



(10) **DE 10 2012 207 344 A1** 2013.11.07

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 207 344.2**

(22) Anmeldetag: **03.05.2012**

(43) Offenlegungstag: **07.11.2013**

(51) Int Cl.: **B01D 71/80** (2012.01)

B01D 69/02 (2012.01)

B01D 69/12 (2012.01)

B01D 61/18 (2012.01)

(71) Anmelder:

**Helmholtz-Zentrum Geesthacht Zentrum für
Material- und Küstenforschung GmbH, 21502,
Geesthacht, DE**

(72) Erfinder:

**Filiz, M. Volkan, 22763, Hamburg, DE; Hahn,
Janina, 22926, Ahrensburg, DE; Abetz, Volker,
21335, Lüneburg, DE; Rangou, Sofia, 20259,
Hamburg, DE**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Seemann & Partner, 20095,
Hamburg, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

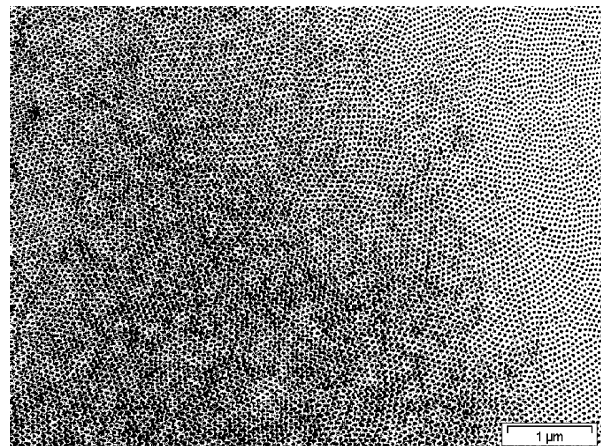
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Membran mit isoporöser trennaktiver Schicht und Verfahren zur Herstellung einer Membran**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Polymermembran mit einer isoporösen trennaktiven Schicht, insbesondere einer Ultrafiltrationsmembran oder eine Nanofiltrationsmembran, eine entsprechende Polymermembran, ein Filtrationsmodul sowie eine Verwendung einer Polymermembran.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat die folgenden Schritte:

- Herstellen einer Gießlösung mit wenigstens zwei Lösungsmitteln, in denen wenigstens ein amphiphiles Blockcopolymer mit wenigstens zwei verschiedenen Polymerblöcken gelöst wird, wobei wenigstens einer der Polymerblöcke wasserlöslich ist und wenigstens ein anderer Polymerblock unpolar ist,
- Ausstreichen der Gießlösung zu einem Film, n- während eines Wartezeitraums Abdampfenlassen eines oberflächennahen Teils des Lösungsmittelgemischs und
- Ausfällen einer Membran durch Eintauchen des Films in ein nicht-wässriges Fällbad.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Polymermembran mit einer isoporösen trennaktiven Schicht, insbesondere einer Ultrafiltrationsmembran oder Nanofiltrationsmembran.

[0002] Die Erfindung betrifft ferner eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte oder herstellbare Polymermembran, ein Filtrationsmodul, insbesondere Ultrafiltrationsmodul oder Nanofiltrationsmodul sowie eine Verwendung einer Polymermembran oder eines Filtrationsmoduls gemäß der Erfindung.

[0003] Für die Ultrafiltration werden heutzutage überwiegend Membranen eingesetzt, die nach einem so genannten Phaseninversionsverfahren hergestellt werden. Diese Membranen weisen üblicherweise eine mehr oder weniger große statistische Streuung bei der Verteilung der Porengröße auf, vgl. S. Nunes, K.-V. Peinemann (HrG.): Membrane Technology in the Chemical Industry, Wiley-VCH, Weinheim 2006, S. 23–32. Solche Membranen neigen zum so genannten „Fouling“ und lassen wegen der breiten Streuung in der Verteilung der Porengröße keine präzise Trennung eines Stoffgemisches zu. Unter „Fouling“ versteht man ein schnelles Verblocken der großen Poren, da ein Großteil der durch die Membran tretenden Flüssigkeit zunächst durch die großen Poren tritt. Seit einiger Zeit wird daher versucht, isoporöse Membranen herzustellen, d.h. Membranen mit einer geringen Streuung in der Verteilung ihrer Porengröße.

