



C (45) Patentti myönnetty  
Patent mellelat 10 08 1987

(51) Kv.lk.4/Int.Cl.4 B 01 D 13/04, C 08 J 5/22,  
C 08 L 39/06, 81/06

## SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

|                |                                                                                        |          |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| (21)           | Patenttihakemus - Patentansökning                                                      | 824308   |
| (22)           | Hakemispäivä - Ansökningsdag                                                           | 15.12.82 |
| (23)           | Alkupäivä - Giltighetsdag                                                              | 15.12.82 |
| (41)           | Tullut julkiseksi - Blivit offentlig                                                   | 18.06.83 |
| (44)           | Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. -<br>Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 30.04.87 |
| (86)           | Kv. hakemus - Int. ansökan                                                             |          |
| (32) (33) (31) | Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet                                                  | 17.12.81 |

Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken  
Tyskland(DE) P 3149976.7  
Toteennäytetty-Styrkt

(71) Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main,  
Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)

(72) Axel Walch, Frankfurt/Main, Jürgen Wildhardt, Hünstetten,  
Dieter Beissel, Wiesbaden, Saksan liittotasavalta-Föbunds-  
republiken Tyskland(DE)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Synteettiseen polymeeriin perustuva asymmetrinen, makrohuokoinen  
membraani - Asymmetrisk makroporös membran på basis av en syntetisk  
polymer

(57) Tiivistelmä

Keksinnön kohteena ovat synteettiseen polymeeriin  
perustuvat asymmetriset, makrohuokoset membraanit,  
jotka rakentuvat polyymeriseoksesta, joka sisältää  
5-70 paino-% polyvinyylipyrrolidonia (molekyylipaino  
 $\geq 100\,000$  daltonia) ja 95-30 paino-% seuraavista valit-  
tua polymeeriä: polysulfonit, polyeetterisulfonit,  
aromaattiset tai aralifaattiset polyamidit (paino-%:it  
on laskettu polymeeriseoksen kokonaispainosta).  
Membraanin vedensitomiskyky on vähintään 11 paino-%  
vettä membraanin kokonaispainosta 100 %:n suhteellisessa  
kosteudessa 25°C:ssa. Keksintö koskee myös menetelmää  
näiden membraanien valmistamiseksi.

(57) Sammandrag

Uppfinningen hänför sig till assymetriska makro-  
porösa membran på basis av ett syntetiskt poly-  
merisat, vilket uppbyggs av en polymerisatbland-  
ning, vilken består av 5-70 vikt% polyvinylpyrro-  
lidon med en molekylvikt av  $\geq 100\,000$  dalton och  
95-30 vikt% av en polymer, vilken valts bland  
polysulfon, polyetersulfon, aromatisk  
eller aralifatisk polyamid (viktprocenterna  
beräknade på polymerisatblandningens totalvikt).  
Membranet har en vattenupptagningsförmåga av åt-  
minstone 11 vikt% vatten, beräknat på dess total-  
vikt, vid 100 % relativ fuktighet och 25°C. Upp-  
finningen hänför sig även till ett förfarande för  
framställning av dessa membran.

Synteettiseen polymeeriin perustuva asymmetrinen, makrohuokoinen membraani

Keksintö koskee synteettiseen polymeeriin perustuvaa  
5 asymmetristä, makrohuokoista, hydrofiilistä membraania.

Sen jälkeen kun esitettiin asymmetriset membraanit, jotka perustuvat selluloosa-asetaattiin (S. Sourirajan, Reverse Osmosis, Logos Press, Lontoo 1970) ja hydrofobisiin polymeereihin (US-patenttijulkaisu 3 615 024), on kehitetty  
10 ja ehdotettu lukuisia membraaneja, jotka soveltuvat varsin-kin veteen liuenneiden pienen molekyyllipainon omaavien ja makromolekulaaristen aineksien erottamiseen, joiden membraanien rakennetta ja soveltuvuutta on käsitelty kirjallisuudessa [Desalination 35 (1980) 5-20] ja joita on menestyk-  
15 sellä kokeiltu myös käytäntöön teollisuudessa ja lääkinlisiin tarkoituksiin.

Useilla kuvatuista membraaneista on erityisen edulliset ominaisuudet spesifisten tehtävien ratkaisuun. Sellaista membraania, jota voitaisiin käyttää yhtä hyvin erilai-  
20 silla käyttöaloilla, ei kuitenkaan ole saatavissa. Kemiallisen ja mekaanisen rakenteensa johdosta kuvatut membraanit voivat soveltua optimaalisesti kulloinkin vain tiettyyn erotusongelmaan. Tästä on seurauksena perustuvaa laatua oleva vaatimus kehittää aina uusia membraaneja uusiin tehtä-  
25 viin.

Esimerkiksi membraanin pinnalla aina esiintyvän koncentraatiopolarisaation, joka useissa tapauksissa johtaa membraanin pilaantumiseen ("membranfouling") ja sekundäärimembraanin muodostumiseen, edellytyksenä on, että membraanin rakenteen, esimerkiksi sen asymmetrisen rakenteen  
30 tai membraanigeometrian ohella, jotka ilmenevät kapillaari- tai mikrohuokosrakenteensa, vaikuttavat membraanin muodostavan polymeerin kvalitatiivinen ja kvantitatiivinen koostumus usein suuresti membraanin ominaisuuksiin.

35 Suhteellisen hydrofiiliset selluloosa-asetaatista valmistetut ultrasuodatusmembraanit sopivat hyvin esimerkiksi tiettyjen proteiinien erottamiseen vesiliuoksesta,

koska ne adsorboivat proteiineja näiden vesiliuoksista vain vähäisessä määrin.

