

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 913571 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **913571**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**B01D 71/38
B01D 69/10
B01D 69/12**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **25.07.1991**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **25.07.1991**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **03.02.1992**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

02.08.1990 DE 4024517

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Reuterweg 14, 60323 Frankfurt am Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Hänel, Peter, Germany, SAKSA, (DE)

2 • Helmrich, Harald, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Monikerroksinen membraani ja menetelmä sen valmistamiseksi

Flerskiktigt membran och förfarande för dess framställning

Monikerroksinen membraani ja menetelmä sen valmistamiseksi

Keksintö koskee monikerroksista membraania, joka koostuu kantajakerroksesta, huokoisesta tukikerroksesta ja erotuskerroksesta, sekä menetelmää tämän membraanin valmistamiseksi.

Saksalaisessa pat.hakemuksessa P 40 04 153.044 esitettiin monikerroksinen membraani, joka koostuu kantajakerroksesta, huokoisesta tukikerroksesta ja erotuskerroksesta, jolloin kantajakerros koostuu polyamidi-, polyvinylideenidifluoridi-, polyesteri- ja lasikuiduista, huokoinen tukikerros polysulfonista, polyimidistä, polyvinyylialkoholista, polyuretaanista, polyvinylideenidifluoridista, polyeetterisulfonista, polyakryylinitriilistä tai polyeetteri-imidistä ja erotuskerros polyvinyylialkoholista ja jolloin erotuskerros on huokoseton ja sillä on järjestynyt rakenne, jossa on suuret mikrokiteiset osuudet ja joiden kiteillä on röntgendiffraktiodiagrammissa kulman 2 arvoilla $19,6^{\circ}$ - 20° piikki, jonka leveys on $1,2^{\circ}$ - $1,5^{\circ}$.

Saksalaisessa patenttihakemuksessa P 40 04 153.0-44 esitetään lisäksi tämän monikerroksisen membraanin valmistamiseksi menetelmä, jossa kantajakerroksesta ja huokoisesta tukikerroksesta valmistetaan ensin yhdistelmäateriaali ja jossa sen jälkeen yhdistelmäateriaalin tukikerrokselle levitetään liuos, joka sisältää 1 - 10 paino-% polyvinyylialkoholia ja loput vettä ja jota varastoidaan ennen käyttöönsä 3 - 20 päivää lämpötilassa -10 - $+10^{\circ}\text{C}$, ja jossa vesipitoisella polyvinyylialkoholiliuoksella päällystettyä yhdistelmäateriaalia käsitellään lopuksi lämpötilassa 100 - 180°C 1 - 60 min ajan.

Vaikka saksalaisessa patenttihakemuksessa P 40 04 153.0-44 ehdotetulla membraanilla on hyvä ja vakiona pysyvä erotuskyky, täytyi kuitenkin yrittää kohottaa membraanin erotuskykyä selektiivisyyden pysyessä hyvänä.

Sen vuoksi keksinnön perustana on tehtävä saada aikaan

alussa mainitun kaltainen membraani, jolla on tunnettuihin membraaneihin verrattuna parantunut erotuskyky. Lisäksi keksinnön perustana on tehtävä saada käyttöön menetelmä tämän membraanin valmistamiseksi.

5 Käyttämällä lähtökohtana monikerroksista membraania, joka koostuu kantajakerroksesta, huokoisesta tukikerroksesta ja erotuskerroksesta, keksinnön perustana oleva tehtävä ratkaistaan siten, että kantajakerros koostuu polyamidi-, polyvinylideenidifluoridi-, polyesteri- tai la-
10 sikuiduista, että huokoinen tukikerros koostuu polysulfonista, polyimidistä, polyvinyylialkoholista, polyuretaanista, polyvinylideenidifluoridista, polyeetterisulfonista, polyakryylinitriilistä tai polyeetteri-imidistä ja että erotuskerros koostuu modifioidusta polyvinyylialkoholista ja on huokoseton, jolloin polyvinyylialkoholi on
15 modifioitu 5 - 20 painoprosentilla polyvinyyliesteriä tai polyvinyylietteriä. Keksinnön mukaisella membraanilla on selektiivisyyden ollessa samalla hyvä erittäin hyvä erotuskyky, joka pysyy vakiona myös pikäaikaisessa käytössä.

