
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7908970**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het vervaardigen van semipermeabele membranen.**
⑤1 Int.Cl.³: B01D13/04, B29D7/22.
⑦1 Aanvrager: Sumitomo Chemical Company Limited te Osaka, Japan.
⑦4 Gem.: Ir. H.J.G. Lips c.s.
Haagsch Octroobureau
Breitnerlaan 146
2596 HG 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 7908970.
②2 Ingediend 13 december 1979.
③2 Voorrang vanaf 15 december 1978.
③3 Land van voorrang: Japan (JP).
③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 155919/78.
②3 --
⑥1 --
⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 17 juni 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het vervaardigen van semipermeabele membranen.

De uitvinding heeft betrekking op een verbetering in een werkwijze voor het vervaardigen van een semipermeabel membraan dat wordt gebruikt voor omgekeerde osmose door een poreus membraan uit acrylonitrilpoly-
5 meer te onderwerpen aan een plasma-behandeling, welke verbetering daaruit bestaat dat men dit poreuse membraan in een natte toestand behandelt met warm water en het daarna onderwerpt aan een plasma-behandeling ter verkrijging van een semipermeabel membraan met een opmerkelijk
10 verbeterde verwerping van opgeloste stof en waterpermeabiliteit (hier verder ook aangeduid als "flux").

Heden ten dage wordt een omgekeerde osmose- of ultrafiltratieproces waarbij men semipermeabele membranen toepast die uit celluloseacetaat, polyamide
15 of dergelijke zijn vervaardigd, op ruime schaal gebruikt in verschillende gebieden zoals produktie van vers water uit zeewater, afvalwaterbehandeling, besturing van baden voor het elektrolytisch bekleden, voedingsmiddelenindustrie en farmaceutische industrie. Wat belangrijk is bij
20 deze scheidingsprocessen met membranen, is de selectieve permeabiliteit van het membraan, dat wil zeggen de verwerping van opgeloste stof en de flux.

Tot op heden zijn, voor het verhogen van de verwerping van opgeloste stof en de flux van semipermeabele membranen die worden gebruikt voor omgekeerde
25 osmose en ultrafiltratie, verschillende onderzoekingen gedaan aangaande de vele materialen die daarvoor kunnen worden gebruikt en alleen al in octrooischriften en publicaties zijn talloze onderzoekingen beschreven.

Semipermeabele membranen uit acrylonitrilpoly-
30 meer hebben, niettegenstaande vele pogingen, een lage opgeloste stofverwerping hoewel zij een hoge flux bezitten. In het bijzonder in het geval van natriumchloride als opgeloste stof, dat een elektrolyt met laag molecuulgewicht is, wordt er gezegd dat de opgeloste stofverwerping
35

7908970

zeer laag is. Dit is de reden waarom semipermeabele membranen uit acrylonitrilpolymeer niet kunnen worden gebruikt voor omgekeerde osmose hoewel zij praktische toepassing vinden voor ultrafiltratie.

5 Door aanvraagster werd eerder, aandacht
schenkend aan goede filmvormingseigenschappen, thermische
bestendigheid, zuurbestendigheid en alkalibestendigheid
van acrylonitrilpolymeren, uitvoerig een werkwijze be-
studeerd ter vervaardiging van semipermeabele membranen
10 die in staat zijn tot het verwerpen van zelfs laag mole-
culaire elektrolyten zoals natriumchloride met een hoge
snelheid. Als resultaat daarvan slaagde aanvraagster er
in, semipermeabele membranen uit acrylonitrilpolymeer
te vervaardigen met betere thermische, mechanische en
15 chemische eigenschappen en hogere opgeloste stofver-
werping dan de gebruikelijke celluloseacetaatmembranen
indien gebruikt voor omgekeerde osmose, door het baan-
brekende proces van de plasmabehandeling van poreuze
membranen uit acrylonitrilpolymeer, zoals voorgesteld
20 in het Amerikaanse octrooischrift 4.147.745. Dit proces
betekende een grote vooruitgang die nooit kon worden
bereikt door de bekende techniek op het gebied van semi-
permeabele membranen uit acrylonitrilpolymeer.

