



(51) Internationale Patentklassifikation 5 : B01D 67/00, C08J 7/16		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/03310 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. März 1991 (21.03.91)		
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01498		(74) Anwälte: HERTEL, Werner usw. ; Isartorplatz 6, D-8000 München 26 (DE).			
(22) Internationales Anmeldedatum: 6. September 1990 (06.09.90)					
(30) Prioritätsdaten: P 39 29 648.2-44 6. September 1989 (06.09.89) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent)*, DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): SARTORIUS AG [DE/DE]; Weender Landstrasse 94-108, D-3400 Göttingen (DE).					
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>) : HÖRL, Hans-Heinrich [DE/DE]; Breslauer Strasse 5, D-3506 Bovenden (DE). NUSSBAUMER, Dietmar [AT/DE]; Im Tale 1, D-3400 Göttingen (DE). WÜNN, Eberhard [DE/DE]; Obere Wiesen 6, D-3400 Göttingen (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Mit geänderten Ansprüchen und Erklärung.</i>			
(54) Title: PROCESS FOR SURFACE-GRAFTING OF FORMED MATERIALS, IN PARTICULAR ALSO MICROPOROUS MEMBRANES MADE FROM NITROGEN CONTAINING POLYMERS					
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR OBERFLÄCHENPFROPfung VON FORMKÖRPERN, INSbesondere auch MIKROPORÖSEN MEMBRANEN AUS STICKSTOFFHALTIGEN POLYMEREN					
(57) Abstract					
In the above-described process, halogen-substitutable hydrogen atoms are linked to the nitrogen atoms, with ethylenically-unsaturated monomers. The process is characterized in that, by using inorganic or organic hypohalogenites and/or organic N-halogen derivatives as halogenation means, hydrogen atoms on the nitrogen atoms of the polymer membranes or polymer formed materials are replaced by halogen atoms and part of these are removed by reducing agents in the presence of ethylenically unsaturated monomers, with radical grafting of these on to the nitrogen atoms, after which the remaining halogen atoms are removed by reducing agents in the absence of monomers. With this process it is possible to effect the grafting only on the surface of the membranes or formed materials to a thickness which can be controlled.					
(57) Zusammenfassung					
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenpfropfung von Formkörpern, insbesondere auch mikroporösen Membrane aus stickstoffhaltigen Polymeren, wobei an den Stickstoffatomen durch Halogene substituierbare Wasserstoffatome sitzen, mit ethylenisch ungesättigten Monomeren und besteht darin, daß unter Verwendung von anorganischen oder organischen Hypohalogeniten und/oder organischen N-Halogenderivaten als Halogenierungsmittel Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen der Polymermembranen oder Polymerformkörper durch Halogenatome ersetzt werden und ein Teil derselben durch Reduktionsmittel in Gegenwart von ethylenisch ungesättigten Monomeren unter radikalischer Aufpfropfung derselben an den Stickstoffatomen entfernt werden und anschließend die verbleibenden Halogenatome durch Reduktionsmittel in Abwesenheit von Monomeren entfernt werden. Mit diesem Verfahren ist es möglich, eine Pfropfung nur an der Oberfläche der Membranen oder Formkörper in steuerbarer Dichte durchzuführen.					

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Fasso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TG	Togo
DK	Dänemark	MC	Monac	oUS	Vereinigte Staaten von Amerika

Verfahren zur Oberflächenpffropfung von Formkörpern, insbesondere auch mikroporösen Membranen aus stickstoffhaltigen Polymeren.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenpffropfung von Formkörpern, insbesondere auch mikroporöse Membranen aus stickstoffhaltigen Polymeren gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Stand der Technik.

Nach einem verbreiteten Pffropfverfahren werden in die Kette des Basispolymeren, beispielsweise durch energiereiche Strahlung radikalische Gruppen eingeführt, an denen die Pffropfung durch Radikalkettenpolymerisation erfolgen kann.

Die Erzeugung der den Ausgangspunkt der Pffropfung bewirkenden aktivierten, beispielsweise radikalischen Gruppen erfolgt bei diesen Pffropfverfahren ungezielt, d.h. die Pffropfung erfolgt nicht ausschließlich an einer bestimmten Gruppierung der Kette des Basispolymeren, wie z.B. am Stickstoffatom, sondern an sämtlichen durch hochenergetische Strahlung aktivierbaren Stellen der Polymerkette, z.B. auch an Methylengruppen. Daneben erfolgt durch hochenergetische Strahlung ein mehr oder weniger starker Abbau von Polymerketten, wobei infolge der dadurch bedingten Er-

niedrigung des Polymerisationsgrades eine Schädigung der mechanischen Festigkeit des Basispolymeren eintritt. Ebenfalls unerwünschte Nebenreaktionen bei der strahleninduzierten Ppropfung sind Vernetzungsreaktionen, die zu einer Versprödung des Materials führen.

Andere Verfahren der Ppropfcopolymerisation beruhen auf der Aktivierung unter Radikalbildung durch starke Oxidationsmittel, wie z.B. Ce^{IV}-Salze. Dieses Verfahren ist nur bei sehr niedrigen pH-Werten, nämlich unter pH=2 anwendbar, weil andernfalls eine hydrolytische Ausfällung des Ce^{IV}-Salzes eintritt. Die Anwendung dieses Verfahrens bei den für das erfindungsgemäße Verfahren vorgesehenen Polymeren führt zu einer hydrolytischen Schädigung dieser Polymeren, wobei ebenfalls eine Verminderung der mechanischen Festigkeit infolge von Herabsetzung des Polymerisationsgrades zu beobachten ist. Außerdem ist auch nach diesem Verfahren keine gezielte Ppropfung zur Erhöhung der chemischen Beständigkeit des Basispolymeren möglich.

Wieder andere Verfahren der Ppropfpolymerisation beruhen auf der Kettenübertragung, indem durch einen Radikaliinitiator eine Homopolymerisation des Monomeren in Gegenwart des zu ppropfenden Basispolymeren induziert wird, wobei in der Regel hohe Temperaturen angewandt werden müssen (70-80 °C). Die Ppropfung erfolgt in diesem Fall durch Wechselwirkung des wachsenden Polymerradikals mit dem Basispolymer. Die Ppropfstelle lässt sich auch in diesem Fall nicht gezielt beeinflussen. Ein weiterer Nachteil dieser Ppropfverfahren besteht darin, daß nur ein geringer Teil des eingesetzten Monomeren für die Ppropfung verbraucht wird, während gleichzeitig ein erheblicher Anteil an Homopolymer entsteht. Die Bildung von Homopolymer ist deshalb unerwünscht, weil dadurch die Menge des erforderlichen Monomeren erhöht wird, was die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens

beeinträchtigt, und außerdem ein eigener Verfahrensschritt zur Entfernung des Homopolymeren erforderlich wird.

Den bisher genannten Ppropfverfahren ist gemeinsam, daß die Ppropfung an keiner streng definierten Stelle des Basispolymeren, insbesondere nicht bevorzugt am Stickstoffatom eintritt. Der chemische Charakter der entsprechenden Bindungen, wie der Peptidgruppe und der Carbonamidsäuregruppe, wird daher nicht verändert und ein positiver Einfluß auf die chemische Stabilität dieser Bindungen kann daher nicht erfolgen.

Ferner ist bekannt, Polyamide mit Acrylamid oder Acrylnitril in der Weise zu ppropfen, daß in einer ersten Verfahrensstufe die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen durch Chloratome ersetzt werden. Die halogensubstituierten Polyamide werden dann durch Hydrazin oder Eisen-II-Salze wieder in das Ausgangspolymeren überführt, wobei ein radikalischer Übergangszustand am Stickstoff auftritt. In Gegenwart der genannten Monomere erfolgt, wie auch bei anderen Redox-initiierten Polymerisationsverfahren, eine Radikalkettenpolymerisation am Stickstoff. Diese Reaktion wird beispielsweise von K.V. Phung und R.C. Schulz in "Makromolekulare Chemie", 180, 1825 (1979) beschrieben. Sie wurde in der genannten Arbeit angewandt, um den erwähnten radikalischen Übergangszustand bei der Reduktion nachzuweisen.

Eine andere Arbeit, welche die Ppropfung auf N-halogenierte Polyamiden zum Gegenstand hat, beschreibt die Initiierung durch Metallcarbonyle (C.H. Bamford, F.C. Duncan, R.J.W. Reynolds in "J.Polym. Sci" Teil C, 419-432 (1968)).

Durch keines der bekannten Verfahren ist es jedoch auf wirtschaftliche Weise möglich, eine Oberflächenppropfung

auf Formkörpern aus stickstoffhaltigen Polymeren unter Steuerung der Eindringtiefe und der Ppropfungsdichte durchzuführen.

Aufgabenstellung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur gezielten Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Formkörpern durch Oberflächenppropfung zu schaffen, das sowohl für die Oberflächenppropfung kompakter als auch mikroporöser oder faseriger Formkörper, insbesondere solcher in flächiger Bahnform geeignet ist, und ohne technisch schwer handhabbare Hilfsmittel wie Quellen hochenergetischer Strahlung oder die Anwendung hoher Temperaturen auskommt.

Die Veränderungen der Oberflächeneigenschaften besteht sowohl in der Erhöhung der chemischen Beständigkeit des Oberflächenbereichs, die in jedem Falle erfolgen soll, als auch in der Beeinflussung sonstiger chemischer und/oder physikalischer Oberflächeneigenschaften, insbesondere des Benetzungs- und Adsorptionsverhaltens, ohne daß die bei herkömmlichen Ppropfverfahren auftretenden Nachteile wirksam werden. Diese Nachteile sind, explizit ausgedrückt: Kettenabbau und Vernetzungsreaktionen am Basispolymer und/oder hoher Anteil an Homopolymerisat, sowie unbeabsichtigtes bzw. unkontrollierbares Fortschreiten der Ppropfung in die Tiefe der Oberfläche.

Es ist daher eine weitere Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zu schaffen, das es im Falle wenig kompakter Formkörper, insbesondere mikroporöser Membranen mit einem Oberflächen/Massenverhältnis im Bereich bis zu $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ermöglicht, wahlweise die Ppropfung über die gesamte Polymermatrix durchzuführen oder auf die außenliegenden Kettenbereiche des Basispolymeren zu beschränken.

Obwohl es bei kompakten Formkörpern in der Regel von geringerer Bedeutung ist, ob außer der reinen Oberflächenpfropfung auch noch eine Pfropfung tieferliegender Schichten des Basispolymeren erfolgt, ist es auch Aufgabe der Erfindung, diese die Eindringtiefe der Pfropfung auch im Falle der kompakten Formkörper zu regeln, weil dies in speziellen Fällen von Bedeutung sein kann. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn das Basispolymer durch die Pfropfung über die gesamte Kettenlänge in ein lösliches Pfropfcopolymerisat überführt wird, so daß die gepropfte Oberflächenschicht beim Kontakt mit einem entsprechenden Lösungsmittel entfernt würde.

Soweit es Aufgabe der Erfindung ist, ein Verfahren zur Erhöhung der chemischen Stabilität des Basispolymeren im Oberflächenbereich der Formkörper zu schaffen, ist darunter eine Erhöhung der Beständigkeit gegen Kettenabbau durch oxidativen und hydrolytischen Abbau sowie durch Strahlenschädigung zu verstehen. Insbesondere besteht die Aufgabe des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, die labilsten Gruppierungen in der Hauptkette der Basispolymeren, wie die Peptid- bzw. die Carbamidsäuregruppe, im Oberflächenbereich in eine gegen den chemischen Angriff weniger anfällige Form zu überführen, um einen Kettenabbau und den damit verbundenen Verlust der typischen Eigenschaften des Basispolymeren zu vermeiden. Durch die Stabilisierung der Oberflächenschicht sollen auch die darunter liegenden, nichtstabilisierten Bereiche des Basispolymeren vor dem chemischen Angriff geschützt werden. Dadurch ist es nicht erforderlich, das gesamte Basispolymer des Formkörpers zu stabilisieren, so daß dessen mechanische Eigenschaften in diesem Bereich nicht verändert werden. Es ist ein wesentlicher Teil der Aufgabenstellung, die vorgenannten Stabilisierungseffekte ohne Verwendung von durch Lösungsmittel extrahierbaren Stabilisatoren zu erreichen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbundkörpern, wobei der zur Ppropfung verwendete Formkörper oberflächlich mit einer Schicht des Ppropfpolymeren versehen ist, die mit dem Formkörper chemisch verbunden ist und im wesentlichen frei ist von Einzelketten des Basispolymeren, so daß die Quellungseigenschaften der Schicht des Ppropfpolymeren ausschließlich von der Art des für die Ppropfung verwendeten Monomeren bestimmt werden und sich somit in charakteristischer Weise von denen des Basispolymeren unterscheiden. Insbesondere sind darunter Ppropfpolymere zu verstehen, die eine hohe Quellbarkeit in wässrigen Medien aufweisen, so daß sie, wenn sie mit chemischen Gruppen versehen werden, die sie zur reversiblen oder irreversiblen Bindung von bestimmten Zielsubstanzen befähigen, diesen chemischen Gruppen für die betreffenden Zielsubstanzen auch im Inneren dieser Schicht zugänglich sind. Bei den Zielsubstanzen kann es sich beispielsweise um Proteine handeln, bei den zur reversiblen Bindung befähigten Gruppen um ionische Gruppen oder Affinitätsliganden, bei den zur irreversiblen Bindung befähigten Gruppen um solche, die mit Amino- oder Sulfhydrylgruppen von Proteinen unter milden Bedingungen chemische Bindungen eingehen können und nach dem Stand der Technik bekannt sind. Dadurch, daß nicht nur die Oberfläche, sondern auch das Innere der aufgepfropften Polymerschicht für die Zielsubstanzen zugänglich ist, soll eine besonders hohe Bindungskapazität des Verbundmaterials erreicht werden.