20 EP-hakemusjulkaisusta 96 339 tunnetaan jo komposiittimembraani, jossa on huokoseton erotuskerros ensimmäisestä polymeeristä ja huokoinen tukikerros toisesta polymeeristä, jolloin huokoseton erotuskerros koostuu verkkoutuneesta polyvinyylialkoholista ja jolloin membraanin erotuskerrokseen käytetty polymeeri ei ole tunkeutunut tukikerroksen huokosiin. EP-patenttijulkaisun 96 339 mu-
25 kaan käytetään polyvinyylialkoholia, jolla on mahdollisimman korkea saippuoitumisaste, esimerkiksi saippuoitumisaste yli 98 tai yli 99 %. Tällöin moolimassat eivät ole kriittisiä, kunhan vain tapahtuu kalvonmuostusta tai mem-
30 braaninmuodostusta. Tavallisten moolimassojen tulee olla alueella 15 000 - 200 000 Daltonia. Nyt kuitenkin keksittiin yllättävästi, että erotuskerroksella, joka koostuu polyvinyylialkoholista, joka sisältää 5 - 20 % polyvinyyliesteriä tai polyvinyylietteriä, on erittäin hyvä ja
35

vakiona pysyvä erotuskyky selektiivisyyden ollessa samalla hyvä, jolloin erotuskyky on oleellisesti parempi kuin tunnetun membraanin erotuskyky.

5 Keksinnön mukaisesti esitetään lisäksi, että toisaalta hydroksyyli-ryhmät ja toisaalta esteriryhmät tai eetteriryhmät ovat jakautuneet modifioidussa polyvinyylialkoholimakromolekyyllissä lohkomaisesti. Siten varustettu polyvinyylialkoholi voidaan valmistaa edullisesti käyttäen polyvinyylieetterin tai polyvinyylieetterin osittaista loh-
10 kaisua ja sillä on membraaniksi jatkokäsittelyn jälkeen - verrattuna tunnettuun tekniikan tasoon - erittäin hyvä erotuskyky.

 Keksinnön toisessa muodossa on lisäksi ehdotettu, että monikerroksisessa membraanissa kantajakerroksen pak-
15 suus on 30 - 500 µm, huokoisen tukikerroksen paksuus 30 - 200 µm ja erotuskerroksen paksuus 0,5 - 5 µm. Sellaisen rakenteen omaavalla membraanilla on erittäin hyviä käyttöominaisuuksia (suuri mekaaninen lujuus, lähes vakiona pysyvä erotuskyky jatkuvan käytön yhteydessä).

20 Keksinnön perustana oleva tehtävä ratkaistaan lisäksi toteuttamalla monikerroksisen membraanin valmistamiseksi tarkoitettu menetelmä, jossa kantajakerroksesta ja huokoisesta tukikerroksesta valmistetaan yhdistelmäateriaali, jossa sen jälkeen yhdistelmäateriaalin tukikerrok-
25 selle levitetään liuos, joka koostuu vedestä ja 1 - 10 painoprosentista polyvinyylialkoholia, jolloin polyvinyylialkoholi sisältää 5 - 20 paino-% polyvinyylieetteriä tai polyvinyylieetteriä, ja jota säilytetään ennen käyttöään 3 - 20 päivää lämpötilassa -10 - +20 °C, edullisesti +5 -
30 +10 °C, ja jossa vesipitoisella liuokselle päällystettyä yhdistelmäateriaalia käsitellään lopuksi lämpötilassa 100 - 180 °C 1 - 60 min ajan. Tämän menetelmän mukaisesti valmistetun membraanin hyvät ominaisuudet johtuvat vanhene-
misprosessin ja polyvinyylialkoholien sisältämän polyvinyy-

liesterin tai polyvinyyliettrin synergisestä yhteisvaikutuksesta.

Keksinnön toisessa muodossa on ehdotettu, että vesipitoisen polyvinyylialkoholiliuoksen moolimassa ennen varastointia on 50 000 - 1 000 000 Daltonia. Näin saadaan aikaan se, että erotuskerrokselle tulee erityisesti hyvä mekaaninen lujuus.