Daarna zette aanvraagster het onderzoek voort
25 met het doel de werking van uit acrylonitrilpolymeer
vervaardigde semipermeabele membranen te verbeteren.
Als resultaat daarvan werd gevonden dat, door gebruik-
making van een membraan dat is verkregen door warmte-
behandeling in water van een poreus membraan in een
30 natte toestand (hier verder aangeduid als "poreus nat
membraan"), dat is vervaardigd door middel van een natte
gietmethode, als het poreuze membraan uit acrylonitril-
polymeer dat wordt onderworpen aan de plasma-behandeling,
niet alleen de flux aanmerkelijk wordt verhoogd maar dat
35 ook de verwerping van zout en stoffen met laag molecuul-
gewicht kan worden verbeterd. Aldus kwam de onderhavige
uitvinding tot stand.

Het oogmerk van de uitvinding is het verschaf-

7908970

fen van een werkwijze voor het vervaardigen van een semipermeabel membraan voor omgekeerde osmose met uitstekende selectieve permeabiliteit voor stoffen door een poreus nat membraan dat is verkregen door een natte gietmethode uit een acrylonitrilpolymeer te onderwerpen aan een warmtebehandeling in water en daarna het membraan te onderwerpen aan een plasma-behandeling.

De uitvoering van de onderhavige uitvinding zal hierna gedetailleerd worden toegelicht.

Ten eerste omvatten de acrylonitrilpolymeren die bij de onderhavige uitvinding worden gebruikt, een homopolymeer en copolymeren van acrylonitril die kunnen worden verkregen volgens bekende werkwijzen. Verder kunnen als comonomer die een copolymeer vormen met acrylonitril, de bekende monomeren die copolymeriseerbaar met acrylonitril worden gebruikt. Bijvoorbeeld kunnen als niet-ionogeen monomeer worden genoemd acrylamide, diacetonacrylamide, N-vinyl-2-pyrrolidon, hydroxyethylmethacrylaat, methylacrylaat, ethylacrylaat, butylacrylaat, methylmethacrylaat, ethylmethacrylaat, vinylacetaat en dergelijke. Acrylonitril vormt ook gemakkelijk een copolymeer met een ionogeen monomeer. Als anionogeen monomeer kunnen worden genoemd acrylzuur, ethyleensulfonzuur, methacrylzuur, methallylsulfonzuur, sulfopropylmethacrylaat, vinylbenzeensulfonzuur, enz. en metaalzouten daarvan. Kationogene monomeren omvatten tertiaire aminen zoals 2-vinyl- en 4-vinylpyridine en dimethylaminoethylmethacrylaat en zouten van quaternaire aminen die kunnen worden verkregen door alkylering van deze tertiaire aminen. De hier gebruikte acrylonitril copolymeren zijn die van acrylonitril met één of meer van deze comonomeren.

De hoeveelheid van de bestanddelen in deze copolymeren kan eventueel^{worden} veranderd, maar wanneer het gehalte aan acrylonitril in het copolymeer minder dan 40 mol.% is, worden de mechanische en andere eigenschappen van membranen die uit het copolymeer worden vervaardigd, merkbaar verslechterd. Dus is het acrylonitrilgehalte in een copolymeer dat bij de onderhavige uitvinding

7908970

wordt gebruikt, bij voorkeur 40-100 mol.%, in het bijzonder bij voorkeur 70-95 mol.%. Het molecuulgewicht ervan is bij voorkeur 5000-5000000.

5 Bij de onderhavige uitvinding wordt het natte gietproces voor het vervaardigen van een poreus nat membraan uit acrylonitrilpolymeer als volgt uitgevoerd. Eerst wordt een polyacrylonitril of acrylonitril copolymeer opgelost in een oplosmiddel, alleen of een toeslagstof bevattend, zodanig dat de concentratie ervan bij 10 voorkeur 5-30 gew.% is. Als oplosmiddel wordt een waterige oplossing die een anorganisch zout bevat of een organisch polair oplosmiddel, zoals dimethylaceetamide, dimethylformamide, dimethylsulfoxide en dergelijke, gebruikt.