Während die Anwendungsgebiete für vorstehend genannte Verbundmaterialien auf dem Gebiet der adsorptiven Stofftrennung liegen, betrifft eine weitere Aufgabenstellung der Erfindung den textilen Sektor. Die Zielsetzung bei der Herstellung der Verbundkörper besteht hier darin, die Formkörper, insbesondere Textilfasern, mit einer aufgepfropften Polymerschicht zu versehen, die sich färbe technisch vom Basispolymeren in der gewünschten Weise unter-

scheidet. Ein Beispiel für einen derartigen Anwendungsfall liegt dann vor, wenn die aufgepropfte Polymerschicht durch eine Klasse von Farbstoffen angefärbt werden soll, für die das Basispolymer entweder keine oder nur eine geringe Affinität besitzt. Dies ist textiltechnisch insbesondere dann wünschenswert, wenn Mischfasern in einem Arbeitsgang gefärbt werden sollen, z.B. Mischfasern aus Polyamiden und Baumwolle in einer Färbeflotte mit Reaktivfarbstoffen für Cellulose.

Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur gezielten Veränderung der Benetzungseigenschaften von Formkörpern zu schaffen, insbesondere in Richtung einer Erhöhung der Wasserbenetzbarkeit sowie der Benetzbarkeit durch Flüssigkeit von noch höherer Oberflächenspannung als der von Wasser, wie zum Beispiel von Elektrolytlösungen in hoher Konzentration. Diese Zielsetzung ist auf allen bisher genannten Anwendungsgebieten von Bedeutung. Neben einer Erhöhung der Wasserbenetzbarkeit besteht dabei auch die Aufgabe, ein Verfahren zur Herabsetzung des Adsorptionsvermögens für lipophile Substanzen zu schaffen, wobei im Falle von mikroporösen Membranen in erster Linie, aber nicht ausschließlich, die Proteinadsorption herabgesetzt werden soll, im Falle der Textilfasern die Anschmutzung durch fettartige Stoffe. In beiden Fällen ist eine Folge der Herabsetzung der Affinität für lipophile Substanzen, daß, wenn eine derartige Adsorption dennoch einmal stattgefunden hat, diese wieder leicht rückgängig gemacht werden kann. Im Falle der Textilfasern äußert sich dies darin, daß das Waschen unter wesentlich milderden Bedingungen erfolgen kann, als ohne eine derartige Modifizierung der Oberfläche. Ebenso werden Filtermembranen durch eine derartige Modifizierung nach Verstopfung leichter wieder freispülbar.

Ebenso ist es eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Beeinflussung des Zeta-Potentials entweder in Rich-

tung eines negativen oder eines positiven Potentials zu ermöglichen. Auch das Zeta-Potential hat sowohl bei Filtermaterialien als auch bei Textilien einen erheblichen Einfluß auf die Gebrauchseigenschaften, indem es, je nach den kontaktierenden Medien, die Verschmutzungseigenschaften bestimmt. In engem Zusammenhang mit dem Zeta-Potential steht auch die elektrostatische Aufladung der Formkörper, die durch das erfindungsgemäße Verfahren ebenfalls herabgesetzt werden soll, indem durch die Einführung von ionischen Gruppen in die Oberfläche die Oberflächenleitfähigkeit erhöht wird.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht im Falle wenig kompakter Formkörper, bei denen sich die Gesamtheit des Basispolymeren in einer oberflächennahen Schicht befindet, diesen Formkörper zur Gänze in ein Ppropfcopolymer umzuwandeln, wobei ein isotropes Wachstum dieses Formkörpers unter Erhaltung seiner ursprünglichen Form eintritt und der gepropfte Formkörper sich in seinen chemischen und gegebenenfalls auch mechanischen Eigenschaften und/oder Löslichkeitseigenschaften in einer gewünschten Weise von dem Ausgangsprodukt unterscheidet. Neben einer Änderung der chemischen Stabilität können diese Eigenschaftsänderungen sowohl in einer erhöhten als auch einer verminderten Löslichkeit in bestimmten Lösungsmitteln bestehen. Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften kann sowohl eine Erhöhung der mechanischen Festigkeit als auch eine Erhöhung der Flexibilität erreicht werden.

Lösung der Aufgabe.

Diese Aufgaben werden gelöst durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 sowie eine Polymermembran oder einen Polymerformkörper gemäß Anspruch 10.

Zur Regelung der Eindringtiefe der Ppropfungsreaktion ist es von entscheidender Bedeutung, die Bedingungen der Halogenierung und der Reduktion sowie die Ppropfdauer zu kontrollieren. Es wurde festgestellt, daß ein hoher Chlorierungsgrad vor der Ppropfung in Verbindung mit einem schwach negativen Redoxpotential während der Ppropfung bei kurzen Ppropfzeiten einem Fortschreiten der Ppropfung in die Tiefe entgegenwirkt.

Die Erfindung beruht demgemäß auf der überraschenden Feststellung, daß eine umso stärkere Beschränkung der Ppropfung auf die äußeren Teile der Ketten des Basispolymeren erfolgt, je höher die Dichte an N-chlorierten Stickstoffatomen ist.

Zwar entzieht sich der Mechanismus, nach dem die Ppropfung im Falle hochhalogenierter Oberflächen auf eine dünne Oberflächenschicht begrenzt wird, als im Falle niedriger halogenierter Oberflächen, gegenwärtig der wissenschaftlichen Erklärung. Es wird jedoch angenommen, daß eine hohe Dichte an halogenierten Stickstoffatomen den eigentlichen Ppropfvorgang bis zu einem gewissen Grad inhibiert. Diese Annahme stützt sich auf die Tatsache, daß die Anfangspropfgeschwindigkeit im Falle niedrig halogenierter Oberflächen zunächst wesentlich höher ist, als die von hoch halogenierten. Erst im Verlaufe einer längeren Ppropfdauer gleichen sich die Propfgrade von hoch- und niedrig halogenierten Oberflächen an. Nach diesem Zeitpunkt jedoch setzt sich die Ppropfung im Falle der höher halogenierten Oberflächen weiter fort und kommt viel später zum Stillstand, als bei den niedrig halogenierten.

Daraus wird geschlossen, daß die ursprünglich hoch halogenierte Oberfläche zuerst in einer Induktionsphase teilweise enthalogeniert wird, bis die Halogendichte auf jenes Maß herabgesetzt ist, bei dem keine Inhibierung der

Pfropfung mehr erfolgt. Dies trifft zunächst nur für die äußersten Polymerketten zu, während die darunter liegenden Ketten nach wie vor eine hohe Halogendichte aufweisen und die Pfropfung in der Tiefe zunächst noch inhibiert ist. Erst im Verlaufe der weiteren Pfropfdauer und damit längerer Einwirkung des Reduktionsmittels auf die weiter innen liegenden Ketten wird der Gradient der Halogenkonzentration abgebaut, so daß auch für diese die inhibierende Halogenkonzentration unterschritten wird. Eine Folge dieses Ablaufes ist, daß der Charakter der eigentlichen Oberflächenpfropfung mit steigender Pfropfdauer zunehmend zugunsten einer Innenpfropfung verloren geht.

Auch die Tatsache, daß ein weniger negatives Redoxpotential in Richtung einer reinen Oberflächenpfropfung wirkt, steht mit diesem Erklärungsversuch im Einklang, indem bei einem weniger reduzierenden Medium der Abbau des Halogengradienten langsamer erfolgt, als unter stark reduzierenden Bedingungen.

Aus bisher ebenfalls nicht restlos geklärten Gründen tritt eine Pfropfung in der Membranmatrix auch dann ein, wenn durch die weiteren erfindungsgemäß wesentlichen Maßnahmen, auf die nachfolgend noch eingegangen wird, eine ausschließliche, jedoch unvollständige Oberflächenhalogenierung stattgefunden hat. Ein denkbarer Mechanismus für diesen Vorgang könnte darauf beruhen, daß das im wäßrigen Medium mit dem Stickstoff-halogenierten Polymeren im Hydrolysegleichgewicht stehende Hypohalogenition bzw. unterhalogenige Säure in das Innere der Matrix wandert und dort primär zu einer Stickstoffhalogenierung führt. Eine andere Hypothese beruht darauf, daß eine Halogenübertragung in der festen Phase stattfindet, das heißt, daß infolge thermischer Schwingungen der Kettensegmente ein Halogenaustausch zwischen halogenierten und nichthalogenierten Polymerketten stattfindet.

Die bisherigen Ausführungen beziehen sich vorwiegend auf die Eindringtiefe der Ppropfung. Die Dicke der aufgepropften Schicht, die wesentlich durch die Kettenlänge und Kettendichte des aufgepropften Polymeren bestimmt wird, kann durch Wahl der Monomerkonzentration und die Ppropfdauer gesteuert werden, wobei eine hohe Monomerkonzentration sowohl die Kettenlänge und die Kettendichte erhöht, eine lange Ppropfdauer hingegen in erster Linie die letztere.

Die speziellen Eigenschaften des Ppropfpolymeren werden im wesentlichen durch die Auswahl des betreffenden Monomeren bestimmt, was bei der detaillierten Beschreibung der Erfindung noch näher ausgeführt wird.

Art der Formkörper.

Die Art und Verwendung der Formkörper sind ebenso vielfältig wie die Anwendungsgebiete der für die erfindungsgemäße Ppropfung vorgesehenen Polymere. Es kann sich dabei entweder um kompakte Körper handeln, worunter solche zu verstehen sind, die eine in Relation zur Masse relativ kleine Oberfläche aufweisen. Beispiele dafür sind Platten, Rohre, Schläuche, Gefäße wie Flaschen u. dgl., aber auch Konstruktionsbauteile wie Zahnräder. Weniger kompakte Formkörper, die eine relativ große Oberfläche in Relation zur Masse aufweisen sind Folien, Fasern oder Kapillaren. Fasern im Dickenbereich von 1-100 µm haben beispielsweise ein Oberflächen/Massenverhältnis etwa im Bereich von 0.4 bis 4 m²/g. Faserige Formkörper können sowohl in Form von Textilfasern weiterverarbeitet sein zu Geweben, ebenso zu nichtgewebten, flächigen Gebilden wie Vliesen, die beispielsweise für Filtrationszwecke eingesetzt werden können.

Besonders eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren für Formkörper, die ein extrem großes Verhältnis der Ober-

fläche zur Masse des Polymernen aufweisen, wie z.B. für mikroporöse Membranen zur Partikel- und Sterilfiltration, deren Basispolymer häufig aus Polyamiden oder Polysulfonamiden besteht. Das Oberflächen/Massenverhältnis kann bei derartigen porösen Formkörpern im Bereich zwischen 5 und 50 m²/g liegen. Die zwischen den Poren bestehenden Stege weisen daher nur sehr geringe Wandstärken auf, wobei typische Werte in der Größenordnung von einigen Hundertstel bis wenige Zehntel Mikron liegen. Mikroporöse Membranen lassen sich in Ultra- und Mikrofiltrationsmembranen einteilen. Die ersteren sind durch Porengrößen charakterisiert, die sie zur Rückhaltung von Makromolekülen, etwa im Molmassenbereich zwischen 500 und 1 000 000 Dalton befähigen, während die letzteren wirksame Porengrößen im Bereich zwischen etwa 0.01 und 10 µm aufweisen. Mikroporöse Membranen weisen entweder eine durchgehend mikroporöse Struktur auf oder eine mikroporöse Basisstruktur und eine an der Oberfläche befindliche, hautartige Schicht, die im technischen Sprachgebrauch als Skin bezeichnet wird. Diese Skin weist infolge des Fehlens von Mikroporen keine konvektive, sondern nur eine diffuse Permeabilität für den Stofftransport auf und ist daher für Stofftrennungen auf molekularer Basis geeignet. Typische technische Trennverfahren, die mit den letztgenannten, eine Skin aufweisenden Membranen durchgeführt werden können, sind die umgekehrte Osmose, die Gastrennung sowie die Pervaporation.

Eine weitere Gruppe von Formkörpern mit hohem Oberflächen-Massenverhältnis sind Schäume sowie mikroporöse, dampfdurchlässige Materialien, wobei ein Einsatzgebiet für die letzteren die Verwendung als Lederersatzstoff ist. In der Technik bevorzugte Polymere für die Herstellung derartiger Formkörper sind die Polyurethane. Schäume können sowohl offen-, als auch geschlossenzellig sein. Im ersten Fall ist nach der Erfindung eine Pflanzung an der gesamten,

also auch der inneren Oberfläche des Schaumes vorgesehen, im anderen Fall nur an der äußereren Oberfläche.

Art der Polymere.

Zur Herstellung derartiger Formkörper können beispielsweise aliphatische Polyamide, wie Nylon 4, Nylon 6, Nylon 6,6 und höhere aliphatische Polyamide verwendet werden, aber auch aromatische Polyamide, die beispielsweise unter den Handelsnamen Nomex und Kevlar bekannt sind. Der Polymerklasse der Polyamide ist die wiederkehrende Struktureinheit der Peptidbindung gemeinsam:



Die Peptidbindung kann alleine oder auch in Verbindung mit anderen wiederkehrenden Struktureinheiten auftreten, wie z.B. in Kombination mit der Sulfongruppe:



Polymere mit Peptidgruppen und Sulfongruppen sind als Polysulfonamide bekannt und können durch Polykondensation von Diaminodiarylsulfonen mit aromatischer Dicarbonsäure hergestellt werden.

Eine weitere Gruppe von Polymeren, die aus denen die zur Propfung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Formkörper hergestellt sein können, sind die Polyurethane. Die Polyurethane unterscheiden sich von den Polyamiden dadurch, daß sie anstelle der Peptidbindung die Carbamidsäuregruppe



aufweisen.