Nämä membraanit eivät kuitenkaan ole riittävän kestäviä vahvasti vaikuttavien kemiallisten aineiden suhteen, varsinkaan sellaista suhteen, jotka vaikuttavat membraanin muodostuvan polymeerin hydrolysoitumisen; myös yli 40°C:n lämpötilat vaikuttavat näiden membraanien ominaisuuksiin ei-toivotulla tavalla. Molemmat mainitut membraanien ominaisuudet rajoittavat huomattavasti tämän tyyppisten membraanien käyttöä.

Asymmetriset hydrofobiset membraanit, esimerkiksi polysulfoniin, polyvinyylideenifluoridiin tai muihin hydrofobisiin polymeereihin perustuvat membraanit ovat tosin tyydyttävän kestäviä hydrolysoitumista ja korkeampia lämpötiloja sekä hapettimia vastaan. Joutuessaan kosketuksiin kerrostumien muodostukseen taipuvaisten liuenneiden makromolekyylien, dispersioiden jne. kanssa, esimerkiksi öljy-emulsioiden, kataforeettisten lakkojen tai proteiinien kanssa nämä membraanit kuitenkin usein tulevat nopeasti toimintakyvyttömiksi mm. seurauksena liuoksen sisältämien aineiden saostumisesta ja adsorptiosta membraaniin tai membraanille.

Näiden haittojen välttämiseksi on ehdotettu kehitettäväksi hydrofiilisiä membraaneja hydrofobisista pysyvästä polymeereista. Esimerkiksi lisäämällä aerosiiliä polysulfoneihin näiden kastumiskykyä vesiliuoksissa voitiin parantaa. On myös ehdotettu valmistettavaksi membraaneja polyvinyylideenifluoridin ja polyvinyyliasetaatin seoksista; jotta tästä polymeeriseoksesta valmistetuille membraaneille saataisiin hydrofiiliset ominaisuudet, on kuitenkin tarpeen saattaa ne hydrolysoitumaan, niihin sisältyvien asetaattiryhmien muuttamiseksi OH-ryhmiksi. Tyydyttäviä ominaisuuksia omaavien hydrofiilisten membraanien valmistukseen tähtäävä koe, jossa niitä valmistettiin hydrofobisen polymeerin ja alunperin hydrofiilisen polymeerin seoksesta, esimerkiksi polyvinyylideenifluoridista ja polyvinyylipyrroli-

donista, ei johtanut haluttuun tulokseen, koska voitiin valmistaa vain membraaneja, joiden polyvinyylipyrrolidonipitoisuus oli korkeintaan 15-20 paino-% ja joilla ei ollut keksinnön mukaisten tuotteiden ominaisuuksia.

- 5        Hydrofiilisten membraanien valmistus on myös ehdotettu suoritettavaksi lähtien hydrofobisen polymeerin liuoksesta, joka sisältää polymeerin kokonaispainosta laskettuna jopa 150 paino-% polyetyleeniglykolia [Polymer-Bulletin 4 (1981) 617-622]. Tämänlaatuisilla membraaneilla  
10 ei kuitenkaan ole riittävään hydrofiilisiä ominaisuuksia, koska niiden sisältämä hydrofiilinen komponentti eluoituu koaguloititapahtumassa vesipitoisen saostusnesteen vaikutuksesta koaguloidusta membraaneista.

- DE-hakemusjulkaisussa 2 651 818 on kuvattu membraani,  
15 joka koostuu polysulfonin ja sulfonoidun polysulfonin seoksesta. Tämä tunnettu membraani voi sisältää aina 30 paino-%:iin asti membraanin muodostavan polymeeriseoksen kokonaispainosta hydrofiilistä polymeerikomponenttia.

- Tällä tunnetulla membraanilla on kuitenkin ioninvaihtomembraaniksi huomattavana haittana, että se adsorboi positiivisia vastaioneja ja työntää pois samanmerkkisiä ioneja.  
20

- On myös ehdotettu valmistettavaksi (DE-kuulutusjulkaisu 2 829 630) hydrofobisesta polymeerista membraani,  
25 jolla on hydrofiilisiä ominaisuuksia, lähtemällä polysulfoniliuoksesta, joka sisältää pienimolekyyllipainoisia suo-  
loja, ja valmistamalla tästä liuoksesta sinänsä tunnetulla tavalla faasi-inversiomenetelmällä membraaneja. Näiden tunnettujen membraanien vesisorptio on kuitenkin epätyydyttävä,  
30 vä, koska membraanien valmistuksessa tai käytössä suolat poistuvat niistä, joten membraanin muodostavan polymeerin hydrofobinen luonne määrää sen olennaisesti ominaisuudet.

- Julkaisussa J. Appl. Pol. Sci. 21 (1977) 1883-1900 on kuvattu huokoinen membraani, joka koostuu polyvinyyli-  
35 pyrrolidonin ja aromaattisen polysulfonin seoksesta. Tässä viitteessä ei kuitenkaan ole viitattu mahdollisuuteen val-

mistaa esimerkiksi "fouling-resistentti", reaktiivinen, biologisesti hyväksyttävä tai veren suodatukseen soveltuva membraani. Kirjoittajat ovat tosin käyttäneet polyvinyylipyrrolidonia sisältäviä seoksia, jolloin tavoitteena on kuitenkin ollut tällä tavoin saavuttaa korkea viskositeetti ja hyvät kuidunmuodostusominaisuudet. Lisätyn polyvinyylipyrrolidonin molekyylipaino on siten korkeintaan 40 000, edullisemmin kuitenkin 10 000, jolloin nimenomaisena tarkoituksena on eluoida tämä lisäaine jo membraanimuodostuksen yhteydessä vesipitoisessa saostuskylvyssä, jotta membraaniin ei jäisi lainkaan polyvinyylipyrrolidonia [J. Appl. Pol. Sci. 20 (1976) 2377-2394]. Keksinnön mukaista membraania, jolla on spesifiset ominaisuudet ei siten voi syntyä.

