

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : B01D 67/00, B29C 44/50, D01D 5/247		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/50159
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	31. August 2000 (31.08.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00031		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Januar 2000 (05.01.00)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 199 07 824.6 24. Februar 1999 (24.02.99) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): UNIVERSITÄT TWENTE [NL/NL]; Fakultät Chemische Technologie, Arbeitsgruppe Membrantechnologie, NL-7500 AH Enschede (NL).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRAUSE, Bernd [DE/NL]; De Vluchtestraat 1-207, NL-7523 BE Enschede (NL). WESSLING, Matthias [DE/NL]; Weldinkhorst 28, NL-7531 EK Enschede (NL). STRATHMANN, Heiner [DE/NL]; Vaarwerkhorst 50, NL-7531 HR Enschede (NL).			
(74) Anwalt: WEBER - SEIFFERT - LIEKE; Gustav-Freytag-Strasse 25, Postfach 61 45, D-65051 Wiesbaden (DE).			
(54) Title: MEMBRANE AND ITS USE			
(54) Bezeichnung: MEMBRAN UND DEREN VERWENDUNG			
(57) Abstract			
The invention relates to a membrane that is produced by shaping a polymer or a polymer blend into the desired shape, charging it with a gas at hyperbaric pressure prior or after shaping it, expanding the polymer charged with gas above the glass transition temperature of the polymer/gas mixture and then cooling and stabilizing the expanded structure. The inventive method is characterized in that the polymer charged with gas is expanded with 0.05 to 4.5 wt.- % of a fluid dissolving or expanding the polymer. The inventive membrane is preferably used for medical purposes.			
(57) Zusammenfassung			
Eine Membran, herstellbar, indem man ein Polymer oder Polymergemisch in die gewünschte Form bringt, bei Überatmosphärendruck vor oder nach der Formgebung mit einem Gas belädt, danach das mit Gas beladene Polymer bei einer Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung schäumt und abschliessend die Schaumstruktur unter Abkühlen stabilisiert, ist dadurch gekennzeichnet, dass man das mit Gas beladene Polymer mit einem Gehalt von 0,05 bis 4,5 Gew.-% eines das Polymer lösenden oder quellenden Fluids schäumt. Diese Membran wird vorzugsweise für medizinische Zwecke verwendet.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Membran und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft Membranen, insbesondere offenporige Membranen, die für Gastrennungen, Ultrafiltrationen oder insbesondere für medizinische Zwecke, wie für die Hämodialyse, Hämofiltration, Hämodiafiltration, Plasmapherese oder Immunotherapie verwendet werden können.

Aus der DE-A-19 520 188 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymer-Hohlfadenmembranen bekannt, bei dem ein geschmolzenes Polymer zur Bildung der Hohlfadenmembranen durch eine Extrusionseinrichtung geführt wird, wobei das Polymer unter Druck vor Eintritt in ein die Schmelze formendes Extrusionswerkzeug der Extrusionseinrichtung mit Gas beladen wird und wobei sich infolge eines beim Austritt des Polymers aus der Extrusionseinrichtung in vorbestimmbarem Maße erfolgenden Druckabfalls und der damit einhergehenden Expansion des Gases im Polymer eine poröse Hohlfadenmembran bildet. Die mit diesem Verfahren erzielte Offenporigkeit und Porengröße ergeben keine befriedigenden Trennergebnisse, da die prozentuale Offenporigkeit zu gering ist und die Poren zu groß sind. Die Porengröße bestimmt die Trennwirkung und der Grad der Offenporigkeit die Membraneffizienz.

Die WO 91/08 243 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung offenzelliger Polyurethanschaumstoffe durch Vermischen eines Diisocyanates, eines Wasserstoffdonors, wenigstens eines oberflächenaktiven Stoffes, wenigstens eines Katalysators und eines Blähmittels, welches zweckmäßig Kohlendioxid ist, Unterdrucksetzen des Gemisches in der Mischzone, um das Blähmittel in flüssigem Zustand bei Umgebungstemperatur zu halten, Ausstoßen des Gemisches in eine Umgebung von Atmosphärendruck unter augenblicklichem Verdampfen des Blähmittels und Härtung des resultierenden Schaumstoffes bei Umgebungstemperatur. Für dieses Verfahren gelten die gleichen Nachteile wie für das oben geschilderte.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand nun darin, offenporige Membranen, insbesondere Flächen- oder Hohlfasermembranen zu erhalten, die einen möglichst hohen Grad an Offenporigkeit sowie möglichst kleine und gleichmäßige Größen der offenen Poren haben.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einer Membran gelöst, die herstellbar ist, indem man ein Polymer oder eine Polymermischung in die gewünschte Form bringt, das Polymer oder die Polymermischung bei Überatmosphärendruck vor oder nach der Formgebung mit einem Gas belädt, danach das mit Gas beladene Polymer bei einer Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung schäumt und abschließend die Schaumstruktur unter Abkühlen

