



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

PUBLICATIENUMMER : 1006445A3
INDIENINGSNUMMER : 09201062
Internat. klassif. : B01D
Datum van verlening : 30 Augustus 1994

De Minister van Economische Zaken,

Gelet op de wet van 28 Maart 1984 op de uitvindingsoctrooien
inzonderheid artikel 22;
Gelet op het Koninklijk Besluit van 2 December 1986, betreffende het aanvragen,
verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooien, inzonderheid artikel 28;

Gelet op het proces-verbaal opgesteld door de Dienst voor Industriële Eigendom op
03 December 1992 te 10u00

BESLUIT :

ARTIKEL 1.- Er wordt toegekend aan : DSM N.V.
Het Overloon 1, NL-6411 TE HEERLEN(NEDERLAND)

vertegenwoordigd door : Drs. W.C.R. Hoogstraten, Octrooibureau DSM Postbus 9, NL-6160
MA Geleen (NL)

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling van
de jaartaksen voor : COMPOSITMEMBRAAN MET HOGE SELECTIVITEIT EN FLUX EN WERKWIJZE
VOOR HET VERVAARDIGEN DAARVAN.

UITVINDER(S) : Fortuin Henricus Matheus, Daelhofpad 9, NL-6213 GP Maastricht
(NL);Stokman Petrus Henricus Maria, Annastraat 30-2, NL-6161 GZ Geleen (NL)

ARTIKEL 2.- Dit octrooi is toegekend zonder voorafgaand onderzoek van zijn
octrooieerbaarheid, zonder waarborg voor zijn waarde of van de juistheid van
de beschrijving der uitvinding en op eigen risico van de aanvrager(s).

Brussel, 30 Augustus 1994
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

ALFRED W. DE VREEDE
DIRECTOR

COMPOSITMEMBRAAN MET HOGE SELECTIVITEIT EN FLUX
EN WERKWIJZE VOOR HET VERVAARDIGEN DAARVAN

De uitvinding heeft betrekking op een composietmembraan omvattende een microporeuze polymere
5 film als drager en een daarop aanwezige niet-poreuze gas-
of dampscheidende deklaag.

Een dergelijk membraan is bekend uit EP-A-181.772. In deze octrooiaanvraag wordt geleerd om op
een poreuze polysulfonfilm als drager een laag bestaande
10 uit een oplossing van polysiloxaan in een geschikt
oplosmiddel aan te brengen. Vervolgens wordt het
oplosmiddel verwijderd en het polysiloxaan door vernetting
tot een vaste deklaag gevormd. Deze deklaag is niet poreus
en het verkregen composietmembraan is geschikt als
15 gasscheidingsmembraan.

Deze werkwijze is evenwel slechts geschikt voor het
aanbrengen van niet-poreuze lagen op dragers, waarvan de
poriën in het oppervlak klein zijn, in de genoemde
aanvraag bij voorkeur kleiner dan $0,1 \mu\text{m}$. In deze
20 membranen volgens de stand van de techniek bezit de drager
daarom een hoge weerstand voor het transport van gas of
damp. De poriën in het oppervlak kunnen evenwel niet
groter worden gekozen omdat dan de aangebrachte oplossing
in de poriën dringt en het polysiloxaan deze gedeeltelijk
25 opvult. Hierdoor neemt de effectieve dikte van de gas-
scheidende deklaag toe en daarmee de haalbare gasflux af.

Uit EP-A-174.918 is bekend om, als oplossing van
het probleem, dat dragers met grote poriën de toepassing
van dikke deklagen vereisen, op een poreuze drager eerst
30 een niet-poreuze tussenlaag aan te brengen met een goede
gasdoorlaatbaarheid. Op deze dichte tussenlaag wordt dan
een dunne selectieve deklaag aangebracht. Hoewel de
aanwezigheid van een geschikt gekozen tussenlaag de

scheidingsfactor van het composietmembraan niet wezenlijk
behoeft te verminderen, worden de permeabiliteit en de
5 haalbare gasflux van het membraan daardoor wel negatief
beïnvloed.

De uitvinding stelt zich ten doel een
composietmembraan te verschaffen, waarin de negatieve
invloed van de drager op de permeabiliteit en de
10 scheidingsfactor van het membraan beduidend geringer is
dan bij de bekende membranen.

Dit doel wordt bereikt door het verschaffen van
een composietmembraan, waarin de drager een
luchtdoorlaatbaarheid, gemeten volgens de Gurley methode,
15 bezit van ten hoogste 40 sec/50ml en de dikte van de
deklaag ten hoogste 15 μ m bedraagt, en waarvan de
scheidingsfactor van het membraan ten minste 80% bedraagt
van de scheidingsfactor van de deklaag en de effectieve
dikte van de deklaag ten hoogste 20 % groter is dan de
20 nominale dikte van deze laag. Bij voorkeur bedraagt de
luchtdoorlaatbaarheid ten hoogste 20 s/50ml, met meer
voorkeur ten hoogste 10 s/50ml en met de meeste voorkeur
ten hoogste 5 s/50ml.