Zum Unterschied von den bisher genannten für das erfundungsgemäße Verfahren geeigneten Polymeren, die den Stickstoff in der Hauptkette enthalten, sind auch solche Polymere geeignet, die den Stickstoff in einer Seitenkette enthalten. Dabei kann es sich entweder um primäre oder sekundäre Aminogruppen handeln:



nicht aber um tertiäre Aminogruppen. Ebenso kann es sich bei den stickstoffhaltigen Gruppen der Seitenkette um primäre oder sekundäre Amidgruppen handeln:



Den für die Herstellung der erfundungsgemäßen Formkörper geeigneten Polymeren ist gemeinsam, daß sie am Stickstoff ein Wasserstoffatom aufweisen, das durch ein Halogenatom, insbesondere ein Chlor- oder Bromaton substituierbar ist.

Die für die Erfindung vorgesehenen Polymere weisen eine Reihe von Vorzügen auf, die zu ihrem breiten technischen Einsatz geführt haben. So sind viele Vertreter der Polyamide durch eine hohe mechanische Festigkeit und einen hohen Erweichungspunkt gekennzeichnet, während die Polyurethane sehr günstige elastische Eigenschaften aufweisen. Demgegenüber weisen diese Polymere für die praktische Anwendung gewisse Nachteile auf, die zum Teil auf die begrenzte Stabilität der Peptid- bzw. der Carbamidsäuregruppe zurückzuführen sind. Ein Abbau dieser Gruppen, beispielsweise durch hydrolytische, oxidative oder strahlenchemische Einflüsse führt zu nachteiligen Veränderungen der Eigenschaften, wodurch der Einsatzbereich der aus diesen Polymeren hergestellten Formkörper begrenzt wird.

Art der Monomeren.

Für die Anwendung der Erfindung sind einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere geeignet, sofern sie eine, wenn auch geringe, Löslichkeit in überwiegend wässrigen Systemen aufweisen. Unter überwiegend wässrigen Systemen sind wässrige Systeme zu verstehen, die außer dem Monomeren entweder keine weitere organische Komponente enthalten, oder ein wassermischbares Lösungsmittel in einer Konzentration, die jenes Maß nicht erreicht, das zur vollständigen Ausfällung von Natriumdithionit führt. Im Falle von Aceton als Lösungsmittel kann der Anteil beispielsweise bis zu 40 Gew.-% betragen.

Aus der Gruppe der einfach ethylenisch ungesättigten Monomere sind geeignet die ungesättigten Carbonsäuren, wie die Acryl- und die Methacrylsäure, sowie deren Ester und Amide, wobei es sich bei den Methacrylsäureestern und -amiden um besonders bevorzugte Vertreter handelt. Die verwendbaren Ester sind im einzelnen: Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Dihydroxypropylmethacrylat sowie die entsprechenden Acrylate. Unter den Methacrylaten ferner: Glycidylmethacrylat, Trimethylammonium-2-hydroxypropylmethacrylatchlorid, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylenglycolmethacrylat, Octaethylenglycolmethacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-N-Morpholinoethylmethacrylat. Geeignete Monomere auf Amidbasis sind: Acrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Methacrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure, N-Acrylamidoglycolsulfonsäure, N-Morpholinopropyl-methacrylamid, Methacrylamidoglycolat-methylether, N-Hydroxyethyl-methacrylamid, N-[tris-(hydroxymethyl)]-methyl-methacrylamid. Weitere geeignete, einfach ethylenisch ungesättigte Monomere sind: Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, 4-Vinylpyridin, N-Vinylimidazol.

Die genannten Monomere sind sowohl alleine als auch im Gemisch anwendbar. Insbesondere ist es möglich, einfach und mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere in Kombination anzuwenden, wodurch die Aufpropfung eines vernetzten Polymeren erreicht wird. Es können jedoch auch mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere alleine angewandt werden.

Geeignete mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere sind: Pentaerythritdimethacrylat, Glycerindimethacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldiacrylat.

Pfropfpolymerisation.

Unter Pfropfpolymerisation versteht man eine Polymerisation, bei der auf eine Polymerkette eines einheitlichen Produktes eine Seitenkette aus einem oder mehreren anderen Monomeren aufpolymerisiert wird. Die Eigenschaften des erhaltenen Pfropfcopolymerisats, wie z.B. Löslichkeitsverhalten, Schmelzpunkt, Wasseraufnahme, Benetzbarkeit, mechanische Eigenschaften, Adsorptionsverhalten etc. weichen mehr oder weniger stark von denen des Ausgangspolymeren ab, je nach Art und Menge des oder aufpolymerisierten Monomeren. Je größer das Mengenverhältnis des aufgepfropften Polymeren im Verhältnis zum Basispolymeren ist, umso stärker überwiegen die Eigenschaften des ersteren.

Darüber hinaus werden die Eigenschaften des Pfropfcopolymerisats von der Stelle beeinflußt, an der die Pfropfung an dem Ausgangspolymeren erfolgt.

Pfropfpolymerisationen können sowohl in flüssiger Phase, also in der Schmelze oder Lösung, als auch in der festen Phase durchgeführt werden, wobei das Basispolymer im allgemeinen in einer gequollenen Form vorliegen muß, um den Zutritt des Monomeren zu den Ketten des Basispolymeren zu

ermöglichen. Die Quellung kann entweder durch das Monomer selbst erfolgen, oder durch eine weitere Komponente, die an der Polymerisation selbst nicht beteiligt ist. Die Ppropfung schreitet in diesem Fall von der Oberfläche zum Inneren des Polymeren fort. Dabei kann der Fall eintreten, daß das entstehende Ppropfcopolymer im Ppropfmedium löslich ist, wodurch der Fortgang der Ppropfung beschleunigt wird, weil sich die Diffusionswege während der Ppropfung nicht verlängern.

Oberflächenppropfung.

Unter Oberflächenppropfung im Sinne der Erfindung ist zu verstehen, daß die Ppropfung auf den Oberflächenbereich des Formkörpers beschränkt wird. Es ist ein besonderer Aspekt der Erfindung, daß eine kontrollierte Oberflächenppropfung ermöglicht wird, indem die Tiefenwirkung der Ppropfung durch besondere Maßnahmen kontrolliert werden kann.

Obwohl es sich bei dem erfindungsgemäßen Ppropfverfahren im wesentlichen um eine Oberflächenmodifizierung der Formkörper handelt, wobei die Eindringtiefe der Ppropfung auf wenige Hundertstel μm , vorzugsweise auf eine Schichtdicke von weniger als 0.1 μm beschränkt ist, kann bei weniger kompakten Formkörpern, die also ein sehr hohes Verhältnis von Oberfläche zu Masse aufweisen, so daß sich praktisch das gesamte Basispolymer in der Oberflächenzone befindet, im Extremfall das gesamte Basispolymer bei der Ppropfung umgesetzt werden, so daß nach Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens der Formkörper einheitlich aus dem Ppropfcopolymerisat besteht. Dieser Fall wird zur Unterscheidung von der reinen Oberflächenppropfung als Matrixppropfung bezeichnet.

Bei der reinen Oberflächenpfropfung werden nur die unmittelbar an der Oberfläche des Formkörpers befindlichen Teile der Ketten des Basispolymeren gepfropft, so daß in jenen Fällen, in denen das entstehende Pfropfcopolymer bei vollständiger Pfropfung in ein im Pfropfmedium lösliches Pfropfcopolymer übergeführt würde, der ungepfropfte Teil der Polymerkette im Polymerverband verbleibt, so daß kein Ablösen des Pfropfcopolymers von der Oberfläche des Formkörpers möglich ist. Bei der reinen Oberflächenpfropfung sind daher auch solche Monomere verwendbar, die bei vollständiger Pfropfung zu löslichen Produkten führen würden. Im Fall der Matrixpfropfung ist die Anwendbarkeit der Monomere auf jene beschränkt, bei denen auch das entstehende Pfropfcopolymerisat unlöslich ist. Dies kann gegebenenfalls durch eine vernetzende Pfropfung unter Zugabe eines mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren erreicht werden, wenn das für einen Anwendungsfall vorgesehene Monomer selbst diese Voraussetzung nicht erfüllt.

Die Matrixpfropfung nichtkompakter Formkörper ist dann erforderlich, wenn Bulk-Eigenschaften, wie z.B. Elastizität oder Flexibilität, die Löslichkeitseigenschaften oder die Beständigkeit gegen gamma-Strahlen verändert werden sollen. Sollen hingegen nur das Adsorptions- oder/und das Benetzungsverhalten beeinflußt und eine Änderung der mechanischen Eigenschaften sowie der Löslichkeit vermieden werden, ist es hingegen erforderlich, ein Fortschreiten der Pfropfung in die Tiefe des Polymeren, die Matrixpfropfung, zu verhindern.

Bei Matrixpfropfung nichtkompakter Formkörper ist das Ergebnis der Oberflächenpfropfung somit dasselbe, wie das, welches erhalten würde, wenn der betreffende Formkörper von vornehmerein aus dem Pfropfcopolymer hergestellt worden wäre. Der Vorteil der nachträglichen Pfropfung besteht demgegenüber darin, daß vielfach für die Basispolymeren ent-

sprechende Herstellungsverfahren bekannt oder möglich sind, während sie für das Ppropfcopolymer entweder nicht bekannt oder prinzipiell nicht durchführbar sind. So sind beispielsweise geeignete Verfahren zur Herstellung von mikroporösen Membranen aus Polyamiden oder Polysulfonamiden sowie zur Herstellung offenporiger Schäume aus Polyurethanen bekannt. Diese Techniken sind jedoch auf die entsprechenden Ppropfcopolymerisate nicht ohne weiteres anzuwenden. Wenn es sich bei den Ppropfcopolymerisaten um in gängigen Lösungsmitteln unlösliche Produkte handelt, sind diese Verfahren sogar prinzipiell nicht übertragbar.

Andererseits gibt es Fälle, in denen eine reine Oberflächenppropfung, also scharfe Abgrenzung zwischen dem weitgehend unveränderten Basispolymer und dem aufgeppropften Polymer für den vorgesehenen Anwendungsfall der gepropften Formkörper von entscheidender Bedeutung ist. Derartige Fälle liegen insbesondere dann vor, wenn das Basispolymer als Träger für das in einer dicken Schicht aufgepropfte Polymer dienen soll und diese aufgepropfte Schicht weitgehend frei sein soll von Ketten des Basispolymeren.

Ein wichtiges Beispiel für einen derartigen Fall liegt dann vor, wenn durch die Oberflächenppropfung auf mikroporösen Membranen ein Verbundmaterial für adsorptive Stofftrennungen, wie z.B. den Ionenaustausch oder die Affinitätschromatographie hergestellt werden soll. Dabei kommt es im Interesse einer hohen Adsorptionskapazität, nicht nur darauf an, daß die gesamte innere und äußere Oberfläche von einer Schicht des aufgepropften Polymeren überzogen ist, sondern auch darauf, daß diese Schicht eine bestimmte Dicke aufweist, weil die gesamte Schichtdicke des aufgepropften Polymeren einen Beitrag zur Adsorptionskapazität liefert.

Bei derartigen Membranen für die adsorptive Stofftrennung ist es erforderlich, daß die zu adsorbierenden Substanzen, beispielsweise Proteine, in die aufgepropfte Polymerschicht eindringen können. Obwohl dies nicht streng bewiesen werden kann, wird angenommen, daß hierfür die aufgepropften Ketten in einem durch das angewandte Medium voll solvatisierbaren Zustand vorliegen müssen und daß zwischendurch vorhandene Ketten des Basispolymeren diesem Ziel abträglich sind.

Obige Deutung stützt sich auf die Beobachtung, daß bei identischen Ausgangsmembranen, gleichem Ppropfgrad und auf identische Weise eingeführten Affinitätsliganden wesentlich niedrigere Bindungskapazitäten für die zu adsorbierenden Substanzen gefunden werden, wenn die Ppropfung über die gesamte Schichtdicke erfolgt ist, als wenn die Ppropfung auf die oberflächennahen Kettensegmente des Basispolymeren beschränkt worden ist.

Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Arten der Oberflächenppropfung, also zwischen Matrixppropfung und reiner Oberflächenppropfung, ist im Falle von mikroporösen Membranen durch den Vergleich der Durchflußcharakteristik und der äußeren Dimensionen vor und nach der Ppropfung möglich, sofern die für die Ppropfung verwendete Membrane unverstärkt, d.h. nicht mit einem Vlies oder Gewebe als Verstärkungsmaterial versehen ist. Erfolgt in diesem Fall eine Matrixppropfung, so tritt ein isotropes Wachstum der Membranmatrix ein, d.h. es erfolgt, makroskopisch gesehen, sowohl ein Flächen- als auch ein Dickenwachstum.

Da bei einem isotropischen Wachstum der Membranmatrix proportional auch die Poren mitwachsen, sinkt dabei zwar die Anzahl der Poren pro Flächeneinheit, ihre Größe nimmt aber dabei zu, so daß insgesamt eine Erhöhung der hydraulischen Permeabilität zu beobachten ist. Das Gegenteil tritt

bei der reinen Oberflächenpropfung ein, d.h. wenn die Propfung auf die oberflächennahen Kettensegmente des Basispolymeren beschränkt ist. Da die Membranmatrix selbst dabei ihre Dimensionen nicht verändert, sondern nur eine zusätzliche Schicht aufgepropft wird, bleiben auch die äußeren Dimensionen konstant, und die aufgepropfte Schicht führt zu einer Porenverengung, so daß die hydraulische Permeabilität der Membrane abnimmt.

