

1383M

70894

21004

740/95

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

Kivonat

Poliimid tartalmú üreges szálból készült membrán és eljárás
az előállítására

Minntech Corporation, Minneapolis, Minnesota, US

A bejelentés napja: 1993. 10. 07.

Elsőbbsége: 1992. 10. 07. (07/958,027) US

1993. 05. 06. (08/058,904) US

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/US93/09639

A nemzetközi közzététel száma: WO 94/07594

A találmány poliimid polimert tartalmazó,
aszimmetrikus, mikropórusos üreges szálakból készült
(és az üreges szál előállítási eljárására)
membránra vonatkozik, ahol a poliimid polimer molekula-
tömege körülbelül 30 000 és körülbelül 125 000 dalton
közötti és az üreges szálból készült membrán belső átmérője
körülbelül 280 μm , külső átmérője körülbelül 380 μm és
pórusmérete körülbelül 0,001 és 0,5 μm közötti.

fig. ábra p

7. ábra

6. ábra + I-V ábrák, réplet

fig. ábrák 1. ábra

I. ábr. réplet

V. ábr. réplet

list



1383M

740/95

Képviselő: Gödölle, Kékes, Mészáros & Szabó
Szabadalmi és Védjegy Iroda
1024 Budapest, Keleti Károly u. 13/b.

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

Poliimid tartalmú üreges szálból készült membrán és eljárás
az előállítására

Minntech Corporation, Minneapolis, Minnesota, US

Feltalálók: ANDRUS Robert G., New Hope, MN, US
HALL Robert T., Welch, MN, US
WENTHOLD Randal M., Belle Plaine, MN, US
COSENTINO Louis C., Plymouth, MN, US

A bejelentés napja: 1993. 10. 07.

Elsőbbsége: 1992. 10. 07. (07/958,027) US

1993. 05. 06. (08/058,904) US

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/US93/09639

A nemzetközi közzététel száma: WO 94/07594

A találmány javított, poliimid tartalmú, aszimmetrikus,
mikropórusos, üreges szálakra és az üreges szál elő-
állítására vonatkozik. Közelebbről a találmány aszim-

metrikus, mikropórusos, üreges szálból készült membránokra vonatkozik, amelyek csak kismennyiségű, vízzel vagy vérrel kilúgozható szennyeződést tartalmaznak. Az eljárás során gyűrűalakú anyagáramlás kialakítása céljából a polimer oldatot egy külső gyűrűalakú szerszámon vezetjük át, és a szerszám belső nyílásán a gyűrűalakú anyagáram belsőjében áramlást hozva létre kicsapó közeget vezetünk át, amely üreges szál képződését eredményezi.

A mikropórusos, üreges szálak olyan polimer kapilláris csövek, amelyeknek a külső átmérője körülbelül 1 mm vagy ennél kisebb, és amelyeknek a fala féligáteresztő hártyaként működik. A szálak főként szorpciós és diffúziós transzportot magában foglaló elválasztási eljárásokban alkalmazhatók. Ilyen eljárások közé tartozik a dialízis, beleértve a vér-dialízist, az ultraszűrés, vérszűrés, vér szeparálás, gyógyszerek felszabadítása mesterséges szervekben és vízszűrés olyan helyeken, ahol igen nagy tisztaságú vízre van szükség, ilyen az elektronikai és gyógyszeripar. Minden ilyen alkalmazásnak különböző követelményei vannak, így például pórusméret, szilárdság, biológiai kompatibilitás, a gyártás költségei és sebessége, valamint a reprodukálhatóság.

Minthogy ezt a szálakat különböző célokra használhatják, nagyon kíváncsi, hogy az üreges szálból készült membrán a lehető legkisebb mennyiségű, vízzel, vérrel, NaCl vizes oldatával, amely akár telített oldat is lehet, és más hasonló típusú vizes oldattal kilúgozható szennyeződést tartalmazzon. Az is jellemző követelmény, hogy a membrán költséges polimer adalékok, nedvesítőszerrel végzett, szálképzés utáni kezelések vagy mindkettő nélkül vízzel, vérrel és más típusú vizes oldatokkal könnyen és azonnal nedvesíthető legyen.

A fenti célokra felhasznált, ismert üreges szálak jellemzően regenerált cellulóz anyagokat és módosított poliakril-nitril anyagokat tartalmaznak. Azonban az ilyen szálak porozitását és pórus méreteit igen nehéz ellenőrizni, és néhány alkalmazásnál a megfelelő mechanikai szilárdság

elérése érdekében egy porózusabb szubsztrátummal érintkező, igen vékony rétegből álló összetett membrán alkalmazása szükséges.

Az ismert, üreges szálból készült membránokat hidrofób polimerekből, így poliszulfonokból, aromás poliamidokból és poliimidekből és poliamid-imidekből állították elő. Ezeknek a polimereknek a hidrofób természete azonban nehézségeket jelent ezeknek a membránoknak vizes rendszerekben történő nedvesítésénél. Ezért a könnyen nedvesíthető hidrofíl szál előállítására céljából a szálakba közvetlenül hidrofíl polimereket, például polivinil-alkoholt, polivinil-acetát kopolimereket, polivinil-pirrolidont és polivinil-pirrolidint kevernek. Egy másik módszer szerint a nedvesíthetőség kialakítása céljából a szálba közvetlenül polietilén-glikolt, glicerint és/vagy különböző felületaktív anyagot kevernek, vagy az utólagos szál kialakításhoz használják ezeket.

Heilman US 4.906.375 számú szabadalmi leírása olyan eljárást ismertet, amely egy polimer oldat nedves fonásából áll, ahol az oldat oldószert, körülbelül 12-20 tömeg% elsődleges, hidrofób polimert és 2-10 tömeg% hidrofíl polivinil-pirrolidon polimert tartalmaz a nedvesíthetőség elérésére. A két polimer oldatot egy, legalább 25 tömeg% nem-oldószerből és egy protonmentes oldószerből álló kicsapószer-oldattal együtt vezetik át egy üreges belső magon. Azonban az ily módon előállított üreges szálból készült membránok hidrofilitása, vízáteresztőképessége, stb. korlátozott és természetük következtében alkalmazhatóságuk korlátozott.

Wrasidlo és munkatársai az US 4.432.875 számú szabadalmi leírásban specifikus poliimid szerkezetű szálból készült membránok fordított ozmózisát tárgyalják. A membrán felületére nagy molekulatömegű, polimer felületaktív anyag van ráégetve. A polimer felületaktív anyag szemmel láthatólag átveszi a Heilmann-féle hidrofíl polimer szerepét és az előállított szálból készült membrán nedvesíthetőségének növelésére szolgál. A Wrasidlo-féle eljárással

előállított szál azonban csak olyan lemez membránokhoz alkalmazható, amelyeknek a porozitása lényegesen eltér a mikropórusos üreges szálból készült membránoktól. Továbbá a Wrasidlo-féle eljárásban alkalmazott "ráégetés" olyan szálát eredményez, amelynek az előállítása költséges, ezért kis üzemek számára a szálak felhasználása nem gazdaságos.

Le és munkatársai az US 3.719.640 számú szabadalmi leírásban kvaternerizálható nitrogénatomot tartalmazó, specifikus szerkezetű, lineáris poliamid-imid polimereket írnak le. Amikor a nitrogénatomot kvaterner nitrogénatommá alakítják, a polimer higroszkópossá válik és sómentesítő eljárásokban elválasztó membránként alkalmazható.

Kraus és munkatársai az US 4.900.449 számú szabadalmi leírásban poliimid polimerek alkalmazását írják le redőzött sík lemez membránok előállítására. A leírt membránok és eljárás csak víz szűréshez használt sík lemez membránok alkalmazására korlátozódik. Az ilyen membránok szűrésre használható felülete kisebb, mint a találmány szerinti szűrőmembránok felületének a fele.

Bár a fentiekben hivatkozott, ismert szálak sok területen alkalmazhatók, az előállítás módjától függően az egyes tulajdonságok, így a húzószilárdság, elaszticitás, porozitás, a molekulamérettől függő áramlási és szűrési jellemzők, oldható maradék, stb. között van és mindig lesz kompromisszum. Így állandóan szükség van olyan új membránokra, amelyek egy adott alkalmazás követelményeinek felelnek meg. Az előzőekben említett megoldások egyike sem tesz említést olyan aszimmetrikus, mikropórusos, üreges szálból készült membránról, amely egyaránt alkalmas vérszűrésre, plazmaszűrésre, vér-dialízisre és víz szűrésére is és amelyhez nem használnak valamilyen polimer "adalékot" a keletkező membrán hidrofillá tételére.

Egy olyan üreges szálból készült membrán, amelyet sokféle célra alkalmazhatunk, az ismert szálból készült membránokkal szemben határozott előnyöket mutatna. Ezen túlmenően egy olyan új eljárás kidolgozására van szükség, amely egyenletes pórusú, a kis és nagy üzemek részére

egyaránt megfelelő önköltségű üreges szál előállítását teszi lehetővé. Különösen olyan új és hasznos membránra és eljárásra van szükség, amely a 7,35-7,45 normál vér pH-tartományon belül vérrel és vízes oldatokkal vagy mindkettővel szemben kémiaailag közömbös és többszöri sterilizálás után újra nedvesíthető. Az is igen fontos, hogy a képződő szál teljesen mentes legyen az olyan kilúgozható adalékanyagoktól, mint a felületaktív anyagok és/vagy a hidrofil polimerek, mert a visszamaradó mérgező anyagok okozzák a legnagyobb gondot, ha az üreges szálból készült membránokat orvosi célokra vagy a félvezető iparban kívánjuk felhasználni. Az ilyen üreges szálból készült membránok sokkal előnyösebbek, mint a fentiekben említett ismert membránok.