De membranen volgens de uitvinding maken gas- of
25 dampscheiding met een hoge scheidingsfactor en een hoge
flux, waaronder wordt verstaan de hoeveelheid gas of damp,
die per tijdseenheid en per oppervlakte-eenheid het
membraan kan passeren bij een zeker drukverschil over het
membraan, mogelijk.

30 De invloed van de weerstand van de drager uit
zich in een daling van de flux door het membraan. Deze
daling kan worden uitgedrukt in een equivalente toename
van de dikte van de deklaag, zodat het composietmembraan
kan worden gekarakteriseerd door een effectieve dikte van
35 de deklaag. Deze effectieve dikte kan worden berekend door
de flux van het membraan te delen door de flux per dikte-
eenheid van het materiaal van de deklaag. Voor het
membraan volgens de uitvinding is deze effectieve dikte
ten hoogste 20% groter dan de nominale dikte van de

deklaag, bij voorkeur ten hoogste 15%, met meer voorkeur ten hoogste 10% en met de meeste voorkeur ten hoogste 5%.

- 5 Onder de nominale dikte van de deklaag wordt verstaan de gemiddelde dikte daarvan in het membraan, gemeten met behulp van SEM.

De relatief hoge weerstand voor gas- en damptransport van de drager in de bekende composietmembranen
10 beperkt de flux van het membraan als geheel tot een waarde, die aanmerkelijk ligt onder die van de deklaag. Dunnere deklagen bezitten van zich zelf een lagere weerstand dan dikkere, zodat bij afnemende dikte van de deklaag de relatieve invloed van de weerstand van de
15 drager een steeds grotere rol gaat spelen. De voordelen van het membraan volgens de uitvinding komen daarom vooral tot uitdrukking bij dunne deklagen, in het bijzonder bij deklagen van ten hoogste 15 μm , meer in het bijzonder ten hoogste 10 μm en zelfs van ten hoogste 5 en zelfs 2 μm .

20 Voorts is gebleken, dat veelal een hoge weerstand voor gas- en damptransport ook de scheidingsfactor bij de scheiding van een gas of dampmengsel in de afzonderlijke componenten negatief beïnvloedt. De scheidingsfactor van het membraan vervaardigd volgens de uitvinding is
25 verrassenderwijs nagenoeg gelijk aan de ideale scheidingsfactor, zoals hierna gedefiniëerd, van de deklaag zelf en bedraagt ten minste 60%, bij voorkeur ten minste 70% en zelfs 80% en met meer voorkeur ten minste 90 en zelfs 95% daarvan.

30 De film in het kader van de uitvinding wordt geacht te bestaan uit continu verlopend materiaal, bijvoorbeeld vervaardigd door extruderen of uitgieten op een band of rol van een smelt of oplossing van het polymeer of het bij verhoogde druk en temperatuur tot een
35 continu verlopend geheel persen van polymeer materiaal. Niet onder de uitvinding vallen uit discrete vezels of draden bestaande vlakke langwerpige polymere voorwerpen, zoals bijvoorbeeld worden verkregen door weven, breien of andere bekende analoge technieken, bijvoorbeeld voor het

vervaardigen van non-woven structuren.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een
5 werkwijze voor het vervaardigen van een composietmembraan,
dat een niet-poreuze laag op een microporeuze polymere
drager omvat, omvattende het verstrekken van een bij
verstrekking poreuzer wordende polymere film, waarop een
beginlaag is aangebracht, die het materiaal van de
10 niet-poreuze deklaag of een voorloper daarvan bevat.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit
US-A-4.919.856, waarin een oplossing van bijvoorbeeld
polysiloxaan wordt aangebracht op een niet-poreuze holle
polyetheenvezel. Het oplosmiddel wordt verdampt, waarna de
15 met polysiloxaan in niet-vloeibare toestand bedekte vezel
wordt verstrekt. De drager wordt hierbij microporeus,
terwijl de deklaag niet-poreus blijft. Tenslotte wordt het
polysiloxaan thermisch vernet.

Een nadeel van deze bekende werkwijze is, dat
20 hierbij slechts verstrekkgraden kunnen worden toegepast tot
ongeveer 2 maal. Bij dergelijke lage verstrekkgraden wordt
het dragermateriaal slechts in geringe mate poreus en
worden slechts kleine poriën van maximaal 0,5 μm gevormd.
Hierdoor bezit de drager een aanmerkelijke weerstand voor
25 gas- en damptransport en vormt bijvoorbeeld bij toepassing
van het composietmembraan voor gas- of dampscheiding de
poreuze drager een restrictie voor de afvoer van het
selectief door de niet-poreuze laag gediffundeerde gas of
damp. Bij de bekende werkwijze is daarom slechts een zeer
30 beperkte verstrekking realiseerbaar, omdat ingeval de
beginlaag in vaste vorm aanwezig is deze slechts een
geringe verstrekking kan weerstaan zonder te scheuren en
ingeval deze laag in vloeibare vorm aanwezig is, de
verstrekking moet worden beperkt om te voorkomen, dat de
35 poriën te groot worden en het materiaal van de laag daarin
wegzakt. Dit verhoogt de weerstand voor transport van gas
en damp van het membraan.

