

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 021937

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2015.10.30

(51) Int. Cl. B01D 71/22 (2006.01)
B01D 69/08 (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01)

(21) Номер заявки
201001062

(22) Дата подачи заявки
2008.12.30

(54) МЕМБРАНА ИЗ ПОЛЫХ ВОЛОКОН

(31) 10 2008 003 090.2

(56) EP-A-0682977
US-A-5085676
US-A-4978451
US-A1-2006234582

(32) 2008.01.03

(33) DE

(43) 2011.06.30

(86) РСТ/ЕР2008/011149

(87) WO 2009/083260 2009.07.09

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ФРЕСНИУС МЕДИКАЛ КЕР
ДОЙЧЛАНД ГМБХ (DE)

(72) Изобретатель:
Фислейдж Райнер, Райко Игорь (DE)

(74) Представитель:
Романова Н.В. (RU)

(57) Данное изобретение имеет отношение к составной капиллярной мембране из полых волокон, в частности для использования диализата, и к способу ее производства, а также к ее использованию, в частности, в гемо- и перитонеальном диализе.

B1

021937

021937
B1

Заявляемое изобретение относится к капиллярным мембранам из полых волокон и способам их производства, а так же способам ее использования, в частности, в гемо- и перитонеальном диализе для использования диализата.

Известны капиллярные мембранные различных составов, которые все шире используются в диализе. Использование и производство мембранных, в частности, капиллярных мембранных, в диализе описаны, например, в публикации Самтлебена и Лисайта в Хёрл и др. "Замена функции почек диализом", 5-ое издание, Клювер, 2004, стр 709-724.

Методы производства мембранных из полых волокон описаны, например, в работе М. Мулдера, "Основные принципы мембранных технологий", второе издание, Клювер, 1996, стр 71-91. Типичные способы включают так называемый процесс инверсии фазы (см. ниже), способ формирования волокна из расплава или "способ сухого-влажного формования" (см., например, Хао и др. Журнал Прикладные Полимеры., Наука 62, 129-133 (1996)).

Так называемые фильтры для полых волокон часто используются для производства капиллярных мембранных, в частности, посредством процесса фазовой инверсии. При производстве мембранных из полых волокон посредством фильтров для полых волокон, мембрана из полых волокон производится посредством так называемого процесса осаждения вращением (центрифугированием), где полимеры должны осаждаться и выходить из кольцевой щели фильтрового устройства, в то время как соответствующий осадитель вытекает из центрального отверстия для осадителя. Фильтра для полых волокон указанного типа описана, например, в патенте DE 10211051 A1.

Из современного технического уровня уже известны составные мембранные из полых волокон, содержащие, по крайней мере, нескольких слоев с различными функциями.

В частности, патент WO 00/78437 описывает поддерживаемую мембрану из полых волокон, в которой опорный слой состоит из плетеных полимерных волокон, которые продлевают срок службы и обеспечивают сопротивление трению и растяжению при использовании в микрофильтрации или ультрафильтрации. Полимерная пленка, в которой рассеяны частицы кальцинированного альфа-оксида алюминия, применяется в этой опорной структуре.

Патент US 2007/0213655 описывает пригодную для ношения почку, включающую патрон для восстановления диализата во время почечного диализа. В патрон встроена мембрана, которая состоит из полисульфонового слоя, на которой нанесен ацетат целлюлозы, не описанный более подробно.

Патент EP 418432 A1 описывает поддерживаемую гидрофильную составную мембрану, в которой медно-аммиачная-восстановленная целлюлоза нанесена на опорный слой, например, полипропилен, поливинилиденфторида и т.д. Медно-аммиачная-восстановленная целлюлоза - целлюлоза нехимического происхождения в ее естественном состоянии. Мембрана из полых волокон имеет покрытие не на внутренней поверхности, а на внешней поверхности.

Патент US 4276172 описывает непокрытую целлюлозную мембрану для диализа крови, использующую медно-аммиачную целлюлозу, содержащую, по крайней мере, один слой, содержащий диалкиламиновую целлюлозу. Здесь возникают проблемы, связанные с прочностью связей между слоями. Поры мембранные, описанные там, являются настолько большими, что они являются неспецифическими в отношении органических соединений низкого молекулярного веса или катионов с мочевиной. Толщина внутренней стенки внутреннего слоя такой мембранные составляет 10-50% общей толщины стенки мембранны из полых волокон.

