

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Offengelegt nach
§ 10 Abs. 3 ErstrG

(12) **OFFENLEGUNGSSCHRIFT**

(11) **DD 301 898**

A9

(51) Int. Cl.⁵: **B 01 D 67/00**
B 01 D 71/52
B 01 D 71/66
C 08 J 9/28

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(41) Aufgebot zur Akteneinsicht:	(43) Veröff.-tag der Offenlegungsschrift:
DD B 01 D / 337 331 7	25. 01. 90	07. 05. 92	30. 06. 94

(30) Unionspriorität:	(32) 26. 01. 89	(33) GB
(31) 8901672.9		

(71) Anmelder bzw. Rechtsnachfolger:

Imperial Chemical Industries PLC Imper. Chemical House, 9 Millbank, London SW1P 3JF, GB

(72) Erfinder: Taylor, Thomas M. C., Cheshire WA 7/1QE, GB; Colquhoun, Howard M., Cheshire WA 7/4QE, GB

(54) Membranen

(57) Eine asymmetrische Membran aus einem zumindest teilweise kristallinen aromatischen Ätherketonpolymer kann in einer geeigneten Form hergestellt werden, indem eine Lösung aus dem Polymer in einer starken Säure mit einem für das Polymer inaktiven Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird.

Patentansprüche:

1. Eine asymmetrische Membran, die aus einem zumindest teilweise kristallinen aromatischen Ätherketonpolymer besteht.
2. Eine asymmetrische Membran nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Polymer PEFK, PEK, PEKK, PEKEKK, PEEKK, PEEKEK, PEDK, PEDEK, PEDEK_mK, PEKEKNK, COPOL 1 oder COPOL 2 oder ein Kopolymer daraus ist.
3. Eine asymmetrische Membran nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Polymer aus einem Homo- oder Kopolymer von PEEK, PEK, PEKK oder PEEKK besteht.
4. Eine Verbundmembran, **gekennzeichnet dadurch**, daß mindestens eine Schicht eine asymmetrische Membran nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3 ist.
5. Eine asymmetrische Membran nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3 für den Einsatz bei der Gastrennung, Verdunstung, Ultrafiltration oder Mikrofiltration.
6. Eine Verbundmembran nach Anspruch 4 für den Einsatz bei der Gastrennung, Umkehrosmose, Verdunstung, Ultrafiltration oder Mikrofiltration.
7. Ein Verfahren zur Herstellung einer Membran, wobei das Verfahren zumindest folgende Stufen umfaßt:
 - (A) die Überführung einer Lösung aus einem aromatischen Ätherketonpolymer in einer starken Säure in die gewünschte Form, wobei die Säure gegenüber dem Polymer im wesentlichen ein inaktives Sulfonierungsmittel ist;
 - (B) das Kontaktieren der geformten Lösung mit einem für das Polymer inaktiven Lösungsmittel unter entsprechenden Bedingungen, so daß eine Membran mit einer geeigneten Form, Gestalt, Größe und Porosität ausfällt;
 - (C) das Entfernen der Membran aus der Mischung, bestehend aus der starken Säure und dem inaktiven Lösungsmittel.
8. Ein Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch 1, wobei das Verfahren zumindest folgende Stufen umfaßt:
 - (A) Die Überführung einer Lösung aus einem aromatischen Ätherketonpolymer in einer starken Säure in die gewünschte Form, wobei die Säure gegenüber dem Polymer im wesentlichen ein inaktives Sulfonierungsmittel ist;
 - (B) das Kontaktieren der geformten Lösung mit einem für das Polymer inaktiven Lösungsmittel unter entsprechenden Bedingungen, so daß eine Membran mit einer geeigneten Form, Gestalt, Größe und Porosität ausfällt;
 - (C) das Entfernen der Membran aus der Mischung, bestehend aus der starken Säure und dem inaktiven Lösungsmittel.
9. Ein Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß die starke Säure im wesentlichen wasserfrei ist.
10. Ein Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 7 bis 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß sich die Konzentration des Polymers in der starken Säure zwischen 5 und 50 Ma.-% bewegt.
11. Ein Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, das als weitere Stufen die Behandlung der Membran mit einem wäßrigen Mittel umfaßt.
12. Ein Verfahren nach Anspruch 8, das als weitere Stufe die Behandlung der Membran zur Verbesserung ihrer Kristallinität umfaßt.
13. Ein Verfahren nach Anspruch 12, **gekennzeichnet dadurch**, daß die weitere Stufe die Behandlung mit einem polaren protonenfreien Lösungsmittel ist.
14. Ein Verfahren nach Anspruch 12, **gekennzeichnet dadurch**, daß die weitere Stufe die Wärmebehandlung der Membran nach dem Trocknen ist.
15. Ein Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß in der Lösung des Polymers in der starken Säure ein Porenbildner vorhanden ist.
16. Ein Verfahren nach Anspruch 16, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Porenbildner ein organischer Stoff ist.
17. Ein Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß in einem Erstarrungsbad ein Porenbildner zusammen mit dem inaktiven Lösungsmittel vorhanden ist.
18. Ein Prozeß zur Gastrennung, Verdunstung oder Umkehrosmose bei Einsatz einer Membran nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6.

19. Ein Prozeß zur Mikrofiltration oder Ultrafiltration bei Einsatz einer Membran nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6.

Hierzu 6 Seiten Zeichnungen

Diese Erfindung betrifft Membranen, insbesondere asymmetrische Membranen, die für die Filtration geeignet sind, sowie deren Herstellung und Einsatz.

Unter „asymmetrischer Membran“ verstehen wir eine Membran, die (a) an der der zu filtrierenden Lösung zugewandten Seite eine Haut mit einer Dicke von 0,05 bis 2,00 µm aufweist, die von einem Substrat mit einer Dicke von 30 bis 250 µm gehalten wird; bei der (b) sowohl die Haut als auch das Substrat dasselbe Polymer enthalten und bei der (c) die Porenweiten des Substrats größer als die Porenweiten der Haut sind. Es ist bekannt, daß solche Membranen für die Ultrafiltration und Mikrofiltration und bei entsprechender Beschichtung mit einem hydrophilen Polymer für die Umkehrosmose eingesetzt werden können.

Asymmetrische Membranen für die Ultrafiltration und Mikrofiltration lassen sich mit Hilfe des bekannten, von Loeb und Sourirajan entwickelten Phasenumkehrverfahrens herstellen (Adv. Chem. Ser. 38, 117, 1963). Bei diesem Verfahren wird ein ausgewähltes Polymer in einem Lösungsmittel aufgelöst und anschließend durch Zugabe eines inaktiven Lösungsmittels unter kontrollierten Bedingungen ausgefällt. Zu den verwendeten Polymeren zählen Zelluloseazetat, Polyimide, Polyvinylidenfluorid, Polysulfone, amorphes sulfoniertes Polyätherätherketon und Polyamide. Zu den eingesetzten Lösungsmitteln gehören Azeton, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylazetamid, N-Methylpyrrolidon, konzentrierte Schwefelsäure und wäßrige Chlorwasserstoffsäure.

Es ist bekannt, daß die Weite und die Dichte der Membranporen solcher Membranen von der Konzentration der Polymerlösung und von der Anwesenheit porenbildender Zusatzstoffe, wie zum Beispiel Salze, Zucker und Polyäthylenglykole mit geringer relativer Molekülmasse, abhängig sind (H. Strathmann in „Material Science of Synthetic Membranes“, Lloyd, ACS 269, 1984). Die aus den obig erwähnten Polymeren hergestellten Membranen sind durch einen oder durch mehrere der folgenden Nachteile gekennzeichnet. Beispielsweise können sie nur in einem begrenzten Temperaturbereich wie zwischen 0 und 90°C eingesetzt werden. Sie sind nicht in der Lage, Sterilisation mittels Heißdampf zu tolerieren. Sie verfügen über eine begrenzte chemische Beständigkeit, wie zum Beispiel gegenüber Säuren, Basen und Oxydationsmitteln. Bei Raum- oder höherer Temperatur sind sie zum Beispiel löslich in oder quellbar durch organische(n) Lösungsmittel(n).

Wir haben jetzt asymmetrische Membranen hergestellt, die viele der vorerwähnten Nachteile überwinden. Solche Membranen können (I) eine Porenweite besitzen, die ihren Einsatz für die Ultrafiltration gestattet oder (II) eine Porenweite, die ihre Verwendung für die Mikrofiltration ermöglicht. Eine für die Ultrafiltration geeignete asymmetrische Membran läßt sich als poröses Substrat von Verbundmembranen in Gastrennungs-, Verdunstungs- und Umkehrosmosemembranen einsetzen. Entsprechend einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine asymmetrische Membran geschaffen, die aus einem zumindest teilweise kristallinen aromatischen Ätherketonpolymer besteht.