De uitvinding stelt zich ten doel een werkwijze
te verschaffen die het mogelijk maakt composietmembranen

te vervaardigen, waarin de drager een geringere weerstand voor het transport van gas of damp bezit dan de bekende
5 membranen.

Dit doel wordt volgens de uitvinding bereikt doordat bij aanvang van het verstreken de beginlaag in vloeibare vorm aanwezig is en dat tijdens het verstreken de viscositeit van de beginlaag wordt verhoogd.

10 Hierbij gaat men uit van een drager, die hetzij nog niet poreus is of waarvan de poriën in het oppervlak nog zulke kleine afmetingen hebben, dat de daarop
aangebrachte beginlaag daarin niet kan wegzakken. Op deze wijze zijn hogere verstrekgarden mogelijk gebleken,
15 waardoor dragers met een hogere porositeit en een grotere gemiddelde poriegrootte kunnen worden verkregen en zowel de deklaag als de drager aanmerkelijk dunner kunnen worden dan bij de bekende werkwijze, hetgeen gunstig is voor de flux. Door het verstreken neemt de porositeit en in het
20 bijzonder de doorlaatbaarheid voor gassen toe. Tegelijkertijd wordt echter de viscositeit van de beginlaag verhoogd en neemt de maximale poriegrootte, die door de steeds viskeuzer wordende beginlaag vrijdragend kan worden overspannen toe, zodat het in de poriën
25 wegzakken van de beginlaag steeds kan worden vermeden. Uiteindelijk kan zo een composietmembraan worden verkregen, waarin de gemiddelde poriegrootte van de drager beduidend meer dan $0,5 \mu\text{m}$ kan bedragen en dat is voorzien van een zeer dunne deklaag. Met de werkwijze volgens de
30 uitvinding is het zelfs mogelijk gebleken composietmembranen te vervaardigen waarin de gemiddelde poriegrootte van de drager ten minste $1 \mu\text{m}$ en zelfs ten minste $2 \mu\text{m}$ bedraagt. De totale weerstand voor het transport van gas of damp van een dergelijk membraan is
35 daarom beduidend geringer dan van een membraan vervaardigd volgens de stand van de techniek.

Als polymere film, die kan worden verstrekt tot de gewenste microporeuze drager is in principe elke film bruikbaar, waarvan de poriën in het oppervlak zo klein

zijn dat de beginlaag daarin niet of slechts in zeer geringe mate wegzinkt of die zelfs niet poreus is, maar
5 waarvan bij verstrekken de porositeit en in het bijzonder ook de grootte van de oppervlakteporiën toeneemt. Geschikte uitgangsfilms zijn bijvoorbeeld films van polytetrafluorethyleen, hoge- en lage dichtheid polyetheen, polypropeen, polyetherimide, polyvinilideen-
10 fluoride, polyoxymethyleen, polyphenyleensulfide, poly-4-methylpenteen en andere polymeren, waaruit films kunnen worden gevormd, waarvan bij verstrekking onder geschikte condities de porositeit toeneemt. De aanwezigheid van anorganische vulstoffen in het polymeer
15 heeft in veel gevallen een gunstige invloed op het toenemen van de porositeit bij verstrekken.

De onverstreekte films kunnen zijn vervaardigd uit een smelt of een oplossing van het polymeer volgens in dit veld van de techniek op zichzelf bekende werkwijzen
20 voor het vervaardigen van dergelijke films. In het algemeen bezitten uit een oplossing vervaardigde films een hoge verstreikbaarheid, hetgeen van voordeel is voor toepassing in de werkwijze volgens de uitvinding. Bijzonder geschikt zijn films, verkregen via gelering van
25 een oplossing van polyetheen, bij voorkeur polyetheen met een Intrinsieke Viscositeit, gemeten in decaline bij 135°C van ten minste 4 dl/g, in een organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld decaline of xyleen, en daaropvolgende verwijdering van het oplosmiddel. Deze films combineren
30 een relatief lage beginporositeit en een aanvankelijk geringe grootte van de oppervlakteporiën met een hoge mate van verstreikbaarheid en kunnen door verstrekking tot dragers met uitstekende mechanische eigenschappen, een hoge porositeit, een hoge gemiddelde poriegrootte,
35 relatief grote oppervlakteporiën en een hoge oppervlakteporositeit worden gevormd. Voorbeelden hiervan worden gevonden in EP-A-378.279, EP-A-500.173 en EP-A-504.954.

Een ander voordeel van membranen, waarin deze via

geling verkregen films zijn toegepast is de hoge
drukbestendigheid van de deklaag, ook bij zeer dunne
5 deklagen en grote poriediameter. Het uit EP-A-174 918
bekende probleem van het ter plaatse van de poriën barsten
van de deklaag treedt hierdoor pas bij veel hogere
drukverschillen over het membraan op dan bij de bekende
membranen. De oorzaak hiervan is niet bekend maar een
10 mogelijke verklaring kan worden gezocht in de fibrillaire
structuur van de verstrekte film, waardoor de poriën in de
richting loodrecht op het oppervlak gemeten slechts een
geringe diepte bezitten.