[0004] In dem deutschen Patent Nr. 10 2006 045 282 der Anmelderin ist ein Verfahren offenbart, mit dem Polymermembranen mit isoporösen trennaktiven Oberflächen herstellbar sind. Hierzu wird ein amphiphiles Blockcopolymer in einer Gießlösung mit einem oder mehreren Lösungsmitteln gelöst, zu einem Film ausgestrichen und der Film in ein Fällbad eingetaucht. Das Fällmittel ist Wasser. Über dieses Verfahren wurde auch in K.-V. Peinemann et al., Nature Materials, Vol. 6, 2007, Seiten 992 bis 995 berichtet.

[0005] Dieses Verfahren nutzt den Umstand aus, dass die Polymerblöcke des amphiphilen Blockcopolymer untereinander nicht mischbar sind. In der Gießlösung bilden die Blockcopolymere daher Phasen aus, beispielsweise eine bekannte Mizellenstruktur mit sphärischen oder zylindrischen Mizellen. In einer kurzen Abdampfzeit verdampft ein oberflächennaher Teil des flüssigen Lösungsmittels, so dass in einer oberflächennahen Schicht des Films die Mikrophasenmorphologie, die sich aufgrund der Selbstorganisation der Polymerblöcke der Blockcopolymere ausgebildet hat, verfestigt, während im Bulk der Gießlösung sich die Blockcopolymere noch stets in Lösung befinden.

[0006] Durch das Eintauchen dieses Films in ein Wasserbad wird der Rest des Lösungsmittels verdrängt und es findet ein bekannter nichtlösungs-mittelinduzierter Phaseninversionsprozess statt, der in einer bekannten schwammartigen Struktur resultiert. In einigen Fällen bleibt dabei die zuvor eingestellte mikrophasenseparierte isoporöse Struktur der oberflächennahen Schicht trotz des Eintauchens in das Fällbad erhalten. Diese geht dann direkt in die schwammartige Struktur über. Weitere Angaben sind in DE 10 2006 045 282 A1 enthalten, deren Offenbarung vollinhaltlich in der vorliegenden Patentanmeldung aufgenommen sein soll.

[0007] Die besten Ergebnisse wurden mit Blockcopolymeren aus Polystyrol (PS) und Poly-4-vinylpyridin (P4VP) erzielt, die eine hohe gegenseitige Abstoßung aufweisen und daher sehr stark selbstordnend sind.

[0008] Diese technische Lehre wurde weiterentwickelt in der internationalen Patentanmeldung WO 2011/098851 A1 von Peinemann et al., deren Offenbarungsgehalt ebenfalls vollinhaltlich in dieser Patentanmeldung aufgenommen sein soll. Darin wird vorgeschlagen, der Gießlösung ein Metallsalz zuzugeben, das mit wenigstens einem der Polymerblöcke des Blockcopolymer Komplexe formt. Bei den Metallsalzen handelt es sich um starke Komplexbildner, nämlich Übergangsmetalle wie beispielsweise Kupfer, Kobalt, Nickel, Eisen unter anderem. Als Beispiel wird ein Copolymer aus Polystyrol (PS) und Poly-4-vinylpyridin (P4VP) mit einem Zusatz von Kupferacetat genannt.

[0009] Das Polystyrol agiert als Matrixbildner, während das P4VP in der ausgefällten Membran die Poren bildet. Das Kupfer bildet Komplexe mit den Pyridingruppen des P4VP, der hydrophilen Komponente des Blockcopolymer. Der Komplex stabilisiert dabei während des Abdampfens von Lösungsmittel und während des Phaseninversionsprozesses die Porenstruktur der Oberfläche.

[0010] Die Übergangsmetallkomplexe sind vergleichsweise stark und schlecht auswaschbar, so dass in gebrauchten Membranen im Laufe der Zeit biologisch schädliche Übergangsmetallionen ausgewaschen werden, was die Membranen für biologische Anwendungen, und besonders für gesundheitsrelevante Anwendungen, unbrauchbar macht.

[0011] Gemeinsam ist diesen Verfahren, dass als Fällmittel Wasser verwendet worden ist. Dies schränkt den Anwendungsbereich des Verfahrens auf solche Polymerblöcke der Copolymere ein, die nicht in Wasser löslich sind. Die direkte Nacharbeitung mit anderen Fällmitteln hat noch nicht zum Erfolg geführt, es gibt hierzu keine Veröffentlichungen.