Tunnetun tekniikan tason toistaiseksi tyydyttävällä tavalla ratkaisematon tehtävä valmistaa korkean vesisorption omaavia hydrofiilisiä membraaneja, joilla on vain vähäisessä määrin käsitteeseen "membraani-fouling" sisältyviä haittoja, käsittää lisäksi vielä ratkaisemattoman tehtävän, jota tunnetut membraanit eivät tyydytä, asymmetrisesti makrohuokoisten ja riittävän hydrofiilisten membraanien muodostamisen, joiden permeabiliteetti on korkea samalla kun niiden painestabiliteetti on riittävä ja käsiteltävyys varma. Mainitun membraanilajin haluttuihin laatuvaatimuksiin kuuluu myös parantunut kestävyys laimeissa orgaanisissa liuottimissa, molekyylipainoerottelurajan laajempi spektri (varsinkin ultrasuodatuksen ja mikrosuodatuksen tai hypersuodatuksen välisillä raja-alueilla ja sopivuus lääketieteellisiin käyttötarkoituksiin, esimerkiksi punasolujen erottamiseen plasmasta tai hemodiafiltraatioon. Lääketieteelliseen käyttöön soveltuakseen membraanilla tulee olla olennaisesti parantunut diffusiivinen permeabiliteetti myrkyllisille metaboliiteille, joiden molekyylisuuruus on pienempi kuin membraanin kulloinenkin molekyylipainoerottelukykyraja, sekä hyvä biologinen yhteensopivuus veren kanssa.

Hydrofiilisiä membraaneja, joilla on korkea diffusiivinen permeabiliteetti, on tosin jo valmistettu; näitä ovat esimerkiksi selluloosaregeneraatista tai polykarbonaattimöhkälepolymeeristä valmistetut geelimäiset membraanit, joiden vedensitomiskyky on riittävän korkea. Näillä tunnetuilla mainitunlaatuilla hydrofiilisillä membraaneilla ei kuitenkaan ole makrohuokoista, asymmetristä rakennetta, joka on edellytyksenä sille, että lisäksi saavutetaan esimerkiksi myös korkea mekaaninen permeabiliteetti ja painestabiliteetti. Tämän lisäksi näiltä hydrofiilisiltä membraaneilta puuttuvat jälleen hydrofobisten membraanien edut (esim. kemiallinen pysyvyys).

Hydrofobiset polymeerit pystyvät tosin muodostamaan makrohuokoisia, asymmetrisiä rakenteita, joiden enimmäkseen riittämätön kostumiskyky ja verensietokyky ja lisäksi alhainen diffusiivinen permeabiliteetti ovat kuitenkin esteenä esimerkiksi näistä materiaaleista valmistettavien membraanien lääketieteelliselle käytölle.

Keksinnön tarkoituksena on esittää synteettisiin polymeereihin perustuvia makrohuokoisia, asymmetrisiä membraaneja, joilla on selvät hydrofiiliset ominaisuudet, ja jotka pystyvät siten kokonaispainoonsa nähden sitomaan huomattavia vesimääriä; jotka ovat kestäviä saippuoivia ja hapettavia aineita vastaan ja kestävät lämmön vaikutusta; jotka kestävät laimeita orgaanisia liuottimia paremmin kuin hydrofobisesta polymeeristä valmistetut membraanit; joilla on mahdollista saada molekyylipainoerotusraja, joka on suurempi kuin 100 000 daltonia, mutta kuitenkin myös sellainen, joka on pienempi kuin 10 000 daltonia; joiden diffusiivinen permeabiliteetti on parempi kuin hydrofobisilla membraaneilla ja joilla verrattuna hydrofobisesta polymeeristä valmistettuihin membraaneihin on hyvä kostumiskyky, biologinen siedettävyyys ja alhainen "membraani-fouling"; joissa on funktionaalisia ryhmiä, esimerkiksi permselektiivisten tai reaktiivisten kerrosten sitomiseen tai tuottamiseen; ja joita voidaan valmistaa faasi-inversiomenetelmällä painestabiileina membraaneina, joilla on korkea permeabiliteetti.

Keksinnön mukaiselle, synteettiseen polymeeriin perustuvalla asymmetriselle, makrohuokoiselle membraanille, jolla on selvät hydrofiiliset ominaisuudet, on tunnusomaista, että se koostuu polymeeriseoksesta, jossa on 30-50 paino-% polyvinyylipyrrolidonia, jonka molekyylipaino on  $\geq$  100 000 daltonia, ja 70-50 paino-% polymeeriä, joka on polysulfoni, polyeetterisulfoni tai aromaattinen tai aralifaattinen polyamidi, jolloin paino-%:it on laskettu polymeeriseoksen kokonaispainosta, ja että membraanin vedensitomiskyky on vähintään 11 paino-% vettä membraanin kokonaispainosta lasekttuna 100 %:n suhteellisessa kosteudessa 25°C:ssa.