A találmány feladata, hogy a poliimid tartalmú üreges membrán és ennek az előállítási eljárása segítségével megoldja a fentiekben említett problémákat, amelyek mind- eddig meggátolták alacsony önköltségű, PVP vagy felületaktív anyagok alkalmazása nélküli, azonnal nedvesíthető szál előállítását, amely újra nedvesíthetőségét többszöri gőzzel és/vagy vegyi úton történő sterilizálás után is megőrzi és amely széles körben alkalmazható. A találmány szerinti, mikropórusos üreges szálból készült membrán előállítási eljárása lehetővé teszi olyan egyedülálló üreges szálból készült membrán alkalmazását, amely, amint azt bemutatjuk, vízes oldatokkal és/vagy vérrel szemben kémiaialg közömbös, gőzzel és/vagy vegyszerekkel történő többszöri sterilizálás után legalább 6-7-szer újra nedvesíthető, elválasztó, szűrő és vízáteresztő képessége kiváló és sokrétűen alkalmazható.

A találmány szerinti üreges szálból készült membrán körülbelül 15-25 tömeg% - a poliimidek csoportjából kiválasztott - szálképző polimert tartalmaz, és jellemzője, hogy nem tartalmaz a nedvesíthetőséget növelő polimer adalékokat, ahol olyan, üreges szálból készült membrán állítható elő, amelynek a pórus-mérete olyan, hogy a körülbelül 65.000 daltonnál nagyobb molekulatömegű molekulák 100 %-át (szűrési koeficiens 0,0) kiszűri és a körülbelül

6000 dalton vagy annál kisebb molekulatömegű molekulák 0,0 %-át (szűrési koeficiens 1,0), valamint a 17.000 dalton molekulatömegű molekulák körülbelül 35-0,0 %-át (szűrési koeficiens 0,65-1,0) visszatartja; és ahol 300 ml/perc vér áramlási sebesség és $1,35 \text{ m}^2$ aktív szűrőfelület esetén a szál kiválasztási sebessége karbamidra vonatkozóan 225-270, kreatininra nézve 200-250, foszfátra 125-150, és B_{12} vitaminra vonatkozóan 125-150, és a szál szűrési koeficiense magas, albuminra nézve 0,0, mioglobinnra nézve 0,65-1,0 és inulinra nézve 1,0.

Ezenkívül a találmány tárgyát képezi a szál előállítási eljárása is. Ez az eljárás az alábbi lépésekből áll: (a) a bomlatlan poliimidet megfelelő oldószer rendszerben feloldjuk, (b) a körülbelül 1500-5000 cps viszkozitású, szerves oldószerben feloldott, körülbelül 15-25 tömeg% erősen poláros poliimidet tartalmazó polimer oldatot egy cső-a-nyílásban fonófej külső gyűrűalakú nyílásán átjuttatva gyűrűalakú folyadékot állítunk elő, (c) a fonófej belső csövén át egy körülbelül 65-99 tömeg% szerves oldószerből és körülbelül 35-1 tömeg% vízből álló kicsapó oldatot vezetünk a gyűrűalakú folyadék középpontjába, (d) a kicsapott polimert levegőn vagy nagynyomású levegőn vezetjük át, (e) a kicsapott polimert az üreges szál kialakítása céljából fürdőben hirtelen lehűtjük; és (f) a szálát körülbelül 40-70 m/perc sebességgel felcsévéljük.

A találmány legjelentősebb előnye az, hogy az így előállított üreges szálból készült membrán PVP, glicerinn vagy egyéb adalék alkalmazása nélkül vizes oldatokkal azonnal nedvesíthető. Következésképpen olyan homogén szivacsos szerkezetű, gazdaságos szál képződik, amely a vizes oldatokkal történő nedvesíthetőség eléréséhez nem igényel további mechanikai, kémiai vagy egyéb kezelést.

A találmány további tárgyai és előnyei egyértelműen kitűnnek az alábbi részletes leírásból és az igénypontokból. A találmány jobban megérthető a mellékelt rajzok, a leírás és a kiviteli példák segítségével.

Az 1. ábra egy oldalnézeti diagram kitörésekkel, amely

a találmány szerinti eljárást ábrázolja;

a 2. ábra a találmány szerinti eljárásban alkalmazott úgynevezett dry-jet, nedvesen fonó fonófej oldalnézeti ábrája;

a 3. ábra a fonófej nyílásainak metszeti képe;

a 4A. ábra a találmány szerinti üreges szálból készült membrán "homogén szivacs-szerkezetét" bemutató felnagyított, mikroszkópikus, keresztmetszeti képe;

a 4B. ábra a 4A. ábrán 4B-ként jelölt terület erősen felnagyított képe;

az 5. ábra a találmány szerinti üreges szálból készült membrán felnagyított nézete, amely a homogén szivacs-szerkezetet szemlélteti, amelyet a keresztmetszethez képest 45° -os szögben vettünk fel;

a 6A. ábra az ismert üreges szálból készült membrán felnagyított, mikroszkópikus, keresztmetszeti képe, amely a "likacsok"-at mutatja be;

a 6B. ábra a 6A. ábrán 6B-ként jelölt terület erősen felnagyított képe;

a 7. ábra az üreges szálból készült lyukacsos membrán felnagyított, mikroszkópikus keresztmetszeti képe.

A találmány általánosan meghatározható az 1-3. ábrákkal. A 12 sűrű polimer oldatot a 14 keverőtartályban protonmentes oldószerben feloldott poliszulfon és polivinil-pirrolidon polimerekből állítjuk elő. Ezután az oldatot a 16 szűrőprésszel leszűrjük és a 18 szivattyú segítségével a 20 dry-jet nedvesen fonó fonófejű berendezésbe továbbítjuk. Ezt berendezést a későbbiekben részletesen leírjuk.

Ezzel egyidejűleg egy másik 24 üstben elkészítjük vízből és rövidszénláncú alkoholból a 22 hígító vagy kicsapó oldatot. Ezt a hígító oldatot a 26 szivattyú segítségével szintén a 20 fonófejű berendezésbe vezetjük. A 12 sűrű oldat és a 22 hígító oldat a 20 fonófejű berendezésben elegyedik, majd onnan a 28 üreges szállá alakulva lép ki. A 28 üreges szál addig csöpög keresztül a 32 cső belsejében levő 30 gáz halmazállapotú közegen, amíg a szál a 34 hűtőfürdő felületét

el nem éri. A 34 hűtőfürdő túlfolyóval ellátott vízfürdő, azaz egy folyamatos 36 vízáram táplálja a 34 hűtőfürdőt, és a folyadék fölöslege túlfolyik és eltávolítjuk, például a 38-nál. Ezután a 28 szálát kivezetjük a 34 hűtőfürdőből és egy második - öblítő - fürdőbe merülő 40 csévélőkerékre csévéljük. A 44 vízáramot folyamatosan a 42 öblítőfürdőbe vezetjük, és a folyadék fölöslegét például a 46-nál eltávolítjuk.

Az így előállított 28 üreges szálát ezután eltávolíthatjuk a 40 csévéről és további feldolgozásnak vethetjük alá. Egyik lehetséges feldolgozás például az, hogy a 28 szálát egyenlő hosszúságú darabokra vágjuk, kötegeljük és valamilyen hagyományos eljárással megszárazítjuk.

A 2. és 3. ábra a 20 dry-jet nedves fonófejű berendezés egy részét, a 102 fonófejet ábrázolja. A 12 sűrű oldat a 104 adagolónyíláson lép be, a 106 gyűrűalakú csatorna felé áramlik és a 108 - általában lefelé irányuló - gyűrűalakú nyíláson lép ki. A 22 hígító oldat a 110 hígítószer adagoló nyíláson át lép be a 102 fonófejbe, és a 112 belső csatornán keresztül áramlik, majd a 108 gyűrűalakú nyílással általában koncentrikusan elhelyezett 114 csőszerű nyíláson át lép ki.

A találmány erősen poláros poliimid polimer tartalmú, aszimmetrikus, mikropórusos, üreges szálból készült membránra vonatkozik. A membrán pórusmérete és molekula-tömeg-eloszlása az alkalmazás módjától - vagyis vízszűrés, ultraszűrés, vérszűrés, plazmaszűrés (plasmapheresis), stb. - függően változik. Azonban meghatározásunk szerint a mikropórusos membrán körülbelül $0,001\ \mu\text{m}$ -tól $0,5\ \mu\text{m}$ -ig terjedő pórusméretet, előnyösen körülbelül $0,005$ - $0,2\ \mu\text{m}$ pórusméretet jelent. A "fluxus" és "vízáteresztőképesség" meghatározásunk szerint adott időegység alatt az adott területen az üreges szálból készült membrán által nyomás alatt továbbított víz térfogatmennyiségét jelenti. Az itt használt "újra nedvesedés", valamint az olyan hasonló kifejezések, mint például újra nedvesíthető, újra nedvesíthetőség, stb., a membrán azon képességét jelenti, hogy az bizonyos szintű fluxust vagy vízáteresztőképességet

a nedvesítő és szárítási ciklus után vagy a gőzzel vagy vegyi úton végrehajtott sterilizálás után is megtart. Az "aszimmetrikus" kifejezés azt jelenti, hogy a szál pórusmérete a kisebbtől a nagyobb felé, a belső zárórétegtől a külső szivacs-szerű rétegig változik. Az "egyenletes pórusú" és "szivacs-szerű" kifejezések azt jelentik, hogy az üreges szálból készült membrán porozitása teljesen homogén. Ezen túlmenően a "polimert oldó oldószerek" protonmentes oldószerek, a "polimert nem oldó oldószerek" protonos oldószerek. Az "anti-oldószerek" nem oldják a polimert és abban az esetben alkalmazzuk ezeket, ha a polimer oldathoz további, nem oldó oldószert kívánunk adni. Másrészt a "nem oldó oldószerek" sem oldják a polimert, abban az esetben alkalmazhatók, ha nem oldó oldószert adunk a kicsapó oldathoz.