Патент EP 236091 B1 описывает полисульфоновую мембрану из полых волокон, покрытую раствором этилцеллюлозы для использования при разделении жидкостей в производственных процессах.

Патент EP 359834 B1 аналогично описывает многослойные мембранные из полых волокон, состоящие из полисульфоновых и ацетилцеллюлозных слоев, где ацетилцеллюлоза накладывается посредством осаждения из раствора на подготовленные (предварительно сформированные) полисульфоновые полые волокна для использования в производственных процессах.

Патент US 5156740 далее описывает составную мембрану, состоящую из непористого разделяющего слоя поливинилового спирта с поперечными связями, а также из опорного полисульфонового слоя для использования в процессах перфузии.

В медицинских процессах, таких как перитонеальный и гемодиализ, диализат, нагруженный уретическими токсинами, может быть восстановлен, например, при использовании адсорбирующих материалов, чтобы минимизировать потребление высокоочищенных растворов диализата, например, чтобы обеспечить носимые системы диализа. Это такжеично для диализата, который будет отбракован.

Большая часть, приблизительно 20-30 г мочевины, которая наблюдается ежедневно в человеческом метаболизме, уничтожается используемыми адсорбирующими материалами. Обычно любые катиониты (катионные обменники) используются в водной фазе или - как описано выше на современном техническом уровне - капиллярные мембранные из полых волокон с селективной проницаемостью мочевины, что особенно благоприятно в портативных системах диализа, при использовании диализата (патент US 2007/0213665 A1). Однако, при использовании вышеизложенных систем, неудовлетворительная селективность для мочевины в отношении моно- и двухвалентных катионов приводит к конкурирующим реакциям на адсорбирующем материале, расположенному после мембранны. Это уменьшает адсорбирующую

способность и, наоборот, требует большого количества адсорбирующего материала, делая необходимым увеличение веса адсорбирующего материала, который, хотя и нежелателен, но необходим.

У ранее известных составных мембран, произведенных покрыем, недостаток заключается в том, что их производство, в частности, их структура, может быть осуществлено только посредством сложного и дорогостоящего процесса.

Далее у известных мембран из полых волокон нельзя достичнуть таких тонких селективных слоев, в частности селективного слоя для мочевины. Таким образом, были установлены пределы их селективности, то есть максимизировано разделение желаемых веществ и минимизировано нежелательных соединений, которые проходят через селективный слой. В частности, у известных в настоящее время составных мембран из полых волокон для отделения мочевины путем диффузии мочевины были слишком длинными, а в итоге разделение было неполным и затяжным.

Поэтому цель состояла в том, чтобы получить многослойную (составную) капиллярную мембрану из полых волокон, которая пригодна, в частности, при селективном отделении мочевины для нагруженных соединений, таких как, например, катионы из растворов. В частности, у мембраны должно быть селективное отделение мочевины в отношении моно- или двухвалентных металлических катионов, то есть щелочных и щелочно-земельных катионов, важнейших, в частности, для человеческого организма. У этой мембраны должен, в частности, также быть тонкий селективный слой, чтобы минимизировать пути диффузии вещества, которое должно быть отделено и, таким образом, увеличить эффективность отделения вещества, в частности, например, мочевины.

Цель данного изобретения достигается посредством использования поддерживаемой составной мембранны из полых волокон, включающей коэкструдат, включающий опорный слой и селективный слой. Селективный слой расположен или внутри полости или на внешней поверхности.

Термин "коэкструдат" означает, что опорный слой и селективный слой были произведены одновременно посредством процесса коэкструзии, известным по существу человеку, квалифицированному в этой области, и оба слоя вместе формируют прочную связь (композит).

Коэкструдат, включающий опорный слой и селективный слой, позволяет одновременно производить опорный слой и селективный слой на одной стадии процесса, и приводит к механически прочной связи между опорным слоем и селективным слоем.

Термин "селективный слой" означает, что этот слой селективно проницаем для по крайней мере одного отобранного вещества из (жидкой) смеси веществ и непроницаем для других веществ смеси веществ.