Unter teilweise kristallin verstehen wir, daß der Kristallinitätsgrad mindestens etwa 10%, vorzugsweise mindestens 15%, besser mindestens 20% und am besten mindestens 30% der Massefraktion ausmacht. Eine solche Kristallinität wird mittels Weitwinkelröntgendiffraktion, wie von Blundell und Osborn (Polymer 24, 953, 1983) beschrieben, gemessen.

Unter einem „aromatischen Ätherketonpolymer“ verstehen wir ein Polymer, bei dem die Zwischenringätherbindungen und die Zwischenringketonbindungen zusammen mindestens einen Hauptteil der Bindungen zwischen den aromatischen Einheiten der Polymerhauptkette ausmachen. Wir schließen die Möglichkeit nicht aus, daß ein Teil der aromatischen Ringe durch einen heterozyklischen Ring wie Pyridin ersetzt werden kann.

Als Beispiele für aromatische Ätherketonpolymere, aus denen die erfindungsgemäße Membran bestehen kann, sind u. a. die Polymere und Kopolymere zu erwähnen, die in den hier beigefügten Zeichnungen dargestellt sind. In den Zeichnungen zeigen:

Fig. 1: Polymerketten, deren aromatische Ringe durch Äther- oder Ketonbindungen miteinander verbunden sind (I–VI)

Fig. 2: Polymerketten, bei denen ein Teil der aromatischen Ringe durch direkte Bindungen verbunden ist (VII–IX) oder bizyklische Ringe sind (X)

Fig. 3: Kopolymereinheiten mit interzyklischen SO₂-Bindungen (XI–XII)

Fig. 4: einige Kopolymere mit Keton- und Ätherbindungen (XV) oder zusätzlich mit einer Mischung aus Biphenyl- und Sulfonbindungen (XIV–XVI)

Fig. 5: eine typische Weitwinkelröntgendiffraktionskurve für die erfindungsgemäße Membran

Fig. 6: eine Rasterelektronenmikroaufnahme des Querschnitts einer typischen erfindungsgemäßen Membran.

Der Einfachheit halber wird jeder Polymertyp im nachfolgenden mit dem Trivialnamen bezeichnet, der hierzu in den Zeichnungen angefügt ist.

Es wird offenbar, daß in den Fig. 1 bis 4

E einer Ätherbindung entspricht

K einer Ketonbindung entspricht

D einer direkten Bindung entspricht

m einem meta-substituierten aromatischen Ring entspricht

N einem Naphthalinring entspricht

S einer Sulfonbindung entspricht, außer wenn es als Präfix vor dem Trivialnamen des Polymers steht, wo es „sulfoniert“ bedeutet.

Wir schließen die Möglichkeit nicht aus, daß zumindest ein Teil der Ätherbindungen in den Polymeren der Fig. 1 bis 4 durch Thioätherbindungen ersetzt werden kann.

Die Herstellung der in einigen Fig. anhand von Zeichnungen dargestellten Polymere wird u. a. im Journal Macromolecular Science, Review of Macromolecular Chem. Phys., 27 (2), 313-341, 1987 (Allgemeine Formeln I-VIII), in der Europäischen Patentschrift Nr. 0 323 076 (Allgemeine Formel IX); in Polymer 1984, vol. 25 (August) 1 151 (Allgemeine Formel X); in der Europäischen Patentanmeldung Nr. 0 194 062 (Allgemeine Formel XIV) und in der schwebenden Britischen Patentanmeldung BPA 89, 10549 (Allgemeine Formel XVI) beschrieben.

Obwohl das Polymer vorzugsweise ein Homopolymer wie PEEK oder PEK ist, halten wir es für möglich, daß es ein Kopolymer wie PEEK/PEK, PEEK/PES, PEK/PES, PEEK/PEES sein kann, wobei die Kopolymereinheiten den allgemeinen Formeln XI bis XII in den beigefügten Zeichnungen entsprechen.

Es wird ersichtlich, daß bei Einsatz eines Kopolymers Art und molarer Anteil des „Komonomers“ so gewählt werden, daß sich die Kristallinität der Polyätherketonkomponente des Kopolymers nicht übermäßig verringert und daß die darin befindlichen interaromatischen Bindungen unter den Herstellungs- sowie unter den erwarteten Einsatzbedingungen der Membran nicht hydrolysierbar sind. Als Beispiele für Komonomereinheiten sind u. a. aromatische Sulfone, Sulfide und Biaryle zu erwähnen. Wir schließen die Möglichkeit nicht aus, daß die Membran aus einer Polymermischung wie aus PEEK/PEK oder PEK/PES gebildet werden kann.

Zur Überraschung haben wir jetzt festgestellt, daß sich die erfindungsgemäße Membran durch Ausfällen aus einer Polymerlösung in einer starken Säure in einer geeigneten Form oder Gestalt herstellen läßt, indem die Lösung mit einem für das Polymer inaktiven Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird. Beispiele für solche geeigneten Formen oder Gestalten sind u. a. die Röhren-, Kapillar- oder Plattenform.

Entsprechend einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer Membran gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung geschaffen. Dieses Verfahren umfaßt zumindest eine Stufe, in der eine Lösung aus einem aromatischen Ätherketonpolymer in einer starken Säure in die gewünschte Form gebracht und anschließend mit einem für das Polymer inaktiven Lösungsmittel in Kontakt gelangt, so daß die Membran in einer geeigneten Form, Gestalt und Größe ausfällt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die starke Säure gegenüber dem aromatischen Ätherketonpolymer ein im wesentlichen inaktives Sulfonierungsmittel. Ist das aromatische Ätherketonpolymer beispielsweise PEEK, so handelt es sich bei der starken Säure typischerweise um Methansulfonsäure.

Die Lösung entsteht durch Auflösen des Polymers, normalerweise in Teilchenform, unter einer Schutzgasatmosphäre in einer starken Säure bei einer Temperatur und über einen Zeitraum, die zur vollständigen Auflösung des Polymers ausreichen. In dieser Phase kann ein Porenbildner wie ein anorganisches Salz, ein lösliches amorphes organisches Polymer, wie zum Beispiel sulfoniertes Polyätheräthersulfon (XIII), oder eine organische Verbindung mit geringer relativer Molekülmasse, wie zum Beispiel Azetophenon, hinzugegeben werden.

Eine Plattenmembran entsteht normalerweise durch das Gießen der Polymerlösung als dünner Flüssigkeitsfilm, typischerweise mit einer Dicke von 20 bis 500 µm, auf ein geeignetes Substrat, das von der starken Säurelösung nicht angegriffen wird. Die Membran kann von einem porösen Stoff, wie zum Beispiel Polyäthyl, Polypropylen, PEEK, Polyester, PTFE oder Kohlenstoffaser, gehalten werden. Wahlweise kann die Membran keinen Träger besitzen. In diesem Falle würde der Film auf eine ebene nichtporöse Fläche gegossen, wie zum Beispiel auf ein Band aus rostfreiem Stahl, PTFE oder Polypropylen oder auf eine Glasplatte.

Das Polymer wird dann ausgefällt, indem die geformte Lösung unter entsprechenden Bedingungen mit einem inaktiven Lösungsmittel behandelt wird. Beispielsweise kann sie in ein Erstarrungsbad mit einer inaktiven Lösungsmittelflüssigkeit getaucht werden, oder inaktiver Lösungsmitteldampf kann oder wird gezwungen, in sie zu diffundieren.

Eine Kapillarmembran entsteht, indem die Polymerlösung durch den Außenring einer konzentrischen Düse extrudiert wird. Durch die Innendüse strömt ein geeignetes Fluid, wie zum Beispiel ein inertes Gas oder eine inerte Flüssigkeit, das für das Polymer ein inaktives Lösungsmittel darstellt.

Die ausgefallte Membran darf dann mit dem inaktiven Lösungsmittel solange in Kontakt bleiben, bis das Polymer im wesentlichen vollständig erstarrt ist, und sie wird anschließend aus dem inaktiven Lösungsmittel entfernt.