Obwohl eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Grenzformen der Oberflächenpropfung auch auf polymerchemischem Wege denkbar ist, sind die dafür in Frage kommenden Methoden relativ kompliziert und das obengenannte Unterscheidungskriterium erscheint für die praktischen Belange der Membranmodifizierung ausreichend. Einschränkend ist allerdings festzustellen, daß dabei auch die Art des verwendeten Monomers von Einfluß ist. Handelt es sich dabei um ein Monomer, dessen Homopolymer in dem für die erwähnten Permeabilitätsmessungen verwendeten Medium löslich oder stark quellbar ist, so ist in jedem Fall, also auch bei Matrixpropfung, eine Abnahme der Permeabilität zu beobachten. In der Praxis hat sich gezeigt, daß bei der Propfung von Hydroxyethylmethacrylat ein in Wasser hinreichend wenig quellbares Propfpolymer entsteht, um obige Unterscheidungskriterien mit Wasser als Medium zur Bestimmung der hydraulischen Permeabilität anwendbar zu machen.

Die vorstehenden Ausführungen sind nicht in dem Sinn mißzuverstehen, daß bei den beiden Grenzformen der Oberflächenpropfung eine Permeabilitätssteigerung oder -verminderung zwangsläufig meßbar sein muß. Es handelt sich dabei lediglich um qualitative Unterscheidungskriterien zwischen den beiden Grenzformen der Oberflächenpropfung, die nur bei entsprechend hohen Propfgraden meßbar und außerdem von der Porengröße der Ausgangsmembranen abhängig sind. So ist die Erniedrigung der hydraulischen Permeabili-

tät bei gleichem Ppropfgrad umso größer, je niedriger die Porengröße der Ausgangsmembrane ist. Als Anhaltspunkt kann angegeben werden, daß die genannten Unterscheidungskriterien bei Membranen der nominellen Porengröße von 0.2 µm bei Ppropfgraden von über 10 Gew.-% meßbar werden.

Sowohl bei der Matrixppropfung als auch bei der reinen Oberflächenppropfung kann entweder ein hoher oder niedriger Ppropfgrad anzustreben sein. Da bei niedrigen Ppropfgraden die obigen Unterscheidungskriterien nicht anwendbar sind, hat es sich in diesen Fällen bei der Ausarbeitung der Ppropfbedingungen als zweckmäßig erwiesen, die Rahmenbedingungen zunächst bei hohen Ppropfgraden zu erarbeiten, um die Anwendbarkeit der genannten Unterscheidungskriterien sicherzustellen und den gewünschten Ppropfgrad anschließend unter sonst gleichen Bedingungen bei niedrigeren Monomerkonzentrationen einzustellen. Dabei kann, wenn das für die Ppropfung vorgesehene Monomer zu stark wasserquellbaren Produkten führt, so daß die hydraulische Permeabilität für Wasser in jedem Fall absinkt, für die Permeabilitätsbestimmung auch ein nichtwässriges Medium herangezogen werden.

In den Fällen, in denen für die Anwendung des durch Ppropfung herzustellenden Produktes eine relativ dicke Schicht an Ppropfpolymer erforderlich ist, wie zum Beispiel im Falle der Herstellung von Membranen für die adsorptive Stofftrennung, ist hingegen eine Minderung der hydraulischen Permeabilität unvermeidlich, so daß, um ein bestimmtes Mindestmaß an hydraulischer Permeabilität des Endproduktes zu gewährleisten, von einer entsprechend grobporeigen Ausgangsmembrane ausgegangen werden muß. Die Relation von Ausgangsporösität, Ppropfgrad, Permeabilität und Bindungskapazität des Endproduktes kann dabei in dem Fachmann geläufiger Weise zur Optimierung variiert werden.

Dabei ist auch zu berücksichtigen, daß mit zunehmender Porengröße die innere Oberfläche einer mikroporösen Membrane zunimmt und zwar besonderes stark im Bereich bis zur nominellen Porengröße von 0.2 µm. Wenn man die Proteinadsorption der nichtmodifizierten Membrane als Maß der inneren Oberfläche heranzieht, so beträgt, die innere Oberfläche einer 0.1 µm-Membrane gleich 1 gesetzt, die relative innere Oberfläche bei 0.2 µm nur mehr 0.75. Bei 0.45 µm sinkt sie auf nur mehr 0.65, bei 0.8 µm auf 0.5 und beträgt bei 3.0 µm immer noch 0.43. Da sich die Dicke der aufgepropften Schicht rechnerisch aus der aufgepropften Masse geteilt durch die Oberfläche ergibt, ist somit bei identischen Ppropfgrad die Schichtdicke im Fall einer groben Ausgangsmembrane erheblich höher als bei einer feineren Ausgangsmembrane. Im Interesse kurzer Diffusionswege zur Erreichung einer günstigen Adsorptions- und Desorptionskinetik sind jedoch kurze Diffusionswege bei Membranen für adsorptive Stofftrennungen generell zu bevorzugen. Mit anderen Worten, bei der oben skizzierten Optimierungsvorschrift für die Ppropfung von Membranen für adsorptive Stofftrennungen sind neben den Größen Bindungskapazität und hydraulische Permeabilität auch die kinetischen Parameter mit einzubeziehen.

Eine generelle Anweisung für die Herstellung optimaler derartiger Produkte kann deshalb nicht gegeben werden, weil dieses Optimum je nach Anwendungsfall sehr unterschiedlich liegen kann. Soll die Zielsubstanz aus einem sehr großen Volumen einer sehr verdünnten Lösung gewonnen werden, sind hohe hydraulische Permeabilitäten in Verbindung mit einer hohen Adsorptionsgeschwindigkeit erforderlich. In diesem Fall ist es zweckmäßig, eine feinporige Ausgangsmembrane in Verbindung mit einem niedrigen Ppropfgrad zu wählen. Liegt hingegen die Zielsubstanz in relativ hoher Konzentration vor, gewinnt die Bindungskapazität gegenüber den kineti-

schen Gesichtspunkten an Bedeutung und groberporige Membranen mit hohem Ppropfgrad sind vorzuziehen.

Wenn durch die Oberflächenppropfung nur eine Beeinflussung des Zeta-Potentials oder der Benetzbarkeit bzw. eine Herabsetzung der unspezifischen Adsorption erreicht werden soll, also nur die Oberfläche des Ppropfpolymeren, nicht aber sein Volumen wirksam wird, ist eine reine Oberflächenppropfung in Verbindung mit dem für eine vollständige Oberflächenbelegung minimal erforderlichen Ppropfgrad anzustreben.

Die Halogenierungsmittel.

Als Halogenierungsmittel sind anorganische und organische Chlor- und Bromverbindungen geeignet, in denen das Halogen mit der Oxidationszahl +1 auftritt. Anorganische Halogenierungsmittel sind Hypochlorit- und das Hypobromition bzw. die entsprechend dem angewandten pH-Wert damit im Gleichgewicht stehende unterchlorige und unterbromige Säure. Unter den organischen Chlorierungsmitteln sind t-Butylhypochlorit sowie organische N-Chlorverbindungen zu nennen, namentlich Chloramin T und Dichlorisocyanursäure. Die Eignung der Halogenierungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden im Zusammenhang mit der Ppropfung von mikroporösen Membranen diskutiert, weil es sich dabei um den kritischsten Anwendungsfall handelt und sich daraus ergebende Schlußfolgerungen für andere, kompaktere Formkörper für den Fachmann offensichtlich sind.

Unter Verwendung von anorganischen und organischen Hypochloriten ist es bei entsprechend langer Einwirkungszeit möglich, beispielsweise Nylon 6,6-Membranen quantitativ zu chlorieren, d.h. den theoretischen Chlorgehalt von N-Cl-Nylon von etwa 24 Gew.-% zu erreichen. Demgegenüber tritt die erfindungsgemäße Oberflächenppropfung schon bei

wesentlich niedrigeren Chlorgehalten, etwa in der Größenordnung von 5-10 % dieses Wertes auf. Ein gewisser Nachteil der im Falle von wäßrigen Hyochloritlösungen für die Oberflächenpfropfung erforderlichen hohen Chlorgehalte besteht darin, daß einerseits die Schädigung der Membranmatrix durch oxidative Nebenreaktionen, insbesondere bei pH-Werten über 6, umso höher wird, je höher der Chlorierungsgrad gewählt wird, andererseits aber nur ein winziger Bruchteil des eingeführten Chlors für die Pfropfung verbraucht wird. Wenn der nach der Pfropfung verbleibende Restchlorgehalt nicht durch einen eigenen Reduktionsschritt wieder vollständig entfernt wird, führt er bei der Lagerung des Materials zu einer vollständigen Zerstörung der Membrane.

In zweckmäßiger Weise wird daher zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens der Chlorüberschuß für die Oberflächenpfropfung auf das absolute Mindestmaß beschränkt, was dadurch gelingt, daß die Chlorierung vorzugsweise in wäßrigem Medium mit einem wasserlöslichen, organischen Stickstoffhalogenderivat, insbesondere Stickstoffchlorid mit hoher Molmasse und möglichst niedriger Hydrolysenkonstante durchgeführt wird. Typische derartige Stickstoffhalogenderivate sind N-Chlorderivate von Amiden und Sulfonamiden, wie sie in "Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie", 3. Auflage, Band 5, auf den Seiten 382 bis 388 beschrieben sind. Ein typischer Vertreter dieser Gruppe von Verbindungen ist Chloramin T, das Natriumsalz des N-Chlor-p-toluolsulfonamids mit einem Formelgewicht von 230 und einer Hydrolysekonstante von etwa 10^{-8} .

Ein hohes Molgewicht ist deshalb von Vorteil, weil dadurch die Diffusion in der Polymermatrix herabgesetzt und die Chlorierung auf einen oberflächennahen Bereich der Membranmatrix beschränkt wird. Die niedrige Hydrolysekonstante ist von Bedeutung, weil dadurch die Konzentration des im Hydrolysegleichgewichts vorhandenen anorganischen Hypochlo-

rits bzw. der unterchlorigen Säure entsprechend niedrig ist. Je höher aber die Konzentration an unterchloriger Säure ist, umso mehr Chlor wird auch im Inneren der Membranmatrix gebunden.

Der zeitliche Verlauf der Chlorierung von Membranen mit Chloramin T unterscheidet sich in charakteristischer Weise von derjenigen mit wäßrigem Hypochlorit. Während im letzteren Falle ein stetiger Anstieg des Chlorgehaltes über einen langen Zeitraum festzustellen ist, bis der theoretische Gehalt bei vollständiger Chlorierung erreicht ist, zeigt sich im Falle von Chloramin T, daß schon bei einer Chlorierungsdauer in der Größenordnung von einer Sekunde etwa 50 % des innerhalb von 10 min erreichbaren Chlorgehaltes aufgenommen wird. Bei längeren Chlorierungszeiten wurde überraschenderweise festgestellt, daß bei mit Chloramin T chlorierten Membranen schon bei diesen geringen Chlorgehalten die Charakteristika für reine Oberflächenpfropfung festzustellen waren, die bei Hypochlorit-chlorierten Membranen erst bei um Größenordnungen höheren Chlorgehalten erreichbar waren.

Dabei zeigte sich aber auch, daß in Abhängigkeit vom Chlorgehalt bzw. von der Chlorierungsdauer sehr charakteristische Unterschiede im Pfropfverlauf mit der Zeit auftreten. Während beispielsweise nach einer Chlorierungsdauer von 5 Sekunden in wäßriger Chloramin T-Lösung ein Gesamtchlorgehalt in der Membran von 0.025 % gefunden wird, liegt er bei einer Chlorierungsdauer von 10 min bei 0.05 %. Dennoch ist die Pfropfgeschwindigkeit, d.h. die Gewichtszunahme bei der Pfropfung in Abhängigkeit von der Zeit in der Anfangsphase der Pfropfung, im erstenen Falle, also bei niedrigem Chlorgehalt, wesentlich höher als im zweiten Fall. Erst wenn man den Pfropfvorgang über mehrere Stunden ausdehnt, liegt der Pfropfgrad der höher chlorierten Membranen wesentlich höher als derjenige der niedriger chlo-

rierten. So kann beispielsweise der doppelte Chlorgehalt nach 22 Stunden zum fünffachen Ppropfgrad führen.

Es ist zwar schwierig, eine Erklärung für die Abhängigkeit der Ppropfkinetik vom Chlorierungsgrad zu finden, eindeutig sind jedoch die Auswirkungen auf die Oberflächenppropfung, wobei; wie bereits erwähnt, geringes Flächenwachstum unverstärkter Membranproben sowie ein hoher Rückgang der Durchflußleistung als Kriterium für die Oberflächenppropfung dienen. So zeigt es sich, daß bei den niedrig chlorierten Membranen von vornehmerein, wenn überhaupt, ein geringer Rückgang der hydraulischen Permeabilität und ein großes Flächenwachstum festzustellen sind, während bei den hochchlorierten zunächst in Relation zum Ppropfgrad eine starke Durchflußminderung und ein geringes Flächenwachstum auftritt. Nach einer bestimmten Periode wird ein Minimum der hydraulischen Permeabilität erreicht, das in einem typischen Fall einem Drittel der Anfangspermeabilität entspricht. Danach steigt die Permeabilität wieder an, was von einer sprunghaften Zunahme des Flächenwachstums begleitet wird.

Dies läßt sich in der Weise deuten, daß bei einer niedrigen Halogenierung, insbesondere Chlorierung mit einem Stickstoffderivat wie Chloramin T neben der Oberflächenppropfung auch eine Ppropfung in der Matrix auftritt, während bei hohem Chlorgehalt (dies ist relativ, denn bei der Chlorierung mit anorganischem Hypochlorit sind zur Erzielung dieses Effektes um 1 bis 2 Größenordnungen höhere Chlorgehalte erforderlich) in der Anfangsphase die reine Oberflächenppropfung auftritt, die allerdings im weiteren Ppropfverlauf von der Ppropfung in der Matrix überlagert wird. Der Mechanismus, welcher dem Einsatz von Stickstoffhalogenderivaten mit hoher Molmasse und niedriger Hydrolysekonstante als Halogenierungsmittel zugrunde liegt, scheint der zu sein, daß diese Halogenierungsmittel auf

Grund ihres niedrigen Diffusionskoeffizienten in der Polymermatrix nur imstande sind, eine sehr dünne Oberflächenschicht des Polymeren zu halogenieren, und zwar vollständig, wenn die Einwirkungszeit lange genug gewählt wird. Dabei treten in dieser dünnen hochhalogenierten Schicht dieselben Effekte auf, wie wenn mit anorganischen Hypochloriten die gesamte Membranmatrix hochhalogeniert wird. Da dabei jedoch bei der anschließenden erforderlichen Reduktion des Restchlorgehaltes nur eine Oberflächenschicht reduziert werden muß, wird nicht nur dieser Folgeschritt erheblich rascher bewerkstelligt, sondern es kann auch nur, wenn überhaupt, eine viel geringere Schädigung der Membranmatrix eintreten.

