

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|---|-----------|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : B01D 61/36, 71/74 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 90/06166 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Juni 1990 (14.06.90) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP89/01494 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Dezember 1989 (06.12.89) (30) Prioritätsdaten: P 38 41 716.2 10. Dezember 1988 (10.12.88) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): NATU- RIN-WERK BECKER & CO. [DE/DE]; Badeniastr. 13, D-6940 Weinheim/Bergstrasse (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KÜHN, Joachim [DE/ DE]; Tulpenweg 8, D-6940 Weinheim/Bergstrasse (DE). MASER, Franz [DE/DE]; Wintergasse 27, D-6940 Weinheim/Bergstrasse (DE). (74) Anwalt: KLÖPSCH, Gerald; An Gr. St. Martin 6, D-5000 Köln 1 (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK, ES (europäisches Pa- tent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäi- sches Patent), SU, US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelasse-</i> <i>nen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderun-</i> <i>gen eintreffen.</i> |
| (54) Title: COLLAGEN FILM FOR USE AS A PERVAPORATION MEMBRANE (54) Bezeichnung: KOLLAGENFOLIE ALS PERVAPORATIONSMEMBRAN (57) Abstract A collagen film can be used in the form of a flat or tubular film as a membrane for separation by pervaporation. Preferred fields of application are indicated. (57) Zusammenfassung Kollagenfolien können als Membran für Pervaporationstrennverfahren in Form einer Flach- oder Schlauchfolie eingesetzt werden. Bevorzugte Anwendungsbereiche werden genannt. | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | ES | Spanien | ML | Mali |
| AU | Australien | FI | Finnland | MR | Mauritanien |
| BB | Barbados | FR | Frankreich | MW | Malawi |
| BE | Belgien | GA | Gabon | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GB | Vereinigtes Königreich | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | RO | Rumänien |
| BJ | Benin | IT | Italien | SD | Sudan |
| BR | Brasilien | JP | Japan | SE | Schweden |
| CA | Kanada | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SN | Senegal |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea | SU | Soviet Union |
| CG | Kongo | LI | Liechtenstein | TD | Tschad |
| CH | Schweiz | LK | Sri Lanka | TG | Togo |
| CM | Kamerun | LU | Luxemburg | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| DE | Deutschland, Bundesrepublik | MC | Monaco | | |
| DK | Dänemark | MG | Madagaskar | | |

KOLLAGENFOLIE ALS PERVAPORATIONSMEMBRAN

B E S C H R E I B U N G

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Kollagenfolien als Membran für Pervaporations-Trennverfahren.

Als Pervaporation wird der selektive Stofftransport aus der flüssigen Phase in die Dampfphase bezeichnet. Die Trennung erfolgt mittels einer nicht porösen Lösungsdiffusionsmembran. Hierbei wird ein zu trennendes Flüssigkeitsgemisch auf eine solche Membran geleitet, wobei der Raum auf der anderen Seite der Membran evakuiert und unter vermindertem Druck gehalten wird.

Es ist ebenfalls möglich, das dampfförmige Permeat mit Hilfe einer die Membran bzw. den porösen Träger nicht benetzenden Flüssigkeit, z.B. gemäß DE-OS 35 36 007, oder mittels eines Trägergases abzuführen.

Die Membran besitzt für eine oder mehrere Komponenten des Gemischs eine wesentlich erhöhte Durchlässigkeit. Diese Selektivität läßt sich durch die Löslichkeit und/oder Diffusivität der einzelnen Komponenten in der Membran beschreiben.

Die treibende Kraft ist der Konzentrationsgradient der die Membran durchdringenden Komponenten der Permeanten über die Membrandicke. Eine Komponente mit höherer Löslichkeit und günstigeren Diffusionseigenschaften in der Membranmatrix kann nach Durchdringen der Membran auf der Rückseite als Permeat in dampfförmiger Phase abgezogen werden, während eine Komponente mit geringerer Löslichkeit bzw. ungünstigeren Diffusionseigenschaften zurückgehalten wird (Retentat). Das dampfförmige Permeat wird in nachgeschalteten Kühlein-

richtungen wieder verflüssigt und abgeführt. Das beschriebene Prinzip einer derartigen Pervaporationsvorrichtung ist in Fig. 1 dargestellt.

In der Literatur sind eine Vielzahl unterschiedlicher Membrantypen beschrieben, die in Pervaporationsverfahren verwendet werden können. Hierbei handelt es sich vor allem um Membranen aus den verschiedenartigsten Kunststoffen, wie z.B. Polyamiden, N-Vinylpyrrolidon-Pfropfcopolymeren, Polyvinylpyridin, fluorhaltige Kationenaustauschermembranen, Polyethylen, Polypropylen, Pfropfcopolymere mit einer Hauptkette aus Polystyrol und einer Seitenkette aus Perfluoralkylacrylat und Poly(disubstituiertes Acetylen)/Polyorganosiloxan-Pfropfcopolymer.

Eine Übersicht über die Pervaporation als Trennverfahren sowie über die verwendeten synthetischen Membrantypen findet sich bei W. Böddeker: "Pervaporation durch Membranen und ihre Anwendung zur Trennung von Flüssiggemischen", Düsseldorf 1986.

Neben Membranen auf Kunststoffbasis sind auch Lösungsdiffusionsmembranen aus verschiedenen Naturstoffen bekannt.

So wurde bspw. Chitosan in unterschiedlichster Weise modifiziert. Die JP-OS 60031803 beschreibt eine Membran aus deacetyliertem und verseiftem Chitosan.

Nach der JP-OS 61093802 werden in einer N-modifizierten Chitosanmembran wenigstens 10 Mol-% der freien Aminogruppen des Chitosans durch einen hydrophilen Substituenten ersetzt.

In der JP-OS 62004407 ist die Polymerisation von Chitosan mit polaren Vinylmonomeren beschrieben. Die Vinylmonomeren enthalten saure, basische oder andere funktionelle Gruppen oder enthalten z.T. Stickstoff-, Sauerstoff-, Schwefel-,

Phosphor- oder Halogenatome, mit denen die Aminogruppen der Glukosamine in Wechselwirkung treten können.

Durch die Einbeziehung von Metallionen wird ein weiterer Membrantyp gebildet.