[0012] In einem anderen Verfahren, mit dem teures Blockcopolymer gespart werden soll, ist gemäß X. Li et al., J. Mater. Chem., 2010, 20, 4333–4339 eine geordnete nanoporöse Membran auf der Grundlage eines eher kurzkettigen Diblockcopolymers PS-b-PEO (Polystyrol-b-Polyethylenoxid, PS als Majoritätskomponente) mit einem Gesamtmolekulargewicht von 25, 4 kDa (kg/Mol) hergestellt worden. Dieses war mit dem Homopolymer Polyacrylsäure (PAA) gemischt worden. Eine trennaktive Membran wurde erzeugt, indem das geordnete Blockcopolymer direkt auf verschiedene poröse polymere oder keramische Trägermaterialien aufgetragen wurde. Eine Gießlösung mit dem Lösungsmittel THF (Tetrahydrofuran) wurde mittels Spin-Coating auf eine Oberfläche aufgebracht. Die Membran wurde mit UV-Licht kreuzvernetzt. Das Homopolymer wurde anschließend herausgewaschen. Ein Ausfällen in einem Nichtlösungsmittel entfiel. Die Poren hatten einen Durchmesser von wenigen Nanometern. Dieses Verfahren erfordert wenigstens zwei Herstellungsschritte, und die so erhaltenen Membranen sind sensibel für mechanische Belastungen.

[0013] Es ist demgegenüber die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein effizientes Verfahren zur Herstellung einer, vorzugsweise biokompatiblen, nicht-lösungsmittelinduziert phasenseparierten Polymermembran zur Filtration oder Aufreinigung von wässrigen Systemen mit isoporöser trennaktiver Schicht mit wasserlöslichen Polymerblöcken sowie die entsprechende Polymermembran zur Verfügung zu stellen.

[0014] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer Polymermembran mit einer isoporösen trennaktiven Schicht, insbesondere einer Ultrafiltrationsmembran oder Nanofiltrationsmembran, mit den folgenden Schritten:

- Herstellen einer Gießlösung mit wenigstens zwei Lösungsmitteln, in denen wenigstens ein amphiphiles Blockcopolymer mit wenigstens zwei verschiedenen Polymerblöcken gelöst wird, wobei wenigstens einer der Polymerblöcke wasserlöslich ist und wenigstens ein anderer Polymerblock unpolar ist,
- Ausstreichen der Gießlösung zu einem Film,
- während eines Wartezeitraums Abdampfenlassen eines oberflächennahen Teils des Lösungsmittelgemischs und
- Ausfällen einer Membran durch Eintauchen des Films in ein nicht-wässriges Fällbad.

[0015] Diese Vorgehensweise resultiert in integralasymmetrischen Membranen mit isoporöser trennaktiver Oberfläche, die auf der Selbstorganisation von Blockcopolymeren beruhen, die eine wasserlösliche Komponente aufweisen. Damit sind sie besonders biokompatibel.

[0016] Die Verfahrensparameter werden vorzugsweise abhängig von den gewählten Edukten optimiert. Die Gießlösung wird vorzugsweise vor dem Gießen gerührt, bis sich das Blockcopolymer gelöst hat, insbesondere für eine Zeitdauer von bis zu 48 Stunden. Die Gießlösung wird vorzugsweise auf ein Trägermaterial aufgebracht, vorzugsweise auf einen ungewebten Vliesstoff. Die Abdampfzeit beträgt vorzugsweise zwischen 5 und 120 Sekunden, weiter vorzugsweise zwischen 30 und 60 Sekunden. Das Eintauchen in das Fällbad erfolgt vorzugsweise für eine Dauer zwischen 1 Minute und 1 Stunde, vorzugsweise zwischen 5 und 10 Minuten. Nach der Entnahme aus dem Fällbad wird die Membran vorteilhafterweise getrocknet, vorzugsweise für eine Dauer von 12 bis 48 Stunden, vorzugsweise an der Luft und/oder in einem Vakuum-Ofen, um restliches Lösungsmittel zu entfernen. Eine lange Trocknungszeit ist bevorzugt.

[0017] Vorzugsweise umfasst das wenigstens eine Blockcopolymer zwei oder drei untereinander verschiedene Polymerblöcke A, B und gegebenenfalls C der Konfiguration A-B, A-B-A oder A-B-C, wobei die Polymerblöcke jeweils aus der Gruppe von Polystyrol, Poly-4-vinylpyridin, Poly-2-vinylpyridin, Polybutadien, Polyisopren, Poly(ethylen-stat-butyl), Poly(ethylen-alt-propylen), Polysiloxan, Polyalkylenoxid, Poly-ε-caprolacton, Polylactid, Polyalkylmethacrylat, Polymethacrylsäure, Polyalkylacrylat, Polyacrylsäure, Polyhydroxyethylmethacrylat, Polyacrylamid oder Poly-N-alkylacrylamid, Polysulfon, Polyanilin, Polypyrrol, Polytriazol, Polyvinylimidazol, Polytetrazol, Polyethylen-diamin, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyoxadiazol, Polyvinylsulfonsäure, Polyvinylphosphonsäure oder Polymere mit quaternären Ammoniumgruppen ausgewählt sind. Diese Polymere bilden eine Auswahl von hydrophilen und hydrophoben wasserlöslichen und wasserunlöslichen Polymeren, die als Polymerblöcke im amphiphilen Blockcopolymer Verwendung finden können.