Кроме того, использование коэкструдата делает возможным формирование чрезвычайно тонких слоев, менее 800 нм толщиной. Таким образом, увеличивается эффективность разделения. Тонкие слои согласно данному изобретению означают, что пути диффузии соединений, которые должны быть разделены, могут быть минимизированы. Толщина стенки селективного слоя - предпочтительно 2-5% общей прочности стенки мембранны из полых волокон.

В оптимальных вариантах осуществлениях изобретения селективный слой является селективным для мочевины, то есть проницаемым только для мочевины, в частности, в отношении щелочных и щелочно-земельных катионов металла, таких как Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и т.д., которые не могут пройти через этот слой, так что в итоге мембрана из полых волокон согласно изобретению может, в частности, предпочтительно использоваться в гемо- и перitoneальном диализе для восстановления диализата. Подразумевается, что очень маленькие количества, ниже или на пределе обнаружения этих катионов могут также диффундировать.

Поскольку высокая селективность мембранны для мочевины требует меньших количеств адсорбента, также достигаются существенные преимущества с точки зрения веса носимых приборов диализа, использующих мембранны согласно изобретению, например, в системах микрофильтрации.

Толщина селективного слоя - в частности, селективного для мочевины, согласно изобретению находится в диапазоне от 100 нм до 5 цм, предпочтительно в диапазоне от 200 до 800 нм, в частности от 300 до 600 нм; толщина слоя предпочтительно составляет приблизительно 500 нм, что в итоге позволяет минимизировать пути диффузии, то есть, мочевины или других ненагруженных соединений, поскольку скорость переноса мочевины, таким образом, оптимизируется.

Толщина стенки селективного слоя основана на двух противоположных условиях. Высокая селективность вызывается большей толщиной селективного слоя. Однако путь диффузии также удлиняется одновременно с увеличением толщины селективного слоя, так что в итоге процесс разделения замедляется и становится менее эффективным. Согласно изобретению оптимальная толщина слоя, поэтому, находится в вышеназванном диапазоне, так что в итоге ни селективность, ни диффузия не ограничены слишком сильно.

В особо предпочтительных разработках изобретения селективный слой состоит из эстерифицированной целлюлозы, особо предпочтительно, из ацетилцеллюлозы. Как правило, сложные эфиры целлюлозы, которые производятся промышленностью посредством реакции целлюлозы с уксусным ангидрилом в уксусной кислоте или метиленхлориде с использованием сильных кислот в прерывистых процессах, описываются как ацетилцеллюлоза. Полностью ацетилированные продукты (триацетаты, содержа-

щие соответственно 44,8 и 62,5% ацетиловых групп и связанную уксусную кислоту) являются типичным результатом. Могут также использоваться сложные эфиры с другими ацил-радикалами, такие как, например, пропиониловые, бутириловые сложные эфиры. Аналогично, в предпочтительных осуществлениях смешанные сложные эфиры могут использоваться с различными ацилрадикалами, такими как ацетиловые, пропиониловые, бутириловые, длинноцепочечные или разветвленные ацилрадикалы. Для примера следует упомянуть ацетил-бутириловые сложные эфиры целлюлозы или пропиониловые бутириловые сложные эфиры целлюлозы.

Одновременно с ацетилированием происходит катализируемая кислотой деполимеризация основной целлюлозы, в результате чего у типично используемой целлюлозы степени полимеризации составляют приблизительно от 100 до 350.

У предпочтительных ацетилцеллюлоз или смешанных эстерифицированных целлюлоз в рамках данного изобретения степень ацилирования или эстерификации от 0,5 до 3, наиболее предпочтительно от 2 до 3. Степень ацилирования, равная 3, соответствует, например, триацетатцеллюлозе, степень ацилирования, равная 2, соответствует, например, диацетилцеллюлозе. Средняя степень ацилирования указывает, сколько ацил радикалов на единицу повтора связаны в среднем со свободными OH группами целлюлозы. Высокие степени ацилирования или степени эстерификации до теоретически максимально возможной степени ацилирования, равной 3, предпочтительны, поскольку было обнаружено, что селективность, в частности селективного слоя для мочевины, увеличивается с увеличением степени ацилирования или эстерификации. Было установлено, что более высокие степени замещения до, например, триацетатцеллюлозы, далее увеличивают селективность слоя ацилцеллюлозы для мочевины. То же самое также верно для соответствующих вышеуказанных смешанных сложных эфиров.