stabilisiert. Erfindungsgemäß ist dieses Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man das mit Gas beladene Polymer mit einem Gehalt von 0,05 bis 4,0 Gew.% eines das Polymer lösenden oder quellenden Fluids schäumt. Dieses ist eine Flüssigkeit oder ein Gas, bevorzugt eine organische Flüssigkeit. Das Polymer lösende Flüssigkeiten sind bevorzugt.

Bisher war es üblich, Schaumstoffe mit der genannten Verfahrenstypen unter Verwendung lösemittelfreier Polymer durchzuführen. Es war überraschend, daß durch die Anwesenheit einer kleinen Menge eines das Polymer lösenden oder quellenden Fluids, das hier im folgenden auch als Lösemittel bezeichnet wird, die Porenstruktur im Sinne der Aufgabenstellung verbessert wird, d. h. ein hoher Offenporigkeitsgrad sowie gleichmäßige kleine Porengrößen erzielt werden.

Bei der Beurteilung von Offenporigkeit kann auf folgende Weise vorgegangen werden:

a) Mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen:

Hierbei wird die Probe in flüssigem Stickstoff gebrochen und die Bruchkante analysiert. Zeigen die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen Öffnungen oder Durchbrüche in den Zellwänden, so zeigt diese eine Offenporigkeit an.

b) Mit Hilfe von Durchflußmessungen:

Hierbei wird eine Probe in einer entsprechenden Meßeinrichtung fixiert, wobei die Enden der Membran jeweils in flüssigem Stickstoff gebrochen wurde. Die Probe wird in ein Harz eingebettet, so daß die Oberflächen und Seitenflächen vollständig abgedeckt sind. Ein offenes Ende wird mit einem Gas oder einer Flüssigkeit beaufschlagt, welches sich unter Druck befinden kann. Durch Messung des Volumenstromes an Gas oder Flüssigkeit kann die Offenporigkeit charakterisiert werden. Die Offenporigkeit zeichnet sich durch einen signifikant höheren Fluß im Vergleich zu geschlossenporigen Proben aus.

c) Durch Messen der kapillaren Steighöhe:

Hierbei wird eine Probe in einer entsprechenden Meßaufstellung fixiert, wobei die Enden der Polymerprobe jeweils in flüssigem Stickstoff gebrochen wurde. Das Ende der fixierten Probe taucht ca. 2 bis 3 mm in eine Flüssigkeit oder Lösung ein. Nach entsprechender Zeit wird die Steighöhe des Flüssigkeitsspiegels in der Membran gemessen. Anhand von Gewichtsveränderungen sowie Steighöhe kann die Offenporigkeit charakterisiert werden. Geschlossenporige Proben nehmen keine Flüssigkeit auf, und eine Steighöhe kann nicht gemessen werden.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen offenporigen Membranen kommen drei Verfahrenstypen in Betracht, die als solche an sich bekannt sind. Die erste Verfahrenstyp ist das sogenannte Druckzellenverfahren, bei dem das Polymer oder die Polymermischung zunächst in die gewünschte Form gebracht und sodann bei Überatmosphärendruck und einer unter der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung liegenden Temperatur mit einem Gas beladen wird. Sodann wird die Temperatur über die Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung erhöht, wie durch Eintauchen in ein Heizbad, und dabei das Gas aus dem Formling ausgetrieben, wobei sich die erwünschte Offenporigkeit ergibt.

Die zweite Verfahrenstyp ist das sogenannte Autoklavenverfahren, bei dem die Beladung des Polymers oder der Polymermischung mit dem Gas bei einer Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung erfolgt und das Schäumen durch spontanes Aufheben des Druckes eingeleitet wird. Im Gegensatz zu dem Druckzellenverfahren, bei dem das mit Gas beladene Polymer gewöhnlich in ein Heizbad geführt wird, um die Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur zu erreichen, ist bei dem Autoklavenverfahren ein solches Aufheizen nicht erforderlich, da sich das Polymer bereits beim Beladen mit dem Gas auf der erforderlichen Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur befindet.

