(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 29 087 T2** 2007.05.31

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 148 931 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 29 087.5**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/02378**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 913 301.8**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/044479**
(86) PCT-Anmeldetag: **28.01.2000**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **03.08.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **31.10.2001**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **28.06.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.05.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***B01D 63/02*** (2006.01)
B01D 71/36 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
117932 P **29.01.1999** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:
Entegris, Inc., Chaska, Minn., US

(74) Vertreter:
Henkel, Feiler & Hänzel, 80333 München

(72) Erfinder:
CHENG, Kwok-Shun, Nashua, NH 03062, US; DOH, P., Cha, Sudbury, MA 01776, US

(54) Bezeichnung: **STOFFAUSTAUSCHAPPARAT MIT HOHLFIBERMEMBRAN**

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 eine Hohlfasermembrankontaktvorrichtung für Phasentrennungen und andere Phasenkontaktanwendungen. Die Kontaktvorrichtung besteht aus perfluorierten thermoplastischen Polymermaterialien, weist eine hohe Packungsdichte, die eine hohe verwendbare Kontaktfläche ergibt, und die Fähigkeit, mit Flüssigkeiten niedriger Oberflächenspannung zu arbeiten, auf.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Flüssigkeit/Gas-Kontaktvorrichtungen werden zur Übertragung von einer oder mehreren löslichen Substanzen von einer Phase zur anderen verwendet. Beispiele für herkömmliche Kontaktvorrichtungen sind Füllkörperkolonnen, Bodenkolonnen und Rieselfilmkolonnen. Bei diesen Systemen wird die Gasabsorption von einer oder mehreren Komponenten aus dem Gasstrom durch Verteilen des Gases als Blasen in Füllkörperkolonnen und Bodenkolonnen in einem Gegenstrom zum Flüssigkeitsstrom erreicht. Die Absorptionseffizienz wird außer Löslichkeitsüberlegungen durch die relative Rate der Ströme und die wirksame Oberfläche der Gasstromblasen gesteuert. In Rieselfilmkontaktvorrichtungen fließt der Gasstrom entlang eines Abwärtsstroms einer Flüssigkeit an der Innenwand eines vertikalen Rohrs. Gasaustreibung wird zur Übertragung eines in einer Flüssigkeit gelösten Gases in einen Gasstrom verwendet. Ähnliche Kontaktvorrichtungen werden zur Gasaustreibung verwendet.

[0003] Herkömmliche Kontaktvorrichtungen weisen mehrere Mängel auf. Der primäre von diesen ist die Tatsache, dass die individuellen Gas- und Flüssigkeitsströme nicht unabhängig voneinander über weite Bereiche variiert werden können. Bodenkolonnen unterliegen Problemen, wie Tröpfeln bei geringen Gasströmen und Fluten bei hohen Flüssigkeitsströmen. Füllkörperkolonnen können bei hohen Durchflussraten fluten. Die Verwendung niedriger Flüssigkeitsdurchflussraten in einer Füllkörperkolonne würde zu Kanalbildung und einer verringerten wirksamen Oberfläche führen. Übermäßiges Aufschäumen oder Schaumbildung können zu Verfahrensineffizienz führen. Rieselfilmkontaktvorrichtungen weisen inhärent niedrige Massentransferkoeffizienten auf und können bei hohen Gasdurchflussraten fluten. Die Entwicklung von Membrankontaktvorrichtungen hat diese Mängel überwunden.

[0004] Membrankontaktvorrichtungen sind Vorrichtungen, durch die zwei Fluidphasen strömen, die durch eine für das zu übertragende Gas durchlässige Membran getrennt sind. Wenn eine mikroporenhaltige Membran verwendet wird, beruht das bevorzugte Verfahren auf der nichtbenetzenden Eigenschaft des Membranmaterials und der Porengröße, wobei ein Eindringen der Flüssigkeit in die Poren und das Füllen derselben verhindert wird. Ein Gastransfer erfolgt dann durch die gasgefüllten Poren zu der oder von der Flüssigkeit in Abhängigkeit davon, ob das Verfahren Absorption oder Austreiben bzw. Desorption ist. Wenn eine nichtporenhaltige Membran verwendet wird, wird der Gastransfer durch die Diffusionsrate in der nichtporenhaltigen Schicht der Membran kontrolliert. In einigen Fällen, beispielsweise bei der Sauerstoffentfernung aus ultrareinem Wasser, erfolgt die Gasaustreibung mit einem Vakuum statt einem divergierenden Gasstrom. Zwar sind andere Membrangeometrien für diesen Verwendungszweck verfügbar, doch sind Hohlfasermembranen als Kontaktvorrichtungen ideal geeignet.

[0005] Eine porenhaltige Hohlfasermembran ist ein röhrenförmiges Filament, das einen Außendurchmesser, einen Innendurchmesser mit einer porenhaltigen Wanddicke zwischen diesen umfasst. Der Innendurchmesser definiert den hohlen Bereich der Faser und er wird zum Tragen bzw. zur Aufnahme von einem der Fluida verwendet. Für das sogen. In-Kontakt-Bringen der Röhrenseite fließt die flüssige Phase durch den hohlen Bereich, der manchmal als das Lumen bezeichnet wird, und sie wird von der Gasphase, die die Faser umgibt, getrennt gehalten. Bei In-Kontakt-Bringen der Hüllenseite umgibt die flüssige Phase den Außendurchmesser und die Oberfläche der Fasern und die Gasphase fließt durch das Lumen.

[0006] Die äußere oder innere Oberfläche einer Hohlfasermembran kann eine Oberflächenschicht oder keine Oberflächenschicht aufweisen. Eine Haut ist eine dünne dichte Oberflächenschicht, die einstückig mit der Substruktur der Membran ist. Bei eine Oberflächenschicht aufweisenden Membranen liegt der Hauptteil des Widerstands zum Durchfließen der Membran in der dünnen Haut. Die Oberflächenhaut kann Poren enthalten, die zu der kontinuierlichen porenhaltigen Struktur der Substruktur führen, oder sie kann eine nicht porenhaltige integrale filmähnliche Oberfläche sein. Bei porenhaltigen, eine Oberflächenschicht aufweisenden Membranen erfolgt die Permeation primär durch den Verbindungsstrom durch die Poren. Asymmetrisch bezieht sich auf die Gleichförmigkeit der Porengröße über die Dicke der Membran; für Hohlfasern ist dies die porenhaltige Wand

der Faser. Asymmetrische Membranen weisen eine Struktur auf, wobei die Porengröße eine Funktion des Ortes über den Querschnitt ist, wobei diese typischerweise allmählich beim Durchqueren von einer Oberfläche zur gegenüberliegenden Oberfläche an Größe zunimmt. Eine weitere Art und Weise der Definition von Asymetrie ist das Verhältnis der Porengrößen auf einer Oberfläche zu denjenigen auf der entgegengesetzten Oberfläche.

[0007] Hersteller produzieren Membranen aus einer Vielzahl von Materialien, wobei die häufigste Klasse synthetische Polymere sind. Eine wichtige Klasse synthetischer Polymere sind thermoplastische Polymere, die bei Erhitzen fließen und geformt werden können und bei Abkühlen ihre ursprünglichen Feststoffeigenschaften zurückgewinnen. Wenn die Anwendungsbedingungen, für die die Membran verwendet wird, strenger werden, werden die Materialien, die verwendet werden können, beschränkt. Beispielsweise bewirken die zur Waferbeschichtung in der Mikroelektronikindustrie verwendeten Lösungen auf der Basis organischer Lösemittel ein Lösen oder Quellen und eine Schwächung der üblichen Polymermembranen. Die Abziehbäder hoher Temperatur in der gleichen Industrie bestehen aus stark sauren und oxidierenden Verbindungen, die aus üblichen Polymeren bestehende Membranen zerstören. Perfluorierte thermoplastische Polymere, wie Poly(tetrafluorethylen-co-perfluor(alkylvinylether)) (Poly(PTFE-CO-PFVAE)) oder Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP) werden durch strenge Verwendungsbedingungen nicht nachteilig beeinflusst, so dass aus diesen Polymeren bestehende Membranen einen entschiedenen Vorteil gegenüber Ultrafiltrationsmembranen, die aus weniger chemisch und thermisch stabilen Polymeren bestehen, aufweisen sollten. Diese thermoplastischen Polymere weisen insofern Vorteile gegenüber Poly(tetrafluorethylen) (PTFE), das kein thermoplastisches Polymer ist, auf, als sie in Standardverfahren, beispielsweise Extrusion, geformt oder gestaltet werden können. Perfluorierte thermoplastische Hohlfasermembranen können mit kleineren Durchmessern hergestellt werden, als es mit PTFE möglich ist. Fasern mit kleineren Durchmessern, beispielsweise im Bereich von etwa 350 µm Außendurchmesser gegenüber 140 µm Außendurchmesser können zu Kontaktvorrichtungen mit hohen Verhältnissen Membranoberfläche/Kontaktvorrichtungvolumen verarbeitet werden. Dieses Attribut ist zur Herstellung kompakter Einrichtungen, die bei Anwendungen, wo Raum ein primärer Punkt ist, beispielsweise bei Halbleiterherstellungsanlagen, verwendbar sind, verwendbar.

[0008] Da die Poly(PTFE-CO-PFVAE)- und FEP-Polymere chemisch inert sind, sind sie unter Verwendung typischer Lösungsgießverfahren schwierig zu Membranen zu formen, da sie schwierig in den normalen Lösemitteln zu lösen sind. Sie können unter Verwendung des Thermally Induced Phase Separation (TIPS)-Verfahrens zu Membranen bearbeitet werden. In einem Beispiel des TIPS-Verfahrens werden ein Polymer und eine organische Flüssigkeit in einem Extruder gemischt und auf eine Temperatur, bei der sich das Polymer löst, erhitzt. Eine Membran wird durch Extrusion durch ein Extrusionsformwerkzeug geformt und die extrudierte Membran wird unter Bildung eines Gels gekühlt. Während des Kühlens wird die Temperatur der Polymerlösung auf unter die obere kritische Lösungstemperatur verringert. Dies ist die Temperatur, bei der oder unter der sich zwei Phasen aus der homogenen erhitzten Lösung bilden, wobei eine Phase primär das Polymer, die andere primär das Lösemittel ist. Wenn dies in geeigneter Weise erfolgt, bildet die lösemittelreiche Phase eine kontinuierliche, eine Verbindung herstellende Porosität. Die lösemittelreiche Phase wird dann extrahiert und die Membran getrocknet.

[0009] Hydrophobe mikroporenhaltige Membranen werden üblicherweise für Kontaktvorrichtungsanwendungen mit einer wässrigen Lösung, die die Membran nicht benetzt, verwendet. Die Lösung fließt auf einer Seite der Membran und ein Gasgemisch vorzugsweise bei einem niedrigeren Druck als die Lösung auf der anderen. Die Drücke auf jeder Seite der Membran werden so gehalten, dass der Flüssigkeitsdruck den kritischen Druck der Membran nicht übersteigt, und so, dass das Gas nicht in die Flüssigkeit perlt. Der kritische Druck, ein Druck, bei dem die Lösung in die Poren eindringt, hängt direkt von dem zur Herstellung der Membran verwendeten Material, invers von der Porengröße der Membran und direkt von der Oberflächenspannung der in Kontakt mit der Gasphase stehenden Flüssigkeit ab. Hohlfasermembranen werden primär wegen der Fähigkeit, eine sehr hohe Packungsdichte mit derartigen Vorrichtungen zu erhalten, verwendet. Die Packungsdichte betrifft die Menge der verwendbaren Membranoberfläche pro Volumen der Vorrichtung. Sie betrifft die Zahl der Fasern, die in einer fertiggestellten Kontaktvorrichtung eingetopft sein können. Ferner können Kontaktvorrichtungen in Abhängigkeit davon, was in der speziellen Anwendung vorteilhafter ist, mit einer Zufuhr, die mit der inneren oder der äußeren Oberfläche in Kontakt steht, betrieben werden. Typische Anwendungen für Kontaktierungsmembransysteme sind die Entfernung gelöster Gase aus Flüssigkeiten, "Entgasen" oder die Zugabe einer gasförmigen Substanz zu einer Flüssigkeit. Beispielsweise wird Ozon zu sehr reinem Wasser gegeben, um Halbleiterwafer zu waschen.

[0010] Porenhaltige Kontaktvorrichtungsmembranen sind für viele Anwendungen bevorzugt, da sie einen höheren massentransfer als nichtporenhaltige Membranen aufweisen. Für Anwendungen mit Flüssigkeiten mit

niedrigen Oberflächenspannungen können kleinere Porengrößen mit höheren Drücken aufgrund ihrer Beständigkeit gegenüber Eindringen betrieben werden. Nicht porenhaltige Kontaktvorrichtungsmembranen sind in Fällen bevorzugt, in denen der Flüssigkeitsdampfdruck hoch ist oder wenn ein Betrieb bei hoher Temperatur den Dampfdruck erhöht. In diesen Fällen kann eine Verdampfung durch eine porenhaltige Membran zu einem wesentlichen Flüssigkeitsverlust führen. Nicht porenhaltige Membranen können auch bei Hochdruckanwendungen bevorzugt sein, wenn die Intrusion einer porenhaltigen Membran ein Problem sein könnte.

[0011] Membrankontaktvorrichtungen können auch bei Anwendungen verwendbar sein, wenn zusätzlich zu einem Phasentransfer einer Spezies von einem Zufuhrstrom in eine zweite Phase eine chemische Reaktion zwischen der Spezies und einem zweiten Reaktionsteilnehmer in der zweiten Phase gewünscht wird. Membrankontaktvorrichtungen ergeben eine hohe Oberfläche zum Massentransfer und halten das Produkt von dem Zufuhrstrom getrennt.

[0012] Z. Qi und E.L. Cussler (J. Membrane Sci. 23 (1985) 333-345) zeigen, dass der Membranwiderstand die Absorption von Gasen, wie Ammoniak, SO_2 und H_2S, in Natriumhydroxidlösungen kontrolliert. Dies scheint allgemein für Kontaktvorrichtungen, die mit starken Säuren und Basen als Absorptionsflüssigkeit verwendet werden, zu gelten. Für diese Anwendungen würde eine stärker porenhaltige Kontaktvorrichtungsmembran, wie eine mikroporenhaltige Membran, einen Vorteil bieten, da der Membranwiderstand verringert ist. Dies wäre praktikabel, wenn die Flüssigkeit nicht in die Poren eindringt und den Widerstand erhöht. Mit den in der vorliegenden Erfindung verwendeten Materialien sehr niedriger Oberflächenspannung wäre dies ohne eine Beschichtung der Oberfläche der Fasern mit einem Material niedriger Oberflächenspannung, was eine zusätzliche und komplexe Herstellungsverfahrensstufe ist, möglich.

[0013] Membrankontaktvorrichtungen weisen mehrere Vorteile gegenüber herkömmlichen Einrichtungen auf. Membrankontaktvorrichtungen weisen ein höhere Oberfläche pro Volumeneinheit als herkömmliche Füllkörperkolonnen auf. Noch wichtiger ist, dass Membrankontaktvorrichtungen durch hohe oder niedrige Durchflussraten nicht gestört werden und nicht an den oben für herkömmliche Kontaktvorrichtungen angegebenen Problemen leiden. Dies beruht auf der Tatsache, dass in Membrankontaktvorrichtungen die Durchflussraten unabhängig voneinander gesteuert werden können, da die getrennten Phasen in keinem physischen Kontakt stehen und den jeweiligen anderen Strom nicht beeinflussen können. Membrankontaktvorrichtungen weisen ferner den Vorteil auf, dass in dem Flüssigkeitsstrom unter geeigneten Betriebsbedingungen keine Blasen gebildet werden. Diese Vorteile sind bei wichtigen Anwendungen verwendbar.

[0014] Die Ozonbehandlung von Trinkwasser wird zunehmend in Betracht gezogen. Ozon hat die Fähigkeit, alle Viren zu beseitigen, und bildet keine Substanzen, wie Trihalogenmethane, die Nebenprodukte einer Chlorbehandlung sind, und natürliche Substanzen, wie Huminsäure oder Fulvosäure, die vorhanden sein können. Für Anwendungen, die eine kompakte Vorrichtung, beispielsweise an abgelegenen Orten, erfordern, ist die höhere Effizienz einer Membrankontaktvorrichtung gegenüber dem typischen Kleinblasendiffusor, der eine signifikante Wasser-Ozon-Tiefe erfodert, um wirksam zu sein, bevorzugt.