Keksinnön toisessa muodossa on ehdotettu, että modifioidun polyvinyylialkoholin yhdistelmämaterialille levitetty liuos valmistetaan laimentamalla vedellä modifioidun polyvinyylialkoholin väkevää liuosta, joka koostuu vedestä ja 10 - 30 painoprosentista modifioitua polyvinyylialkoholia, jolloin polyvinyylialkoholi on modifioitu 5 - 20 painoprosentilla polyvinyyliesteriä tai polyvinyylietteriä, ja jota varastoidaan ennen laimennusta 3 - 20 päivää lämpötilassa -10 - +20 °C, edullisesti 5 - 10 °C. Yllättävästi todettiin, että pitkäaikaisvarastoinnin positiivinen vaikutus erotuskerroksen ominaisuuksiin saavutetaan myös silloin, kun polyvinyyliesterillä tai polyvinyylietterillä modifioidun polyvinyylialkoholin väkevää vesiliuosta varastoidaan 3 - 20 päivää lämpötilassa -10 - +20 °C ja vasta välittömästi ennen levitystä yhdistelmämaterialille laimennetaan pitoisuuteen 1 - 10 paino-% modifioitua polyvinyylialkoholia.

Keksinnön mukaan on tarkoituksenmukaista, jos modifioidun polyvinyylialkoholin vesiliuokseen lisätään välittömästi ennen levitystä yhdistelmämaterialille 0,01 - 0,1 paino-% kostutusainetta. Täten saadaan aikaan huokoisen tukikerroksen hyvä, tasainen kostuminen.

Keksinnön mukaan on myös ehdotettu, että modifioidun polyvinyylialkoholin vesiliuokseen lisätään välittömästi ennen levitystä yhdistelmämaterialille liuoksen polyvinyylialkoholipitoisuuden suhteen 1 - 10 paino-% verkkouttavaa ainetta. Tällä sinänsä tunnetulla toimenpiteellä saadaan aikaan se, että erotuskerroksen ominaisuuks-

sia voidaan vaihedella ja sovittaa erityisiin erotusongelmiin. Verkkouuttavina aineina voidaan käyttää esimerkiksi kaksi- tai monifunktionaalisia karboksyylihappoja, aldehydejä tai halogenoituja hiilivetyjä.

5 Keksinnön mukaisesti on muutamissa tapauksissa osoittautunut edulliseksi, jos päällystettävä yhdistelmämateriaali säteilytetään ennen lämpökäsittelyä mikroaalloilla. Tällöin tapahtuu erotuskerroksen verrattain nopea kuivuminen, niin että seuraavan lämpökäsittelyn vaikutusta, joka tapahtuu erityisesti järjestyneen rakenteen tasaisessa muodostumisessa, ei huononna veden höyrystyminen erotuskerroksesta.

10 Jotta vältettäisiin huokosten muodostuminen erotuskerrokseen, on edullista valmistaa erotuskerros useissa vaiheissa (liuoksen levittäminen ja terminen käsittely ovat kukin erillisiä vaiheita). Yllättävästi on käynyt ilmi, että useissa vaiheissa valmistetuissa erotuskerroksissa ei ole sisäisiä rajapintoja.

20 Erityisen suorituskykyisiä erotuskerroksia saadaan, kun keksinnön mukaisesti polyvinyyliesterinä käytetään polyvinyyliasetaattia ja polyvinyylieetterinä polyvinyylisobutyylieetteriä. Polyvinyylialkoholi, joka sisältää polyvinyyliesteriä tai polyvinyylieetteriä 5 - 20 paino-%, valmistetaan keksinnön mukaisesti käyttäen polyvinyyliesterin osittaista hapanta tai emäksistä saippuointia tai polyvinyylieetterin osittaista hapanta lohkaisua.

25 Keksinnön mukaista monikerroksista membraania voidaan käyttää erityisen edullisesti nestemäisten, höyrymäisten ja kaasumaisten aineeseosten erotukseen. Tämän membraanin pitkäaikaisen käytön yhteydessä ei tapahdu erotuskyvyn haitallista laskua, ja membraanin mekaaniset ominaisuudet säilyvät myös jatkuvassa käytössä. Membraani on osoittautunut erityisen hyväksi pervaporaatiomenetelmien yhteydessä.

