

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN



Varemærkestyrelsen
Kopiservice

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT**

(11) **154004 B**

(45) Patent Meddelelse
3-4-89

(21) Patentansøgning nr.: 0397/77

(51) Int.Cl.⁴

B 01 D 13/04

(22) Indleveringsdag: 31 jan 1977

C 08 J 5/18

(41) Alm. tilgængelig: 03 aug 1977

(44) Fremlagt: 03 okt 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 02 feb 1976 JP 10485/76

(71) Ansøger: *SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED; 15; Kitahama-5-chome; Higashi-ku; Osaka, JP

(72) Opfinder: Takezo *Sano; JP, Takatoshi *Shimomura; JP, Masao *Sasaki; JP, Ichiki *Murase; JP, Manabu *Hirakawa; JP

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af semipermeable membraner på basis af polysulfoner samt heterogen membran og dennes anvendelse**

(56) Fremdragne publikationer

DK ans. nr. 4724/74 (= DK. freml. nr. 148785)
US pat. nr. 3846521, 3847652

DK 154004 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af semipermeable membraner på basis af polysulfoner samt en heterogen membran og dennes anvendelse.

5 Semipermeable membraner fremstilles i teknisk målestok ud fra celluloseacetat f.eks. ved de i USA-patentskrifterne nr. 3.133.132 og nr. 3.133.137 beskrevne metoder. Membraner af dette materiale tillader vand at passere, men derimod ikke natriumchlorid. På grund af celluloseacetatets hydrolysefølsomhed foregår der imidlertid en hurtig nedbrydning, og dette resulterer i en forringelse af hydratationsvirkningen.

15 De fra de ovennævnte patentskrifter kendte fremgangsmåder til fremstilling af asymmetriske membraner med hindestruktur kræver et stort teknisk opbud. Disse fremgangsmåder er således kun med godt resultat anvendelige i forbindelse med nogle få syntetiske makromolekylære forbindelser foruden celluloseacetat. Dette skyldes, at det er vanskeligt at vælge det rigtige opløsningsmiddel til støbeopløsningen og de rigtige additiver til støbningen, støbeopløsningens sammensætning og temperatur, samt atmosfæren og temperaturen under fordampningen af opløsningsmidlet. Denne fremgangsmåde er således kun anvendelig i begrænset omfang.

25 Der har allerede været gjort forskellige forsøg på fremstilling af semipermeable membraner på basis af forskellige syntetiske, makromolekylære polymere, nemlig membraner, som er membraner af celluloseacetat overlegne i kemisk, mekanisk og termisk henseende samt med hensyn til vandpermeabilitet. Ved disse forsøg var det hensigten samtidig at danne en hinde og et understøttende lag ved den ovenfor beskrevne støbemetode. Den fremkomne membran tillader imidlertid ingen stabil anvendelse, fordi valget af de rigtige støbebetingelser er meget vanskeligt.

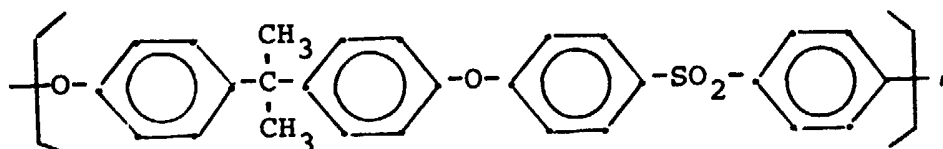
35 Polysulfoner er termoplastiske harpikser, som let kan deformeres til formdele, og som har fremragende kemisk, mekanisk og termisk stabilitet. Under anvendelse af en sul-

foneret polysulfon er der allerede blevet udviklet membraner til ultrafiltrering, men fremgangsmåden til sulfoneringen af polysulfonen er imidlertid omstændelig.