Die JP-OS 61287407 beschreibt die Einlagerung von Schwermetallionen in Membranen aus Chitosan. Bevorzugt handelt es sich hierbei um Metalle der Gruppe IV oder einer höheren Gruppe des Periodensystems in Form ihrer Oxide, Cyanide oder Thiocyanate.

Auch Cellulosemembranen sind in der Literatur beschrieben. Neben den seit langem bekannten Membranen aus Cellulosetriacetat (CTA) sind auch Membranen aus regenerierter Cellulose in der JP-OS 61200927 und aus Cellulosecarbamat in der DE-OS 37 14 784 beschrieben.

Eine mit zweiwertigen Kationen und Anionen (Sulfat, Dihydrogenphosphat, Acetat oder Nitrat) modifizierte Membran aus regenerierter Cellulose ist aus der JP-OS 61000404 bekannt.

In der JP-OS 62171705 ist eine zusammengesetzte Membran beschrieben. Die äußere Schicht ist ein Quervernetzungsprodukt aus einer multifunktionalen Melaminkomponente und einem wasserlöslichen Polysaccharid, welches eine Sulfonsäure- oder eine Sulfonatgruppe enthält, z.B. Sulfoethylcellulose oder ihre Alkalisalze. Die Dicke der beschriebenen Schicht beträgt weniger als 3 µm.

Nach der JP-OS 58008505 wird auf einem porösen Träger aus Polysulfonharz eine wäßrige, alkalische Lösung aus Dextran aufgetragen und das Dextran durch Zugabe von Epihalohydrin und anschließendes Erhitzen vernetzt.

Die JP-OS 63016007 beschreibt eine Lösungsdiffusionsmembran aus Alginsäure, die mittels mehrwertiger Metallionen vernetzt wird, wobei Alkali- und Übergangsmetalle sowie Metalle aus den Gruppen IIb und IVb des Periodensystems zur Anwendung kommen.

Kollagenfolien sind als Verpackungsmaterial, insbesondere für Fleischereierzeugnisse, und im kosmetischen und medizinischen Bereich, z.B. als Wundabdeckungen, Implantate oder als Ausgangsmaterial für chirurgisches Nähgarn bekannt.

Weiterhin finden sie in der Zellkultur Verwendung, wo durchlässige Folien zur Anhaftung bestimmter Zelltypen, besonders von Epithelzellen, benutzt werden. In der DE-PS 19 45 527 ist beispielsweise eine solche Kollagenfolie beschrieben, die wegen des Austauschs von Kulturmedium vorzugsweise stark porös ist. Derartige Zellkulturen finden auch als Grundlage zur Heranbildung künstlicher Haut Verwendung.

Eine poröse Trennmembran auf Basis von Kollagen wird in der DE-PS 20 04 987 für den Bereich der Dialyse beschrieben.

Gemäß US-PS 3,644,202 läßt sich eine Folie aus mikrokristallinem Kollagen als Osmosemembran zur Entsalzung von Wasser verwenden.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine hochwirksame, nicht poröse Membran zur Anwendung in Pervaporations-Trennverfahren bereitzustellen.

Überraschend wurde gefunden, daß sich Kollagenfolien als hydrophile Lösungsdiffusionsmembranen in Pervaporationseinrichtungen eignen. Als besonders überraschend haben sich dabei die mit diesen Membranen erzielbaren hohen Durchflußraten für Wasser herausgestellt, die bereits bei niedrigen Betriebstemperaturen erreicht werden können. Für Methanol

liegen die unter entsprechenden Bedingungen beobachteten Membranflüsse ca. sechsfach niedriger. Aus diesen Ergebnissen resultiert vorteilhaft ein Einsatz von Kollagenfolien zur Aufkonzentrierung empfindlicher oder wertvoller Substanzen, z.B. von Aromastoffen und zur Auftrennung von auf andere Weise schwierig zu trennenden Gemischen, wie Azeotropen.

Darüber hinaus ergeben sich aus der Beschreibung für den Fachmann weitere Anwendungen, so z.B. die Entfernung von Wasser bei Kondensationsreaktionen, die Entwässerung von organischen Lösungsmitteln sowie der Einsatz in Bioreaktoren.

Für die erfindungsgemäße Verwendung von Kollagenfolien als Lösungsdiffusionsmembranen für Pervaporationsverfahren sind alle herkömmlichen, nach an sich bekannten Verfahren herstellbaren Folien aus Kollagen geeignet. Stellvertretend für die bekannten Folien werden die aus der CA-PS 885 901 und der DE-PS 19 45 527 bekannten Folien erwähnt. Vorteilhaft wird in der Regel aus Rinderhautspalt über ein alkalisches Aufschlußverfahren, anschließende Säuerung und Zerkleinerung des erhaltenen Materials eine saure Kollagenmasse hergestellt, der weitere Zusatzstoffe, insbesondere Weichmacher, Quervernetzungsmittel und andere hochmolekulare Stoffe, wie Gelatine, Gluten, Alginate, Sojaprotein, Casein oder Zein zugesetzt werden können.

Eine solche Masse kann in einen Gießrahmen auf einen Träger gegossen und dort koaguliert und getrocknet werden. Da auf diese Weise jedoch nur schwer Folien einer reproduzierbaren gleichmäßigen Dicke hergestellt werden können, wird ein Extrusions- oder kontinuierliches Gießverfahren bevorzugt, bei dem die Folienmasse durch eine Schlitzdüse auf ein Endlosförderband gepreßt oder gegossen, anschließend getrocknet und schließlich unter konstanter Spannung aufgewickelt wird,

wie beispielsweise in der DE-PS 19 45 527 beschrieben wird. Durch Einregulieren der Geschwindigkeit des Endlosförderbandes und/oder Einstellen der Höhe des Extrusionsschlitzes können Folien beliebiger Länge und Breite mit konstanter Dicke hergestellt werden. Vorzugsweise wird nach einem in der DE-PS 19 45 527 beschriebenen Verfahren die Folienmasse direkt auf den späteren Träger gebracht, z.B. eine Bahn eines Polypropylen-Spinnvlieses, die sich mit gleicher Geschwindigkeit wie die Folie bewegt. Trägervlies und Folie können jedoch auch erst in der Trennzelle lose zusammengefügt werden.

Die bevorzugte Dicke im trockenen Zustand von auf diese Weise hergestellten Folien beträgt 2-150µm, besonders bevorzugt ist eine Dicke von 10-30µm.

