
Octrooiraad



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **9001274**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Semi-permeabel composietmembraan, alsmede werkwijze voor het vervaardigen ervan.**
- ⑤1 Int.Cl.⁵: B01D 69/12, B01D 71/06.
- ⑦1 Aanvrager: X-Flow B.V. te Enschede.
- ⑦4 Gem.: Drs. A. Kupecz c.s.
Octroobureau Los en Stigter B.V.
Postbus 20052
1000 HB Amsterdam.

-
- ⑳1 Aanvraag Nr. 9001274.
- ⑳2 Ingediend 6 juni 1990.
- ⑳3 --
- ⑳4 --
- ⑳5 --
- ⑳6 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 2 januari 1992.

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

Semi-permeabel composietmembraan, alsmede werkwijze voor het vervaardigen ervan.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een semi-permeabel composietmembraan met een poreus dragersubstraat, waarop een door grensvlakpolymerisatie verkregen polymereennetwerk is aangebracht, alsmede op een werkwijze voor het vervaardigen van een dergelijk semi-permeabel membraan.

Een dergelijk semi-permeabel composietmembraan is bekend uit de Europese octrooiaanvraag 0.311.912. Als poreuze drager gebruikt men hierbij bij voorkeur een polysulfon. Op de poreuze drager is via grensvlakpolymerisatie poly-meta-fenyleentetrahydrofuran 2,3,4,5-tetracarboxamide aangebracht. Dergelijke membranen zijn geschikt voor toepassing in waterige systemen, in het bijzonder voor het verwijderen van zouten uit waterige oplossingen.

Uit de Europese octrooiaanvraag 0.275.027 is bekend, dat men met behulp van omgekeerde osmose materialen kan verwijderen, die zijn opgelost of gedispergeerd in een oplossing of dispergeermedium, waarbij genoemde materialen worden afgezonderd van het oplosmiddel respectievelijk dispergeermiddel. De hierbij toegepaste membranen zijn selectief-permeabel voor bepaalde componenten van het te scheiden mengsel. De hier beschreven bekende methoden en membranen zijn in het bijzonder ontwikkeld voor scheidingsprocessen in water. Hierbij wordt een waterige voedingsoplossing in contact gebracht met een oppervlak van het omgekeerde osmosemembraan onder druk. De waterdoorlating van het membraan wordt door de uitgeoefende druk bevorderd.

Membranen kunnen in het algemeen worden bereid uit een polymeer, bijvoorbeeld polyamide, zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.277.344. Uit meer recente ontwikkelingen is gebleken, dat dunne filmcomposietmembranen in het bijzonder geschikt zijn voor omgekeerde osmose. Dergelijke membranen, die een goede zoutretentie hebben, zijn beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4.520.044 en 4.606.943.

Het Amerikaanse octrooischrift 4.767.148 beschrijft dunne filmcomposietmembranen voor omgekeerde osmose, welke membranen vervaardigd worden door grensvlakpolymerisatie van

een polyfunctioneel in hoofdzaak water-oplosbaar primair of secundair amine in een waterige oplossing met een relatief water-onoplosbaar polyfunctioneel acylhalogenide in een organisch oplosmiddel.

5 Dunne filmcomposietmembranen worden in het algemeen bereid via grensvlakpolymerisatie. Meestal maakt men gebruik van de reacties van polyfunctionele aminen met polyfunctionele zuurhalogeniden of polyfunctionele isocyanaten.

 Volgens een bekende methode wordt een poreus drager-
10 substraat, in het algemeen een polysulfonultrafiltratiemembraan, bekleed met een oplossing van één van de componenten, waarna het aldus beklede membraan in aanraking wordt gebracht met een oplossing van de andere reactieve component, waarbij de desbetreffende oplosmiddelen onmengbaar zijn.

15 De reactie verloopt aan het grensvlak, waarbij een dunne polymeerfilm met scheidingseigenschappen wordt verkregen.

 Voor ultrafiltratiemembranen worden in het algemeen de membranen vervaardigd via de fase-inversietechniek. Dergelijke membranen kunnen ook worden gebruikt als dragersubstraten voor de vervaardiging van dunne filmcomposietmembranen.

 Voorbeelden van dergelijke membranen zijn beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.926.748 en 4.039.440.

25 Soms maakt men gebruik van dragersubstraten met grote poriën, zoals microporeus polypropyleen (Celgard) en membranen bereid door de werkwijze volgens het Amerikaanse octrooischrift 4.798.847.

 Voor gasscheidingswerkwijzen is er behoefte aan een scheidingslaag, die zo dun mogelijk is. In het algemeen is het
30 echter bijzonder lastig om direct goede resultaten te verkrijgen met behulp van bekende methoden bij de vervaardiging van homopolymeermembranen.

 In dit verband wordt gewezen op het bekende Amerikaanse octrooischrift 4.230.463, waarbij de membraanonvolkomenheden worden geblokkeerd met een bekleding van polyfenylmethylsiloxaan.

 Deze methode wordt gebruikt om de intrinsieke polymerscheidingseigenschappen zo goed mogelijk te benaderen.

40 Methoden voor de bereiding van grensvlakpolymerisatiecomposietmembranen uit siloxaanpolymeren zijn beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.493.714.

9001274

Deze membranen hebben in hoofdzaak dezelfde eigenschappen als silicoonmembranen, vervaardigd door solutieafzetting, zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.581.043, met dit verschil, dat mogelijkerwijs de dikte van de composietlaag dunner is, waardoor productiviteit hoger kan zijn.

Toename van de scheidingsfactoren voor gasscheiding omvat de toepassing van meer dichte polymeerstructuren, die verkregen kunnen worden door behandeling van de bovengenoemde membranen via plasmacoating, zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 2.191.502.

Composietmembranen met een homogene bekleding zijn eveneens toegepast voor omgekeerde osmose- of ultrafiltratiewerkwijzen voor het scheiden van oplosmiddelen. Een fluorbevattende silicooncoating is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.748.288.

