



F1000098497B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT 98497
C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 10 07 1997

(51) Kv.lk.6 - Int.cl.6

B 01D 71/56, 67/00, C 08J 5/18, C 08L 39/06, 77/10

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	900483
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	31.01.90
(24) Alkupäivä - Löpdag	31.01.90
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	03.08.90
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	27.03.97
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
02.02.89 DE 3903098 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Hoechst Aktiengesellschaft, 6230 Frankfurt/Main 80, Germany, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Haubs, Michael, Auf dem Weiher 18, 6550 Bad Kreuznach, Germany, (DE)
2. Kreuder, Willi, Richard-Schirrmann-Strasse 7, 6500 Mainz, Germany, (DE)
3. Krieg, Claus-Peter, Im Mainfeld 42, 6000 Frankfurt/Main 71, Germany, (DE)
4. Wildhardt, Jürgen, Am Suedhang 32, 6274 Huenstetten-Wallrabenstein, Germany, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Homogeenisesti sekoitettavissa olevasta polymeeriseoksesta koostuva puoliläpäisevä kalvo
ja menetelmä sen valmistamiseksi
Semipermeabelt membran bestående av homogent blandbar polymerblandning och förfarande för
dess framställning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 82433 (B 01D 13/04), US A 4051300 (B 05D 3/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee puoliläpäisevää kalvoa, jolla on huomattavat hydrofiiliset ominaisuudet ja joka on lisäksi epäherkkä saippuoville tai hapettaville reagensseille ja lämmön vaikutukselle. Kalvot ovat lisäksi epäherkkiä orgaanisille liuottimille ja mikro-organismeille ja absorboivat vähäisessä määrin proteiineja. Keksinnön mukainen kalvo sisältää aromaattisesta polyamidista ja polyvinylpyrrolidonista koostuvaa homogeenisesti sekoitettavissa olevaa polymeeriseosta. Keksintö koskee myös kalvon valmistusta.

Uppfinningen avser ett semipermeabelt membran, vilket har utpräglat hydrofila egenskaper och dessutom är oemottagligt med avseende på förtvålade eller oxiderande reagenser och värmeinverkan. Det är dessutom oemottagligt gentemot organiska lösningsmedel och mikroorganismer och det uppvisar liten proteinabsorption. Membranet enligt uppfinningen innehåller en homogen blandbar polymerlegering av en aromatisk polyamid och polyvinylpyrrolidon. Uppfinningen avser även framställningen av detta membran.

Homogeenisesti sekoitettavissa olevasta polymeeriseoksesta koostuva puoliläpäisevä kalvo ja menetelmä sen valmistamiseksi

5 Tämä keksintö koskee homogeenisesti sekoitettavissa olevasta polymeeriseoksesta koostuvaa puoliläpäisevää kalvoa samoin kuin menetelmää sen valmistamiseksi.

10 Sen jälkeen kun oli julkistettu selluloosa-asetaatista koostuvia asymmetrisiä kalvoja Leobin ja Sourirajanin toimesta (S. Sourirajan, Reverse Osmosis, Logos Press, Lontoo 1970) ja hydrofobisista polymeereista koostuvia asymmetrisiä kalvoja (US-patenttijulkaisu 3 615 024), on kehitetty ja ehdotettu lukuisia, erityisesti veteen liuenneiden pieni- ja makromolekyylisten aineosien erottamiseen tarkoitettuja kalvoja, joiden rakennetta ja sovel-
15 tuvuutta on kuvattu kirjallisuudessa (Desalination 35 (1980) 5 - 20) ja joita on myös kokeiltu menestyksellisesti teollisuudessa ja lääketieteellisissä tarkoituksissa.

20 Monilla kuvatuista kalvoista on erityisen edullisia ominaisuuksia erityisongelmien ratkaisemiseksi. Kemiallisen ja fysikaalisen rakenteensa ansiosta voivat yksittäiset kalvot soveltua optimaalisesti kulloinkin vain aivan erityisiin erotusongelmiin. Tästä seuraa perustavaa laatua oleva tarve kehittää uusia kalvoja uusiin teh-
25 täviin.

 EP-hakemusjulkaisussa 0 082 433 esitetään katsaus jo tunnettujen kalvojen etu- ja haittapuoliin. Niinpä on olemassa esimerkiksi selluloosa-asetaatista valmistettuja
30 ja hydrofiilisiä, asymmetrisiä kalvoja, joilla on tyydyttävät adsorption vastaiset ominaisuudet, mutta joissa on paljon toivomisen varaa termisen ja kemiallisen kestävyys-
 suhteen. Polysulfoneista ja niiden kaltaisista polymeereistä valmistetuilla kalvoilla on hyvä lämmön-
35 ja kemikaalien kestävyys, mutta näillä kalvoilla on käytettyjen polymeerien hydrofobisten ominaisuuksien vuoksi

huomattava taipumus adsorboida liuenneita aineita, mistä
syytä kalvo tukkeutuu näennäisesti. EP-hakemusjulkaisus-
sa 0 082 433 kuvatuilla polysulfonin ja polyvinyylipyrro-
lidonin seoksilla voitetaan polysulfonin hydrofobisuuden
5 aiheuttama haitta, mutta nämä seokset ovat herkkiä orgaa-
nisten liuottimien vaikutukselle. Näidenkin kalvojen yh-
teydessä muodostuu kuitenkin vielä ongelmia käytettäessä
niitä jäteveden käsittelyssä, jos jätevedessä on läsnä
niin kutsuttuja piivaahdonalentajia, koska ne tukkivat
10 kalvon.

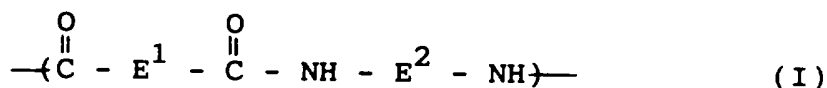
US-patenttijulkaisussa 4 051 300 kuvataan aromaati-
tisen polyamidin ja polyvinyylipyrrolidonin seoksia, joi-
den yhteydessä polyamidien tulee kuitenkin olla rajoite-
tusti yhteensopivia polyvinyylipyrrolidonin kanssa. Näis-
15 sä kalvoissa on kuitenkin vielä parantamisen varaa hydro-
fiilisyytensä suhteen.