Die dritte Verfahrenstyp ist das sogenannte Extrusionsverfahren, bei dem man in einem formgebenden Extrusionswerkzeug eine Schmelze des Polymers oder des Polymergemisches mit dem Gas belädt. Beim Austreten aus dem Extrusionswerkzeug und dem dabei herbeigeführten Druckabfall kommt es zum Schäumen.

Bevorzugt ist derzeit das Druckzellenverfahren.

Die das Polymer lösende oder quellende Flüssigkeit kann in das lösemittelfreie Polymer oder Polymergemisch durch Infiltrieren eingeführt werden. Das Infiltrieren kann folgendermaßen vorgenommen werden. Das lösungsmittelfreie Polymer (Restlösemittelanteil $<0,01\%$) wird in einem Durchströmreaktor mit einem Gasstrom, welcher mit Lösemittel angereichert ist, behandelt. Hierbei erhöht sich die Lösemittelkonzentration im Polymer. Mit Hilfe von Temperatur, Gasstrom, Verweilzeit, Lösemittelkonzentration im Gasstrom können unterschiedliche Lösemittelkonzentrationen im Polymer eingestellt werden. Auch ist eine Behandlung denkbar, bei der sich das Polymer in einem mit Lösemittel gesättigten Dampfraum befindet. Bevorzugt, da verfahrenstechnisch einfacher, ist jedoch, bei der Herstellung des Polymers oder Polymergemisches die lösende oder quellende Flüssigkeit als Restlösemittel in dem Polymer zu belassen. Gegebenenfalls können auch beide Verfahrensarten gemeinsam angewendet werden, beispielsweise wenn bei der Polymerherstellung zu wenig Restlösemittel in dem Polymer oder der Polymermischung verblieben ist, so daß eine Ergänzung durch Infiltration folgen muß.

Der für das erwünschte Ergebnis zweckmäßige Gehalt der das Polymer lösenden oder quellenden Flüssigkeit hängt von den jeweils verwendeten Polymeren und Lösemitteln ab. Aufgrund der obigen Angaben ist es aber für den Fachmann ein Leichtes, anhand weniger Routineversuche zu ermitteln, welcher Lösemittelgehalt bei einem bestimmten Polymer und einem bestimmten Lösemittel sowie bei festliegenden Verfahrensparametern, wie Begasungsdruck beim Beladen des Polymers mit dem Gas und Schäumtemperatur, optimal ist.

Ungeachtet der Verfahrenstypen können unterschiedliche Beladungsgase, wie Luft, Edelgase, Stickstoff, Tetrafluorethylen, Fluoroform, Hexafluorethan oder Gemische hiervon, benutzt werden, wie aus dem Stand der Technik bekannt ist. Bevorzugt wird jedoch Kohlendioxid als Beladungsgas verwendet. Günstigerweise geht man so vor, daß das Polymer oder die Polymermischung unter Druck mit dem Beladungsgas gesättigt wird.

Die beim Schäumen erhaltene Porenstruktur muß unter Abkühlen des Polymerformlings stabilisiert werden. Um nachträgliche Veränderungen der Porenstruktur während des Abkühlens zu vermeiden, ist es zweckmäßig, den Polymerformling nach dem Schäumen durch Abschrecken, vorzugsweise auf eine Temperatur unterhalb der Gasübergangstemperatur des Polymers, zu stabilisieren.

Die Schäumtemperatur hängt von den speziell verwendeten Polymeren ab. Üblicherweise liegt die Schäumtemperatur im Bereich von 100 bis 200 °C, doch ist der Erfindungsgegenstand nicht auf diesen Temperaturbereich beschränkt. Auch die das Polymer lösenden oder quellenden, vorzugsweise organischen Flüssigkeiten, die im vorliegenden Verfahren eingesetzt werden, hängen von den verwendeten Polymeren und deren Löslichkeit ab. Zweckmäßige Beispiele dieser organischen Flüssigkeiten sind Tetrahydrofuran, 1,2-Dichlorethan und 1-Methyl-2-pyrrolidon.

Als Polymere im vorliegenden Verfahren kommen amorphe Kunststoffe, teilkristalline Kunststoffe, flüssigkristalline Kunststoffe, Duroplaste, gummielastische Kunststoffe oder Mischungen hiervon in Betracht. Zweckmäßige Beispiele der Polymere sind Polysulfone, Polyethersulfone, Polyetherketone, Polyamide, Polycarbonate, Cellulose und Cellulosederivate, wie Celluloseester oder Celluloseether.