Unter den Chlorierungsbedingungen ist in erster Linie der pH-Wert der Chlorierungsflotte von Bedeutung, wobei generell gesagt werden kann, daß die Schädigung des Basispolymeren umso höher ist, je höher der pH-Wert, insbesondere bei Werten über 9. Auch sinkt die Chlorierungsgeschwindigkeit mit steigendem pH-Wert. Der bevorzugte pH-Bereich ist daher zwischen 5 und 7, wobei Werte um 6 besonders bevorzugt werden. Im Falle von Chloramin T scheint ein Wert von 6,3 besonders vorteilhaft zu sein, weil darunter die Wasserlöslichkeit des Produktes stark abnimmt. Der bevorzugte Konzentrationsbereich für Chloramin T liegt zwischen 0,1 und 3 %, wobei Werte zwischen 1 und 2 % besonders bevorzugt werden.

Die Chlorierungszeiten mit Chloramin T können zwischen 1 sec und 10 min liegen, wobei die niedrigen Zeiten, vorzugsweise 2 bis 10 sec, bevorzugt werden, wenn Matrixpfropfung beabsichtigt ist. Allerdings ist für die Matrixpfropfung eine niedrige Chlorierung mit anorganischen Hypochloriten im allgemeinen vorzuziehen. Zur Erzielung der reinen Oberflächenpfropfung werden die langen Chlorierungszeiten mit Chloramin T und entsprechenden anderen chlorierten Or-

ganostickstoffverbindungen hohen Molgewichts bevorzugt, wobei typische Werte zwischen 0.5 und 10 min liegen können und vorzugsweise Zeiten zwischen 1 und 5 min angewandt werden.

Mit anorganischen Hypochloriten liegen die bevorzugten Konzentrationen bei 0.05 bis 3 % Aktivchlor, wobei der Bereich 0.1 - 0.5 % besonders bevorzugt wird. Die Chlorierungszeiten zur Bewirkung einer Matrixpfropfung liegen bei 30 sec bis 5 min, vorzugsweise bei 1 bis 2 min. Für die Bewirkung einer reinen Oberflächenpfropfung wird die Chlorierung mit anorganischen Hypochloriten zwar weniger bevorzugt, sie wird jedoch ermöglicht bei Chlorierungszeiten zwischen 5 und 15 min, vorzugsweise bei etwa 10 min.

Die Chlorierung kann auch mit organischen Hypochloriten in organischen Lösungsmitteln, wie z.B. t-Butylhypochlorit mit Methylenchlorid, Hexan und anderen inerten organischen Lösungsmitteln erfolgen, wobei die Art des Lösungsmittels einen erheblichen Einfluß auf die Chlorierungsgeschwindigkeit und den erreichbaren Chlorgehalt hat. Es scheinen dabei solche Lösungsmittel, die ein Quell- oder Lösungsvermögen für das entstehende N-Cl-Derivat aufweisen, wie z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe und Aromaten, zu höheren Chlorgehalten zu führen. Umgekehrt dürfen bei Verwendung dieser Lösungsmittel die Chlorierungszeiten nicht beliebig ausgedehnt werden, weil sonst das Material in Lösung gehen kann. Aliphatische Kohlenwasserstoffe hingegen führen zu niedrigen Chlorgehalten, wobei die Verhältnisse in diesem Fall ähnlich zu liegen scheinen, wie bei der Chlorierung mit Chloramin T. Insgesamt wird jedoch diese Chlorierungsmethode weniger bevorzugt, nicht zuletzt deshalb, weil es sich bei den organischen Hypochloriten um relativ teure und wasserempfindliche Substanzen handelt und ein Vorteil gegenüber beispielsweise Chloramin T nicht ersichtlich ist.

Alternativ zu der Chlorierung mit anorganischen Hypochloriten können auch organische Hypobromite verwendet werden. In einer speziellen Verfahrensvariante kann das Hypobromit *in situ* erzeugt werden, indem der zu bromierende Formkörper nacheinander einer Brom- und Ammoniakatmosphäre ausgesetzt wird. Nach der sofortigen Braunfärbung infolge von Adsorption von elementarem Brom aus der Gasphase erfolgt in der Ammoniakatmosphäre eine ebenso spontane Entfärbung unter Bildung des Hypobromits. Dieses Verfahren wird bei Verfahrensvarianten bevorzugt, wenn eine nachfolgende Bildung von Homopolymerisat in der Ppropfflotte nicht stört, weil in diesem Fall auf die Nachwässerung nach der Halogenierung verzichtet werden kann und die Gasphasenmethode somit insgesamt den Vorteil aufweist, daß ohne flüssige Medien halogeniert wird und der halogenierte Formkörper somit in einem unbenetzten Zustand in das Ppropfmedium eintreten kann.

Die Entfernung des Resthalogengehaltes aus der Oberfläche der gepropften Formkörper ist prinzipiell mit einer breiten Palette von Reduktionsmitteln möglich und erfolgt am schnellsten mit einer wäßrigen Lösung von Natriumborhydrid, welches jedoch wegen der dabei erfolgenden Wasserstoffentwicklung aus Sicherheitsgründen nicht bevorzugt wird. Weitere geeignete Reduktionsmittel sind wäßrige Lösungen von Natriumhydrogensulfit, Hydrazin, Eisen-II-Salzen, Rongalit bei Temperaturen über 40 °C, Ascorbinsäure bei pH-Werten über 9 sowie Natriumdithionit. Letzteres ist das bevorzugte Reduktionsmittel und wird im pH-Bereich zwischen 5 und 9 angewandt, vorzugsweise bei pH=6-7. Die Konzentration kann 0.1-5 % betragen, wobei ein Bereich zwischen 1 und 2 % bevorzugt wird.

Die Reduktionsmittel.

Das bevorzugte Reduktionsmittel für die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist Natriumdithionit sowie dessen Folgeprodukte, wie z.B. Rongalit. Andere Reduktionsmittel wie Hydrazin oder Ascorbinsäure, letztere im alkalischen Bereich, sind ebenfalls einsetzbar, werden jedoch weniger bevorzugt.

Ein erfindungsgemäß geeignetes Reduktionsmittelsystem ist in der Literatur im Zusammenhang mit redox-initiierten Polymerisationen beschrieben (R.W. Brown, C.V. Bawn, E.B. Hansen, L.H. Howland in "Ind. Eng. Chem." 46, 1073-1080 (1954) und besteht aus einer Kombination von EDTA-komplexiertem Fe^{2+} mit Rongalit bei etwa pH=10. Rongalit selbst ist bei Raumtemperatur für das erfindungsgemäße Verfahren weitgehend unwirksam, wohl aber bei Temperaturen ab 40-50 °C, wo es ein ausreichendes Redoxpotential entwickelt. Rongalit, das technisch als Dithionit mit Formaldehyd hergestellt wird, scheint auf ganz ähnliche Weise wirksam zu sein wie Dithionit selbst, wobei der Zusatz der komplexierten Fe-Ionen ebenso wie die Temperaturerhöhung im wesentlichen die Freisetzung des Dithionits zu bewirken scheinen.

Bei Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Beeinflussung der Eindringtiefe der Ppropfung haben nicht nur die Halogenierungsbedingungen einen wesentlichen Einfluß auf die Oberflächenppropfung, d.h. die Erzielung von Matrixppropfung oder reiner Oberflächenppropfung, sondern auch das Reduktionsmittel, dessen Konzentration, der pH-Wert und das Redoxpotential in Verbindung mit dem verwendeten Monomeren. Dabei ist darauf hinzuweisen, daß es nicht auf das Redoxpotential alleine ankommt, d.h. daß es nicht gleichgültig ist, mit welchem Reduktionsmittel ein bestimmtes Redoxpotential eingestellt wird oder mit welchem pH-Wert es bei einem bestimmten Reduktionsmittel erreicht

wird, sondern es liegt eine Abhängigkeit von jeder dieser Größen (die sich bereichsmäßig nicht spezifizieren lassen) vor, die jedoch durch einfache Vorversuche ermittelt werden kann.

Die Anwendung eines stark negativen Redoxpotentials (hohes Redoxpotential) wirkt sich generell in der Richtung aus, daß die Matrixpfropfung begünstigt wird, während ein niedriges Redoxpotential den Anteil an Matrixpfropfung zurückdrängt und somit die reine Oberflächenpfropfung bevorzugt. Damit überhaupt eine Pfropfung eintritt ist im Falle von Natriumdithionit als Reduktionsmittel ein Redoxpotential von mindestens etwa -100 mV erforderlich. Die Pfropfgeschwindigkeit zu Beginn der Pfropfung steigt mit dem Redoxpotential bis etwa -400 mV an. Je höher jedoch das Potential ist, umso geringer ist der Endpfropfgrad bei langen Pfropfzeiten (nach mehreren Stunden). Letzteres ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß die Wahrscheinlichkeit der Reduktion ohne Pfropfung bei hohem Redoxpotential zunimmt.

Da bei der technischen Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens auch die Reaktionsgeschwindigkeit für die Wirtschaftlichkeit eine große Rolle spielt, ist das zu wählende Redoxpotential ein wesentliches Optimierungskriterium, wobei durch dem Fachmann geläufige Versuchsreihen festgestellt werden kann, wie hoch das Redoxpotential zu wählen ist, ohne daß im konkreten Fall ein störendes Ausmaß an Matrixpfropfung eintritt. Das Potential wird also in zweckmäßiger Weise in diesem Rahmen möglichst hoch gewählt, damit bei einer möglichst hohen Produktionsgeschwindigkeit gearbeitet werden kann.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung von Natriumdithionit als Reduktionsmittel wird ein pH-Bereich von 6-10 bevorzugt, wobei der besonders

bevorzugte Bereich zwischen 7.5 und 8.5, namentlich bei 8 liegt. Die Konzentration des Natriumdithionits kann zwischen 0.02 und 1 % liegen, wobei in jenen Ausführungsformen der Erfindung, in denen die Matrixpfropfung verhindert werden soll, die unteren Konzentrationsbereiche bevorzugt werden. Wenn dabei ein Pfropfbad über längeren Zeitraum benutzt wird, kann das Redoxpotential während der Pfropfung potentiometrisch bestimmt und über die Zudosierung eines Natriumdithionitkonzentrates konstant gehalten werden. Typische Werte für ein geeignetes Redoxpotential liegen zwischen -100 und -700 mV, bevorzugt zwischen -100 und -500 mV, insbesondere zwischen -200 und -300 mV. Die Auswahl eines geeigneten Redoxpotentials lässt sich durch einige Vorversuche ermitteln. Vorzugsweise wird ferner ein konstanter pH-Wert eingehalten, der durch ein entsprechend gepuffertes Pfropfmedium oder ebenfalls über Zudosierung von Lauge erreicht werden kann.

Ursache der erhöhten chemischen Beständigkeit.

In jenen Fällen, in denen sich das Stickstoffatom in der Hauptkette des Basispolymeren befindet, wie bei den Polyamiden und Polyurethanen, tritt bei der Einwirkung von Luftsauerstoff in der Hitze eine oxidative Spaltung der Peptid- bzw. Carbamidsäuregruppe ein, die eine Verminderung der Kettenlänge und somit einen Abbau des Polymeren bewirkt. Diese Reaktion ist begleitet von einem Verlust an mechanischer Festigkeit sowie einer Versprödung. Außerdem kann eine braune Verfärbung auftreten, die bei vielen Anwendungsfällen unerwünscht ist. In gleicher Weise erfolgt ein Kettenabbau auch bei einem hydrolytischen Angriff sowie bei der Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung, insbesondere von UV- und gamma-Strahlung.

Die Erhöhung der chemischen Beständigkeit der Oberflächenschicht der Formkörper wird erfindungsgemäß überra-

schenderweise dadurch erreicht, daß die Aufpolymerisation des Monomeren gezielt am Stickstoffatom des Basispolymeren erfolgt, so daß die Wasserstoffatome am Stickstoff ganz oder teilweise durch die aufgepropfte Polymerkette substituiert werden. Die entstehenden N-substituierten Derivate des Basispolymeren stellen somit im Falle der Polyamide und Urethane völlig neue Klassen von Polymeren dar, indem sie nicht mehr die typischen Peptid- bzw. Carbamidsäuregruppe aufweisen, sondern sekundäre Amidgruppen bzw. N-substituierte Carbamidsäuregruppen in der Hauptkette. Infolge des Fehlens eines Wasserstoffatoms am Stickstoff und/oder der durch die Substitution bewirkten sterischen Hinderung und der damit einhergehenden verminderten Reaktionsfähigkeit dieser Gruppen wird die für die Ausgangspolymeren typische Hydrolyse- und Oxidationsanfälligkeit sowie auch die Strahlenempfindlichkeit entscheidend herabgesetzt.

Oxidationsbeständigkeit.

Die Oxidationsempfindlichkeit der Basispolymeren hat dazu geführt, daß nach dem Stand der Technik eine Stabilisierung durch einen Zusatz von Antioxidantien erfolgt, wenn die daraus hergestellten Formkörper für den Einsatz bei höheren Temperaturen in Gegenwart von Luftsauerstoff vorgesehen sind. Aber auch in solchen Fällen, in denen der Einsatz der Formkörper bei hohen Temperaturen keine Rolle spielt, kann es erforderlich sein, diese bei hohen Temperaturen zu behandeln, beispielsweise zu Reinigungs- oder Sterilisationszwecken.