Voorbeelden van de toeslagstof die kan worden 15 gebruikt, indien vereist, zijn polyolen zoals polyethyleenglycol, polypropyleenglycol en dergelijke. Een polyethyleenglycol met een gemiddeld molecuulgewicht van 100-2000 verdient het meest de voorkeur. De hoeveelheid ervan die wordt gebruikt ligt noodzakelijkerwijs binnen een traject 20 dat verdraagbaar is met de polymeeroplossing en bedraagt tot 20% van het gewicht van deze polymeeroplossing, bij voorkeur 5-20 gew.%.

Het gieten kan worden uitgevoerd niet alleen op een glazen plaat maar ook op een voorwerp dat een glad 25 oppervlak heeft zoals een film, een vel, enz., en kan verder worden uitgevoerd op een ondersteunende laag zoals weefsels, niet-geweven vliezen en poreuze voorwerpen. In het geval van gieten op een dergelijke ondersteunende laag is het verkregen membraan aanmerkelijk versterkt.

30 De polymeeroplossing wordt gegoten op een substraat zoals een glasplaat onder gebruikmaking van een afstrijkmes. De temperatuur van de gegoten oplossing ligt binnen een traject waarin het gieten kan worden uitgevoerd en is bij voorkeur 10-80°C.

35 De dikte van de gegoten oplossing beïnvloedt de dikte van het semipermeabele membraan. In het algemeen wordt de dikte van de gegoten oplossing zo ingesteld dat een semipermeabel membraan wordt gevormd met een

7908970

dikte van 20-500 μm .

een

De gegoten oplossing wordt ongedompeld in/niet-oplosmiddel, onmiddellijk of na verdamping van oplosmiddel van het oppervlak van de oplossing. De verdamping van oplosmiddel wordt bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur van 0°C tot het kookpunt van het oplosmiddel in een periode van 0-60 min. Daarna wordt de gegoten oplossing onderworpen aan een partiële verdamping van oplosmiddel van het oppervlak zoals hierboven genoemd, of wordt de gegoten oplossing die niet is onderworpen aan een dergelijke verdamping ondergedompeld in een niet-oplosmiddel teneinde te worden gezeleerd. Als het niet-oplosmiddel wordt water of een mengsel van water en een organisch oplosmiddel gebruikt.

Diverse omstandigheden bij het vervaardigen van een poreus nat membraan ten gebreke bij de onderhavige uitvinding en dat wordt vervaardigd door middel van een nat gietproces, zoals de polymeerconcentratie in de gietoplossing, de giettemperatuur, de verdampingstijd van het oplosmiddel, de temperatuur van het geleringsbad, de geleertijd en dergelijke, zijn geen beslissende factoren in het geval van de onderhavige uitvinding hoewel ze enig effect hebben op de werking van een aan plasma-behandeling onderworpen membraan dat het gereede produkt is.

Als poreus membraan uit acrylonitrilpolymeer dat kan worden gebruikt bij de werkwijze-volgens de uitvinding, kan een poreus nat membraan worden toegepast dat is verkregen na passeren van de giet-en geleringsstappen, mits dit natte membraan een waterpermeabiliteit heeft van $0,01-5000 \text{ l/m}^2/\text{uur}$ onder een druk van 980 kPa en een borrelpunt ("bubbling point") van 98 kPa of meer; een dergelijk nat membraan heeft n.l. geen gebreken. Onder "borrelpunt" wordt daarbij verstaan de waarde van de luchtdruk waarbij lucht in water begint te dringen door een membraan wanneer de druk op de lucht wordt verhoogd in een systeem dat bestaat uit water en lucht die van elkaar zijn gescheiden door middel van een

7908970

membraan.

De warmtebehandeling volgens de uitvinding moet worden uitgevoerd in water voor de plasma-behandeling van het membraan. De omstandigheden van deze behandeling met warm water hebben een aanmerkelijk effect op de werking van het aan plasma-behandeling onderworpen membraan volgens de uitvinding. De temperatuur van de warm waterbehandeling is 50-100°C, bij voorkeur 70-95°C. Deze warmtebehandeling kan niet alleen worden uitgevoerd met zuiver water maar ook met een waterige oplossing die een kleine hoeveelheid van een anorganisch zout, een oppervlakte-actief middel of een in water oplosbaar polymeer bevat.