Een voorbeeld van dergelijke methoden voor de bereiding van membranen voor toepassing in pervaporatie is te vinden in de Europese octrooiaanvraag 0 312 378.

De toepassing van homopolymeren voor membraanapplicaties heeft diverse nadelen.

In de eerste plaats is de keuze van polymeren beperkt, in het bijzonder in de gevallen waar het membraan in contact is met vloeistoffen, zoals bij omgekeerde osmose, ultrafiltratie en pervaporatie. De keuze hierbij is beperkt tot polymeren, die niet oplossen dan wel niet overmatig zwellen in het dispergeermedium of die functionele groepen hebben, die in staat zijn verknoppingen teweeg te brengen.

Zo is bijvoorbeeld polyvinylalcohol slechts geschikt als een pervaporatie- of omgekeerde osmosemembraan voor waterige toepassingen na een verknopping, omdat anders het polymeer zou oplossen.

Een ander voorbeeld is de toepassing van polydimethylsiloxaan als een membraan voor smeerolie (dewaxing) uit een mengsel van methylethylketon en toluen. Composietmembranen met een polydimethylsiloxaanbekleding vertonen in een dergelijk medium een te overmatige zwelling, waardoor ze niet gebruikt kunnen worden. Teneinde dit probleem te vermijden dient men bijvoorbeeld gebruik te maken van een gefluoreerd siloxaanpolymeer.

De toepassing van grensvlakpolymerisatie is eveneens beperkt, omdat de toegepaste monomeren of prepolymeren altijd polyfunctionele reactieve groepen dienen te bevatten, die aan het grensvlak kunnen reageren.

5 De onderhavige uitvinding beoogt thans om gebruik te maken van een groot aantal polymeren als membraanmateriaal, ook in die gevallen waarbij ze niet kunnen worden voorzien van reactieve groepen of waarbij ze overmatig zullen zwellen of oplossen in respectievelijk het dispergeermiddel of oplosmid-
10 del onder behoud van de mogelijkheid voor het verkrijgen van extreem dunne membraanlagen.

Hiertoe verschaft de onderhavige uitvinding een semi-permeabel composietmembraan met een poreus dragersubstraat, waarop een door grensvlakpolymerisatie verkregen polymeernet-
15 werk is aangebracht, met het kenmerk, dat het netwerk een extra polymeer bevat, dat de membraaneigenschappen van het composietmembraan kan reguleren.

Het in het netwerk aanwezige extra polymeer kan ervoor zorgen, dat het desbetreffende semi-permeabele compo-
20 sietmembraan bijvoorbeeld goede fluxen heeft, omdat het genoemde extra polymeer een goede oplosbaarheid of swelling vertoont, welk polymeer gewoonlijk niet geschikt zou zijn voor de vervaardiging van membranen. Bij de vervaardiging van de onderhavige membranen wordt het extra aanwezige polymeer
25 opgelost in één van de twee oplossingen, die gewoonlijk zijn gebruikt voor de vervaardiging van het membraan via grensvlakpolymerisatie.

Opgemerkt wordt voorts, dat verrassenderwijs is gebleken, dat het zoëven genoemde extra polymeer niet alleen
30 een instrument verschaft om de flux te beïnvloeden, doch ook de retentie, welke membraaneigenschappen van groot belang zijn bij de toegepaste scheidingsprocessen.

Het extra polymeer, dat in het polymeernetwerk aanwezig is, is bij voorkeur een niet-reactief polymeer, ofschoon
35 denkbaar is, dat voor bepaalde toepassingen van het semi-permeabele composietmembraan volgens de uitvinding het extra polymeer reactief is.

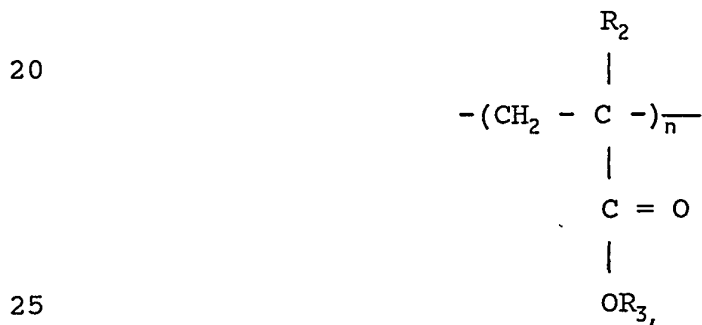
Als niet-reactief polymeer gebruikt men bij voorkeur al dan niet vertakte polyalkylsiloxaan met de formule



waarin R en R₁ onafhankelijk van elkaar een al dan niet gesubstitueerde C₁-C₂₀-alkyl- of arylgroep voorstellen, en n een geheel getal is van 20-50.000; of een copolymeer ervan.

Het polyalkylsiloxaan volgens de uitvinding is bij voorkeur een polydimethylsiloxaan met eindstandige trimethylsilyl groepen.

Volgens een andere gunstige uitvoeringsvorm van het semi-permeabele composietmembraan volgens de uitvinding, is het niet-reactieve polymeer een polyacrylaat of polymethacrylaat met de formule



waarin R₂ = H of CH₃ en R₃ een al dan niet vertakte alkyl met 1-20 koolstofatomen is, terwijl n een geheel getal van ≥ 10 voorstelt.

Een ander gunstig niet-reactief polymeer is een al dan niet vertakte polyolefine, zoals bijvoorbeeld polyisobutyleen, polyisopreen of polybutadieen.

Verdere gunstige niet-reactieve polymeren zijn bijvoorbeeld een blokcopolymeer van styreen-butadieen-styreen, styreen-isopreen-styreen, styreen-ethyleen-butyleen enz..

Voorts blijkt volgens de uitvinding een celluloseacetaat eveneens gunstig te zijn als niet-reactief polymeer in het kader van de uitvinding.

Tenslotte blijkt een polyalkyleenoxide, in het bijzonder polyethyleenoxide met de formule (CH₂-CH₂-O)_n, waarin n een geheel getal van ≥ 20 goede resultaten te geven wanneer

dit niet-reactieve polymeer in het semi-permeabele composietmembraan aanwezig is.