Selluloosaregeneraattikalvot ovat hydrofiilisiä ja
samanaikaisesti liuottimia kestäviä; ne ovat kuitenkin
happamissa tai emäksissä ympäristöissä suhteellisen hel-
20 posti hydrolysoituvia, ja lisäksi mikro-organismit vahin-
goittavat niitä helposti.

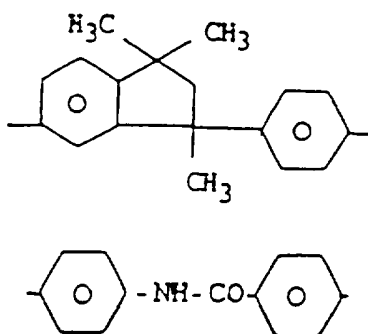
Tämän keksinnön päämääränä on saada aikaan puoli-
läpäiseviä kalvoja, joilla on voimakkaasti hydrofiiliset
ominaisuudet, ts. jotka ovat kykeneviä ottamaan vastaan
25 huomattavia määriä vettä kokonaispainostaan laskettuna,
jotka ovat kestäviä saippuoivia samoin kuin hapettavia
aineita vastaan samoin kuin lämmön vaikutusta vastaan,
jotka kestävät orgaanisia liuottimia paremmin kuin hydro-
fobisesta polymeerista valmistetut kalvot, jotka adsor-
30 boivat vähäisessä määrin proteiineja, jotka ovat hyvin
kostuvia ja jotka ovat myös epäherkkiä mikro-organismien
vaikutuksille.

Tähän päämäärään päästään keksinnön mukaisella
kalvolla, joka on valmistettu homogeenisesti sekoitetta-
35 vissa olevasta polymeeriseoksesta, joka sisältää pääaine-

osinaan aromaattista polyamidia ja polyvinyylipyrrolidonia. Kalvolle on tunnusomaista, että aromaattinen polyamidi on homo- tai kopolyaramidi, jossa on vähintään yksi toistuva rakenneyksikkö, jolla on kaava (I),



jossa kumpikin ryhmistä E^1 ja E^2 , jotka voivat olla saman- tai erilaisia, on ryhmä



$-\text{Ar}^1-$ tai $-\text{Ar}^1-\text{X}-\text{Ar}^2-$, joissa Ar^1 ja Ar^2 ovat samanlaisia tai erilaisia 1,2-fenyleeni-, 1,3-fenyleeni- tai 1,4-fenyleeniryhmiä, jotka voivat olla substituoituja C_{1-6} -alkyyli- tai C_{1-6} -alkoksyyliryhmällä tai ryhmällä $-\text{CF}_3$ tai halogeeniatomilla, ja ryhmä X on

a) suora sidos tai jokin seuraavista kahdenarvoisista ryhmistä:

$-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$ ja $-\text{C}(\text{R}^1)_2$, jossa R^1 on vety- atomi, C_{1-6} -alkyyli- tai fluori-alkyyli-ryhmä, jonka alkyyli-ryhmä sisältää 1 - 4 hiiliatomia, tai

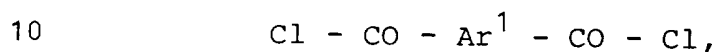
b) ryhmä $-\text{Z}-\text{Ar}^1-\text{Z}-$, jossa Z on ryhmä $-\text{O}-$ tai $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, tai

c) ryhmä $-\text{O}-\text{Ar}^1-\text{Y}-\text{Ar}^2-\text{O}-$, jossa Y on kohdassa Xa) määritetty ryhmä.

Keksinnön mukaiseen kalvoon tarkoituksenmukaisesti käytettävä polyamidi voi olla sekä tilastollisen kopolymeerin että myös segmentti- tai oksaskopolymeerin muodossa.

5 Kaavan (I) mukaisia toistuvia rakenneyksiköitä sisältävien aromaattisten polyamidien valmistukseen soveltuvat erityisesti seuraavat yhdisteet:

dikarboksyylihappojohdannaisiksi, joilla on kaava

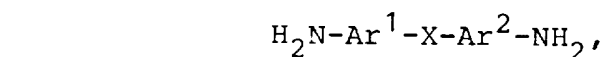


4,4'-difenyylisulfonidikarboksyylihappodikloridi, 4,4'-difenyylieetteridikarboksyylihappodikloridi, 4,4'-difenyylidikarboksyylihappodikloridi, 2,6-naftaleenidikarboksyylihappodikloridi, isoftaalihappodikloridi, erityisesti
15 kuitenkin tereftaalihappodikloridi ja substituoitu tereftaalihappodikloridi, esimerkiksi 2-klooritereftaalihappodikloridi;

aromaattisiksi diamiineiksi, joiden rakenne on
20 $\text{H}_2\text{N}-\text{Ar}^1-\text{NH}_2$, m-fenyleenidiamiinit tai substituoidut fenyleenidiamiinit, esimerkiksi 2-kloori-, 2,5-dikloori- tai 2-metoksi-p-fenyleenidiamiini, erityisesti p-fenyleenidiamiini;

substituoiduiksi bentsidiinijohdannaisiksi 3,3'-
25 dimetoksi-, 3,3'-dikloori-, 2,2'-dimetyyli- ja edullisesti 3,3'-dimetyylibentsidiini;

diamiinikomponenteiksi, joiden kaava on



4,4'-diaminobentsofenoni, bis(4-aminofenyyli)sulfoni, bis[4-(4'-aminofenoksi)fenyyli]sulfoni, 1,2-bis(4'-aminofenoksi)bentseeni, 1,4-bis[4'-aminofenyyli]isopropyyli]bentseeni, 2,2'-bis[4-(4'-aminofenoksi)fenyyli]propani, erityisesti 1,4-bis-(4'-aminofenoksi)bentseeni
35 ja mainittujen diamiinien seokset.

Seoksia, jotka soveltuvat keksinnön mukaisten kalvojen edullisten suoritusmuotojen valmistukseen, annetaan alivaatimuksissa 3-6.

5 Polyaramideja voidaan valmistaa tunnetulla tavalla liuos-, rajapinta- tai sulatekondensaatioilla.

Aromaattisten dikarboksyylihappodikloridien liuoskondensaatio aromaattisten diamiinien kanssa tehdään aproottisissa, polaarisisissa amidityyppisissä liuottimissa, kuten esimerkiksi N,N-dimetyyliasetamidissa tai erityisesti N-metyyli-2-pyrrolidonissa. Näihin liuottimiin voidaan mahdollisesti lisätä tunnetulla tavalla liuotuskyvyn parantamiseksi tai polyamidiliuosten stabiloimiseksi alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ensimmäisen ja/tai toisen ryhmän alkuaineiden halogenidisuoloja. Edullisia lisäaineita ovat kalsiumkloridi ja/tai litiumkloridi.