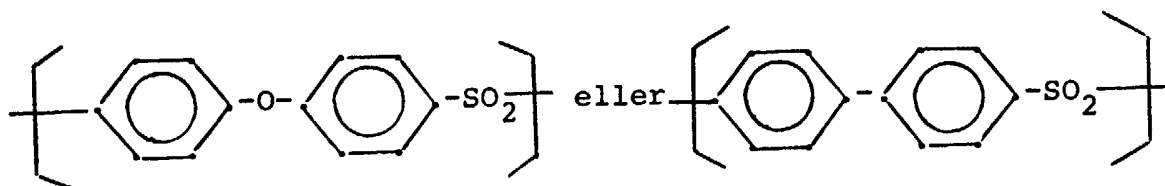
Formålet med den foreliggende opfindelse er at til-
 5 vejebringe semipermeable membraner på basis af polysulfoner, hvilke membraner er enkle at fremstille, udmærker sig ved høj kemisk, mekanisk og termisk stabilitet og egner sig til anvendelse ved ultrafiltrering. Opnåelsen af dette formål beror på den overraskende erkendelse, at der ved behandling
 10 af en porøs membran af en polysulfon med et plasma på overfladen af membranen dannes et meget tyndt, tæt tværbundet, højst 1 μ tykt lag eller hinde. Den på denne måde behandlede membran viser ved omvendt osmose eller ultrafiltrering en særlig god evne til adskillelse af vand og deri opløst stof,
 15 især natriumchlorid. Adskillelsesvirkningen er bedre end for en membran af celluloseacetat.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er således ejendommelig ved, at man behandler porøse formdele af en af polymere med grundbyggesten med formlerne

20



25



30

eller deres derivater eller blandinger bestående polysulfon med et plasma.

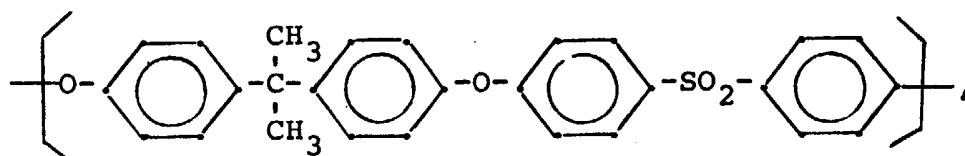
Opfindelsen angår også en heterogen membran af en af en polymer med grundbyggesten med de ovenfor angivne formler
 35 eller deres derivater eller blandinger bestående polysulfon med tværbundet, tæt lag i overfladen og med porer, der til-

tager gradvis i størrelse mod bagsiden, og opfindelsen angår tillige anvendelsen af en sådan membran til ultrafiltrering.

På tegningen er der skematisk vist et plasmabestrålingsapparat til anvendelse ved den her omhandlede fremgangsmåde. I digrammet refererer 1 og 7 til ventiler, 2 til en transformer, 3 og 4 til elektroder, 5 til en beholder og 6 til en porøs formdel, der skal behandles.

De ved den her omhandlede fremgangsmåde anvendte polysulfoner er velkendte, jf. f.eks. offentliggjort japansk patentansøgning nr. 146648/75. Polysulfonerne er polymere, der indeholder en SO₂-gruppe og en aromatisk ring som grundbyggesten i hovedkæden. Fortrinsvis har de en glasovergangstemperatur på mere end 150°C, og de indeholder som allerede nævnt grundbyggesten med formlen

15



20

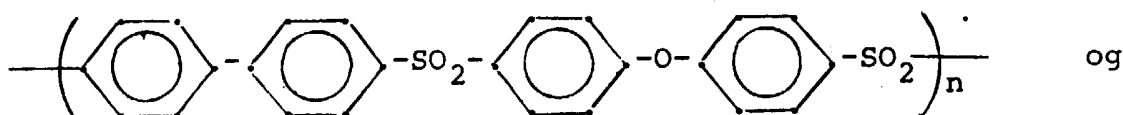


25

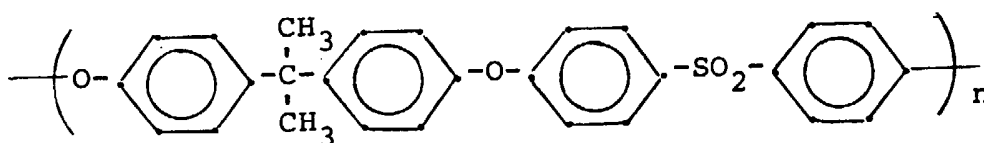
eller deres derivater eller blandinger.

Eksempler på egnede polysulfoner er sådanne med strukturen:

30



35



hvor n er et helt tal fra 10 til 1000.