Селективный слой, предпочтительно слой ацетилцеллюлозы или смешанный слой целлюлозного сложного эфира, обычно имеет проницаемость для мочевины в диапазоне от 10 до 80 г в день на м², особенно предпочтительно между 11-60 г в день на м². Натриевая проницаемость, то есть проницаемость для одновалентно заряженных катионов, находится в диапазоне между 0 и 112 ммол в день на м². Селективный слой, используемый согласно изобретению, непроницаем для двухвалентных катионов, таких как, например, Ca²⁺, Mg²⁺ и т.д. в пределах общепринятой точности измерения. Селективный слой - обычно плотный слой без пор. Под определением "без пор" в данном контексте подразумевается, что селективный слой имеет границу исключения в отношении веществ с высоким молекулярным весом из-за его объема. Предпочтительно, чтобы этот предел исключения уже был эффективен при наименьшем возможном объеме, что приводит к тому, что только мономолекулярные вещества способны проникать через селективный слой из-за их размера.

Было установлено, что проницаемость для хлорида натрия или вообще проницаемость для одновалентных катионов изменяется с изменением в степени ацилирования или степени эстерификации. Например, при увеличении степени эстерификации также наблюдается улучшение удержания натрия.

Чрезвычайно тонкие селективные слои, представленные согласно изобретению, механически нестабильны, поэтому требуется опорный слой. Это и его присутствие в качестве коэкструдата приводит к увеличению механической прочности составных мембран из полых волокон, согласно изобретению, по сравнению с известными на данном этапе составными мембранами.

Материал опорного слоя предпочтительно выбирается из поливинилпирролидона (PVP), полизэфирсульфона (PES), полизэфиримида (PEI), полиамида (PA), поликарбоната (PC), полистирола (PS), полиметилметакрилата (PMMA), поливинилиденфторида (PVDF), полиакрилонитрила (PAN), полииамида (PI), полисульфона (PSU) и/или полиуретана (PU) и их смесей. Для примера, в предпочтительных осуществлениях изобретения PVP часто содержится в опорном слое в качестве элемента гидрофилизации.

Выбирая материал опорного слоя, важно, чтобы имелась достаточно высокая проницаемость и гидрофильность опорного слоя, что приводит к тому, что вдоль сравнительно длинного пути переноса через опорный слой не возникает или возникает незначительная величина диффузационного сопротивления, вызванного прохождением соединения, например мочевины.

Предпочтительным материалом опорного слоя согласно изобретению является полисульфон, поливинилпирролидон и их смеси, поскольку условия производства, например, полисульфоновых мембран достаточно хорошо исследованы и могут быть по выбору установлены различные уровни проницаемости в соответствии с известными параметрами процесса. Поэтому полисульфон весьма предпочтителен, по выбору с добавлением PVP, который благодаря его хорошей термодинамической совместимости может отливаться, например, с полиуретаном, чтобы формировать пучки волокон (модуль) для систем микрофильтрации.

Толщина опорного слоя обычно находится в диапазоне от 20 до 50 мкм, предпочтительно в диапазоне от 30 до 40 мкм, который, как уже было сказано, может быть легко достигнут при использовании полисульфона.

Типичные величины внутреннего диаметра капиллярной мембранны из полых волокон согласно изобретению составляют от 20 мкм до 1 мм, общая толщина стенки капиллярной мембранны из полых волокон - 20-100 мкм.

Цель данного изобретения также достигается при использовании способа производства мембранных из полых волокон согласно изобретению, включая следующие шаги:

- а) обеспечение двух предельных масс растворов А и В, где предельная масса раствора А является раствором эстерифицированной целлюлозы, а предельная масса раствора В является раствором, содержащим полимер, выбранный из группы, состоящей из поливинилпирролидона (PVP), полизифирсульфона (PES), полизифиримида (PEI), полиамида (PA), поликарбоната (PC), полистирола (PS), полиметилметакрилата (PMMA), поливинилиденфторида (PVDF), полиакрилонитрила (PAN), полииимида (PI), полисульфона (PSU) и/или полиуретана (PU) и их смесей;
- б) установка температуры ванны осаждения на 40-95°C;
- в) обеспечение контакта предельных масс растворов А и В с внутренним осадителем через фильтеру для полых волокон и
- г) коагулирование и осаждение экструдата, состоящего из веществ, растворенных в предельных массах растворов А и В.