Keksinnön kohdetta selvennetään lähemmin seuraavassa suoritusesimerkin avulla.

Polyvinyyliasetaatti valmistetaan saippuoimalla osittain modifioitua polyvinyylialkoholia, joka sisältää
 5 8 paino-% polyvinyyliasetaattia ja jonka moolimassa on n. 100 000 Daltonia. Tästä modifioidusta polyvinyylialkoholistä valmistetaan 15-prosenttinen vesiliuos, jota varastoidaan 14 päivää lämpötilassa +10 °C. Sen jälkeen tämä liuos laimennetaan vedellä, niin että se sisältää 5 paino-%
 10 modifioitua polyvinyylialkoholia. Samanaikaisesti veden lisäyksen kanssa lisätään 0,1 paino-% kostutusainetta sekä 4 paino-% 1,3-diklooripropanolia. Tämä liuos levitetään yhdistelmäkappaleelle, jonka tukikerros koostuu polyakryylinitriilistä ja jonka kantajakerros koostuu polyesterikudoksesta.
 15

Erotuskerrosta kuivataan 30 min ajan lämpötilassa 140 °C; kuivumisen jälkeen sen paksuus on n. 2 µm. Tätä membraania käytetään erilaisten aineseosten erottamiseen.

Aineseos, joka koostuu 90 painoprocentista etanolia
 20 ja 10 painoprocentista vettä, erotetaan aineosiinsa lämpötilassa 88 °C ja permeaattipaineessa 10 mbar käyttäen per-vaporaatiota. Vesi, joka tulee permeaattina membraanin läpi, sisältää etanolia 1,2 paino-%, jolloin saavutetaan permeaattivirtaus 1,63 kg/m²/tunti. Saksalaisessa patentti-
 25 hakemuksessa P 40 04 153.0-44 ehdotetulla tunnetulla membraanilla saavutetaan permeaattivirtaus 0,8 kg/m²/tunti, jolloin permeaattina membraanin läpi tullut vesi sisältää 0,3 paino-% etanolia. Keksinnön mukaisen membraanin erotuskyky on siis merkittävästi suurempi kuin tunnetun membraanin,
 30 jolloin keksinnön mukaisen membraanin selektiivisyys on vain hiukan huonompi kuin tunnetun membraanin selektiivisyys. Tosin keksinnön mukaisen membraanin selektiivisyys on erotusprosessin suorittamiseksi teknisessä mittakaavassa edelleen oikein hyvä.

Aineseos, joka koostuu 99 painoprosentista butyyliasetaatia ja 1 painoprosentista vettä, erotetaan aineosikseen lämpötilassa 88 °C ja permeaattipaineessa 10 mbar pervaporaation avulla. Permeaattina membraanin läpi tulevan veden butyyliasetaatipitoisuus on alle 1 paino-%, jolloin saavutetaan permeaattivirtaus 0,5 kg vettä yhtä neliömetriä kohti tunnissa.

Aineseos, joka koostuu 99 painoprosentista dietyylieetteriä ja 1 painoprosentista vettä, erotetaan aineosikseen lämpötilassa 88 °C ja permeaattipaineessa 10 mbar pervaporaation avulla. Permeaattina membraanin läpi tulevan veden dietyylieetteripitoisuus on alle 1 paino-%, ja saavutetaan permeaattivirtaus 0,2 kg vettä yhtä neliömetriä kohti tunnissa.