Die Sterilisation bei hohen Temperaturen spielt eine große Rolle bei Formkörpern, die auf medizinischem Gebiet oder in der pharmazeutischen oder verwandten Industrien eingesetzt werden. Häufig verwendete Sterilisationsverfahren beruhen beispielsweise auf dem Autoklavieren oder auf dem Bedampfen mit Wasserdampf bei bis zu über 140 °C. Wäh-

rend beim Autoklavieren, sachgemäße Bedienung des Autoklaven vorausgesetzt, die Anwesenheit von restlichem Luftsauerstoff im allgemeinen eine geringere Rolle spielt, ist bei der Bedämpfung ein Sauerstoffausschluß, besonders in der Anfangsphasen, nicht zu gewährleisten.

Die Anwendung von Antioxidantien hat, obwohl es sich um eine wirksame Maßnahme zur Vermeidung des oxidativen Abbaus handelt, schwerwiegende Nachteile. Einerseits ist der Schutz, der dadurch erreicht wird, nur ein vorübergehender, weil das Antioxidans durch Oxidation verbraucht wird oder auf eine andere Weise aus dem Formkörper verschwinden kann. Dies tritt insbesondere bei Extraktion durch flüssige Medien ein, die sich bei der Anwendung des Formkörpers mit diesem in Kontakt befinden. Die Entfernung des Antioxidans aus dem Formkörper kann bei hohen Temperaturen auch über die Gasphase (Verdunstung, Sublimation) erfolgen, weil es sich um durchwegs relativ niedermolekulare Substanzen handelt, die einen gewissen Dampfdruck aufweisen.

Wenn das Antioxidans durch das mit dem Formkörper in Kontakt befindliche Medium extrahiert wird, ist nicht nur eine Verminderung bzw. Verschwinden des Oxidationsschutzes die Folge, sondern auch eine Kontaminiierung des Mediums. Zwar kann es sich dabei um Substanzen sehr geringer Wasserlöslichkeit handeln, so daß sich die Existenz des extrahierten Antioxidans im Medium kaum nachweisen läßt. In den für die Anwendung der Formkörper in Frage kommenden Industriezweigen, z.B. der pharmazeutischen oder Nahrungsmittelindustrie, werden jedoch auch häufig nichtwässrige Medien, wie z.B. solche auf Basis von Alkoholen eingesetzt. Es läßt sich nachweisen, daß auf herkömmliche Weise durch Antioxidantien stabilisierte Formkörper, wie z.B. mikroporöse Membranen, nach Behandlung mit Ethanol keine wirksame Stabilisierung aufweisen, wodurch die Alkoholextrahierbarkeit dieser Antioxidantien unmittelbar nachzuweisen ist.

Die Kontamination der Medien mit Antioxidantien, bei denen es sich meist um vielfältig substituierte Phenolderivate handelt, ist auch dann als in höchstem Grade unerwünscht zu bezeichnen, wenn unmittelbare toxische oder in sonstiger Weise bedenkliche Nebenwirkungen dieser Substanzen nicht bekannt sind.

Es ist bekannt, daß auch Substanzen extrem niedriger Wasserlöslichkeit durch wäßrige Medien aus Polymeren extrahiert werden, wenn diese wäßrigen Medien Komponenten enthalten, die zur Emulgierung oder sonstiger Bindung von lipoidlöslichen Substanzen befähigt sind. Dies ist insbesondere bekannt von Weichmachern, wie sie bei der Verarbeitung von verschiedenen Kunststoffen verwendet werden. Typische wäßrige Medien, die zur Extraktion von lipoidlöslichen Substanzen aus Polymeren befähigt sind, stellen Proteinlösungen dar, wie z.B. Serum, Blutplasma oder Lösungen von Serumproteinen, wie sie bei der Fraktionierung von Blutplasma auftreten. Diese Medien werden vielfach zum Zwecke der Sterilisation durch mikroporöse Membranen aus den genannten Polymeren, insbesondere solchen aus Polyamiden filtriert und können durch darin befindliche Antioxidantien kontaminiert werden.

In einem weitern speziellen Fall, bei Textilfasern auf Basis von Polyamiden, kommt die Stabilisierung mit Antioxidantien deshalb nicht in Frage, weil die beim Waschen von Textilien üblichen tensidhaltigen Waschflotten ebenfalls zu einer Extraktion von Antioxidantien führen würden, so daß ihre Wirksamkeit auf die Zeit des Erstgebrauchs beschränkt wäre oder nach jedem Waschvorgang eine Neubehandlung mit Antioxidans erforderlich wäre. Besonders störend macht sich die Oxidationsempfindlichkeit von Textilfasern aus Polyamiden durch ein Vergilben bei hohen Temperaturen bemerkbar.

Im Falle von mikroporösen Membranen wirkt sich der oxidative Abbau in einem rapiden Abfall der mechanischen Festigkeit aus. Werden z.B. nicht oxidationsstabilisierte Nylonmembranen 1 Stunde lang bei 140 °C in Gegenwart von Luftsauerstoff autoklaviert, sinkt die Festigkeit (gemessen als Berstdruck) auf nahezu null. Erfindungsgemäß gepropfte Membranen hingegen erleiden bei mehr als einstündigem Autoklavieren unter den geannnten Bedingungen keinen meßbaren Festigkeitsverlust im Sinne einer Abnahme des Berstdrucks. Zum Unterschied von mit Antioxidantien stabilisierten Membranen bleibt diese Beständigkeit gegen den oxidativen Abbau auch dann erhalten, wenn die Membran vor dem Autoklavieren mit einem üblichen Extraktionsmittel für Antioxidantien wie z.B. Ethanol extrahiert wird.

Hydrolysebeständigkeit.

Zwar weisen beispielsweise aliphatische und aromatische Polyamide eine relativ hohe Alkalibeständigkeit auf, doch ist die Hydrolysebeständigkeit dieser Polymeren im sauren Bereich als gering zu bezeichnen. Die Hydrolysebeständigkeit der Polyurethane ist sowohl im sauren als auch alkalischen Bereich für viele Anwendungsfälle unzureichend. Polysulfonamide weisen ebenfalls eine niedrige Hydrolysebeständigkeit sowohl im sauren als auch alkalischen Milieu auf. Der hydrolytische Angriff auf die Formkörper kann sowohl bei ihrem bestimmungsgemäßen Einsatz erfolgen, wenn wässrige Medien hoher oder tiefer pH-Werte und/oder hoher Temperaturen einwirken können, oder aber auch bei der Dampfsterilisation bzw. dem Autoklavieren.

Der hydrolytische Abbau von Formkörpern, die auf medizinischem oder pharmazeutischem Gebiet sowie verwandten Gebieten eingesetzt werden, ist nicht nur wegen der bereits erwähnten Herabsetzung der mechanischen Festigkeit schäd-

lich. Auch hier besteht ein Kontaminationsrisiko, indem Hydrolysprodukte der Polymeren, wie z.B. Hexamethylendiamin und Adipinsäure im Falle von Nylon 6,6 ebenso wie auch Oligomere in das Medium gelangen können.

Die Erhöhung der Hydrolysebeständigkeit durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist insbesondere deshalb besonders bedeutungsvoll, weil andere Methoden zum Schutz der Basispolymeren gegen hydrolytischen Abbau, entsprechend den Antioxidantien gegen den oxidativen Abbau, technisch nicht zur Verfügung stehen. Da die Hydrolyse von Formkörpern, ebenso wie die Oxidation, an der Oberfläche angreift, kann durch Ppropfung an der Oberfläche ein sehr weitgehender Schutz erreicht werden.

Strahlenbeständigkeit.

Das Gleiche gilt auch für den Schutz gegen den Angriff ultravioletter Strahlung. Ähnlich wie bei den Antioxidantien erübrigt sich durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens der Einsatz von UV-Stabilisatoren.

Die Beständigkeit gegen gamma-Strahlung ist deshalb von erheblicher technischer Bedeutung, weil die Strahlensterilisation für im medizinischen oder pharmazeutischen Bereich verwendete Formkörper weit verbreitet ist. Es ist bekannt, daß beispielsweise mikroporöse Membranen aus Polyamiden bei der Strahlensterilisation vollständig zerstört werden. Die Erhöhung der Beständigkeit wenig kompakter Formkörper mit hohem Oberflächen/Massenverhältnis gegen gamma-Strahlung wird erfindungsgemäß durch eine weitgehende Matrixppropfung gelöst. Im Falle der Beständigkeit gegen gamma-Strahlung ist es also auf Grund der größeren Eindringtiefe dieser Strahlung erforderlich, einen größeren Anteil des Basispolymeren zu ppropfen, als dies für die Er-

höhung der chemischen und der UV-Beständigkeit erforderlich ist.

Mechanische Eigenschaften.

Eine nennenswerte Änderung der mechanischen Eigenschaften von Formkörpern nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist naturgemäß auf jene Gruppe beschränkt, die ein hohes Oberflächen/Massenverhältnis aufweisen, weil sich andernfalls eine Änderung der mechanischen Oberflächeigenschaften gegenüber den Bulk-Eigenschaften nicht auswirkt.

Basispolymere wie Polyamide und Polyurethane werden technisch vorwiegend wegen ihrer besonderen mechanischen Eigenschaften eingesetzt, wobei im ersten Fall die mechanische Festigkeit, im anderen Fall die Elastizität besonders herausragend sind. Eine grundsätzliche Änderung der chemischen Natur dieser Polymeren, wie sie die Substitution des Wasserstoffatoms am Stickstoff darstellt, hat eine grundsätzliche Änderung der zwischenmolekularen Kräfte zur Folge, indem die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Polymerketten verhindert wird, wovon in der Regel keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu erwarten ist.

Erfindungsgemäß ist es überraschenderweise dennoch möglich, bei gezielter Auswahl der zur Ppropfung verwendeten Monomeren eine erhebliche Verbesserung von mechanischen Eigenschaften zu bewirken. So kann durch Ppropfung von Hydroxyethylacrylat auf mikroporösen Membranen aus Nylon 6,6 und Nylon 6 die Tendenz dieser Materialien zur Sprödigkeit im vollkommen trockenen Zustand, also beispielsweise nach Trocknung bei 105 °C im Trockenschrank, behoben werden und ein vollständig flexibles Material unbeeinträchtigter mechanischer Festigkeit erhalten werden. Wird hingegen an-

stelle von Hydroxyethylacrylat Hydroxyethylmethacrylat verwendet, ist bei gleichem Ppropfgrad im Gegenteil eher eine Versprödung zu beobachten.

Benetzbarkeit, Adsorptionseigenschaften und Zeta-Potential.

Die Art der erreichbaren Oberflächenmodifizierung wird naheliegenderweise in erster Linie durch die Art des eingesetzten Monomeren bestimmt, wobei gegebenenfalls auch Monomergemische eingesetzt werden können, wenn, wie bei der Beschreibung der technischen Ausführung des Verfahrens ausgeführt wird, spezielle Maßnahmen getroffen werden, die die Reproduzierbarkeit der Monomerzusammensetzung über den gesamten Produktionsprozeß gewährleisten.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die aufgepfropften Monomere vernetzt, vorzugsweise unter Einsatz bifunktioneller Monomerer, wobei in zweckmäßiger Weise die Vernetzung gleichzeitig mit der Aufpfropfung durchgeführt wird. Als derartige bifunktionelle Monomere seien ungesättigte Diester von Polyalkoholen erwähnt (siehe Monomere).

Es kann jedoch, je nach dem beabsichtigten Verwendungszweck auch zweckmäßig sein, das aufgepfropfte Polymer unvernetzt zu lassen, wobei in diesem Fall dafür Sorge zu tragen ist, daß in den aufzupfropfenden ethylenisch ungesättigten Monomeren keine bifunktionellen Monomere als Verunreinigungen enthalten sind.

Bezüglich der Monomerkonzentration, Ppropfdauer und Ppropftemperatur ist anzumerken, daß dann, wenn eine hohe Kettendichte bei geringer Kettenlänge erforderlich ist, beispielsweise im Hinblick auf die Beeinflussung von Benetzungseigenschaften, Adsorptionseigenschaften und Zeta-

Potential, nur niedrige Monomerkonzentrationen und lange Ppropfzeiten anzuwenden sind, wobei möglichst niedrige Ppropfgrade und dementsprechend eine möglichst niedrige Durchflußminderung anzustreben sind. Geht es um die Ppropfung eines Ausgangspolymeren für die nachträgliche Fixierung von Liganden (beispielsweise natürliche und synthetische Liganden für die Affinitätschromatographie) sind größere Kettenlängen mit höheren Ppropfgraden anzustreben, aber nicht unbedingt eine hohe Kettendichte. In diesem Falle wird man eine höhere Monomerkonzentration wählen und mit kürzeren Ppropfzeiten auskommen.

Von den in der Auflistung angegebenen, für das erfindungsgemäße Ppropfverfahren geeigneten Monomeren, unter denen die Methacrylsäurederivate gegenüber sonst vergleichbaren Acrylsäurederivaten wegen ihrer wesentlich höheren Hydrolysestabilität generell bevorzugt werden, eignen sich die Acrylate und Methacrylate von Polyalkoholen, wie z.B. des Ethylenglycols, des Glycerins, des Diethylenglycols, des Octaethylenglycols und des Propylenglycols sowohl für die Hydrophilisierung, d.h. die Erhöhung der Benetzbarkeit durch Wasser, als auch die Verminderung der Proteinadsorption. Darüber hinaus sind die genannten Monomere geeignet zur Herstellung von Verbundmaterialien, die für die nachträgliche Fixierung von Affinitätsliganden durch Umsetzungen an den Hydroxylgruppen vorgesehen sind. Ein derartiges Produkt wird in einer Parallelanmeldung beschrieben (P 39 29 645.8-43). Besonders bevorzugt werden für diesen Anwendungsfall Hydroxyethylmethacrylat und Glycerinmethacrylat.