Als de onverstreckte film oppervlakteporiën bezit
15 dan zijn deze bij voorkeur kleiner dan $0,2 \mu\text{m}$. De dikte
van de film wordt gekozen in afhankelijkheid van de
gewenste en haalbare verstrekkgraad en de gewenste dikte
van het composietmembraan en kan bijvoorbeeld liggen
tussen 100 en $1000 \mu\text{m}$.

20 Op de film wordt een beginlaag aangebracht, die
het materiaal bevat van de niet-poreuze laag of een
voorloper daarvan. De voordelen van de werkwijze komen
vooral tot uiting bij toepassing van beginlagen met een
lage viscositeit, bijvoorbeeld vloeibare lagen, die bij de
25 bekende werkwijzen gemakkelijk in de poriën van een
poreuze film kunnen dringen. Het aanbrengen van de
beginlaag kan plaatsvinden door gieten, uitstrijken,
besproeien of enige andere geschikte techniek om een laag
van de gewenste dikte gelijkmatig op de polymere film aan
30 te brengen. De deklaag bestaat veelal uit een polymeer, in
het bijzonder een siliconen- of andere rubber, die voor
ten minste één gas of damp duidelijk beter doorlaatbaar is
dan voor andere gassen of dampen. Veel van deze polymeren
zijn vloeibaar maar worden vast door vernetting.
35 Dergelijke polymeren kunnen geschikt in zuivere vorm als
vloeibare beginlaag worden aangebracht. Indien een
vloeibare voorloper, in de vorm van een monomeer,
precursormonomeer of oligomeer van het materiaal van de
deklaag beschikbaar is, die kan worden omgezet in vaste

vorm, kan deze voorloper als beginlaag worden toegepast. Ook kan een oplossing van het materiaal zelf van de
5 deklaag of van een voorloper als beginlaag worden
aangebracht. Dit verdient de voorkeur voor het verkrijgen
aanbrengen van zeer dunne deklagen. Een uitgebreide
opsomming van materialen, die door hun selectieve
doorlaatbaarheid voor verschillende gassen of dampen als
10 deklaag in een composietmembraan voor gasscheiding of
pervaporatie geschikte zijn en welke wordt geacht deel uit
te maken van deze aanvraag, is te vinden in
US-A-4.919.856. Voorwaarde voor toepasbaarheid is dat het
materiaal in oplossing of in gesmolten toestand kan worden
15 verstrekt onder condities, waarbij de porositeit van de
drager toeneemt bij verstrekking en waarbij het mogelijk
is door geschikte maatregelen de viscositeit van de
deklaag te doen toenemen.

De dikte waarin de beginlaag wordt aangebracht
20 wordt gekozen in samenhang met de beoogde dikte van de
niet-poreuze deklaag en de mate waarin de polymere film en
het materiaal van de beginlaag kunnen worden verstrekt.
Ook de dikte van de polymere laag wordt in overeenstemming
hiermee gekozen. Hierbij dient men er rekening mee te
25 houden dat de porositeit van de drager bij verstrekking
toeneemt, waardoor de dikte ervan minder dan evenredig
afneemt. In het algemeen is een zekere minimale
verstrekgraad nodig om een microporeuze film met de
gewenste porositeitseigenschappen en luchtdoorlaatbaarheid
30 te verkrijgen. De vakman is in staat om vanuit de gewenste
eigenschappen van het composietmembraan en de
specificaties van de uitgangsmaterialen de juiste diktes
en de verstrekgraad in onderlinge samenhang te kiezen. Een
ondergrens voor de dikte van de drager wordt gegeven door
35 de vereiste mechanische sterkte van het membraan. De
drager in het membraan is bij voorkeur ten minste 10 μm en
met meer voorkeur ten minste 20 μm dik. Hoewel de dikte
van de drager niet aan fysieke beperkingen is gebonden, is
ter verkrijging van een hoge permeabiliteit en flux de

dikte bij voorkeur niet groter dan 100 μm , met meer voorkeur niet groter dan 50 μm en met de meeste voorkeur
5 niet groter dan 30 μm . Met de werkwijze volgens de uitvinding is het mogelijk gebleken composietmembranen te vervaardigen met dergelijke dunne dragers. De uitvinding heeft daarom tevens betrekking op composietmembranen, waarin de dikte van de drager ten hoogste 100, bij
10 voorkeur ten hoogste 50 en met meer voorkeur ten hoogste 30 μm bedraagt.