Patenttivaatimukset

1. Monikerroksinen membraani, joka koostuu kantajak-
kerroksesta, joka muodostuu polyamidi-, polyvinylideenidi-
5 fluoridi-, polyesteri- tai lasikuiduista, huokoisesta tu-
kikerroksesta, joka muodostuu polysulfonista, polyimidis-
tä, polyvinyylialkoholista, polyuretaanista, polyvinyyli-
deenidifluoridista, polyeetterisulfonista, polyakryylinit-
riilistä tai polyeetteri-imidistä, ja erotuskerroksesta,
10 joka muodostuu huokosettomasta, modifioidusta polyvinyyli-
alkoholista, jolloin polyvinyylialkoholi on modifioitu 5 -
20 paino-%:lla polyvinyyliesteriä tai polyvinyylieette-
riä, t u n n e t t u siitä, että erotuskerros valmiste-
taan siten, että kantajakerroksesta ja huokoisesta tuki-
15 kerroksesta muodostuvalle yhdistelmämaterialille levite-
tään modifioidun polyvinyylialkoholin 1 - 10 -paino-%:ista
vesiliuosta, ja tätä varastoidaan 3 - 20 päivää -10 -
+20°C:ssa ennen käyttöä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen monikerroksinen
20 membraani, t u n n e t t u siitä, että modifioidun poly-
vinyylialkoholin makromolekyylissä olevat hydroksyyli-ryh-
mät ja esteriryhmät tai eetteriryhmät ovat jakautuneet
lohkomaisesti.

3. Patenttivaatimusten 1 - 2 mukainen monikerroksi-
25 nen membraani, t u n n e t t u siitä, että kantajaker-
roksen paksuus on 30 - 500 μm , huokoisen tukikerroksen
paksuus on 30 - 200 μm ja erotuskerroksen paksuus 0,5 -
5 μm .

4. Patenttivaatimusten 1 - 3 mukainen menetelmä,
30 t u n n e t t u siitä, että yhdistelmämaterialille levi-
tetty modifioidun polyvinyylialkoholin vesiliuos valmiste-
taan laimentamalla vedellä modifioidun polyvinyylialkoho-
lin väkevää vesiliuosta, joka sisältää 10 - 30 paino-%
modifioitua polyvinyylialkoholia ja loput vettä ja jota
35 varastoidaan ennen laimentamista 3 - 20 päivää lämpötilas-
sa -10 - +20 °C.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifioidun polyvinyylialkoholin vesiliuoksen moolimassa on ennen varastointia 50 000 - 1 000 000 Daltonia.

5 6. Patenttivaatimusten 1 - 3 mukainen menetelmä monikerroksisen membraanin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kantajakerroksesta ja huokoisesta tukikerroksesta valmistetaan yhdistelmäateriaali, yhdistelmäateriaalin tukikerrokselle levitetään liuos, joka koostuu
10 vedestä ja 1 - 10 paino-%:ista modifioitua polyvinyylialkoholia, joka sisältää 5 - 20 paino-% polyvinyyliesteriä tai polyvinyylietteriä, ja jota varastoidaan ennen käyttöään 3 - 20 päivää lämpötilassa +5 - +10 °C, ja että modifioidun polyvinyylialkoholin vesipitoisella liuokselle
15 päällystettyä yhdistelmäateriaalia käsitellään lämpötilassa 100 - 180 °C 1 - 60 min ajan.

7. Patenttivaatimusten 4 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifioidun polyvinyylialkoholin vesiliuokseen lisätään välittömästi ennen yhdistelmäateriaalille levittämistä 0,01 - 0,1 paino-% kostutusainetta.
20

8. Patenttivaatimusten 4 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifioidun polyvinyylialkoholin vesiliuokseen lisätään välittömästi ennen yhdistelmäateriaalille levittämistä 1 - 10 paino-% kostutusainetta liuoksen polyvinyylialkoholipitoisuuden suhteen.
25

9. Patenttivaatimusten 4 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että päällystetty yhdistelmäateriaali säteilytetään ennen lämpökäsittelyä mikroaalloilla.

30 10. Patenttivaatimusten 4 - 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että erotuskerros muodostetaan useissa vaiheissa.

11. Patenttivaatimusten 4 - 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyvinyyliesterinä käytetään polyvinyyliasetaattia ja polyvinyylietterinä polyvinyyliisobutyylieetteriä.
35

12. Patenttivaatimusten 4 - 11 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että modifioitu polyvinyylialkoho-
li valmistetaan käyttäen polyvinyyliesterin osittaista
hapanta tai emäksistä saippuointia tai polyvinyylieetterin
5 osittaista hapanta lohkaisua.