20 Polykondensaatiolämpötila on tavallisesti alueella $-20 - +120^{\circ}\text{C}$, edullisesti $+10 - +100^{\circ}\text{C}$. Erityisen hyviä tuloksia saavutetaan reaktiolämpötilan ollessa alueella $+10 - +80^{\circ}\text{C}$. Polykondensaatioreaktiot toteutetaan edullisesti sillä tavalla, että reaktion mentyä loppuun polykondensaatin osuus liuoksessa on $2 - 30$, edullisesti $6 - 15$ paino-%.

25 Polykondensaatio voidaan pysäyttää tavanomaisesti, esimerkiksi lisäämällä monofunktionaalisia yhdisteitä, kuten esimerkiksi bentsoyylikloridia.

30 Polykondensaation mentyä loppuun, ts. polymeeriliuoksen saavutettua jatkokäsittelyn vaatiman Staudinger-luvun, neutraloidaan muodostunut ja amidiliuottimeen löyhästi sitoutunut vetykloridi. Siihen soveltuvat esimerkiksi litiumhydroksidi, kalsiumhydroksidi ja erityisesti kalsiumoksidi.

Staudinger-luku on muodostuneiden polymeerien keskimääräisen ketjunpituuden mitta.

Kalvoja muodostavien aromaattisten polyamidien Staudinger-luvun tulee olla alueella 50 - 1000 cm³/g, edullisesti 100 - 500 cm³/g ja erityisen edullisesti 150 - 350 cm³/g. Se on kulloinkin mitattu liuoksesta, joka sisältää 0,5 g polymeeriä 100 ml:ssa 96-%:ista rikkihappoa, lämpötilassa 25 °C.

Staudinger-luku $[\eta]$ (rajaviskositeetti) määritellään yhtälöllä

$$\lim_{C_2 \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C_2} = [\eta]$$

jossa

$$\eta_{sp} = \text{ominaisviskositeetti} = \eta/\eta_1 - 1$$

C_2 = liuenneen aineen konsentraatio

η = liuoksen viskositeetti

η_1 = puhtaan liuottimen viskositeetti

Keksinnön mukaisia seoksia voidaan valmistaa tavanomaisesti liuoksista, jotka sisältävät PVP:tä ja polyaramidia liuotettuina aproottiseen orgaaniseen liuottimeen, esimerkiksi dimetyyliformamidiin, dimetyylisulfoksidiin, N-metyylipyrrolidoniin tai N,N-dimetyyliasetamidiin. Tällöin on valittavissa esimerkiksi seuraavia mahdollisuuksia:

1.a) polyaramidin polykondensaatio liuos-, rajapinta- tai sulatekondensaatiomenetelmällä,

b) tuloksena olevan polyaramidin liuottaminen,

c) PVP:n liuottaminen ja

d) PVP-liuoksen sekoittaminen sitten polyaramidiliuoksen kanssa;

2.a) polyaramidin liuoskondensaatio ja

b) sen jälkeen kuivan PVP:n tai PVP-liuoksen lisääminen polykondensaatioseokseen.

3. Yllättävästi on havaittu, että polyaramidin liuoskondensaatio voidaan toteuttaa PVP:n läsnä ollessa ja saada tällä tavalla myös homogeenisia seoksia.

Diamiinit liuotetaan yhdessä PVP:n kanssa ja kondensoidaan PVP-polyaramidiliuos lisäämällä dikarboksylihappodiklorideja.

Seokset voidaan eristää poistamalla liuotin esimerkiksi haihduttamalla ja käsittelemällä edelleen väli- tuotteiksi (rakeiksi tai jauheeksi), joita voidaan sitten käyttää raaka-aineina kalvojen valmistamiseksi.

5 PVP:n moolimassa, massakeskimääräisenä moolimassana ilmoitettuna, on yleensä 1000 - 3 000 000, edullisesti 40 000 - 200 000, erityisesti 50 000 - 100 000.

Keksinnön mukaiset seokset ovat sekoitettavissa homogeenisesti kaikissa suhteissa. Seokset sisältävät
10 erityisesti 1 - 80 paino-%, edullisesti 5 - 60 paino-% ja erityisen edullisesti 10 - 50 paino-% PVP:tä komponenttien summasta (a + b) laskettuna.

Keksinnön kohteena on myös menetelmä jonkin patenttivaatimuksista 1 - 11 mukaisen kalvon valmistamiseksi, jossa homogeenisesti sekoitettavissa olevan polymeeriseoksen liuos levitetään tasaiselle alustalle juoksevaksi kerrokseksi ja tuodaan sitten juoksevalle kerrokselle saostusnestettä, joka on liuoksen liuottimeen sekoitettu, mutta jossa liuotettu homogeenisesti sekoitettavissa oleva polymeeriseos saostuu kalvoksi. Menetelmäl-
20 le on tunnusomaista, että homogeenisesti sekoitettavissa olevan polymeeriseoksen liuottimena käytetään aproottisia, polaarisia amidityyppisiä liuottimia, kuten N,N-dimetyyliasetamidia tai erityisesti N-metyyli-2-pyrrolidonia.
25

Keksinnön mukaisen kalvon valmistamiseksi polymeeriseoksesta suodatetaan edellä kuvattu seosliuos, poistetaan kaasut ja valmistetaan sitten tunnetulla tavalla faasi-inversiomenetelmällä (Robert E. Kesting, Synthetic Polymeric Membranes, 2. p., 1985, s. 237 -) puoliläpäisevä kalvo. Tätä varten polymeeriliuos levitetään mahdollisimman tasaiselle alustalle juoksevaksi kerrokseksi. Tasainen alusta voi koostua esimerkiksi lasilevystä tai metallirummusta.

35 Sen jälkeen annetaan saostusnesteen vaikuttaa juoksevaan kerrokseen, joka neste on liuoksen liuottimeen sekoitettu, mutta jossa polymeeriliuokseen liuenneet po-

lymeerit saostuvat kalvoksi. Saostusnesteenä käytetään esimerkiksi vettä. Saostusnesteeseen vaikuttaessa polymeeriliuoksesta koostuvaan juoksevaan kerrokseen saostuvat siihen liuenneet aineet, jolloin muodostuu puoliläpäisevä kalvo.