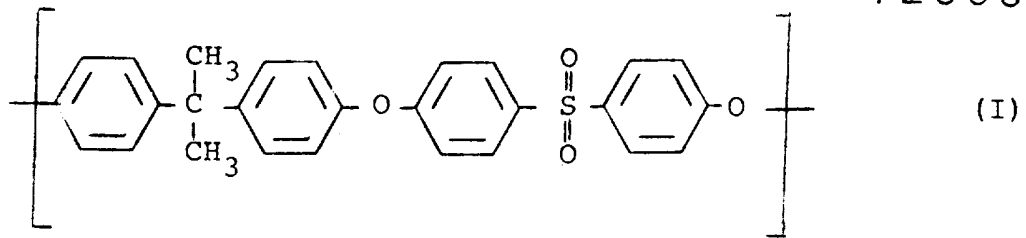
Esillä olevassa keksinnössä selvästi hydrofiilisiä ominaisuuksia omaavilla membraaneilla tarkoitetaan sellaisia, jotka pystyvät 100 %:n suhteellisessa kosteudessa sitomaan vettä vähintään 11 paino-% kokonaispainostaan. Veden sitomiskyky voi keksinnön mukaisilla membraaneilla olla esimerkiksi 15-30 paino-%.

Membraanit, joiden huokosrakenne on anisotrooppinen, koostuvat aktiivisesta, halutun erotustapahtuman aiheuttavasta ulkokerroksesta, jonka paksuus on esimerkiksi 0,2-3  $\mu\text{m}$  ja jossa on huokoisia, joiden läpimitta on suuruusluokkaa 0,001-0,05  $\mu\text{m}$ , ja jossa erotuskerros muuttuu tukikerrokseksi, jolla on avohuokoinen rakenne, jossa huokosten koko on suuruusluokkaa 0,05-10  $\mu\text{m}$ .

Asymmetrisillä membraaneilla on siten tiheysgradientti membraanin yhdestä ulkoseinästä toiseen, tai ne on muodostettu siten, että niiden tiheys pienenee membraanin yhdestä ulkoseinästä keskustaan päin.

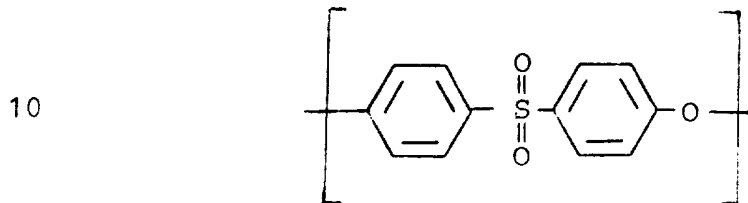
Edellä kuvatunlaisen huokoisen rakenteen omaavaa membraania nimitetään esillä olevan keksinnön puitteissa makrohuokoiseksi, asymmetrisen rakenteen omaavaksi membraaniksi.

Ilmaisuja polysulfoni ja polyeetterisulfoni käytetään polymeereistä, joiden molekyylirakenteelle on tunnusomaista, että ne sisältävät seuraavan yleisen kaavan (I) mukaisia toistuvia yksiköitä:



5

tai näissä toistuvia seuraavan kaavan mukaisia rakenneyksiköitä sisältäviä molekyyliketjuja:



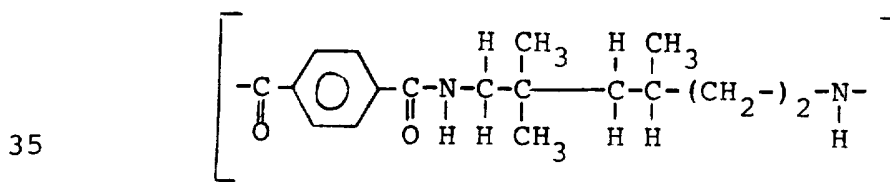
10

Ilmaisu "Polysulfoni" on tällöin käsitettävä laajassa mielessä, ei siis siten, että siihen kuuluvat vain polymeerit, joiden ketjut sisältävät myös alkyyliryhmiä, vaan siten, että siihen kuuluvat myös erilaiset polymeerit, joiden ketjussa on vain aryyli-ryhmiä ja joita toisinaan nimitetään "polyaryylisulfoneiksi".

Käyttökelpoinen polysulfoni on firman Union Carbide toimittama polysulfoni, jonka kaupp nimi on "P 1700", ja jossa on lineaarinen yleisen kaavan (I) mukainen ketju.

Tällaiset polysulfonit ja polyeetterisulfonit ovat sinänsä tunnettuja.

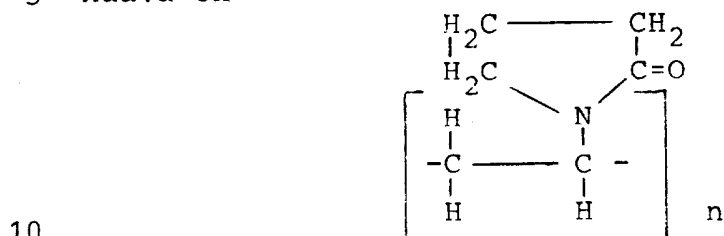
Polyamideilla käsitetään sellaisia polymeerejä, joita saadaan polykondensoimalla monifunktioisia karboksyylihappoja (tai niiden johdannaisia) monifunktioisilla amiineilla (tai niiden johdannaisilla). Ainakin yhdellä näistä monifunktioisista monomeereistä tulee olla aromaattinen rakenne. Sopivia polyamideja ovat esimerkiksi sellaiset, joiden molekyyliketjut ovat rakentuneet toistuvista kemiallisista rakenneyksiköistä, joiden kaava on



35

Membraaniin sisältyvälle polyvinyylipyrrolidonille on tunnusomaista, että sen molekyylipaino on 100 000 daltonia tai yli 100 000 daltonia. Polyvinyylipyrrolidonin molekyyliketjut koostuvat toistuvista rakenneyksiköistä, joiden

5 kaava on



jossa  $n > 900$ .

Polyvinyylipyrrolidonin  $>\text{N-CO-CH}_2$ -ryhmiä tai polyamidin  $-\text{NH-CO-}$ ryhmiä nimitetään latenteiksi reaktiokykyisiksi

15 ryhmiksi, koska ne ovat tietyissä lämpö- ja/tai kemiallisissa olosuhteissa valmiita ja kykeneviä kemialliseen reaktioon.