In het algemeen komt in het semi-permeabele composietmembraan volgens de uitvinding het de membraaneigenschappen regulerende polymeer in het polymeernetwerk voor in een hoeveelheid van 5-90 gew.% en bij voorkeur in een hoeveelheid van 10-60 gew.%, betrokken op het totale gewicht van het netwerk.

Tenslotte omvat de uitvinding een werkwijze voor het vervaardigen van een semi-permeabel membraan door een poreus substraat te bekleden met een door middel van grensvlakpolymerisatie verkregen polymeernetwerk, met het kenmerk, dat het poreuze substraat wordt behandeld met een oplossing van tenminste een reactief polyfunctioneel monomeer of oligomeer of prepolymeer met als reactieve groepen $-NHR_4$ ($R_4 = H$ of alkyl met C_1-C_{20}), $-OH$ of $-SH$ en eventueel een oppervlakte-actieve stof in water, waarna het aldus behandelde substraat verder wordt behandeld met een oplossing van tenminste één reactief polyfunctioneel monomeer of oligomeer of prepolymeer of polymeer met als reactieve groepen $-COX$, $-SO_2X$, $-POXR_5$, $-NR_6COX$ of $-NCO$, waarin $X = Cl$, Br of I voorstelt, terwijl R_5 en R_6 een alkoxygroep of alkylgroep met 1-16 koolstofatomen, bij voorkeur 1-5 koolstofatomen, voorstellen in een geschikt organisch oplosmiddel, waarbij een de membraaneigenschappen regulerend polymeer volgens conclusies 1-10, voorafgaande aan de behandeling van het substraat met de waterige oplossing van genoemde reactieve componenten aan die oplossing wordt toegevoegd in het geval dat het polymeer in water oplosbaar is, terwijl in het geval, dat het polymeer in een organisch oplosmiddel oplost, dit wordt toegevoegd aan de organische oplossing van genoemde reactieve componenten, waarna het aldus behandelde substraat wordt gedroogd en vervolgens al of niet aan een warmtebehandeling wordt onderworpen.

Opgemerkt wordt, dat bij de bereiding van het semi-permeabele membraan volgens de uitvinding het desbetreffende poreuze substraat wordt bekleed met een door middel van grensvlakpolymerisatie verkregen polymeernetwerk, waarbij wordt uitgegaan van twee fasen, te weten een organische fase met daarin een reactieve component zoals hierboven vermeld en een waterige fase, die een wateroplosbare reactieve component bevat, die na in contact brengen met elkaar een netwerk vor-

900 1274

men. Voorafgaande aan de grensvlakpolymerisatie wordt aan één van de fasen een extra polymeer, gewoonlijk een niet-reactief polymeer, toegevoegd, welk polymeer in het door grensvlakpolymerisatie en verknoping verkregen netwerk is ingevangen.

5 Het extra polymeer, gewoonlijk een niet-reactief polymeer, is in het netwerk geïnsolubiliseerd, waarbij de zwellings in het netwerk wordt beperkt tot een waarde, die wordt gedicteerd door het netwerk, dat door de grensvlakpolymerisatiereactie is gevormd.

10 Een bijkomend voordeel is dat er een bijzonder dunne scheidende laag wordt gevormd, die met andere technieken als dip-coating of "kiss-roll"-coating moeilijk kan worden bereikt. Een eventueel surplus aan polymeer kan worden verwijderd door wassen met een geschikt oplosmiddel, terwijl een
15 dunne laag van het gewenste polymeer verstrengeld blijft in het gevormde netwerk.

Bij het onderzoeken van omgekeerde osmosemembranen voor de scheiding van n-docosaan uit hexaan is bijvoorbeeld gebleken, dat wanneer een prepolymeer van polymeg (= poly-
20 (tetramethyleenetherglycol)) met eindstandige isocyanaatgroepen werd gebruikt in de organische fase en een amine in een waterfase onder toevoeging van een niet-reactief polymeer in de vorm van silicoon aan de organische fase het molecuulgewicht van het polymeg van belang was.

25 Bij toepassing van polymeg met een molecuulgewicht van 650 kon geen flux worden waargenomen, terwijl de toepassing van polymeg met een molecuulgewicht van 1.000 ten aanzien van de flux goede resultaten werden verkregen. Bij toepassing van polymeg met een molecuulgewicht van 2.000 werden zeer hoge
30 fluxen verkregen echter bij een verlaging van de retentie.

Uit het bovenstaande volgt duidelijk, dat de dichtheid van het netwerk, waarin het silicoon is ingevangen, van belang is. Verrassend is, dat de fluxen door toevoeging van siloxaan in sterke mate kunnen worden opgevoerd in een dicht
35 netwerk onder behoud van de gewenste retentiewaarden.

Wanneer echter het netwerk te los is, zoals bijvoorbeeld met polymeg 2.000, kan het silicoon teveel gaan opzwellen, waardoor zijn prestatie verloren raakt.

40 Wanneer aan een netwerk, opgebouwd uit een met isocyanaat-getermineerde polydimethylsiloxaan en een laag molecuulair amine, welk netwerk op zich eigenschappen ten aanzien van

gasscheiding bezit die te vergelijken zijn met normaal ge-
 bruikte PDMS-laagjes, een toevoeging wordt gedaan van poly-
 (1-(trimethylsilyl)-1-propyn, wordt geconstateerd dat de
 permeabiliteit voor gassen sterk toeneemt terwijl de schei-
 5 dingsfactor enigszins daalt. Hier wordt de permeabiliteit dus
 hoofdzakelijk bepaald door het toegevoegde polymeer, welke ten
 opzichte van een uit de literatuur bekende polymeer een 10 x
 hogere permeabiliteit laat zien.

Door de huidige wijze van vernetting zijn deze mem-
 10 branen ook geschikt voor membraantoepassing die geheel of
 gedeeltelijk in een vloeistofmilieu plaatsvinden.