Toteutettaessa menettelyä annetaan saostusnesteeseen edullisesti vaikuttaa niin pitkään nesteen vaikutuksesta saostuneeseen kalvoon, kunnes tämän sisältämä liuotin on korvautunut käytännöllisesti katsoen kokonaan saostusnesteellä. Sen jälkeen muodostuneesta kalvosta poistetaan saostusneste, esimerkiksi kuivaamalla kalvo suoraan ilmassa tai käsittelemällä se ensin pehmittimellä, kuten glyseriinillä, ja kuivaamalla sitten.

Kalvojen valmistamiseksi, jotka on sijoitettu kantajakerrokselle, joka läpäisee virtaavia väliaineita, menetellään edellä esitetyllä tavalla, mutta käytetään kalvokerroksen muodostus- alustana esimerkiksi muovikuitumattoa tai paperia ja jätetään kalvokerros muodostamisen jälkeen alustalle. Kalvo voidaan kuitenkin valmistaa myös ensin ilman kantajaa ja levittää vasta sitten läpäisevälle kantajalle.

Polymeeriseosliuoksesta voidaan tunnetulla tavalla valmistaa myös ontelokuituja tai kapillaareja, kehräämällä polymeeriliuos tekniikan tason mukaisesti rakenteeltaan vastaavan, muodon antavan rengasrako- tai onttoneulasuuttimen läpi saostusnesteeseen. Tällöin voidaan valmistusolosuhteet valita tekniikan tason mukaisesti sillä tavalla, että muodostuu sisä- tai ulkopuolinen pintakalvo tai molemmat. Tällaisten kapillaarien tai ontelokuitujen seinämän paksuus on yleensä alueella 20 - 500 µm.

Jos kalvoon imeytetään koaguloinnin jälkeen glyseriiniä, voi se sisältää edullisesti 5 - 60 % glyseriiniä kokonaispainostaan; siten kyllästetty kalvo kuivataan, esimerkiksi lämpötilassa 50 °C.

Keksinnön mukainen kalvo sopii myös kantajakalvoksi selektiivisesti läpäiseville kerroksille, jotka voidaan muodostaa suoraan kalvolle tai kalvoon. Niinpä voi-

daan esimerkiksi levittää "ultraohuita" kerroksia (<1 µm), jotka koostuvat funktionaalisia ryhmiä sisältävistä polymeereistä (esimerkiksi silikoneista, sellulosaeeettereistä, fluorikopolymeereistä), veden pinnalle, siirtää ne siitä kalvopinnalle ja kiinnittää kovalenttisesti, esimerkiksi saattamalla reagoimaan di-isosyanaatin kanssa, ja saavuttaa siten parempi läpäisyselektiivisyys. Keksinnön mukainen kalvo sopii vastaavasti myös reaktiivisten molekyylien kantajaksi, esimerkiksi entsyymien tai antikoagulanttien, kuten hepariinin, kiinnittämiseen tekniikan tasoa vastaavalla tavalla.

Keksinnön mukaisen kalvon paksuus ilman kantajakerrosta on alueella 10 - 300 µm, erityisesti 20 - 120 µm.

Keksintöä kuvataan seuraavassa suoritusesimerkein vielä yksityiskohtaisemmin rajoittamatta kuitenkaan keksintöä niissä esitettyihin suorituserityyksiin.

Esimerkit 1 - 7

Esimerkeissä tutkittujen kalvojen valmistamiseksi valmistettiin ensin käyttämällä liuottimena N-metyylipyrrolidonia lämpötilassa 50 °C kopolyaramidi I, joka sisälsi

- (A') noin 95 - 100 mol-% tereftaalihappodikloridia (TPC),
(B') 25 mol-% parafenyleenidiamiinia (PPD),
(C') 50 mol-% 3,3'-dimetyylibentsidiiniä (DMB) ja
(D') 25 mol-% 1,4-bis-(4-aminofenoksi)-bentseeniä (PAPOB).

Samalla tavalla valmistettiin polyaramidi II, joka sisälsi noin 95 - 100 mol-% tereftaalihappodikloridia ja 100 mol-% bis[4-(4-aminofenoksi)fenyyli]sulfonia.

Kun oli tehty neutralointi CaO:lla (100 mol-%) lisättiin näihin liuoksiin vaihtelevia määriä kiinteää poly-N-vinyylipyrrolidonia sekoittaen. Tuloksena olevat kirkkaat liuokset, joiden Staudinger-luvut ja pitoisuudet vaihtelivat (tarkemmat tiedot taulukossa 1) levitettiin sitten US-patenttijulkaisun 4 229 291 mukaisella va-

lulaitteella polypropeenikantajakuitumatolle
(Fam Freudenberg; FO 2430^(R), 100 g/m²) ja koaguloitiin
vedessä lämpötilassa 14 °C. Kalvoihin imeytetään sitten
vesiliuosta, joka sisältää 40 paino-% glyseriiniä, ja
5 kuivataan lämpötilassa 50 °C. Kuivattujen kantajalla lu-
jitettujen kalvojen paksuus oli 280 µm.

Kalvon lämpökäsittelyllä on yllättävästi saavu-
tettavissa jälkikäteen kalvon ominaisuuksien muuttumi-
nen. Esimerkeissä 2 ja 4 osoitetaan, miten asettamalla
10 kalvo kuumaan veteen (100 °C) mahdollistetaan pidätysky-
vyn sangen olennainen paraneminen liuenneiden aineiden
suhteen.

Siten valmistettujen kalvojen ominaisuudet esite-
tään jäljempänä taulukossa 1.

15 Aromaattisen polyaramidin Staudinger-luku määri-
tettiin kuvatulla tavalla 96-%:isessa H₂SO₄:ssa lämpöti-
lassa 25 °C. Mekaaninen läpäisevyys (ultrasuodatus) ja
liuenneiden makromolekyylien pidätyskyky määritettiin
paineella 300 kPa lämpötilassa 20 °C sekoituksella varus-
20 tetussa sylinterimäisessä kennossa (700 min⁻¹, 350 ml,
kalvopinta-ala 43 cm²).

Pidätyskyky on määritelmän mukaisesti

$$25 \quad R = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100 \text{ } \left[\frac{\%}{\%} \right],$$

jossa C₁ on vesipohjaisen testiliuoksen konsentraatio ja
C₂ on konsentraatio permeaatissa.