Die Reste an starker Säure und inaktivem Lösungsmittel werden durch Behandlung mit einem wäßrigen Mittel wie Wasser oder einer wäßrigen Base bei einer entsprechenden Temperatur, wie zum Beispiel zwischen Raumtemperatur und Siedepunkt des Wassers, von der Membran entfernt. Häufig ist eine Weiterbehandlung mit einem organischen Mittel wie Azeton erforderlich, um die in der Membran vorhandene Säuremenge weiter zu verringern.

Zur Verbesserung der Kristallinität kann die Membran eine Behandlung durchlaufen. Beispiele für eine solche Behandlung sind u. a. die Trockenerwärmung über die Tg des Polymers, die Behandlung mit einem polaren protonenfreien Lösungsmittel wie Azeton, Dimethylformamid (DMF) oder Dimethylazetamid (DMA). Werden für solche Behandlungen DMF oder DMA verwendet, so werden sie später durch eine geeignete Weiterbehandlung wie durch Waschen mit Azeton entfernt.

Vorzugsweise ist die starke Säure wasserfrei, obwohl wir die Möglichkeit nicht ausschließen, daß sie eine geringe Menge wie etwa 10% Wasser enthalten kann.

Es wird offenbar, daß die starke Säure entsprechend der Polymerstruktur ausgewählt wird. Beispielsweise sollte sie mit dem Polymer keine chemischen Reaktionen eingehen, um dessen Kristallinität nicht übermäßig zu verringern. Während beispielsweise 98%ige Schwefelsäure mit Polyätherätherketon (PEEK) übermäßig reagiert und damit nicht kombiniert werden sollte, läßt sie sich im erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft mit Polyätherketon (PEK) einsetzen. Die starke Säure sollte für das Polymer ein gutes Lösungsmittel sein und sich nach der Membranbildung leicht extrahieren lassen.

Wir schließen die Möglichkeit nicht aus, daß die starke Säure eine Säuremischung sein kann, wie zum Beispiel Schwefelsäure und Essigsäure. Ist eine der Säuren in der Mischung ein für das Polymer inaktives Lösungsmittel, so wird offenbar, daß deren Konzentration für die Hemmung der Solvation des Polymers in der Mischung nicht ausreicht. Ist die starke Säure beispielsweise eine Mischung aus Schwefelsäure und Essigsäure, dann liegt die Konzentration der Essigsäure normalerweise bei weniger als 15 Ma.-%.

Als Beispiele für starke Säuren, die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden können, sind u. a. Schwefelsäure flüssiger Fluorwasserstoff, Methansulfonsäure, Fluormethansulfonsäure sowie Di- und Trifluormethansulfonsäure zu erwähnen.

Es wird ersichtlich, daß der Fachmann bei Einsatz einer der obigen Säuren die entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen treffen wird.

Wir schließen die Möglichkeit nicht aus, daß in Kombination mit der starken Säure ein weiteres Lösungsmittel eingesetzt werden kann, vorausgesetzt, daß das Lösungsvermögen der starken Säure nicht übermäßig beeinträchtigt wird oder daß es mit der starken Säure reagiert oder daß es bei Anwesenheit der starken Säure übermäßig Reaktionen mit dem Polymer eingeht. Typische Beispiele für weitere Lösungsmittel sind u. a. flüssiges Schwefeldioxid, 1,2,4-Trichlorbenzol, 1,2-Dichloräthan, Dichlormethan, Dichloressigsäure und Trifluoressigsäure.

Wir haben festgestellt, daß die Anwesenheit einer geringen Menge, normalerweise weniger als 10%, eines inaktiven Lösungsmittels wie Wasser oder einer organischen Flüssigkeit wie Azetophenon in der starken Säure oftmals das Lösungsvermögen geringfügig beeinträchtigt und die Erstarrungszeit für die Membranbildung vorteilhaft herabsetzt, was eine schnellere Membranherstellung bewirkt, und die Porosität der Membran erhöht oder deren Struktur anderweitig modifiziert. Typischerweise liegt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Polymerkonzentration in der starken Säure zwischen 5 und 50 Ma.-%.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete inaktive Lösungsmittel kann aus einer einzigen Komponente oder einer Mischung bestehen. Als Beispiele für solche inaktiven Lösungsmittel sind u. a. Essigsäure, verdünnte Schwefelsäure, Wasser, Methanol und Äthanol zu erwähnen. Es können verdünnte wäßrige Mittel, wie zum Beispiel Lösungen aus anorganischen Salzen oder Basen, zum Einsatz gelangen. Es wird offenbar, daß solche Lösungen zur Verbesserung der Membranporosität beitragen können.

Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie wurde festgestellt, daß die entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Membranen typische mikroporöse Strukturen aufweisen, wie zum Beispiel wabenförmige (d. h. zellen- oder schwammartige) oder verlängerte, fingerartige Poren.

Eine Rasterelektronenmikroaufnahme (1 100fache Vergrößerung) des Querschnitts einer typischen, in Beispiel 14 erfindungsgemäß hergestellten Membran ist in Fig. 6 zu sehen, in der eine asymmetrische Membran mit einer wabenförmigen, fingerartige Poren enthaltenden Struktur deutlich erkennbar ist.

Es ist bekannt, daß die wabenförmige Struktur zu einer höheren mechanischen Festigkeit neigt als die Struktur mit verlängerten Fingerporen („Synthetic Polymer Membranes“, R. E. Kesting, John Wiley, 1985, S. 282). Es scheint, daß die Struktur zumindest teilweise durch die Wechselwirkung der Kombination aus Lösungsmittel und inaktivem Lösungsmittel untereinander und mit dem Polymer bestimmt wird.

Die Erfindung wird weiter anhand von Fig. 5 der beigefügten Zeichnungen erläutert, die nur beispielsweise eine typische Weitwinkelröntgendiffraktionskurve für ein aromatisches Ätherketonpolymer zeigt, aus dem die asymmetrische Membran besteht. Fig. 5 wird im folgenden in Verbindung mit den Beispielen 51 und 52 näher erläutert.

Die Erfindung wird weiter anhand der folgenden Beispiele beschrieben.

Beispiele 1-4

Diese Beispiele beschreiben asymmetrische Membranen, die erfindungsgemäß aus einem Polyätherketon hergestellt wurden. Polyätherketon (ICI, Victrex [RTM] PEK, mit einer Schmelzviskosität von $0,39 \text{ kNs/m}^2 \cdot 1000 \text{ s}^{-1}$ bei 400°C ; 10 g) wurde über Nacht bei 25°C unter einer Trockenatmosphäre in 98%iger Schwefelsäure aufgelöst. Nach 12 Stunden entstand eine dunkelrote 11%ige Lösung.

Diese Lösung wurde als Flüssigkeitsfilm (200 μm dick) auf eine trockene Glasplatte gegossen.

In den Beispielen 1 und 2 wurde der Film sofort bei 5°C in Eisessig getaucht, um die Membran auszufällen. Nach einer Stunde wurde die Eisessiglösung über einen Zeitraum von einer Stunde nach und nach gegen entionisiertes Wasser ausgetauscht.

In den Beispielen 3 und 4 wurde der Film sofort in 40%ige Schwefelsäure getaucht, um die Membran auszufällen.

Die in den Beispielen 1 bis 4 erzeugte Deckweißmembran wurde in siedendem Wasser und anschließend in Rücklaufazeton gewaschen, um die Schwefel- und/oder Essigsäurereste zu extrahieren. Eine weitere Kristallisation des Polymers wurde dann erreicht, indem (i) die Membran 20 Minuten in einem Ofen bei 200°C erwärmt wurde (Beispiele 1 und 3) oder indem sie (ii) 30 Minuten mit Rücklauf-DMA behandelt, in siedendem Azeton gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet wurde (Beispiele 2 und 4).

Beispiele 5-6

Diese Beispiele beschreiben asymmetrische Membranen, die erfindungsgemäß aus einem Polyätherätherketonpolymer hergestellt wurden.

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, außer daß anstelle des Polyätherketons Polyätherätherketon (ICI Victrex [RTM] PEEK 450P; mit einer Schmelzviskosität von $0,425 \text{ kNs/m}^2 \cdot 1000 \text{ s}^{-1}$ bei 380°C) und anstelle der 98%igen Schwefelsäure Methansulfonsäure oder Trifluormethansulfonsäure eingesetzt wurden.

Beispiele 7-10

Diese Beispiele beschreiben den Einsatz von Fluorwasserstoffsäure als starkes Säurelösungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren.