Verrassenderwijs is gebleken, dat met behulp van de
 onderhavige methode diverse polymeren kunnen worden gebruikt,
 die anders ongeschikt zijn voor de vervaardiging van een
 15 membraan mits men deze polymeren combineert met een langs
 grensvlakpolymerisatie verkregen membraannetwerk. De aldus
 gevormde effectieve lagen zijn uiterst dun en wel in de orde
 van grootte van 0,05-0,5 μm , welke membranen bijzonder ge-
 schikt zijn voor de vervaardiging van gasscheidingsmembranen.

Opgemerkt wordt, dat de onderhavige membranen bijzon-
 20 der geschikt zijn voor diverse scheidingsdoeleinden zoals
 omgekeerde osmose, gasscheiding, scheiding van organische
 vloeistoffen alsmede voor het scheiden van waterige oplos-
 singen.

De volgende niet-reactieve polymeren zijn geschikt
 voor toepassing voor omgekeerde osmose in waterige systemen:

- Gesulfoneerde polymeren zoals gesulfoneerd poly-
 sulfon, gesulfoneerd polyethersulfon, gesulfoneerd polyfeny-
 leenoxide, gesulfoneerd polyvinylideendifluoride, gesulfo-
 30 neerd polyetheretherketon;

- gemengde cellulose-esters zoals celluloseacetaat-
 butyraat (CAB), partieel gehydrolyseerd CAB;

- ethylcellulose.

De polymeren worden daartoe opgelost in ofwel de
 35 organische fase ofwel de waterfase. Zolang polymeren voldoen
 aan deze oplosbaarheidseis kunnen zij in principe worden
 gebruikt.

Voor niet-reactieve polymeren, die niet oplosbaar
 zijn in bij de grensvlakpolymerisatie toe te passen oplosmid-
 40 delen zoals aromatische polyamiden, polypiperazineamiden,
 polyhydraziden, polybenzimidazolen, enz. bestaat de mogelijk-

heid om ze toch toe te passen door een zodanige modificatie aan het polymeer uit te voeren, dat zij een geschikte oplosbaarheid in de organische fase of in de waterfase gaan vertonen.

5 Het toepassen van polymeren in bijvoorbeeld de waterfase in een gedispergeerde toestand zoals bijvoorbeeld voor Nafion-copolymeren in een alcohol-/watermengsel biedt ook een mogelijkheid om het polymeer in te voeren in het via grensvlakpolymerisatie verkregen netwerk.

10 Voorbeelden van niet-reactieve polymeren voor omgekeerde osmose in niet waterige systemen zijn die, welke reeds een hoge affiniteit hebben voor het toe te passen medium in de omgekeerde osmose-niet-waterige toepassing:

- Elastomeren met een hoge affiniteit ten opzichte van bijvoorbeeld toluen zoals polyetherurethanen, polyisobutylenen, polybutadienen, gechloreerde polythenen, gesulfoneerde polythenen, acrylaat elastomeren, polyepichloorhydrienen, styreenbutadieenrubber, butylrubber, isopreenrubber, ethyleenpropyleenrubber, neopreenrubber, chloropreenrubber, 15
20 silicoonrubber, urethaanrubber;

- thermoplasten met een hoge affiniteit ten opzichte van bijvoorbeeld toluen zoals polystyreen, gechloreerd polyvinylchloride;

- polymeren met een hoge affiniteit voor alcoholen (methanol, ethanol, butanol); de polymeren dienen wel oplosbaar of dispergeerbaar te zijn in de waterfase of in de organische fase, bijvoorbeeld:

- poly-N-methyl-N-vinylacetamide, oplosbaar in de waterfase;
- 30 - poly(N,N-dimethylacrylamide), oplosbaar in methanol en met water bij 40°C als waterfase;
- poly(methyl-tert.-butyl fumarate), oplosbaar in methanol en met benzeen of chloroform als organische fase;
- 35 - poly(N-(1,1-dimethyl-3-oxobutyl)acrylamide, oplosbaar in butanol en met toluen als organische fase;
- poly(isobutylmethacrylaat), oplosbaar in ethanol (warm) en in isopropanol boven 23,7°C en met tetrachloorkoolstof of n-hexaan als organische fase.

Bij toepassing van de membranen voor pervaporatiedoeleinden kunnen daartoe geschikte polymeren zoals polyurethaanurea als niet-reactief polymeer worden toegepast.

Bij toepassing van de membranen voor gasscheiding kunnen gasscheidingseigenschappen van het toegevoegde polymeer opgeroepen worden, bijvoorbeeld doordat aangenomen wordt dat het polymeer als een dunne, scheidende laag aanwezig is, terwijl het netwerkpolymeer óf slecht doorlatend of ondoorlatend is voor de gassen en gelegen is binnen de scheidende laag, óf gelegen is onder de scheidende polymeerlaag én tevens doorlatend is voor de gassen (niet gasselectief).

Ook bestaat de mogelijkheid dat het polymeer nagenoeg geen vaste aggregaattoestand met eigen polymeerketens kan vormen, maar dat aggregaatvorming met de polymere segmenten van het netwerk optreedt.

Van bepaalde elastomeren is het moeilijk om dunne coatingslagen te verkrijgen op microporeuze ondergronden door middel van dip-coating. Baker en medew. [J. Membrane Sci., 31 (1987)259] vermelden dit voor de elastomeren: chloropreen, chloorgesulfoneerd polytheen (Hypalon), oplosbaar in toluen, Fluorel, fluoroëlastomeer, polyacrylonitrilbutadienen, silicoonpolycarbonaat (General Electric Co.), e.g. "a sticky, rubbery material such as Hypalon is very difficult to fabricate into defect-free films.", blz. 270.

Trichloorethaan/N₂- of aceton/N₂-dampmengsels lenen zich voor scheiding met Hypalon. Toevoeging van Hypalon aan een polyurethaanurea-netwerk leidt wellicht tot gasscheidingsmembranen hiervoor.