30 Testiliuokseen käytettiin 2-%:ista polyvinyyli pyr-
rolidonin (PVP), vesiliuosta, jota myy BASF nimellä
"Kollidin K30"^(R); polyvinyyli pyrrolidonin moolimassa oli
49 000 daltonia.

35 Pitoisuusmittaukset tehtiin digitaalisella tihey-
denmittauslaitteella "DMA 60 + 6x1"^(R), valmistaja
Heraeus.

Taulukko 1

Esi- merkki	Poly- aramidi	Polyaramidin staudinger- luku	mL/g)	Polymee- ripitoi- suus (%)	PVP-pi- toisuus (%)	CaCl ₂ - pitoi- suus (%)	Mekaani- nen lä- paise- vyys (1/m ² ·h)	Pitä- tys- kyky (%)	Tutkittava aine
1	kopoly- aramidi I	188		6,0	4,0 (K30)	2,8	460	87	PVP K30
2a)	"	188		6,0	5,2 (K30)	2,8	170	95	PVP K30
3	"	220		7,0	3,1 (K30)	3,2	105	71	Dex T10c)
4b)	"	220		7,0	6,0 (K30)	3,2	75	97	Dex T10c)
5	"	250		6,0	3,9 (K30)	3,0	265	89	PVP K30
6	"	188		5,0	5,2 (K90)	2,4	360	78	PVP K30
7	polyara- midi II	155		8,0	5,8 (K30)	1,6	680	73	PVP K30

Kaikki pitoisuusluvut ovat painoprosentteja liuoksen kokonaismäärästä

a) terminen jälkikäsitteily: 1 tunti vedessä lämpötilassa 100 °C

b) terminen jälkikäsitteily: 9 tuntia vedessä lämpötilassa 100 °C

c) dekstraani 10.000 (Pharmacia)

Esimerkit 8 - 10

Keksinnön mukaisten kalvojen liuottimien kestä-
vyyden testaamiseksi pidettiin esimerkkien 1 - 3 mu-
kaisia kalvoja 1 tunti asetonissa kalvojen huokosissa
5 olevan nesteen vaihtamiseksi asetoniin. Sitten kalvoja
pidettiin 12 tuntia taulukossa 2 esitetyissä liuotti-
missa lämpötilassa 25 °C. Sen jälkeen kalvot käsitel-
tiin uudelleen vedellä ja mitattiin orgaanisilla liuotti-
milla käsiteltyjen kalvojen mekaaninen läpäisevyys ja
10 pidätyskyky esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Tulokset
esitetään taulukossa 2, ja ne osoittavat, että poikkeat-
mat taulukossa 1 esitetyistä arvoista ovat mittausmene-
telmän virherajojen sisäpuolella.

15

Taulukko 2

Esi- merkki	Kalvo esi- merkis- tä nro	Liuotin	Mekaaninen läpäise- vyys ₂ (1/m ² h)	Pidätys kyky (%)	Tutkittava aine
8	1	Tolueeni	340	88	PVP K30
9	2	CHCl ₃	150	95,5	PVP K30
10	3	Etyyli- asetatti	95	69	Dekstraa- ni T10

20

25

Esimerkit 11 - 17

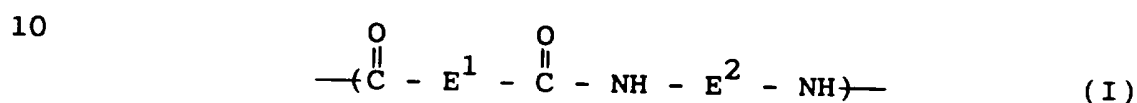
Esimerkkien 1 - 7 mukaisilla kalvoilla ultrasuo-
datettiin sekoituskennossa värillisen proteiinin, syto-
kromi C:n, vesiliuoksia (0,05 %). Kokeen kestänyt 30 min
kalvo pestiin perusteellisesti puskuriliuoksella (pH 6,8).
30 Kalvoissa ei näkynyt ollenkaan punaisen sytokromi C:n
aiheuttamaa väriä, mikä viittaa vähäiseen proteiinin
adsorptioon.

35

Erilaisista aromaattisista polyamideista tai poly-
sulfonista valmistetut kalvot, joiden moolimassaraja oli
samanlainen, adsorboivat sitä vastoin voimakkaasti prote-
iinia.

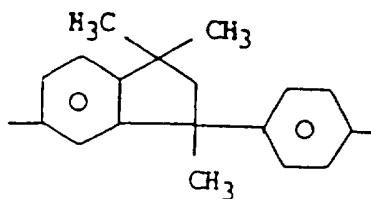
Patenttivaatimukset

1. Homogeenisesti sekoitettavissa olevasta polymeriseoksesta koostuva puolilämpäisevä kalvo, joka sisältää pääaineosinaan aromaattista polyamidia ja polyvinyyliipyrrolidonia, t u n n e t t u siitä, että aromaattinen polyamidi on homo- tai kopolyaramidi, jossa on vähintään yksi toistuva rakenneyksikkö, jolla on kaava (I),

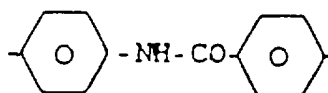


jossa kumpikin ryhmistä E^1 ja E^2 , jotka voivat olla samantai erilaisia, on ryhmä

15



20



25

- Ar^1 - tai - $\text{Ar}^1\text{-X-Ar}^2$ -, joissa Ar^1 ja Ar^2 ovat samanlaisia tai erilaisia 1,2-fenyleeni-, 1,3-fenyleeni- tai 1,4-fenyleeniryhmiä, jotka voivat olla substituoituja C_{1-6} -alkyyli- tai C_{1-6} -alkoksyyliryhmällä tai ryhmällä $-\text{CF}_3$ tai halogeeniatomilla, ja ryhmä X on

a) suora sidos tai jokin seuraavista kahdenarvoisista ryhmistä:

30

-O-, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -, $-\text{SO}_2$ -, $-\text{CO}$ - ja $-\text{C}(\text{R}^1)_2$, jossa R^1 on vetyatomi, C_{1-6} -alkyyli- tai fluori-alkyyli-ryhmä, jonka alkyyli-ryhmä sisältää 1 - 4 hiiliatomia, tai