A membrán különösen jól használható olyan orvosi célokra, ahol a membrán vérrel érintkezik, minthogy biokompatibilis, nem aktivál komplementet és az olyan közepes molekulákra nézve, mint a B_2 mikroglobulinok és a mioglobulinok, kiemelkedően jó szűrési együttthatóval rendelkezik. Ha dializáló membránként alkalmazzuk, a membrán pórusmérete lényegében körülbelül $0,001 \mu m$ és lényegében körülbelül $0,01 \mu m$ közötti, az átlagos pórusméret lényegében körülbelül $0,003 \mu m$ és lényegében körülbelül $0,005 \mu m$ közötti.

Az is meglepő, hogy a membrán az összes szűrési eljárásban egyaránt alkalmazható azon kivételes képessége következtében, hogy a szűrendő oldatból teljesen eltávolítja a jelenlévő endotoxint.

Amikor ezt a kivételes membránt víz szűrésére használjuk, pórusmérete előnyösen körülbelül $0,005 \mu m$ és körülbelül $0,5 \mu m$ közötti, átlagos pórusmérete körülbelül $0,05 \mu m$ és körülbelül $0,1 \mu m$ közötti. Amikor plazmaszűrő membránként alkalmazzuk, a maximális pórusméret lényegében körülbelül $0,1 \mu m$ és lényegében körülbelül $0,2 \mu m$ közötti.

A találmány szerinti erősen poláros polimer előnyösen egy aromás poliimid, amely membrán formájában lecsapva

polimer adalékok vagy felületaktív anyagok alkalmazása nélkül is azonnal nedvesíthető. A találmány szerinti előnyös poliimidet Alberino írja le az US 3.708.458 számú szabadalmi leírásban. A poliimidet benzofenon-3,3',4,4'-tetrakarbonsav-dianhidridből, valamint 4,4'-metilén-bisz(fenil-izocianát) és toluol-diizocianát (2,4- vagy 2,6-izomer vagy azok elegye) elegyéből állítjuk elő. A poliimid az (I) általános képletű, ismétlődő csoportot tartalmazza, ahol az R csoportok 10-90 %-a (II) általános képletű csoport és a fennmaradó R csoportok (III) vagy (IV) általános képletű csoportok.

Az aromás izo- és diizocianátok amin analógjaikkal helyettesíthetők lehetnek. Az előnyös poliimid CAS nyilvántartási száma 58698-66-1. A poliimid a Lenzing Corp. (Ausztria) cégtől P-84 és/vagy HP P-84 (nagy tisztaságú) márkanéven szerezhető be. Eljárhatunk úgy is, hogy fenil-indán-diamin bázisú polimert; például 62929-02-6 CAS nyilvántartási számú 5(6)-amino-1-(4'-amino-fenil)-1,3-trimetil-indánt használunk. Ennél az eljárásnál a polimert a Ciba-Geigy Corporation-től (Hawthorne, N.Y., US) "Matrimid 5218" márkanéven szerezhetjük be.

Úgy véljük, hogy a polimerben ismétlődő egység szerkezete az (V) általános képletnek felel meg.

A második lehetséges polimer előállítását az US 3.856.752 számú szabadalmi leírásban ismertetik.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható poliimid polimerek molekulatömege előnyösen körülbelül 30 000-125 000 dalton. Előnyösebbek a körülbelül 35 000-115 000 dalton molekulatömegű és különösen a körülbelül 40 000-105 000 dalton molekulatömegű polimerek.

Mint azt a fentiekben említettük, az üreges szálból készült membrán előállításánál nincs szükség adalékanyagok - például polivinil-pirrolidon, polietilén-glikol, glicerin, cellulóz és keményítő-származékok vagy amfoter, ikerionos, nemionos, anionos vagy kationos felületaktív anyagok - alkalmazására, hogy a membrán vérrel, vízzel és egyéb vizes oldatokkal érintkezve azonnal nedvesedjék és újra nedvesít-

hetőségét legalább 6-7, gőzzel vagy vegyszerekkel végzett sterilizálás után is megtartsa. Minthogy nincs további polimerre szükség ahhoz, hogy a keletkező szálát nedvesíthetővé tegyünk, a kicsapó oldatként használt oldószerek kiválasztása kritikus, mert befolyásolja a szál nedvességtartó képességét, szerkezetét és porozitását. Ezen túlmenően a polimerizált sűrű oldatban csökken az adalékok eliminációja és gyakorlatilag minden anyag, ami kilúgozható a keletkező szálból, a nyomokban levő kivonható szilárd és/vagy oxidálható anyag kivételével, kiválik az előállított szálból. Ezenkívül az előállított üreges szálból készült membrán szerkezeti integritása sokkal stabilabb az oldószer és/vagy anti-oldószerek és nem oldószerek eltávolítása után.

Kezdő lépésként a poliimid polimert oldószerben feloldjuk. Előnyös esetben ez az oldószer vízzel is elegyedő. A találmányhoz alkalmazható oldószerek példáulként megnevezzük a dimetil-formamidot (DMF), dimetil-szulfoxidot (DMSO), dimetil-acetamidot (DMA), N-metil-pirrolidont és ezek elegyeit, anélkül azonban, hogy az oldószereket ezekre korlátoznánk. Előnyös oldószer a DMF, amely egy protonmentes oldószer. Az üreges szál kívánt tulajdonságaitól függően kis mennyiségű anti-oldószert adhatunk kis mennyiségekben az alkalmazott primer oldószerhez. Ha a polimerképző oldathoz anti-oldószert adunk, ez a szálképzés során növeli a polimer kívánt kicsapódási jellemzőit. Így például 4-7 tömeg% ecetsav adagolással a szál egyenletes szivacs-szerkezetű, hézagmentes, a belső membrán fal és a külső membrán fal közötti teret kitöltő olyan légüres terek biztosíthatók, amelyek lehetővé teszik a nagy molekulatömegű molekulák áthatolását, ha a hézag áttöri a belső és/vagy külső membrán falát. Eljárhatunk úgy is, hogy ennek a problémának a megoldására a polimer oldathoz további, legfeljebb 25 tömeg% mennyiségű szilárd anyagot adunk. A homogén, szivacszerű szerkezet az itt leírt eljárással és készítményekkel is elérhető.

A 4. ábra a találmány szerinti, üreges szálból készült membrán keresztmetszetének Hitachi S-800 pásztázó elektron-

mikroszkóppal készített, 130x-os nagyítású képét mutatja be. A 4B. ábra a 4A. ábra megjelölt 4B területének 10x-es (1300x-os) nagyítású képe és a találmány szerinti, üreges szálból készült membrán 200 "egyenletes szivacs-szerkezet"-ét mutatja be. Az 5. ábra olyan 10 000x-es nagyítású képet mutat be, amely a találmány szerinti üreges szál keresztmetszetének a 210 külső falat és a 215 szivacsszerű belső szerkezetet bemutató, 45 °-os metszete. A legtöbb üreges szálból készült membránt jellemző 220 "lyukak" a 6A. (130x) és 6B. (1300x) ábrán láthatók. Ha a kész, üreges szálból készült membrán nem tartalmaz "lyukakat", mechanikailag erősebb, megnövelt diffúziósebességű szálakat kapunk.

Előnyösen körülbelül 15-25 tömeg%, előnyösebben körülbelül 16-20 tömeg%, a legelőnyösebb esetben körülbelül 17-19 tömeg% szálképző poliimid polimert dimetil-formamid oldószerben feloldunk. Ha 15 tömeg%-nál kevesebb poliimid polimert használunk, a képződött szálak nem lehetnek elég erősek ahhoz, hogy ellenálljanak a találmány szerinti nagy sebességű eljárás során alkalmazott feszültségeknek. Ezenkívül a szűrési és derítési jellemzők vizsgálati adatai nem reprodukálhatók, mert a szálak kívánt, egyenletes szivacs-szerkezete hiányzik. Továbbá a szálak falában található üregek gyengítő hatása következtében hiányzik a szálak integritása is.

A szerves oldószeres rendszerekben hosszabb láncú szilárd poliimideket használhatunk, ha a fonófej burkolatát, az adagolósort és a polimer-oldat tartályát melegítjük. Melegítéskor csökken a polimer-oldat viszkozitása, ezzel lehetőség nyílik az egyébként alkalmazhatatlan polimer-oldatok fonására is. A szakember által kiválasztott kicsapó oldat összetételétől függően a rendszer fűtése és/vagy hűtése is befolyásolhatja a képződő szálmembrán morfológiai és minőségi tulajdonságait.

A polimer-oldat viszkozitása Brookfield (LV) viszkoziméterben mérve 25 °C-on körülbelül 1500-5000 cps, előnyösen körülbelül 2000-4000 cps, különösen körülbelül

3500-3800 cps. A berendezés eltömődésének megelőzése céljából az oldatból szűréssel eltávolítjuk a benne levő részecskéket (szennyezések vagy feloldatlan komponensek).

A polimer oldatot a cső-a-nyílásban fonófej külső, gyűrűalakú nyílásán át nyomatjuk ki. A fonófej csövébe vezetjük a kicsapó oldatot. A kicsapó oldat a polimernek megfelelő oldószert és a polimert nem-oldó oldószert vagy a nem-oldó oldószerek elegyét tartalmazza. A kicsapó oldat összetétele kritikus, mivel befolyásolja a szál porozitását, az egyenletes szivacs-szerkezet kialakulásának mértékét, a deríthetőséget, a húzószilárdságot, a falvastagságot, a szál belső és külső átmérőjét és a folyási tulajdonságait.