Wie eingangs erwähnt, ist es besonders zweckmäßig, die erfindungsgemäßen Membranen in der Form einer Flächen- oder Hohlfasermembran herzustellen. Solche Membranen können für Gas-trennungen, zweckmäßig aber für medizinische Zwecke, wie für die Hämodialyse, Hämofiltration, Hämodiafiltration, Plasmapherese oder Immunotherapie, oder auch für nichtmedizinische Zwecke, wie als Mikro- oder Ultrafiltrationsmembran, benutzt werden. Je nach dem Verwendungszweck können die Membranen symmetrisch oder asymmetrisch sein, wobei asymmetrisch bedeutet, daß sie im Anschluß an eine der beiden Oberflächen größere Porengrößen als im Anschluß an die an-

dere Oberfläche haben oder auf einer der Oberflächen sogar geschlossene Poren oder eine geschlossene Haut haben können.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

Die folgenden Beispiele wurden durchwegs in der nachfolgend beschriebenen Weise durchgeführt, wobei lediglich die Polymere, Lösemittel und Schäumtemperaturen verändert wurden.

Das angegebene Polymer wurde in einer Menge von 20 Gew.% in dem nachfolgend angegebenen Lösemittel aufgelöst. Diese Lösung wurde mit einem Streichmesser in einer Dicke von 0,50 mm auf eine Glasplatte aufgestrichen. In einem Stickstoffgasstrom wurde der Polymerfilm getrocknet. Zur Einstellung der Restlösemittelkonzentration wurde sodann zusätzlich im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Restlösemittelkonzentration wurde variiert.

Der so erhaltene restlösemittelhaltige Polymerfilm wurde bei 50 bar und ca. 20 bis 25 °C mit Kohlendioxid während 2 h in einer Druckzelle gesättigt. Nach Ablassen des Druckes und Öffnen der Druckzelle wurde der Polymerfilm 10 bis 60 sec in ein Heizbad mit der nachfolgend angegebenen Schäumtemperatur eingetaucht. Nach dem Schäumen wurde der Polymerfilm in einer Mischung von Ethanol und Wasser auf ca. 20 °C abgeschreckt.

Beispiel 1

In diesem Beispiel wurde als Polymer ein Polysulfon (Udel P-3500, Amoko) mit Lösemittelrestkonzentrationen an Tetrahydrofuran verwendet. Dabei wurde eine Schäumtemperatur von 165 °C angewendet. Bei einem Restlösemittelgehalt (Tetrahydrofuran) von 1,23 Gew.%, 0,94 Gew.%, 0,68 Gew.%, 0,38 Gew.%, 0,33 Gew.%, 0,24 Gew.%, 0,10 Gew.% und 0,07 Gew.% wurden jeweils offenzellige Membranen erhalten. Wenn der Restlösemittelgehalt auf 0,01 % abgesenkt wurde, wurden stattdessen geschlossenzellige Membranen erhalten.

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wurde unter Verwendung von 1,2-Dichlorethan wiederholt. Bei einem Restlösemittelgehalt von 3,4 Gew.% und einer Schäumtemperatur von 165 °C wurde eine offenzellige Membran erhalten. Bei 8,0 Gew.% Restlösemittelgehalt dagegen wurden nur geschlossenzellige Membranen erhalten.

Beispiel 3

Anstelle von Polysulfon wurde in diesem Beispiel ein Polyethersulfon (5200-P, ICI) als Polymer verwendet. Als organische Flüssigkeit oder Lösemittel wurde 1-Methyl-2-pyrrolidon eingesetzt. Die Schäumtemperatur lag bei 185 °C. Bei einem Restlösemittelgehalt von 4,39 Gew.%, 4,3 Gew.%, 3,54 Gew.%, 3,47 Gew.% und 2,48 Gew.% wurden offenzellige Membranen erhalten. Bei einem Restlösemittelgehalt von 5,66 Gew.% dagegen waren die Membranen geschlossenzellig.

Beispiel 4

In diesem Beispiel wurde als Polymer ein Polycarbonat (BPZ-PC S 24/4, Bayer) in Verbindung mit Tetrahydrofuran als Lösemittel und einer Schäumtemperatur von 140 °C verwendet. Bei Restlösemittelgehalten von 0,50 Gew.%, 0,36 Gew.% und 0,31 Gew.% wurden offenzellige Membranen erzeugt.