[0018] Vorzugsweise ist der unpolare Polymerblock Polystyrol und der wasserlösliche Polymerblock Polyethylenoxid, Polyacrylamid, Poly-N-isopropylacrylamid oder Polyacrylsäure.

[0019] Die Blockcopolymere und die Polymerblöcke weisen vorzugsweise eine geringe Polydispersität auf, insbesondere weniger als 1,5, insbesondere weniger als 1,2. Damit werden die Selbstorganisation der Blockcopolymere und die Mikrophasenbildung unterstützt.

[0020] Vorteilhafterweise wird wenigstens ein Homopolymer und/oder Copolymer in der Lösung gelöst, das einem Polymerblock des amphiphilen Blockcopolymers mit gleicher oder abweichender Polymerlänge entspricht. Auf diese Weise lässt sich die Porenstruktur der isoporösen Trennschicht sehr fein einstellen, insbesondere bezüglich des Durchmessers

der Poren und des Abstandes der Poren. So wird ein Zusatz derjenigen Polymerkomponente, die im Blockcopolymer die Poren bildet, zu einer Vergrößerung des durchschnittlichen Porendurchmessers führen, während ein Zusatz von Homopolymer der matrixbildenden Komponente, die üblicherweise die Majoritätskomponente des Blockcopolymers ist, zu einer Vergrößerung des Abstandes zwischen den Poren führt. Hierbei sollte allerdings die Menge des Homopolymers nicht so groß werden, dass die Mizellen sich nicht mehr zu durchgängigen Poren verbinden können.

[0021] Vorteilhafterweise sind die Polymerlängen der wenigstens zwei Polymerblöcke des amphiphilen Blockcopolymers relativ zueinander so gewählt, dass eine Selbstorganisation im Lösungsmittel zur Bildung einer sphärischen oder zylindrischen Mizellenstruktur im Lösungsmittel führt, insbesondere ein Gewichtsverhältnis zwischen etwa 2:1 und etwa 9:1, insbesondere zwischen etwa 3:1 und 6:1. Diese Längenverhältnisse der Majoritätskomponente zur Minoritätskomponente der Blockcopolymere führen zu der gewünschten Mizellenstruktur, also dem Einschluss von einzelnen sphärischen Mizellen der Minoritätskomponente im Bulk der Majoritätskomponente oder zu zylindrischen Mizellenstrukturen, bei denen die Minoritätskomponenten die Zylinder im Bulk der Majoritätskomponente bilden.

[0022] Vorzugsweise weist das Blockcopolymer ein Molekulargewicht zwischen 100 kDa und 400 kDa, insbesondere zwischen 200 kDa und 300 kDa, auf. In diesem Bereich ist die Porengröße besonders fein einstellbar durch Auswahl des Molekulargewichts.

[0023] Vorteilhafterweise werden mehrere Lösungsmittel verwendet, wobei die Polymerblöcke des Blockcopolymers in den unterschiedlichen Lösungsmitteln unterschiedlich gut löslich sind und die Lösungsmittel unterschiedlich flüchtig sind. Die unterschiedliche Flüchtigkeit wird dazu verwendet, beim Abdampfen die verschiedenen Polymerblöcke selektiv zu verfestigen. Insbesondere ist vorteilhafterweise ein Lösungsmittel ein Nichtlösungsmittel für den unpolaren Polymerblock. Als Lösungsmittel werden vorzugsweise Tetrahydrofuran und/oder Dimethylformamid und/oder Acetonitril und/oder Wasser und/oder Dioxan und/oder Dimethylacetamid und/oder N-Methylpyrrolidon und/oder Dimethylsulfoxid verwendet. Die verwendeten Lösungsmittel sollten im verwendeten Fällbad löslich sein.

[0024] Von den oben genannten Lösungsmitteln sind wenigstens Acetonitril, Wasser und Dioxan Nichtlösungsmittel für Polystyrol.