Die Kollagenfolie kann auf verschiedene Weise modifiziert werden. So kann beispielsweise der Vernetzungsgrad durch Umsetzung mit Substanzen variiert werden, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken (z.B. pflanzliche Gerbstoffe, Phenole), ionischen Brücken (mehrwertige Kationen), koordinativen Bindungen (z.B. in der Chromgerbung) oder kovalenten Verknüpfungen (z.B. Aldehyde, Dialdehyde, Diisocyanate oder andere mindestens bifunktionelle reaktive Verbindungen) befähigt sind.

Quervernetzungen können auch durch Einwirkung energiereicher Strahlung (UV- oder Röntgenstrahlung) oder durch Hitzehärtung erzeugt werden. Kombinationen verschiedener Vernetzungstechniken sind möglich.

Als weitere Modifizierungsmöglichkeiten sind Hydrophilisierung, Hydrophobisierung und/oder Variation des Ladungsmusters durch aus der Peptid- und Proteinchemie bekannte Umsetzungen zu nennen.

Durch die Wahl der jeweiligen Modifizierung sind sowohl die

Trennleistung der Kollagenmembran (Selektivität, transmembraner Fluß) als auch deren Standzeit in einem Pervaporationsverfahren beeinflusbar.

Nach der erfindungsgemäßen Lehre werden die beschriebenen Kollagenmembranen in Pervaporationseinrichtungen verwendet, die den in Fig. 1 schematisch dargestellten prinzipiellen Aufbau haben können.

Die Membran (4) wird auf eine in einem Trennraum (1) befindliche Stützscheibe (5) aufgebracht. Der Trennraum (1), der auf der Zulaufseite (8) mit einer Heiz- (2) und Rührvorrichtung (3) ausgestattet ist, ermöglicht einen Abzug der durch die Membran tretenden Dämpfe als verflüssigtes Permeat (9) nach Durchtritt durch einen Kondensator (7).

Zur Erzeugung des für den Dampfdurchtritt erforderlichen Vakuums auf der Permeatseite ist der Trennraum mit einer Vakuumpumpe (6) verbunden. Die nicht durch die Membran diffundierenden Lösungsbestandteile werden auf der Zulaufseite als sogenanntes Retentat (10) abgezogen.

Die erfindungsgemäße Verwendung ist nicht auf den Einsatz von Kollagenflachfolien beschränkt. Ebenso ist eine Verwendung von Kollagenschlauchfolien denkbar. Hierzu wird auf die Innen- und Außenseite eines perforierten Stützrohres eine Kollagenschlauchfolie aufgebracht. Mehrere solcher Rohre können in Modulen vereinigt werden, wie sie z.B. in Anlagen für die Ultrafiltration oder die Umkehrosmose bekannt sind.

Zur Veranschaulichung der Erfindung dienen die im folgenden aufgeführten Beispiele für die Verwendung von Kollagenfolien für verschiedene Trennprobleme. Durch entsprechende Modifikation der verwendeten Membran bzw. apparative Anpassung der Pervaporationseinrichtung wird der Fachmann die erfindungsgemäße Lehre an weitere Einsatzmöglichkeiten in geeigneter

Weise anpassen können.

Beispiel 1

Es wurde eine Kollagenfolie aus alkalisch vorbehandelter und nach Säuern zu einer Masse verarbeitete Rinderhaut verwendet, deren Dicke im trockenen Zustand 10 μm beträgt.

Isopropanol/Wasser-Gemische mit Zusammensetzungen, die alle Konzentrationsbereiche überdecken, wurden bei einer Temperatur auf der Zulaufseite des Trennraums von 30°C und einem Druck von < 4 mbar auf der Seite des Permeatabzugs einer Trennung durch Pervaporation unterworfen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Figuren 2 und 3 zusammenfassend grafisch dargestellt.

Fig. 2 gibt die Konzentration des Wassers im Permeat in Abhängigkeit von der Konzentration des Wassers im Zulauf an. Bei der gewählten Art der Darstellung würden Werte, die auf der in Fig. 2 eingezeichneten Diagonalen liegen, das Fehlen jeglicher Selektivität bedeuten, während bei ausschließlichem Durchtritt von Wasser durch die Membran, also einer Konzentration des Wassers im Permeat von 100%, eine vollständige Selektivität vorliegen würde.

Die Darstellung der Abhängigkeit der Gesamtflußdichte J $\text{kg/m}^2 \times \text{h}$ von dem im Zulauf enthaltenen Isopropanolgehalt (IPA) zeigt eine annähernd exponentielle Abnahme der Gesamtflußdichte mit zunehmender Isopropanolkonzentration (Fig. 3).

Beispiel 2

Es wurde eine Kollagenfolie mit einer Dicke von 25 μm verwendet, die wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt wurde. Im

Anschluß an ihre Herstellung wurde zur Erhöhung des Vernetzungsgrades eine Umsetzung mit EDC (N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimidhydrochlorid) vorgenommen.

Ethanol/Wasser-Gemische mit Zusammensetzungen, die alle Konzentrationsbereiche überdecken, wurden bei einer Temperatur auf der Zulaufseite des Trennraums von 30°C und einem permeatseitigen Druck von < 4 mbar einer Pervaporationstrennung unterworfen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Figuren 4 und 5 zusammenfassend dargestellt.

Fig. 4 gibt die Konzentration des Wassers im Permeat in Abhängigkeit von der Konzentration des Wassers im Zulauf an. Die Darstellung der Abhängigkeit der Gesamtflußdichte J $\text{kg/m}^2 \times \text{h}$ von dem im Zulauf enthaltenen Ethanolgehalt (Fig. 5) zeigt eine annähernd exponentielle Abnahme der Gesamtflußdichte mit zunehmender Ethanolkonzentration.

Beispiel 3

Eine wie in Beispiel 1 hergestellte Kollagenmembran mit einer Dicke von 25 μm wurde zur Aufkonzentrierung von Essigsäure aus Essigsäure/Wasser-Gemischen eingesetzt. Die Temperatur auf der Zulaufseite betrug 30°C, der Druck auf der Permeatseite < 4 mbar.

Es wurden Trennungen mit Mischungen durchgeführt, die alle Konzentrationsbereiche überdecken. Die Ergebnisse sind in den Figuren 6 und 7 grafisch dargestellt.