[0015] Bei dem Verfahren zur Herstellung integrierter Schaltungen wird ein Photoresistüberzug auf einen Siliconwafer gebrannt, der nach der Prozessierung entfernt werden muss. Oxidation ist ein häufig verwendetes Verfahren zur Reinigung der Wafer.

[0016] Das US-Patent Nr. 5 082 518 beschreibt ein Verfahren mit Schwefelsäure und einem Oxidationsmittel zur Reinigung von Halbleiterwafern. Ein Gasverteilungssystem, das eine Verteilerplatte mit Diffusionslöchern umfasst, verteilt Ozon direkt in einen Schwefelsäure enthaltenden Behandlungstank. Dieses System weist die Nachteile einer niedrigeren Absorptionseffizienz der Ozonabsorption in das Wasser aufgrund der gebildeten großen Ozonblasen auf. Die Kontaktvorrichtung der vorliegenden Erfindung weist die chemische Stabilität für einen direkten Betrieb in rauen Umgebungen auf und sie verbessert die Reinigungsreaktionseffizienz durch Zufuhr einer blasenfreien Ozonlösung.

[0017] Ohmi et al., J. Electrochem. Soc., Band 140, Nr. 3, März 1993, S. 804-810, beschreiben die Reinigung von Siliciumwafern von organischen Verunreinigungen bei Raumtemperatur mit ultrareinem Wasser mit injiziertem Ozon. Das US-Patent Nr. 5 464 480 zeigt, dass Ozon, das über entionisiertes Wasser von weniger als Umgebungstemperatur eindiffundierte, rasch und effektiv organische Materialien, wie einen Photoresist, von Wafern ohne die Verwendung von anderen Chemikalien entfernt. Es wird angenommen, dass die Senkung der Temperatur der Lösung eine so ausreichend hohe Ozonkonzentration in Lösung ermöglicht, dass im wesentlichen das gesamte organische Material auf dem Wafer zu unlöslichen Gasen oxidiert wird. Die Mittel zur Diffusion eines Gases können beliebige Mittel sein, die feine Blasen von Ozon oder anderen Gasen in dem Tank

ergeben und das Gas gleichförmig über den Tank verteilen.

[0018] In dem US-Patent Nr. 5 464 480 weisen die Blasen, die durch den Diffusor bereitgestellt werden, vorzugsweise zunächst etwa 25 bis etwa 24 μm als Durchmesser auf. Der Gasdiffusor besteht vorzugsweise aus einem Gemisch von Polytetrafluorethylen (PTFE) und Perfluoralkoxylvinylether. Durch Variieren der Temperatur und des Drucks, unter denen das Gemisch durch einschlägig bekannte Verfahren hergestellt wird, werden sowohl porenhaltige als auch nicht porenhaltige Bauelemente gebildet. Die undurchlässigen und durchlässigen Bauelemente bestehen vorzugsweise aus etwa 95 % PTFE und etwa 5 % Perfluoralkoxylvinylether. Die durchlässigen Elemente und undurchlässigen Elemente können durch eine beliebige Zahl von Verfahren verbunden werden, sofern das Ergebnis ein Verbundelement ist, das sich unter den Belastungen im Tank nicht löst. Vorzugsweise werden die Bauelemente durch Wärme miteinander versiegelt, wobei im wesentlichen die Bauelemente unter Verwendung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zusammengeschmolzen oder fusioniert werden. Sobald das durchlässige Bauelement gebildet ist, wird eine Einkerbung aus dem PTFE im oberen Bereich des Elements gebohrt. Der gebildete Diffusor weist größenordnungsmäßig etwa 100 000 Poren einer Größe von etwa 25 bis etwa 40 μm in Bezug auf den Durchmesser auf, durch die Gas in den Behandlungstank eindringen kann. Die Verwendung der Einkerbung in dem Diffusor macht es möglich, dass das Gas in den Tank als sehr feine Blasen diffundiert.

[0019] Bei Anwendungen für die Halbleiterherstellungsindustrie ergibt eine Vorrichtung, die homogenes blasenfreies Ozon, das in ultrareinem Wasser gelöst ist, zuführte, wirksamere Oxidationsreaktionen, da die Reaktion nicht an den Blasen lokalisiert ist. Je stärker homogen eine Lösung ist, eine desto gleichförmigere Reinigungsreaktion ergibt sie. Ferner ergibt das bei Hohlfaservorrichtungen inhärente hohe Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ein kompaktes System, das für Halbleiteroperationen geeignet ist.

[0020] Gelöster Sauerstoff in ultrareinem Wasser ist ein weiteres Problem bei der Herstellung von Halbleitervorrichtungen. Eine Sauerstoffentfernung auf weniger als 1 part per billion (ppb) ist erforderlich, um unkontrolliertes Oxidwachstum zu verhindern. Potentielle Probleme in Verbindung mit unkontrolliertem Oxidwachstum sind die Verhinderung von epitaktischem Aufwachsen bei niedriger Temperatur, die Verringerung einer genauen Kontrolle von Gate-Oxidfilmen und ein erhöhter Kontaktwiderstand für Durchgangslöcher. Dieses unkontrollierte Wachstum kann durch Austreiben von gelöstem Sauerstoff auf weniger als 1 ppb aus dem bei dem Herstellungsverfahren verwendeten ultrareinen Wasser überwunden werden. Die hohe Packungsdichte und Sauberkeit in Verbindung mit einer Kontaktvorrichtung eines vollständig perfluorierten thermoplastischen Polymers sind Vorteile bei derartigen Anwendungen.

[0021] Das US-Patent Nr. 5 670 094 stellt ein Verfahren zur Herstellung von oxidiertem Wasser bereit, wobei ein druckbeaufschlagtes Ozongas durch einen Ozonator des elektrischen Entladungstyps erzeugt wird, in zu behandelndem Wasser über eine Hohlfasermembran gelöst wird, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Wasserdruck im Inneren der Membran höher als der Druck des Ozongases, das der Außenseite der Hohlfasermembran zugeführt wird, ist, um zu verhindern, dass winzige Blasen und Verunreinigungen in das zu behandelnde Wasser gemischt gelangen können, und die Ozonkonzentration in dem behandelten Wasser auf der Basis der Konzentration des Ozongases gesteuert wird. Dieses Bezugsverfahren offenbart nur PTFE-Membranen und es betrachtet nicht die Verwendung einer Kontaktvorrichtung eines vollständig perfluorierten thermoplastischen Polymers.

[0022] Im Handel erhältliche Hohlröhrenkontaktvorrichtungen aus vollständig PTFE werden als "Hohlröhren" bezeichnet, wahrscheinlich deshalb, weil sie relativ groß sind. Das Patent JP-A-7213880 offenbart das Faserherstellungsverfahren zur Herstellung von Verbund-PTFE-Hohlröhren für Ozonisierungsanwendungen. Die erste Stufe dieses Verfahrens umfasst das Extrudieren einer PTFE-Paste, die aus einem Gemisch von PTFE-Pulver und Schmiermitteln abgeleitet ist. Nach Bildung der Röhre werden die Schmiermittel extrahiert und das Pulver zu einer leicht porenhaltigen festen PTFE-Röhre gesintert. Die Röhre wird dann längsgestreckt, um sie porenhaltig zu machen. Dies ist verschieden von typischen PTFE-Flachfolienmembranen, die durch ein ähnliches Verfahren hergestellt wurden. Zur Erzeugung wirklich feiner mikroporenhaltiger Strukturen, die durch ein Knoten-Fibrillen-Netzwerk gekenzeichnet sind, werden die meisten PTFE-Membranen durch biaxiales Recken hergestellt. Für Hohlfasern wären das äquivalente Verfahren das radiale Strecken bzw. Recken der Faser. Wahrscheinlich wegen der Undurchführbarkeit einer derartigen Stufe fehlt diese radiale Reckstufe bei dem offenbarten Verfahren. Infolgedessen sind die Poren bei dieser Röhre nur "halb ausgebildet", d.h. sie erreichen nicht das "Knoten-Fibrillen-Netzwerk" einer Flachfolienmembran. Zur Kompensation dieses Mangels durchlief die Röhre eine zweite Stufe der Lamination einer regulären mikroporenhaltigen Flachfolienmembran oben auf der äußeren Oberfläche der porenhaltigen Röhre. Diese Stufe umfasst die Lamination eines langen schmalen Streifens einer mikroporenhaltigen PTFE-Membran spiralförmig auf die Oberfläche der Röhren. Dies ist ein

mühseliger arbeitsaufwendiger Prozess. Auch kann bei einer auf die Außenseite der Hohlröhre laminierten Membran der Widerstand gegenüber einem Massentransfer im Strom der Röhrenseite in Fällen, in denen das Fluidum teilweise in die Trägerschicht eindringt, höher sein. Diese Anordnung vermindert das Potential der Verwendung der Membran als Sperre zur Trennung der zwei Fluidphasen. Diese Mängel werden mit den Hohlfasermembranen der vorliegenden Erfindung überwunden.

[0023] Ein Vorteil für Kontaktierungsapplikationen besteht darin, dass die sehr niedrige Oberflächenspannung dieser perfluorierten Polymere die Verwendung mit Flüssigkeiten niedriger Oberflächenspannung ermöglicht. Beispielsweise können stark korrodierende Entwickler, die in der Halbleiterherstellungsindustrie verwendet werden, die Oberflächenspannung verringernde Additive, wie grenzflächenaktive Mittel, enthalten. Diese Entwickler können mit typischen mikroporenhaltigen Membranen nicht entgast werden, da die Flüssigkeit in die Poren bei den verwendeten Drücken eindringt und diese durchdringt, wodurch ein Lösungsverlust und übermäßiges Verdampfen bewirkt werden. Ferner würde Flüssigkeit, die die Poren füllt, stark zum Massentransferwiderstand des Gastransports beitragen. Das US-Patent Nr. 5 749 941 beschreibt, wie herkömmliche Hohlfasermembranen aus Polypropylen oder Polyethylen nicht bei Kohlendioxid- oder Schwefelwasserstoffabsorption in wässrige Lösungen, die ein organisches Lösemittel enthalten, ohne die Verwendung eines Lösungsadditivs zur Verhinderung einer Leckage verwendet werden können. Während Polytetrafluorethylen (PTFE)-Membranen bei diesen Anwendungen vermutlich wegen ihrer geringeren Oberflächenspannung funktionieren, sind sie schwierig zu Hohlfasern weiterzuverarbeiten. Die Membranen der vorliegenden Erfindung bestehen aus Polymeren mit zu PTFE ähnlichen Oberflächenspannungseigenschaften und sie werden leichter zu Hohlfasermembranen eines kleinen Durchmessers verarbeitet.

[0024] Die WO 9853894 beschreibt ein Verfahren zur Bildung von kompakten verschmutzungsbeständigen Gasfiltern mit hohem Durchfluss durch Auftragung einer durchgehenden ultradünnen Schicht eines nicht porenhaltigen gasdurchlässigen Polymers auf einer Filteroberfläche durch In-Kontakt-Bringen von einer Seite eines mikroporenhaltigen Substrats mit einer verdünnten Beschichtungslösung eines Polymers, vorzugsweise eines amorphen Polymers von Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol, das hydrophob und oleophob ist. Die Substratporengröße filtriert Polymer aus der Lösung, wenn Lösung durchfließt, wobei eine ultradünne Polymerschicht zurückbleibt. Das Verfahren ist zur Beschichtung von Folien- und Hohlfasersubstraten, insbesondere in Modulen zusammengebauten mehreren Hohlfasern verwendbar. Diese Membranen wurden als für Kontaktvorrichtungsanwendungen verwendbar beschrieben (S. Nemser, Arbeit, die beim 1998 North American Membrane Society Meeting präsentiert wurde). Dieses Verfahren erfordert eine getrennte und komplexe Beschichtungsstufe zur Bildung einer nicht porenhaltigen Kontaktvorrichtungsfaser. Ferner wird eine Kontaktvorrichtung eines vollständig perfluorierten thermoplastischen Polymers nicht beschrieben.

[0025] Die EP-A-0 855 212 offenbart ein Hohlfasermembranmodul, das ein Modulgehäuse und ein Hohlfasermembranbündel, das eine Mehrzahl von Hohlfasermembranen umfasst, umfasst, wobei mindestens ein Ende des Bündels an das Modulgehäuse gebunden und an diesem fixiert ist, wobei die Bindungsbereiche des Hohlfasermembranbündels und des Modulgehäuses ein Harz des Silicontyps umfassen, und wobei mindestens einer der Bindungsbereiche, eine Verstärkungsrippe zur Verstärkung der Bindungsbereiche, direkt an dem Modulgehäuse fixiert ist. Gemäß dem beschriebenen Hohlfasermembranmodul werden eine Membranfiltrationsbehandlung von ozonhaltigem Wasser über einen langen Zeitraum und das wiederholte Waschen mit ozonhaltigem Wasser ermöglicht.

Kurze Zusammenfassung der Erfindung

[0026] Die vorliegende Erfindung stellt eine Fluid/Fluid-Phasenkontaktvorrichtung gemäß Anspruch 1 bereit. Bevorzugte Ausführungsformen der Kontaktvorrichtung sind in den Ansprüchen 2 bis 12 beschrieben. Ferner stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Fluid/Fluid-Phasenkontaktvorrichtung gemäß Anspruch 13 bereit.

[0027] In einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine stark asymmetrische Hohlfaser eines perfluorierten thermoplastischen Polymers als die Barriere verwendet. Die Membran besteht aus einer eine Oberflächenschicht aufweisenden Oberfläche an einem Durchmesser und einer porenhaltigen Oberfläche an dem anderen Durchmesser. Vorzugsweise liegen die Poren der porenhaltigen, eine Oberflächenschicht aufweisenden Oberfläche im Bereich von 0,001 µm bis 0,05 µm. Die kleinere Poren enthaltende, eine Oberflächenschicht aufweisende Oberfläche der asymmetrischen Membran ist dafür geplant, dass sie zum Flüssigkeitsstrom weist und den höchsten Widerstand gegenüber Flüssigkeitsintrusion bietet. Die dünne Haut bietet geringen Diffusionswiderstand, und dennoch bieten die kleinen Poren den höchsten Intrusionswiderstand. Ferner weist die perfluorierte Oberfläche eine niedrige Grenzflächenenergie auf, was den Widerstand gegenüber

Flüssigkeitsintrusion weiter erhöht.

[0028] In einer zweiten Ausführungsform wird eine mikroporenhaltige Hohlfasermembrane eines perfluorierten thermoplastischen Polymers als die Barriere verwendet. Diese Membranen sind bei Anwendungen verwendbar, bei denen der Membranwiderstand gegenüber Massentransfer bestimmend sein kann oder die Flüssigkeitsintrusion in die Poren ein geringeres Problem ist.

[0029] In einer dritten Ausführungsform ist die eine Oberflächenschicht aufweisende Oberfläche der Hohlfasermembran eines perfluorierten thermoplastischen Polymers nicht porenhaltig.

[0030] Die Erfindung stellt eine Kontaktvorrichtung einer Hohlfasermembran eines vollständig perfluorierten thermoplastischen Polymers mit einstückigen Endstrukturen mit einer hohen Packungsdichte und der Fähigkeit zum Betrieb mit Flüssigkeiten mit einer Grenzflächenspannung von größer als 20 mN/m bei 20°C bereit. Ein Herstellungsverfahren für die Kontaktvorrichtung wird bereitgestellt und beschrieben.

[0031] Die Kontaktvorrichtung besteht aus einem Bündel von im wesentlichen parallelen Hohlfasermembranen, die an beiden Enden eingetopft sind und eine einstückige Endstruktur bzw. einstückige Endstrukturen mit dem die Fasern enthaltenden Gehäuse aufweisen. Die Hohlfasermembranen eines perfluorierten thermoplastischen Polymers gemäß dieser Erfindung bestehen aus Polymeren, wie Poly(tetrafluorethylen-co-perfluor(alkylvinylether)), Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) oder Gemischen derselben. Die Kontaktvorrichtung weist Fluidumeinlässe und Auslassverbindungen für die zwei, in Kontakt zu bringenden Fluida auf. Wie in Fig. 1 erläutert ist, tritt Fluidum **1** in die Kontaktvorrichtung **2** über die Faserlumina **3** durch die Verbindung **10** ein, es durchquert das Innere der Konaktvorrichtung, während es sich in den Lumina befindet, wo es von Fluidum **2** durch die Membran getrennt ist, und es tritt aus der Kontaktvorrichtung über die Faserlumina an der Verbindung **20** aus. Das Fluidum **2** tritt in das Gehäuse über die Verbindung **30** ein und es füllt im wesentlichen den Raum zwischen der Innenwand des Gehäuses und dem äußeren Durchmesser der Fasern und es tritt über die Verbindungsvorrichtung **40** aus.