При использовании вращения (центрифугирования) согласно изобретению толщина коэкструдата или двух слоев, формирующих коэкструдат, может быть установлена по выбору, что в итоге обеспечивает высокую проницаемость селективного слоя для мочевины и далее обеспечивает хорошее удержание одно- или двухвалентных катионов; и одновременно опорный слой может формироваться настолько тонким, что диффузное сопротивление не возникает совсем или возникает только незначительное при прохождении мочевины во время фильтрации.

Это особенно легко достигается посредством ранее названного процесса инверсии фазы способа вращения. Как уже было сказано, материал опорного слоя состоит из полисульфона, поливинилпирролидона или их смесей. Особенно предпочтительным материалом опорного слоя является полисульфон.

В предпочтительных осуществлениях способа вязкость предельной массы раствора А, который содержит ацетат целлюлозы, составляет от 10000 до приблизительно 17000 мПа (определенна посредством вращательного микрометра Хааке (VTSSO) и системы измерительных чаш (MV-ST)). Вязкость обычно поддерживается посредством содержания от 25 до 40 вес.% - ацетатцеллюлозы, например, в диметилацетамиде.

Вязкость предельной массы раствора В, который содержит полимер для опорного слоя, обычно находится в диапазоне от 7000 до 13000 мПа.

Вода со скоростью вращения от 200 до 400 мм/с предпочтительно используется в качестве внутреннего осадителя в способе согласно изобретению.

Термин "внутренний осадитель" обозначает осадитель внутри полости. Согласно изобретению используется вода, и вода также используется как осадитель непосредственно в ванне осаждения. Вода действует как так называемый "жесткий" осадитель, который приводит к тому, что внутри мембранных образуется увеличенная непроницаемость в отношении одно- или двухвалентных катионов, таких как, например, натрий, калий, магний или кальций. Посредством воздушного зазора между блоком и водной поверхностью и очень медленным продвижением воды через, например, внутренний слой ацетатцеллюлозы происходит так называемое "более мягкое" осаждение во внешнем слое, что приводит к тому, что поры формируются на внешней стороне. Осаждение обычно включает осаждение с водой, поступающей снаружи во внутрь, где перепад пор происходит от внутренней части (обычно без пор) к внешней стороне (больше пор).

Без воздушного зазора и осаждения, например, в ванне осаждения, содержащей растворитель, было бы получено полое волокно, которое осаждалось изнутри и снаружи одновременно, что привело бы к формированию самых больших пор в центре волокна, что нежелательно для цели производства мембранных из полых волокон согласно изобретению.

Температура вращающегося блока устанавливается предпочтительно на уровне от 5 до 90°C, а температура ванны осаждения находится в диапазоне от 40 до 95°C, предпочтительно приблизительно 40°C, поскольку коэкструдат, полученный таким образом, имеет селективный слой с увеличенной способностью удержания одно- или двухвалентных катионов и чрезвычайно высокой проницаемостью для мочевины. Предпочтительная температура блока лежит в диапазоне от 5 до 40°C.

Данное изобретение также имеет отношение к мембранным из полых волокон, которая может быть получена способом согласно изобретению, а также к мембранным фильтрам, который включает множество мембранных из полых волокон согласно изобретению, таких как описанные в целом, например, в DE 102004020226 A1.

Особенно предпочтительные мембранные фильтры согласно изобретению используются в процессах разделения при нано- и ультрафильтрации, в процедурах диализа, например, в гемо- и перитонеальном диализе, в частности, для восстановления диализата.

Удивительно, но было установлено, что мембранные согласно изобретению также имеют хорошую проницаемость для молекул сахара, например глюкозы. Таким образом, мембранные согласно изобретению могут использоваться предпочтительно при отделении глюкозы от реакционных смесей, например, при производстве биоэтанола.