Eksempler på kendte polysulfoner, der kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er polyarylsulfoner og polyethersulfoner.

5 De porøse formdele, der skal behandles ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, skal have en porøsitet på 10-90%. De porøse formdele kan fremstilles på vilkårlig måde, men de fremstilles fortrinsvis ved den konventionelle støbefremgangsmåde indbefattende fordampning af opløsningsmidlet
10 samt gelatinering. De porøse formdele kan anvendes i forskellige former. De porøse formdele anvendes fortrinsvis i form af folier, plader, slanger eller hule fibre, eller de kan være sammensat med andre porøse bærematerialer. Formdelene anvendes i praksis som moduler med en passende form efter
15 at have været udsat for plasmabehandlingen.

Porøse membraner af polysulfoner kan fremstilles ved forskellige metoder, fortrinsvis ved den i det følgende beskrevne. Først opløses polysulfonen i et opløsningsmiddel, således at koncentrationen deraf er 5-30 vægt-%. Arten af
20 opløsningsmiddel afhænger af arten af den anvendte polysulfon. Eksempler på egnede opløsningsmidler er dimethylacetamid, dimethylformamid, dimethylsulfoxid, pyridin, methylenchlorid, trichlorethylen, cyclohexanon, chloroform, chlorbenzen, tetrachlorethylen, 1,1,2,2-tetrachlorethan eller blander
25 dinger deraf.

Den fremkomne polymeropløsning påføres eller udstøbes på en bærer, f.eks. en glasplade, med en skraber. Støbeopløsningens tykkelse afhænger af tykkelsen af den semipermeable membran, der skal fremstilles. Følgelig reguleres opløsningens lagtykkelse på bæreren således, at der dannes en semipermeabel membran med en tykkelse på ca. 100 μ . Den overtrukne bærer neddyppes i et opløsningsmiddel, hvori den polymere ikke opløses, straks efter støbningen, eller efter at opløsningsmidlet i opløsningen er fordampet.

35 Almindeligvis er det tidsrum, der hengår til opløsningsmidlets fordampning, op til 60 minutter, og fordampning

gen gennemføres fortrinsvis ved en temperatur fra 0°C til kogepunktet for det anvendte opløsningsmiddel. Man kan også blot fordampe kun en del af opløsningsmidlet fra det påførte lag. Den med et lag overtrukne bærer dyppes derpå i et opløsningsmiddel, hvori den polymere ikke opløses. Som opløsningsmidler kan der anvendes vand eller en blanding af vand og et organisk opløsningsmiddel. Det ved den her omhandlede fremgangsmåde anvendte organiske opløsningsmiddel skal være vandopløseligt og er fortrinsvis det samme opløsningsmiddel som det, der anvendes til fremstilling af polymeropløsningen.

Ved fremstillingen af den porøse membran influerer forskellige driftsbetingelser, f.eks. polymerkoncentration, støbetemperatur, fordampningstid og gelatineringstemperatur i nogen grad på slutproduktets egenskaber, nemlig den plasma-behandlede membrans, men betingelserne er dog ikke afgørende. Den fremstillede porøse membran kan behandles med et plasma, hvis den har en vandpermeabilitet på 1-1000 gfd (3,78 til 3780 liter pr. 0,0929 m² pr. 24 timer) ved et tryk på 10 kg/cm² og et boblepunkt på mindst 1 kg/cm² i våd tilstand; med andre ord, hvis membranen er fri for defekter. Til behandlingen med plasmaet anvendes der som regel en tørret, porøs membran.

Plasmaet frembringes eksempelvis ved glimudladning eller coronaudladning. Særlig foretrukket er glimudladning. Eksempelvis ledes et glimudladningsplasma ved tilledning af en gas, f.eks. hydrogen, helium, argon, nitrogen, oxygen, carbonmonoxid, carbondioxid, ammoniak eller vandamp, ind i den på tegningen viste beholder 5 ved åbning af ventilen 1, således at trykket i beholderen udviser en værdi på 0,01-10 mm Hg. Derpå tilvejebringes der mellem elektroderne 3 og 4 med transformeren 2 en vekselstrøm - eller jævnstrømspænding på 0,5-50 kV. Et plasma kan desuden frembringes ved en coronaudladning i luft eller i en indifferent gas med en jævnstrøm på 0,1-1,3 A ved 1 kV. Anvendelsen af et plasma med coronaudledning foretrækkes til den tekniske fremstilling af de semipermeable membraner.