Például, amilyen mértékben nő az oldószer polimerre vonatkoztatott, tömeg%-ban kifejezett mennyisége, úgy romlik a polimer képződés és "üvegszerű", gyengébb szerkezet jön létre, és egyre nehezebb a szál "húzása". Ellenkező esetben, amilyen mértékben csökken az oldószer polimerre vonatkoztatott, tömeg%-ban kifejezett mennyisége és nő a víz és/vagy egyéb nem-oldószer polimerre vonatkoztatott, tömeg%-ban kifejezett mennyisége, a szál szerkezetében lyukak jelennek meg, amelyek lehetővé tehetik a nagy molekulatömegű molekulák áthaladását a szálon, ha azok átjutottak a külső membránfalán. Ez jobban látható a 7. ábrán, amely 130x-os nagyításban ábrázolja a szál keresztmetszetét a 221 lyukakkal együtt, amelyek akkor jönnek létre, ha olyan kicsapó oldatot használunk, amelyben a nem-oldó oldószer polimerre vonatkoztatott, tömeg%-ban kifejezett mennyisége nő. Ezen túlmenően, amint a víz és/vagy más, nem-oldó oldószer polimerhez viszonyított mennyisége nő, a szál külső falának pórus-sűrűsége alacsony és kis áteresztőképességű, tömörebb zárású belső fal jön létre. Ennek alapján a szakemberek könnyen megérthetik, hogy a kicsapó oldat összetételének megválasztása kritikus.

Az üreges szálból készült, vér-dialízishez, valamint vízsűrőkben, autológias vérsűrőkben és plazmasűrőkben használatos membránokhoz felhasználható szálak előállítására használt kicsapó oldat összetételét mutatja az I. táblázat.

I. táblázat

	Előnyös	Előnyösebb	Legelőnyösebb
Oldószer a polimerre számítva	50-99 t%	60-95 t%	75-90 t%
Víz	35- 1 t%	30- 5 t%	20-10 t%
Nem-oldó-ol- dószer a poli- merre számítva	15- 0 t%	10- 0 t%	5- 0 t%

A kicsapó oldatok összeállítására a gyakorlati szakemberek számára csupán javaslat a fenti táblázat. Valójában a gyakorlati szakember döntheti el, hogy előnyös-e számára az "előnyös"-nek nevezett tartományban dolgozni az egyik komponens és a "legelőnyösebb" tartományban a másik komponens esetén. Ezenkívül attól függően, hogy a szakember melyik kicsapó oldat-összetételt választja, a kívánt jellemzőkkel rendelkező szálnak megfelelően variálhatja a polimer oldat szilárd összetevőjének a mennyiségét.

A kicsapó oldathoz használt víz lehet csapvíz, ionmentes víz vagy a fordított ozmózis során keletkező víz. Előnyös, ha a vizet első lépésben fordított ozmózis eljárással kezeljük.

Amint azt már az előzőekben megállapítottuk, a kicsapó oldathoz használt oldószer (amely a polimert oldja) dimetil-formamid (DMF), dimetil-szulfoxid (DMSO), dimetil-acetamid (DMA), N-metil-pirrolidon és ezek keveréke lehet. Előnyös az, ha az oldószer megegyezik a polimer szál előállításához alkalmazott oldattal. Előnyösebb, ha az oldószer DMA, vagy DMF. A legalkalmasabb oldószer a DMF.

A további - sótartalmú vagy sómentes - oldószer vagy nem-oldó oldószer kombinációkat is használhatunk, amennyiben

azok dimetil-formamiddal, dimetil-szulfoxiddal, dimetil-acetamiddal, N-metil-pirrolidonnal és ezek keverékeivel elegyíthetők. A kicsapó oldatokban használható nem-oldó oldószerek (a polimerre nézve) példái az ecetsav, izopropilalkohol, víz, glicerín, ecetsavanhidrid és etil-alkohol, ez a felsorolás azonban nem korlátozza az alkalmazható oldószerek körét.

A kicsapó oldatban levő víz és egyéb nem-oldó oldószerek (például alkohol) aránya befolyásolja az üreges szálból készült membrán morfológiai, derítő, permeabilitási és szelektivitási tulajdonságait. Közelebbről, ha a kicsapó oldat egyáltalán nem tartalmaz a polimert oldó oldószert, az a szál falában apró pórusok keletkezéséhez, valamint kisebb áteresztőképességhez vezet. Továbbá, ebben a membránt előállító eljárásban a kicsapó oldat nyilvánvalóan fontos összetevője a víz.

Minthogy a víz adagolás befolyásolja az előállított membrán működési jellemzőit, általában előnyös, ha a kicsapó oldat a szál megfelelő működési jellemzőinek biztosítása céljából körülbelül 1-35 tömeg% vizet tartalmaz. Körülbelül 10 tömeg%-nál kevesebb víztartalom esetén a polimer oldat túl lassan válik ki és megnövelt pórusméretű szál keletkezik. Ez a vízsűrűk előállítására alkalmas szálak előállításánál kívánatos, de nem kívánt például a dialízishez alkalmazott szűrők előállítására használt szálak esetén. Körülbelül 35 tömeg%-nál magasabb víztartalom esetén viszont a szál külső részén nagyobb pórusűrűség jön létre és a belső fal nagyobb tömörsége miatt áteresztőképessége általában csökken. Azonban, ha a víz aránya 1 és 35 tömeg% közé esik, nagyobb egyenletességet tapasztalunk a kívánt szivacszerű szerkezetben és az üreges szálból előállított membránt a teljes likacs-mentesség jellemzi. Ez az egyenletesség az összes szűrőtípushoz viszonyítva sokkal egyenletesebb átáramlást, valamint dialízisnél történő alkalmazás esetén a molekula visszatartás sokkal szigorúbb ellenőrzését teszi lehetővé.

Legelőször az erősen poláros polimert DMF-ben

felhígítjuk. Az üreges szál elérendő tulajdonságaitól és jellemzőitől függően kismennyiségű, víztől eltérő, nem-oldó oldószert (a polimert nem oldó oldószert) (anti-oldószereknek is nevezzük) is adagolhatunk tiszta DMF oldószer helyett. Ez növelheti a szálképzés során a polimer kiválását. Így például a polimer/DMF oldathoz adott 4-7 tömeg% jégecet hatására nő a képződő szál szivacs-szerkezetének egyenletessége, továbbá a szálra teljes lyuk-mentesség jellemző.

A sűrű polimer oldatot szivattyúzzuk, leszűrjük és a cső-a-nyílásban fonófej külső, gyűrűalakú nyílásába vezetjük. Ugyanakkor a kicsapó oldatot a fonófej belső, koaxiális csövébe nyomatjuk. Majd a két oldatot úgy vezetjük ki a fonófejből, hogy a sűrű polimer hengeres burokként fogja körül a belsőjében elhelyezkedő kicsapó oldatot. A fonófej hőmérsékletét előnyösen körülbelül 5-85 °C-on, előnyösebben körülbelül 15-25 °C-on, a legelőnyösebben körülbelül 22 °C értéken tartjuk. A sűrű polimer oldatot körülbelül 0-1400 kPa, előnyösebben körülbelül 140-1000 kPa, legelőnyösebben körülbelül 350-850 kPa nyomáson tartjuk. Az eljárás egy előnyös kiviteli alakja szerint a sűrű polimert egy körülbelül 460-1016 μm külső átmérőjű és körülbelül 200-280 μm belső átmérőjű gyűrűalakú nyíláson vezetjük át.

Ugyanakkor körülbelül 0-1000 kPa, előnyösen körülbelül 0-100 kPa, legelőnyösebben körülbelül 1-20 kPa nyomással vezetjük át a fonófej csövén a kicsapó oldatot. Egy előnyös foganatosítási mód szerint a kicsapó oldatot vagy hígító oldatot egy lényegében körülbelül 254 μm külső átmérőjű és lényegében körülbelül 100-127 μm belső átmérőjű csövön vezetjük át.

Az eljárás egyik előnyös foganatosítási módja szerint olyan üreges szál előállítása esetén, amelynek a külső átmérője körülbelül 380 μm és a belső átmérője körülbelül 280 μm , a sűrű polimert lényegében körülbelül 1,0-10 ml/perc, előnyösen körülbelül 2-5 ml/perc, a legelőnyösebb esetben körülbelül 3-4,5 ml/perc sebességgel juttatjuk a fonófejbe, a kicsapó oldatot pedig legalább körülbelül

1,0-10 ml/perc, előnyösen körülbelül 2-5 ml/perc, legelőnyösebben körülbelül 2-3 ml/perc sebességgel. A fonófejet úgy állítjuk be, hogy a szál előállítását a fluidum áramlása vezérelje és a fonófejből történő kilépés pedig gravitációs úton történjék. A szál kilépése a szerszámból, gravitációs úton történő húzása, valamint a sebesség felvétele előnyösen közel függőleges irányban, lefelé megy végbe.

Abból a célból, hogy a találmány szerinti eljárás megvalósításakor megfelelő szálakat állítsunk elő, lamináris fluidum áramlást kell fenntartani mind a fonófejen belül a polimer oldat számára, mind a kicsapó oldat számára, amely közreműködik a képződött szál kicsapásában. Ha a fonófejben, különösen a sűrű polimert továbbító csatornában turbulens áramlás jön létre, gázfészkek alakulhatnak ki és végső fokon nagy lyukak jöhetnek létre a fonott szálban. A fluidumban kialakuló turbulens áramlás a szálakban is lyukak kialakulásához vezethet.

A fonófej dimenzióinak a szemléltetésére szolgálnak a sűrű polimer vezetésére szolgáló gyűrűalakú nyílás és a hígító vagy kicsapó oldat vezetésére szolgáló koaxiális csőszerű nyílás méretarányai. Az egyik hasznos méretarány a gyűrűalakú nyílás és a csőalakú nyílás keresztmetszeti területének aránya. Előnyös esetben ez az arány körülbelül 1:1-nél nagyobb, előnyösebb esetben körülbelül 3:1 és 25:1 közötti, a legelőnyösebb esetben a gyűrűalakú nyílás és a csőalakú nyílás keresztmetszeti területének aránya körülbelül 4:1 és 15:1 közötti.