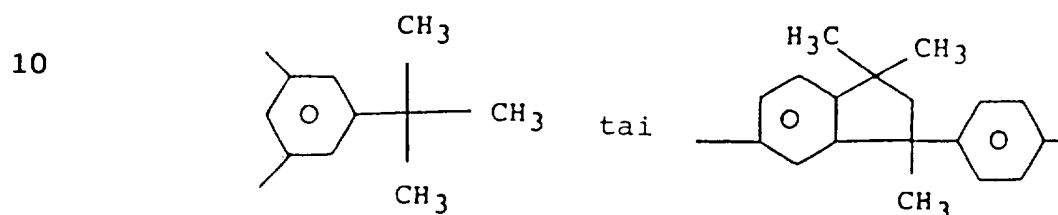
b) ryhmä $-\text{Z-Ar}^1\text{-Z-}$, jossa Z on ryhmä -O- tai $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, tai

35

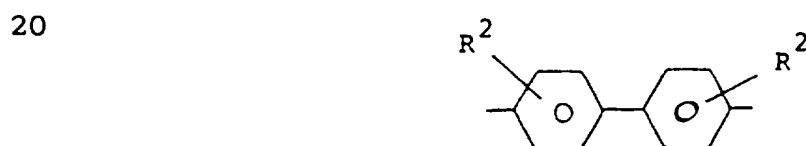
c) ryhmä $-\text{O-Ar}^1\text{-Y-Ar}^2\text{-O-}$, jossa Y on kohdassa Xa) määritelty ryhmä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kalvo, t u n -
n e t t u siitä, että halogeeniryhmä on fluori-, kloori-
tai bromiatomi.

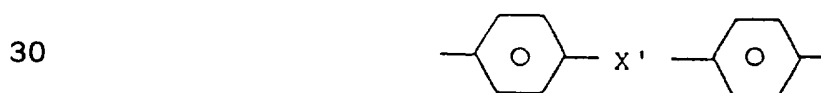
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen kalvo,
5 t u n n e t t u siitä, että ryhmittymä E¹ on rakenneyk-
sikoissa samanlainen tai erilainen ja se on 1,3- tai 1,4-
fenyleeniryhmä tai ryhmä



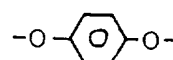
15 4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen kalvo,
t u n n e t t u siitä, että ryhmittymä E² on rakenneyk-
sikoissa samanlainen tai erilainen ja se on 1,4-fenyleeni-
ryhmä tai ryhmä,



25 jossa R² on alempi alkyyli- tai alkoksyyliiryhmä, jossa
alkyyliiryhmä sisältää kulloinkin korkeintaan 4 C-atomia,
tai F-, Cl- tai Br-atomi, tai ryhmä,



jossa X' on ryhmä -C(R¹)₂-, jossa R¹ on vetyatomi tai
C₁₋₄-alkyyliiryhmä, tai ryhmittymä



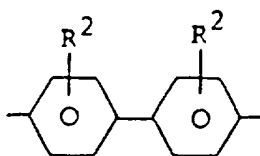
5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen kalvo, tunnettu siitä, että se sisältää

a) poly-N-vinyylipyrrolidonia ja

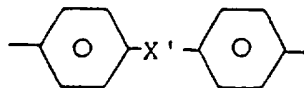
b) vähintään yhtä kopolyaramidia, jossa on vähintään kolme tilastollisesti toistuvaa rakenneyksikköä, jolla on kaava (I), jossa

E^1 on kahdenarvoinen p-fenyleeniryhmä

E^2 on kolmessa toistuvassa rakenneyksikössä kahdenarvoinen p-fenyleeniryhmä, ryhmä, jolla on kaava,

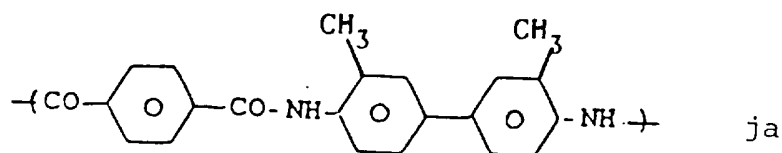
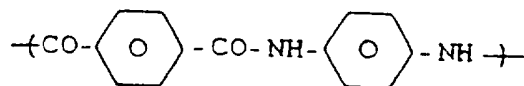


jossa R^2 on ryhmä $-CH_3$, tai OCH_3 , tai $F-$, $Cl-$ tai $Br-$ atomi, ja ryhmä, jolla on kaava

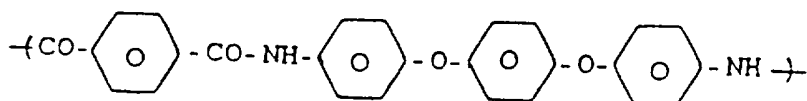


jossa X' on edellä määritelty ryhmä.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen kalvo, tunnettu siitä, että kopolyaramidi sisältää toistuvia rakenneyksiköitä



ja



7. Yhden tai usemman patenttivaatimuksista 1 - 6 mukainen kalvo, t u n n e t t u siitä, että aromaattinen polyamidi voi esiintyä sekä tilastollisena kopolymeerinä että myös segmentti- tai oksaskopolymeerinä.

5 8. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 7 mukainen kalvo, t u n n e t t u siitä, että homogeenisesti sekoitettavissa oleva polymeeriseos valmistetaan polykondensoimalla aromaattisia diamiineja ja aromaattisia dikarboksyylihappoja tai niiden polykondensoitavissa
10 olevia johdannaisia polyvinyylipyrrolidonin läsnä ollessa.

 9. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 8 mukainen kalvo, t u n n e t t u siitä, että se sisältää polyvinyylipyrrolidonia, jonka massakeskimääräinen mooli-
15 massa on alueella 1000 - 3 000 000, edullisesti 40 000 - 200 000.

 10. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 9 mukainen kalvo, t u n n e t t u siitä, että se sisältää polyvinyylipyrrolidonia 1 - 80 paino-%, edullisesti
20 5 - 60 paino-% komponenttien summasta laskettuna.

 11. Yhden tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 10 mukainen kalvo, t u n n e t t u siitä, että se on asymmetrinen.