[0025] Vorteilhafterweise werden Zusätze, die spezifische Wechselwirkungen mit dem wasserlöslichen Polymerblock eingehen, in die Gießlösung ein-

gebracht, insbesondere p-Nitrophenol, Hydrochinon und/oder Rucinol.

[0026] Das Polymer macht vorzugsweise einen Gewichtsanteil zwischen 10 Gew.-% und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 Gew.-% und 25 Gew.-%, der Lösung aus. Ferner machen vorteilhafterweise niedermolekulare Zusätze, insbesondere organische Verbindungen, insbesondere p-Nitrophenol, Hydrochinon und/oder Rucinol, und/oder Metallsalze, insbesondere Alkali- oder Erdalkali-Salze, einen Gewichtsanteil zwischen 0,1 Gew.-% und 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,5 Gew.-% und 2 Gew.-%, der Lösung aus.

[0027] Als Fällbad wird vorteilhafterweise ein Ether verwendet, insbesondere Diethylether.

[0028] Vorzugsweise ist das Fällbad gekühlt, insbesondere auf eine Temperatur zwischen -40 °C und 10 °C, insbesondere weniger als 4 °C.

[0029] Eine stabilere Membran wird erhalten, wenn die Gießlösung auf einem Trägermaterial ausgegossen wird, insbesondere auf einem nichtgewebten Vliesmaterial. Das Vliesmaterial wird vorteilhafterweise vor dem Auftragen der Gießlösung konditioniert, insbesondere mit THF, um ein Einsinken der Gießlösung in das Vliesmaterial zu minimieren. Die Gießlösung wird, insbesondere mit Hilfe eines Rakels, auf mehr als 50 µm Schichtdicke ausgestrichen.

[0030] Ferner wird vorzugsweise die Membran nach dem Ausfällen gewaschen und/oder getrocknet. Dazu wird die Membran vorzugsweise an der Luft und/oder bei erhöhter Temperatur in einem Vakuumofen getrocknet

[0031] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird auch durch eine Polymermembran mit isoporöser trennaktiver Schicht gelöst, insbesondere einer Ultrafiltrationsmembran oder Nanofiltrationsmembran, hergestellt oder herstellbar nach einem erfindungsgemäßen, zuvor beschriebenen Verfahren, mit wenigstens einem wasserlöslichen Polymerblock, insbesondere mit einem Verhältnis der maximalen Porendurchmesser zu den minimalen Porendurchmessern von weniger als 3. Diese erfindungsgemäße Membran hat die zuvor genannten Eigenschaften und weist eine isoporöse trennaktive Schicht auf, die direkt in eine schwammartige Struktur übergeht, die durch einen nichtlösungsmittelinduzierten Phaseninversionsprozess erzeugt worden ist.

[0032] Ferner wird die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe auch durch ein Filtrationsmodul, insbesondere Ultrafiltrationsmodul oder Nanofiltrationsmodul, mit einer erfindungsgemäßen zuvor beschriebenen Polymermembran gelöst sowie durch eine Verwendung einer erfindungsgemäßen, zuvor

beschriebenen Polymermembran oder eines erfindungsgemäßen, zuvor beschriebenen Filtrationsmoduls zur Reinigung von Wasser oder von biologischen Makromolekülen oder Wirkstoffen zur Ultrafiltration oder Mikrofiltration von wässrigen Systemen, insbesondere zur Aufreinigung von Biomolekülen und nanopartikulären Stoffen. Die Verwendung der entsprechenden Polymermembran oder des Filtrationsmoduls mit der erfindungsgemäßen Polymermembran hat den Vorteil, dass die Membran keine toxischen Stoffe verliert, die sich in dem gefilterten Medium ansammeln, das einer biologischen Funktion zugeführt wird.

[0033] Weitere Merkmale der Erfindung werden aus der Beschreibung erfindungsgemäßer Ausführungsformen zusammen mit den Ansprüchen und den beigefügten Zeichnungen ersichtlich. Erfindungsgemäße Ausführungsformen können einzelne Merkmale oder eine Kombination mehrerer Merkmale erfüllen.

[0034] Die Erfindung wird nachstehend ohne Beschränkung des allgemeinen Erfindungsgedankens anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die Zeichnungen beschrieben, wobei bezüglich aller im Text nicht näher erläuterten erfindungsgemäßen Einzelheiten ausdrücklich auf die Zeichnungen verwiesen wird. Es zeigen:

[0035] [Fig. 1](#) scanning-elektronenmikroskopische (SEM) Aufnahmen der Oberfläche einer erfindungsgemäßen Polymermembran,

[0036] [Fig. 2](#) Diagramm des zeitlichen Verlaufs des Wasserflusses durch die erfindungsgemäße Membran.