Onder de term "retentie" dient te worden verstaan; een waarde, die wordt verkregen via de volgende vergelijking:

$$\text{Retentiestof X (in \%)} = \left(1 - \frac{\text{concentratiestof X in het permeaat}}{\text{concentratiestof X in de voeding}}\right) \times 100$$

Onder de term "flux" dient te worden verstaan; de hoeveelheid permeaat in liters, die door het membraan per m² wordt doorgelaten gedurende 1 uur bij een bepaalde werkingsduur.

De uitvinding wordt thans nader toegelicht aan de hand van de volgende niet-limitatieve voorbeelden.

900 1274

Voorbeeld I

In een 1 liter rondbodem voorzien van een destillatie-opzet en een naaldgeleider met een rubberen septum werden 9,1 g (7,8 mmol) poly(tetramethyleenetherglycol) (Polymeg 1000[®], Quaker Oats Co.; OH-gehalte 1,73 mmol/g) en 915 ml toluen (pro analyse, Merck) bijeengebracht. Uit deze oplossing werd onder stikstofatmosfeer circa 240 ml van een mengsel van toluen en water via azeotropische destillatie verwijderd. Vervolgens werd de destillatie-opzet vervangen door een terugvloeiakoeler terwijl de oplossing onder stikstofatmosfeer bleef. Aan deze oplossing werden met behulp van een injectiespuit achtereenvolgens toegevoegd 2,75 g (15,8 mmol) toluendiisocyaanat (T-80[®], Bayer), d.i. molaire verhouding Polymeg 1000 / T-80 = 1/2, en 0,09 g $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2]_2 \text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_2$ als katalysator. Vervolgens werd het reactiemengsel gedurende 3,5 uur geroerd bij 65-70°C. De resulterende geelbruine oplossing bevatte 2,0 gew.% prepolymeer op gewichtsbasis en een vrij toluendiisocyaatgehalte van circa 15% (op basis van GPC-analyse na modificatie met di-n-butylamine).

Een nat, vlak steunmembraan van polyimide (0,35 x 0,12 m), bereid uit een 16 gew.% oplossing van een polyimide-type (Lenzing P84) in DMF, werd aangebracht op een cilindrisch dompellijchaam dat gemaakt was van teflon. Dit steunmembraan werd gedurende 15 minuten gedompeld in een waterfase met 1,0 gew.% $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$, 0,05 gew.% poly(vinylalcohol) (Mowiol 4-88[®], Hoechst) en 0,04 gew.% natriumdodecylsulfaat als surfactant. Vervolgens werd het membraan uit de waterfase gehaald en werd de overmaat waterige oplossing aan de onderzijde ervan verwijderd met filtreerpapier. Na een uitdruiperperiode van circa 7 minuten werd het membraan overgebracht in een organische fase, bestaande uit toluen met daarin opgelost 0,5 gew.% bovengenoemd prepolymeer en als extra niet-reactief polymeer 0,75 g van een poly(dimethylsiloxaan) met eindstandige trimethylsilylgroepen (Ak-Öl 100.000, Wacker Chemie) per gram prepolymeer. Het membraan bevond zich gedurende 1 minuut in de organische fase. Vervolgens werd het membraan 5 minuten gedroogd bij kamertemperatuur en daarna 15 minuten in een luchtcirculatie-oven bij 90°C. Het verkregen membraan bevatte een polymeernetwerk met daarin verstrengeld het niet-reactieve Ak-Öl.

9001274

De omgekeerde osmose-eigenschappen van dit membraan werden bepaald bij kamertemperatuur en bij een druk van 40 bar in een oplossing bestaande uit n-hexaan met daarin opgelost 1,0 gew.% n-docosaan (Molmassa 310,6 dalton) met als resultaat
 5 n-hexaanflux 52 l/m²/uur en retentie n-docosaan 73%.

Vergelijkend voorbeeld IA

De procedure van voorbeeld I werd herhaald met dien verstande, dat de organische fase geen Ak-Öl bevatte. Dit mem-
 10 braan vertoonde geen n-hexaanflux in een omgekeerde osmose-
 experiment zoals beschreven in voorbeeld I.

Uit het bovenstaande blijkt duidelijk het gunstige effect van het niet-reactieve polymeer Ak-Öl op de hexaanflux en retentie n-docosaan.

15

Voorbeeld II

Op analoge wijze als beschreven in voorbeeld I werd een 3,26 gew.% oplossing van een prepolymeer bereid uit tolu-
 eendiisocynaat (T-80) en een polybutadieen met eindstandige
 20 hydroxylgroepen (PBD 2000, Poly Sciences; OH-gehalte 1,25
 mmol/g). Op de in voorbeeld I beschreven wijze werd vervolgens
 een composietmembraan bereid. De waterfase bevatte echter 0,5
 gew.% van het amine. De organische fase bestond uit toluen
 met daarin opgelost 2,0 gew.% van bovenstaand prepolymeer op
 25 basis van PBD 2000 én 0,75 g Ak-Öl als niet-reactief polymeer
 per gram prepolymeer.

De omgekeerde osmose-eigenschappen van dit membraan werden bepaald bij kamertemperatuur en bij een druk van 40 bar in een oplossing bestaande uit toluen met daarin opgelost 1,0
 30 gew.% n-docosaan met als resultaat; toluenflux 97 l/m²/uur en
 retentie n-docosaan 53%.

Vergelijkend voorbeeld IIA

De procedure van voorbeeld II werd herhaald met dien verstande, dat de organische fase geen Ak-Öl bevatte. Dit mem-
 35 braan vertoonde geen toluenflux in een omgekeerde osmose-
 experiment zoals beschreven in voorbeeld II.

Uit voorbeelden II en IIA blijkt het gunstige effect van het niet-reactieve polymeer Ak-Öl op de toluenflux en
 40 retentie n-docosaan.