De behandeling met warm water kan eventueel worden uitgevoerd met of zonder fixeren van de grootte van het membraan. Elk membraan dat is behandeld volgens deze methode heeft verbeterde verwerping van opgeloste stof en flux in vergelijking tot een aan plasma-behandeling onderworpen membraan dat niet is onderworpen aan de warm waterbehandeling.

De tijd voor de warm waterbehandeling is 1 minuut of meer, bij voorkeur 5-20 minuten. Zelfs wanneer de tijd voor de behandeling wordt verhoogd is de verbetering op de werking van het uiteindelijk na de plasma-behandeling verkregen semipermeabele membraan zeer gering.

Na een dergelijke warm waterbehandeling wordt het membraan gedroogd en daarna aan de plasma-behandeling onderworpen. De droogmethode kan een natuurlijke droging, drogen met warme lucht of drogen of verminderde druk zijn.

Een gedroogd membraan als bovengenoemd kan worden onderworpen aan een plasma-behandeling op een wijze als beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.147.745 en andere.

Bijvoorbeeld wordt een plasma-behandeling door middel van gloeiontlading op de volgende wijze uitgevoerd: Een gas dat niet polymeriseerbaar is met plasma, zoals waterstof, helium, argon, stikstof, zuurstof, koolstofmonoxide, koolstofdioxide, ammoniak en dergelijke, wordt

7908970

ingevoerd in een vacuum vat dat is voorzien van een paar elektroden zodat de druk in het vat 1,33-1330 Pa is. Het gedroogde membraan wordt behandeld gedurende 30 sec. tot 1 uur met een plasma dat wordt gegenereerd door aanbrengen van een wisselstroom of een gelijkstroom-
5 voltage van 0,5-50 kV tussen de elektroden.

Zoals hier boven aangegeven omvat de werkwijze voor het vervaardigen van een membraan volgens de uitvinding uit gieten, geleren, behandelen met warm water van het membraan in een natte toestand en daarna onderwerpen aan een plasma-behandeling op bekende wijze. Dit proces kan worden toegepast op de produktie van een semi-permeabel membraan in de vorm niet alleen van een vlak membraan maar ook van een buis, holle vezels en der-
10 gelijke.
15

Het functionele mechanisme op het membraan dat wordt gegeven door de behandeling met warm water volgens de uitvinding is nog niet duidelijk, maar het volgende feit kan worden waargenomen: De warm waterbehandeling volgens de uitvinding is klaarblijkelijk verschillend in het gedrag van de behandeling met warm water bij de vervaardiging van een semipermeabel membraan door middel van de natte gietmethode onder gebruikmaking van celluloseacetaat als uitgangsmateriaal die wordt uitgevoerd met het doel de verbetering van de verwerping van opgeloste stof ten koste van de flux. In dit geval wordt bij
20 een continue verhoging van de temperatuur van de warm waterbehandeling, de flux verminderd, maar de verwerping van opgeloste stof verhoogd.
25

In het geval van het semipermeabele membraan volgens de uitvinding dat wordt verkregen door de genoemde warmtebehandeling en daarna plasma-behandeling, wordt er een karakteristiek gedrag waargenomen met het geleidelijk verhogen van de temperatuur van de warm waterbehandeling. Dat wil zeggen, er treedt een discontinu gedrag op zodanig,
30 dat bij verhogen van de temperatuur van de warm waterbehandeling er eerst een neiging schijnt te zijn dat de verwerping van opgeloste stof wordt verlaagd en de flux
35

7908970

aanmerkelijk wordt verhoogd, maar daarentegen bij verder verhogen van de temperatuur de verwerping van opgeloste stof merkbaar wordt verbeterd en de flux wordt verminderd. In dit geval echter, indien behandeld met warm water bij een temperatuur die hoger ligt die het temperatuurtraject waarbij eerst de verwerping van opgeloste stof wordt verminderd en de flux wordt verhoogd, toont een membraan dat daarna wordt onderworpen aan de plasma-behandeling, in vergelijking tot een aan een plasma-behandeling onderworpen membraan dat niet is onderworpen aan de warm waterbehandeling, afgezien van de verwerping van opgeloste stof, zelfs een uitzonderlijke verbetering van de flux.