Die Ppropfung von Glycidymethacrylat wird bevorzugt zur Herstellung von Basismaterialien für vielfältige weitere Umsetzungen, die ebenfalls in einer Parallelanmeldung beschrieben sind (Ionenaustauscher, Chelataustauscher etc.).

Für die Herstellung von Ionenaustauschern, vorzugsweise Membranionenaustauschern kommt neben der Ppropfung von Glycidylmethacrylat und der nachfolgenden Einführung der ionischen Gruppen auch die direkte Ppropfung der ionischen Monomeren in Frage, wobei allerdings der erstgenannte Weg mehr bevorzugt wird als der letztere. Die in der Liste der Monomeren genannten stark sauren, schwach sauren, stark basischen und schwach basischen Monomere sind für diese Ausführungsformen der Erfindung geeignet. Wenn anstelle eines für Ionenaustauscher erforderlichen hohen Ppropfgrades die bereits erwähnten Maßnahmen zur Erzielung eines niedrigen Ppropfgrades bei einer hohen Kettendichte angewandt werden, können die erwähnten Produkte mit modifiziertem Zeta-Potential erhalten werden, wobei die Forderung nach niedrigem Ppropfgrad in erster Linie im Falle von mikroporösen Membranen von Bedeutung ist, um eine unnötige Durchflußminderung zu vermeiden.

Ppropfgrad.

Unter Ppropfgrad wird die Massenzunahme des Formkörpers bei Anwendung des erfindungsgemäßen Ppropfverfahrens bezogen auf die Ausgangsmasse des Formkörpers, ausgedrückt in Gew.-%, verstanden. Es versteht sich von selbst, daß es sich dabei nur bei den nicht kompakten Formkörpern um eine relevante Größe handeln kann, weil andernfalls eine durch Oberflächenppropfung im Dickenbereich bis 0.1 µm erreichbare Massenzunahme kein aussagekräftiges Kriterium darstellen kann.

Bei den nicht kompakten Formkörpern hingegen, unter denen die mikroporösen Membranen einen extremen Grenzfall darstellen, kann der Ppropfgrad nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in sehr weiten Grenzen schwanken, je nachdem ob nur reine Oberflächeneigenschaften, die adsorptive Bin-

dungskapazität oder die Bulk-Eigenschaften beeinflußt werden sollen. In der angegebenen Reihenfolge liegen die Bereiche der in Frage kommenden Ppropfgrade bei etwa 1-5 %, 5-45 % und 10-700 %, wobei diese Bereiche nur als ganz grobe Anhaltspunkte zu verstehen sind.

Tempern.

Aus physikalisch derzeit nicht vollständig geklärten Gründen ist das Ppropfverhalten der Basispolymeren nicht nur von deren chemischer Struktur, sondern auch von ihrer physikalischen Vorgeschichte abhängig. Dies sei am Beispiel der Polyamide wie folgt erläutert.

Polyamide beispielsweise scheinen in unterschiedlichen Modifikationen aufzutreten, die sich in auffälliger Weise durch ihre Oberflächeneigenschaften, insbesondere das Benetzungsverhalten, unterscheiden. Werden sie aus der Schmelze verarbeitet, wie dies überwiegend der Fall ist, weisen sie einen hohen, wenn auch im Vergleich zu den meisten übrigen Polymeren immer noch niedrigen Kontaktwinkel mit Wasser auf. Werden sie hingegen bei niedrigen Temperaturen aus Lösungen ausgefällt, wie dies beispielsweise bei der Membranherstellung nach dem als "Phaseninversionsprozeß" bekannten Verfahren der Fall ist, ist der Kontaktwinkel mit Wasser so niedrig, daß im Falle der Mikroporosität spontane Benetzung erfolgt. Derartige spontan benetzbare Produkte werden durch einen Tempervorgang nahe dem Kristallitschmelzpunkt in denselben Zustand überführt, der auch bei der direkten Verarbeitung aus der Schmelze vorliegt, d.h. sie sind dann ebensowenig benetzbar, wie aus der Schmelze hergestellte Produkte.

Im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verdient dieses Phänomen insofern Erwähnung, als die durch

Ausfällung aus Lösungen bei niedrigen Temperaturen hergestellten Formkörper aus Polyamid 6 und Polyamid 6,6, was beispielsweise für mikroporöse Membranen aus diesem Polymeren zutrifft, eine geringere und schlecht reproduzierbare Ppropf tendenz aufweisen. Erst nach einem Temperschritt, der beispielsweise in überhitztem Wasserdampf bei Temperaturen zwischen 220 und 240 °C ausgeführt wird, kann ein ähnlich günstiges Ppropfverhalten, sowohl das Ppropfvermögen als auch die Reproduzierbarkeit betreffend, erhalten werden, wie bei direkt aus der Schmelze erhaltenen Produkten. Der genannte Temperschritt ist daher ein bevorzugter, wenn auch nicht obligater Teilschritt bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens auf nach dem Phaseninversionsverfahren bei niedrigen Temperaturen hergestellten mikroporösen Membranen aus Polyamiden.

Technische Durchführung des Verfahrens.

Die technische Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im folgenden für den Fall flächiger Bahnmaterialeien, insbesondere mikroporöse Membranen, Vliese oder Gewebe, näher erläutert. Die sich daraus für die kompakten Formkörper ergebenden Schlußfolgerungen sind für den Fachmann unschwer abzuleiten.

Die Ppropfung kann sowohl im Chargenbetrieb als auch kontinuierlich erfolgen. Zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse über die gesamte Bahnlänge ist es dabei wesentlich, identische Bedingungen einzuhalten, wobei an die Konstanz dieser Bedingungen über die Zeit unterschiedliche Anforderungen beim Chargen- und beim kontinuierlichen Prozeß bestehen.

Für den Chargenbetrieb bietet es sich an, ein in der Textilindustrie unter der Bezeichnung "Jigger" bekanntes

Gerät oder eine ähnliche Vorrichtung zu benutzen. Ein Jigger besteht aus zwei Aufwickelpulen und einem dazwischen liegenden Bad. Das Bahnmaterial wird wechselweise auf den beiden Spulen aufgewickelt und dabei durch das Bad gezogen. Die gesamte Vorrichtung kann durch eine Abdeckhaube hermetisch abgeschlossen werden.

Da die Wickelgeschwindigkeit sehr hoch gewählt werden kann, sind für den Anfang und das Ende der Bahn auch dann identische Bedingungen gegeben, wenn sich das Bad im Verlauf der Behandlung in seiner Zusammensetzung verändert. Obwohl eine derartige Veränderung nicht anzustreben ist, ist sie doch eher tolerierbar, als wenn ein kontinuierliches Verfahren angewandt wird.

Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn ein Gemisch von Monomeren gepropft wird. Infolge der unterschiedlichen Copolymerisationsparameter der einzelnen Monomeren ändert sich die Ppropfflotte nicht nur in der Absolutkonzentration an Monomeren, sondern auch deren Verhältnis zueinander. Bei der diskontinuierlichen Ppropfung ändern sich daher zwar die Ppropfbedingungen mit der Zeit, doch in annähernd gleicher Weise über die gesamte Bahn, so daß die Reproduzierbarkeit gewährleistet ist.

Die Chlorierung kann entweder direkt im Jigger erfolgen, oder die Bahn wird bereits im chlorierten Zustand eingeführt. In jedem Fall muß die Einwirkungsdauer der Chlorierungslösung entsprechend den Erfordernissen eingehalten werden. Wenn also eine kurze Chlorierungsdauer zur Erzielung einer Tiefenwirkung der Ppropfung beabsichtigt ist, so ist die Einwirkungsdauer der Chlorierungsflotte vom Eintauchen der Bahn bis zum Auswaschen zu berücksichtigen, im Falle der Chlorierung im Jigger also auch die Verweilzeit im mit der Chlorierungsflotte imprägnierten Zustand auf den Aufwickelrollen.

Nach der Chlorierung ist eine gründliche Wässerung vorzunehmen, weil andernfalls bei der anschließenden Ppropfung nicht nur das Reduktionsmittel des Ppropfbades in unkontrollierbarer Weise verbraucht würde, sondern das anhaftende Chlorierungsmittel mit dem Reduktionsmittel auch ein die Homopolymerisation initiierendes Redoxsystem bilden würden.

Wurde die Chlorierung im Jigger durchgeführt, ist dieser nach der Wässerung für die Ppropfung bereit und der Gasraum wird mit Inertgas, naheliegenderweise Stickstoff, gespült, worauf unter Ausschluß von Luftsauerstoff die Ppropfflotte eingefüllt wird. Der Ausschluß von Luftsauerstoff hat denselben Grund wie die Spülung nach der Chlorierung, nämlich die Vermeidung des Reduktionsmittelverbrauchs und der Homopolymerisation.

Während der anschließenden Ppropfung, die unter Hin- und Herspulen der Bahn durch das Ppropfbad erfolgt, wird vorzugsweise das Redoxpotential nach den erfindungsgemäßen Gesichtspunkten durch Zudosieren des Reduktionsmittelkonzentrates, wobei es sich vorzugsweise um eine 2 %ige Lösung von Na-Dithionit handelt, konstant gehalten. Ebenso wird der pH-Wert durch Laugendosierung konstant gehalten, sofern nicht vorgezogen wird, eine entsprechend starke Pufferung der Flotte vorzunehmen, die dies erübrigen würde.

Nach der in Vorversuchen für die Erzielung des gewünschten Effektes ermittelten Ppropfdauer wird die verbleibende Ppropfflotte aus dem Jigger entfernt, eine Wässerung unter reichlicher Frischwasserzufuhr vorgenommen, und anschließend zur Entfernung des Restchlorgehaltes reduziert. Die für die Entchlorung erforderlichen Bedingungen richten sich zwar weitgehend nach dem angewandten Chlorierungsgrad und den Ppropfbedingungen und kann in Vorversuchen unter Zuhilfenahme iodometrischer Chlorbedingungen er-

mittelt werden. Im Normalfall ist für die Entchlorung die Einwirkung einer 1 %igen Na-Dithionitlösung bei pH 6 für 30 Minuten ausreichend.

Als kontinuierliches Verfahren kommt sowohl das Badverfahren als auch das Imprägnierverfahren in Frage. Beim Badverfahren wird die chlorierte Bahn für die erforderliche Ppropfdauer einmalig durch das Ppropfbad geführt, beim Imprägnierverfahren wird sie mit der Imprägnierlösung beaufschlagt und hinterher für die erforderliche Ppropfdauer durch eine Verweilstrecke geführt, die einen Inertgasraum darstellt. In beiden Fällen folgt ein Wässerungsbad und anschließend das Entchlorungsbade wie oben.

Die Gleichmäßigkeit über die Bahnlänge bereitet im ersten Fall gewisse Schwierigkeiten, weil die Reproduzierbarkeit nur dann gegeben ist, wenn die Ppropfbedingungen und damit die Zusammensetzung des Ppropfbades über den gesamten Zeitraum der Ppropfung konstant gehalten werden. Schwierigkeiten bereitet dabei insbesondere die Konstanzhaltung der Monomerkonzentration, während Redoxpotential und pH-Wert, wie bereits ausgeführt, wenig Probleme bereiten. Zwar lässt sich die Konzentration ethylenisch ungesättigter Monomeren über die UV-Absorption mit hinreichender Genauigkeit ermitteln, doch scheidet diese Methode in Gegenwart von Na-Dithionit aus, weil das Reduktionsmittel im gleichen Wellenlängenbereich stark absorbiert. Die Dichtemessung ist ebenfalls unzuverlässig, weil sich die Dichte des Ppropfbades schon durch die erforderliche Nachdosierung von Elektrolyten, wie Dithionit und Lauge, ändert.

Dennoch ist dieses Verfahren in bestimmten Fällen ohne weiteres anwendbar, nämlich dann, wenn das Monomer eine beschränkte Wasserlöslichkeit aufweist. In diesem Fall ist es zumindest im Bereich der Sättigungskonzentration möglich, eine konstante Monomerkonzentration auch über lange Ppropf-

zeiten aufrechtzuerhalten. Zwar ist dies nicht streng gültig, weil über die Ppropfdauer durch die Zudosierung von Lauge und Reduktionsmittel zwangsläufig ansteigende Salzkonzentration eine schleichende Änderung der Monomerlöslichkeit bewirkt wird, doch kann dieser Einfluß in erster Näherung vernachlässigt werden.

Demgegenüber kann der Einfluß der Elektrolytkonzentration auf die Monomerlöslichkeit auch gezielt ausgenutzt werden, indem durch einen hohen Salzzusatz die Löslichkeit von Monomeren, auch von wassermischbaren Monomeren wie z.B. Hydroxyethylmethacrylat, gezielt herabgesetzt wird, so daß im Sättigungsbereich mit konstanter Konzentration gepropft werden kann. Dieser prinzipiell mögliche Weg wird jedoch im allgemeinen nicht bevorzugt.

Einige für das erfindungsgemäße Verfahren besonders bevorzugte Monomere, wie z.B. Glycidylmethacrylat, Vinylacetat und Methylmethacrylat, weisen eine Wasserlöslichkeit auf, die im für die Anwendung des Verfahrens geeigneten Bereich liegt. So beträgt die Wasserlöslichkeit des Vinylacetats etwa 1.5 %, die des Glycidylmethacrylats etwa 2.5 %. In diesen Fällen ist es auf relativ bequeme Weise möglich, das Ppropfbad laufend auf der der Sättigung entsprechenden, konstanten Konzentration zu halten, beispielsweise dadurch, daß es in einem Umwälzkreislauf durch eine Absorptionskolonne mit dem Monomer gesättigt wird. Eine andere, noch einfachere Methode besteht darin, daß eine Emulsion des Monomeren unter Verwendung eines geeigneten Emulgators eingesetzt wird. Das Monomer stellt in einer derartigen Emulsion die disperse Phase dar, während die kontinuierliche, wässrige Phase das Ppropfmedium bildet. Bei einem derartigen Verfahren ist aus einem Abnehmen des milchigen Aussehens schon visuell leicht erkennbar, ob das Ppropfmedium an Monomer verarmt ist, so daß eine Nachdosierung der Emulsion rechtzeitig erfolgen kann. In jedem Fall

ist sichergestellt, daß die Monomerkonzentration im Ppropfmedium nicht unbemerkt unter die Sättigung absinkt.