900 1274

Voorbeeld III

Men gaat op de in voorbeeld I beschreven wijze te werk bij de bereiding van een serie composietmembranen (IIIa-IIIId). De organische fase bestond echter uit toluen met
5 daarin opgelost 1,0 gew.% van het in voorbeeld I genoemde prepolymer en 0,75 g, per gram prepolymer, van één van de in tabel A genoemde niet-reactieve polyolefinen. De resultaten van de flux- en retentievermogen van een oplossing van 1,0 gew.% n-docosaan in toluen bij kamertemperatuur en bij een
10 druk van 40 bar zijn vermeld in tabel A.

Vergelijkend voorbeeld IIIA

De procedure van voorbeeld III werd herhaald met dien verstande, dat de organische fase alleen 1,0 gew.% van het in
15 voorbeeld I genoemde prepolymer bevatte. De resultaten van de flux- en retentiemetingen van een oplossing van 1,0 gew.% n-docosaan in toluen en bij kamertemperatuur bij een druk van 40 bar zijn vermeld in tabel A.

Bij vergelijking van de resultaten van voorbeeld III
20 en IIIA blijkt dat het niet-reactieve polymer, te weten polyolefine een significante invloed heeft op zowel de n-docosaan-retentie als de toluenflux.

Voorbeeld IV

Op analoge wijze als beschreven in voorbeeld I werd
25 een 3,0 gew.% oplossing van een prepolymer bereid uit toluendiisocyanaat (T-80) en polypropyleenglycol (PPG 1000, Janssen Chimica, België; OH-gehalte 1,89 mmol/g). Op de in voorbeeld I beschreven wijze werd vervolgens een composiet-
30 membraan bereid. De organische fase bestond echter uit toluen met daarin opgelost 1,0 gew.% van bovenstaand prepolymer op basis van PPG 1000 en als niet-reactief polymer 0,75 g Ak-öl per gram prepolymer.

De omgekeerde osmose-eigenschappen van dit membraan
35 werden bepaald bij kamertemperatuur en bij een druk van 40 bar in een oplossing bestaande uit n-hexaan met daarin opgelost 1,0 gew.% n-docosaan met als resultaat; n-hexaanflux 123 l/m²/uur en retentie n-docosaan 73%.

40 Vergelijkend voorbeeld IVA

9001274

De procedure van voorbeeld IV werd herhaald met dien verstande, dat de organische fase geen Ak-Öl bevatte. Dit membraan vertoonde geen n-hexaanflux in een omgekeerde osmose-experiment zoals beschreven in voorbeeld IV.

5 De vermelde voorbeelden IV en IVA demonstreren duidelijk de invloed van het niet-reactieve polymeer op de n-hexaanflux en retentie n-docosaan.

Voorbeeld V

10 Een isocyanaat-getermineerd prepolymeer werd bereid uit hydroxyl-getermineerde polymeer- α,w -bis(hydroxypropyl)-polydimethylsiloxaan op de in voorbeelden I tot IV beschreven wijze.

Op de gebruikelijke manier werd op een geschikte drager een composietmembraan gemaakt.

Aan de organische fase in toluen werd als niet-reactief polymeer 1 g fluorsilicoon toegevoegd (Shin-Etsu X31-699) per gram prepolymeer.

De waterfase bestond uit 1 gew.% N4 (= N,N'-bis-20 (3-aminopropylethyleendiamine) met de gebruikelijke toevoegingen.

Als controle werd een membraan gemaakt zonder de toevoeging van fluorsiliconen (vergelijkend voorbeeld VA).

Testen op een mengsel van 33% spindelolie, 33% methyl-ethyl-keton en 33% toluen gaven de volgende resultaten bij een temperatuur van 25°C en een druk van 40 bar:

	flux (l/m ² /uur)	retentie spindelolie
Vb. V	62,5	99,5%
30 Vb. VA	70	80 %

Uit dit voorbeeld blijkt, dat door toevoegen van fluorsiliconen als niet-reactief polymeer aan het membraan de retentie van spindelolie 99,5% is ten opzichte van 80% zonder toevoeging. De flux is echter iets lager, te weten 62,5, ten opzichte van een membraan met toevoeging, te weten 70, maar toch voldoende voor een verantwoorde bedrijfsvoering.

Voorbeeld VI

40 De procedure van voorbeeld I werd herhaald met dien verstande, dat de organische fase uit toluen bestond met

9001274

daarin opgelost 1,0 gew.% van het in voorbeeld I genoemd prepolymer en 0,75 g, per gram prepolymer, van een copolymer dat opgebouwd is uit 80 gew.% isobutylmethacrylaat en 20 gew.% methylmethacrylaat. De resultaten van de flux- en retentiemetingen van een oplossing van 1,0 gew.% n-docosaan in toluen bij kamertemperatuur en bij een druk van 40 bar zijn vermeld in tabel A.

Tabel A

Vb.	Additief niet-reactief polymeer 0,75 g/g prepolymer	Tolueenflux l/m ² /uur	Retentie n-docosaan %
15	IIIA geen	204	60
	IIIa Oppanol B50 ^a	73	85
	IIIb Cariflex TR 1101 ^b	67	89
	IIIc Kraton G 1605 ^c	31	91
	IIId Cariflex TR 1107 ^d	68	84
20	VI zie voorbeeld VI	24	88

- a. Poly(isobutyleen) M.W. = 400.000 (BASF)
 b. Styreen-butadieen-styreen-blokcopolymer (Shell)
 c. Styreen-ethyleen/butyleen-styreen-blokcopolymer (Shell)
 25 d. Styreen-isopreen-styreen-blokcopolymer (Shell)

Dit voorbeeld demonstreert het gunstige effect van het niet-reactieve polymeer op de retentie n-docosaan bij een verlaging van de flux tot een waarde, die in economisch opzigt alleszins aanvaardbaar is.

Voorbeeld VII

De procedure van voorbeeld I werd herhaald met dien verstande, dat de waterfase 0,5 gew.% van het amine bevatte.
 35 De organische fase bestond uit toluen met daarin opgelost 1,0 gew.% van het in voorbeeld I genoemd prepolymer én als niet-reactief polymeer 0,75 g poly(ethyleenoxide), (M.W. 100.000, Aldrich) per gram prepolymer.