Более подробно изобретение объясняется с использованием следующих иллюстраций и примеров.

Они показывают:

Фиг. 1 - REM-фотография (REM-биологический эквивалент рентгена) криоскальвания через двухслойное составное волокно согласно изобретению, состоящее из коэкструдата;

Фиг. 2 - увеличение REM-фотографии криоскальвания с фиг. 1.

Примеры осуществления

Пример 1.

Полое волокно согласно изобретению производится согласно так называемому процессу инверсии фазы. Во-первых, производятся две предельные массы растворов А и В.

Первая предельная масса раствора А содержит материал для внутреннего селективного слоя мембранны из полых волокон, а вторая предельная масса раствора В - материал для опорного слоя.

Предельная масса раствора для опорного слоя (внешний слой) состоит из 20 вес.% полисульфона Udel 3500 и 5 вес.% поливинилпирролидона K90, а так же 1 вес.% воды, которые растворены в диметил-ацетамиде. Вязкость этого раствора была приблизительно 1150 мПа.

Предельная масса для внутреннего селективного слоя состояла из 30 вес.% диацетилцеллюлозы с молекулярным весом 29 кД и содержанием ацетила 40% (доступно от Sigma/Aldrich (Сигма/ Алдрич)). Это было растворено, затем размешено в диметилацетамиде. Вязкость этого раствора была приблизительно равной 15000 мПа.

Обе предельные массы растворов выдавливались в подходящем объемном отношении при помощи фильтры для составного полого волокна, как известно на современном этапе технического развития. Оба раствора направляются через каналы мундштука, которые являются концентрическими друг к другу, что позволяет коэкструзию внутренних и внешних предельных масс. Два концентрических канала мундштука окружают осевой канал, через который направляется осадитель, который служит для коагуляции двух слоев предельных масс. Вода использовалась как внутренний осадитель.

Температура блока мундштука (вращающийся блок) была 20°C, но может быть различна далее в пределах способа согласно изобретению.

Удивительно, но было установлено, что волокна, выдавленные при низкой температуре (< 30°C), имеют более высокую селективность для мочевины в отношении катионов, таких как натрий, калий, то есть одновалентных катионов.

Выходя из вращающегося блока, полое волокно проходило через воздушный зазор приблизительно в 250 мм, прежде чем опуститься в заполненную водой ванну осаждения при температуре приблизительно 42°C. Затем полученное таким образом составное полое волокно ополаскивалось в ванне для ополаскивания, температура которой поддерживалась на уровне 75°C. Скорость подачи волокна 250мм/сек.

Затем полученное таким образом полое волокно высушивалось при температуре приблизительно 95°C.

Объем ванны осаждения и ванны ополаскивания и скорость подачи регулировались таким образом, что было получено обычное полое волокно без растворителя.

Затем высушенное волокно скручивалось. Пучок полого волокна состоит из 2300 волокон с общей площадью поверхности 0.4 м². Внутренний диаметр волокна был 200 μм. Внешний диаметр волокна был 261 μм.

Толщина селективного слоя составляла приблизительно 500 нм.

Волокна формировались в оболочку и отливались с полиуретаном в модуль таким образом, что обеспечивался независимый приток внутри волокна и снаружи волокна.

Такие модули обычно известны человеку, квалифицированному в области гемодиализа.

Фиг. 1 показывает REM изображение, увеличенное в 250 раз, а фиг. 2 - часть фиг. 1, увеличенную в 20000 раз.

"Криоскальвание" подразумевает, что мембрана из полых волокон согласно изобретению погружается в жидкий азот, а затем ломается вручную в поперечном направлении.

Пористая структура полисульфонового опорного слоя справа ясно видна на фиг. 2, а также структура фактически без пор тонкого селективного слоя из диацетатцеллюлозы, показанная слева.

Пример 2.

Измерение основных физических параметров мембранны согласно изобретению.

Скорость ультрафильтрации мембранны из полых волокон, полученной в примере 1, была затем исследована, так же как и ее проницаемость для мочевины и различных солей.

Чтобы определить водную ультрафильтрацию, избыточное давление прикладывалось внутри полости при температуре 37°C и измерялось количество воды, которое переливалось изнутри полого волокна на внешнюю сторону полого волокна.