Det frembragte plasma trænger i meget ringe omfang ind i overfladen af de porøse formdele af polysulfonen og bevirker i overfladelaget en tværbinding.

De her omhandlede semipermeable membraners adskillesesegenskaber afhænger af forskellige faktorer, især behandlingsvarighed og den anvendte dosis. Ved at variere disse to faktorer er det muligt at regulere tværbindingsgraden i formdelenes overflade. Herved kan der fremstilles membraner med vilkårlige adskillesesegenskaber. Sædvanligvis udgør behandlingsvarigheden 1-120 minutter, og behandlingsdosis udgør 5-2500 watt (1-5 kV; 5-500 mA). Disse betingelser afhænger af den porøse polysulfonmembrans vandpermeabilitet og tværbindelighed i våd tilstand.

Det er allerede nævnt ovenfor, at der ved behandlingen af en porøs membran af en polysulfon med et plasma alene opnås en tværbinding i overfladen, hvorved der dannes et meget tæt lag eller en tæt hinde på den porøse membrans overflade. På denne måde er det muligt at fremstille en tværbunden, tæt hinde med en tykkelse på højst 1 μ . Ved denne fremgangsmåde undgår man således de vanskeligheder, der optræder ved dannelsen af en hinde ved støbemetoden.

Den ifølge opfindelsen fremstillede semipermeable membran kan have en tykkelse på 20-500 μ . Ved elektronmikroskopisk undersøgelse har det vist sig, at membranen har en karakteristisk heterogen struktur. I nabolaget til det tværbundne overfladelag har porerne en størrelse på 100-1000 Å, og porestørrelsen tiltager gradvis til 1-1000 μ mod membranens bagsideoverflade.

De ifølge opfindelsen fremstillede membraner er overlegne i forhold til membraner af celluloseacetat. De kan anvendes i et pH-område fra 1 til 14 og ved temperaturer op til ca. 90°C. De ifølge opfindelsen fremstillede membraner er navnlig egnede til afsaltning af havvand, til spildevandsbehandling og til koncentrering af frugtsafter. Da membranerne er uopløselige i talrige organiske opløsningsmidler, kan de også anvendes til adskillelse af ikke-vandige væsker.

Opfindelsen belyses nærmere i de følgende eksempler.
 Adskillelsvirkningen er defineret ved følgende
 ligning:

$$\begin{array}{l}
 5 \qquad \qquad \qquad \text{koncentration af} \\
 \qquad \qquad \qquad \text{opløst stof i} \\
 \text{Adskillelsvirkning (\%)} = (1 - \frac{\text{permeatopløsning}}{\text{koncentration af}}) \times 100 \\
 \qquad \qquad \qquad \text{opløst stof i} \\
 \qquad \qquad \qquad \text{fødeopløsning}
 \end{array}$$

10 Eksempel 1

20 vægtdele af en teknisk polyarylsulfon opløses i
 en blanding af 25 vægtdele dimethylformamid og 55 vægtdele
 dimethylsulfoxid. Den fremkomne opløsning udstøbes på en
 glasplade ved 40°C i en tykkelse på 250 μ . Efter 1 minuts
 15 fordampning neddyppes glaspladen i vand ved 21-11°C. Herved
 sker der en gelatinering af polymeropløsningen.

Efter 2 timer fjernes den dannede membran fra glas-
 pladen og afprøves, som den er, for vandpermeabilitet under
 et tryk på 10 kg/cm². Vandgennemtrængeligheden er 276 liter
 20 pr. 0,0929 m² pr. 24 timer (73 gfd). Ved elektronmikroskopi
 af udsnit af denne membran viser det sig, at det tætte lag
 har en tykkelse på 9 μ ved den ydre overflade, og at under-
 laget indeholder mange porer med diametre fra 300 Å til 20
 μ . Denne membran er således asymmetrisk.