Dit karakteristieke gedrag varieert enigszins in afhankelijkheid van de aard, bestanddelen en verhouding van het acrylonitril copolymeer en ^{of} de optimum temperatuur bij de warm waterbehandeling wordt veranderd. Echter kan in elk der gevallen behandeling bij een temperatuur die hoger is dan het temperatuurtraject waarbij eerst de verwerping van opgeloste stof wordt verlaagd en de flux wordt verhoogd, een semipermeabel membraan geven dat is verbeterd zowel in de flux als in de verwerping van opgeloste stof. Daarnaast treden er voordelen op zoals het feit dat de verdichting van het membraan bij bewerking nauwelijks wordt veroorzaakt en dat de warmtestabiliteit wordt verbeterd.

Dus, hoewel de warm waterbehandeling soortgelijk is, is het effect dat daarbij wordt verkregen bij de onderhavige werkwijze aanmerkelijk verschillend van dat van gebruikelijke semipermeabele membranen uit celluloseacetaat en dergelijke.

Verder treden door het invoeren van de warm waterbehandeling, die het kenmerk is van de onderhavige werkwijze, bij de vervaardiging van aan plasma-behandeling onderworpen semipermeabele membranen, de volgende voordelen op die niet kunnen worden verkregen door middel van de gebruikelijke methoden. Dat wil zeggen, de volgende voordelen kunnen worden verkregen in vergelijking tot een

7908970

aan plasma-behandeling onderworpen semipermeabel membraan dat niet is onderworpen aan de warm waterbehandeling:

5 (1) Een hogere waterpermeabiliteit, een superieure verwerping van opgeloste stof en verder een scherp afsnijdvermogen worden gegeven.

(2) Bij het drogen dat één stap is van de werkwijze voor het vervaardigen van het membraan, worden geen krimpen en krullen veroorzaakt hetgeen het behandelen van het membraan gemakkelijk maakt.

10 (3) Door middel van variëren van de temperatuur bij de warm waterbehandeling, kan een aan plasma-behandeling onderworpen membraan met een gewenste eigenschap worden vervaardigd.

15 (4) Verdichting van het membraan wordt nauwelijks veroorzaakt en dus wordt de levensduur van het membraan verlengd.

(5) De warmtestabiliteit wordt verbeterd.

Het semipermeabele membraan volgens de uitvinding heeft een aanmerkelijk verbeterde verwerping van opgeloste stof in vergelijking tot dat van het gebruikelijke semipermeabele membraan uit acrylonitrilpolymeer en heeft daarnaast een sterk verhoogde flux. Derhalve is het economisch voordeel ervan groot en worden praktische toepassingen in diverse industrieën mogelijk. Het semipermeabele membraan volgens de uitvinding kan ruim worden toegepast als een semipermeabel membraan voor omgekeerde osmose in verschillende processen voor het scheiden en concentreren van stoffen, zoals niet alleen de bereiding van vers water uit zeewater, de afvalwaterbehandeling en het concentreren van vruchtensappen, maar ook de scheiding van niet-waterige vloeistoffen of gassen.

25
30
35 De uitvinding wordt toegelicht aan de hand van de volgende, niet-beperkende, voorbeelden waarin alle delen gewichtsdelen zijn.

De verwerping van opgeloste stof wordt gedefinieerd met de volgende vergelijking: .

7908970

$$\text{Verwerping van opgeloste stof (\%)} = \left(1 - \frac{\text{concentratie van opgeloste stof in doorgedrongen oplossing}}{\text{concentratie van opgeloste stof in voedingsoplossing}} \right) \times 100$$

5

Voorbeeld I.