Másik hasznos méretarány a gyűrű vastagságának és a cső belső átmérőjének az aránya. Ez az arány előnyösen körülbelül 1:1-nél nagyobb, előnyösebb esetben körülbelül 1,5:1 és 7:1 közötti, a legelőnyösebb esetben a gyűrű vastagságának és a cső belső átmérőjének az aránya körülbelül 2:1 és 6:1 közötti.

A harmadik hasznos méretarány a gyűrűalakú nyílás külső átmérőjének és a cső belső átmérőjének az aránya. Előnyös esetben ez az arány körülbelül 2:1-nél nagyobb, előnyösebb esetben körülbelül 3:1 és 10:1 közötti, a legelőnyösebb

esetben a gyűrűalakú nyílás külső átmérőjének a cső belső átmérőjéhez viszonyított aránya körülbelül 4:1 és 8:1 közötti.

Amint a szál kilép a fonófejből, lényegében függőleges irányban körülbelül 0,1-10 m, előnyösen 0,5-2,0 m, a legelőnyösebb esetben körülbelül 0,5-1,5 m távolságra leereszkedik. Ez lehetővé teszi, hogy a kicsapó oldat lényegében kicsapja a polimert a gyűrűalakú sűrű polimer oldatban, szilárd kapilláris szálacskákat képezve még a hűtő oldatba való bemerítés előtt. A fonófej és a hűtőfürdő között a szál levegőn, speciális relatív nedvességtartalmú levegőn, különleges légkörön, például levegő vagy speciális relatív nedvességtartalmú levegő és valamilyen gáz elegyén, közömbös gázon vagy ezek elegyén halad át. A gyártás megkönnyítése és jó minőségű szál előállítására céljából a szálat 0 - 100 °C hőmérsékleten, előnyösen 5 - 50 °C hőmérsékleten, a legelőnyösebb esetben 15 - 25 °C hőmérsékleten tartott levegőn vezetjük át. A levegő relatív nedvességtartalmát előnyösen lényegében körülbelül 10-99 %, előnyösebben lényegében körülbelül 20-80 %, a legelőnyösebb esetben lényegében körülbelül 40-65 % értéken tartjuk. Ez a gáz halmazállapotú atmoszféra viszonylag mozdulatlan vagy fluid áramlású lehet. Előnyös esetben az áramlási sebesség megfelelő ahhoz, hogy 30 percenként a levegőmennyiség a fonás környezetében teljesen kicserélődhessen. Az eljárás egyik előnyös fogantatási módja szerint a gáz áramlási sebessége körülbelül 10 liter/perc. Egy másik fogantatási mód szerint szálat közvetlenül a hűtőfürdőbe vezethetjük.

A szálat egy vizet és 0-10 tömeg% egyéb anyagot tartalmazó tartályba merítjük. Ebben az esetben is a víz lehet csapvíz, ionmentes víz vagy fordított ozmózissal kapott víz. A hűtőfürdő hőmérséklete előnyösen körülbelül 0 és 100 °C közötti, előnyösebb esetben körülbelül 15 és 45 °C közötti, a legelőnyösebb esetben körülbelül 35 °C. A víz hőmérséklete közvetlenül befolyásolja a szál működését. Az alacsonyabb hőmérséklet csökkentheti a kialakuló szál fluxusát. A hűtőfürdő hőmérsékletét növelve növelhetjük a

szál fluxusát.

A szálát előnyösen körülbelül 0,1-10 másodperc, előnyösebben körülbelül 0,1-5 másodperc, legelőnyösebben körülbelül 1 másodperc időtartamra merítjük a hűtőfürdőbe. Ez a tartózkodási idő lehetővé teszi, hogy a poliimid polimer teljesen kiváljon és mikropórusos üreges szállá alakuljon.

A hűtőfürdő után a szálát a oldószer maradványának az eltávolítása céljából tovább öblíthetjük. Az öblítést vízfürdős berendezésben hajthatjuk végre. Előnyösen a további öblítést körülbelül 0-100 °C hőmérsékletű, előnyösebben körülbelül 15-45 °C hőmérsékletű, legelőnyösebben körülbelül 35 °C hőmérsékletű vízfürdőben végezzük. Ezután a szálát csévére tekercseljük. A tekercselő cséve a fonófejből kilépő szál sebességéhez viszonyítva előnyösen körülbelül 90-150 %-os sebességgel forog, vagy másképp kifejezve, körülbelül 45-70 m/perc sebességgel. Előnyösebb esetben a csévélés sebessége lényegében megegyezik a gyártási sebességgel. Más szavakkal, a szálát megfelelő sebességgel csévéljük ahhoz, hogy (i) a kívánt méretű szál keletkezzék és (ii) megfelelő szálfeszítést alkalmazzunk, így a szál feszes maradjon a cséve vezetőben, a környező levegőáramlások ne befolyásolják, vagyis ne legyen "megnyúlás".

Ezután a szálát bármilyen alkalmas eljárással megszáráshatjuk, így például levegővel, hővel, vákuumban vagy ezek kombinációjával. Ezt követően az üreges szálát további feldolgozásnak vethetjük alá, például javított teljesítményű vérdializáló szűrőbetéteket, vér-szűrőket, vízsűrőket, stb. állíthatunk elő.

Így például 30 ml/perc folyási sebességnél általában legalább körülbelül 225 ml/perc tisztítási sebesség érhető el karbamidra; legalább körülbelül 200 ml/perc kreatininra; és legalább körülbelül 125 ml/perc B₁₂ vitaminra vonatkozóan. A találmány szerinti szűrőkkel elérhető áramlási sebesség előnyösen 500 ml/óra/Hgmm/m²-nél nagyobb, előnyösebb esetben 500 és 1000 ml/óra/Hgmm/m² közötti, a

legelőnyösebb esetben 1000 ml/óra/Hgmm/m² fölötti. A BSA szűrési együttható előnyösen körülbelül 0,01-nél alacsonyabb, a legelőnyösebb esetben körülbelül 0,0. A mioglobinszűrési együtthatója körülbelül 0,65 és 1,0 közötti. A találmány szerinti eljárással előállított szálak jellemző tisztítási sebesség adatai az alábbiak.

Áramlási sebesség	Karbamid	Kreatinin	Foszfát	B12	Cyto C
200 ml/m	175-200	165-200	155-195	110-130	125-185
300 ml/m	225-290	200-270	170-250	125-150	140-265
400 ml/m	250-320	215-305	195-280	125-160	150-255

Az alábbi példák a találmány bemutatására szolgálnak, de a találmány alkalmazási területe nem csak ezekre korlátozódik.

1. példa

17,5 tömeg% P-84-et dimetil-formamidban feloldva sűrű polimer oldatot készítünk. Az anyagot leszűrjük, majd 4,50 ml/perc sebességgel 24 °C hőmérsékleten cső-a-nyílásban fonófejbe nyomatjuk. Ezzel egyidőben 80 tömeg% dimetil-formamidból és 20 tömeg% fordított ozmózissal ionmentesített vízből keveréssel kicsapó oldatot állítunk elő, amelyet szűrés után 24 °C-on 2,75 ml/perc sebességgel a fonófejbe vezetünk.

A sűrű polimer oldatot a fonófej külső, gyűrűalakú - körülbelül 560 µm külső méretű és körülbelül 254 µm belső méretű - nyílásán vezetjük át. A kicsapó oldatot a gyűrűalakú nyílás belsejében elhelyezett, körülbelül 127 µm belső átmérőjű, csőalakú nyíláson vezetjük keresztül. A fonófej hőmérsékletét 24 °C-on tartjuk. A fonófej lefelé kibocsátja a polimer oldatot és a kicsapó oldatot a környezetbe, a körülbelül 1,5 m-re elhelyezett, 32 °C hőmérsékleten tartott hűtőfürdőbe. A képződött szálát 70 m/perc sebességgel csévére tekercseljük. Ezután a szálát a

csévérdől eltávolítjuk, vágjuk, kötegeljük, 32 °C-os vízfürdőben 10 órán át áztatjuk, megszárítjuk és vizsgálatnak vetjük alá.

1. Kísérleti eredmények

Az 1. példában bemutatott eljárás szerint előállított szálból készült membrán szűrési együtthatója albuminra 0,0, mioglobinra 0,82 és inulinra 1,0. Ezeknek a szálaknak meglepő előnye, hogy magas szűrési együtthatójuk van közepes méretű (molekulatömegük körülbelül 5000-25 000 dalton) molekulákra, így a B₂ mikroglobulinokra és a mioglobinokra.

Áramlási sebesség	Karbamid	Kreatinin	Foszfát	B12	Cyto C
200 ml/m	179,4	164,9	156,5	125,1	129,9
300 ml/m	225,0	198,5	182,6	140,2	143,0
400 ml/m	244,8	212,5	208,7	149,3	146,8

2. példa

A szál előállítási eljárása megegyezik az 1. példában leírtakkal, kicsapó oldatként 81 tömeg% DMF-ből és 19 tömeg% ionmentes vízből készített oldatot használunk.

2. Kísérleti eredmények

Az előállított szálból készített membránok szűrési együtthatója albuminra 0,0, mioglobinra 0,79 és inulinra 1,0.

Áramlási sebesség	Karbamid	Kreatinin	Foszfát	B12	Cyto C
200 ml/m	188,1	178,3	166,7	119,8	156,9
300 ml/m	249,6	223,4	212,5	136,6	178,7
400 ml/m	281,5	246,7	233,5	139,6	184,0

3. példa

Az 1. példában alkalmazott eljárást ismételjük meg, 17 tömeg% P-84 poliimid polimert és 83 tömeg% DMF-et használva. A kicsapó oldat 81 tömeg% DMF-et és 19,0 tömeg% ionmentes vizet tartalmaz. A szűrési együttható albuminra és inulinra vonatkozóan megegyezik a fenti 1. és 2. példában megadott adatokkal, mioglobinnal vonatkozóan 0,77.