Fig. 6 gibt die Selektivität der Trennung als Darstellung der Abhängigkeit der Wasserkonzentration im Permeat von dem Wassergehalt im Zulauf an.

Die Gesamtflußdichte J nimmt mit steigendem Gehalt an Essigsäure im Zulauf in der in Fig. 7 dargestellten Weise ab.

Beispiel 4

Eine Kollagenmembran wie in Beispiel 3 beschrieben wurde im Anschluß an ihre Herstellung einer Chromgerbung unterzogen. Die so modifizierte Membran wurde zur Aufkonzentrierung von Monoethylenglycol aus einem Monoethylenglycol/Wasser-Gemisch benutzt. Die Temperatur auf der Zulaufseite betrug 40°C, der Druck auf der Permeatseite < 4 mbar.

Die Trennungen wurden mit verschiedenen Zusammensetzungen des Gemischs durchgeführt, die den gesamten Konzentrationsbereich überdecken. Fig. 8 gibt die Konzentration des Wassers im Permeat in Abhängigkeit von der Konzentration des Wassers im Zulaufgemisch an.

Fig. 9 zeigt die Abhängigkeit der Gesamtflußdichte J von dem im Zulauf enthaltenen Gehalt an Monoethylenglycol.

Beispiel 5

Eine Kollagenmembran wie in Beispiel 3 beschrieben wird zur Aufkonzentrierung von Apfelsaftaroma eingesetzt. Als Maß für die Konzentration wird der Begriff der "Konzentrationsstufe" benutzt, der angibt, wieviele Volumenanteile des entaromatisierten Safts mit einem Volumenteil des Konzentrats zu versetzen sind, um einen fertigen Saft zu erhalten.

In diesem Beispiel wurde ein Apfelsaftaroma der Konzentrationsstufe 1:150 bei einer Temperatur auf der Zulaufseite von 30°C und einem Druck auf der Permeatseite von < 4 mbar bis zu den Konzentrationsstufen 1:500 und 1:2000 aufkonzentriert.

Die Flußrate ist in Fig. 10 als Funktion der Zeit dargestellt. Sie stellt sich eine Stunde nach Beginn auf den sehr hohen, konstanten Wert von ca. $8 \text{ kg/m}^2 \times \text{h}$ ein.

Die so erhaltenen Aromakonzentrate wurden einer in der

Fruchtsaftindustrie üblichen sensorischen Auswertung unterzogen. Als Ergebnis wurde festgestellt, daß die Aufkonzentrierung unter erfindungsgemäßer Verwendung der Kollagenfolie zu keinem feststellbaren Verlust an Aromakomponenten führte.

Beispiel 6

Eine wie in Beispiel 1 hergestellte Kollagenfolie mit einer Dicke von 25 µm wurde zur Aufkonzentrierung der Inhaltsstoffe von Weißwein durch Wasserentzug benutzt. Die Trennung erfolgte bei einer Betriebstemperatur auf der Zulaufseite von 20°C, der Druck auf der Permeatseite betrug < 10 mbar. Im Lauf des Versuchs wurden Flußraten von anfänglich 2,7 kg/m²h, zum Ende von 1,4 kg/m²h gemessen.

Nachdem der Ethanolgehalt auf der Zulaufseite der Membran von ursprünglich 11 auf 37% angestiegen war, wurde der Versuch abgebrochen. Das Permeat war nahezu geruchsfrei, was auf ein hohes Rückhaltevermögen der Membran bezüglich der im Wein enthaltenen Aromakomponenten schließen läßt. Der Geschmack des Retentats wurde im Rahmen einer sensorischen Prüfung überaus positiv beurteilt.

Beispiel 7 und Vergleichsbeispiel

Die Selektivität α sowie die Flußraten für Wasser (J_{H_2O}) wurden für die erfindungsgemäße Verwendung einer Kollagenmembran bei 30°C für eine 5- und eine 95-%ige EthanolLösung in Wasser ermittelt. Der Trennfaktor α der untersuchten Kollagenmembran ist berechnet aus $W_p/(1-W_p)/W_f \cdot (1-W_f)$, wobei W_p der Permeatmassenbruch und wo W_f der Massenbruch des Einsatzgemisches ist.

Die experimentell unter den genannten Bedingungen ermittelten Daten wurden mit Literaturdaten für handelsübliche Pervaporationsmembranen verglichen. Die Vergleichsdaten sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle:

| Folie | Dicke(μm) | T($^{\circ}\text{C}$) | J H ₂ O | α 5% | α 95% |
|-------|------------------------|-------------------------|--------------------|-------------|--------------|
| CTA | 40 | 60 | 0,21 | 2 | 10 |
| CMV | 150 | 60 | 1,67 | 2 | 7 |
| KOLL | 59 | 30 | 7,41 | 7 | 13 |

Die Literaturdaten für die CTA (Cellulosetriacetat)- und CMV-Membranen (kommerzielle Ionenaustauschermembran "Selenium") wurden W. Böldeker, "Pervaporation durch Membranen und ihre Anwendung zur Trennung von Flüssiggemischen", Düsseldorf 1986, entnommen. Die zum Vergleich herangezogenen Literaturdaten beziehen sich auf eine Betriebstemperatur von 60°C. Da die Flußrate mit steigender Temperatur zunimmt, ergibt sich aus dem Vergleich der für 60°C geltenden Literaturzahlenwerte mit den für 30°C experimentell ermittelten Werten für die untersuchte Kollagenmembran, daß die Durchflußraten bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Kollagenmembran um ein Vielfaches höhere Werte aufweisen.

Für ein Ethanol/Wasser-Gemisch der geringeren Konzentration zeigt die Kollagenmembran eine um den Faktor 3,5-7 erhöhte Selektivität gegenüber den handelsüblichen Pervaporationsmembranen, für die höhere Ethanolkonzentration ist die Selektivität der Kollagenmembran gegenüber der CTA-Membran um ca. 30% erhöht und erreicht im Falle des Vergleichs mit der CMV-Membran fast den doppelten Selektivitätswert.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verwendung von Kollagenfolien als Pervaporationsmembran zur selektiven Abtrennung kleiner, polarer Moleküle aus Flüssiggemischen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, bei der Wasser oder Methanol abgetrennt werden.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Kollagenfolie als Flachfolie oder Schlauchfolie eingesetzt werden kann.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1-3 zur schonenden Trennung temperaturempfindlicher und/oder wertvoller Substanzen.
5. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-4 zur Aufkonzentrierung von Lösungskomponenten, insbesondere zur Herstellung von Getränkekonzentraten, speziell von Fruchtsaft- oder Weinkonzentraten.
6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-5 zur Auftrennung azeotroper Gemische.
7. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-6 zur Entfernung von Wasser bei chemischen Reaktionen, insbesondere Kondensationsreaktionen.
8. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-7 zur Entwässerung von organischen Lösungsmitteln.
9. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-4 in Bioreaktoren.