Измеренные скорости ультрафильтрации мембранны согласно изобретению из примера 1 находятся в диапазоне от 0,1 до 0,3 [мл/ч торр м²].

Чтобы определить проницаемость для мочевины и солей, использовалось 500-700 мл раствора, содержащего мочевину; раствор содержал 25 ммол мочевины, 141 ммол NaCl, 2,5 ммол CaCl₂, 249 ммол

глюкозы и рециркулировал внутри полости полого волокна со скоростью 50 мл/мин.

Раствор внутри полого волокна находился в герметизированном сосуде, в результате чего объем испытательного раствора не мог изменяться на протяжении эксперимента.

На внешней стороне мембранны 538 ммоль раствора глюкозы закачивались в противоток с расходом 50 мл/мин.

Через два часа при комнатной температуре образец удалялся из раствора, циркулирующего внутри, и исследовался при помощи коммерческого анализирующего устройства (Cobas Integra 400, Roche).

Проницаемость и селективность мембранны могут быть вычислены из концентраций исследованного исходного раствора.

Следующие результаты были получены при использовании мембранны из примера 1 во время отделения вышенназванного раствора, содержащего мочевину.

Таблица 1. Проницаемость и селективность мембранны согласно изобретению согласно примеру 1

	Натрий	Мочевина	Кальций
Стартовая величина [ммоль]	158	25	2.8
Величина через 2 ч [ммоль]	157	15	3.0

Коэффициент вариации измерения составлял 1% для натрия, 3,5 % для кальция и 1,8 % для мочевины.

Как видно из измерений, мочевина хорошо отделяется мембранны из полых волокон согласно изобретению, в то время как натрий и кальций в значительной степени удерживаются.

Пример 3.

Чтобы далее характеризовать мембранны, были выполнены тесты на проницаемость с чистыми газами. Для этого полое волокно было подвергнуто изнутри воздействию избыточного давления, приблизительно равного 1 бар газа, и получающийся газ протекал по измеряемой мембранны. Следующая таблица показывает типичный результат.

Таблица 2. Газовый поток, проходящий через мембранны согласно изобретению, при комнатной температуре и градиенте давления на мембранные в 1 бар.

	Азот	Углекислый газ
Газовый поток [мл/ч торр м ²]	0.1	15

Эти результаты показывают, что мембранны согласно изобретению имеет только очень небольшое количество пор, а обычные продольные потоки с обычными мембранными нормально составляют несколько литров.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Поддерживаемая селективная для мочевины мембранны, выполненная из полых волокон, включающая коэкструдат, содержащий пористый опорный слой и плотный селективный слой, где плотный селективный слой является непроницаемым для двухвалентных катионов, выполнен из ацетилцеллюлозы и имеет толщину менее 800 нм.

2. Мембранны по п.1, в которой степень ацилирования ацетилцеллюлозы находится в диапазоне от 0,5 до 3.

3. Мембранны по п.2, в которой селективный слой имеет проницаемость для мочевины в диапазоне от 10 до 80 г в день на м² и/или где селективный слой не имеет пор.

4. Мембранны по одному из предыдущих пунктов, в которой материал опорного слоя выбран из поливинилпирролидона (PVP), полизэфирсульфона (PES), полизэфиримида (PEI), полиамида (PA), поликарбоната (PC), полистирола (PS), полиметилметакрилата (PMMA), поливинилиденфторида (PVDF), поликарбонатного (PAN), полииамида (PI), полисульфона (PSU) и/или полиуретана (PU) и их смесей,

5. Мембранны по п.4, в которой толщина опорного слоя находится в диапазоне от 20 до 50 мкм.

6. Мембранны по п.5, где величина внутреннего диаметра мембранны из полых волокон находится в диапазоне от 20 мкм до 1 мм, и величина общей толщины стенки мембранны из полых волокон находится в диапазоне от 20 до 100 мкм.