[0032] In der ersten Ausführungsform sind die Fasern asymmetrische, eine Oberflächenschicht aufweisende Membranen mit einer porenhaltigen, eine Oberflächenschicht aufweisenden Oberfläche an einem Durchmesser und einer porenhaltigen Oberfläche an dem anderen Durchmesser, während die Faserwand zwischen diesen eine porenhaltige Struktur umfasst. Das Verfahren zur Herstellung einer Kontaktvorrichtung der ersten Ausführungsform aus asymmetrischen, eine Oberflächenschicht aufweisenden perfluorierten thermoplastischen Polymeren verwendet Hohlfasermembranen, die durch das Verfahren gemäß der Beschreibung in der gleichzeitig anhängenden US-Patentanmeldung 60/117 854, eingereicht am 29. Januar 1999, hergestellt wurden. Zur Verwendung mit Flüssigkeit an dem Lumen der Flüssigkeit wird der Innendurchmesser mit einer Oberflächenschicht versehen und zur Verwendung mit Flüssigkeit an der äußeren oder Hülleseite der Fasern wird der Außendurchmesser der Fasern mit einer Oberflächenschicht versehen. Die eingetopften Fasern sind eng beabstandet, ohne eine Faserüberkreuzung oder aneinander stoßende Fasern, so fest, dass sie durch den Flüssigkeits- oder Gasstrom nicht auseinandergezogen werden können. Für einen Flüssigkeitsstrom im Lumen, was der bevorzugte Betriebsmodus zur Flüssigkeit/Gas-Kontaktierung ist, müssen die Fasern nicht gleichförmig voneinander beabstandet sein. Dies vereinfacht das Verfahren zur Herstellung der Kontaktvorrichtung.

[0033] In der zweiten Ausführungsform werden mikroporenhaltige Hohlfasermembranen eines perfluorierten thermoplastischen Polymers durch ein Verfahren hergestellt, das in der Patentanmeldung 60/117 852, eingereicht am 29. Januar 1999, offenbart ist. Äquivalente Membranen, die durch ein anderes Verfahren hergestellt wurden, können ebenfalls verwendet werden. Bevorzugte Polymere sind perfluorierte thermoplastische Polymere, insbesondere Poly(tetrafluorethylen-co-perfluor(alkylvinylether)) (Poly(PTFE-CO-PFVAE)), Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP) oder Gemische dieser Polymere, die in einem Lösemittel gelöst werden, wobei eine Lösung erhalten wird, die eine obere kritische Lösungstemperatur aufweist, und die, wenn die Lösung gekühlt wird, sich in zwei Phasen durch Flüssig/Flüssig-Phasentrennung auftrennt. Teflon® PFA ist ein Beispiel für einen Poly(tetrafluorethylen-co-perfluor(alkylvinylether)), wobei das Alkyl primär oder vollständig die Propylgruppe ist. FEP Teflon® ist ein Beispiel für Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen). Beide werden von DuPont, Wilmington, DE, hergestellt. Neoflon® PFA (Daikin Industries) ist ein zu PFA Teflon® von DuPont ähnliches Polymer. Ein Poly(tetrafluorethylen-co-perfluor(alkylvinylether))-Polymer, wobei die Alkylgruppe primär Methyl ist, ist in US-Patent 5 463 006 beschrieben. Ein bevorzugtes Polymer ist Hyflon® POLY(PTFE-CO-PFVAE) 620, das von Ausimont USA, Inc., Thorofare, NJ, erhältlich ist.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Alkyl des Poly(tetrafluorethylen-co-perfluor(alkylvinyle-

ther)) aus der Gruppe von Propyl, Methyl und Gemischen von Methyl und Propyl ausgewählt.

[0035] In einer dritten Ausführungsform werden die Bedingungen der Membranherstellung der ersten Ausführungsform so angepasst, dass eine eine Oberflächenschicht aufweisende asymmetrische Membran mit einer nicht porenhaltigen Haut hergestellt wird.

[0036] Ein bevorzugtes Verfahren ist die Erhöhung der Polymermenge, die in der zur Herstellung der Membranen verwendeten Lösung verwendet wird.

[0037] Die Fasern werden durch ein Thermally Induced Phase Separation (TIPS)-Verfahren hergestellt, wobei ein Polymer in einem Lösemittel bei hohen Temperaturen gelöst wird und durch eine ringförmige Düse in ein Kühlbad extrudiert wird. Die erhaltene Gelfaser wird als kontinuierliche Rohrschlange auf einen Stahlrahmen aufgewickelt, wobei die Fasern im wesentlichen parallel sind und sich nicht berühren. Der Rahmen und die Rohrschlange werden in ein Extraktionsbad gegeben, um das Lösemittel von der Gelfaser zu entfernen. Nach der Extraktion werden die Fasern auf dem Rahmen 24 h angelassen und dann gekühlt. Die Fasern werden von dem Rahmen entfernt und die flache Faserschlange wird erneut getempert, um die Fasern zu relaxieren und ein Schrumpfen in der Eintopf- und Bindungsstufe zu verhindern. Die Fasern werden aus dem Temperofen entfernt und gekühlt. Sie werden dann zu einem zylindrischen Bündel zusammengenommen und in einer einzigen Stufe eingetopft und gebunden.

[0038] Das Eintopfen ist ein Verfahren zur Bildung einer Rohrplatte mit flüssigkeitsdichten Abdichtungen rings um jede Faser. Die Rohrplatte oder der Topf trennt das Innere der fertigen Kontaktvorrichtung von der Umgebung. Der Topf wird mit dem Gehäusegefäß in der vorliegenden Erfindung thermisch verbunden, wobei eine einstückige Endstruktur produziert wird. Die einstückige Endstruktur umfasst den Bereich des Faserbündels, der in einem eingetopften Ende enthalten ist, den Topf und den Endbereich des perfluorierten thermoplastischen Gehäuses, dessen innere Oberfläche mit dem Topf kongruent und an diesem gebunden ist. Durch die Bildung einer einstückigen Struktur wird eine robustere Kontaktvorrichtung produziert, bei der eine geringere Wahrscheinlichkeit einer Leckbildung oder eines anderen Defekts an der Grenzfläche des Topfes und des Gehäuses besteht. Das Eintopf- und Bindungsverfahren ist eine Anpassung des Verfahrens gemäß der Beschreibung in WO-A-00/44480.

[0039] Das Eintopfen und die Bindung erfolgen in einer einzigen Stufe. Ein externer Heizblock wird zum Eintopfen von einem Ende auf einmal verwendet. Die perfluorierten thermoplastischen Endabdichtungen bestehen vorzugsweise aus Poly(tetrafluorethylen-co-perfluor(alkylvinylether)) mit einem Schmelzpunkt von 250°C bis 260°C. Ein bevorzugtes Eintopfmaterial ist das Harz Hyflon® 940 AX von Ausimont USA INc., Thorofare, NJ. Ein Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) einer niedrigen Viskosität mit niedrigen Schmelzendetemperaturen gemäß der Beschreibung in US-Patent 5 266 639 ist ebenfalls geeignet. Das Verfahren umfasst das Erhitzen des Eintopfmaterials in einem Heiztiegel bei etwa 275°C, bis die Schmelze klar wird und frei von eingefangenen Blasen ist. Eine Vertiefung wird in dem geschmolzenen Pool des Eintopfmaterials hergestellt, die als Vertiefung über einen ausreichenden Zeitraum verbleibt, um das Faserbündel und das Gehäuse am Ort zu positionieren und zu fixieren. Anschließend füllt sich die Vertiefung mit dem geschmolzenen thermoplastischen Material in einem durch die Schwerkraft angetriebenen Strom.

[0040] Einstückige Endstrukturen, was bedeutet, dass die Fasern und der Topf mit dem Gehäuse unter Bildung einer einzigen Einheit, die nur aus perfluorierten thermoplastischen Materialien besteht, verbunden sind, werden durch zunächst Vorbehandeln der Oberflächen beider Enden des Gehäuses vor der Eintopf- und Bindungsstufe vorbereitet. Dies wird durch Schmelzverbindung des Eintopfmaterials mit dem Gehäuse erreicht. Die inneren Oberflächen an beiden Enden des Gehäuses werden bis nahe zum Schmelzpunkt oder unmittelbar zum Schmelzpunkt erhitzt und unmittelbar darauf in einen Tiegel, der pulverförmiges (Poly(PTFE-CO-PFVAE))-Eintopfharz enthält, getaucht. Da die Oberflächentemperatur des Gehäuses höher als der Schmelzpunkt der Eintopfharze ist, wird das Eintopfharz dann an das Gehäuseharz geschmolzen – ein Zustand, damit eine Bindung erfolgt. Das Gehäuse wird dann entnommen und mit einer Heizkanone poliert, um etwaiges überschüssiges nicht geschmolzenes Pulver zu schmelzen. Ohne diese Vorbehandlungsstufe lösen sich die Gehäuseoberflächen häufig von den Eintopfoberflächen wegen des Fehlens einer Vermischung der zwei Harze ab.

[0041] Die einstückige(n) Endstruktur(en) werden zerschnitten und das Lumen der Fasern wird freigelegt. Die eingetopften Oberflächen werden dann des weiteren unter Verwendung einer Heizkanone poliert, um etwaige verschmierte oder rau eingetopfte Oberflächen abzuschmelzen. Eine Lötkanone kann zum lokalen Aufschmelzen und zur Reparatur defekter Stellen, manchmal unter Zuhilfenahme eines Tropfens von geschmolzenem

Harz verwendet werden.

Beschreibung der Zeichnungen

[0042] Fig. 1 ist eine Illustration einer Hohlfasermembrankontaktvorrichtung.

[0043] Fig. 2a ist eine Illustration einer um einen Rahmen gewickelten Hohlfasermembran.

[0044] Fig. 2b ist eine Illustration, die eine flache rechteckige Rohrschlange einer Hohlfasermembran zeigt.

[0045] Fig. 3 ist eine Illustration einer flachen rechteckigen Rohrschlange, die zu einem zylindrischen Faserbündel geformt wurde.

[0046] Fig. 4 zeigt die Ergebnisse von Entgasungstests, die gemäß der Beschreibung in Beispiel 3 durchgeführt wurden.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0047] Die asymmetrische, eine Oberflächenschicht aufweisende Hohlfasermembran wird durch das Verfahren gemäß der Beschreibung in der gleichzeitigen US-Patentanmeldung 60/117 854, die am 29. Januar 1999 eingereicht wurde, hergestellt. Das Verfahren beruht auf dem Termally Induced Phase Separation (TIPS)-Verfahren zur Herstellung porenhaltiger Strukturen und Membranen. Ein Gemisch aus Pellets eines perfluorierten thermoplastischen Polymers, die üblicherweise zu einer geringeren Größe als sie vom Hersteller geliefert wurden, von 100 bis 1000 µm, vorzugsweise 300 µm, gemahlen waren, noch besser als Pulver geliefert oder zu einem Pulver gemahlen waren, und einem Lösemittel, beispielsweise einem Chlortrifluorethylenoligomer, wird zunächst zu einer Paste oder pastenähnlichen Konsistenz gemischt. Das Polymer umfasst etwa 12 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-%, des Gemischs. Bevorzugte Polymere sind perfluorierte thermoplastische Polymere, insbesondere Poly(tetrafluorethylen-co-perfluor(alkylvinylether)) (Poly(PTFE-CO-PFVAE)) oder Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP) oder Gemische dieser Polymere, die in einem Lösemittel gelöst werden, wobei eine Lösung erhalten wird, die eine obere kritische Lösungstemperatur aufweist und die sich, wenn die Lösung gekühlt wird, in zwei Phasen durch Flüssig/Flüssig-Phasentrennung auftrennt. PFA Teflon® ist ein Beispiel für einen Poly(tetrafluorethylen-co-perfluor(alkylvinylether)), worin das Alkyl primär oder vollständig die Propylgruppe ist. FEP Teflon® ist ein Beispiel für Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen). Beide werden von DuPont hergestellt. Neoflon™ PFA (Daikin Industries) ist ein zu PFA Teflon® von DuPont ähnliches Polymer. Ein Poly(tetrafluorethylen-co-perfluor(alkylvinylether))-Polymer, worin die Alkylgruppe primär Methyl ist, ist in US-Patent 5 463 006 beschrieben. Ein bevorzugtes Polymer ist Hyflon® POLY(PTFE-CO-PFVAE) 620, erhältlich von Ausimont USA, Inc., Thorofare, NJ.

[0048] Das Lösemittel wird so gewählt, dass die Membranbildung eher durch Flüssig/Flüssig- als durch Fest/Flüssig-Phasentrennung erfolgt, wenn die Lösung extrudiert und gekühlt wird. Bevorzugte Lösemittel sind gesättigte Polymere mit niedrigem Molekulargewicht von Chlortrifluroethylen. Ein bevorzugtes Lösemittel ist HaloVac® 60 von Halocarbon Products Corporation, River Edge, NJ. Die Wahl des Lösemittels wird durch die Fähigkeit des Lösemittels, das Polymer bei Erhitzen zu lösen, wobei eine Lösung einer oberen kritischen Lösungstemperatur gebildet wird, wobei es jedoch bei dieser Temperatur nicht übermäßig siedet. Die Faserextrusion wird als Spinnen bezeichnet und die extrudierte Faserlänge vom Düsenausgang zur Aufnahmestation wird als die Spinnstrecke bezeichnet. Die Paste wird in einen erhitzten Extruderzylinder abgemessen, wo die Temperatur über die obere kritische Lösungstemperatur erhöht wird, so dass Auflösung erfolgt. Für auf der Innenseite einer Oberflächenschicht aufweisende Hohlfasermembranen wird die homogene Lösung dann durch eine ringförmige Düse direkt in ein flüssiges Kühlbad ohne Luftzwischenraum extrudiert. Der Lumendurchmesser wird mit einem konstanten Gasdruck beibehalten. Das flüssige Kühlbad wird bei einer Temperatur unter der oberen kritischen Lösungstemperatur der Polymerlösung gehalten. Die bevorzugte Badflüssigkeit ist kein Lösemittel für das thermoplastische Polymer, selbst bei der Extrusionstemperatur. Beim Abkühlen erfährt die erhitzte und geformte Lösung eine Phasentrennung und es bildet sich eine Gelfaser. Die Düsenspitze wird für vertikales Spinnen leicht untergetaucht, d.h. die Spinnstrecke fällt nach unten in der Richtung eines freifallenden Körpers. Für horizontales Spinnen, wobei die Spinnstrecke direkt in horizontaler Haltung austritt und mehr oder weniger in dieser Ebene bis mindestens zur ersten Leitwalze gehalten wird, wird eine speziell gestaltete Düse verwendet. Die Düse ist fest gegen eine isolierte Wand positioniert, wobei die Düsenspitze durch eine Öffnung mit einer flüssigkeitsdichten Abdichtung in der Isolatorwand dringt. Eine Mulde für einen Kühlflüssigkeitsstrom ist in einer Vertiefung auf der entgegengesetzten Seite der Isolierwand derart platziert, dass der Düsennasenauslass in einem untergetauchten Zustand gehalten wird. Kühlflüssigkeit fließt in die Mulde und läuft

in einen Bereich geringerer Tiefe der Mulde über, wobei der Düsennasenauslass in einem Kühlflüssigkeitsstrom untergetaucht gehalten wird. Bei sowohl dem vertikalen als auch dem horizontalen Verfahren werden eine Verstärkungsheizvorrichtung und ein Temperatursteuermittel zum kurzen Erhöhen der Lösungstemperatur an der Düsenspitze zur Verhinderung eines vorzeitigen Abkühlens verwendet. In einer anschließenden Stufe wird das Lösungslösemittel durch Extraktion entfernt und die gebildete Hohlfasermembran unter Einspannen, um Schrumpfen und Zusammensinken der Membran zu verhindern, getrocknet. Optional kann die getrocknete Faser bei 200°C bis 300°C wärmegehärtet werden. Vorzugsweise wird die Faser unter Einspannen bei einer Temperatur nahe der Schmelztemperatur der Faser, die für das bevorzugte Polymer dieser Erfindung im Bereich von 270°C bis 290°C, vorzugsweise 275°C bis 285°C liegt, wobei der am stärksten bevorzugte Bereich von 278°C bis 282°C reicht, wärmegehärtet oder geglüht. Um das Schrumpfen während des Eintropfens zu minimieren, ist eine zweite Glühstufe ohne Einspannen bei ähnlichen Temperaturen eine bevorzugte Stufe. Die Glühzeiten für diese Stufen betragen 6 bis 48 h, vorzugsweise 18 bis 30 h.