Patentansprüche

1. Membran, herstellbar, indem man ein Polymer oder Polymergemisch in die gewünschte Form bringt, bei Überatmosphärendruck vor oder nach der Formgebung mit einem Gas belädt, danach das mit Gas beladene Polymer bei einer Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung schäumt und abschließend die Schaumstruktur unter Abkühlen stabilisiert, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das mit Gas beladene Polymer mit einem Gehalt von 0,05 bis 4,5 Gew.% einer das Polymer lösenden oder quellenden Fluids schäumt.
2. Membran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Polymer oder Polymergemisch nach der Formgebung bei einer unter der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung liegenden Temperatur mit dem Gas belädt und sodann durch Erhöhung der Temperatur auf oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung schäumt.
3. Membran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man nach der Formgebung bei einer oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymer/Gas-Mischung liegenden Temperatur mit dem Gas belädt und danach durch Druckverminderung schäumt.
4. Membran nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man vor der Formgebung die Schmelze des Polymers oder Polymergemisches mit dem Gas in einem Extrusionswerkzeug belädt und beim Extrudieren durch den hierbei auftretenden Druckabfall schäumt.
5. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als das Polymer lösende oder quellende Fluid eine organische Flüssigkeit, vorzugsweise eine solche, die das Polymer löst, verwendet.
6. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymer beim Schäumen das das Polymer lösende oder quellende Fluid in Form von Restlösemittel oder in der Form von infiltriertem Lösemittel enthält.
7. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Gehalt des das Polymer lösenden oder quellenden Fluids in Abhängigkeit von dem verwendeten Polymer, von dem verwendeten Lösemittel, von dem Begasungsdruck beim Beladen des Polymers mit dem Gas und von der Schäumtemperatur optimiert.

8. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Beladungsgas Kohlendioxid verwendet.
9. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Polymer unter Druck mit dem Beladungsgas sättigt.
10. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Schaumstruktur durch Abschrecken nach dem Schäumen stabilisiert.
11. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß man bei einer Schäumtemperatur von 100 bis 200 °C arbeitet.
12. Membran nach einem der Ansprüche 5 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als die das Polymer lösende oder quellende organische Flüssigkeit Tetrahydrofuran, 1,2-Dichlor-ethan oder 1-Methyl-2-pyrrolidon verwendet.
13. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Polymer ein Polysulfon, Polyethersulfon, Polycarbonat, Cellulose oder eine Cellulosederivat verwendet.
14. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie in der Form einer Flächen- oder Hohlfasermembran vorliegt.
15. Verwendung einer nach Anspruch 14 hergestellten Flächen- oder Hohlfasermembran für medizinische Zwecke, insbesondere für die Hämodialyse, Hämofiltration, Hämodiafiltration, Plasmapherese oder Immunotherapie, oder für die Mikro- oder Ultrafiltration.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/00031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D67/00 B29C44/50 D01D5/247

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 12 47 636 B (CROWN CORK & SEAL COMPANY, INC.)	
A	WO 96 38221 A (GEESTHACHT GKSS FORSCHUNG ; KLOETZER REBECCA (DE); SEIBIG BERND (DE) 5 December 1996 (1996-12-05) cited in the application	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 April 2000

Date of mailing of the international search report

27/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Polesak, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat 1 Application No

PCT/EP 00/00031

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1247636 B		NONE	
WO 9638221 A	05-12-1996	DE 19520188 A	05-12-1996
		EP 0848643 A	24-06-1998
		JP 11511691 T	12-10-1999
		US 5980795 A	09-11-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat les Aktenzeichen

PCT/EP 00/00031

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D67/00 B29C44/50 D01D5/247

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 12 47 636 B (CROWN CORK & SEAL COMPANY, INC.)	
A	WO 96 38221 A (GEESTHACHT GKSS FORSCHUNG ;KLOETZER REBECCA (DE); SEIBIG BERND (DE) 5. Dezember 1996 (1996-12-05) in der Anmeldung erwähnt	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. April 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/04/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Polesak, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/00031

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1247636	B		KEINE	
WO 9638221	A	05-12-1996	DE 19520188 A	05-12-1996
			EP 0848643 A	24-06-1998
			JP 11511691 T	12-10-1999
			US 5980795 A	09-11-1999