Een copolymeer, bestaande uit 89 mol.% acrylonitril en 11 mol.% methylacrylaat, werd bereid volgens een algemeen bekende methode. In een gemengd oplosmiddel bevattende 70 delen dimethylformamide en 10 delen formamide, werden 20 delen van dit copolymeer opgelost. Deze oplossing werd gegoten op een glazen plaat, verwarmd op 40°C, zodat dat de dikte van de oplossing 250 µm was. Na verdampen van het oplosmiddel gedurende 1 minuut werd de glazen plaat ondergedompeld in een waterbad bij 17°C teneinde de oplossing te doen veranderen in een gel. Na 2 uren werd een membraan verkregen dat werd gescheiden van de glazen plaat. Het membraan werd in de natte toestand ondergedompeld in warm water bij een voorgeschreven temperatuur van 70-90°C gedurende 10 min. Het natte membraan had voor de warm waterbehandeling een waterpermeabiliteit onder een druk van 980 kPa van 920 l/m²/uur en een borrelpunt van 539 kPa.

Na drogen bij kamertemperatuur gedurende 24 uren werd het membraan onderworpen aan een plasma-behandeling in een apparatuur, bestaande uit een klokvormig vat met een paar elektroden daarin, ter verkrijging van een aan een plasma-behandeling onderworpen membraan.

De omstandigheden van de plasma-behandeling waren als volgt:

Gas	: helium
Vacuum	: 26,6 Pa
Ontladingsspanning	: 3,0 kV
Ontladingsstroomsterkte	: 25 mA
Behandelingstijd	: 30 minuten

Na wassen met gedistilleerd water werd het membraan gemonteerd op een omgekeerde osmose-apparaat van

7908970

het circulatietype (effectief oppervlak van het membraan 13,0 cm²), dat normaal wordt gebruikt in een laboratorium teneinde te worden onderzocht op permeabiliteit voor zout water (0,5%'s). Het zoute water werd bij 25°C toe-
5 gevoerd naar de cel met een snelheid van 630 ml/min. onder een druk van 4900 kPa en de verwerping van opgeloste stof en de flux werden 20 uren na het beginnen van de proef gemeten. De resultaten zijn vermeld in de tabel.

TABEL

	Behandelings- temperatuur (°C)	Verwerping van opgeloste stof (%)	Flux (l/m ² /hr)
10	70	75,5	71
	80	98,3	37
15	90	99,4	25

Anderzijds werd de werking van de aan een plasma-behandeling onderworpen membraan, vervaardigd op dezelfde wijze als in voorbeeld I, behalve dat de warm waterbehandeling niet werd uitgevoerd, onderzocht.
20 Flux 20 l/m²/hr. Verwerping van opgeloste stof 98%.

Voorbeeld II.

Een copolymeer, bestaande uit 90 mol.% acrylonitril en 10 mol.% vinylacetaat, werd bereid volgens de algemeen bekende methode. In een gemengd oplosmiddel,
25 bestaande uit 69 delen dimethylformamide en 10 delen formamide, werden 21 delen van het copolymeer opgelost. Deze oplossing werd gegoten op een glazen plaat bij 25°C zodat de dikte van de gegoten oplossing 250 µm was. Na verdampen van het oplosmiddel gedurende 1 minuut werd
30 de glazen plaat ondergedompeld in een waterbad bij 17°C teneinde de oplossing te doen veranderen tot een gel. Na 2 uren werd een membraan afgescheiden van de glazen plaat en werd het membraan in de natte toestand ondergedompeld in water water bij 85°C gedurende 10 min. Het
35 natte membraan had voor de warm waterbehandeling een

7908970

waterpermeabiliteit van $1170 \text{ l/m}^2/\text{hr}$ onder een druk van 980 kPa en een borrelpunt van 588 kPa. Daarna werden drogen en de plasma-behandeling onder dezelfde omstandigheden als in voorbeeld I uitgevoerd. Evaluëring van de werking van het verkregen semipermeabele membraan toonde een flux van $35 \text{ l/m}^2/\text{hr}$ en een verwerping van opgeloste stof van 98,9%. Anderzijds toonde een membraan, dat niet was behandeld met warm water maar was onderworpen aan drogen en een plasma-behandeling onder dezelfde omstandigheden als hierboven vermeld, een flux van $21 \text{ l/m}^2/\text{hr}$ en een verwerping van opgeloste stof van 98,1%.