[0049] In der Erfindung gemäß der Beschreibung in USSN 60 117 854 wird eine gesteuerte Verdampfung des Lösemittels von mindestens einer Oberfläche des Hohlfaser, wenn diese aus der Düsenspitze austritt, mit höheren Polymerfeststofflösungen und dem Tauchextrusionsverfahren kombiniert, wobei am Innendurchmesser eine Oberflächenschicht aufweisende, asymmetrische porenhaltige Hohlfasermembranen aus perfluorierten thermoplastischen Polymeren produziert werden. Für diese Ausführungsform wird das Lumen mit einem konstanten Druck eines Gases, das kontinuierlich dem Innendurchmesser des Lumens zugeführt wird, beibehalten. Bei dieser Ausführungsform verdampft das überhitzte Lösemittel im Inneren des Lumens, sobald es aus der Düse austritt. Der Lösemittelverlust bewirkt eine oberflächliche Erhöhung der Feststoffkonzentration an der inneren Lumenoberfläche. Wenn die Schmelze gequencht wird, wird an der Lumenoberfläche eine sehr dünne Haut gebildet, während der Rest der Membran eine mikroporenhaltige Struktur aufgrund von deren Eintauchen in ein Kühl- oder Quenchbad bildet, was das Porogen daran hindert, von der äußeren Oberfläche sehr rasch zu verdampfen, und die Bildung einer Haut an der äußeren Oberfläche verhindert.

[0050] Zur Herstellung einer asymmetrischen, eine Oberflächenschicht aufweisenden perfluorierten thermoplastischen Hohlfasermembran mit der Oberflächenschicht an der äußeren Oberfläche wird das oben beschriebene Verfahren so angepasst, dass das Lumen mit einer Flüssigkeit gefüllt wird, um ein Verdampfen an der inneren Oberfläche zu verhindern, und die äußere Oberfläche in einem sehr kurzen Luftzwischenraum der Atmosphäre ausgesetzt wird, bevor sie in das Kühlbad eintritt. Die das Lumen füllende Flüssigkeit kann eine Flüssigkeit sein, die während des Extrusionsverfahrens nicht siedet oder übermäßig verdampft. Bevorzugte Flüssigkeiten sind ein Mineralöl, Siliconöl und Dioctylphthalat, wobei die günstigste Flüssigkeit ein gesättigtes Chlortrifluorkohlenwasserstoffpolymer mit niedrigem Molekulargewicht ist.

[0051] Zur Herstellung einer perfluorierten thermoplastischen mikroporenhaltigen Hohlfasermembran werden die Lehren der US-Patenanmeldung des Aktenzeichens 60/117 852, eingereicht am 29. Januar 1999, verwendet. Gegenstand dieser Anmeldung sind hautfreie, porenhaltige Hohlfasermembranen mit hohem Durchsatz, insbesondere mikroporenhaltige Membranen, aus perfluorierten thermoplastischen Polymeren, insbesondere Poly(tetrafluorethylen-co-perfluor(alkylvinylether)) (Poly(PTFE-CO-PFVAE)) oder Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP) oder Gemische dieser Polymere.

[0052] Ein Verfahren zur Herstellung dieser Membranen wird bereitgestellt. Das Verfahren beruht auf dem Thermally Induced Phase Separation (TIPS)-Verfahren zur Herstellung porenhaltiger Strukturen und Membranen. Ein Gemisch aus Polymerpellets, die üblicherweise zu einer kleineren Größe als der vom Hersteller gelieferten, von 100 bis 1000 µm, vorzugsweise 300 µm, gemahlen sind, vorzugsweise als Pulver geliefert oder zu einem Pulver gemahlen sind, und einem Lösemittel, wie einem Chlortrifluorethylenoligomer, wird zunächst zu einer Paste oder pastenähnlichen Konsistenz gemischt. Das Polymer umfasst zwischen 12 und 35 Gew.-% des Gemischs. Das Lösemittel wird so gewählt, dass die Membranbildung eher durch Flüssig/Flüssig- als Fest/Flüssigphasentrennung erfolgt, wenn die Lösung extrudiert und gekühlt wird. Bevorzugte Lösemittel sind gesättigte Chlortrifluorethylenpolymere mit niedrigem Molekulargewicht. Ein bevorzugtes Lösemittel ist Halo-Vac® 60 von Halocarbon Products Corporation, River edge, N.J.. Die Wahl des Lösemittels wird durch die Fähigkeit des Lösemittels, das Polymer bei Erhitzen zu lösen, wobei eine Lösung einer oberen kritischen Lösungstemperatur gebildet wird, das jedoch bei dieser Temperatur nicht übermäßig siedet, diktiert. Die Faserextrusion wird als Spinnen bezeichnet und die Länge einer extrudierten Faser vom Düsenausgang zur Aufnahmestation wird als die Spinnstrecke bezeichnet. Die Paste wird in einen erhitzten Extruderzylinder abgemessen, wo die Temperatur auf über die obere kritische Lösungstemperatur erhöht wird, so dass Auflösung erfolgt. Die homogene Lösung wird dann durch eine ringförmige Düse direkt in ein flüssiges Kühlbad ohne Luftzwischenraum extrudiert. Das flüssige Kühlbad wird bei einer Temperatur unter der oberen kritischen Lösungstemperatur der Polymerlösung gehalten. Die bevorzugte Badflüssigkeit ist kein Lösemittel für das thermoplas-

tische Polymer, selbst bei der Extrusionstemperatur. Beim Abkühlen erfährt die erhitzte und geformte Lösung Phasentrennung und es bildet sich eine Gelfaser. Die Düsenspitze wird für vertikales Spinnen leicht untergetaucht, d.h. die Spinnstrecke fällt nach unten in der Richtung eines freifallenden Körpers. Für horizontales Spinnen, wobei die Spinnstrecke direkt in horizontaler Haltung austritt und mehr oder weniger in dieser Ebene bis mindestens zur ersten Leitwalze gehalten wird, wird eine speziell gestaltete Düse verwendet. Die Düse wird fest gegen eine isolierte Wand positioniert, wobei die Düsenspitze durch eine Öffnung mit einer flüssigkeitsdichten Abdichtung in der Isolatorwand dringt. Eine Mulde für einen Kühlflüssigkeitsstrom befindet sich in einer Vertiefung auf der entgegengesetzten Seite der Isolierwand derart, dass der Düsennasenausgang in einem untergetauchten Zustand gehalten wird. Kühlflüssigkeit fließt in die Mulde und läuft in einen Bereich einer geringeren Tiefe der Mulde über, wobei der Düsennasenauslass in einem Kühlflüssigkeitsstrom untergetaucht gehalten wird. Bei sowohl dem vertikalen als auch dem horizontalen Verfahren werden eine Verstärkungsheizvorrichtung und ein Temperatursteuermittel zum kurzen Erhöhen der Lösungstemperatur an der Düsenspitze, um vorzeitiges Kühlen zu verhindern, verwendet. In einer anschließenden Stufe wird das Auflösungslösemittel durch Extraktion entfernt und die gebildete Hohlfasermembran unter Einspannen zur Verhinderung von Schrumpfen und Zusammensinken der Membran getrocknet. Optional kann die getrocknete Faser bei 200°C bis 300°C wärmegehärtet werden.

[0053] Das Eintopfverfahren ist in WO-A-00/44480 beschrieben. Diese Anmeldung beschreibt ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung eines Filterelements von perfluorierten thermoplastischen Hohlfasermembranen, die mit einem perfluorierten thermoplastischen Polymer eingetopft sind. Das Verfahren umfasst das vertikale Platzieren einer Portion eines Bündels von Hohlfasermembranlängen mit mindestens einem geschlossenen mit dem geschlossenen Ende in eine temporäre Vertiefung, die in einen in einem Behälter gehaltenen Pool eines geschmolzenen thermoplastischen Polymers gemacht wurde, das Halten der Faserlängen in einer festgelegten vertikalen Position, das Halten des thermoplastischen Polymers in einem geschmolzenen Zustand derart, dass es in die temporäre Vertiefung rings um die Fasern und vertikal an den Fasern hinauf fließt, wobei die Zwischenräume zwischen Fasern mit dem thermoplastischen Polymer vollständig gefüllt werden. Eine temporäre Vertiefung ist eine Vertiefung, die als Vertiefung in den geschmolzenen Eintopfmaterial während eines Zeitraums stehen bleibt, der ausreichend ist, um das Faserbündel an dem Ort zu positionieren und zu fixieren, und dann mit dem geschmolzenen thermoplastischen Material gefüllt wird. Die temporäre Natur der Vertiefung kann durch die Temperatur, bei der das Eintopfmaterial gehalten wird, die Temperatur, bei der das Eintopfmaterial während der Faserbündelplatzierung gehalten wird, und die physikalischen Eigenschaften des Eintopfmaterials gesteuert werden. Eine temporäre Vertiefung kann auch eine Vertiefung in einem festen thermoplastischen Material sein, die gefüllt wird, wenn das thermoplastische Material auf eine ausreichend über dessen Erweichungs- oder Schmelztemperatur liegende Temperatur zum Fließen erhitzt wird und bei dieser Temperatur für die zum Füllen der Vertiefung notwendige Zeit gehalten wird. Das Ende der Faser kann durch Versiegeln, Verstopfen oder in einer bevorzugten Ausführungsform durch die Ausbildung in einer Schleife geschlossen werden.

[0054] In der vorliegenden Erfindung werden die Fasern um einen Metallrahmen gewickelt und in der Form einer flachen rechteckigen Rohrschlange wärmegehärtet, was in Fig. 2a, die die um einen Rahmen gewickelte Faser zeigt, und Fig. 2b, die die flache rechteckige Rohrschlange nach Glühen und Entfernen von dem Rahmen zeigt, erläutert ist. Die Enden der Rohrschlange bilden Schleifen, die durch 50 in Fig. 2b angegeben sind, die für ein Eintreten des geschmolzenen Eintopfmaterials geschlossen sind. Die flache rechteckige Rohrschlange wird zu einer im wesentlichen zylindrischen Gestalt geformt, was in Fig. 3 illustriert ist, und in einem Gehäuse eines perfluorierten thermoplastischen Materials **2** in Fig. 1 positioniert. Die Fasern werden temporär an ihrer Position in dem Gehäuse während des Eintopfens durch Haltemittel gehalten. Beispiele für derartige Mittel sind in WO-A-00/44480 angegeben. Der Faserzylinder kann durch beispielsweise Wickeln auf einen Kern oder ohne einen Kern gebildet werden. Die Innenwand des Gehäuses legt den Durchflussraum für das Fluidum, das an dem Außendurchmesser der Fasern der Hüllseite in Kontakt gebracht werden soll, fest. In der vorliegenden Erfindung sollte das Gehäuse aus einer Qualität eines perfluorierten thermoplastischen Polymers bestehen, die eine Schmelztemperatur von mindestens 15°C–20°C höher als das Eintopfmaterial aufweist. Das Gehäuse wird mit dem niedriger schmelzenden Eintopfmaterial durch Erhitzen des Gehäuses auf eine höhere Temperatur als die Schmelztemperatur des Eintopfmaterials, jedoch unter der Schmelztemperatur des Gehäusematerials vorbehandelt. Das erhitzte Gehäuse wird in einen Behälter von Eintopfmaterial in pulverförmiger Form getaucht. Die höhere Temperatur des Gehäuses bewirkt ein Schmelzen des Eintopfmaterials an dem Gehäuse, so dass eine starke Bindung in der anschließenden Eintopf- und Bindungsstufe ausgebildet werden kann. Es ist entscheidend, dass das Gehäusematerial eine Schmelz- oder Erweichungstemperatur aufweist, damit es erweicht, wenn es auf nahe dem Schmelz- oder Erweichungspunkt des Gehäusematerials erhitzt wird. Ohne die Erfindung einzuschränken, wird angenommen, dass, um eine einstückige Endstruktur zu produzieren, ein gewisser Grad des Vermischens der Gehäuse- und Eintopfpolymere bestehen muss, was nur

erfolgen kann, wenn beide bei, über oder sehr nahe ihren jeweiligen Schmelz- oder Erweichungspunkten sind. Der Bereich des vorbehandelten Gehäuses und der Fasern, die im eingetopften Bereich sein sollen, wird in die temporäre Vertiefung ohne Kontaktieren des geschmolzenen Eintopfmaterials darin gegeben. Das Eintopfmaterial fließt im Laufe der Zeit an den Fasern hinauf und um die Fasern und am Gehäuse hinauf und um das Gehäuse. Die Bindung mit dem vorbehandelten Gehäuse bildet eine einstückige Endstruktur mit verbesserter Haltbarkeit, da die Vorbehandlung die Grenzfläche zwischen unähnlichen Materialien beseitigt. Wenn das Gehäuse die gleiche Schmelztemperatur wie die Eintopfverbindung aufweist, kann es übermäßig erweichen und sich während des Eintopfens verformen. Nachdem das Fließen des Eintopfmaterials aufgehört hat, wird der geschmolzene Pool gekühlt und das eingetopfte Ende vom Heizbehälter entfernt. Eine zweite Eintopfstufe gemäß der beschriebenen erfolgt am zweiten Ende. Übermäßiges thermoplastisches Polymereintopfmaterial wird entfernt und die Enden in dem Topf werden durch senkrechtes Durchschneiden des Eintopfmaterials oder mit einem Winkel von weniger als 90°C zur Längsachse geöffnet.

[0055] Optional kann eine Fasermatte durch Anordnung individueller Faserlängen in einer zur Faserlänge senkrechten Reihe, wobei die Faserlängen im wesentlichen im gleichen Abstand voneinander beabstandet sind, und Verbinden der angrenzenden Faserenden an jedem Ende der Fasern mit einem kontinuierlichen Mittel, beispielsweise einem Band, hergestellt werden. Das kontinuierliche Mittel kann auch die Enden versiegeln oder ein oder beide Enden können getrennt versiegelt werden. Die Matte kann dann auf einer zu den Faserlängen parallelen Achse entweder auf einem Kern oder ohne einen Kern aufgerollt werden. Die aufgerollte Matte wird dann wie oben beschrieben in den Hohlkörper platziert. Bei beiden dieser optionalen Verfahren erfolgt das Eintopfen dann wie oben beschrieben.

[0056] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erste Stufe der Herstellung einer (Poly(PTFE-CO-PFVAE))-Hohlfaserkontaktvorrichtung das Aufwickeln von Gel-(poly(PTFE-CO-PFVAE))-Hohlfasern auf einen Stahlrahmen zur Bildung kontinuierlicher Schleifen auf beiden Seiten des Rahmens. Gelfasern sind rohe, nicht-extrahierte Fasern mit Porogen (Halogenkohlenstofföl), die immer noch in die Membranstruktur eingebettet sind. Die Gelfasern sollten im wesentlichen parallel zueinander sein. Sie sind eng beabstandet, berühren sich jedoch nicht und ihre Wege kreuzen auch nicht einander. Die auf dem Rahmen befindlichen Fasern werden dann in eine Entfettungsvorrichtung gegeben, um die Porogene aus der Membran zu extrahieren. Nach 24 h Extraktion werden die mit extrahierter Faser umwickelten Rahmen in einen Ofen gegeben, um die Faser 24 h bei einer Temperatur im Bereich von 270°C bis 290°C, vorzugsweise 275°C bis 285°C, wobei der bevorzugte Bereich 278°C bis 282°C beträgt, zu glühen. Da das Polymer einen breiten Schmelztemperaturbereich aufweist, ist es manchmal möglich, bei einer leicht höheren Temperatur als der Spitzen- oder durchschnittlichen Schmelztemperatur zu glühen. Die Faserrahmen werden entnommen und gekühlt. Nach dem Kühlen werden die Fasern von dem Rahmen entfernt. Das schleifenförmige Faserbündel oder die schleifenförmigen Faserbündel werden dann in den Ofen zurückgegeben, um weitere 24 h lang bei der gleichen Temperatur zu glühen. Die erste Stufe glüht die Faser bei hoher Temperatur unter Spannung, wobei die meisten der mechanischen Eigenschaften festgelegt werden. Die zweite Glühstufe relaxiert die Faser, wobei die Faser zur Gleichgewichtslänge ohne Spannung bei der Glühtemperatur schrumpfen kann. Obwohl die Schrumpfung sehr klein ist, etwa 5 %, ist diese zweite Relaxationsstufe entscheidend wichtig, da sie das Schrumpfen der Hohlfasern während des Eintopfens verhindert, was zu nicht-einstückigen Modulen führen würde.

