



PATENTCHRIFT 1 50 620

Patentbibliothek
des AfEP

Wirtschaftspatent

gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 150 620 (44) 09.09.81 Int. Cl. 3 (51) C 08 J 5/22
(21) WP C 08 J / 221 030 (22) 12.05.80

-
- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DD
- (72) Deutsch, Klaus; Gesierich, Adolf, Dr.rer.nat. Dipl.-Chem.; Hänel, Joachim, DD
- (73) siehe (72)
- (74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Organische Chemie, BfPN, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5
-

(54) Verfahren zur Herstellung von asymmetrischen Membranen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von asymmetrischen Membranen aus gelösten Polymeren, beispielsweise Polyamid, Polyacrylnitril und Polyurethan, gegebenenfalls unter Zusatz anderer Polymere, wie Polyvinylchlorid oder Polymethacrylat. Die erfindungsgemäßen Membranen werden hauptsächlich für Ultrafiltrationszwecke in Stofftrennprozessen aus allen Bereichen der Industrie und Nahrungsgüterwirtschaft eingesetzt. Beispielsweise lassen sich derart Öl-emulsionen auftrennen, Bäder der Elektrotauchlackierung aufkonzentrieren oder Enzyme gewinnen und reinigen. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines technologisch einfachen Verfahrens zur Herstellung asymmetrischer mikroporöser Strukturen. Erfindungsgemäß wird ein gelöstes Polymer auf ein poröses Trägermaterial oder Transportband als dünne Schicht aufgetragen, zur Vorkoagulation durch eine Abdunststrecke konstanter Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit geschickt und danach horizontal durch Schlitze geeigneter Spaltbreite berührungsfrei an Eintritts- und Austrittsseite eines Koagulationsbades geleitet, wobei dem Bad das durch die Schlitze ablaufende Fällungsmittel, vorzugsweise Wasser, mittels Niveauregelung ständig ersetzt wird.



Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von asymmetrischen Membranen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von asymmetrischen Membranen aus gelösten Polymeren, beispielsweise Polyamid, Polyacrylnitril und Polyurethan, gegebenenfalls unter Zusatz anderer Polymere, wie Polyvinylchlorid oder Polymethacrylat.

Die erfindungsgemäßen Membranen werden hauptsächlich für Ultrafiltrationszwecke eingesetzt. Mit ihnen lassen sich vielfältige Stofftrennprozesse in allen Bereichen der Industrie und Nahrungsgüterwirtschaft, wie die Auftrennung von Ölemulsionen, die Aufkonzentrierung von Bädern der Elektrotacklackierung oder Reinigung und Gewinnung von Enzymen, durchführen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekanntlich werden asymmetrische Membranen aus Polymeren hergestellt, indem man das Polymere in einem geeigneten Lösungsmittelsystem auflöst und anschließend auf einen Träger verteilt, danach teilweise das Lösungsmittel abdampft und schließlich in einem Nichtlösungsmittel wieder ausfällt (S. Loeb und S. Sourirajan, Report Nr. 60-60, Dept. of Engineering, University of California, Los Angeles, 1960).

Aus den DE-AS 2 345 257 und 2 610 237 ist es bekannt, zur Ausbildung der mikroporösen Struktur des Polymeren dieses in hochpolare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid oder Dimethylacetamid, zu lösen, danach in dünner Schicht auf ein Transportband oder ein poröses flächenförmiges Trägermaterial aufzutragen und ein Teil des Lösungsmittels zur Erreichung einer Schichtasymmetrie in einer Abdunststrecke gegebenenfalls unter Anwendung von Wärme zu verdampfen. Die so erhaltene, noch Lösungsmittel enthaltende und damit in ihrer Lage noch nicht vollständig fixierte Polymerschicht wird nun in ein Koagulationsbad eingeführt, wobei das Lösungsmittel durch Behandlung mit Wasser, Glycerin oder anderen Flüssigkeiten, die mit den genannten hochpolaren Lösungsmitteln mischbar sind, entfernt wird.

Ein Nachteil dieser bekannten Verfahren besteht darin, daß im Zustand der beginnenden Phasentrennung zwangsläufig eine Richtungsänderung durch das Einführen in das Koagulationsbad auftritt, die eine Lageverschiebung der Polymerschicht begünstigt.

Weiterhin erfordert die erhöhte Anreicherung des Polymeren vor dem Eintauchen in das Koagulationsbad technisch eine genau konditionierte Atmosphäre und lange Expositionszeiten, die zwangsläufig eine erhebliche Anlagenvergrößerung nach sich ziehen.

Weiterhin ist es aus der DE-OS 1 444 165 bekannt, die Polymerlösung ohne Vorgelierung durch direkte Koagulation in mikroporöse Folien zu überführen. Dieses Verfahren erfordert lange Koagulationszeiten und führt zu keiner asymmetrischen Struktur des Flächengebildes.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein technologisch einfaches Verfahren zur Herstellung asymmetrischer mikroporöser Strukturen bereitzustellen, welches gestattet, aus gelösten Polymeren reproduzierbar asymmetrische Membranen zu fertigen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß wird das Ziel dadurch erreicht, daß nach dem Auftrag des gelösten Polymeren auf ein poröses Trägermaterial und Passieren einer Abdunststrecke, die im geschlossenen System eine konstante Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit besitzt, das sich bewegende Transportband durch ein Koagulationsbad horizontal durch Schlitze berührungsfrei geführt wird, wobei dem Bad das durch diese Schlitze ablaufende Fällungsmittel, vorzugsweise Wasser, ständig so ersetzt wird, daß mittels Überlauf ein konstantes Niveau erhalten bleibt. Dadurch weist das Koagulationsbad stets die gleiche Zusammensetzung auf. Diese erfindungsgemäßen Koagulationsbedingungen ermöglichen es, reproduzierbar asymmetrische mikroporöse Membranen aus gelösten Polymeren herzustellen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