25 Derefter tørres den våde membran i 15 timer ved stue-
 temperatur. Den tørre membran anbringes i den på tegningen
 viste vakuumbeholder. Beholderen tilsluttes en vakuumpumpe,
 og ved regulering af ventilerne 1 og 7 og tilførsel af heli-
 umgås indstilles der et tryk på 0,010-0,15 mm Hg. Ved hjælp
 30 af transformeren 2 anlægges derpå en vekselspænding på 3,0
 kV over elektroderne 3 og 4, og membranen udsættes for plas-
 maet i 90 minutter. Når en således plasmabehandlet membran
 neddyppes i dimethylformamid, opløses foruden det tværbundne,
 tætte lag med en tykkelse på 0,8 μ hele membranen.

35 Den behandlede membran anbringes derpå i et kontinuer-
 ligt arbejdende apparatur i laboratoriemålestok til gennem-

førelse af omvendt osmose (membranens effektive areal = 13 cm²), og resultaterne af omvendt osmose måles under anvendelse af saltvand indeholdende et amaranth (natriumchlorid-koncentration 0,55%, molekylvægt for amaranth 604, amaranth-koncentration 100 ppm).

Forsøgsbetingelser:

Tryk	50 kg/cm ²
Saltvandets temperatur	21°C
Saltvandets tilførselshastighed	270 ml/min.

10 Der opnås følgende resultater for den semipermeable membran:

Vandgennemstrømning	15,9 liter pr. 0,0929 m ² pr. 24 timer
---------------------	---

Adskillelsesvirkning (adskillelse af saltet)	96,3%
--	-------

15 Adskillelsesvirkning for amaranth 100%

Den ikke behandlede, tørre membran testes på samme måde. Der opnås en vandgennemstrømning på 14,8 liter pr. 0,0929 m² pr. 24 timer, men denne membran udviser ingen evne til fraskillelse af natriumchlorid og amaranth.

Eksempel 2

Den plasmabehandlede, semipermeable membran fremstillet ifølge eksempel 1 anvendes til afsaltning af saltvand (natriumchloridkoncentration 0,55%) ved en temperatur på 80°C. Der opnås følgende resultater:

Vandgennemstrømning	24,6 liter pr. 0,0929 m ² /24 timer
---------------------	--

Adskillelsesvirkning (adskillelse af saltet)	93,8%
--	-------

Disse resultater viser, at den her omhandlede polysulfonmembran er tilstrækkelig anvendelig ved så høje temperaturer som 80°C.

35 Eksempel 3

Den plasmabehandlede, semipermeable membran fremstil-

let ifølge eksempel 1 underkastes omvendt osmose-forsøg under anvendelse af saltvand (natriumchloridkoncentration 0,55%) i pH-området 1-14 indstillet med saltsyre eller natriumhydroxidopløsning.

5 Forsøgsbetingelser:

Tryk 50 kg/cm²

Saltvandets temperatur 21°C

Der opnås følgende resultater:

	<u>pH-værdi</u>	<u>Vandgennemstrømning</u> (liter pr. 0,0929 m ² pr. 24 timer)	<u>Adskillelsesvirkning</u>
10			
	1	15,5	95,8%
	4	16,3	96,0%
	7	15,9	96,3%
15	11	15,1	95,2%
	14	15,5	94,4%

Resultaterne viser, at den plasmabehandlede membran af polysulfon har yderst fremragende modstandsdygtighed over for syre og base.

20

Eksempel 4

En polysulfonmembran fremstillet under de i eksempel 1 beskrevne betingelser udsættes for et plasma, der er frembragt ved coronaudladning under anvendelse af et overflade-

25 behandlingsapparat af coronaudladningstypen under en krafttilførsel på 500 watt (0,85 A). Behandlingen gennemføres i luften ved 1 atm. i 10 minutter. Den behandlede membran testes for saltvandspermeabilitet under de i eksempel 1 beskrevne betingelser.