[0057] Bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung werden Bindung und Eintopfen zu einer einzigen Stufe kombiniert. Das Gehäuse ist üblicherweise (Poly(PTFE-CO-PFVAE))-Rohrmaterial. Es ist wichtig, eine Polymerqualität mit einer etwa 15–25°C höheren Schmelztemperatur als das Eintopf-(poly(PTFE-CO-PFVAE))-Harz, das um 256°C schmilzt, zu haben. Die perfluorierten thermoplastischen Töpfe bestehen vorzugsweise aus Poly(tetrafluorethylen-co-perfluor(alkylvinylether)) mit einem Schmelzpunkt von 250°C bis 260°C. Ein bevorzugtes Eintopfmaterial ist Hyflon® 940 AX-Harz von Ausimont USA Inc., Thorofare, NJ. Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) niedriger Viskosität mit niedrigen Schmelzendetemperaturen gemäß der Beschreibung in US-Patent 5 266 639 sind ebenfalls geeignet. Teflon® PFA schmilzt bei signifikant höherer Temperatur, etwa 310°C, und ist daher ein geeignetes Gehäusematerial. Jedoch besitzt Teflon® FEP einen zu niedrigen Schmelzpunkt (250°C), während PTFE, das kein thermoplastisches Material ist, nicht schmilzt. Daher können diese beiden Polymere nicht als Gehäusematerial durch das bevorzugte Verfahren verwendet werden. FEP könnte mit niedriger schmelzenden Eintopfmaterialien verwendet werden, wenn dies verwendbar oder gewünscht wäre. PTFE kann verwendet werden, wenn beispielsweise die innere Oberfläche so ausreichend aufgeraut oder abgerieben ist, dass eine ausreichende Bindung mit dem geschmolzenen Eintopfmaterial erhalten wird. Die inneren Oberflächen beider Enden des Gehäuses müssen vorbehandelt sein, damit der Bindungsprozess erfolgt. Die inneren Oberflächen an beiden Enden des Gehäuses werden auf oder nahe deren Schmelzpunkt erhitzt. In diesem Zustand wird das Gehäuse optisch von einer opaken zu einer kristallklaren Wand. Sobald optische Klarheit erreicht ist, wird das erhitzte Ende unmittelbar in einen Becher, der pulverför-

miges (Poly(PTFE-CO-PFVAE))-Eintopfharz enthält, getaucht. Da die Oberflächentemperatur des Gehäuses höher als der Schmelzpunkt der Eintopfharze ist, wird das Eintopfharz dann an das Gehäuseharz geschmolzen – ein Zustand, damit eine Bindung erfolgt. Das Gehäuse wird dann entnommen und mit einer Wärmekanone poliert, um überschüssiges ungeschmolzenes Pulver aufzuschmelzen. Ohne diese Vorbehandlungsstufe lösen sich die Gehäuseoberflächen häufig von den Eintopfoberflächen wegen des Fehlens eines Vermischens der zwei Harze.

[0058] Ein Ende wird auf einmal eingetopft und zu einer einstückigen Endstruktur gemacht. Das Verfahren umfasst das Erhitzen der Eintopfharze in einen Heizbecher mit einem externen Heizblock oder einer anderen Heizquelle bei einer Temperatur im Bereich von 265°C bis 285°C, wobei ein bevorzugter Bereich von 270°C bis 280°C geht, bis die Schmelze klar wird und frei von eingefangenen Blasen ist. Ein Stab wird in die Schmelze zur Erzeugung einer Höhlung eingeführt. Das Gehäuse und das Faserbündel werden dann in die Höhlung eingeführt. Es ist wichtig, anzumerken, dass an diesem Zeitpunkt weder das Faserbündel noch das Gehäuse das Eintopfharz berühren. Das geschmolzene Harz fließt durch die Schwerkraft, wobei die Hohlräume im Laufe der Zeit unter einem gleichzeitigen Eintopfen der Faser und der Bindung an das Gehäuse gefüllt werden. Typischerweise benötigt dieser Prozess zwei Tage für jedes Ende des Bündels.

[0059] Nach dem Abkühlen der eingetopften Enden werden diese dann abgeschnitten und das Lumen der Fasern freigelegt. Die eingetopften Oberflächen werden dann des weiteren unter Verwendung einer Heizpistole poliert, um etwaige verschmierte oder raue eingetopfte Oberflächen abzuschmelzen. Für ein Modul mit einer großen Zahl Fasern, beispielsweise 2000 oder mehr, ist es ganz üblich, dass das Modul eine oder zwei Faser- oder Eintopfdefekte aufweisen kann. Eintopfdefekte sind leicht zu erkennen, sie erscheinen als weiße Punkte in einer größtenteils durchscheinenden Eintopfoberfläche. Faserdefekte müssen durch einen Blasenpunkttest isoliert werden. Jedoch ist die Reparatur des Moduls ziemlich einfach. Eine Lötpistole wird zum erneuten Schmelzen des defekten Punkts, manchmal mit der Hilfe eines Tropfens des geschmolzenen Harzes, verwendet. Passend eingetopfte Module weisen sehr wenige Defekte, normalerweise ein oder zwei Punkte, auf. Nicht passend eingetopfte Module weisen Fugenlöcher, manchmal mit nicht-eingetopften Abschnitten der Fasern auf. Ein alternatives Eintopfverfahren kann verwendet werden. Dieses Verfahren ist in der US-Patentanmeldung 60/117 856, eingereicht am 29. Januar 1999, beschrieben.

[0060] Bei diesem Verfahren kann eine Anordnung von Hohlfasermembranen durch entweder Wickeln der Länge der Anordnung auf sich selbst oder auf einen Dorn gefertigt werden. Der Dorn, wenn er gewählt wird, ist vorzugsweise kreisförmig im Hinblick auf den Querschnitt, doch können andere Querschnitte, wie oval, quadratisch, rechteckig oder polygonal, ebenfalls verwendet werden.

[0061] Die gewickelte Hohlfasermembran ist in einer Einzelschicht angeordnet, wobei die Windungen im wesentlichen parallel zueinander in fortlaufendem Kontakt miteinander oder gleichförmig voneinander beabstandet sind. Wenn eine geeignete Strecke einer Hohlfasermembran auf dem Dorn angesammelt ist, werden ein oder mehrere Streifen eines Klebebandmittels auf die äußere Oberfläche der Hohlfasermembransegmente appliziert und längs der Länge des Dorns in einer Orientierung, die parallel zu dessen Rotationsachse und senkrecht zu den Zentralachsen der individuellen Hohlfasersegmente ist, positioniert. Das Klebeband erstreckt sich von dem ersten, auf den Dorn gewickelten Hohlfasermembransegment bis zum letzten und erstreckt sich vorzugsweise 1 cm über jedes Ende der Faseranordnung hinaus. Die Hohlfasermembransegmente werden längs der Mitte der gesamten Strecke des Klebebandmittels derart aufgeschlitzt, dass die Hohlfasermembranen durch den nun halbierten Klebebandstreifen aneinander gebunden bleiben.

[0062] Ein Einschneckenextruder, der ein thermoplastisches Versiegelungspolymer einer Zweispaltextrusionsdüse zuführt, produziert zwei bandähnliche Polymerextrusionen. Eine geeignete Länge eines perfluorierten thermoplastischen Rohrmaterials wird auf einen entfernbaren Aufwickeldorn, der unter der Extrusionsdüse positioniert ist, montiert, wobei die Rotationsachse des Dorns parallel zu einer die zwei Auslässe der Extrusionsdüse verbindenden Linie ist. Vor dem Wickeln der Anordnung und der Bildung der Rohrlagen muss das Rohrmaterial vorerhitzt werden. Diese Stufe ist notwendig, um eine gute Bindung zwischen der Rohrlage und dem Rohrmaterial zu erhalten. Das erhitzte perfluorierte thermoplastische Rohrmaterial wird rotiert und die Extrusion der zwei Bänder wird initiiert.

[0063] Nach der Ansammlung von etwa einer halben Umdrehung der Polymerbandextrusionen auf dem Rohrmaterial wird die Vorderkante der Hohlfasermembrananordnung unter dem und parallel zu dem Rohrmaterial mit der Klebeseite des längeren Klebebandstreifenmittels auf das Rohrmaterial blickend positioniert. Das Klebeband wird dann in Kontakt mit dem Rohrmaterial an der Außenseite der Rohrlagen in Kontakt gebracht und auf dem Rohrmaterial aufgewickelt. Eine leichte Spannung wird an der Hohlfaseranordnung beibehalten,

um die Fasern in Kontakt mit den Polymerextrusionen zu halten. Die Applikation der Polymerextrusionen kann beendet werden, nachdem die gesamte Anordnung um den Dorn gewickelt ist. Alternativ können die Rohrlagen in Abhängigkeit von den Anforderungen des übrigen Modulaufbauverfahrens zu einem größeren Durchmesser aufgebaut werden. In diesem Fall wird die Rotation des Aufwickeldorns fortgesetzt, während die geschmolzenen Rohrlagen abkühlen können. Die Endbereiche des versiegelten Faserbündels können zurechtgeschnitten werden, um die Faserlumina freizulegen, und eine weitere mechanische Behandlung kann durchgeführt werden, um ein Mittel zur Versiegelung des Faserbündels in ein geeignetes Gehäuse bereitzustellen, oder das Faserbündel kann ein derartiges Profil erhalten, dass es für thermoplastisches Binden desselben an die Komponenten eines Druckgehäuses des gleichen oder eines ähnlichen Harzmaterials geeignete Einzelheiten ergibt, um ein Hohlfasermodul zu produzieren.

[0064] In einer alternativen Konfiguration kann ein einziger gemeinsamer Topf für beide getrennten Enden verwendet werden. Diese Konfiguration ist beispielsweise verwendbar, wenn es gewünscht wird, dass der Einlass und Auslass in enger Nachbarschaft liegen, aus Gründen der Bequemlichkeit und um Raum zu verringern. Zum Eintopfen in einen gemeinsamen Topf wird das Faserbündel zu einer U-Form oder einer anderen praktikablen geometrischen Form geformt, um die getrennten Bündelenden eng zusammenzubringen. Ein einziges Eintopfen erfolgt in der oben beschriebenen Weise, mit den notwendigen Anpassungen, die zum Passen der Dimensionen, die von den zwei Faserbündelenden umfasst werden, notwendig ist. Das Gehäuse kann ebenfalls U-förmig sein, wobei jedes Ende in dem gemeinsamen Topf endet, obwohl ein ausreichend großes einfaches Gehäuse ebenfalls verwendet werden kann. Die einzelne einstückige Endstruktur mit den zwei eingetopften Faserbündelenden wird dann mechanisch behandelt oder so geformt, dass sie getrennte Flussverbindungen aufnehmen kann. Getrennte Flussverbindungen werden dann für jedes Bündelende hergestellt, so dass der Einlaßstrom an einem der Faserbündelenden eintreten und an dem anderen ohne Vermischen austreten kann.

Charakterisierungsverfahren

Fließratentest

[0065] Zwei Faserstränge in der Form von Schleifen werden in ein Polypropylenrohrstück von 6,350 mm (1/4") einer Länge von etwa 2,54 cm (1") eingepasst. Eine Schmelzpistole wird zum zwangsweisen Einbringen von Schmelzkleber durch das offene Ende des Rohrstücks zum Eintopfen der Fasern verwendet. Normalerweise füllt der Kleber nicht alle Zwischenräume zwischen den Fasern aus. Zum Vervollständigen des Eintopfens wird Schmelzkleber auf das andere Ende des Rohr appliziert. Die Länge der Fasern vom Eintopfende bis zur Schleife sollte 3,5 cm betragen. Nach der Verfestigung des Schmelzklebers wird das Rohrstück zur Freilegung der Faserlumina zerschnitten. Der Außendurchmesser der Faser wird unter einem Mikroskop gemessen. Das Rohrstück mit der Faserschleife wird in eine Testhalterung montiert. Isopropylalkohol (IPA) wird in die Halterung gegossen, die Halterung wird fest verschlossen und der Gasdruck wird auf 0,95 kg/cm^2 (13,5 psi) eingestellt. Das Zeitintervall zur Gewinnung einer festgelegten Menge von IPA-Permeat wird aufgezeichnet.

Prüflingsberechnungen

IPA-Durchflussrate = $V/(T \cdot \pi \cdot OD \cdot N \cdot L)$

IPA-Durchflußzeit (FT) = Sekunden zur Gewinnung von 500 ml IPA-Permeat; die aus der zur Gewinnung eines geeigneten Volumens aus der beschriebenen Einrichtung gemessenen Zeit berechnet wurde;
worin:
V = Volumen des Permeats
T = Zeit
OD = Außendurchmesser der Faser
N = Zahl der Fasern
L = Gesamtlänge von einem Strang einer offenliegenden Faser.

Eindringdrucktest

[0066] Mehrere Faserstränge in der Form von Schleifen werden in ein Polypropylenrohrstück von 6,350 mm (1/4") einer Länge von etwa 2,54 cm (1") eingepasst. Eine Schmelzpistole wird zum zwangsweisen Einbringen von Schmelzkleber durch das offene Ende des Rohrstücks zum Eintopfen der Fasern verwendet. Normalerweise füllt der Kleber nicht alle Zwischenräume zwischen den Fasern aus. Zum Vervollständigen des Eintopfens wird Schmelzkleber auf das andere Ende des Rohr appliziert. Die Länge der Fasern vom Eintopfende bis

zur Schleife sollte etwa 76,2 cm (3 inch) betragen. Nach der Verfestigung des Schmelzklebers wird das Rohrstück zur Freilegung der Faserlumina zerschnitten. Der Außendurchmesser der Faser wird unter einem Mikroskop gemessen. Das Rohrstück mit der Faserschleife wird in eine Testhalterung montiert und mit einem das Testfluidum haltendem Behälter verbunden und an einem Druckerzeugungssystem, beispielsweise einem unter Druck gesetztem Gastank, befestigt. Der Druck in dem Behälter wird in Inkrementen, beispielsweise Stufen von 0,70 kg/cm^2 (10 psi) erhöht und das Testfluidum wird in die Lumina der Fasern gezwungen. Ein Eindringen des Testfluidums wird als Dunkelwerden der Fasern aufgrund des Füllens der Poren der Fasern durch Testfluidum leicht beobachtet. Der Druck jeder Stufe wird 20 min oder bis ein Eindringen beobachtet wird beibehalten. Wenn kein Eindringen beobachtet wird, wird der Druck zum nächsten Inkrement erhöht und der Test fortgesetzt.

Visueller Blasenpunkt

[0067] Zwei Faserstränge in der Form von Schleifen werden in ein Polypropylenrohrstück von 6,350 mm (1/4") einer Länge von etwa 2,54 cm (1") eingepasst. Eine Schmelzpistole wird zum zwangsweisen Einbringen von Schmelzkleber durch das offene Ende des Rohrstücks zum Eintopfen der Fasern verwendet. Normalerweise füllt der Kleber nicht alle Zwischenräume zwischen den Fasern aus. Zum Vervollständigen des Eintopfens wird Schmelzkleber auf das andere Ende des Rohr appliziert. Die Länge der Fasern vom Eintopfende bis zur Schleife sollte 3,5 cm betragen. Nach der Verfestigung des Schmelzklebers wird das Rohrstück zur Freilegung der Faserlumina zerschnitten. Der Außendurchmesser der Faser wird unter einem Mikroskop gemessen. Das Rohrstück mit der Faserschleife wird in eine Testhalterung montiert. Die eingetopfte Faserschleife wird in einer Blasenpunkttesthalterung montiert. Die Schleife wird in einen Glasbehälter mit IPA untergetaucht. Der Luftdruck wird im Lumen der Fasern langsam erhöht. Der Druck, bei dem die erste Blase auf der äußeren Oberfläche der Fasern erscheint, wird als der visuelle Blasenpunkt registriert.

Rasterelektronenmikroskopbilder

[0068] Hohlfasermembranprüflinge werden in Isopropylalkohol oder einem Gemisch aus Isopropylalkohol und Wasser von etwa 50 Vol.-% getränkt. Der benetzte Prüfling wird dann in Wasser zum Austausch des Alkohols getränkt. Der mit Wasser benetzte Prüfling wird mit einer Pinzette gehalten und in einen Behälter mit flüssigem Stickstoff getaucht. Der Prüfling wird dann entfernt und schnell durch Biegen unter Verwendung einer Pinzette zerrissen. Etwa 2 mm des zerteilten Prüflings werden mit elektrisch leitendem Kohleanstrichmittel (Structure Probe Inc., West Chester, PA) zu einem Prüfungsstummel fixiert. Die Mikroskopie erfolgt mit einem ISI-DS130c-Rasterelektronenmikroskop (International Scientific Instruments, Inc., Milpitas, CA). Digitalbilder werden durch eine Systemaufnahmevorrichtung mit langsamer Abtastung aufgenommen und im .TIF-Format gespeichert.