De film met de daarop aangebrachte beginlaag wordt verstrekt. Dit verstreken kan uniaxiaal, in één richting in het vlak van de film plaatsvinden maar wordt
15 bij voorkeur biaxiaal, in twee onderling loodrechte richtingen in het vlak van de film uitgevoerd. Indien uniaxiaal wordt verstrekt, wordt bij voorkeur de afmeting van de film in de richting loodrecht op de verstrekkrichting constant gehouden, zodat ook dan het
20 verstreken leidt tot een maximale dikteafname van de film en de beginlaag. Wel kan men door het toelaten van een geringe afname van de afmeting van de film in de richting loodrecht op de verstrekkrichting tijdens het verstreken de toename van de porositeit in zekere mate verminderen.
25 De verstrekkcondities, bijvoorbeeld de temperatuur, en de verstrekkgraad dienen zodanig gekozen te worden, dat zowel de film als de beginlaag deze zonder te breken kunnen doorstaan. De optimale verstrekkcondities en de bijbehorende maximale verstrekkgraad zijn voor vrijwel alle
30 polymeren op zich bekend, bijvoorbeeld uit de in het voorgaande genoemde referenties voor het vervaardigen van films, die door verstrekk een geschikte poreuze drager kunnen vormen, of kunnen door routinematig experimenteren worden vastgesteld. Zo is voor hoog-moleculair polyetheen
35 bekend, dat een uit een smelt vervaardigde film tot ongeveer 6 x 6 maal kan worden verstrekt bij een temperatuur onder het smeltpunt, terwijl een uit een oplossing van hetzelfde polymeer vervaardigde film onder dezelfde condities tot wel 15 x 15 maal kan worden

verstrekt. Bij voorkeur worden het materiaal van de
beginlaag en van de drager zo gekozen, dat de drager tot
5 de gewenste graad kan worden verstrekt bij een
temperatuur, die is gelegen boven de glasovergangs-
temperatuur van het materiaal van de deklaag. Indien aan
deze voorwaarde niet of bezwaarlijk kan worden voldaan,
wordt bij voorkeur de beginlaag in de vorm van een
10 oplossing aangebracht.

De porositeit van de drager, die in belangrijke
mate de gas- en dampdoorlaatbaarheid bepaalt, is bij
voorkeur ten minste 70%, met meer voorkeur ten minste 80%
en de gemiddelde poriegrootte (Mean Flow Pore size, MFP),
15 bedraagt bij voorkeur meer dan 0,5 μm en met meer voorkeur
ten minste 1,0 μm . De porositeit en gemiddelde
poriegrootte dienen in elk geval zodanig te zijn, dat de
luchtdoorlaatbaarheid van de tot microporeuze drager
verstreckte film, gemeten volgens de Gurley-methode, in het
20 vervolg aangeduid als Gurley-waarde, ten hoogste 40 s/50ml
bedraagt, bij voorkeur ten hoogste 20 s/50ml, met meer
voorkeur ten hoogste 10 s/50ml en met de meeste voorkeur 5
s/50ml.

Tijdens en door het verstrekken vindt de vorming
25 van de niet-poreuze laag uit de beginlaag plaats. Door het
verstrekken neemt de dikte van de beginlaag af tot de
gewenste dikte. Tijdens het verstrekken wordt de
viscositeit van de beginlaag verhoogd. Hierdoor wordt
voorkomen dat de beginlaag alsnog in de door het
30 verstrekken groter wordende oppervlakteporiën wegzakt. De
verhoging van de viscositeit dient de beginlaag voldoende
stevigheid te geven om de steeds groter wordende poriën te
kunnen overspannen. Voor het verhogen van de viscositeit
kunnen verschillende technieken worden toegepast,
35 afhankelijk van de samenstelling van de beginlaag. Indien
de beginlaag al bestaat uit het materiaal, waaruit
uiteindelijk de niet-poreuze laag ook zal bestaan en dit
materiaal vernetbaar is, kan de viscositeit worden
verhoogd door het, bij voorkeur thermisch, vernetten van

de in vloeibare vorm aangebrachte beginlaag. Ingeval een voorloper van het materiaal van de deklaag wordt
5 toegepast, kan de viscositeitsverhoging veelal plaatsvinden door de omzetting van de genoemde stoffen tot het materiaal te bewerken. Indien de beginlaag bestaat uit een oplossing van het materiaal van de deklaag kan de verhoging van de viscositeit plaatsvinden door
10 verwijdering van het oplosmiddel. Het gebruikte oplosmiddel is bij voorkeur geen oplosmiddel voor het polymeer van de drager. De genoemde maatregelen kunnen desgewenst ook in combinatie worden toegepast. Steeds kunnen in de beginlaag geschikte toevoegingen,
15 bijvoorbeeld versnellers, activatoren, katalysatoren en dergelijke aanwezig zijn. Steeds dienen de verstreksnelheid en de snelheid, waarmee de viscositeit wordt verhoogd op de bovengenoemde of andere geschikte manieren, zodanig op elkaar te worden afgestemd, dat in de
20 poriën zakken van de beginlaag wordt vermeden en deze voldoende verstreikbaar blijft. Zo kan bijvoorbeeld door het aanpassen van de verstreksnelheid de verblijftijd in de als regel bij verhoogde temperatuur werkende verstreken worden geschikt worden gekozen. Hiermee kan zowel
25 verdamping van oplosmiddel als thermische vernetting worden bewerkstelligd. Ook kan tijdens het verstreken de film worden bestraald om vernetting te bewerkstelligen.