Voorbeeld III.

In een gemengd oplosmiddel, bestaande uit 70 delen dimethylformamide en 10 delen polyethyleenglycol 200, werden 20 delen van het acrylonitril copolymeer als verkregen in voorbeeld II, opgelost. De oplossing werd gegoten op een taf vervaardigd uit polyethyleentereftalaat bij 25°C , zodat de dikte van de gegoten oplossing $250 \mu\text{m}$ was. Na verdampen van het oplosmiddel gedurende 1 minuut werd de gegoten oplossing tezamen met het taf gedompeld in een waterbad bij 17°C teneinde de oplossing te doen veranderen in een gel. Na 2 uren werd het verkregen membraan versterkt met taf in de natte toestand ondergedompeld in warm water bij 80°C gedurende 10 min.

Het natte membraan had voor de warm waterbehandeling een waterpermeabiliteit van $850 \text{ l/m}^2/\text{hr}$ onder een druk van 980 kPa en een borrelpunt van 539 kPa. Daarna werden drogen en de plasma-behandeling uitgevoerd op dezelfde wijze als in voorbeeld I en werd de omgekeerde osmosewerking van het verkregen membraan geëvalueerd volgens de in voorbeeld I beschreven methode. De flux was $39 \text{ l/m}^2/\text{hr}$ en de verwerping van opgeloste stof 98,4%.

Anderzijds toonde een membraan dat niet was behandeld met warm water maar was gedroogd en onderworpen aan een plasma-behandeling onder dezelfde omstandigheden als hierboven genoemd, een flux van $19 \text{ l/m}^2/\text{hr}$ en een verwerping van opgeloste stof van 98,0%.

7908970

Conclusies.

- C o n c l u s i e s -

1. Werkwijze voor het vervaardigen van een semipermeabel membraan, met het kenmerk, dat men een poreus nat membraan, vervaardigd door een acrylonitrilpolymeer met 40-100 mol.% acrylonitril nat te gieten, behandelt met warm water bij een temperatuur van 50-100°C en het verkregen membraan vervolgens onderwerpt aan een plasma-behandeling.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het acrylonitrilpolymeer een acrylonitril copolymeer is, bestaande uit 70-95 mol.% acrylonitril en een ander daarmee copolymeriseerbaar monomeer.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat het acrylonitrilpolymeer polyacrylonitril is of een copolymeer van acrylonitril met een comonomeer gekozen uit acrylamide, diacetonacrylamide, N-vinyl-2-pyrrolidon, hydroxyethylmethacrylaat, methylacrylaat, ethylacrylaat, butylacrylaat, methylmethacrylaat, ethylmethacrylaat, vinylacetaat, acrylzuur, ethyleensulfonzuur, methacrylzuur, methallylsulfonzuur, sulfopropylmethacrylaat, vinylbenzeensulfonzuur, enz. en metaalzouten daarvan, tertiaire aminen, zoals 2-vinyl- en 4-vinylpyridine en dimethylaminoethylmethacrylaat en zouten van quaternaire amminen die kunnen worden verkregen door alkyleren van de tertiaire aminen.

4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de behandeling met warm water wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 70-95°C.

5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de behandeling met warm water wordt uitgevoerd gedurende 1 minuut of meer.

6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de behandeling met warm water wordt uitgevoerd gedurende 5-20 minuten.

7908970

7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat het membraan is ondersteund door een weefsel, niet-geweven vlies of poreuze dragerlaag.

5 8. Werkwijze volgens een der conclusies 1-7, met het kenmerk, dat het natte membraan een flux heeft van 0,01-5000 l/m²/hr onder een druk van 980 kPa en een borrelpunt van 98 kPa of meer.

10 9. Semipermeabel membraan, vervaardigd onder toepassing van de werkwijze volgens een der conclusies 1-9, dat kan worden toegepast voor scheiding en concentrering van stoffen door middel van omgekeerde osmose of ultrafiltratie.

7908970