Fig. 1

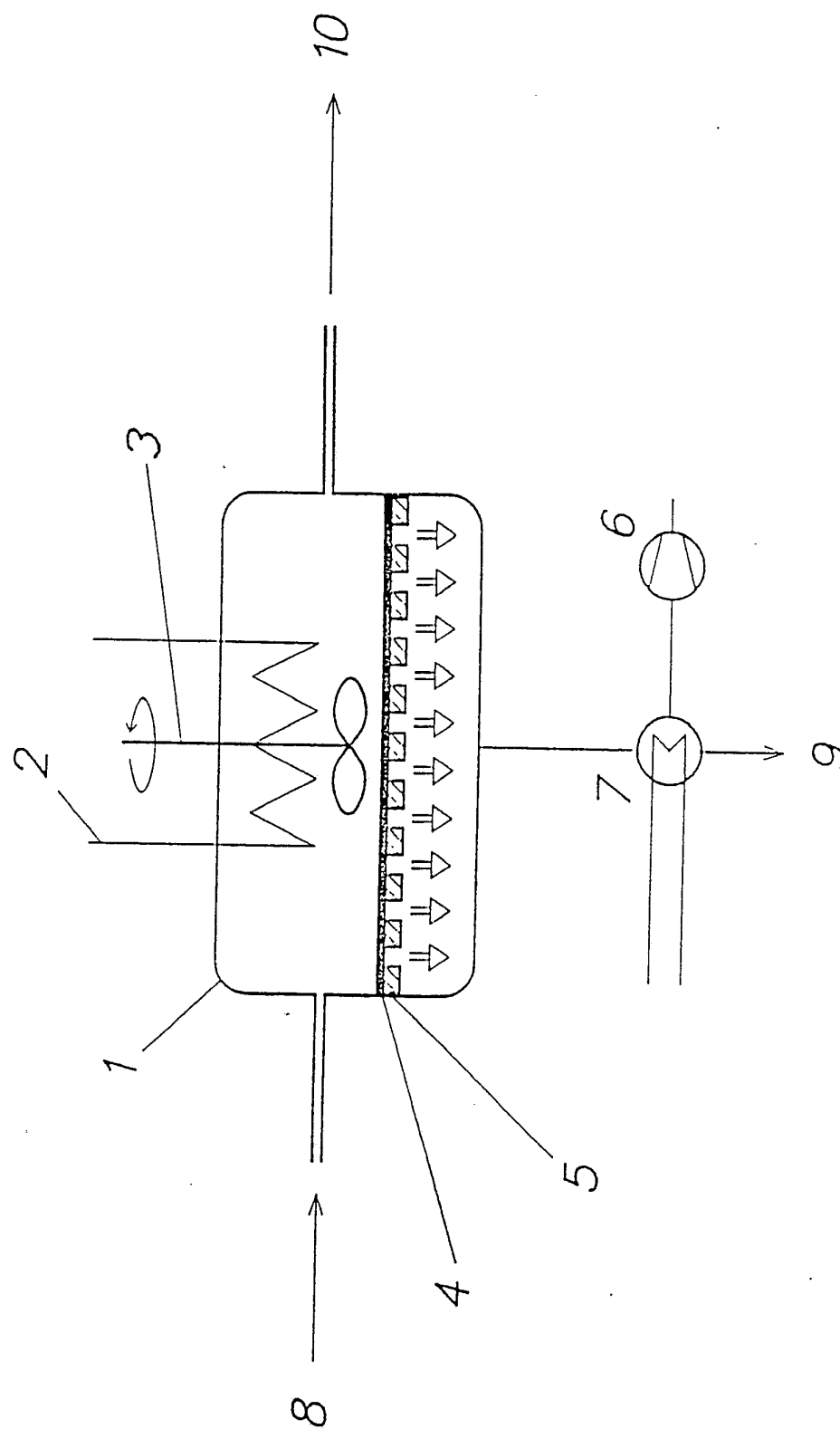


Fig.2

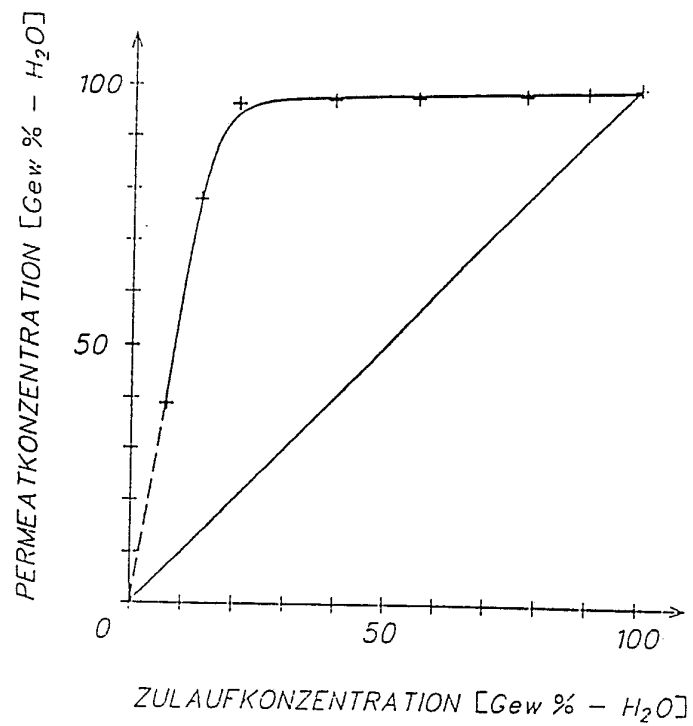


Fig.3

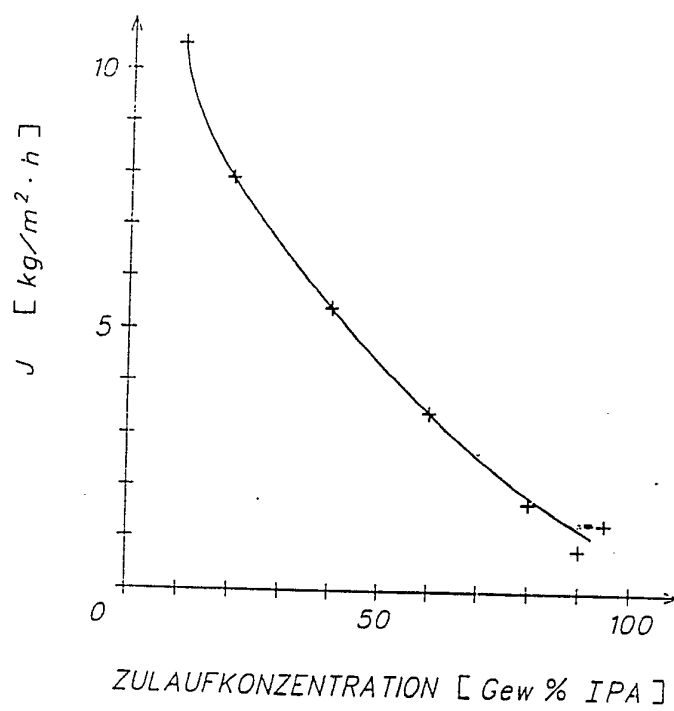


Fig. 4