 12. Menetelmä jonkin patenttivaatimuksista 1 - 11
25 mukaisen kalvon valmistamiseksi, jossa homogeenisesti sekoitettavissa olevan polymeeriseoksen liuos levitetään tasaiselle alustalle juoksevaksi kerrokseksi ja tuodaan sitten juoksevalle kerrokselle saostusnestettä, joka on liuoksen liuottimeen sekoittuva, mutta jossa liuotettu
30 homogeenisesti sekoitettavissa oleva polymeeriseos saostuu kalvoksi, t u n n e t t u siitä, että homogeenisesti sekoitettavissa olevan polymeeriseoksen liuottimena käytetään aproottisia, polaarisia amidityyppisiä liuottimia, kuten N,N-dimetyyliasetamidia tai erityisesti N-metyyli-
35 2-pyrrolidonia.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että osa liuottimesta haihdutetaan ennen koagulointia kalvoksi.

5 14. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että saostusnesteinä käytetään vettä.

10 15. Jonkin patenttivaatimuksista 12 - 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että saostusneste annetaan vaikuttaa saostettuun kalvoon niin pitkään, että liuotin korvautuu kalvossa käytännöllisesti kokonaan saostusnesteellä.

16. Jonkin patenttivaatimuksista 12 - 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että saostusneste poistetaan kalvosta kuivaamalla tämä ilmavirrassa.

15 17. Jonkin patenttivaatimuksista 12 - 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kalvo käsitellään ennen kuivausta pehmittimellä, kuten glyseriinillä, ja kuivataan sen jälkeen.

20 18. Patenttivaatimuksen 16 tai 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kalvo kuivataan lämpötilassa 50 °C.

25 19. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen kalvon pidätyskyvyn muuttamiseksi, jolloin kalvo valmistetaan patenttivaatimuksen 15 mukaisesti, t u n n e t t u siitä, että kalvolle, jossa liuotin on korvattu käytännöllisesti katsoen kokonaan saostusnesteellä, tehdään lämpökäsittely nesteessä.

30 20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpökäsittely tehdään inertissä nesteessä.

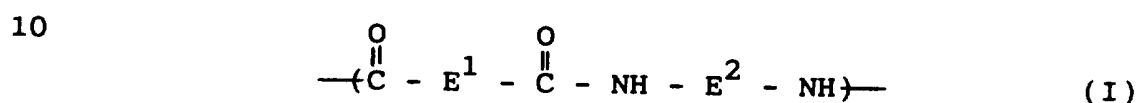
35 21. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen kalvon pidätyskyvyn muuttamiseksi, jolloin kalvo valmistetaan patenttivaatimuksen 15 mukaisesti, t u n n e t t u siitä, että kalvolle, jossa liuotin on korvattu käytännöllisesti katsoen kokonaan saostusnesteellä, tehdään lämpökäsittely vesihöyryllä.

22. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen kalvon pidätyskyvyn muuttamiseksi, jolloin kalvo valmistetaan patenttivaatimuksen 17 mukaisesti, t u n n e t t u siitä, että pehmittimellä käsitellylle kalvolle tehdään
5 lämpökäsittely lämpimässä ilmassa, jonka suhteellinen kosteus on 20 - 100 %.

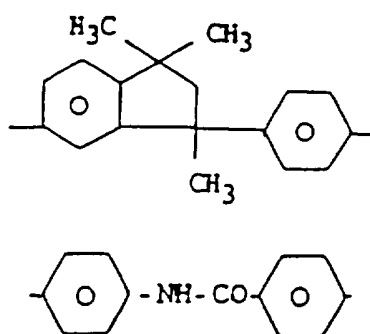
23. Jonkin patenttivaatimuksista 19 - 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpökäsittely tehdään lämpötilassa 60 - 220 °C ja se kestää 0,1 - 96
10 tuntia.

Patentkrav

1. Halvpermeabel membran, som består av en homogen
blandbar polymerblandning och vars huvudsakliga be-
ständsdelar är aromatisk polyamid och polyvinylpyrrolidon,
k ä n n e t e c k n a d av att den aromatiska polyamiden
är en homo- eller sampolyaramid, som har minst en uppre-
pande strukturenhet med formeln (I)



där vardera av grupperna E^1 och E^2 , vilka kan vara lika
eller olika, är gruppen



$-\text{Ar}^1-$ eller $-\text{Ar}^1-\text{X}-\text{Ar}^2-$, där Ar^1 och Ar^2 är lika eller olika
1,2-fenylene-, 1,3-fenylene- eller 1,4-fenylengrupper, vilka
kan vara substituerade med en C_{1-6} -alkyl- eller C_{1-6} -alkoxyl-
grupp eller gruppen $-\text{CF}_3$ eller en halogenatom, och gruppen
 X är

a) en direkt bindning eller någon av följande tvåvärda
grupper:

$-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$ och $-\text{C}(\text{R}^1)_2$, där R^1 är en väte-
atom, en C_{1-6} -alkylgrupp eller en fluoralkylgrupp, vars al-
kylgrupp innehåller 1 - 4 kolatomer, eller

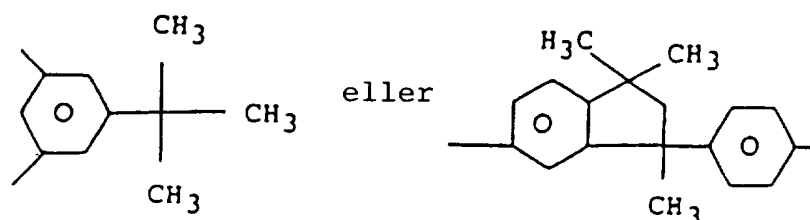
b) gruppen $-\text{Z}-\text{Ar}^1-\text{Z}-$, där Z är gruppen $-\text{O}-$ eller

$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, eller

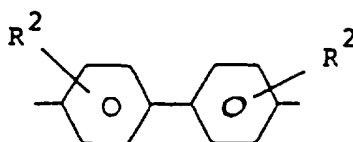
c) gruppen $-O-Ar^1-Y-Ar^2-O-$, där Y är den i punkt Xa) definerade gruppen.

2. Membran enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k -
n a d av att halogengruppen är en fluor-, klor- eller
bromatom.