Ein aus Polyetheralkoholen, Diphenylmethandiisocyanat und Diaminodiphenylmethan aufgebautes Polyurethan wird mittels eines Rakels aus einer 20%igen Lösung in Dimethylformamid auf einen flächenförmigen Trägerwerkstoff aus Cellulose in einer Schicht von 0,3 mm aufgetragen. Dieser flächenförmige Träger mit der Polyurethanbeschichtung wird mit einem Transportpapier zusammengeführt, das eine genügende Naßfestigkeit besitzt, um den erfindungsgemäßen Koagulationsbedingungen standzuhalten. Nach dem Passieren einer Abdunststrecke, welche im geschlossenen System die konstante relative Luftfeuchtigkeit von 70 % und die Temperatur von 60 °C besitzt, gelangt die vorkoagulierte Polyurethanschicht auf dem flächenförmigen Trägerpapier mittels des Transportpapiers horizontal über einen Spalt in das Koagulationsbad, in dem das an den Spalten austretende Wasser mit einer Temperatur von 8 °C ständig durch Niveauregulierung ersetzt wird. Im Koagulationsbad erfolgt nun die durchgängige Phasentrennung und

die Ausbildung der Membran. Nach dem Verlassen dieses Bades durch einen in gleicher Höhe angebrachten Spalt wird die Membran auf den flächenförmigen Träger aus Cellulose von dem Transportpapier getrennt und aufgewickelt. Dadurch wird gewährleistet, daß von der Beschichtung bis zum Aufwickeln keine Richtungsänderung und eine damit verbundene Lageverschiebung der noch nicht fixierten Polyurethanschicht eintreten kann. Man erhält auf diese Art und Weise eine gleichmäßige Beschichtung, die zu Membranen mit weitgehend einheitlicher asymmetrischer mikroporöser Struktur führt.

Beispiel 2:

Eine 20 %ige Lösung von Celluloseacetat in einem Gemisch aus 70 % Aceton und 30 % Formamid wird wie in Beispiel 1 beschrieben auf ein Cellulosepapier aufgetragen und mit einem Transportpapier hoher Naßfestigkeit zusammengeführt, das auf der Unterseite eine Kunststoffbeschichtung enthält, beispielsweise Silikone, die gegenüber dem Celluloseacetat als Trennschicht fungiert. Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise erfolgt die horizontale Koagulation in Wasser von 8 °C durch ständige Niveauregulierung, zweckmäßigerweise durch einen Überlauf. Nach dem Passieren des Austrittsspaltens werden beide Bahnen zu einem Wickel zusammengeführt, wobei die Trennschicht des Transportpapiers mit der Celluloseacetatmembran in Berührung kommt. Diese Wickel entsprechender Länge werden zur Nachkoagulation unter ständiger Rotation so in ein Wasserbad eingehängt, daß wenigstens ein Drittel der Wickelstärke ständig von Wasser umgeben ist.

Beispiel 3:

Die 15 %ige Lösung eines aromatischen Polyamids in Dimethylformamid wird entsprechend Beispiel 1 auf einen flächenförmigen Träger aufgetragen, bei 20 °C und einer Luftfeuchtigkeit von 90 % vorkoaguliert und horizontal in ein Koagulationsbad eingeführt. Nach der durchgängigen Phasentrennung wird vom Transportpapier getrennt und die asymmetrische Membran feucht in Folien eingeschweißt.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von asymmetrischen Membranen, gekennzeichnet dadurch, daß man auf einen flächenförmigen Trägerwerkstoff, der auf einem Transportband aufliegt, oder auf einem Transportband selbst eine Lösung, welche im wesentlichen aus einem filmbildenden Polymeren in einer Flüssigkeit, die für das Polymere ein Lösungsmittel darstellt, besteht, als dünne Schicht aufträgt, anschließend das die dünne Schicht tragende Transportband durch eine Abdunststrecke, die im geschlossenen System eine konstante Temperatur im Bereich 15 bis 90 °C, vorzugsweise 60 °C, und relative Luftfeuchtigkeit von 30 bis 95 %, vorzugsweise 70 %, besitzt, leitet und danach horizontal durch Schlitze geeigneter Spaltbreite berührungsfrei an Eintritts- und Austrittsseite eines Koagulationsbades führt, wobei dem Bad das durch diese Schlitze ablaufende Fällungsmittel, vorzugsweise Wasser, ständig so ersetzt wird, daß mittels Überlauf ein konstantes Niveau erhalten bleibt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Bahnenführung ein flächenförmiger Träger verwendet wird, der für den Ziehprozeß eine genügende Naßreißfestigkeit besitzt und der eine einseitige Beschichtung aufweist, die eine Trennung von der koagulierten Polymerschicht auf porösem Trägermaterial ermöglicht.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Wickel, bestehend aus dem Trennpapier und der koagulierten Polymerschicht auf porösem Trägermaterial durch ständige Rotation in einem Behälter mit Wasser der Nachkoagulation ausgesetzt wird.