In einer Polypropylenflasche mit einem Öffnungsdurchmesser von 6 cm wurde Polyätherätherketon (ICI Victrex [RTM] PEEK 450P, wie in den Beispielen 5 und 6; 20 g) bei 5°C 30 Minuten lang unter einer Stickstoffatmosphäre in wasserfreier Fluorwasserstoffsäure (50 ml) aufgelöst. Ein weiterer Teil (5 ml) Fluorwasserstoffsäure wurde im Anschluß hinzugegeben, um die Verdampfungsverluste auszugleichen und eine Lösungskonzentration von etwa 30 Ma.-% Polymer zu erzielen. 3 cm breite PTFE-Tafeln wurden mit der Polymerlösung beschichtet, indem die Tafeln in die Polymerlösung eingetaucht wurden, der Polymerüberschuß 30 Sekunden lang unter einer gesättigten HF-Atmosphäre ablaufen konnte und indem die beschichtete Tafel sofort in einen Polyäthylenbecher mit Eisessig (500 ml; das Erstarrungsmittel) gegeben wurde, wo sie 30 Minuten verblieb. Die ausgefällte Membran wurde bei Raumtemperatur eine Stunde lang in 5%ige wäßrige Kaliumkarbonatlösung getaucht, anschließend wurde die Lösung 2 Stunden gekocht. Die Membran wurde mit Wasser gewaschen und durch Erwärmen (20 Minuten) bei 200°C in einem Ofen kristallisiert.

In den Beispielen 8 bis 10 wurde das Verfahren von Beispiel 7 wiederholt, außer daß anstelle des Eisessigs andere inaktive Lösungsmittel verwendet wurden, wie in Tabelle 1 zu sehen.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Erstarrung inaktives Lösungsmittel
7	Essigsäure
8	Äthanol
9	Wasser
10	5%iges K_2CO_3 in Wasser

Beispiele 11-23

Diese Beispiele beschreiben flache Membranen, die aus weiteren Polymeren und/oder verschiedenen Bedingungen hergestellt wurden.

Eine Polymerlösung in einer starken Säure wurde unter den Bedingungen von Beispiel 1 in ein inaktives Lösungsmittel gegossen. Die Membran wurde mit Wasser gewaschen. In den Beispielen 11 und 15 wurde die Membran durch eine zweistündige Behandlung mit siedendem Azeton weiter kristallisiert. Die speziellen Bedingungen sind Tabelle 2 zu entnehmen. VV24 und VV25 sind Vergleichsversuche mit Berghof (DE 3 321 860).

In VV24 wurde eine 5%ige Polyätherketonlösung (ICI Victrex 450P PEEK) in 96%iger Schwefelsäure durch 18ständiges Rühren bei Raumtemperatur gebildet und anschließend auf ein Polyesterstützgewebe aufgebracht (Vergleiche DE 3 321 860 Beispiel 4.), wobei mittels Rakel eine Gießfilmdicke von 200 µm erreicht wurde. Die Membran wurde eine Stunde in Wasser koaguliert, anschließend in Wasser gewaschen, 24 Stunden in Wasser eingeweicht und nochmals gewaschen. Bei einem Versuch zur Kristallisierung einer Membranprobe durch Erwärmen in Dimethylformamid wurde festgestellt, daß das sulfonierte Polyätherketon bei etwa 80°C erweicht und bei etwa 120°C in Lösung geht.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Polymer	Lösungskonzentration	Lösungsmittel	Erstarrung inaktives Lösungsmittel	Waschbedingungen (Sieden)
11	PEK	10 %	98 % H_2SO_4	90 % AcOH	Wasser
12	PEK	10 %	98 % H_2SO_4 /AcOH (9/1)	75 % AcOH	Wasser
13	PEK	15 %	95 % H_2SO_4	75 % AcOH	Wasser
14	PEK	12 %	95 % H_2SO_4	80 % AcOH/10 % AcONa/10 % Wasser	Wasser
15	PEK	12 %	95 % H_2SO_4	37,5 % H_2SO_4 /37,5 % AcOH/25 % Wasser	Wasser
16	PEK	12 %	95 % H_2SO_4	50 % H_2SO_4	Wasser
17	PEK	10 %	95 % H_2SO_4	8 % $NaHSO_4$ /Wasser	Wasser
18	COPOL 1, x = 0,4	10 %	98 % CF_3SO_3H	75 % AcOH/8 % AcONa/17 % Wasser	Wasser
19	PEKK	10 %	98 % CF_3SO_3H /MeSO ₃ H (19/1)	75 % AcOH/8 % AcONa/17 % Wasser	Wasser
20	PEKK	10 %	98 % H_2SO_4	75 % AcOH/8 % AcONa/17 % Wasser	Wasser
21	PEKEKK	10 %	98 % H_2SO_4	75 % AcOH/8 % AcONa/17 % Wasser	Wasser
22	COPOL 2, x = 0,05	10 %	98 % CF_3SO_3H	75 % AcOH/8 % AcONa/17 % Wasser	Wasser
23	PEDEKmk	10 %	CF_3SO_3H /MeSO ₃ H (19/1)	75 % AcOH/8 % AcONa/17 % Wasser	Wasser
VV24 ¹⁾	PEEK	5 %	96 % H_2SO_4	Wasser	Wasser
VV25 ¹⁾	PEEK	10 %	96 % H_2SO_4	Wasser	Wasser

1 Vergleichsversuch

In VV25 wurde eine 10%ige Polyätherketonlösung (ICI Victrex 550P PEEK) in 96%iger Schwefelsäure durch 24ständiges Rühren bei Raumtemperatur gebildet und anschließend mittels Rakel in einer Gießfilmdicke von 200 µm auf eine Glasplatte aufgetragen. Die Membran wurde wie in Beispiel 24 koaguliert und gewaschen, anschließend getrocknet und 30 Minuten bei 200°C getempert. Bei der Prüfung der Membran mittels Weitwinkelröntgendiffraktion ergab sich, daß das Material im wesentlichen nichtkristallin war.

Beispiele 26-29

Diese Beispiele beschreiben den Einsatz von Porenbildnern im erfindungsgemäßen Verfahren.

Eine Lösung mit 12 Ma.-% Polyätherketon (PEK) oder einem Kopolymer (Beispiel 29) sowie 5 Ma.-% oder 4 Ma.-% (Beispiel 28) eines Porenbildners in 98%iger Schwefelsäure wurde wie in Beispiel 1 auf eine Glasplatte gegossen und konnte anschließend 1 Minute an der Luft stehen, ehe sie in einem zwischen 2 und 4°C gehaltenen Koagulationsbad koaguliert wurde. Nach 20 Minuten wurde die ausgefällte Membran mit Wasser gewaschen und dann 16 Stunden in Wasser eingeweicht, ehe sie mit Wasser gewaschen wurde. Reste des Porenbildners wurden durch Waschen mit Azeton entfernt. Detaillierte Angaben zum Verfahren sind Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

Beispiel Nr.	Polymer	Konzentration des Zusatzmittels (%)	Konzentration des Polymers (%)	Erstarrung inaktives Lösungsmittel
26	PEK	5 % AcPh	12 %	A
27	PEK	5 % AcPh	12 %	B
28	PEK	4 % SPEES	12 %	A
29	COPOL 3	5 % BzPh	10 %	B
	X = 0,125			

A = 75%ige Essigsäure in Wasser
 B = 75% AcOH/8% NaOH/17% Wasser
 AcPh = Azetophenon
 BzPh = Benzophenon

Die chemische Beständigkeit der in den Beispielen 26 und 27 hergestellten Membranen wurde mittels Filtration verschiedener Lösungen durch die Membran bei einem Druck von 6 Bar überprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zu sehen.

Tabelle 4

Membran von Beispiel Nr.	Lösungsmittel	Fluß nach 2 Stunden 1/m ² h Bar	Fluß nach 4 Stunden 1/m ² h Bar
27	Azeton	91,4	84,9
27	Toluol	61,4	59,1
27	n-Methylpyrrolidon	19,1	22,9
27	33%ige wäßrige Chlorwasserstoffsäure	11,94	*
27	30%iges wäßriges Natriumhydroxid	14,33	11,94
26	1,1,1-Trichloräthan	7,58	7,72
27	1,1,1-Trichloräthan	7,2	7,3

* Durch ein Versagen der PTFE-Auskleidung in der Sartorius-Druckzelle wurde der Versuch abgebrochen.

Beim 1,1,1-Trichloräthanversuch wurde festgestellt, daß die in Beispiel 27 hergestellte Membran Teilchen von mehr als 1 µm zu 90% ausfiltert.