Beispiel 1

Herstellung poröser, am Innendurchmesser eine Oberflächenschicht aufweisender asymmetrischer Hohlfasermembranen

[0069] Hyflon® (POLY(PTFE-CO-PFVAE)) (Poly(PTFE-CO-PFVAE))-Pulver, das von Ausimont USA, Inc., Thorofare, N.J., erhalten wurde, wurde mit HaloVac®60 von Halocarbon Oil Inc., River edge, NJ, gemischt, wobei eine Paste mit 30 Gew.-% Polymerfeststoffen produziert wurde. Das Polymer/Lösemittel-Pastengemisch wird in einen geheizten Zylinder eines Doppelschneckenextruders von Baker-Perkins (Saginaw, MI) mit Schnecken von 29 mm mittels einer Pumpe mit progressivem Hohlraum von Moyno (Springfield, OH) eingeführt. Die Extruderzylindertemperaturen waren bei zwischen 180°C und 300°C eingestellt. Eine Schmelzpumpe von Zenith (Waltham, MA) wurde zur Abmessung der Schmelze in das oben genannte spezielle Hohlfaserformwerkzeug verwendet. Der Düsenring betrug etwa 300 µm. Eine Durchflusssteuervorrichtung für geringes Volumen, Brooks Instrument 8744 (Hatfield, PA), führte Luft mit gesteuerter Rate zu, um den Hohlbereich der Faser aufrechtzuerhalten. Die Schmelzpumpe und der Luftdruck wurden derart eingestellt, dass eine Faser mit einer 150 µm dicken Wand und einem Lumen eines Durchmessers von 540 µm mit einer Spinnrate von 25 cm/s (50 feet pro min) produziert wurde. Mineralöl, das bei 70°C gehalten wurde, wurde als das Kühlbad verwendet. Nach der Zentrierung des Lumens wurde das Formwerkzeug im horizontalen untergetauchten Verfahren betrieben. Die Faser wurde auf einen Satz Godet-Rollen aufgenommen. Die Faser wurde mit 1,1-Dichlor-1-fluorethan (Florocarbon 141b, ICI) extrahiert und anschließend getrocknet.

Beispiel 2

Herstellung nicht-porenhaltiger, eine Oberflächenschicht aufweisender asymmetrischer Membranen

[0070] Gemahlene Pellets von Hyflon® (POLY(PTFE-CO-PFVAE)) (Poly(PTFE-CO-PFVAE))-Pulver, das von Ausimont USA, Inc., Thorofare, N.J., erhalten wurde, wurden mit HaloVac®60 von Halocarbon Oil Inc., River edge, NJ, gemischt, wobei eine Paste mit 40 Gew.-% Polymerfeststoffen produziert wurde.

[0071] Das Polymer/Lösemittel-Pastengemisch wird in einen geheizten Zylinder eines Doppelschneckenextruders von Baker-Perkins (Saginaw, MI) mit Schnecken von 29 mm eingeführt. Die Extruderzylindertemperaturen waren bei zwischen 180°C und 285°C eingestellt. Eine Schmelzpumpe von Zenith (Waltham, MA) wurde zur Abmessung der Schmelze in das oben genannte spezielle Hohlfaserformwerkzeug verwendet. Der Düsenring betrug etwa 300 µm. Eine Durchflusssteuervorrichtung für geringes Volumen, Brooks Instrument 8744 (Hatfield, PA), führte Luft mit gesteuerter Rate zu, um den Hohlbereich der Faser aufrechtzuerhalten. Die Schmelzpumpe und der Luftdruck wurden derart eingestellt, dass eine Faser mit einer 250 µm dicken Wand und einem Lumen eines Durchmessers von 540 µm mit einer Spinnrate von 50 cm/s (100 feet pro min) produziert wurde. Dioctylphthalat, das bei 35°C gehalten wurde, wurde als das Kühlbad verwendet. Nach der Zentrierung des Lumens wurde das Formwerkzeug im horizontalen untergetauchten Verfahren betrieben. Die Faser wurde auf einen Satz Godet-Rollen aufgenommen. Die Faser wurde mit 1,1-Dichlor-1-fluorethan (Genesolve 2000 Allied-Signal, NJ) extrahiert und anschließend getrocknet. Die Fasern wiesen keinen beobachtbaren IPA-Blasenpunkt bis 7,00 kg/cm^2 (100 psi) und keinen messbaren IPA-Durchsatz auf. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Membranhaut nicht-porenhaltig war.

Beispiel 3

Herstellung mikroporenhaltiger Hohlfasermembranen

[0072] Pellets von Hyflon® POLY(PTFE-CO-PFVAE)620 (Ausimont) wurden mit HaloVac 60 von Halocarbon Oil Inc. gemischt, wobei eine Paste von 18 Gew.-% produziert wurde, die durch eine Moyno-Pumpe in einen Doppelschneckenextruder MPC/V-30 von Baker-Perkins, L/D = 13, der mit 200 rpm im horizontalen Faserspinnmodus arbeitete, eingespeist wurde. Die Extrusions- und Betriebsbedingungen sind in den folgenden Tabellen 1 und 2 angegeben. Eine Schmelzpumpe von Zenith wurde zur Abmessung der Schmelze in ein Hohlfaserformwerkzeug verwendet. Der Düsenring betrug etwa 400 µm. Erhitztes Halocarbon Oil 1000N wurde als Lumenfluidum zum Beibehalten des hohlen Bereichs der Faser verwendet. Die Schmelzpumpe und die Lumenfluidumpumpe wurden derart eingestellt, dass eine Faser mit einer Wand von etwa 200 µm und einem Lumen von 500 µm produziert wurde. Die Badflüssigkeit war Dioctylphthalat. Nach Zentrierung der Lumennadel wurde die Düse in der Quenchflüssigkeit etwa 1,587 mm (1/16'') untergetaucht und die Faser wurde durch einen Satz Godet-Rollen aufgenommen. Die Faser wurde mit Genesolv® 2000, Allied-Signal, Morristown, NJ, extrahiert, getrocknet und dann bei 275°C geglüht. Daten zur Kennzeichnung der Faser sind in Tabelle 3 angegeben.

TABELLE 1

Prüfling Nr.	Extruderzylindertemperaturen (°C)				Schmelztemperatur (°C)	Temperaturen (°C)	
	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4		Düsenkörper	Düsennase
1	230	290	285	285	285	280	310
2	230	290	285	285	285	275	310
3	230	290	285	285	285	275	310
4	230	290	285	285	285	275	310
5	230	290	280	280	277	280	310
6	230	290	280	280	277	280	310
7	230	290	280	280	277	280	310
8	230	300	280	280	285	280	310

TABELLE 2

Prüfling Nr.	Aufnehmrate (fpm) (1)	Lumenpumprate (rpm)	Kühlbadtemperatur (°C)
1	100	20	55
2	100	25	100
3	130	25	100
4	130	15	100
5	100	30	100
6	100	35	100
7	100	45	100
8	200	25	100

(1) × 0,018288 = [km/h]

TABELLE 3

Prüfling Nr.	Außen-durch-messer µm	Wand-dicke µm	Visueller IPA-Blasen-punkt (psi) (1)	Mittlerer IPA-Blasen-punkt (psi) (1)	Durch-fluss-zeit (s)
1	940	191	16	39,5	1396
2	914	184	14	37,3	1028
3	826	165	15	37,6	916
4	749	210	19	40,5	1467
5	1054	178	14	27,3	933
6	1080	172	10,5	27,3	783
7	1118	140	10	37,9	788
8	826	203	12	29	1295

(1) × 0,0703 = [kg/cm^2]

Beispiel 4

In Entgasungsmodus verwendete Kontaktvorrichtung

[0073] Ein Eintopfharz von Ausimont USA Inc., Qualität 940AX, mit einem Schmelzpunkt von 256°C und einem Schmelzindex von etwa 200 wurde in einem Heiztiegel einer Breite von etwa 101,6 mm (4") und einer Höhe von 76,2 mm (3") bei 275°C erhitzt und geschmolzen. Nach etwa 24 h war das Harz vollständig klar und es wies keine eingefangenen Blasen auf. Entgasungshohlfasern mit einem Innendurchmesser von 500 µm und einer Wand von 150 µm, die ausgehend von 30% MFA 620-Feststoffkonzentration und HaloVac 60 hergestellt wurden, wurden zur Herstellung der Faserschleifen auf einem Rahmen einer Länge von etwa 30,48 cm (12") verwendet. Die Faserrahmen wurden in Genesolv etwa 24 h extrahiert. Die Rahmen wurden entnommen, luftgetrocknet und dann 24 h bei 280°C geglüht. Die Rahmen wurden aus dem Ofen entnommen, gekühlt und die Faserschleifen wurden von dem Rahmen abgewickelt. Die Faserbündel wurden in den Ofen zurückgegeben und weitere 24 h geglüht. Die Faserbündel wurden entnommen und gekühlt. Ein Bündel wurde dann mit etwa 2000 Fasern zusammengebaut und diese wurden in ein PFA-Gehäuse einer Länge von etwa 25,4 cm (10"), eines Innendurchmessers von 5,08 cm (2") und einer Wanddicke von etwa 6,350 mm (1/4") eingeführt. Die Gehäuseenden wurden mit pulverförmigem MFA-904AX-Harz vorbehandelt und aufgeschmolzen. Eine Vertiefung wurde mit einem Stab in dem Eintopfbecher gemacht. Das Gehäuse und das Faserbündel werden in die Höhlung eingeführt und dort 2 Tage gelassen. Das eingetopfte Faserbündel wurde vorsichtig entnommen und das Gehäuse wurde zur Behandlung des anderen Endes umgedreht. Nach dem Eintopfen beider Enden wurde das Eintopfmaterial zerschnitten, wobei die Lumina freigelegt wurden. Die eingetopften Oberflächen wurden dann mit einer Heizpistole poliert, um etwaige lose Harze zu entfernen. Das Modul wurde mit IPA auf Integrität getestet. Es wurde ermittelt, dass eine Faser einen Defekt aufwies. Eine Lötpistole wurde zur Reparatur des Moduls zum Verstopfen beider Enden der Faser verwendet. Das Modul wurde erneut getestet und es war einstückig bzw. integral.

[0074] Vollständig gesättigtes Wasser wurde durch die Lumenseite des Moduls mit einer Rate von 100 ml/min gepumpt. Ein Vakuum von 0,933 kg/cm^2 (27" Hg) wurde auf der Hüllseite gezogen. Die Temperatur des Wassers betrug 20°C. Eine Sauerstoffsonde wurde zur Messung der Einlass- und Auslasssauerstoffkonzentration zur Bestimmung der Sauerstoffentfernungseffizienz verwendet. Am Auslass des Moduls wurde ermittelt, dass die Sauerstoffkonzentration von einem Sättigungsniveau von 8,5 ppm bis auf 0,9 ppm in etwa 10–20 min fiel. Daher betrug die Entfernungseffizienz 89 %.

Beispiel 5

Wasserentgasung

[0075] In diesem Beispiel wird Wasser unter Verwendung einer Membran, die ähnlich der Membran von Bei-

spiel 1 hergestellt wurde, entgast. Ein Faserbündel wurde hergestellt und in einer zylindrischen Halterung eingetopft. Der Faserinnendurchmesser betrug 500 µm und die Faserwand betrug etwa 150 µm. Die Faserzahl betrug etwa 500 und die Modullänge betrug etwa 20 cm. Wasser mit einer Temperatur von 20°C wurde durch die Faserlumina gepumpt und ein Vakuum von 60 Torr wurde auf der Hülleseite gehalten. Die Sauerstoffkonzentration des Wassers wurde am Einlass und Auslass der Membran gemessen. Das Einlasswasser wurde unter Verwendung eines Hoechst Liquid-Cel Degasser auf eine Konzentration von 3,1 ppm entgast. Die Pumprate betrug 200 ml/min und die Wassertemperatur betrug 20°C. Luft mit atmosphärischem Druck wurde auf die Hüllseite gepumpt. Die Luftdurchflussrate betrug etwa 2 Standardliter pro min. Ein Ansteigen der Sauerstoffkonzentration am Auslass von 3,1 ppm bis 6,8 ppm wurde in einem Zeitraum von 10 min beobachtet.

Beispiel 6

Messung der Vergasungseffizienz

[0076] Das gleiche Modul wurde zur Vergasungseffizienz verwendet. Bei diesem Modus wurde Wasser mit 20°C wie im unmittelbar vorgehenden durch das Lumen gepumpt, wobei jedoch das Zufuhrwasser durch einen Hoechst Liquid Cel Degasser entgast wurde. Die Hüllseite wurde mit Luft niedrigen Drucks an einem Ende gespült, während das andere Ende offengelassen wurde. Wegen des niedrigen Gasstroms gab es praktisch keinen Gasdruckabfall auf der Hüllseite. Für alle praktischen Zwecke wurde der absolute Gasdruck als 101,08 kPa (760 mm Hg) angenommen. Die Sauerstoffkonzentration des Zufuhr- und des Auslasswassers wurde bei unterschiedlichen Durchflussraten gemessen.

[0077] Die Ergebnisse wurden mit Literaturwerten aus Produktliteratur für Celgard Liquid Cel® Degasser (Hoechst Celanese, Charlotte, NC) und theoretischen Vorhersagen auf der Basis der Leveque-Lösung verglichen. Das Verfahren der Datenanalyse ist im folgenden angegeben.

[0078] Der Massentransferkoeffizient K wurde durch die folgende Gleichung berechnet:

$$K = -(Q/A)\cdot \ln[C_{out} - C^*/C_{in} - C^*]$$

worin

C_{out} die Sauerstoffkonzentration in der Ausgangsflüssigkeit [ppm] ist,
C_{in} die Sauerstoffkonzentration in der Eingangsflüssigkeit [ppm] ist,
C^* die Gleichgewichtssauerstoffkonzentration beim Gasdruck auf der Hülleseite [ppm] ist,
Q die Durchflussrate [cm^3/s] ist,
A die Membranfläche [cm^2] ist.

[0079] Die Sherwoodzahl wird wie im folgenden berechnet:

$$Sh = K\cdot D/D_{ab}$$

worin

K der Massentransferkoeffizient [cm/s] ist,
D der Innendurchmesser der Faser [cm] ist und
D_{ab} das Diffusionsvermögen von Sauerstoff in Wasser [cm^2/s] ist.

[0080] Die Graetz- oder Peclet-Zahl wird wie im folgenden berechnet:

$$Pe \text{ oder } Gr = V\cdot D^2/(L\cdot D_{ab})$$

worin

V die Flussgeschwindigkeit innerhalb des Lumens [cm/s] und
L die Länge der Faser [cm] ist.

[0081] Die Sherwood- und Graetzzahlen sind dimensionslose Gruppen, die zur Beschreibung von Wärme- und Massentransferoperationen verwendet werden. Die Sherwood-Zahl ist ein dimensionsloser Massentransferkoeffizient und die Graetzzahl ist eine dimensionslose Gruppe, die mit dem Kehrwert der Grenzschichtdicke in Verbindung steht. Unter Verwendung der Leveque-Methode können diese dimensionslosen Zahlen korreliert

werden. Im linearen Bereich, der in Fig. 4 gezeigt ist, ist die Beziehung zwischen der Sherwoodzahl und der Graetzzahl durch $Sh = 1{,}64(Gr)^{0{,}33}$ für Graetzzahlen zwischen 5 und 1000 gegeben. Die Leveque-Methode wird zur Beschreibung von Wärme- oder Massentransferproblemen in Rohren verwendet. Bei diesem Verfahren wird angenommen, dass die Konzentrationsgrenzschicht auf eine dünne Schicht in nächster Nähe der Rohrwand begrenzt ist. Yang und Cussler (AICHE J. 32(11) 1910-1916 (1986)) verwendeten diese Methode zur Korrelation von Massentransferkoeffizienten für Hohlfasermembrankontaktvorrichtungen. Für den Fall, dass die Flüssigkeit im Inneren der Faser floss, folgte die Sherwood-Zahl der Beziehung $Sh = A(Gr)^b$, worin A = 1,64 und der Exponent b = 0,33. Für diesen Fall geben sie einen Bereich für A von 1,62 bis 1,86 aus der Literatur an. Für einen Flüssigkeitsstrom außerhalb und quer zu den Fasern gilt $Sh = C(Re)^d(Sc)^e$, worin Re die Reynoldszahl, dv/v, worin d = Faserdurchmesser, v = Flüssigkeitsgeschwindigkeit, v = kinematische Viskosität, ist und Sc die Schmidt-Zahl, das Verhältnis der kinematischen Viskosität zum Diffusionskoeffizienten, ist. C liegt im Bereich von 0,32 bis 1,38, d im Bereich von 0,34 bis 0,61 und e ist 0,33.