7. Способ производства мембранны из полых волокон по одному из предыдущих пунктов, включающий следующие шаги:

а) подготовку двух растворов прядильной массы А и В, где раствор А представляет собой раствор эстерифицированной целлюлозы, а раствор прядильной массы В содержит полимер, выбранный из группы, включающей поливинилпирролидон (PVP), полиэфирсульфон (PES), полиэфиримид (PEI), полиамид (PA), поликарбонат (PC), полистирол (PS), полиметилметакрилат (PMMA), поливинилиденфторид (PVDF), полиакрилонитрил (PAN), полиимид (PI), полисульфон (PSU) и/или полиуретан (PU) и их смеси;

б) установку температуры ванны осаждения на 40-95°C;

с) коэкструзию растворов прядильной массы А и В и их контактирование с внутренним осадителем в фильтре для полого волокна при прохождении растворов через каналы мундштука прядильного блока этой фильтры, расположенные концентрически относительно друг друга и окружающие осевой канал, через который пропускается осадитель,

при этом скорость прядения составляет 200-400 мм/с при температуре блока прядения в диапазоне от 5 до 90°C и

д) коагулирование и осаждение коэкструдата, состоящего из веществ, растворенных в растворах прядильной массы А и В, на выходе прядильного блока, путём пропускания полого волокна, сформированного в прядильном блоке, через воздушный зазор и погружения полого волокна в ванну осаждения.

8. Способ по п.7, в котором вязкость прядильной массы раствора А лежит в диапазоне от 10000 до 17000 мПа·с, и/или где раствор прядильной массы А содержит 25-40 вес.% диацетилцеллюлозы в диметилацетамиде.

9. Способ по п.8, в котором вязкость перемешиваемой массы раствора прядильной массы А находится в диапазоне от 7000 до 13000 мПа·с.

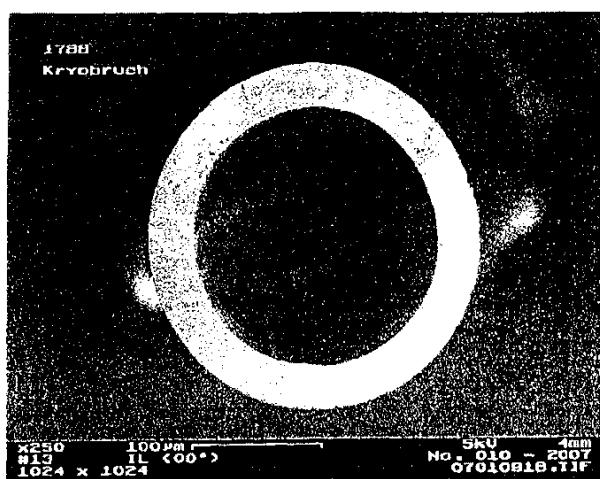
10. Способ по п.9, в котором раствор прядильной массы В содержит 15-35% полисульфона, 4-8% поливинилпирролидона, а также диметилацетамид.

11. Способ по одному из предыдущих пунктов, где в качестве осадителя используется вода.

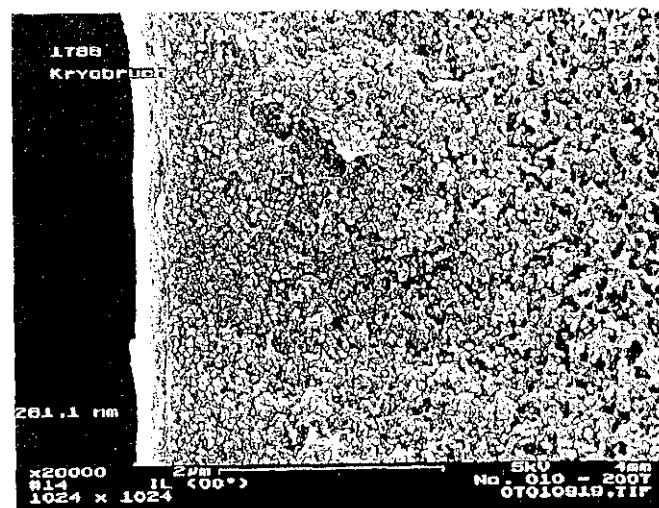
12. Мембранный фильтр, включающий множество мембран из полых волокон по одному из пп.1-6.

13. Применение мембранных фильтров по п.12 в процессах разделения в нано- и ультрафильтрации.

14. Применение мембранных фильтров по п.13 в качестве средства для процедур диализа и/или для восстановления использованного диализата.



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПО
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2