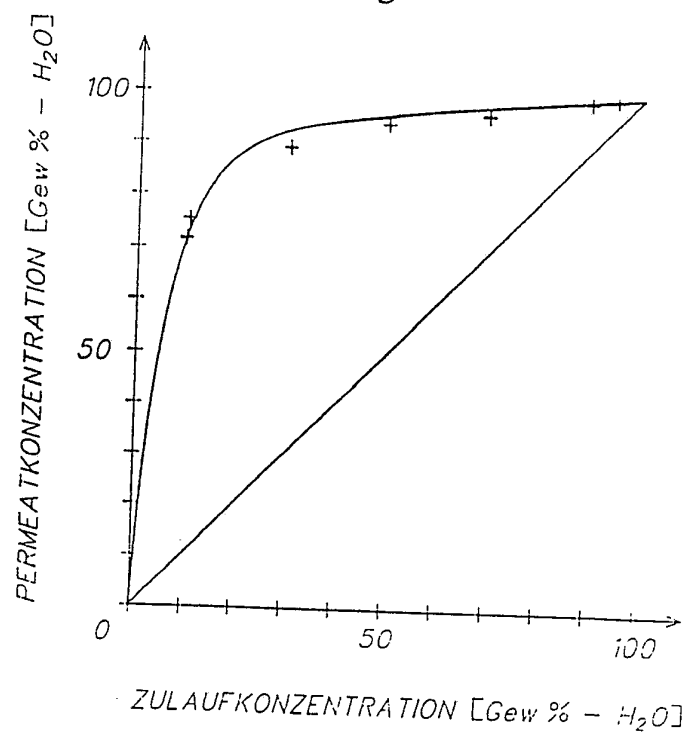


Fig. 5

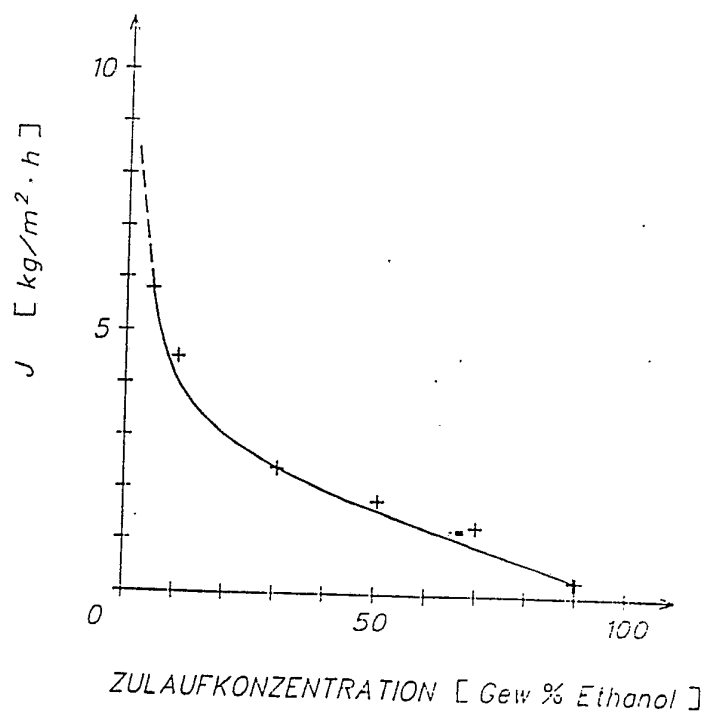


Fig.6

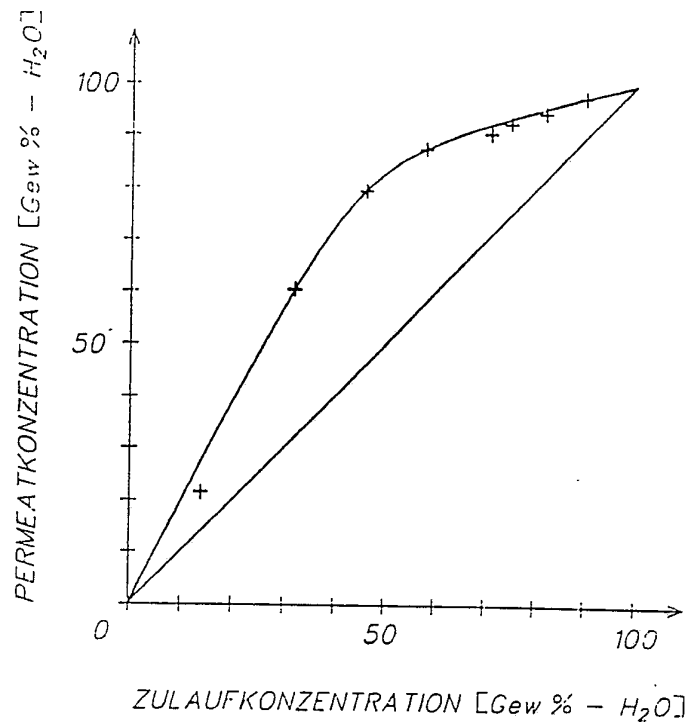


Fig.7