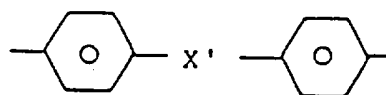
3. Membran enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e -
t e c k n a d av att grupperingen E^1 i strukturenheterna
är lik eller olik och den är en 1,3- eller 1,4-fenylen-
grupp eller gruppen



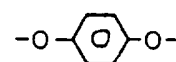
4. Membran enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e -
t e c k n a d av att grupperingen E^2 i strukturenheterna
är lik eller olik och den är en 1,4-fenylengrupp eller
gruppen



där R^2 är en lägre alkyl- eller alkoxygrupp, där den res-
pektive alkylgruppen innehåller högst 4 C-atomer, eller en
F-, Cl- eller Br-atom eller gruppen



där X' är gruppen $-C(R^1)_2-$, där R^1 är en väteatom eller en
 C_{1-4} -alkylgrupp eller grupperingen



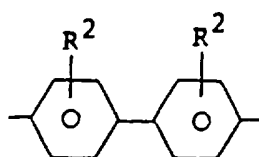
5. Membran enligt något av patentkraven 1 - 4,
k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller

a) poly-N-vinylpyrrolidon och

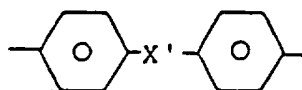
b) minst en sampolyaramid, som har minst tre statistiskt
upprepande strukturenheter med formeln (I),

där E^1 är en tvåvärd p-fenylengrupp,

E^2 i tre upprepande strukturenheter är en tvåvärd p-fenylengrupp med formeln

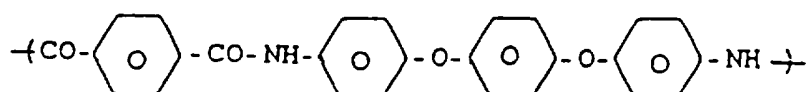
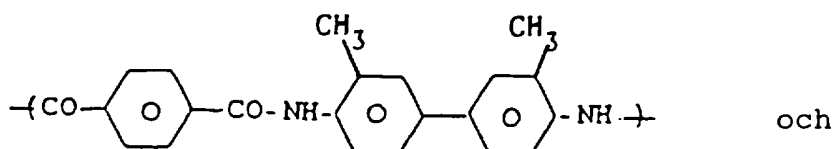
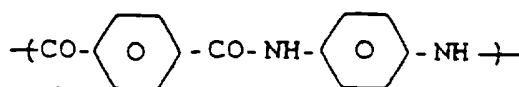


där R^2 är gruppen $-CH_3$, eller OCH_3 , eller en F-, Cl- eller Br-atom, och en grupp med formeln



där X' är en ovan definierad grupp.

6. Membran enligt patentkrav 5, k ä n n e t e c k n a d av att sampolyaramiden innehåller följande upprepande strukturenheter



7. Membran enligt något eller några av patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a d av att den aromatiska polyamiden kan förekomma både som en statistisk sampolymer och som en segment- eller ympsampolymer.

5 8. Membran enligt något eller några av patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a d av att den homogent blandbara polymerblandningen framställs genom polykondensering av aromatiska diaminer och aromatiska dikarboxylsyror eller polykondenserbara derivat av dessa i närvaro av polyvinylpyrrolidon.

10 9. Membran enligt något eller några av patentkraven 1 - 8, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller polyvinylpyrrolidon med ett massamedelvärde på 1 000 - 3 000 000, företrädesvis 40 000 - 200 000, för molmassan.

15 10. Membran enligt något eller några av patentkraven 1 - 9, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller polyvinylpyrrolidon i en mängd av 1 - 80 vikt-%, företrädesvis 5 - 60 vikt-%, beräknat på komponenternas summa.

20 11. Membran enligt något eller några av patentkraven 1 - 10, k ä n n e t e c k n a d av att den är asymmetrisk.

12. Förfarande för framställning av en membran enligt något av patentkraven 1 - 11, i vilket en homogent blandbar lösning av en polymerblandning appliceras som ett flytande skikt på en jämn yta, varefter det flytande skiktet tillförs en utfällningsvätska, som är blandbar i lösningsmedlet i lösningen, men i vilken den upplösta, homogent blandbara polymerblandningen utfälls till en membran, k ä n n e t e c k n a t av att som lösningsmedel för den homogent blandbara polymerblandningen används aprotiska, polara lösningsmedel av amidtyp, såsom N,N-dimetylacetamid eller speciellt N-metyl-2-pyrrolidon.

30 13. Förfarande enligt patentkrav 12, k ä n n e t e c k n a t av att en del av lösningsmedlet avdunstas före koagulering till membran.

35

14. Förfarande enligt patentkrav 12, k ä n n e -
t e c k n a t av att som utfällningsvätska används vat-
ten.

5 15. Förfarande enligt något av patentkraven 12 -
14, k ä n n e t e c k n a t av att utfällningsvätskan får
verka på den utfällda membranen en så lång tid att prak-
tiskt taget allt lösningsmedel i membranen ersätts med
utfällningsvätska.

10 16. Förfarande enligt något av patentkraven 12 -
15, k ä n n e t e c k n a t av att utfällningsvätskan
avlägsnas från membranen genom att denna torkas i en luft-
ström.

15 17. Förfarande enligt något av patentkraven 12 -
16, k ä n n e t e c k n a t av att membranen behandlas
med en mjukgörare, såsom glycerin, före torkningen och
torkas därefter.

18. Förfarande enligt patentkrav 16 eller 17,
k ä n n e t e c k n a t av att membranen torkas vid en
temperatur av 50 °C.

20 19. Förfarande för ändring av retentionsförmågan
hos en membran enligt patentkrav 1, varvid membranen fram-
ställs enligt patentkrav 15, k ä n n e t e c k n a t av
att membranen, där lösningsmedlet praktiskt taget helt
ersätts med utfällningsvätska, utsätts för värmebehandling
25 i vätska.

20. Förfarande enligt patentkrav 19, k ä n n e -
t e c k n a t av att värmebehandlingen utförs i en inert
vätska.

30 21. Förfarande för ändring av retentionsförmågan
hos en membran enligt patentkrav 1, varvid membranen fram-
ställs enligt patentkrav 15, k ä n n e t e c k n a t av
att membranen, där lösningsmedlet praktiskt taget helt
ersätts med utfällningsvätska, utsätts för värmebehandling
med vattenånga.

22. Förfarande för ändring av retentionsförmågan hos en membran enligt patentkrav 1, varvid membranen framställs enligt patentkrav 17, k ä n n e t e c k n a t av att den med en mjukgörare behandlade membranen utsätts för värmebehandling i varm luft med en relativ fuktighet av 20 - 100 %.

23. Förfarande enligt något av patentkraven 19 - 23, k ä n n e t e c k n a t av att värmebehandlingen utförs vid en temperatur av 60 - 220 °C och den varar i 0,1 - 96 timmar.