De werkwijze is bijzonder geschikt voor het vervaardigen van membranen voor toepassing in gasscheiding
30 en pervaporatie. In dat geval bestaat de niet-poreuze laag uit een materiaal, dat voor ten minste één gas of damp een betere doorlaatbaarheid bezit dan voor andere gassen of dampen. Polysiloxanen zijn voor deze toepassing zeer geschikte materialen voor de niet-poreuze laag.

35 De uitvinding zal worden toegelicht aan de hand van de navolgende voorbeelden. De grootheden, vermeld in de voorbeelden, zijn bepaald op de hierna aangegeven wijze.

De ideale scheidingsfactor, α_0 , van het materiaal

van de deklaag voor scheiding van twee gasen wordt berekend als de verhouding van de permeabiliteits-
5 coëfficiënten van het materiaal voor de betreffende gasen. De permeabiliteitscoëfficiënt, P, wordt uitgedrukt in $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$.

De actuele scheidingsfactor, α , van een composietmembraan voor gasscheiding wordt op analoge wijze
10 berekend uit de permeabiliteitscoëfficiënten van het membraan voor de betreffende gasen.

De scheidingseigenschappen van het materiaal van de deklaag in pervaporatie worden bepaald uit metingen in een pervaporatieopstelling van het type CELFA P28
15 Laboranlage. Aan de voedingszijde is een oplossing van 10 % ethanol in water aanwezig bij een temperatuur van 55 °C en een druk van 2 bar. De druk aan de permeaatzijde bedraagt 20 mbar.

De ideale scheidingsfactor van het materiaal van de deklaag in pervaporatie voor scheiding van twee
20 componenten 1 en 2 uit een vloeistofmengsel wordt dan berekend als:

$$\alpha_0 = (X_1/X_2)/(Y_1/Y_2)$$

25 waarin X_1 en X_2 de procentuele concentraties van de componenten 1 en 2 aan de permeaatzijde voorstellen en Y_1 en Y_2 deze concentraties aan de voedingszijde van het membraan.

30 De actuele scheidingsfactor, α , van een composietmembraan in pervaporatie wordt op dezelfde wijze berekend uit de genoemde concentraties, gemeten in genoemde opstelling met het composietmembraan als scheidend element.

35 De luchtdoorlaatbaarheid wordt bepaald in $\text{s}/50 \text{ ml}$ als de Gurleywaarde volgens ASTM-norm D726-58 met een meetoppervlak van $6,45 \text{ cm}^2$ (1 sq. inch) onder een gewicht van 567 gram.

De dikte van de drager wordt gemeten met een

Millitron Feinprüf-meter, waarvan de afrondingsstraal van de taster 12 mm bedraagt of met behulp van Scanning
5 Electron Microscopy (SEM). De dikte van de deklaag wordt eveneens met SEM bepaald.

De dichtheid van de drager wordt bepaald door het gewicht te bepalen van een stuk folie met bekend volume. De porositeit wordt bepaald uit de gemeten dichtheid ρ en
10 de dichtheid van het polyolefine bulkmateriaal ρ_0 als:
porositeit = $\rho_0 - \rho \times 100 \%$.

$$\rho_0$$

15 De poriegrootteverdeling en daaruit de gemiddelde poriegrootte (MFP) worden bepaald met een Coulter porometer.

De intrinsieke viscositeit (IV) van polyetheen wordt bepaald in decaline bij 135 °C.

20

Voorbeeld I

Een film van polyetheen met een IV van 16 dl/g met een dikte van 450 μm , een volumeporositeit van 30% en een Gurleywaarde van 133 s/50ml wordt bestreken met een
25 vloeibare silconenrubber, polydimethylsiloxaan (PDMS), waaraan een vernettingsmiddel is toegevoegd. De viscositeit van deze beginlaag bedraagt ongeveer 4 Pa.s, de dikte van de laag is 130 μm . Een vierkante uitsnede van 8 x 8 cm uit deze film wordt biaxiaal verstrekt in een
30 Iwamoto verstrekkraam bij 120 °C met een verstreksnelheid van 5 mm/s. Tijdens het verstrekken vernet het PDMS nagenoeg volledig. Na afkoeling tot kamertemperatuur wordt de verstrekte film uit het raam genomen. De dikte, porositeit en permeabiliteit worden bepaald.

35 De Gurleywaarde van het membraan is oneindig, hetgeen betekent dat de deklaag geheel dicht is en vrij van gaten. De eigenschappen van de verstrekte drager worden gemeten aan de drager na verwijdering van de PDMS-laag. De eigenschappen gemeten aan een zonder deklaag maar verder

onder dezelfde condities verstreckte drager blijken hiervan niet wezenlijk te verschillen.