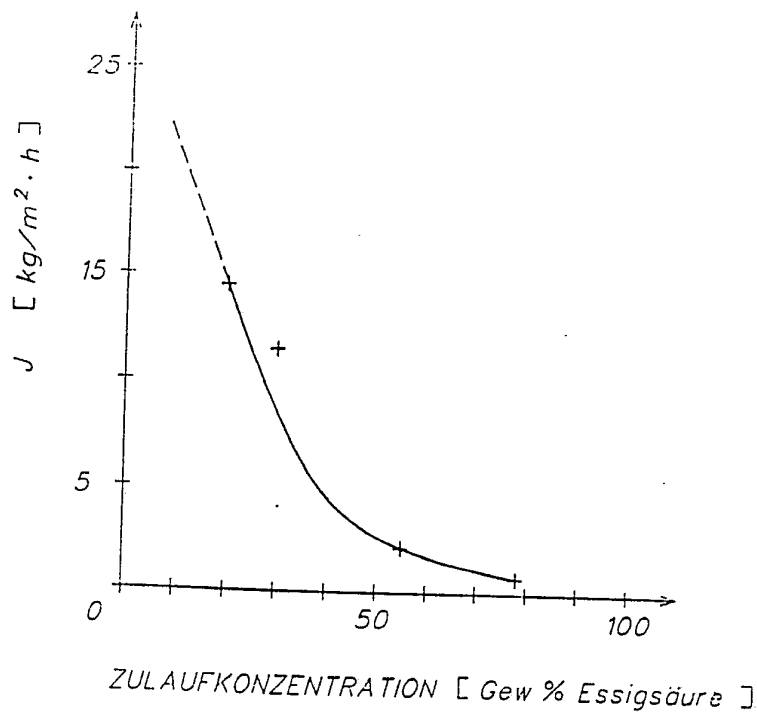


Fig. 8

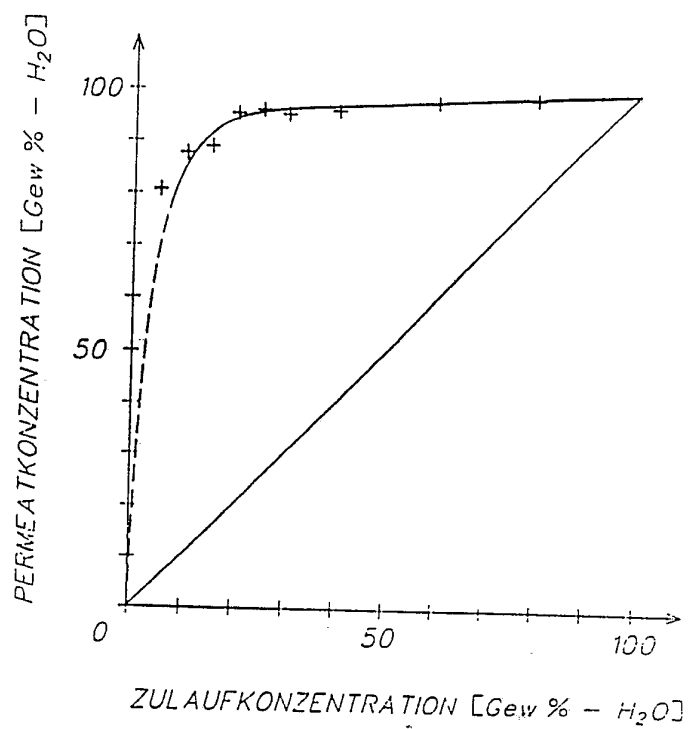


Fig. 9

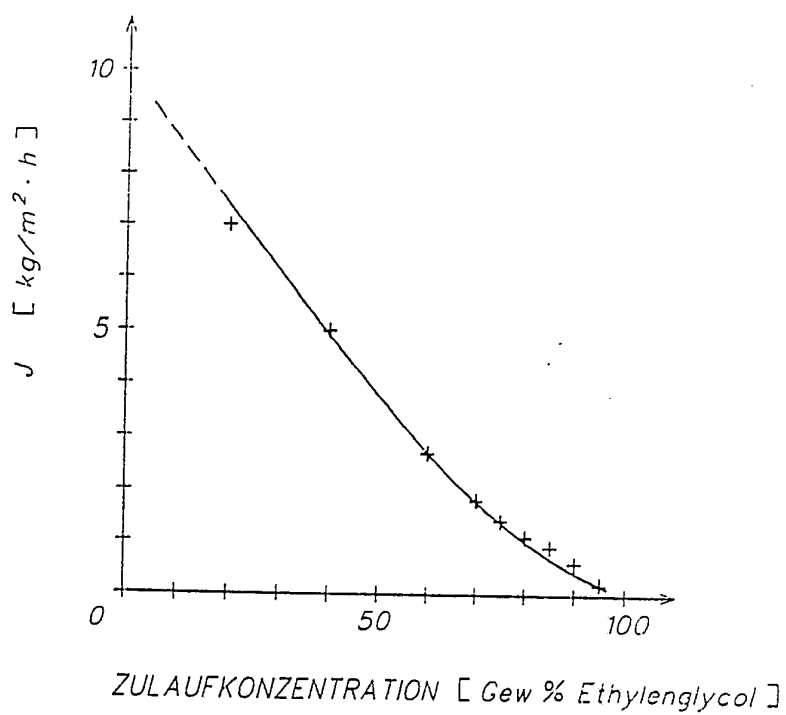
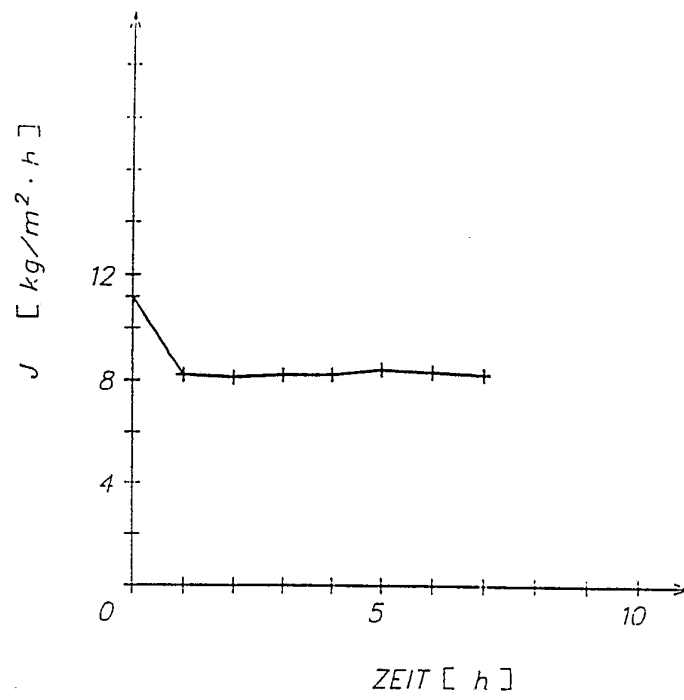