De omgekeerde osmose-eigenschappen van dit membraan
 40 werden bepaald bij kamertemperatuur en bij een druk van 40 bar

in een waterige oplossing met 1,0 gew.% sucrose met als resultaat waterflux 24 kg/m²/uur en retentie sucrose 60%.

Voorbeeld VIII

5 De procedure van voorbeeld I werd herhaald. De waterfase bevatte naast 0,5 gew.% NH₂-CH₂CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂CH₂-NH₂, 0,05 gew.% poly(vinylalcohol) (Mowiol 4-88[®], Hoechst) en 0,04 gew.% natriumdodecylsulfaat als surfactant. Als niet-reactief polymeer werd 0,75 g celluloseacetaat per gram ge-
10 bruikt prepolymeer aan de organische fase toegevoegd. De organische fase bestond uit toluen met daarin opgelost 0,5 gew.% van het in voorbeeld I genoemd prepolymeer.

De omgekeerde osmose-eigenschappen van dit membraan werden bepaald bij kamertemperatuur en bij een druk van 40 bar
15 in een waterige oplossing met 0,1 gew.% NaCl met als resultaat; waterflux 15 kg/m²/uur en retentie NaCl 86%.

Vergelijkend voorbeeld VIIIA

De procedure van voorbeeld VIII werd gevolgd met dien
20 verstande, dat geen celluloseacetaat werd gebruikt. Dit membraan vertoonde geen waterflux in een omgekeerde osmose-experiment zoals beschreven in voorbeeld VIII.

Voorbeeld IX

25 De procedure van voorbeeld I werd gevolgd bij de bereiding van een serie composietmembranen (IXa-IXc). De organische fase bestond uit toluen met daarin opgelost 1,0 gew.% van het in voorbeeld I genoemd prepolymeer én als niet-reactief polymeer een hoeveelheid Ak-öl, die varieerde van
30 respectievelijk 0, 0,75 tot 0,98 g per gram prepolymeer.

De omgekeerde osmose-eigenschappen van deze membranen werden bepaald bij kamertemperatuur en bij een druk van 40 bar in een oplossing bestaande uit n-hexaan met daarin opgelost 1,0 gew.% n-docosaan. De resultaten zijn vermeld in tabel B.

Tabel B

Vb.	Niet-reactief polymeer Ak-Öl g/g prepolymeer	n-Hexaanflux l/m ² /uur	Retentie n-docosaan %
5			
IXa	geen	0	
IXb	0,75	27	72
10 IXc	0,98	52	71

Uit tabel B blijkt het gunstige effect van het gebruikte niet-reactieve polymeer op de flux.

15

Voorbeeld X

De procedure van voorbeeld I werd herhaald bij de bereiding van een serie composietmembranen (Xa-Xd). De organische fase bestond uit toluen met daarin opgelost 1,0 gew.% van het prepolymeer én als niet-reactief polymeer een hoeveelheid Ak-Öl, die varieerde van respectievelijk 0, 0,25, 0,50 en 0,75 g per gram prepolymeer.

De omgekeerde osmose-eigenschappen van deze membranen werden bepaald bij kamertemperatuur en bij een druk van 40 bar in een oplossing, bestaande uit toluen met daarin opgelost 1,0 gew.% n-docosaan. De resultaten zijn vermeld in tabel C.

Tabel C

Vb.	Niet-reactief polymeer Ak-Öl g/g prepolymeer	Tolueenflux l/m ² /uur	Retentie n-docosaan %
30			
Xa	geen	17	84
Xb	0,25	45	85
Xc	0,50	49	80
Xd	0,75	68	77

Uit vergelijking van de resultaten van voorbeeld X blijkt dat naarmate de concentratie van het niet-reactieve

900 1274

polymeer Ak-öl in de organische fase toeneemt de toluenflux van het resulterende membraan toeneemt bij nagenoeg gelijkblijvende retentie.

5 Voorbeeld XI

Een isocyanaat-getermineerd prepolymeer, bereid uit α,w -bis(hydroxylpropyl)polydimethylsiloxaan (OF 1025; Goldschmidt; M.W. 2185) en toluendiisocyanaat (T-80) in een 1/2 molaire verhouding, werd toegepast in een hoeveelheid van 10 1,24 gew.% in de organische fase, n.l.: 1,1,2-trichloortrifluor-ethaan (s.g. 1,575).

In de waterfase werd 1 gew.% N4 (= N,N'-bis(3-aminopropylethyleendiamine) toegepast.

Als dragermembraan werd een polyimide-type toegepast, bereid uit een 16 gew.% oplossing (Lenzing P84) in DMF. Toevoeging van 1 g poly-1-(trimethylsilyl)-1-propyn (PMSP) als niet-reactief polymeer per gram prepolymeer in de organische fase leidde tot gewijzigde meetwaarden voor de voor de druk genormaliseerde N₂- en O₂-fluxwaarden van het composietmembraan. De resultaten zijn vermeld in tabel D.

TABEL D

25

Prepolymeer gew.%	Niet-reactief polymeer g/g prepol.	N ₄ waterfase gew.%	Org. fase oplosmiddel	P/1 (N ₂) mol/m ² .s.Pa (cm ³ (STP)/cm ² .s.cmHg)	(O ₂ /N ₂)
1,24	-	1,0	freon	$9,3 \cdot 10^{-8}$ ($2,78 \cdot 10^{-4}$)	2,20
1,24	1,0	1,0	tolueen	$7,3 \cdot 10^{-7}$ ($2,19 \cdot 10^{-3}$)	1,60

35

Voorbeeld XII

Op analoge wijze als beschreven in voorbeeld I werd een composietmembraan bereid, waarbij in de waterfase 0,2 gew.% H₂N-CH₂CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂CH₂-NH₂, 0,05 gew.% poly(vinylalcohol) (Mowiol 4-88[®], Hoechst) en 0,04 gew.% natriumdodecylsulfaat werden toegepast. De organische fase bestond

uit tolueen met daarin opgelost 0,5 gew.% tolueendiisocyaanat (T-80, Bayer) én als niet-reactief polymeer 0,75 g Ak-Öl per gram T-80.