3. Kísérleti eredmények

Vér áramlás	Karbamid	Kreatinin	Foszfát	B12	Cytochrom C
200 ml/m	190,7	178,4	166,7	124,8	162,9
300 ml/m	255,2	232,45	228,0	141,5	185,7
400 ml/m	287,3	256,9	240,0	145,3	188,8

4. példa

Vízszűrő előállítására alkalmas szálát állítunk elő az alábbi módon. A sűrű polimer oldatot 19,0 tömeg% Matrimid 5218 81,0 tömeg% DMF-ben való feloldásával állítjuk elő. Az anyagot leszűrjük, majd 2,9 ml/perc sebességgel 23 °C hőmérsékleten cső-a-nyílásban fonófejbe nyomatjuk. Ezzel egyidőben 85,5 tömeg% dimetil-formamidból és 14,5 tömeg% vízből keveréssel kicsapó oldatot állítunk elő, amelyet szűrés után 23 °C-on 3,0 ml/perc sebességgel a fonófejbe vezetünk.

A sűrű polimer oldatot a fonófej külső, gyűrűalakú, 940 µm külső átmérőjű és 254 µm belső átmérőjű nyílásán vezetjük át. A kicsapó oldatot a gyűrűalakú nyílás belsejében elhelyezett, körülbelül 127 µm belső átmérőjű, csőalakú nyíláson vezetjük keresztül. A fonófej hőmérsékletét körülbelül 23 °C-on tartjuk. A fonófej lefelé kibocsátja a polimer oldat és a kicsapó oldat oszlopát, a körülbelül 0,81 m-re elhelyezett, 35°C hőmérsékleten tartott hűtőfürdőbe. A képződött szálát körülbelül 45 m/perc sebességgel csévére tekercseljük. Majd a vágott szálkötegeket 46 °C-os

vízfürdőben 16 órán át áztatjuk. A szálkötegeket megszáritjuk és vizsgálatnak vetjük alá. $0,05 \text{ m}^2$ vizsgált szálfonadék vízáteresztő képességét 34 kPa nyomáson 500 ml/óra/Hgmm/ m^2 -nek találtuk.

5. példa

Plazmaszűrőkhöz használatos szálakat állítunk elő az alábbi módon. A szál előállítását a 25. példában leírt módon végezzük, 16,75 tömeg% P-84 polimerből és 83,25 tömeg% DMF-ből készült sűrű polimer oldat alkalmazásával. A kicsapó oldat 85,5 tömeg% DMF-t és 14,5 tömeg% ionmentes vizet tartalmaz. A szál szűrési együtthatója 0,1 %-os fluoreszcein-izotiocianát-dextrán (Sigma) - molekulatömege körülbelül 500 000 Dalton - alkalmazása esetén 0,65. Vízáteresztő képessége 900 ml/óra/Hgmm/ m^2 -nél magasabb.

6. példa

Vízsűrőkhöz használatos szálakat állítunk elő az alábbi módon. A sűrű polimer oldatot 16,75 tömeg% P-84 polimer 83,25 tömeg% DMF-ben való feloldásával állítjuk elő. Az anyagot leszűrjük, majd 4,5 ml/perc sebességgel 23°C hőmérsékleten cső-a-nyílásban fonófejbe nyomatjuk. Ezzel egyidőben 85,5 tömeg% DMF-ből és 14,5 tömeg% vízből keveréssel kicsapó oldatot állítunk elő, amelyet szűrés után 23°C -on 3,0 ml/perc sebességgel a fonófejbe vezetünk.

A szálakat a továbbiakban a 4. példában leírt módon állítjuk elő. A fenti eljárással előállított szálakból készült vízsűrő ($1,5 \text{ m}^2$ felületű szál) vízáteresztő képességét vizsgáljuk. 59 kPa nyomáson a szál vízáteresztő képessége $1.020 \text{ ml/óra/Hgmm/m}^2$. 69 kPa esetén a szűrő vízáteresztő képessége $1.320 \text{ ml/óra/Hgmm/m}^2$.

7. példa

Vízsűrőkhöz használatos szálakat állítunk elő az alábbi módon. A sűrű polimer oldatot 15,2 tömeg% P-84 polimer 79,80 tömeg% DMF és 5,0 tömeg% jégcet elegyében történő feloldásával állítjuk elő. Az anyagot leszűrjük,

majd 4,1 ml/perc sebességgel cső-a-nyílásban fonófejbe nyomatjuk. 50 tömeg% DMF-ből és 50 tömeg% jégacetből kicsapó oldatot állítunk elő, amelyet szűrés után 4,5 ml/perc sebességgel a fonófejbe vezetünk.

A sűrű polimer oldatot a fonófej külső, gyűrűalakú - körülbelül 737 μm külső méretű és körülbelül 254 μm belső méretű - nyílásán vezetjük át. A kicsapó oldatot a gyűrűalakú nyílás belsejében elhelyezett - körülbelül 127 μm belső átmérőjű - csőalakú nyíláson vezetjük keresztül. A kivált szálát fordított ozmózis hűtőfürdőben lehűtjük és 49 m/perc sebességgel felcsévéljük.

Vízáteresztőképesség

A fenti 1-7. példákban előállított összes szál vízáteresztőképességét (fluxus) kiértékeljük az alábbi módon. A vizet vízszintes szűrőberendezésbe befogott vizsgálandó szálon vezetjük át. A berendezés bemeneti oldalán található ultraszűrő nyílást lezárjuk. Az összes bemeneti és kimeneti nyílásoknál nyomásmérőket helyezünk el. Miközben az egységen víz áramlik át, a szűrő kimeneti oldalán a szálakon átáramló szűrlet áramlásának a növelése érdekében ellennyomást alkalmazunk. A 10 %-os, 50 %-os és 80-100 %-os ultraszűrlet áramlásnál három ponton adatokat veszünk fel és kiszámítjuk a transzmembrán nyomást (TMP). A TMP-t az ultraszűrlet áramlás függvényében ábrázoljuk és a görbe meredekségét használjuk fel a fluxus vagy vízáteresztőképesség meghatározására. Amint azt már az előbbiekben is említettük, az összes fenti szál, amely vízsűrőként, vérsűrőként és dializáló szűrőként használható, vízáteresztőképessége 500 ml/óra/Hgmm/m²-nél magasabb.

Endotoxin vizsgálat

Lényegében az 1-7. példákban leírtak szerint előállított szűrőberendezéseket vizsgáltuk magas áramlási sebességeknél, két liter, 15EU/ml endotoxint tartalmazó hidrogén-karbonát oldat alkalmazásával. Többszöri átbocsátás után sem jutott át endotoxin.

Az endotoxin oldatot 0,25 ml endotoxin (a kontroll standard endotoxin, ch.sz. 47, 25 mcg/ml endotoxint tartalmaz, beszerezhető az Associates of Cape Cod, MA, US cégtől) hidrogén-karbonát oldatban történő feloldásával állítottuk elő. 11,35 liter hidrogén-karbonát oldatot saját készítésű tömény hidrogén-karbonát por megfelelő mennyiségű fordított ozmózissal előállított vízzel történő összekeverésével állítottuk elő. A vizsgálathoz használt limulus amebocyte lizátum érzékenysége 0,06 EU/ml.

A vizsgált a hidrogén-karbonát nem tartalmazott endotoxint. Az endotoxint tartalmazó hidrogén-karbonát vizsgálata a kilencedik kétszeres hígítású kémcsőben (256x) mutatott pozitív eredményt, az endotoxin koncentráció 15,4 és 30,7 közé esett.

A vizsgálandó oldatot két-literes palackból vezettük vissza a körfolyamatba. A vizsgálandó oldatot egy Sarns-féle, 3397 sorozatszámú, 5M6002 jelű szállítható szivattyú segítségével juttattuk át a szűrőegységen.

4. Kísérleti eredmények

Endotoxin vizsgálat

Idő	Észlelt endotoxin szint	
	szűrés után	szűrés előtt
1 perc	nincs (max.0,06 EU/ml)	15,4
5 perc	nincs	0,96 EU/ml
30 perc	nincs	nincs
60 perc	nincs	nincs

5. Kísérleti eredmények

Endotoxin vizsgálat

Idő	Észlelt Endotoxin szint	
	szűrés után	szűrés előtt
1 perc	nincs (max. 0,06 EU/ml)	
5 perc	nincs	0,49 EU/ml
30 perc	nincs	nincs
60 perc	nincs	nincs
120 perc	nincs	nincs

Bár bemutattuk a találmány előnyös kiviteli alakjait, megjegyezzük, hogy a találmányon számos változtatás hajtható végre anélkül, hogy a találmány szellemétől eltérnénk. Ezek a megoldások szintén a találmány oltalmi körébe tartoznak.

Szabadalmi igénypontok

1. Aszimmetrikus, mikropórusos, üreges szálból készült membrán, amely poliimid polimert tartalmaz, ahol a poliimid polimer molekulatömege körülbelül 30.000 és körülbelül 125.000 dalton közötti és az üreges szálból készült membrán belső átmérője körülbelül 280 μm , külső átmérője körülbelül 380 μm és pórusmérete körülbelül 0,001 és 0,5 μm közötti.

2. Az 1. igénypont szerinti üreges szálból készült membrán, ahol a poliimid polimer egy (I) általános képletnek megfelelő szerkezetű polimer, ahol az R csoportok 10-90 %-a (II) általános képletű csoport és a fennmaradó R csoportok (III) vagy (IV) általános képletű csoportok.

3. Az 1. igénypont szerinti, üreges szálból készült membrán, ahol a poliimid polimer egy (V) általános képletnek megfelelő szerkezetű polimer.

4. Az 1. igénypont szerinti, üreges szálból készül membrán, ahol a membrán vízáteresztő képessége legalább 500 ml/óra/Hgmm/m².