[0037] Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines Beispiels einer erfindungsgemäßen Membran dargestellt.

[0038] Zur Herstellung einer integralasymmetrischen Kompositmembran mit isoporöser trennaktiver Oberfläche wurde bei Raumtemperatur und üblicher Luftfeuchtigkeit unter Laborbedingungen eine 20 Gew.-% Gießlösung von einem Diblockcopolymer aus Polystyrol (PS) und Polyethylenoxid (PEO) hergestellt. Das Gesamtmolekulargewicht betrug 280 kDa (kg/Mol), wovon die Majoritätskomponente PS 82% und die Minoritätskomponente PEO 18% ausmachte. Die Polymere wurden durch anionische Polymerisation hergestellt. Das Lösungsmittelgemisch enthielt 30 Gew.-% Tetrahydrofuran (THF), 62 Gew.-% Dimethylformamid (DMF) und 8 Gew.-% Acetonitril.

[0039] Die Gießlösung wurde mit einem Rakel auf einem Träger zu einem Film ausgestrichen, mit einem Rakelspalt von 200 µm. Nach einer Warte- und Abdampfzeit von 50 s wurde der Film in ein gekühltes

Phaseninversionsbad eingetaucht. Dieses Fällungsbad bestand aus Diethylether und hatte eine Temperatur von 3 °C. Die Membran wurde anschließend bei erhöhter Temperatur in einem Vakuumofen getrocknet.

[0040] Es ergibt sich die in [Fig. 1](#) dargestellte regelmäßige isoporöse Oberflächenstruktur mit offenen Poren. Diese geht nach wenigen 100 nm über in eine offene schwammartige Struktur (nicht dargestellt), die sich aus der nichtlösungsmittelinduzierten Phaseninversion typisch ergibt.

[0041] Die Offenheit der Poren ergibt sich auch aus dem in [Fig. 2](#) dargestellten zeitlichen Verlauf des Wasserflusses. Der Wasserfluss ist zu Beginn der Messung bei ca. 1.400 l/(h m² bar), was auf vollständige Öffnung der Poren schließen lässt. Aufgrund der Schwellung der Membran sinkt der Wasserfluss im Laufe von 5 Stunden auf ca. 50 l/(h m² bar).

[0042] Von den verwendeten Lösungsmitteln sind PS und PEO in DMF beide löslich, während PS gegenüber PEO die bessere Löslichkeit in THF aufweist. PS ist in Acetonitril unlöslich. Alle drei Lösungsmittel sind in Diethylether löslich. Bei Weglassung von Acetonitril aus dem Lösungsmittelgemisch hatten sich keine Mizellen des Blockcopolymers im Lösungsmittelgemisch gebildet, so dass sich auch keine Mikrophasenseparation ergab. Die Zugabe des Nichtlösungsmittels für PS war also für die Mikrophasenseparation begünstigend.

[0043] Weitere Nichtlösungsmittel für Polystyrol sind Wasser und Dioxan, die anstelle oder zusammen mit Acetonitril verwendet werden können.

[0044] Das Beispiel lässt sich verallgemeinern, indem geeignete matrixbildende und wasserlösliche porenbildende Polymerblöcke in entsprechenden Gewichtsverhältnissen bei kleiner Polydispersität zur Herstellung von Blockcopolymeren verwendet werden. Das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch sowie das Fällmittel werden für die verwendeten Polymerblöcke passend gewählt und die Molekulargewichte und Lösungsinhaltsverhältnisse in Versuchsreihen optimiert.

[0045] Alle genannten Merkmale, auch die den Zeichnungen allein zu entnehmenden sowie auch einzelne Merkmale, die in Kombination mit anderen Merkmalen offenbart sind, werden allein und in Kombination als erfindungswesentlich angesehen. Erfindungsgemäße Ausführungsformen können durch einzelne Merkmale oder eine Kombination mehrerer Merkmale erfüllt sein.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 102006045282 [\[0004\]](#)
- DE 102006045282 A1 [\[0006\]](#)
- WO 2011/098851 A1 [\[0008\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- S. Nunes, K.-V. Peinemann (HrG.): Membrane Technology in the Chemical Industry, Wiley-VCH, Weinheim 2006, S. 23–32 [\[0003\]](#)
- K.-V. Peinemann et al., Nature Materials, Vol. 6, 2007, Seiten 992 bis 995 [\[0004\]](#)
- X. Li et al., J. Mater. Chem., 2010, 20, 4333–4339 [\[0012\]](#)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Polymermembran mit einer isoporösen trennaktiven Schicht, insbesondere einer Ultrafiltrationsmembran oder einer Nanofiltrationsmembran, mit den folgenden Schritten:

- Herstellen einer Gießlösung mit wenigstens zwei Lösungsmitteln, in denen wenigstens ein amphiphiles Blockcopolymer mit wenigstens zwei verschiedenen Polymerblöcken gelöst wird, wobei wenigstens einer der Polymerblöcke wasserlöslich ist und wenigstens ein anderer Polymerblock unpolar ist,
- Ausstreichen der Gießlösung zu einem Film,
- während eines Wartezeitraums Abdampfenlassen eines oberflächennahen Teils des Lösungsmittelgemischs und
- Ausfällen einer Membran durch Eintauchen des Films in ein nicht-wässriges Fällbad.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der unpolare Polymerblock Polystyrol ist und der polare Polymerblock Polyethylenoxid, Polyacrylamid, Poly-N-isopropylacrylamid oder Polyacrylsäure ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Blockcopolymere und die Polymerblöcke eine geringe Polydispersität aufweisen, insbesondere weniger als 1,5, insbesondere weniger als 1,2.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Homopolymer und/oder Copolymer in der Lösung gelöst wird, das einem Polymerblock des amphiphilen Blockcopolymers mit gleicher oder abweichender Polymerlänge entspricht oder mit einem Polymerblock mischbar ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerlängen der wenigstens zwei Polymerblöcke des amphiphilen Blockcopolymers relativ zueinander so gewählt sind, dass eine Selbstorganisation im Lösungsmittel zur Bildung einer sphärischen oder zylindrischen Mizellenstruktur im Lösungsmittel führt, insbesondere ein Gewichtsverhältnis zwischen etwa 2:1 und etwa 9:1, insbesondere zwischen etwa 3:1 und 6:1.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Blockcopolymer ein Molekulargewicht zwischen 100 kDa und 400 kDa, insbesondere zwischen 200 kDa und 300 kDa, aufweist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Lösungsmittel verwendet werden, wobei die Polymerblöcke des Blockcopolymers in den unterschiedlichen Lösungs-

mitteln unterschiedlich gut löslich sind und die Lösungsmittel unterschiedlich flüchtig sind, wobei insbesondere ein Lösungsmittel ein Nichtlösungsmittel für den unpolaren Polymerblock ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel vorzugsweise Tetrahydrofuran und/oder Dimethylformamid und/oder Acetonitril und/oder Wasser und/oder Dioxan und/oder Dimethylacetamid und/oder N-Methylpyrrolidon und/oder Dimethylsulfoxid verwendet werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Blockcopolymer einen Gewichtsanteil zwischen 10 Gew.-% und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 Gew.-% und 25 Gew.-%, der Lösung ausmacht.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Fällbad ein Ether verwendet wird, insbesondere Diethylether.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Fällbad gekühlt ist, insbesondere auf eine Temperatur zwischen -40 °C und 10 °C, insbesondere weniger als 4 °C.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Gießlösung auf einem Trägermaterial ausgegossen wird, insbesondere auf einem nichtgewebten Vliesmaterial.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran nach dem Ausfällen gewaschen und/oder getrocknet wird.

14. Polymermembran mit isoporöser trennaktiver Schicht, insbesondere einer Ultrafiltrationsmembran oder Nanofiltrationsmembran, hergestellt oder herstellbar nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, mit wenigstens einem wasserlöslichen Polymerblock, insbesondere mit einem Verhältnis der maximalen Porendurchmesser zu den minimalen Porendurchmessern von weniger als 3.

15. Filtrationsmodul, insbesondere Ultrafiltrationsmodul oder Nanofiltrationsmodul, mit einer Polymermembran nach Anspruch 14.