[0082] S.R. Wickramasinghe et al. (J. Membrane Sci. 69 (1992) 235-250) analysierten den Sauerstofftransport in einer Hohlfasermembrankontaktvorrichtung unter Verwendung der Methode von Leveque. Ein Bündel von porenhaltigen Hohlfasermembranen wurde verwendet. Sie zeigten, dass eine Auftragung der Sherwood-Zahl gegen die Graetz-Zahl bei hohen Werten der Graetz-Zahl in Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen linear war. Ergebnisse bei einer niedrigen Graetz-Zahl wurden durch die Polydispersität der Faserdurchmesser, die die Gleichförmigkeit des Flusses durch die Fasern beeinflusst, erklärt. Ihre Analyse zeigte, dass der durchschnittliche Massentransferkoeffizient bei niedrigen Graetz-Zahlen aufgrund eines ungleichmäßigen Flusses durch die Fasern unter die theoretische Vorhersage fällt. Sie folgerten, dass der Sauerstoffmassentransfer durch den Diffusionswiderstand über die Membran unbeeinflusst war. Umgekehrt kann gefolgert werden, dass eine Membran, die der Vorhersage der Leveque-Theorie folgt, porenhaltig ist, da sonst der Widerstand gegenüber Diffusion zu hoch wäre, um der Theorie zu folgen.

[0083] Die Membranen dieses Beispiels verhalten sich wie porenhaltige Membranen, da sie dem linearen Bereich der Leveque-Gleichung bei hohen Peclet-Zahlen folgen.

Beispiel 7

Poreneindringtests

[0084] Ein Eindringtest wurde an einem Membranprüfling durchgeführt, der aus einer 30%igen Polymerfeststofflösung durch ein dem in Beispiel 1 beschriebenen ähnliches Verfahren hergestellt wurde. Der Außendurchmesser der Faser betrug 750 µm, der Innendurchmesser 485 µm. Isopropylalkohol wurde als Testfluidum verwendet (Oberflächenspannung 20,93 mN/m bei 25°C – CRC-Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press). Bei 3,515 kg/cm^2 (50 psi) wurde nach 30 min kein Eindringen festgestellt. Etwas Eindringen wurde bei 4,215 kg/cm^2 (60 psi) festgestellt.

Beispiel 8

Herstellung einer asymmetrischen, eine Oberflächenschicht aufweisenden Hohlfasermembran eines perfluorierten thermoplastischen Materials mit eine Oberflächenschicht aufweisendem Außendurchmesser

[0085] Eine asymmetrische mikroporenhaltige Poly(tetrafluorethylen-co-perfluormethylvinylether) ((POLY(PTFE-CO-PFVAE)))-Hohlfasermembran mit einer eine Oberflächenschicht aufweisenden äußeren Oberfläche wurde durch das folgende Verfahren hergestellt:
Ein Aufschlämmungsgemisch von 16 % (Gew/Gew) von pulverförmigem (POLY(PTFE-CO-PFVAE)) (Hyflon™ (POLY(PTFE-CO-PFVAE)) 620 von Ausimont) in Chlortrifluorethylenoligomer (CTFE) (Halocarbon Oil 60 von Halocarbon Products) wurde bei Raumtemperatur hergestellt und zur Hohlfaserextrusion verwendet. Diese Aufschlämmung wurde über eine Abmessungspumpe (FMI Modell QV) in ein Extrusionssystem, das aus einem Doppelschneckenextruder (Baker-Perkins Modell MPC/V-30, L/D = 13), einer Schmelzpumpe (Zenith Modell HPB 5704), einem Schmelzefilter und einer Hohlfaserdüse bestand, eingeführt. Die Doppelschnecken im Inneren des Extruders waren mit Zufuhrschneckenelementen und Mischschaufeln zur Bereitstellung der Fähigkeit, das (POLY(PTFE-CO-PFVAE))/CTFE-Schmelzegemisch zu mischen und zu transportieren, konfiguriert. Die verwendete Schneckengeschwindigkeit betrug 200 rpm. Die Hohlfaserdüse in diesem System weist eine Öffnung eines Innendurchmessers von 0,4064 mm (0,016 in) und einen ringförmigen Zwischenraum von 0,4318 mm (0,017 in) auf. Reines CTFE-Öl (gleiche Qualität wie in der Aufschlämmung) wurde in den zentralen Kanal der Düse über eine Abmesspumpe (Zenith Modell FF 7298) abgemessen und es fungierte als die das Lumen füllende Flüssigkeit für die Hohlfaser während der Bildung. Die Temperatureinstellungspunkte für die

verschiedenen Zonen des Extrusionssystems lagen im Bereich von 230°C bis 305°C. Die Ausgaberate der Schmelzpumpe während dieses Experiments betrug etwa 20 g/min und die Zufuhrrate des Lumenöls betrug etwa 10 g/min.

[0086] Das Schmelzgemisch in der Form einer mit Lumenöl gefüllten Faser wurde in horizontaler Richtung in ein Quenchbad, das als Quenchfluidum fungierendes rezirkulierendes Mineralöl (Britol 35 von Witco) enthielt, extrudiert. Die Temperatur des Öls wurde bei etwa 73°C unter Verwendung einer externen Heizung gehalten. Ein Luftzwischenraum von etwa 6,350 mm (0,25 in) wurde zwischen der Spitze der Hohlfaserdüse und dem Eintritt in das Quenchbad gehalten. Die gequenchte Faser wurde um einen Satz Godet-Rollen gewickelt und mit einer Lineargeschwindigkeit von 2,19 km/h (120 fpm) aufgenommen. Diese Gelfaser mit dem ölgefüllten Lumen wies einen Außendurchmesser von ~ 800 µm und einen Innendurchmesser von ~ 400 µm auf.

[0087] Zur Entfernung des CTFE-Öls von der gequenchten Faser wurde eine Strecke des Faserprüflings in mehreren Schleifen um einen offenen rechteckigen Metallrahmen gewickelt und an beiden Enden festgeklammert. Der Rahmen wurde in eine Entfettungsvorrichtung (Baron Blakeslee MLR-LE), die 1,1-Dichlor-1-fluorethan (Florocarbon 141b, ICI) enthielt, während etwa 16 h gesetzt. Danach wurde der gerahmte Prüfling bei Raumtemperatur trocknen gelassen und dann in einem Ofen bei 275°C etwa 10 min lang wärmegehärtet.

[0088] Ein Praktiker mit Erfahrung auf dem Gebiet der Entwicklung und Produktion von Hohlfasermembranen kann die Vorteile der vorliegenden Erfindung erkennen. Es ist nicht Absicht der Diskussion der vorliegenden Erfindung, alle Kombinationen, Austauschmöglichkeiten oder Modifikationen, die möglich sind, erschöpfend zu präsentieren, sondern es sollen repräsentative Verfahren zur Unterrichtung des erfahrenen Praktikers angegeben werden. Repräsentative Beispiele wurden zum Beleg der Reduktion für die Praxis angegeben und sollen nicht als den Umfang der vorliegenden Erfindung beschränkend betrachtet werden. Der Erfinder versucht die breitesten Aspekte der Erfindung auf die breiteste Weise, die zum Zeitpunkt der Erstellung der Ansprüche bekannt ist, abzudecken.

Patentansprüche

1. Fluid/Fluid-Phasenkontaktvorrichtung, die im wesentlichen aus perfluorierten thermoplastischen Polymeren besteht, zum Inkontaktbringen eines ersten Fluidums mit einem zweiten Fluidum, die umfasst:
a) ein Bündel einer Mehrzahl perfluorierter thermoplastischer Hohlfasermembranen mit einem ersten Ende und einem zweiten Ende, wobei die Membranen eine äußere Oberfläche und eine innere Oberfläche aufweisen, wobei die innere Oberfläche ein Lumen umfasst, wobei die Membranen aus der Gruppe von
Hohlfasermembranen, die eine porenhaltige, eine Oberflächenschicht aufweisende innere Oberfläche, eine porenhaltige äußere Oberfläche und eine porenhaltige Trägerstruktur zwischen diesen aufweisen,
Hohlfasermembranen, die eine nicht-porenhaltige, eine Oberflächenschicht aufweisende innere Oberfläche, eine porenhaltige äußere Oberfläche und eine porenhaltige Trägerstruktur zwischen diesen aufweisen,
Hohlfasermembramen, die eine porenhaltige eine Oberflächenschicht aufweisende äußere Oberfläche, eine porenhaltige innere Oberfläche und eine porenhaltige Trägerstruktur zwischen diesen aufweisen, und
Hohlfassermembranen die eine nicht-porenhaltige, eine Oberflächenschicht aufweisende äußere Oberfläche, eine porenhaltige innere Oberfläche und eine porenhaltige Trägerstruktur zwischen diesen aufweisen,
ausgewählt sind,
b) wobei jedes Ende des Bündels mit einer flüssigkeitsdichten perfluorierten thermoplastischen Abdichtung eingetopft ist, die mit einem umgebenden perfluorierten thermoplastischen Gehäuse eine einstückige Endstruktur bildet, wobei die Faserenden für den Fluidiumstrom offen sind,
c) wobei das Gehäuse eine Innenwand und eine Außenwand aufweist, wobei die Innenwand das Fluidumstromvolumen zwischen der Innenwand und den Lumina der Hohlfasermembranen festlegt,
d) wobei das Gehäuse einen ersten Fluidumeinlass zur Zufuhr eines ersten Fluidums zum ersten Ende des Bündels zum Inkontaktgelangen mit einem zweiten Fluidum und einen ersten Fluidumauslassanschluss zur Entfernung des in Kontakt gebrachten ersten Fluidums von dem zweiten Ende aufweist,
e) wobei das Gehäuse einen zweiten Fluidumeinlassanschluss zur Zufuhr eines zweiten Fluidums zum Inkontaktgelangen mit dem ersten Fluidum in das zwischen der Innenwand des Gehäuses und den Hohlfasermembranen gebildete Volumen und einen zweiten Auslassanschluss zur Entfernung des in Kontakt gebrachten zweiten Fluidums aufweist.

2. Kontaktvorrichtung nach Anspruch 1, wobei der Außendurchmesser der Hohlfasermembran im Bereich von 350 µm bis 1450 µm liegt.

3. Kontaktvorrichtung nach Anspruch 1, wobei die Poren der porenhaltigen, eine Oberflächenschicht auf-

weisenden Oberfläche im Bereich von 0,001 μm bis 0,05 μm liegen.

4. Kontaktvorrichtung nach Anspruch 1, wobei in Absatz b) das jeweilige Ende des Bündels mit einer flüssigkeitsdichten perfluorierten thermoplastischen Abdichtung eingetopft ist, die eine einzige einstückige Endstruktur, die sowohl das erste Faserbündelende als auch das zweite Faserbündelende umfasst, mit einem umgebenden perfluorierten thermoplastischen Gehäuse bildet, wobei die Fasern der jeweiligen Enden getrennt für den Fluidstrom offen sind.

5. Kontaktvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit der Fähigkeit eines Flüssigkeit/Gas-Massentransfers mit einem Flüssigkeitsstrom im Lumen mit einer Sherwood-Zahl gleich der Graetz-Zahl in der Potenz 0,33, multipliziert mit einem Faktor A, wobei A im Bereich von 1,62 bis 1,86 liegt, in einem Bereich der Graetz-Zahlen von 5 bis 1000.

6. Kontaktvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit der Fähigkeit eines Flüssigkeit/Gas-Massentransfers mit einem Flüssigkeitsstrom im Lumen mit einer Sherwood-Zahl gleich 1,64 multipliziert mit der Graetz-Zahl in der Potenz 0,33 in einem Bereich von Graetz-Zahlen von 5 bis 1000.

7. Kontaktvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit der Fähigkeit eines Flüssigkeit/Gas-Massentransfers mit einem Flüssigkeitsstrom durch die äußere Oberfläche der Hohlfasermembranen mit einer Sherwood-Zahl gleich einem Faktor C, multipliziert mit der Reynolds-Zahl in der Potenz d, multipliziert mit der Schmidt-Zahl in der Potenz e, wobei c im Bereich von 0,32 bis 1,38 liegt, d im Bereich von 0,34 bis 0,61 liegt und e 0,33 beträgt.

8. Kontaktvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit der Fähigkeit eines Flüssigkeit/Gas-Massentransfers mit Flüssigkeiten mit Oberflächenspannungswerten von größer als 20 mN/m.

9. Kontaktvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit der Fähigkeit eines Flüssigkeit/Gas-Massentransfers mit einem Intrusionsdruck von weniger als 60 psi mit Isopropylalkohol.

10. Fluid/Fluid-Phasenkontaktvorrichtung nach Anspruch 1, die aus perfluorierten thermoplastischen Polymeren besteht, die
a) ein Bündel mit einem ersten Ende und einem zweiten Ende einer Mehrzahl von mikroporenhaltigen perfluorierten thermoplastischen Hohlfasermembranen umfasst, wobei die Membranen eine innere Oberfläche und eine äußere Oberfläche aufweisen.

11. Kontaktvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 und 10, wobei das perfluorierte thermoplastische Material aus der Gruppe von Poly(tetrafluorethylen-co-perfluor(alkylvinylether)) oder Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) ausgewählt ist.

12. Kontaktvorrichtung nach Anspruch 11, wobei das Alkyl des Poly(tetrafluorethylen-co-perfluor(alkylvinylethers)) aus der Gruppe von Propyl, Methyl und Gemischen von Methyl und Propyl ausgewählt ist.

13. Verfahren zur Herstellung einer Fluid/Fluid-Phasenkontaktvorrichtung, die im wesentlichen aus perfluorierten thermoplastischen Polymeren besteht, zum Inkontaktbringen eines ersten Fluidums mit einem zweiten Fluidum, das umfasst:
a) das Bilden eines Bündels einer Mehrzahl perfluorierter thermoplastischer Hohlfasermembranen mit einem ersten Ende und einem zweiten Ende, wobei die Membranen eine äußere Oberfläche und eine innere Oberfläche aufweisen, wobei die innere Oberfläche ein Lumen umfasst, wobei die Membranen aus der Gruppe von Hohlfasermembranen, die eine porenhaltige, eine Oberflächenschicht aufweisende innnere Oberfläche, eine porenhaltige äußere Oberfläche und eine porenhaltige Trägerstruktur zwischen diesen aufweisen,
Hohlfasermembranen, die eine nicht-porenhaltige, eine Oberflächenschicht aufweisende innere Oberfläche, eine porenhaltige äußere Oberfläche und eine porenhaltige Trägerstruktur zwischen diesen aufweisen,
Hohlfasermembramen, die eine porenhaltige, eine Oberflächenschicht aufweisende äußere Oberfläche, eine porenhaltige innere Oberfläche und eine porenhaltige Trägerstruktur zwischen diesen aufweisen, und
Hohlfassermembranen die eine nicht-porenhaltige, eine Oberflächenschicht aufweisende äußere Oberfläche, eine porenhaltige innere Oberfläche und eine porenhaltige Trägerstruktur zwischen diesen aufweisen,
ausgewählt sind,
b) das Positionieren des Faserbündels in einem umgebenden perfluorierten thermoplastischen Gehäuse mit einer Innenwand und einer Außenwand unter Bildung eines Fluidstromvolumens zwischen der Innenwand und den Hohlfasermembranen,

c) das Eintopfen von jedem Ende des in dem Gehäuse positionierten Bündels mit einer flüssigkeitsdichten perfluorierten thermoplastischen Abdichtung unter Bildung einer einstückigen Endstruktur mit dem umgebenden perfluorierten thermoplastischen Gehäuse,
d) das Öffnen der Faserenden von beiden einstückigen Endstrukturen zur Bereitstellung eines Fluidstroms durch die Hohlfaserlumina,
e) das Anbringen eines ersten Fluidumeinlasses an dem Gehäuse zur Zufuhr eines ersten Fluidums zu dem ersten Ende des Bündels zum Inkontaktgelangen mit einem zweiten Fluidum und eines ersten Fluidumauslassanschlusses zur Entfernung des in Kontakt gebrachten ersten Fluidums von dem zweiten Ende,
f) das Anbringen eines zweiten Fluidumeinlassanschlusses an dem Gehäuse zur Zufuhr eines zweiten Fluidums zum Inkontaktgelangen mit dem ersten Fluidum in das zwischen der Innenwand des Gehäuses und den Hohlfasermembranen gebildete Volumen und eines zweiten Auslassanschlusses zur Entfernung des in Kontakt gebrachten zweiten Fluidums.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei in Absatz c) das jeweilige Ende des Bündels mit einer flüssigkeitsdichten perfluorierten thermoplastischen Abdichtung eingetopft wird, wobei eine einzige einstückige Endstruktur gebildet wird, die sowohl das erste Faserbündelende als auch das zweite Faserbündelende mit dem umgebenden perfluorierten thermoplastischen Gehäuse umfasst, wobei die Fasern der jeweiligen Enden getrennt für den Fluidstrom offen sind.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, wobei nach der Stufe d) eine Stufe zur Reparatur von Defekten angefügt ist, die die Reparatur von Eintopfdefekten durch Schmelzen des Eintopfmaterials lokal in der Nähe des Defekts zum Abdichten des Defekts umfasst.

