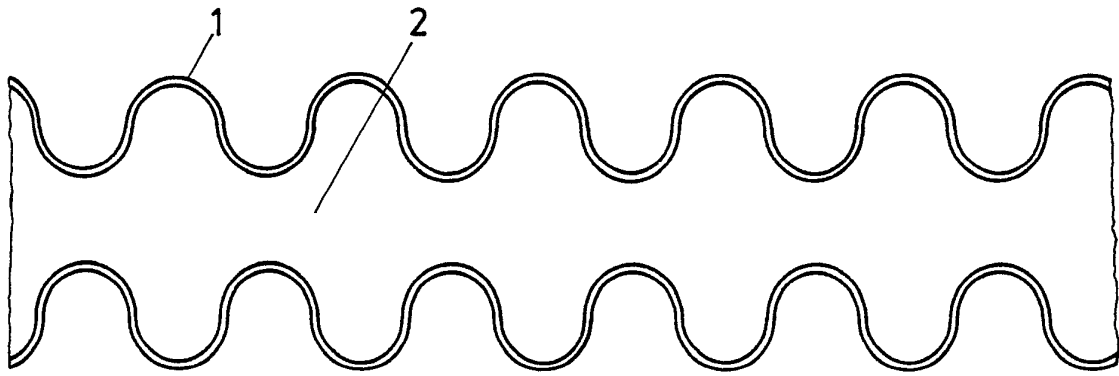


Fig. 1

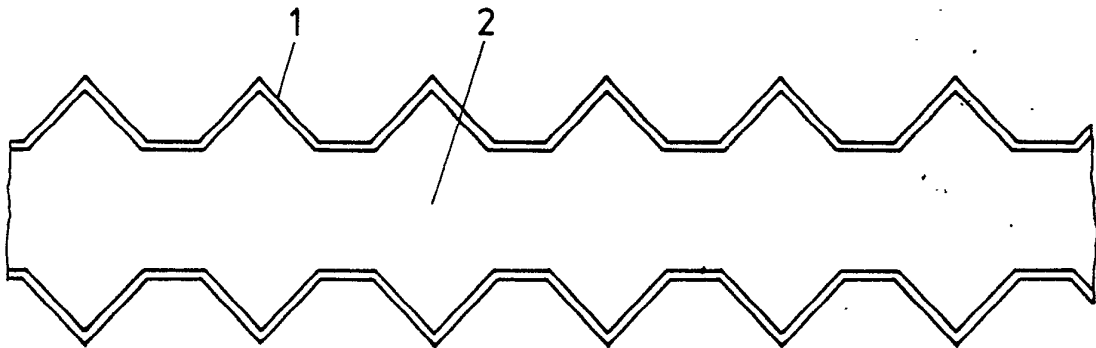


Fig. 2

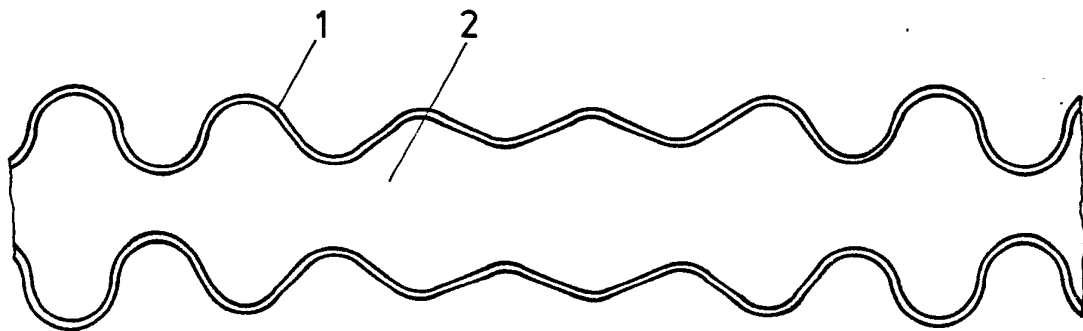


Fig. 3

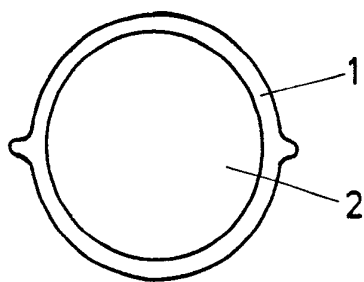


Fig. 4

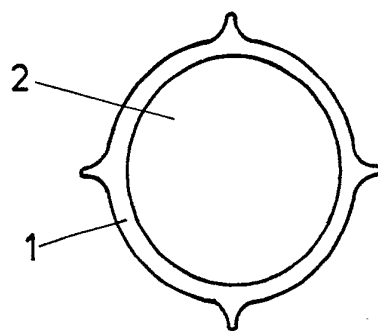


Fig. 5

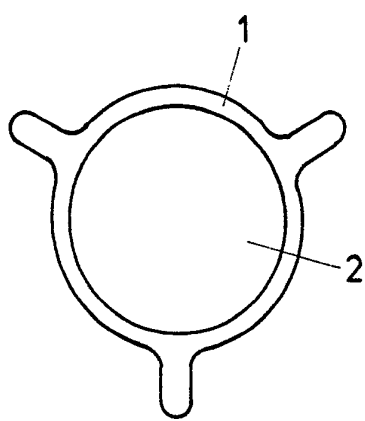


Fig. 6

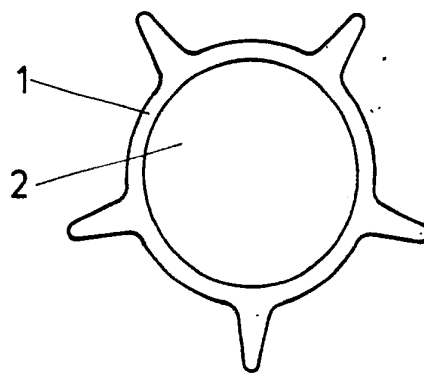


Fig. 7

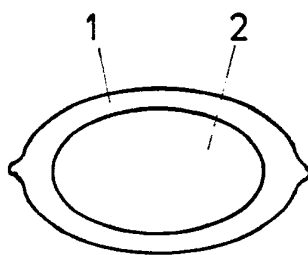


Fig. 8

Fig. 9