Fig.10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 89/01494

| | | |
|--|--|-------------------------------------|
| I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) * | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC | | |
| Int.Cl. ⁵ B01D 61/36 ; B01D 71/74 | | |
| II. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum Documentation Searched ? | | |
| Classification System | Classification Symbols | |
| Int.Cl. ⁵ | B01D | |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched * | | |
| | | |
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT * | | |
| Category * | Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ |
| Y | US, A, 1779942 (P.A. KOBER) 28 October 1930 see the whole document -- | 1,3 |
| Y | US, A, 4097234 (TAKESHI SOHDE) 27 June 1978 see abstract see column 4, lines 8-19 -- | 1,3 |
| Y | US, A, 3644202 (W.S. HIGLEY) 22 February 1972 see the whole document (cited in the application) -- | 1-3 |
| Y | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, Nr. 277 (C-199)(1422) 09 December 1983 & JP-A-58 156304 (SUMITOMO KAGAKU KOGYO K.K.) 17 September 1983 see the whole document -- | 1-3 |
| A | GB, A, 568726 (SYLVANIA INDUSTRIAL CORP.) 18 April 1945 see page 1, lines 17-80 see page 2, lines 18-86 see claims 1,5 -- | 1-5,8 |
| A | US, A, 2953502 (R.C. BINNING) 20 September 1960 see claim 1 -- | 6 |
| | ./. | |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div> | | |
| IV. CERTIFICATION | | |
| Date of the Actual Completion of the International Search | Date of Mailing of this International Search Report | |
| 24 April 1990 (24.04.90) | 11 May 1990 (11.05.90) | |
| International Searching Authority | Signature of Authorized Officer | |
| EUROPEAN PATENT OFFICE | | |

| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET) | | |
|--|--|----------------------|
| Category * | Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to Claim No |
| A | US, A, 2956070 (J.F. JENNINGS ET AL.) 11 October 1960 see claim 1 | 7 |
| A | EP, A, 0164608 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 18 December 1985 -see abstract | 8 |
| | ----- | |

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

PCT/EP 89/01494

SA 33382

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

02/05/90

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US-A-1779942 | | None | |
| US-A-4097234 | 27-06-78 | None | |
| US-A-3644202 | 22-02-72 | None | |
| GB-A-568726 | | US-A- 2386826 | |
| US-A-2953502 | | DE-B- 1216246 | |
| | | FR-A- 1198440 | |
| | | FR-A- 1198940 | |
| | | GB-A- 856371 | |
| | | US-A- 2960462 | |
| | | US-A- 2984623 | |
| US-A-2956070 | | None | |
| EP-A-0164608 | 18-12-85 | DE-A- 3418414 | 28-11-85 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 89/01494

| | | |
|--|--|----------------------------------|
| I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC | | |
| Int.Kl. 5 B01D61/36 ; B01D71/74 | | |
| II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE | | |
| Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷ | | |
| Klassifikationssystem | Klassifikationssymbole | |
| Int.Kl. 5 | B01D | |
| Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸ | | |
| III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹ | | |
| Art. ^o | Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹² | Betr. Anspruch Nr. ¹³ |
| Y | US,A,1779942 (P.A. KOBER) 28 Oktober 1930 siehe das ganze Dokument --- | 1, 3 |
| Y | US,A,4097234 (TAKESHI SOHDE) 27 Juni 1978 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 4, Zeilen 8 - 19 --- | 1, 3 |
| Y | US,A,3644202 (W.S. HIGLEY) 22 Februar 1972 siehe das ganze Dokument (in der Anmeldung erwähnt) --- | 1-3 |
| Y | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no. 277 (C-199)(1422) 09 Dezember 1983, & JP-A-58 156304 (SUMITOMO KAGAKU KOGYO K.K.) 17 September 1983, siehe das ganze Dokument --- | 1-3 |
| -/- | | |
| ^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | |
| IV. BESCHEINIGUNG | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts | |
| 1 24. APRIL 1990 | 11. 05. 90. | |
| Internationale Recherchenbehörde | Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten | |
| EUROPAISCHES PATENTAMT | MISS D. S. KOWALCZYK | |

| III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2) | | |
|--|---|--------------------|
| Art ° | Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | GB,A,568726 (SYLVANIA INDUSTRIAL CORP.) 18 April 1945 siehe Seite 1, Zeilen 17 - 80 siehe Seite 2, Zeilen 18 - 86 siehe Ansprüche 1, 5 --- | 1-5, 8 |
| A | US,A,2953502 (R.C. BINNING) 20 September 1960 siehe Anspruch 1 --- | 6 |
| A | US,A,2956070 (J.F. JENNINGS ET AL.) 11 Oktober 1960 siehe Anspruch 1 --- | 7 |
| A | EP,A,0164608 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 18 Dezember 1985 siehe Zusammenfassung --- | 8 |

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

PCT/EP 89/01494

SA 33382

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02/05/90

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US-A-1779942 | | Keine | |
| US-A-4097234 | 27-06-78 | Keine | |
| US-A-3644202 | 22-02-72 | Keine | |
| GB-A-568726 | | US-A- 2386826 | |
| US-A-2953502 | | DE-B- 1216246 | |
| | | FR-A- 1198440 | |
| | | FR-A- 1198940 | |
| | | GB-A- 856371 | |
| | | US-A- 2960462 | |
| | | US-A- 2984623 | |
| US-A-2956070 | | Keine | |
| EP-A-0164608 | 18-12-85 | DE-A- 3418414 | 28-11-85 |

EPO FORM P0473