16. Verfahren zur Herstellung einer Fluid/Fluid-Phasenkontaktvorrichtung nach Anspruch 13 oder 15, das
a) das Bilden eines Bündels einer Mehrzahl perfluorierter thermoplastischer mikroporenhaltiger Hohlfasermembranen umfasst, wobei die Membranen eine innere Oberfläche und eine äußere Oberfläche aufweisen, wobei das Bündel ein erstes und ein zweites Ende aufweist und in einer im wesentlichen zylindrischen Form vorhanden ist.

17. Verwendung der Kontaktvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das erste Fluidum eine Flüssigkeit ist und das zweite Fluidum ein Gas ist.

18. Verwendung der Kontaktvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das erste Fluidum ein Gas ist und das zweite Fluidum eine Flüssigkeit ist.

19. Verwendung nach Anspruch 17, wobei das Gas ein ozonhaltiges Gasgemisch ist und die Flüssigkeit eine wässrige Flüssigkeit ist.

20. Verwendung nach Anspruch 18, wobei das Gas ein ozonhaltiges Gasgemisch ist und die Flüssigkeit eine wässrige Flüssigkeit ist.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

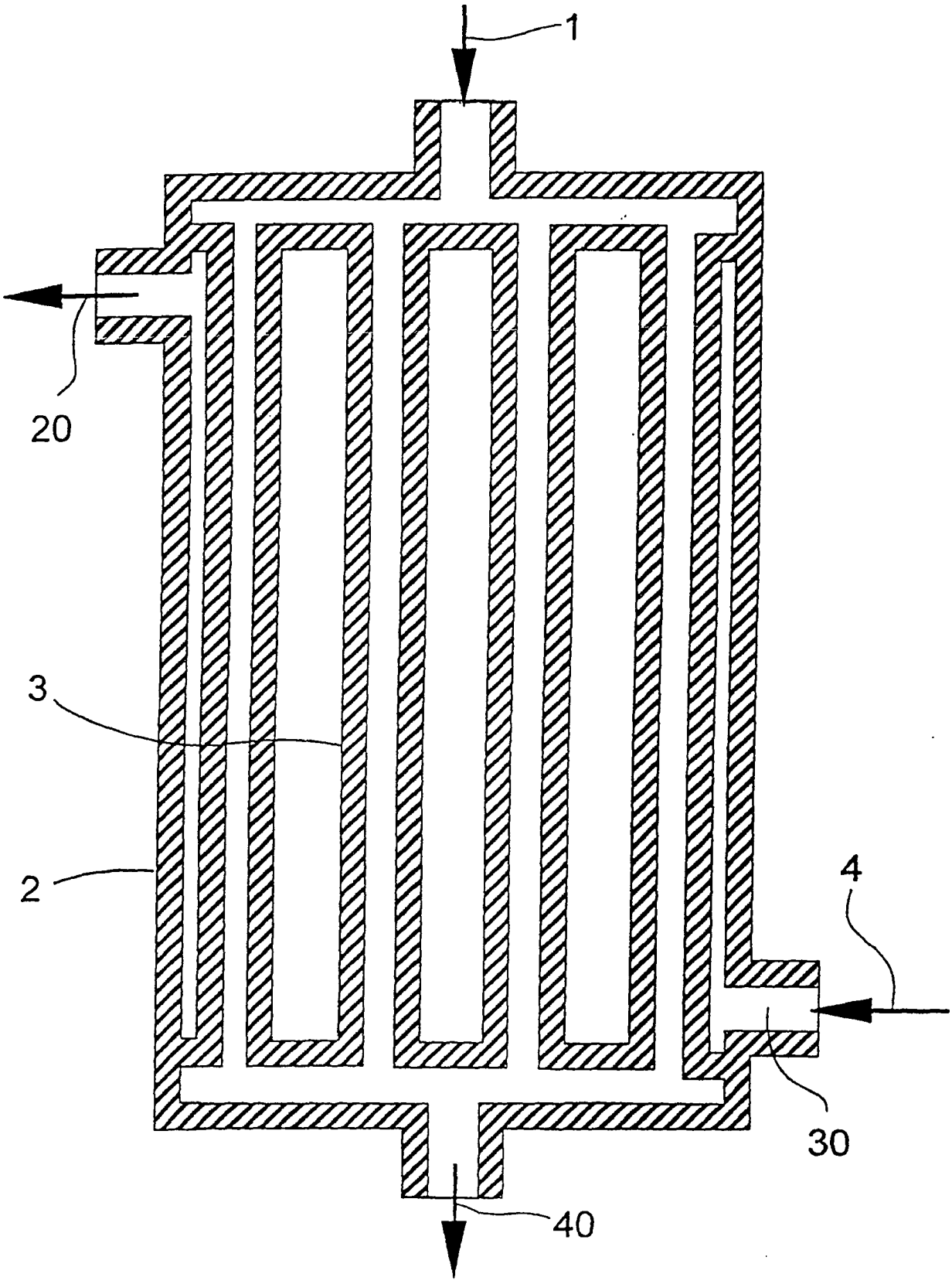


Fig.1

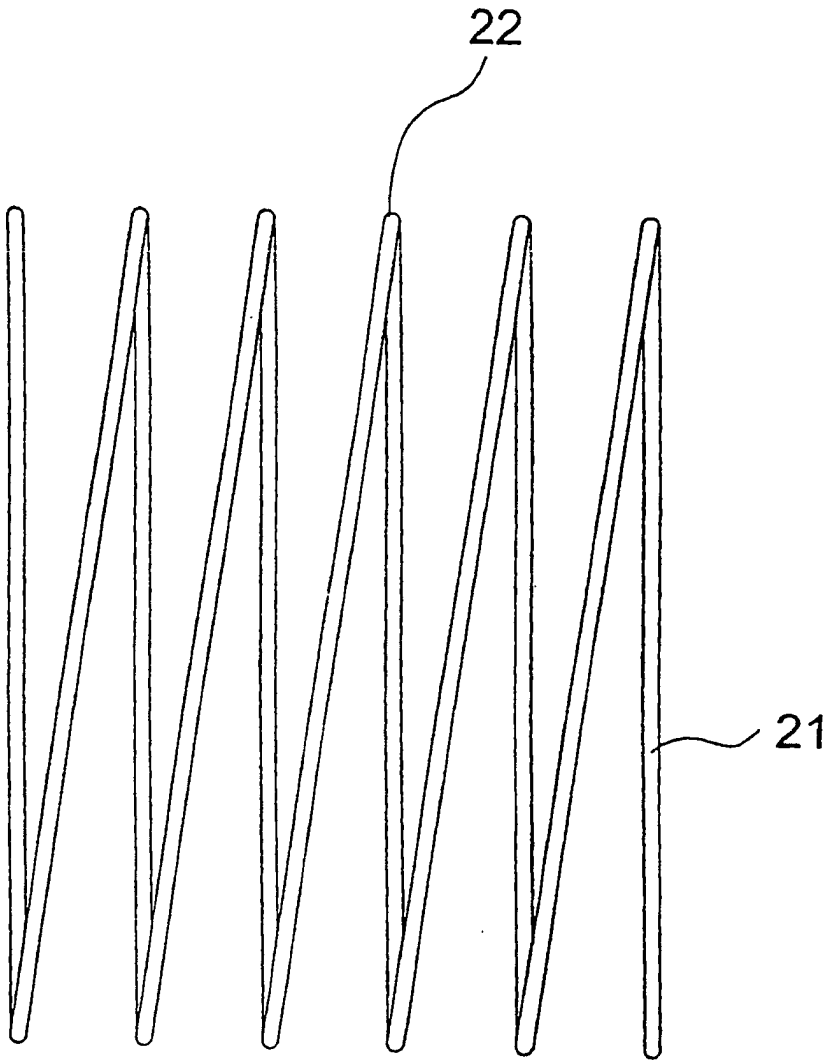


Fig.2b

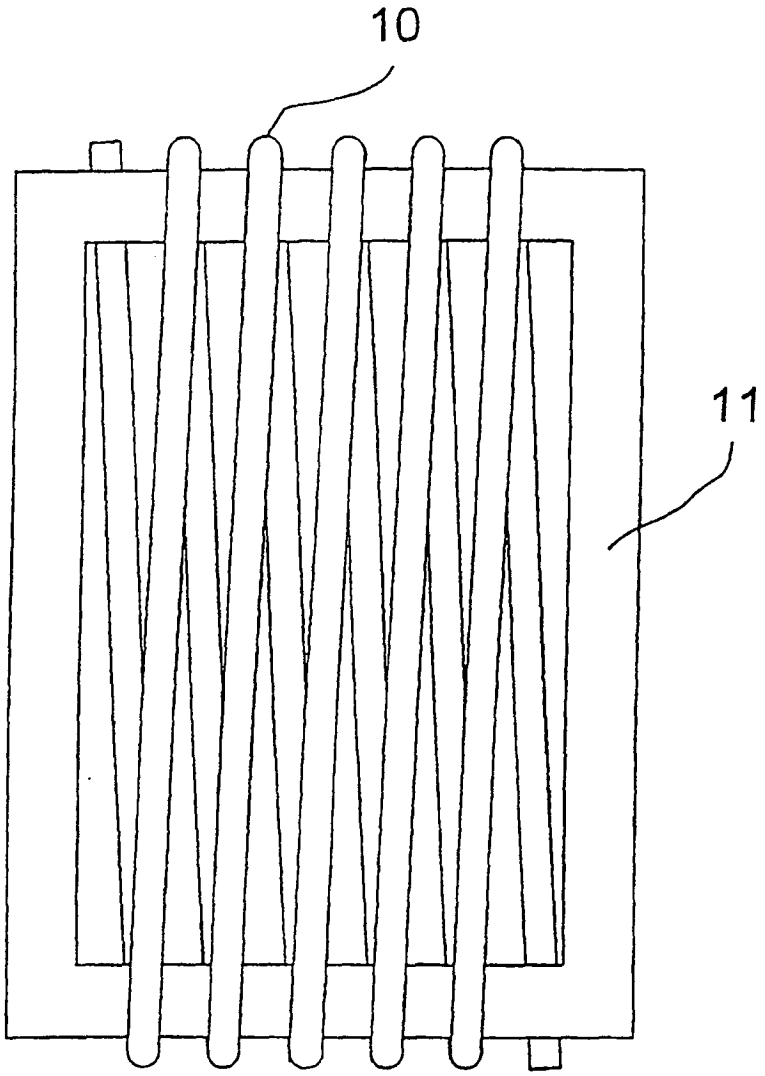


Fig.2a

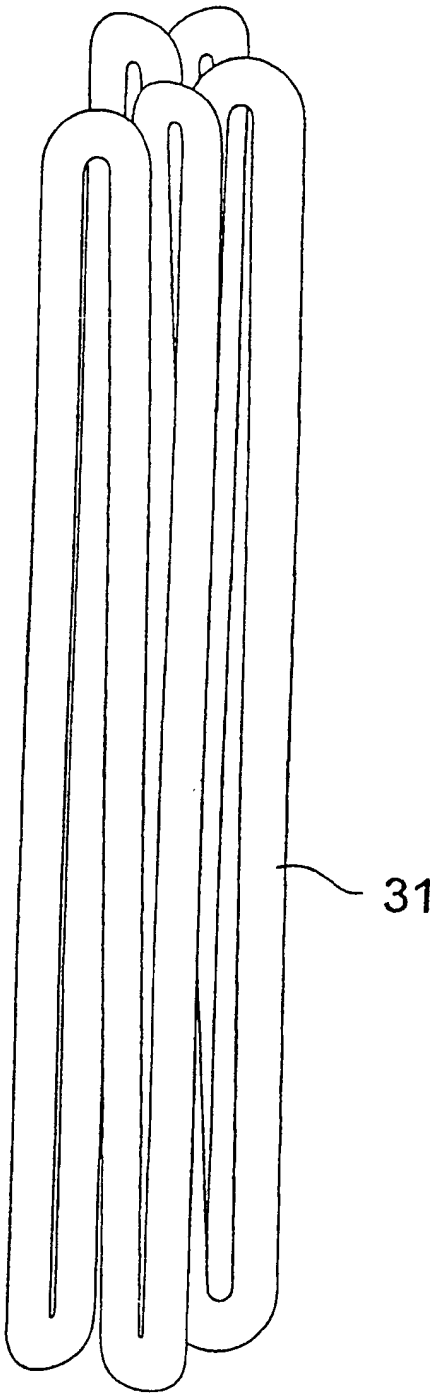


Fig.3

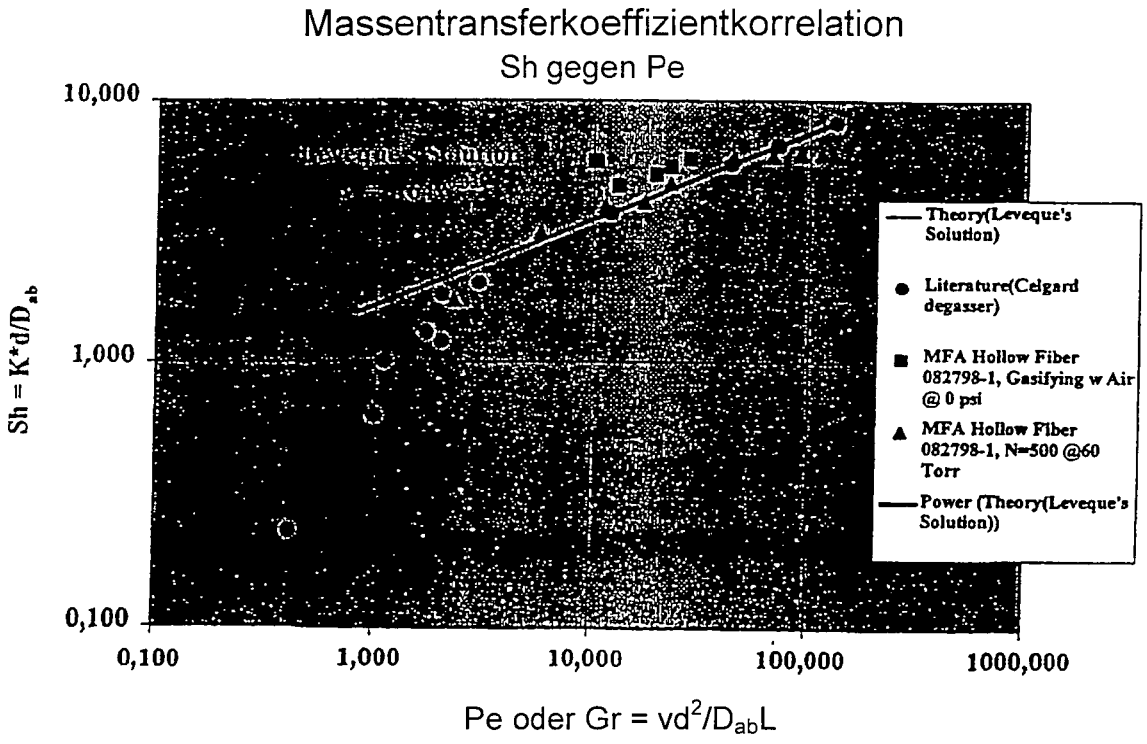

Massentransferkoeffizientkorrelation
Sh gegen Pe
10,000
1,000
0,100
0,100
1,000
10,000
100,000
1000,000
Sh = K*d/Dab
Pe oder Gr = vd2/DabL
Theory(Leveque's Solution)
Literature(Celgard degasser)
MFA Hollow Fiber 082798-1, Gasifying w Air @ 0 psi
MFA Hollow Fiber 082798-1, N=500 @60 Torr
Power (Theory(Leveque's Solution))

Fig. 4