30 Der opnås følgende resultater:

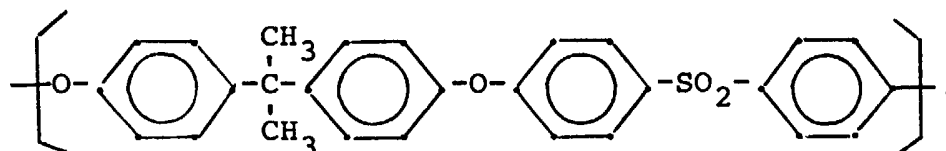
Vandgennemstrømning 15,1 liter pr. 0,0929 m² pr. 24 timer

Adskillelsesvirkning 95,4% Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af semipermeable

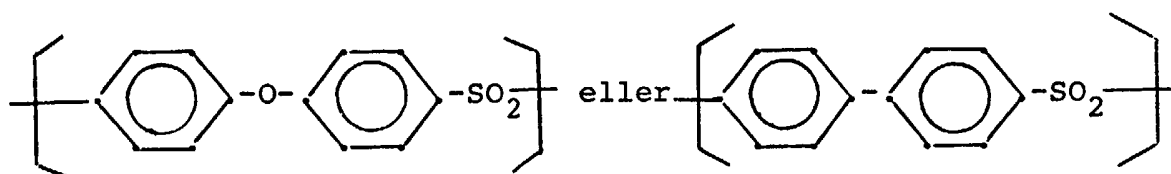
35 membraner på basis af polysulfoner samt en heterogen membran og dennes anvendelse.

P A T E N T K R A V.

1. Fremgangsmåde til fremstilling af semipermeable membraner på basis af polysulfoner, k e n d e t e g n e t ved, at man behandler porøse formdele af en af polymere med
- 5 grundbyggesten med formlerne



10



15

eller deres derivater eller blandinger bestående polysulfon med et plasma.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der som plasmadannende gas anvendes helium, argon, nitrogen, oxygen, hydrogen, carbonmonoxid, carbon-
- 20 dioxid, ammoniak eller vanddamp.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at plasmaet frembringes ved glimudladning.

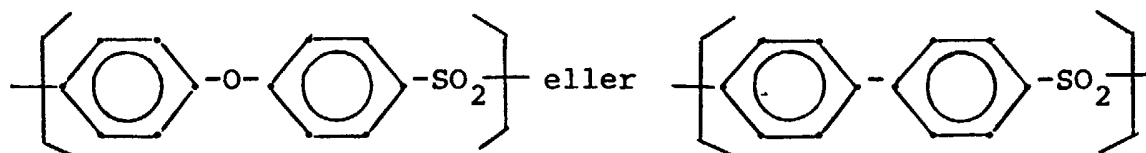
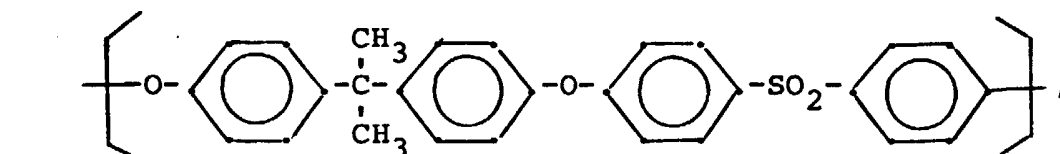
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at plasmaet frembringes ved coronaudladning.
- 25

5. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at glimudladningen frembringes ved anvendelse af 0,5-50 kV vekselstrøm eller jævnstrøm, 5-2500 watt og et tryk på 0,01-10 mm Hg.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at plasmabehandlingen udføres i 1-120 minutter.
- 30

7. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at plasmabehandlingen udføres ved anvendelse af en jævnstrøm på 0,1 - 1,3 A ved 1 kV og atmosfæretryk.

8. Heterogen membran af en af en polymer med grundbyg-
- 35 gesten med formlerne



10 eller deres derivater eller blandinger bestående polysulfon med tværbundet, tæt lag i overfladen og med porer, der tiltager gradvis i størrelse mod bagsiden.

9. Membran ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at den har en tykkelse på 20-500 μ , at porerne i nær-
 15 heden af det tværbundne, tætte lag har en størrelse på 100-1000 Å, og at porestørrelsen gradvis tiltager fra 1 til 1000 μ mod membranens bagside.

10. Membran ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at det tværbundne, tætte lag har en tykkelse på højst
 20 1 μ .

11. Anvendelse af en membran ifølge krav 8 til ultrafiltrering.