5. Aszimmetrikus, mikropórusos, poliimid polimerből álló üreges szálból készült membrán, amely (I) általános képletnek megfelelő szerkezetű poliimid polimer, ahol az R csoportok 10-90 %-a (II) általános képletű csoport és a fennmaradó R csoportok (III) vagy (IV) általános képletű csoportok és 200 ml/perc vér áramlási sebességnél az üreges szálból készült membrán tisztítási sebessége karbamid esetén 175-190 ml/perc, kreatinin és foszfor esetén 150-180 ml/perc, B₁₂ vitamin esetén körülbelül 88-125,1 ml/perc és Cytochrom C esetén körülbelül 125-165 ml/perc 1,25 m² aktív felületű szálra vonatkoztatva; és a szűrési együttható albumin esetén 0,01-nél kisebb, mioglobulin esetén körülbelül 0,65-1,0 és inulin esetén 1,0.

6. Az 1. és 5. igénypont szerinti, üreges szálból készült membrán, ahol a szál 40 m/perc-nél nagyobb csévélési sebességet is képes elviselni.

7. Az 1. igénypont szerinti, üreges szálból készült membrán, ahol a membrán újra nedvesedik körülbelül hat sterilizálás alatt a fluxust legalább 500 ml/óra/Hgmm/m² értéken tartva és a szál 0,0 % hidrofil polimer, nemionos, anionos vagy amfoter felületaktív anyag nedvesítőszer adalékot tartalmaz.

8. Eljárás aszimmetrikus, mikropórusos, üreges szálból készült membrán előállítására, azzal jellemezve, hogy

(a) körülbelül 15-25 tömeg%, a polimernek megfelelő oldószerben feloldott, erősen poláros poliimid polimerből készített polimer oldatot, amelynek a viszkozitása körülbelül 1500-5000 cps, gyűrűalakú folyadék előállítása céljából egy cső-a-nyílásban fonófej külső gyűrűalakú nyílásán vezetünk keresztül, ahol a cső-a-nyílásban fonófej egy belső csővel van ellátva, a belső cső és az említett külső gyűrűalakú nyílás keresztmetszete olyan, hogy a külső gyűrűalakú nyílás és a belső cső keresztmetszeti területének az aránya körülbelül 3:1 és 25:1 közötti;

(b) ezzel egyidőben a fonófej belső csövén át, a gyűrűalakú folyadék közepébe lamináris fluid áramlású kicsapó oldatot juttatunk, amely körülbelül

(i) 99-65 tömeg%, a polimernek megfelelő oldószert és

(ii) 1-35 tömeg%, a polimert nem oldó oldószert tartalmaz,

ahol a kicsapó oldat reakcióba lép a polimer oldattal, így gyűrűalakú polimer csapadék válik ki;

(c) a gyűrűalakú polimer csapadékot függőleges irányban 0,5-2,0 m hosszan levegőből, 10-kb.99% relatív nedvességtartalmú levegőből, közömbös gázból vagy ezek elegyéből álló téren vagy megnövelt nyomású téren vezetjük át;

(d) üreges szál kialakítása céljából a gyűrűalakú polimer csapadékot körülbelül 15-45 °C hőmérsékleten tartott fürdőben hirtelen lehűtjük; és

(e) az üreges szálát körülbelül 40-70 m/perc sebességgel felcsévéljük.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szerves oldószert dimetil-formamid, dimetil-szulfoxid, dimetil-acetamid, N-metil-pirrolidon és ezek elegyei közül választjuk.

10. A 8. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a polimert oldó oldószer dimetil-formamid.

11. A 9. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az oldószer dimetil-formamid.

12. A 8. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kicsapó oldat

(i) 75-90 tömeg%, a polimert oldó oldószerből;

(ii) 20-10 tömeg% vízből; és

(iii) 5-0 tömeg% további, a polimert nem oldó oldószerből áll.

13. A 12. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az oldószer dimetil-formamid.

14. A 12. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a nem-oldó oldószer izopropanol.

15. A 8. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a poliimid polimer egy (I) általános képletnek megfelelő szerkezetű polimer, ahol az R csoportok 10-90 %-a (II) általános képletű csoport és a fennmaradó R csoportok (III) vagy (IV) általános képletű csoportok.

16. A 8. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve,

hogy a poliimid polimer egy (V) általános képletnek megfelelő szerkezetű polimer.

17. A 8. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kicsapó oldat körülbelül 81 tömeg% dimetil-formamidot és 19 tömeg% vizet tartalmaz.

18. A 8. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kicsapó oldat körülbelül 85 tömeg% dimetil-formamidot és 15 tömeg% vizet tartalmaz.

19. A 8. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kicsapó oldat körülbelül 85,5 tömeg% dimetil-formamidot és 14,5 tömeg% vizet tartalmaz.

20. A 8. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kicsapó oldat körülbelül 50 tömeg% dimetil-formamidot és 50 tömeg% vizet tartalmaz.

21. A 8. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a polimer oldat körülbelül 15 tömeg% poliimid polimerből, körülbelül 80 tömeg% dimetil-formamidból és 5,0 tömeg% jégecetből áll.

22. Eljárás aszimmetrikus, üreges szálból készült membrán előállítására, azzal jellemezve, hogy

(a) körülbelül 16-18 tömeg%, a polimernek megfelelő oldószerben feloldott, erősen poláros poliimid polimerből készített polimer oldatot, amelynek a viszkozitása körülbelül 1500-5000 cps, gyűrűalakú folyadék előállítása céljából egy cső-a-nyílásban fonófej külső gyűrűalakú nyílásán vezetünk keresztül,

(b) ezzel egyidőben a fonófej belső csövén át, a gyűrűalakú folyadék közepébe lamináris fluid áramlású kicsapó oldatot juttatunk, amely

(i) körülbelül 80 tömeg%, a polimernek megfelelő oldószert és

(ii) körülbelül 20 tömeg%, a polimert nem oldó oldószert tartalmaz,
 ahol a kicsapó oldat reakcióba lép a polimer oldattal, így gyűrűalakú polimer csapadék válik ki;

(c) a gyűrűalakú polimer csapadékot függőleges irányban 0,5-2,0 m hosszan levegőből, 10-kb.99 % relatív nedvességtartalmú levegőből, közömbös gázból vagy ezek elegyéből álló téren vagy megnövelt nyomású téren vezetjük át;

(d) üreges szál kialakítása céljából a gyűrűalakú polimer csapadékot körülbelül 15-45 °C hőmérsékleten tartott fürdőben hirtelen lehűtjük; és

(e) az üreges szálát körülbelül 40-70 m/perc sebességgel felcsévéljük,
 ahol az üreges szálból készített membrán egyenletlen porózus, mentes a lyukaktól és vízáteresztőképessége legalább 500 ml/óra/Hgmm/m².

23. A 22. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a poliimid polimer egy (I) általános képletnek megfelelő szerkezetű polimer, ahol az R csoportok 10-90 %-a (II) általános képletű csoport és a fennmaradó R csoportok (III) vagy (IV) általános képletű csoportok.

24. A 22. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a poliimid polimer egy (V) általános képletnek megfelelő szerkezetű polimer.

A meghatalmazott

GÖDÖLLE, KÉKES, Mészáros & SZABÓ
 Szabadalmi és Védjegy Iroda
 1024 Budapest, Keleti Károly u. 13/b
 Mészáros Enikő
 szabadalmi ügyvivő

7 rap.

6 ábra + I-V ~~alt.~~ alt. képlet

7 alt. ábrák : 1 ábra

I alt. képlet
 V - " -

31 + 7 = 38.0.