Beispiel 30

Dieses Beispiel beschreibt eine Membran, die erfindungsgemäß aus einer Polyätherketonmischung hergestellt wurde. Eine Lösung mit 10 Ma.-% Polymer, PEK (8%) und PEEK (2%) in 98%iger Schwefelsäure konnte 20 Tage bei Raumtemperatur stehen, wurde anschließend, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf eine Glasplatte gegossen und in einem Erstarrungsbad mit 75 Ma.-% Essigsäure, 17 Ma.-% Wasser und 8 Ma.-% Natriumazetat bei 4°C koaguliert. Nach einer Stunde wurde die ausgefällte Membran mit Wasser gewaschen und anschließend vor einem erneuten Waschen mit Wasser 16 Stunden in Wasser eingeweicht.

Beispiele 31–40

Diese Beispiele beschreiben erfindungsgemäße Hohlfasermembranen.

Allgemeine Verfahrensweise

Eine dunkelrote 15%ige Polyätherketonlösung (PEK) (außer in Beispiel 36, wo COPOL 3, X = 0,125, anstelle von PEK verwendet wurde) in 98%iger Schwefelsäure, die durch Auflösen des Polymers (60g; mit einer Schmelzviskosität von 0,19 kNs/m² 1000 s⁻¹ bei 400°C) in 98%iger Schwefelsäure bei 25°C entstand, wurde zum Behälter einer Spinnmaschine geleitet, deren allgemeine Ausführungsform von Kirk-Othmer in „Encyclopedia of Chemical Technology“, Third Edition, Volume 12, S. 497 et seq., John Wiley & Sons, New York, beschrieben wurde. Die Lösung wurde mehrmals entgast und bei einem Druck von beispielsweise 1,03 · 10⁵ Pa bis 2,06 · 10⁵ Pa bei 4,6 cm³/min durch eine Rohr-Loch-Spinndüse (Lochdurchmesser: 1,5 mm, Rohrdurchmesser: 0,55 mm) in ein Kaltwasserbad (4 bis 8 cm) mit einem Luftspalt von 7 cm extrudiert. Als inneres Erstarrungsmittel wurde Wasser mit einer Wassereinspritzrate von 16,5 cm³/min verwendet.

Das Extrudat wurde mit 6 m/min auf einen Trommelaufwickler gewunden, so daß nach der Extraktion durch zweistündiges Kochen in Wasser und nach der etwa sechsstündigen Soxhlet-Extraktion und dem Trocknen eine Faser mit einem Außendurchmesser von 1,15 mm und einer Wanddicke von 0,17 mm entstand. Im Anschluß wurde die Gasdurchdringungsgeschwindigkeit für Stickstoff mit Hilfe einer Sartorius-SM 16223-Membranzelle bestimmt, die an einem Durchflußmesser sowie einem Druckmesser angeschlossen war.

Der Versuch wurde unter Einsatz verschiedener Polymerkonzentrationen und innerer inaktiver Erstarrungslösungsmittel wiederholt. Die speziellen Bedingungen sowie die Ergebnisse zur Gasdurchdringung sind in Tabelle 5 aufgeführt. Weitere Ergebnisse zu einigen Membranen, die in diesen Beispielen hergestellt wurden, sind den Tabellen 6 und 8 zu entnehmen. In Beispiel 35 wurde die Außenfläche der Kapillare mit einem Gasplasma geätzt.

In Tabelle 5 ist zu sehen, daß (i) zwischen der Membrandurchlässigkeit und der Polymerkonzentration in der Spinnlösung eine breite umgekehrte Korrelation besteht, vergleiche Beispiele 40, 38 und 31, und daß (ii) Plasmaätzen die Durchlässigkeit der Membran verbessert (vergleiche Beispiele 35 und 40) und daß (iii) die Gasdurchlässigkeitsergebnisse verdeutlichen, daß die Membranen aufgrund ihrer Durchlässigkeit mit Erfolg großtechnisch bei der Ultrafiltration eingesetzt werden können.

Tabelle 5

Beispiel Nr.	Konzentration der Polymerlösung	inneres inaktives Erstarrungs-lösungsmittel	Durchdringungsgeschwindigkeitskonstante für N_2 , $P \times 10^9$ ($\text{kmol s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$)
31	15	Wasser	0,4
32	11	Wasser	4,1
33	11	Wasser	15,3
34	10	10%ige H_2SO_4	29,7
35	8	Wasser	403
36	10	Wasser	258
37	15	20 % AcOH	3,1
38	12	Wasser	38
39	10	20 % H_2SO_4	30
40	8	Wasser	330

Beispiel 41

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer erfindungsgemäßen PEK-Membran auf einem Faservliesträger. Eine 10%ige Polyätherketonlösung (PEK) in 95%iger Schwefelsäure wurde mittels Rakel, deren Spalt auf 200 μm eingestellt war, auf einen Polyäthylenvliesstoff gegossen. Die Membran wurde nach Eintauchen in 90%ige wäßrige Essigsäure koaguliert. Nach einer Stunde wurde die Membran mit Wasser gewaschen, sie konnte 16 Stunden in Wasser weichen, wurde mit Wasser gespült und anschließend weitere sechs Stunden in Wasser eingeweicht, ehe sie an der Luft trocknen konnte.

Beispiel 42

Dieses Beispiel beschreibt das Vermögen einer erfindungsgemäßen Membran, Dampfsterilisation zu tolerieren. Eine in Beispiel 27 hergestellte Membranprobe ergab einen Reinwasserfluß von 23,6 l/m²/h bei 6 Bar. Nach zweistündiger Dampfsterilisation bei 121°C in einem Druckgefäß lag der Reinwasserfluß einer Probe bei 19,1 l/m²/h und stieg nach siebenstündigem Fließversuch auf 22,3 l/m²/h an.

Beispiel 43

Dieses Beispiel beschreibt eine Dünnschichtumkehrosomoseverbundmembran, bei der die Trägermembran eine erfindungsgemäße PEK-Ultrafiltrationsmembran ist. Eine in Beispiel 27 hergestellte Membranprobe wurde bei 60°C 10 Minuten in 10%igem wäßrigen Butan-1,4-diol eingeweicht und anschließend 10 Minuten bei 70°C im Ofen getrocknet. Auf die Membran wurde danach eine 5%ige Lösung aus Zelluloseazetat (Eastman 4655, 39% Azetyl) in Chloroform mit Hilfe eines Bürstverfahrens aufgetragen und im Anschluß 5 Minuten bei 70°C im Ofen getrocknet. Die entstandene Membran hielt Salz zu 73,5% zurück und gab einen Fluß von 5,3 l/m²/Tag, als sie bei Umkehrosomose (Kreuzstrom bei 0,8 l/min, Druck bei 40 Bar) an einer Lösung mit 2000 ppm Natriumchlorid getestet wurde.

Beispiel 44

Dieses Beispiel beschreibt eine Dünnschichtverbundmembran für die Gastrennung, bei der die Trägermembran eine erfindungsgemäße PEK-Ultrafiltrationsmembran ist. Eine in Beispiel 27 hergestellte Membranprobe wurde durch Bürsten mit flüssigem Silikongummi (Dow-Corning 3140 RTV) beschichtet, und das Silikon wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur vernetzt. Die Membran wurde in einer Gasdurchlässigkeitszelle getestet. Wurde Luft als Versuchsgas eingesetzt, so lagen die Permeationsgeschwindigkeitskonstanten für Sauerstoff bzw. Stickstoff ($\text{kMol/m}^2\text{s/Pa}$) bei $3,35 \times 10^{-14}$ bzw. $2,09 \times 10^{-14}$, was für beide Gase einen Trennfaktor von 1,69 ergibt.

Beispiel 45

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer Dünnschichtverbundmembran für die Verdunstung, bei der die Trägermembran eine erfindungsgemäße PEK-Ultrafiltrationsmembran ist. Eine in Beispiel 27 hergestellte Membranprobe wurde 10 Minuten bei 60°C in 10%igem wäßrigen Butan-1,4-diol eingeweicht und anschließend 10 Minuten bei 70°C im Ofen getrocknet. Durch Bürsten wurde die Membran dann mit einer 10%igen Lösung aus Fluorsilikongummi (Dow-Corning-Silastic 730) in Azeton beschichtet und 5 Minuten bei 70°C getrocknet. Bei der Verdunstung durch diese Membran mit einer Mischung aus Äthanol und Wasser im Verhältnis von 40:60 (Fülldruck von 2 Bar, Permeatdruck von 2×10^{-2} Bar) ergab sich ein Trennfaktor (Äthanol/Wasser) von 5,7 bei einem Fluß von 1,14 kg/m²/Tag.