Polymeerit, joista membraani rakentuu voivat olla

20 siinä liittyneinä kemiallisin sidoksin; niiden liitos perustuu tällöin joko siihen, että edellä kuvatun laatuisten vierekkäisten suurimolekyylipainoisten yhdisteiden kemiallisesti reaktiiviset ryhmät reagoivat toistensa kanssa, tai siihen, että vierekkäisten suurimolekyylipainoisten

25 kemiallisten yhdisteiden kemiallisesti reaktiiviset ryhmät reagoivat sellaisten kemiallisten pienimolekyylipainoisten yhdisteiden reaktiivisten ryhmien kanssa, joita nimitetään kemiallisiksi verkkoutusaineiksi, koska ne pystyvät saamaan aikaan edellä kuvattujen suurimolekyylipainoisten kemial-

30 listen yhdisteiden kemiallisen liittymisen. Kuvatun laatuisten suurimolekyylipainoisten kemiallisten yhdisteiden verkkoittamiseen pystyviä pienimolekyylipainoisia kemiallisia yhdisteitä ovat esim. isosyanaatit, aldehydit tai epoksidit.

Membraanissa olevien sellaisten polymeerimolekyylien

35 läsnäolo, jotka ovat liittyneet toisiinsa kemiallisella sidoksella, aiheuttaa näin rakentuneelle membraanille tiheyden, joka on suurempi kuin sellaisten membraanien tiheys,

joissa polymeerimolekyylit eivät ole sidottuja toisiinsa; molekyyliden liittymisestä toisiinsa seuraa, että näillä erityisillä membraaneilla voidaan erottaa pienempiä osia kuin membraaneilla, joissa polymeerimolekyylit eivät ole  
5 sidottuja toisiinsa, ja että niissä liittymisen johdosta on suuri osuus kemiallisella sidoksella kiinnitettyjä polyvinyylipyrrolidonimolekyylejä.

Polymeerien reaktiiviset ryhmät voivat kuitenkin sitoa kemiallisesti myös muita molekyylejä. Membraaniin voidaan  
10 esimerkiksi kiinnittää entsyymejä tai antikoagulantteja; myös muita permeselektiivisiä kerroksia voidaan tällä tavalla liittää tai valmistaa membraanin pinnalla tai pintaan.

Keksinnön mukaisella membraanilla on seuraavat ominaisuuudet ja tunnusluvut:  
15

- korkea pH- ja hapettumiskestävyys sekä lämmönkestävyys, joka on verrattavissa hydrofobisen polymeeriosan lämmönkestävyyteen.
- verrattuna "puhtaaseen" hydrofobiseen membraanipolymeeriin parantunut kestävyys laimeiden orgaanisten liuottimien suhteen (esim. alkoholit, ketonit);  
20
- laajentuneet molekyylipainoerotusrajat, so. yli 100 000 daltonia (sekä alle 10 000 daltonia);
- vähentynyt "membraanifouling" ja parempi yhteensopivuus ja kustuvuus vesipitoisten väliaineiden suhteen esim. proteiinien tai dispergoituneiden liuoskomponenttien suhteen esim. pidempi membraanin kesto-  
25 toaika tai biokompatibiliteetti samalla kun permselektiviteetti on korkea;
- pienimolekyylipainoisille liuoksen aineosille (esim. urea) 5-10 kertainen diffusiivinen permeabiliteetti verrattuna hydrofobisiin membraaneihin;  
30
- hydrofobisen membraanipolymeerin hydrofiilinen funktionalisoituminen, esim. permeselektiivisten kerrosten sitomiseen tai tuottamiseen;  
35
- korkeampi mekaaninen permeabiliteetti ja painestabiliteetti kuin "puhtailla" hydrofiilisillä membraaneilla.

Keksinnön mukainen membraani voidaan valmistaa esim. seuraavasti:

Polaariseen, veden kanssa sekoittuvaan orgaaniseen liuottimeen, johon edellä mainitut polymeerit ovat liukoisia, liuotetaan suurimolekyyllipainoista polyvinyylipyrrolidonia, jonka molekyyllipaino on 100 000 daltonia tai yli 100 000 daltonia, ja esimerkiksi polysulfonia sellainen määrä, että muodostunut polymeeriliuos sisältää polyvinyylipyrrolidonia 1-20 paino-% ja polysulfonia 5-50 paino-% polymeeriliuoksen kokonaispainosta. Orgaanisina liuottimina voidaan käyttää esimerkiksi N-metyylipyrrolidonia, dimetyylisulfoksidia, dimetyyliformamidia tai dimetyyliasetamidia. Liuokseen voidaan lisätä myös epäorgaanista suolaa, esim. litiumkloridia, 1-8 paino-% liuoksen kokonaispainosta. Ilmoitetulla suolamäärällä ei ole mitään vaikutusta liuoksesta valmistettavien membraanien keksinnön mukaisesti toivottuihin ominaisuuksiin. Epäorgaanisten suolojen lisääminen liuokseen, josta faasi-inversiomenetelmällä valmistetaan membraani, on kuvattu kirjallisuudessa.

Edellä olevan kvalitatiivisen ja kvantitatiivisen koostumuksen omaavasta polymeeriliuoksesta valmistetaan tunnetulla tavalla faasi-inversiomenetelmällä asymmetrinen, makrohuokoinen membraani. Tässä tarkoituksessa polymeeriliuos levitetään nestekerroksena tasaiselle alustalle. Tasainen alusta voi olla esimerkiksi lasilevy.