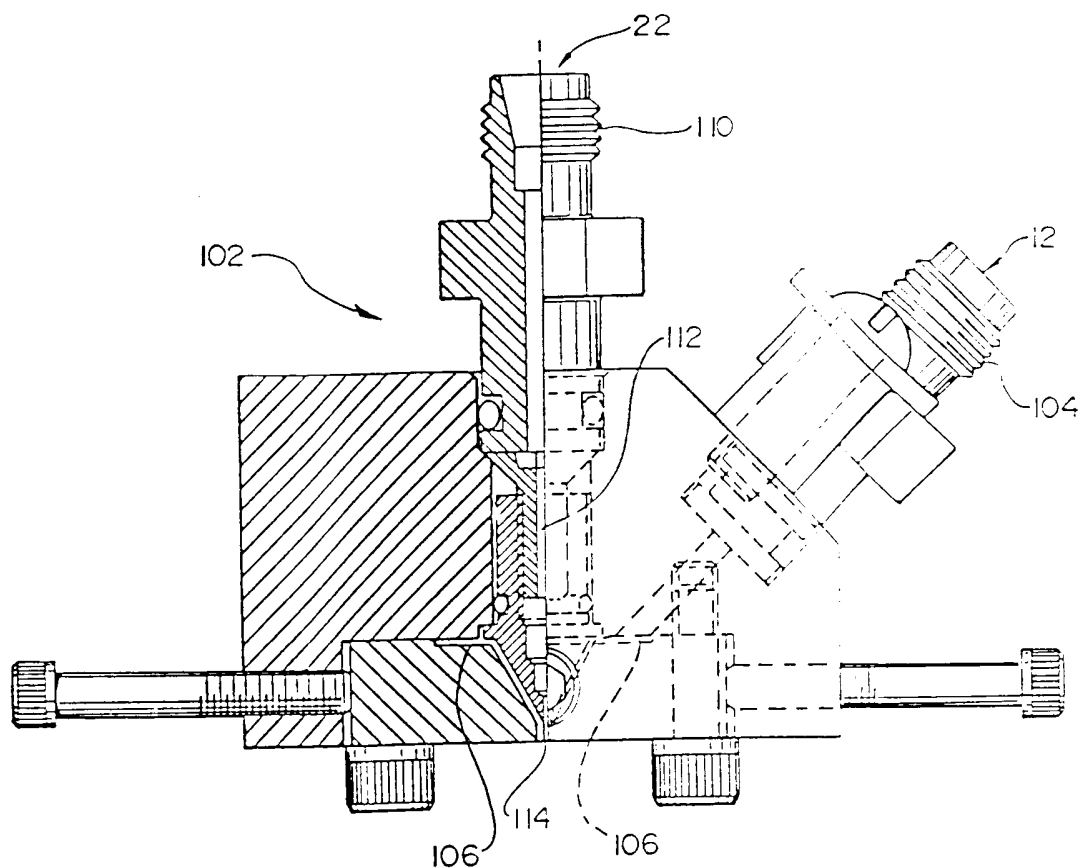
Cat

740/95

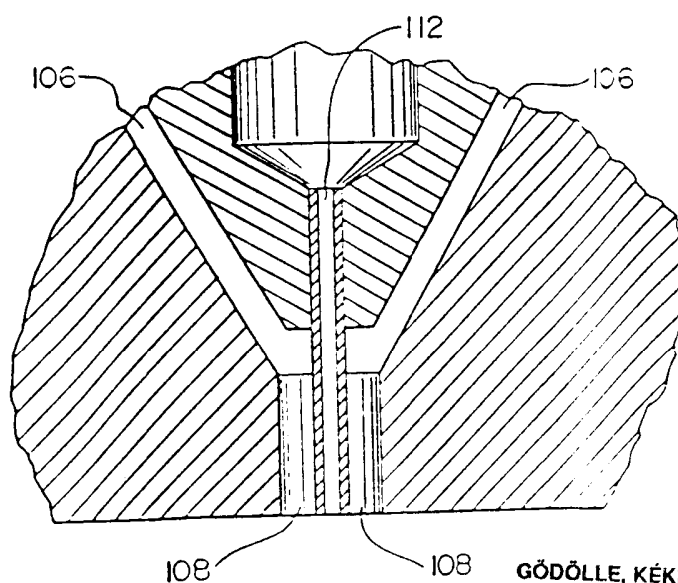
GÖDÖLLE, KÉKES, MÉSZÁROS & SZABÓ
Szabadalmi és Védjegy Iroda
1024 Budapest, Keleti Károly u. 13/b
Mészáros Enikő
szabadalmi ügyvivő

2. ábra

740/35



3. ábra

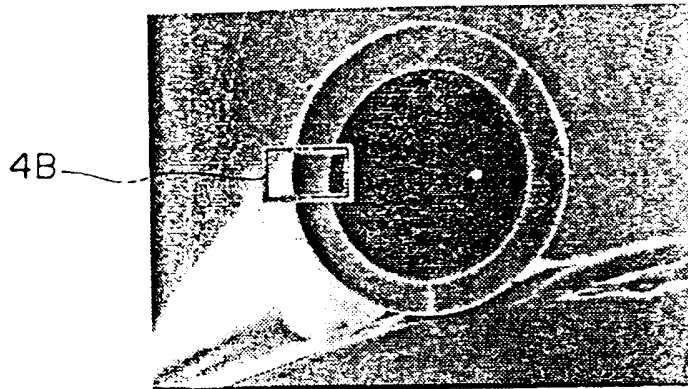


KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

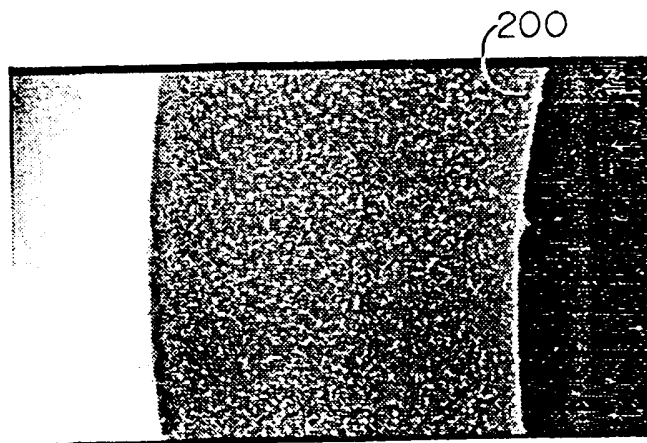
210 713

740/95 A*

4.A ábra



4.B ábra



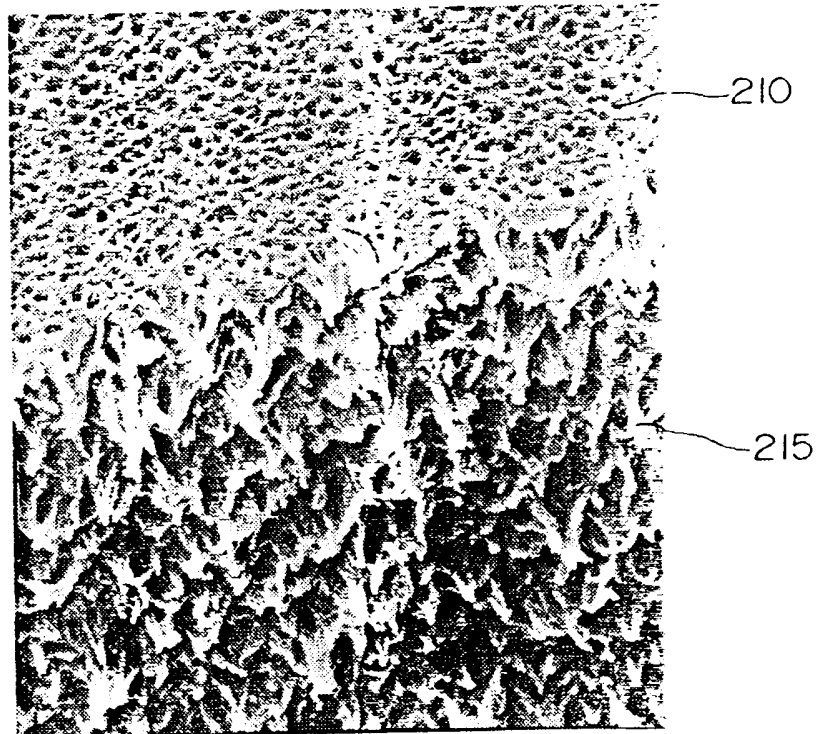
21894
7/4

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

68

740/95

5. ábra

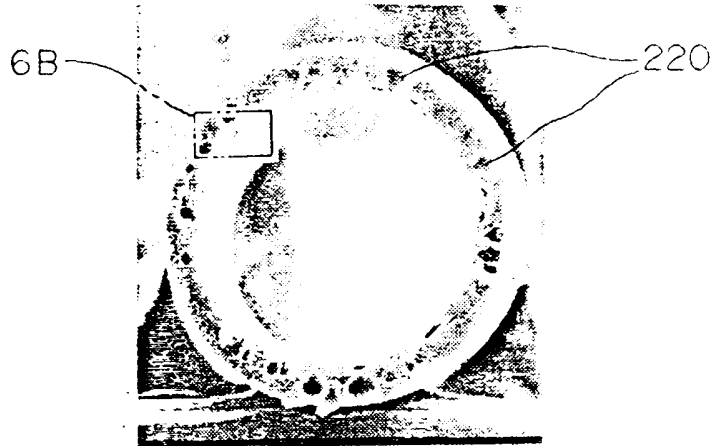


KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

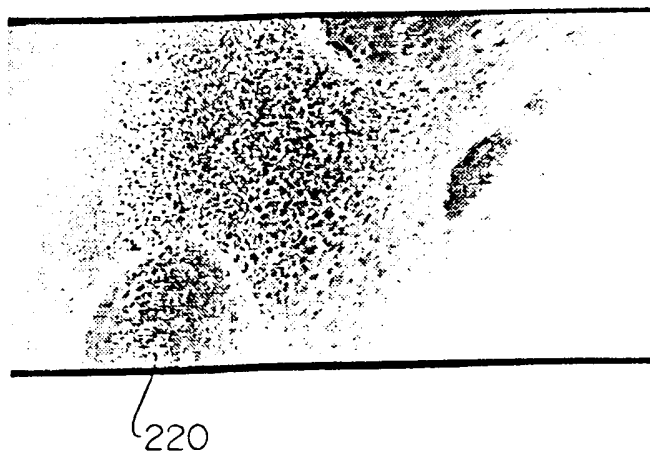
715

67 740/95

6.A ábra



6.B ábra



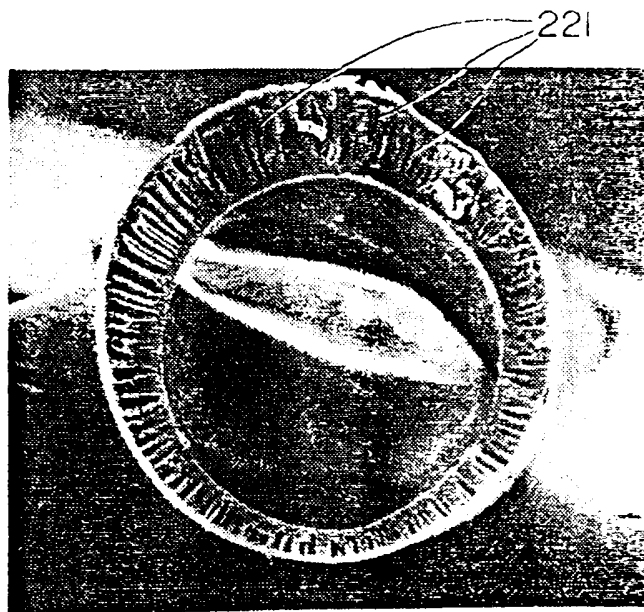
GÓDÖLLE, KÉKES, MÉSZÁROS & SZABÓ
Szabadalmi és Védjegy Iroda
1024 Budapest, Keleti Károly u. 13/b
Mészáros Enikő
szabadalmi ügyvivő

21894
716

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

6st
740/95

7. ábra



h
GÖDÖLLE, KÉKES, MÉSZÁROS & SZABÓ
Szabadalmi és Védjegy Iroda
1024 Budapest, Keleti Károly u. 13/b
Mészáros Enikő
szabadalmi ügyvivő