5 De resultaten worden gegeven in Tabel 1.

Tabel 1

Verstrekgraad	4x4	5x5	6x6	8x8
10 Membraan:				
Dikte drager (μm)	100	70	55	32
Dikte deklaag (μm)	14	11	6	1.5
Gurleywaarde (s/50ml)	∞	∞	∞	∞
Drager:				
porositeit (%)	87	87	85	84
Gurleywaarde (s/50ml)	0,5	0,6	0,3	0,3
Max. poriegrootte (μm)	7,6	7,8	9,9	10,7
20 Min. poriegrootte (μm)	3,7	3,3	3,7	4,2
Gem. poriegrootte (μm)	4,4	4,9	4,8	6,0

Voorbeeld II

Een film van polyetheen met een IV van 4 dl/g met
 25 een dikte van 450 μm , een volumeporositeit van 35% en een
 Gurleywaarde van 1200 s/50ml wordt met behulp van een
 afstrijkmes bestreken met een 400 μ dikke laag van een
 30%-ige oplossing van hoog-moleculair, atactisch PMMA in
 aceton. Een vierkante uitsnede van 8 x 8 cm uit deze film
 30 wordt biaxiaal verstrekt in een Iwamoto verstrekraam bij
 120 °C met een verstreksnelheid van 5 mm/s. Tijdens het
 verstreken verdampt het oplosmiddel. De eigenschappen van
 het membraan en de drager worden bepaald op analoge wijze
 als in Voorbeeld I. De resultaten zijn gegeven in Tabel 2.

35

Tabel 2

5	Verstrekgraad	4x4	5x5	6x6
	Membraan:			
	Dikte drager(μm)	128	115	85
	Dikte deklaag (μm)	10	8	4,5
10	Gurleywaarde (s/50ml)	∞	∞	∞
	Drager:			
	porositeit (%)	84	83	85
	Gurleywaarde (s/50ml)	15,6	11,3	8,1
15	Max. poriegrootte (μm)	0,87	0,71	0,91
	Min. poriegrootte (μm)	0,24	0,25	0,34
	Gem. poriegrootte (μm)	0,54	0,57	0,62

Voorbeeld III

- 20 Een film van polyetheen met een IV van 4 dl/g met een dikte van 600 μm , een volume porositeit van 30% en een MFP van minder dan 0,07 μm wordt bestreken met een vloeibare silconenrubber, polydimethylsiloxaan (PDMS), waaraan een vernettingsmiddel is toegevoegd. De
- 25 viscositeit van deze beginlaag bedraagt ongeveer 4 Pa.s. Een vierkante uitsnede van 8 x 8 cm uit deze film wordt biaxiaal 5 x 5 maal verstrekt in een Iwamoto verstrekkraam bij 120 °C met een verstreksnelheid van 5 mm/s. Tijdens het verstreken vernet het PDMS nagenoeg volledig. Na
- 30 afkoeling tot kamertemperatuur wordt de verstrekte film uit het raam genomen en getest op zijn eigenschappen als composietmembraan.
- Bij de pervaporatiemeting bedraagt na 6 uur de ethanolconcentratie aan de permeaatzijde 45%. Hieruit
- 35 wordt de actuele scheidingsfactor van het membraan voor ethanol/water berekend op 7,4. De ideale scheidingsfactor, gemeten aan een vrijdragende 100 μm dikke laag PDMS bedraagt 7,8. De flux van het composietmembraan, genormeerd op de dikte van de deklaag bedraagt 3,0

- kg/m².h.μm. Voor zuiver PDMS bedraagt de flux 3,2 kg/m².h.μm. Dit betekent, dat de aanwezigheid van de drager de scheidingsfactor met slechts 5% ten opzichte van de ideale scheidingsfactor reduceert en op de flux slechts een effect heeft, overeenstemmend met een toename van de dikte van de gasscheidende deklaag van slechts 0,6 μm ofwel 6,7%.
- De gegevens van membraan en drager zijn weergegeven in Tabel 3.

Tabel 3

15	Verstrekgraad	5x5
	Membraan:	
	Dikte drager(μm)	90
	Dikte deklaag (μm)	9
20	Gurleywaarde (s/50ml)	∞
	Genormeerde flux (kg/m ² .h.μm)	3,0
	Drager:	
	porositeit (%)	84
25	Gurleywaarde (s/50ml)	0,7
	Max. poriegrootte (μm)	5,7
	Min. poriegrootte (μm)	2,0
	Gem. poriegrootte (μm)	2,7

30 Vergelijkend voorbeeld A

De verstrekte drager uit Experiment A wordt bestreken met de PDMS-samenstelling van Voorbeeld I. De laagdikte corresponderend met de afstelling van het afstrijkmes bedraagt 10 μm. Direct waarneembaar is dat de film transparant wordt, hetgeen er op duidt dat het PDMS in de poriën van de film dringt. SEM-opnamen bevestigen dat het PDMS in de totale dikte van de film is doorgedrongen.