Beispiele 46-66

Diese Beispiele beschreiben die Trenngrenzen einiger Membranen, die in den obigen Beispielen hergestellt wurden. Eine Probe einer jeden Membran wurde gesondert in einer Sartorius-SM 16223-Zelle angebracht. Sie wurde mit 18% Azeton in Wasser (5 ml), entionisiertem 18-MQ-Wasser (50 ml) und 0,85%iger Salzlösung (5 ml) gewaschen, ehe damit folgende Versuche durchgeführt wurden.

Fluß und Abstoß der Membranen wurden gegenüber den folgenden Substraten bestimmt:

BSA: 0,1%ige Lösung aus dem Rinderserum Albumin (relative Molekülmasse 67 000) in 0,85%iger Kochsalzlösung;

Zytochrom C: relative Molekülmasse 12 327;

γ -Globulin: relative Molekülmasse 150 000;

Vitamin B 12: relative Molekülmasse 1 355.

In Beispiel 47 wurde eine weitere Probe der in Beispiel 5 hergestellten Membran in einer Sartorius-SM 16333-Zelle angebracht. Sie wurde mit 18% Azeton in Wasser (5 ml) und entionisiertem 18-MQ-Wasser (50 ml) gewaschen. Fluß und Abstoß einer 0,1%igen wäßrigen Aufschlämmung aus Polystyrolatex weisen die Wirksamkeit dieser Membran als Mikrofiltrationsmembran nach.

In Beispiel 48 wurde die Mikrofiltrationsmembran von Beispiel 47 mit Wasser gewaschen, um den losen Latex von der Membranoberfläche zu entfernen. Anschließend wurde sie eingesetzt, um nacheinander 70%ige wäßrige Salpetersäure bei 2 Bar über 15 Stunden, reines Wasser über 2 Minuten und dann 40%ige H_2SO_4 über zwei Stunden zu filtrieren. Es wurde festgestellt, daß die entstandene Membran einen Fluß von 200 l/m²/h bei 2 Bar aufweist und eine 0,1%ige wäßrige Aufschlämmung aus 0,05 μ m Polystyrolatex zu 95% zurückhält.

Die Ergebnisse zu den Beispielen 46 bis 65 sind in Tabelle 6 zu sehen.

Tabelle 6

Beispiel Nr.	Membran, hergestellt in Beispiel Nr.	Versuchslösung l/m ² /h/Bar	Versuchsfluß	Abstoß
46	5	BSA	65	2,0 %
47	5	0,05 μ m Latex	150	99,95 %
48	5 dann HNO_3 & H_2SO_4	0,05 μ m Latex	100	95,0 %
49	4	BSA	20	99,0 %
50	42	Zytochrom C	1,5	10,7 %
51	42	BSA	0,7	33,3 %
52	42	γ -Globulin	0,2	99,9 %
53	26	Vitamin B 12	6,7	0,0 %
54	26	Zytochrom C	5,7	14,7 %
55	26	BSA	5,3	98,0 %
56	26	γ -Globulin	0,8	99,9 %
57	27	Vitamin B 12	15,9	0,0 %
58	27	Zytochrom C	11,9	0,0 %
59	27	BSA	8,2	94,7 %
60	27	γ -Globulin	5,5	99,9 %
61	17	Vitamin B 12	0,4	47,1 %
62	17	Zytochrom C	0,2	99,7 %
63	17	BSA	0,05	99,9 %
64	17	γ -Globulin	11,05	99,9 %
65	40	Zytochrom C	11,4	30,9 %
66	40	BSA	10,2	97,8 %

Beispiele 67–68

Diese Beispiele beschreiben die Kristallinität der erfindungsgemäßen Membranen.

Der Kristallinitätsgrad einer PEEK-Membran wurde mit Hilfe folgenden Verfahrens bestimmt. Die Weitwinkelröntgendiffraktion fand an einem Philips-PW 1050-Vertikalgoniometer statt, das mit einem PW 1130-Röntgengenerator ausgerüstet war, dessen Röntgenkuppelföhre auf 50 kV und 40 mA Sinuswellen eingestellt war. Es arbeitete nach dem Reflexionsprinzip, wobei ein Proportionalzähl-detektor mit einem Graphitmonochromator eingesetzt wurde.

Die Probe wurde an einem Siliziumeinkristall angebracht, der so geschnitten war, daß keine Siliziumreflexionen auftraten.

Die Probe wurde zwischen 5° und 45° in zwei Thetas abgetastet, wobei je Grad 20 Punkte genommen wurden und je Punkt 5 Sekunden gezählt wurden. Die Daten wurden mittels DEC PDP 1123+-Computer verarbeitet.

Der Kristallinitätsgrad in der Membranprobe wurde gemäß dem Verfahren von Blundell und Osborn, Polymer 24, 953, 1983, bestimmt. Fig. 5 zeigt eine typische Weitwinkelröntgendiffraktionskurve für eine Membran, die wie in Beispiel 6 beschrieben, hergestellt und kristallisiert wurde. Die Bestimmung der Kristallinität erfolgte, indem zwischen 20 = 10° und 35° eine Basislinie gezogen und dann eine maßstabsgetreue gestaltlose Kurve unter den Diffraktionsmaxima angelegt wurde, so wie in Fig. 5 anhand der gestrichelten Linie zu sehen. Das Verhältnis zwischen den Flächen der Kristallmaxima und der Gesamtfläche wurde als Massefraktion für die Kristallinität genommen.

Die Kristallinität einer PEK-Membranprobe, die wie in Beispiel 4 hergestellt und in Rücklauf-DMA erwärmt wurde, wurde wie oben bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zu sehen.

Tabelle 7

Beispiel Nr.	Membran, hergestellt in Beispiel Nr.	% Kristallinität
67	6	20
68	4	31
VV	VV24	0
VV	VV25	0

VV: Vergleichsversuch mit Berghof-Membran

Beispiel 69

Dieses Beispiel beschreibt den Fluß, der mit einigen asymmetrischen Membranen gemäß der vorliegenden Erfindung zu erreichen ist.

Der Reinwasser- und der Azetonfluß wurden mittels Sartorius-SM 16223-Membranzelle bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 aufgeführt. Aus ihnen wird deutlich, daß (i) normalerweise der Azetonfluß ansteigt, wenn sich die Polymerkonzentration in der starken Säurelösung verringert (vergleiche die in den Beispielen 40 und 38 hergestellten Membranen), und daß (ii) die Flüssigkeitsdurchlässigkeit der Membranen in einem für die großtechnische Ultrafiltration, wie zum Beispiel die Membranen der Beispiele 20 und 23, und für die Mikrofiltration, wie zum Beispiel die Membran des Beispiels 5, geeigneten Bereich liegt.

Tabelle 8

Membran, hergestellt in Beispiel Nr.	Reinwasserfluß l/m ² /h		Azetonfluß l/m ² /h	
	2 Bar	6 Bar	2 Bar	6 Bar
5	3000,0	—	—	—
4		140 bei 5 Bar	—	—
11			—	14,3
42	13,8	18,0	82,5	—
12		0,3	—	10,1
13		0,25		2,0
14	12,7	20,5		50,3
15		0,7		4,0
16		0,7		4,2
26	51,0	143,3		191,1
28	—			1,0
20	114,7			—
27	43,4			103,5
17	2,65			—
18	10,0			—
19	76,4			—
22	143,3			—
23	233,6			—
20		1,6		—
21		0,5		—
29		3,7		—
30	16,0			—
40	54,6		66,9	110
38	—		34,4	—
36	117		—	—