De omgekeerde osmose-eigenschappen van dit membraan
5 werden bepaald bij kamertemperatuur en bij een druk van 40 bar in een oplossing, bestaande uit tolueen met daarin opgelost 1,0 gew.% n-docosaan met als resultaat tolueenflux 37 l/m²/uur en retentie n-docosaan 63%.

10 Vergelijkend voorbeeld XIIA

De procedure van voorbeeld XII werd herhaald. De organische fase bevatte echter geen Ak-Öl. Dit membraan vertoonde een tolueenflux 16 l/m²/uur en retentie n-docosaan 33%.

Uit voorbeelden XII en XIIA blijkt de gunstige invloed van het niet-reactieve polymeer op zowel de flux als op
15 de retentie.

CONCLUSIES

1. Semi-permeabel composietmembraan met een poreus dragersubstraat, waarop een door grensvlakpolymerisatie verkregen polymeernetwerk is aangebracht, met het kenmerk, dat het netwerk een extra polymeer bevat, dat de membraaneigenschappen van het composietmembraan kan reguleren.

2. Semi-permeabel composietmembraan volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het polymeer een niet-reactief polymeer is.

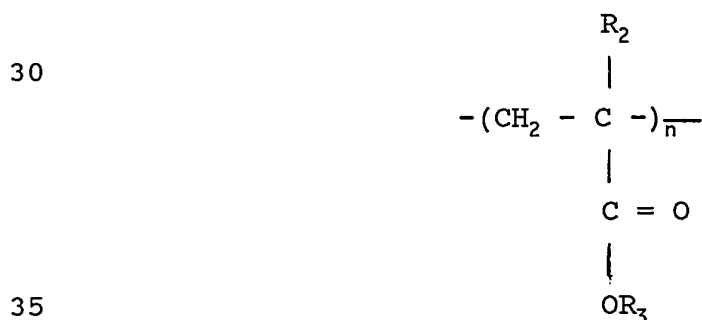
3. Semi-permeabel composietmembraan volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het niet-reactieve polymeer een al dan niet vertakte polyalkylsiloxaan met de formule



is, waarin R en R₁ onafhankelijk van elkaar een al dan niet gesubstitueerde C₁-C₂₀-alkyl- of arylgroep voorstellen, en n een geheel getal is van 20-50.000; of een copolymeer ervan.

4. Semi-permeabel composietmembraan volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het polyalkylsiloxaan een polydimethylsiloxaan met eindstandige trimethylsilylgroepen is.

5. Semi-permeabel composietmembraan volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het niet-reactieve polymeer een polyacrylaat of polymethacrylaat met de formule



is, waarin R₂ = H of CH₃ en R₃ een al dan niet vertakte alkyl met 1-20 koolstofatomen is, terwijl n een geheel getal van ≥ 10 voorstelt.

9001274

6. Semi-permeabel composietmembraan volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het niet-reactieve polymeer een al dan niet vertakte polyolefine is, gekozen uit de groep van polyisobutyleen, polyisopreen of polybutadieen.

5 7. Semi-permeabel composietmembraan volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het niet-reactieve polymeer een blokcopolymeer van styreen-butadieen-styreen, styreen-isopreen-styreen, styreen-ethyleen-butyleen-styreen enz. is.

10 8. Semi-permeabel composietmembraan volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het niet-reactieve polymeer een celluloseacetaat is.

9. Semi-permeabel composietmembraan volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het niet-reactieve polymeer een polyalkyleenoxide, in het bijzonder polyethyleenoxide met de
15 formule $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ is, waarin n een geheel getal van ≥ 20 is.

10. Semi-permeabel composietmembraan volgens conclusies 1-9, met het kenmerk, dat het de membraaneigenschappen regulerende polymeer in het polymeernetwerk aanwezig is in een hoeveelheid van 5-90 gew.%, en bij voorkeur in een hoeveelheid
20 van 10-60 gew.%, betrokken op het totale gewicht van het netwerk.

11. Werkwijze voor het vervaardigen van een semi-permeabel membraan door een poreus substraat te bekleden met een door middel van grensvlakpolymerisatie verkregen polymeer-
25 netwerk, met het kenmerk, dat het poreuze substraat wordt behandeld met een oplossing van tenminste een reactief polyfunctioneel monomeer of oligomeer of prepolymeer met als reactieve groepen $-\text{NHR}_4$ ($R_4 = \text{H}$ of alkyl met C_1-C_{20}), $-\text{OH}$ of $-\text{SH}$ en eventueel een oppervlakte-actieve stof in water, waarna
30 het aldus behandelde substraat verder wordt behandeld met een oplossing van tenminste één reactief polyfunctioneel monomeer of oligomeer of prepolymeer of polymeer met als reactieve groepen $-\text{COX}$, $-\text{SO}_2\text{X}$, $-\text{POXR}_5$, $-\text{NR}_6\text{COX}$ of $-\text{NCO}$, waarin X = Cl, Br of I voorstelt, terwijl R_5 en R_6 een alkoxygroep of alkylgroep
35 met 1-16 koolstofatomen, bij voorkeur 1-5 koolstofatomen, voorstellen in een geschikt organisch oplosmiddel, waarbij een de membraaneigenschappen regulerend polymeer volgens conclusies 1-10, voorafgaande aan de behandeling van het substraat met de waterige oplossing van genoemde reactieve componenten
40 aan die oplossing wordt toegevoegd in het geval dat het polymeer in water oplosbaar is, terwijl in het geval, dat het

polymeer in een organisch oplosmiddel oplost, dit wordt toegevoegd aan de organische oplossing van genoemde reactieve componenten, waarna het aldus behandelde substraat wordt gedroogd en vervolgens al of niet aan een warmtebehandeling
5 wordt onderworpen.

12. Semi-permeabel composietmembraan, verkregen door toepassing van de werkwijze volgens conclusie 11.