16. Verwendung einer Polymermembran nach Anspruch 14 oder eines Filtrationsmoduls nach Anspruch 15 zur Reinigung von Wasser oder von biologischen Makromolekülen oder Wirkstoffen zur Ultrafiltration oder Mikrofiltration von wässrigen Systemen, insbesondere Aufreinigung von Biomolekülen und nanopartikulären Stoffen.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

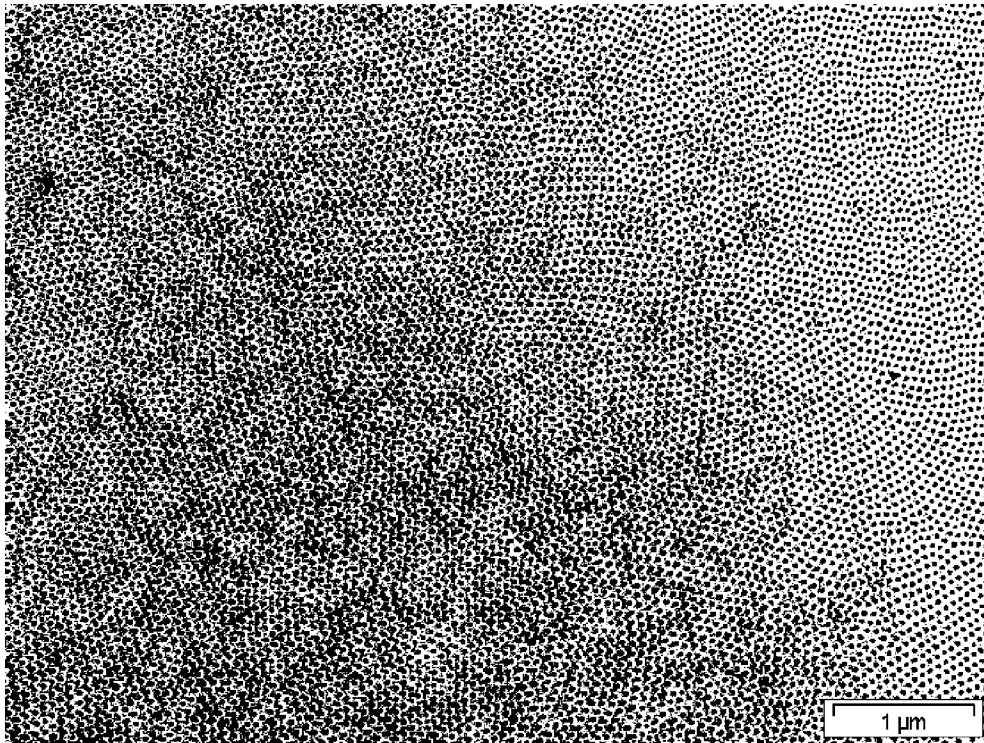


Fig. 1

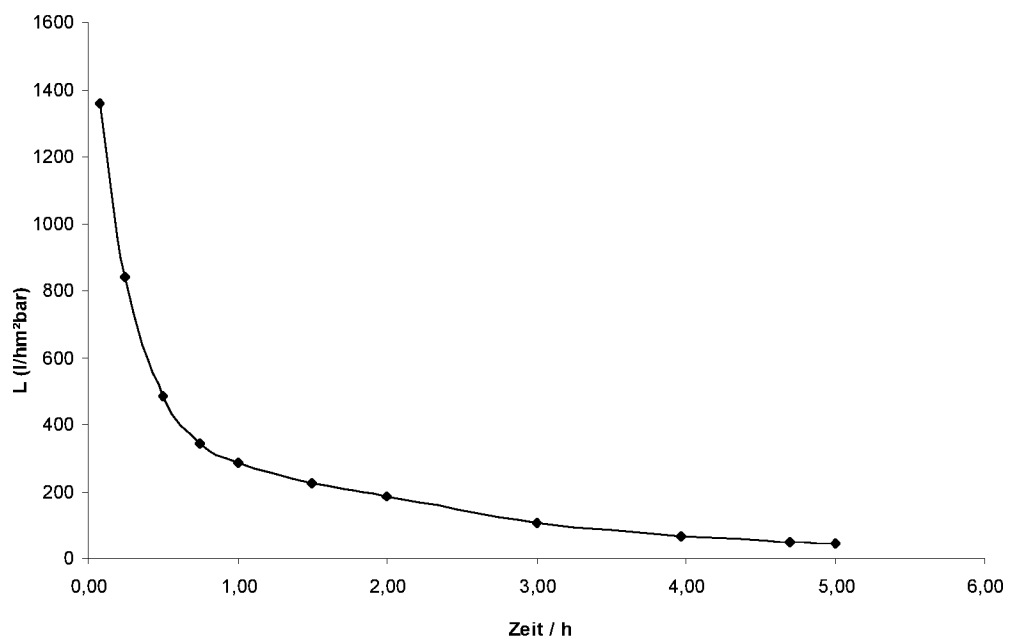


Fig. 2