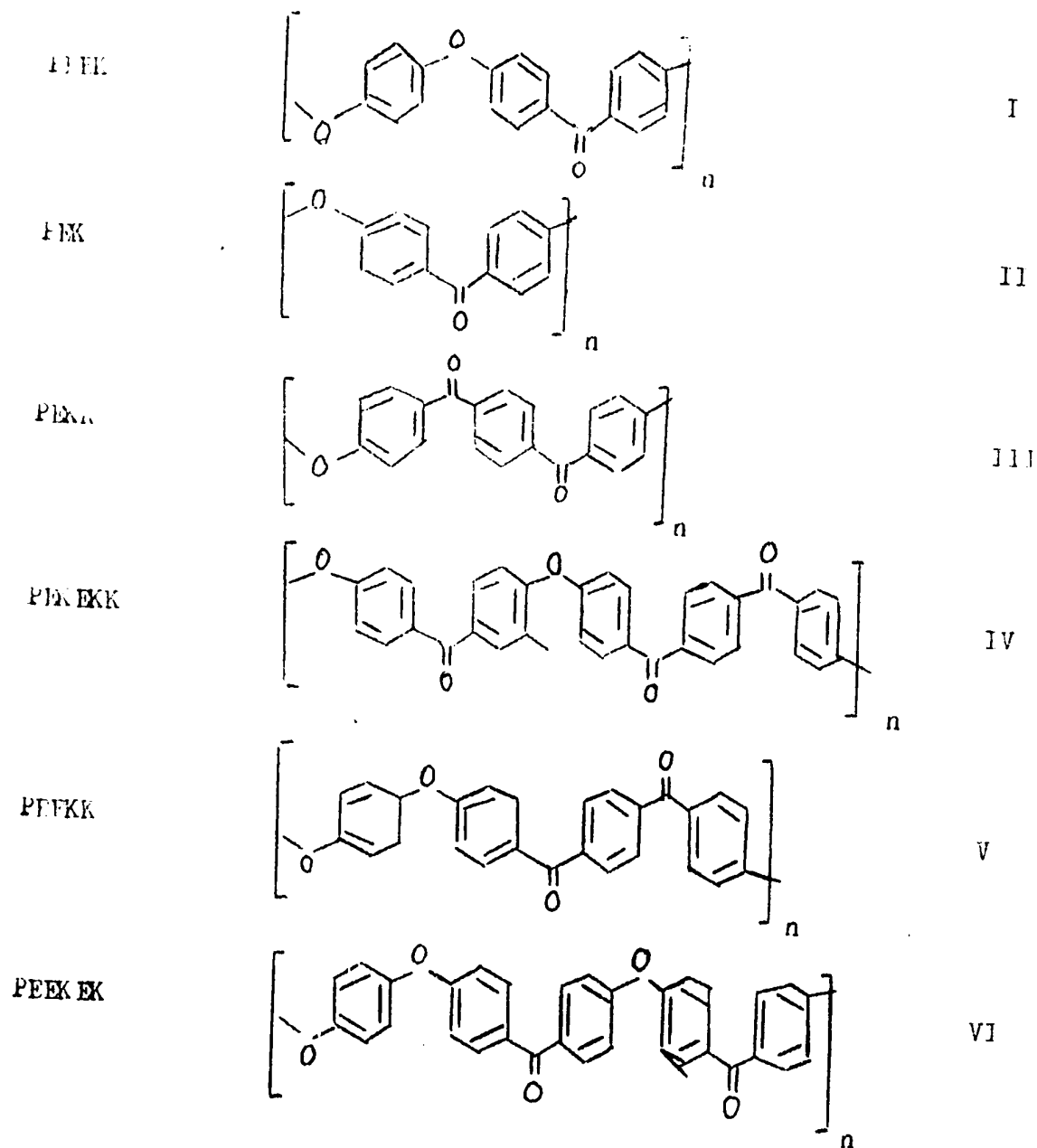
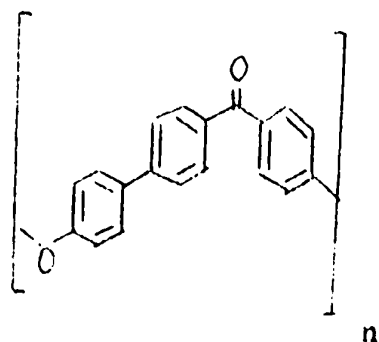


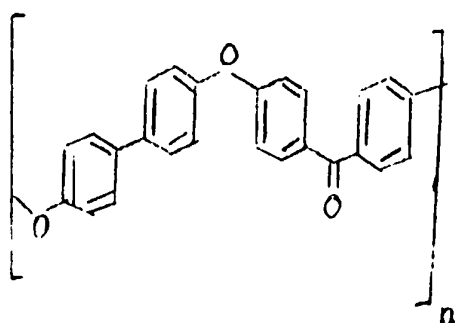
Fig. 1

PEEK



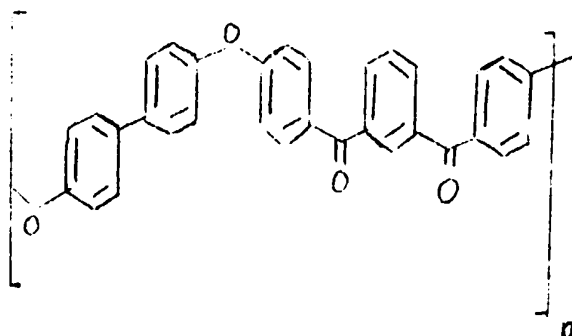
VII

PEDEK



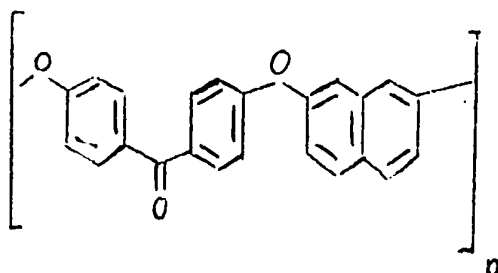
VIII

PEDEKMK



IX

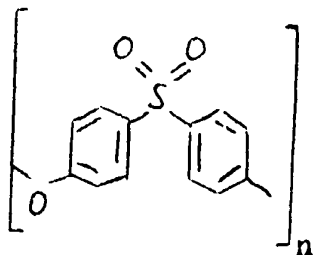
PEKEN



X

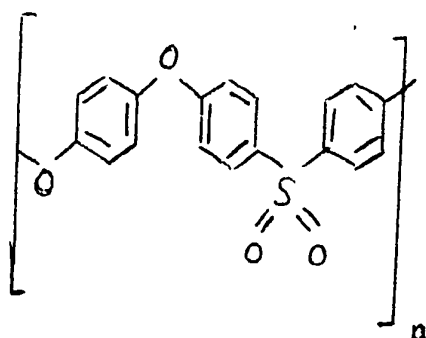
Fig. 2

PES



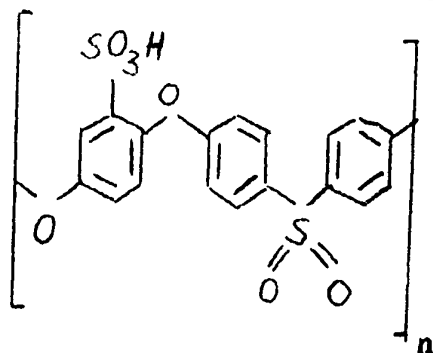
XI

PEES



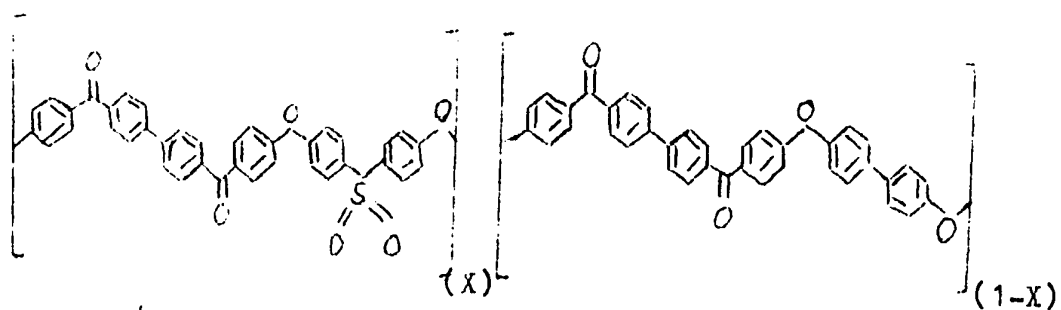
XII

SPEES

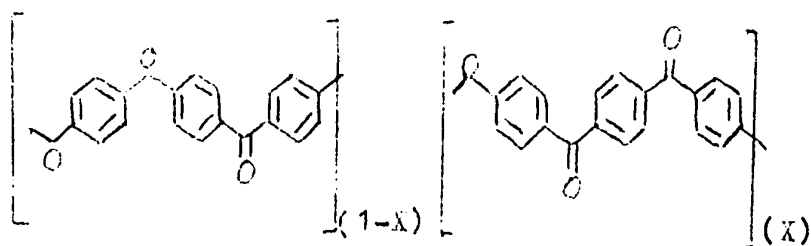


XIII

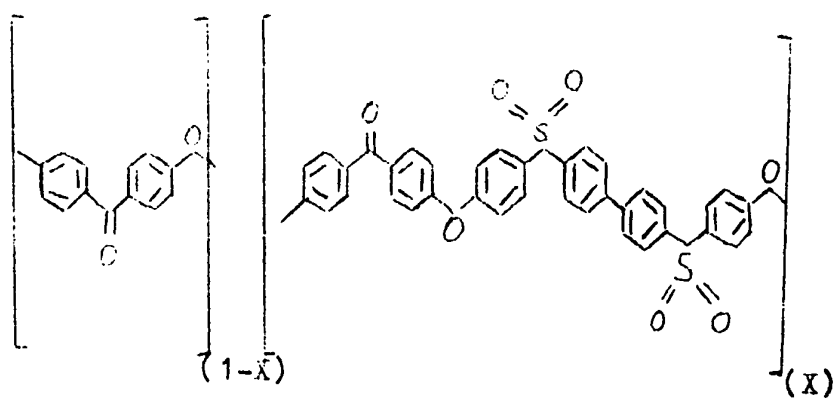
Fig. 3



COPOL 1, (XIV)