Nestekerrokseen vaikutetaan sitten saostusnesteellä, joka on liuoksen liuottimen kanssa sekoittuva, mutta josta polymeeriliuokseen liuenneet polymeerit saostuvat membraanina, jolloin myös alunperin saostusaineeseen liukoinen polyvinyylipyrrolidoni yllättäen "kiinteytyy". Saostusnesteinä käytetään esimerkiksi vettä. Saostusnesteessä polymeeriliuoksen nestekerrokseen tässä olevat polymeerit saostuvat muodostaen makrohuokoisen kalvon, jonka huokosrakenne on asymmetrinen ja joka sisältää edellä mainitut polymeerit satunnaisesti jakautuneina.

Menetelmän suorituksessa saostusnesteen annetaan edullisesti vaikuttaa saostuneeseen membraaniin niin kauan, että membraanin sisältämä liuotin on käytännöllisesti katsoen täydellisesti korvautunut saostusnesteellä. Tämän jälkeen  
5 muodostuneesta membraanista poistetaan saostusneste esimerkiksi kuivaamalla membraani välittömästi ilmavirrassa tai käsittelemällä membraania ensin pehmittimellä, kuten glyserolilla, ja sitten kuivaamalla.

Kantajakerrokselle sovitettujen keksinnön mukaisten  
10 sellaista membraanien valmistamiseksi, jotka läpäisevät virtaamiskykyisiä väliaineita, menetellään edellä kuvatulla tavalla käyttäen kuitenkin membraanikerroksen muodostuksessa alustana huovike- tai paperikantajaa ja jättämällä membraanikerros muodostumisen jälkeen alustalle. Membraani voi-  
15 daan kuitenkin valmistaa ensin ilman kantajaa ja liittää jälkeensä läpäisevälle kantajalle.

Polymeeriliuoksesta voidaan tunnetulla tavalla valmistaa myös onttoja lankoja ja kapillaareja kehräämällä polymeeriliuos tekniikan tunnetun tason mukaisesti vastaa-  
20 van muotoisen rengasrako- tai onttoneulasuuttimen kautta saostusnesteeseen.

Jos membraani tämän jälkeen kastetaan glyseroliin, niin se voi edullisesti sisältää 5-60 paino-% glyserolia kokonaispainostaan; tällä tavoin impregnoitu membraani kui-  
25 vataan esimerkiksi 50°C:ssa. Edellä kuvattua valmistusmenetelmää muuntaen voidaan valmistaa erityinen membraani seuraavalla menetelmällä: lähtöliuoksena on edellä kuvattu polymeeriliuos, joka eroaa edellä mainitusta kuitenkin siinä suhteessa, että se sisältää verkkoutumiskykyistä kemial-  
30 lista yhdistettä, jonka reaktiiviset ryhmät pystyvät kemialliseen reaktioon liuoksessa olevien polymeerimolekyylien reaktiivisten ryhmien kanssa. Polymeeriliuos voi sisältää verkkoutumiskykyisiä kemiallisia yhdisteitä esimerkiksi 0,1-15 paino-% liuenneiden polymeerien painosta. Verk-  
35 koutumiskykyisinä kemiallisina yhdisteinä tulevat kysymykseen esimerkiksi aldehydit, kuten glutaaridialdehydi tai formaldehydi, tai isosyanaatit, kuten toluyleenidi-isosyanaatti.

Myös sellainen menetelmämuunnos on mahdollinen, jossa polymeerimolekyylien kemiallinen liittyminen tapahtuu ilman verkkoutumiskykyisiä kemiallisia yhdisteitä käyttäen hyväksi polyvinyylipyrrolidonin reaktiviteettia. Membraani voidaan esimerkiksi saattaa jälkikäsitteilyyn, joka suoritetaan radikaalimuodostajilla tai alkalisisä väliaineessa ( $\text{pH} \geq 12$ ) korotetussa lämpötilassa, jossa käsittelyssä suurimolekyyllipainoisen polyvinyylipyrrolidonin viereiset ketjusegmentit verkkoutuvat molekulaarisesti tai intramolekulaarisesti.

10        Membraanin valmistus voidaan myös suorittaa siten, että ensin valmistetaan membraani edellä kuvatulla tavalla ja sen sisältämät polymeerimolekyylit saatetaan sitten kemiallisesti sitoutumaan antamalla verkkoutumiskykyisten kemiallisten yhdisteiden vaikuttaa riittävän kauan membraaniin tai myös suorittamalla jälkikäteen edellä kuvattu polyvinyylipyrrolidonin "itsestäänverkkoutuminen". Vastaavat reaktiot voidaan suorittaa permselektiivisten kerrosten sitomiseksi membraaniin tai tällaisten kerrosten muodostamiseksi suoraan membraanille tai membraaniin. Veden pintaan  
15 voidaan esimerkiksi levittää "ultraohuita" kerroksia ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ) polymeeriä, jossa on funktionaalisia ryhmiä (esim. silikoneja, selluloosaeettereitä, fluorikopolymeereja) ja viedä polymeeri siitä membraanin pinnalle, jossa polymeeri esimerkiksi reaktiossa di-isosyanaatin kanssa kiinnitetään  
20 kovalenttisesti, jolloin saadaan korkeampi permselektiiviteetti. Analogisesti membraaneja voidaan käyttää myös reaktiivisten molekyylien, esim. entsyymien tai antikoagulanttien, kuten hepariinin kantajina sinänsä tunnetulla tavalla.