C O N C L U S I E S

- 5 1. Composietmembraan omvattende een microporeuze polymere
film als drager en een daarop aanwezige niet-poreuze
gas- of dampscheidende deklaag, met het kenmerk, dat
de drager een luchtdoorlaatbaarheid, gemeten volgens
de Gurley methode, bezit van ten hoogste 40 sec/50ml
10 en de dikte van de deklaag ten hoogste 15 μ m bedraagt,
en dat de actuele scheidingsfactor van het membraan
ten minste 80% bedraagt van de ideale scheidingsfactor
van de deklaag en de effectieve dikte van de deklaag
ten hoogste 20 % groter is dan de nominale dikte van
15 deze laag.
2. Werkwijze voor het vervaardigen van een
composietmembraan, dat een niet-poreuze deklaag op een
microporeuze polymere drager omvat, omvattende het
verstrekken van een bij verstrekking poreuzer wordende
20 polymere film, waarop een beginlaag is aangebracht,
die het materiaal van de niet-poreuze deklaag of een
voorloper daarvan bevat, met het kenmerk, dat bij
aanvang van het verstrekken de beginlaag in vloeibare
vorm aanwezig is en dat tijdens het verstrekken de
25 viscositeit van de beginlaag wordt verhoogd.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de
beginlaag een oplossing van het materiaal of de
voorloper in een oplosmiddel omvat en dat de
viscositeit wordt verhoogd door tijdens het
30 verstrekken ten minste een deel van het oplosmiddel te
verwijderen.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 2-3, met het
kenmerk, dat de viscositeit wordt verhoogd door het
materiaal of de voorloper tijdens het verstrekken te
35 vernetten.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 2-4, met het
kenmerk, dat de niet-poreuze laag voor ten minste één
gas beter doorlaatbaar is dan voor andere gassen.

6. Werkwijze volgens een der conclusies 2-5, met het
kenmerk, dat de polymere film wordt verstrekt tot deze
5 als drager een luchtdoorlaatbaarheid, gemeten volgens
de Gurley-methode, bezit van ten hoogste 20 sec/50ml.
7. Membraan en werkwijze zoals in hoofdzaak beschreven en
toegelicht aan de hand van de voorbeelden.

SAMENWERKINGSVERDRAG INZAKE OCTROOIEN

Verslag betreffende het onderzoek van het internationale type
opgesteld krachtens artikel 21 § 9 van de Belgische wet op de
uitvindingsoctrooien van 28 maart 1984

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		KENMERK VAN DE AANVRAGER OF GEMACHTIGDE 7214BE	
Belgische nationale aanvraag nr. 9201062		Datum van indiening 3 december 1992	
		Ingeroepen voorrangsdatum	
Aanvrager (Naam) DSM N.V.			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type 16 februari 1993		Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 21342 BE	
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)			
Volgens de internationale octrooiclassificatie (CIB) of terzelfdertijd volgens de nationale classificatie en de CIB Int.Cl. ⁵ B 01 D 69/12			
II. ONDERZOChte GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK			
Onderzochte minimum documentatie			
Classificatiesysteem		Classificatiesymbolen	
Int.Cl. ⁵		B 01 D	
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen			
III. ☐ MEN IS VAN OORDEEL DAT BEPAALDE CONCLUSIES NIET HET ONDERWERP KONDEN UITMAKEN VAN EEN ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad)			
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING EN/OF VASTSTELLING BETREFFENDE DE OMVANG VAN HET ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad)			

V. VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR		
° Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of tekeningen.	Van belang voor conclusie(s) Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 252 (C-844) 26 Juni 1991 & JP,A,30 80 925 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 5 April 1991 zie samenvatting ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 301 (C-316)(2024) 28 November 1985 & JP,A,60 139 815 (MITSUBISHI RAYON K.K.) 24 Juli 1985 zie samenvatting ---	
A	FR,A,1 393 703 (COMPAGNIE FRANCAISE THOMSON-HOUSTON) 15 Maart 1965 ---	
A	US,A,4 919 856 (T. ANAZAWA ET AL.) 24 April 1990 in de aanvraag genoemd ---	
A	EP,A,0 398 508 (JAPAN GORE-TEX, INC.) 22 November 1990 ---	
A	US,A,4 931 181 (I. BLUME ET AL.) 5 Juni 1990 ---	
A	WO,A,9 204 109 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO) 19 Maart 1992 -----	
° Categorie van de vermelde literatuur A : achtergrond van de stand van de techniek E : eerdere octrooiaanvraag L : om andere redenen vermelde literatuur O : verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs en indieningsdatum T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere literatuur & : lid van dezelfde octrooifamilie		
VI. VERKLARING		
Datum waarop het onderzoek van internationaal type werd voltooid		Verzenddatum van het rapport van het onderzoek van internationaal type
02 JULI 1993		
EUROPEES OCTROOIBUREAU		Ondertekening door de bevoegde ambtenaar
		DEVISME F.R.

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAL TYPE,
UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR.**

BE 9201062
SN 21342

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per
De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad
gegarandeerd, de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

02/07/93

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
FR-A-1393703		DE-B- 1283499 US-A- 3325330 US-A- 3369343	
US-A-4919856	24-04-90	Geen	
EP-A-0398508	22-11-90	JP-A- 2277529	14-11-90
US-A-4931181	05-06-90	US-A- 4990255 US-A- 5085776	05-02-91 04-02-92
WO-A-9204109	19-03-92	US-A- 5160353 AU-A- 8517491 EP-A- 0546057	03-11-92 30-03-92 16-06-93