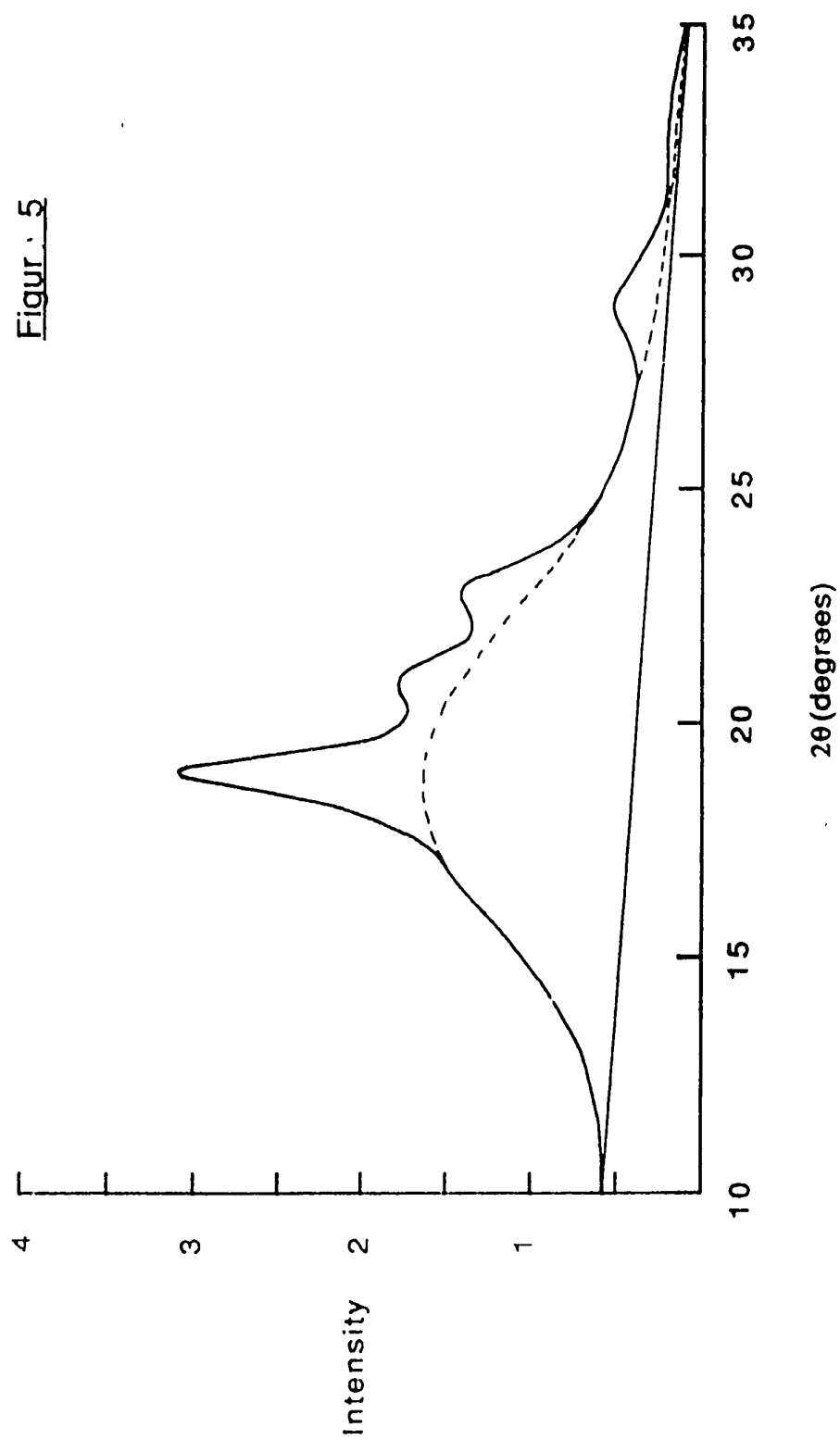
COPOL 2, (XV)

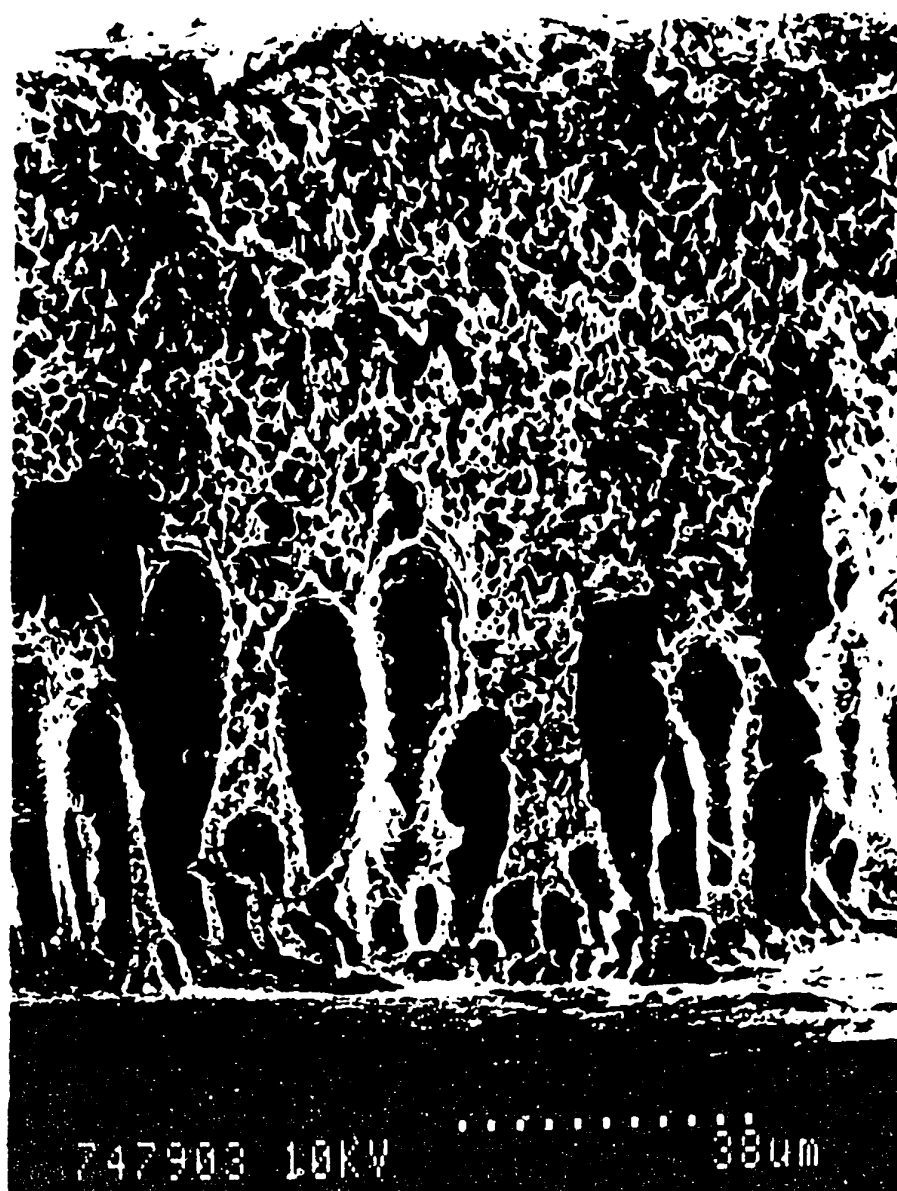


COPOL 3, (XVI)

Fig. 4

Figure 5





Figur 6