#### Esimerkki 1

30        12 paino-% polysulfonia (esim. firman Union Carbide toimittamaa "Typ Udel 3500", joka on valmistettu bisfenoli A:sta ja diklooridifenyyliisulfonista) liuotetaan sekoitus-  
kattilassa (12 tuntia, huoneen lämpötila) N-metyylipyrrolidonin liuokseen, joka sisältää 6 paino-% polyvinyylipyrrolidonia (molekyyllipaino 350 000) ja 4 paino-% litiumkloridia. Polymeeriliuoksesta (viskositeetti 25 000 mPas) poistetaan kaasu, ja liuos levitetään US-patenttijulkaisun  
35

4 229 291 esittämällä valulaitteella polyeteeni (kierresidottu)-kantajarainalle ( $39 \text{ g/m}^2$ ) ja koaguloidaan  $20^\circ\text{C}$ :ssa vedessä. Membraani kastetaan 40-paino-%:iseen glyseroliliuokseen ja kuivataan  $50^\circ\text{C}$ :ssa. Kuiva kantajavahvistettu  
5 membraani on  $180 \mu\text{m}$  paksu ja se pystyy  $25^\circ\text{C}$ :ssa sitomaan vettä 29 paino-%.

#### Esimerkki 2

10 10-paino-% polysulfonia liuotetaan esimerkissä 1 esitetyllä tavalla N-metyylipyrrolidoniliuokseen, joka sisältää liuenneena 8 paino-% polyvinyylipyrrolidonia ja 4 paino-% litiumkloridia (viskositeetti  $45\,000 \text{ mPas}$ ), ja liuos koaguloidaan membraaniksi samoin kuin esimerkissä 1. Kuivan kantajavahvistetun membraanin paksuus on  $160 \mu\text{m}$ , ja sen vedensitomiskyky  $25^\circ\text{C}$ :ssa on 47 paino-%.

#### Esimerkki 3

15 12 paino-% polysulfonia ( $3500$ ) liuotetaan esimerkissä 1 esitetyllä tavalla N-metyylipyrrolidoniliuokseen, joka sisältää liuenneena 6 paino-% polyvinyylipyrrolidonia, muttei litiumkloridia. Polymeeriliuoksesta (viskositeetti  
20  $6000 \text{ mPas}$ ) poistetaan kaasu, ja liuos levitetään US-patenttijulkaisun 4 229 291 mukaisella valulaitteella polyetylenikalvolle ( $100 \mu\text{m}$ ) ja koaguloidaan vedessä  $30^\circ\text{C}$ :ssa. Membraani kastetaan 40-paino-%:iseen glyseroliliuokseen, ja kuivataan  $60^\circ\text{C}$ :ssa ja erotetaan kantajakalvosta. Kuivatun,  
25 kantajattoman membraanin paksuus on  $80 \mu\text{m}$  ja vedensitomiskyky  $25^\circ\text{C}$ :ssa 24 paino-%.

#### Esimerkki 4

30 12 paino-% polyamidia (määritelty sivulla 7) liuotetaan esimerkissä 3 esitetyllä tavalla N-metyylipyrrolidoniliuokseen, joka sisältää 6 paino-% polyvinyylipyrrolidonia liuenneena, ja liuoksesta valmistetaan kuiva, kantajaton membraani, jonka paksuus on  $80 \mu\text{m}$ .

#### Esimerkki 5

35 Esimerkin 1 mukainen polymeeriliuos koaguloidaan  $30^\circ\text{C}$ :ssa suoraan veteen onttonelakehruusuuttimen kautta (ulkoläpimitta  $600 \mu\text{m}$ , sisäläpimitta  $300/100 \mu\text{m}$ ) johtamalla vettä lisäksi kapillaarin sisään, jotta saataisiin sisä-

puolinen asymmetrinen kalvorakenne. Kapillaarin läpimitta on 550  $\mu\text{m}$  ja seinämän paksuus 85  $\mu\text{m}$ .

#### Esimerkki 6

Esimerkissä 3 kuvatulla tavalla valmistetaan N-metyyli-  
5 pyrrolidoniliuos, jossa on 12 paino-% polyeetterisulfonia  
(<sup>®</sup>Vitrex 300 P, toim. JCJ) ja 6 paino-% polyvinyyli-pyrroli-  
donia. Esimerkissä 3 kuvatulla tavalla valmistetun kuivan  
kantajattoman membraanin paksuus on 80  $\mu\text{m}$ .

#### Esimerkki 7

10 Esimerkeissä 1-6 valmistettujen membraanien ominai-  
suudet on määritetty seuraavasti.

a. Vedensitomiskyky mitataan kantajattomalla membraaneil-  
la säilytyksen jälkeen 100 %:n suhteellisessa kosteudessa  
25°C:ssa, kunnes saadaan vakioaino (vesipitoisia membraa-  
15 neja kuivataan etukäteen 24 h  $\text{P}_2\text{O}_5$ :llä).

b. Mekaaninen permeabiliteetti (ultrasuodatus) ja liuen-  
neiden makromolekyylien pidätyskyky määritetään paineessa  
0,1-3,0 bar 20°C:ssa sekoitetussa lieriössä (500 r/min,  
350 ml) (membraanin pinta-ala 43  $\text{m}^2$ ). Pidätyskyky määritel-  
20 lään seuraavasti  $R = [(C_1 - C_2) / C_1] \times 100 \%$  ( $C_1$  = vesiliuoksen  
konsentraatio, joka sisältää 1 paino-% dekstraania (70 000)  
tai polyakryylihappoa (20 000) tai nauta-albumiinia (250  
mg/l),  $C_2$  = permeaatin konsentraatio). Konsentraatiomittauk-  
set suoritetaan digitaalisella tiheysmittalaitteella DMA  
25 60 + 601 (firma Heraeus-Paar).

c. Diffusiivi-permeabiliteetti mitataan (O.B. Laugh'in  
ja D.P. Stokesberry'n menetelmä, National Bureau of Stan-  
dards, Report No PB 179669, 1968) kantajattomilla membraa-  
neilla 37°C:ssa käyttäen urean (1500 ppm) tai  $\text{B}_{12}$ -vitamiin-  
30 nin (1000 ppm) vesiliuoksia. Konsentraatioerotuksen määri-  
tys tapahtuu jatkuvana differentiaalirefraktometrillä "La-  
midur" (firma Winopal).

| Membraani                                     | Mekaaninen permeabiliteetti<br>( $10^3 \text{ l/m}^2\text{d}$ ) |              |              | Pidätyskyky<br>(%) |            |                     |              | Diffusiivinen permeabiliteetti ( $10^3 \text{ cm/min}$ ) |                            |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------------|------------|---------------------|--------------|----------------------------------------------------------|----------------------------|
|                                               | 0,1 bar                                                         | 1 bar        | 3 bar        | Albumiini          |            | Dekstraani<br>70000 | PAH<br>20000 | urea                                                     | B <sub>12</sub> -vitamiini |
|                                               |                                                                 |              |              | 0,1 bar            | 1 bar      |                     |              |                                                          |                            |
| Esimerkki 1                                   | 220                                                             | 1900         | 5300         | 90                 | 87         | 72                  | 55           | -                                                        | -                          |
| Esimerkki 2<br>(kantajaton 60 $\mu\text{m}$ ) | 86<br>(120)                                                     | 960<br>(850) | 2400<br>2700 | 94<br>(30)         | 83<br>(10) | 95<br>(35)          | 54<br>(-)    | -<br>(61)                                                | -<br>(15)                  |
| Esimerkki 3                                   | 150                                                             | 1000         | 3400         | -                  | -          | 98                  | -            | 45                                                       | 11                         |
| Esimerkki 4                                   | 280                                                             | 2000         | -            | -                  | 75         | -                   | -            | -                                                        | -                          |
| Esimerkki 5                                   | 390                                                             | -            | -            | 40                 | -          | -                   | -            | 40                                                       | 10                         |
| Esimerkki 6                                   | 140                                                             | -            | 3200         | -                  | -          | 99                  | -            | 44                                                       | 10                         |

## Patenttivaatimukset

1. Synteettiseen polymeeriin perustuva asymmetrinen, makrohuokoinen membraani, joka on käyttökelpoinen erityisesti ultrasuodatuksessa, t u n n e t t u siitä, että se koostuu polymeeriseoksesta, jossa on 30-50 paino-% polyvinyyli-pyrrolidonia, jonka molekyylipaino on  $\geq 100\ 000$  daltonia, ja 70-50 paino-% polymeeriä, joka on polysulfoni, polyeetterisulfoni tai aromaattinen tai aralifaattinen polyamidi, jolloin paino-%:it on laskettu polymeeriseoksen kokonais-painosta, ja että membraanin vedensitomiskyky on vähintään 11 paino-% vettä membraanin kokonaispainosta laskettuna 100 %:n suhteellisessa kosteudessa 25°C:ssa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen membraani, t u n - n e t t u siitä, että polymeeriseos, josta se muodostetaan, koostuu 30-50 paino-%:ista polyvinyyli-pyrrolidonia ja 70-50 paino-%:ista polysulfonia, jolloin paino-%:it on laskettu polymeeriseoksen kokonaispainosta.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen membraani, t u n - n e t t u siitä, että polymeeriseos, josta se muodostetaan, koostuu 30-50 paino-%:ista polyvinyyli-pyrrolidonia ja 70-50 paino-%:ista polyeetterisulfonia, jolloin paino-%:it on laskettu polymeeriseoksen kokonaispainosta.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen membraani, t u n - n e t t u siitä, että polymeeriseos, josta se muodostetaan, koostuu 30-50 paino-%:ista polyvinyyli-pyrrolidonia ja 70-50 paino-%:ista aromaattista tai aralifaattista polyami-dia, jolloin paino-%:it on laskettu polymeeriseoksen koko-naispainosta.

## Patentkrav

1. Asymmetrisk makroporös membran på basis av en syntetisk polymer, vilken membran är användbar speciellt vid  
5 ultrafiltrering, k ä n n e t e c k n a d därav, att den består av en polymerblandning, vilken innehåller 30-50 vikt-% polyvinylpyrrolidon med en molekylvikt av  $\geq 100\ 000$  dalton och 70-50 vikt-% av en polymer, som är en polysulfon, polyetersulfon eller aromatisk eller aralifatisk polyamid,  
10 varvid viktprocenterna beräknats på polymerblandningens totalvikt och att membranen har en vattenupptagningsförmåga av åtminstone 11 vikt-% vatten, beräknat på membranens totalvikt, vid 100 % relativ fuktighet och 25°C.

2. Membran enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k-  
15 n a d därav, att den membran bildande polymerblandningen består av 30-50 vikt-% polyvinylpyrrolidon och 70-50 vikt-% polysulfon, varvid viktprocenterna beräknats på polymerblandningens totalvikt.

3. Membran enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k-  
20 n a d därav, att den membran bildande polymerblandningen består av 30-50 vikt-% polyvinylpyrrolidon och 70-50 vikt-% polyetersulfon, varvid viktprocenterna beräknats på polymerblandningens totalvikt.

4. Membran enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k-  
25 n a d därav, att den membran bildande polymerblandningen består av 30-50 vikt-% polyvinylpyrrolidon och 70-50 vikt-% av en aromatisk eller aralifatisk polyamid, varvid viktprocenterna beräknats på polymerblandningens totalvikt.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 633 812 (B 01 D 13/04),  
3 018 667 (B 01 D 13/04).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: 3 069 340 (204-180), 4 051 300 (B 05 D 3/00).