Das vorgenannte Verfahren der Emulsionsppropfung weist zwar erhebliche Vorteile auf, ist jedoch im Sinne der Erfindung nicht universell einsetzbar, weil viele der bevorzugten Monomere mit Wasser mischbar sind. Außerdem kann es auch zweckmäßig sein, ein Gemisch von Monomeren anzuwenden. Wenn man in diesen Fällen nicht den bereits beschriebenen Chargenbetrieb vorzieht, beispielsweise deshalb, weil bei großen Produktionsmengen ein kontinuierlicher Betrieb aus wirtschaftlichen Gründen in jedem Fall vorzuziehen ist, besteht die Alternative in der Imprägnierppropfung unter Anwendung der Verweilstrecke im Inertgas.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß weder Monomerkonzentration, Redoxpotential noch pH-Wert über die Zeit konstant gehalten werden können. Umgekehrt aber kann der zeitliche Verlauf dieser Größen über die gesamte Bahnlänge mit hoher Reproduzierbarkeit konstant gehalten und somit ein Höchstmaß an Konstanz der Produkteigenschaften gewährleistet werden, selbst dann, wenn mehr als ein Monomer zum Einsatz kommt.

Auf Grund ihrer universellen Anwendbarkeit wird diese Verfahrensvariante besonders bevorzugt, ohne daß dadurch die Zweckmäßigkeit der übrigen Varianten in speziellen Fällen relativiert werden soll.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele 1 bis 7

Die Beispiele 1 bis 7 wurden mit unverstärkten mikroporösen Membranen der nominellen Porengröße 0.2 µm und

einer hydraulischen Permeabilität von 20 ml/cm² min bar
(Durchmesser der Membranproben 50 mm).

Beispiel 1

Chlorierung mit wässriger Natriumhypochloritlösung bei verschiedenen pH-Werten.

Handelsübliche Chlorbleichlauge (enthaltend Natriumhypochlorit) wurde auf 1,2 % Aktivchlor verdünnt und auf pH-Werte von 5, 6, 7 und 8 eingestellt. Die Membranen wurden darin zwischen 5 und 400 sec bei Raumtemperatur behandelt, in Leitungswasser gespült, bis im Waschwasser kein Aktivchlor mehr nachweisbar war und der Chlorgehalt der Membranen jodometrisch bestimmt. Die Chlorgehalte in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer wurden graphisch dargestellt (siehe Fig. 1).

Es ist festzustellen, daß die Chloraufnahme mit steigendem pH-Wert stark abfällt, mit steigender Behandlungszeit jedoch kontinuierlich zunimmt. Außerdem war festzustellen, daß bei pH=8 chlorierte Filter mechanisch deutlich geschädigt waren, während bei niedrigen pH-Werten keine Schädigung festzustellen war. Da die Stabilität von Hypochloritlösungen infolge Entwicklung von elementarem Chlor bei niedrigen pH-Werten abnimmt, wurde für weitere Chlorierungsversuche der pH=6 gewählt.

Die Wiederholung des Versuchs bei pH=6 mit verminderter Aktivchlorgehalt (0,12 %) ist in Fig. 2 dargestellt. Für die Ppropfversuche nach Na-Hypochloritchlorierung wurden diese Bedingungen bei einer Chlorierungszeit von 5 sec als Standardbedingungen gewählt.

Beispiel 2

Chlorierung mit t-Butylhypochlorit.

Die Membranen wurden 0 - 800 sec in einer 0,1 %-igen Lösung von t-Butylhypochlorit in n-Hexyn, Methylenchlorid beziehungsweise Aceton behandelt, mit dem jeweiligen reinen Lösungsmittel gespült und der Chlorgehalt nach einer photometrischen Methode unter Verwendung von Aquaquant Cl (Merck) bestimmt. Der Chlorgehalt in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer wurde graphisch dargestellt (siehe Fig. 3). Es ist festzustellen, daß der Chlorgehalt mit der Behandlungsdauer nach einer starken Zunahme in den ersten Sekunden stetig weiter zunimmt, wobei eine starke Abhängigkeit von dem verwendeten Lösungsmittel vorliegt. Obwohl der Aktivchlorgehalt der verwendeten Lösungen etwa 50 % des im zweiten Teil von Beispiel 1 angewandten beträgt, liegt die Chloraufnahme um mindestens den Faktor 10 unter der des Vergleichsbeispiels.

Es wird angenommen, daß die zunächst starke Chloraufnahme auf eine Chlorierung der Oberfläche zurückzuführen ist, die gefolgt ist von einer Chlorierung des Matrixinneren.

Beispiel 3

Chlorierung mit Chloramin T.

Die Membranen wurden unterschiedlich lange in einer 0,5 %-igen wäßrigen Lösung von Chloramin T (entsprechend einem Aktivchlorgehalt von 0,126 %) bei pH=6 chloriert, gespült und der Chlorgehalt mit Aquaquant Cl bestimmt. Graphische Darstellung siehe Fig. 4.

Der Chlorgehalt zeigt bei kurzen Chlorierungszeiten einen viel steileren Anstieg als bei t-Butylhypochlorit und bleibt nach etwa 120 sec weitgehend konstant. In weiteren, nicht dargestellten Versuchen wurde festgestellt, daß bei einer Chloramin T-Konzentration von 10 % praktisch der gleiche Endchlorgehalt erreicht wird.

Dieses Ergebnis wird in der Weise interpretiert, daß mit Chloramin T ausschließlich die Oberfläche chloriert wird. Ein geringfügiges weiteres Ansteigen des Chlorgehaltes wird auf geringe Mengen von anorganischem Hypochlorit zurückgeführt, die im Gleichgewicht mit Chloramin T stehen.

Beispiel 4

Pfropfung von HEMA nach Chlorierung mit Na-Hypochlorit.

Die Membranen wurden unter den in Beispiel 1 genannten Standardbedingungen chloriert (entsprechend einem Chlorgehalt von 0,5 %) und verschieden lange in einer 10 %-igen Lösung von Hydroxyethylmethacrylat in 0,1 M Phosphatpuffer pH=8 unter Zudosierung von Na-Dithionitlösung zur Konstanzhaltung des Redoxpotentials gepropft. Das Redoxpotential betrug -340 beziehungsweise -410 mV. Der Pfropfverlauf ist in Fig. 5 graphisch dargestellt, wobei der Pfropfgrad die Gewichtszunahme in % des Ausgangsgewichtes darstellt.

Bei höherem Redoxpotential erfolgt eine raschere Pfropfung in der Anfangsphase, gefolgt von einer Abflachung. Der Endpfropfgrad nach 20 h ist dagegen bei dem niedrigeren Redoxpotential höher.

In Fig. 6 ist die Durchflußleistung der gepropften Membranen gegen den Pfropfgrad aufgetragen. Es zeigt sich, daß bei gleichem Pfropfgrad die Durchflußabnahme bei nied-

rigerem Potential größer ist. In beiden Fällen ist bei Ppropfgraden über 100 - 150 % wieder eine Zunahme der Durchflußleistung zu beobachten.

Beispiel 5

Ppropfung von HEMA nach Chlorierung mit Chloramin T.

Die Membranen wurden 5 beziehungsweise 600 sec in einer 0,5 %-igen wäßrigen Lösung von Chloramin T bei pH=6 chloriert, entsprechend einem Chlorgehalt von 0,025 beziehungsweise 0,05 %. Die Ppropfung erfolgte wie in Beispiel 4 beschrieben. Der Ppropfgrad in Abhängigkeit von der Ppropfdauer ist in Fig. 7 dargestellt. In der Anfangsphase erfolgt die Ppropfung bei dem niedrigen Chlorgehalt schneller, wobei nach etwa 90 min bei beiden Versuchen der gleiche Ppropfgrad erreicht wird. Während bei niedrigem Chlorgehalt die Ppropfung nun jedoch praktisch beendet ist, vermutlich weil der Chlorgehalt verbraucht wird, steigt bei hohem Chlorgehalt der Ppropfgrad weiterhin an.

In Fig. 8 und 9 ist die Abhängigkeit des Flächenwachstums beziehungsweise der Durchflußrate vom Ppropfgrad dargestellt. Sowohl Durchflußrate als auch Flächenwachstum liegen bei gleichem Ppropfgrad für die niedriger chlorierten Proben über denen der hochchlorierten. Die letzteren weisen also bevorzugt Oberflächenppropfung auf.

Beispiel 6

Ppropfung verschiedener Monomere auf mit Monomere auf mit Na-Hypochlorit-chlorierten Membranen nach der Fe-Rongalit-Methode.

Chlorierungslösung: Handelsübliche Chlorbleichlauge wurde mit RO-Wasser auf 0,12 % Aktivchlor verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure auf pH=6 gestellt.

Chlorierung: Die trockenen Membranen wurden auf die Chlorierungslösung gelegt und für 2 sec untergetaucht, wieder entnommen, mit RO-Wasser gespült, 15 min in 1 %-iger Harnstofflösung pH=10 gespült und anschließend 30 min in RO-Wasser gespült.

Pfropfbad: Wäßrige Lösung von 0,1 % FeNaEDTA (Fe^{3+} -EDTA-Komplex), 0,1 % EDTA, 1 % Rongalit, 2 % Na-Carbonat, 10 % Monomer, mit 2 N Schwefelsäure auf pH=10 gebracht.

Pfropfung: Das vorchlorierte Filter wurde 10 min bei Raumtemperatur unter schwachem Rühren gepfropft, 10 min mit RO-Wasser gespült, 2 mal je 5 min mit Aceton gespült und 15 min bei 60 °C im Luftstrom getrocknet.

Monomer	Pfropfgrad (%) nach 10 min	Pfropfgrad (%) nach 30 min
Hydroxyethylmethacrylat	7,6	17,7
Methacrylamidoglycolat-methylether	2,3	3,8
Glycerinmethacrylat	4,8	11,6
Sulfopropylmethacrylat	2,2	7,2
N-Morpholinopropyl-methacrylamid	0,9	4,9
Acrylsäure	0,1	1,7
Vinylpyrrolidon	2,6	7,1
N-Acryramidoglycolsäure	0,6	2,7
Methacrylamid	1,2	4,1

Monomer	Pfropfgrad (%) nach 10 min	Pfropfgrad (%) nach 30 min
2-Acrylamido-2-methyl-		
Propansulfonsäure	1,1	3,2
Methacrylamidopropyl-		
trimethylammoniumchlorid	0,7	1,6

Beispiel 7

Pfropfung verschiedener Monomere auf mit Na-Hypochloritchlorierten Membranen nach der Na-Dithionit-Methode ohne Potentialeinstellung.

Chlorierung: Wie Beispiel 6

Pfropfbad: 0,1 % Na-Dithionit in 0,15 M Phosphatpuffer pH=8, 10 % Monomer, pH auf 8 nach Bedarf nachgestellt.

Pfropfung: Wie Beispiel 6

Monomer	Pfropfgrad (%) nach 10 min	Pfropfgrad (%) nach 30 min
Diethylenglycolmethacrylat	30,1	70,3
Hydroxypropylmethacrylat	30,2	108,0
Hydroxyethylmethacrylat	54,3	155,0
Methacrylamidoglycolat-		
methylether	34,6	88,1
Hydroxyethylacrylat	36,5	63,3
Hydroxypropylacrylat	19,4	54,5
Glycerinmethacrylat	28,1	57,5
Acrylamid	37,2	37,9
Vinylacetat (ges. Lösung)	12,9	29,2

Monomer	Pfropfgrad (%) nach 10 min	Pfropfgrad (%) nach 30 min
Octaethylenglycol		
methacrylat	8,0	20,6
Sulfopropylmethacrylat	8,1	10,2
N-Morpholinopropyl-		
methacrylamid	8,1	10,2
Acrylsäure	1,8	2,9
Vinylpyrrolidon	15,7	15,2
Methacryramid	2,8	3,2
2-Acrylamido-2-methyl-		
propansulfonsäure	3,0	4,0
Vinylimidazol	3,2	3,1
Methylvinylacetamid	6,4	6,5

Beispiel 8

Kontinuierliche Pfropfung von Glycidylmethacrylat nach der Emulsionsmethode auf einer Nylon 6 Membranbahn der Breite 40 cm, Länge 30 m (nominelle Porengröße 0,45 µm) für weitere Umsetzungen zu Membranionenaustauschern u. dgl..

CAT-Lösung: 2 %-ige Lösung von Chloramin T, mit Schwefelsäure auf pH=6,3 gestellt.

Monomeremulsion: 6 kg Glycidylmethacrylat werden mit 120 g Emulgator (Arlatone G, ICI) vermischt und mit 113,8 kg 0,1 M Na-Phosphatpuffer pH=8 5 min lang mit einem Flügelrührer emulgiert.

CAT-Lösung und Monomeremulsion wurden in Behandlungswannen mit Umlenkrollen für die Membranbahn gefüllt, wobei die Monomerwanne zur Atmosphäre abgedichtet und mit Stickstoff beaufschlagt wird. Zwischen CAT-Wanne und Monomerwanne befinden sich zwei weitere Wannen, wobei die erste mit RO-Wasser gefüllt ist, das während der Behandlung mit

100 l/h ausgetauscht wird, die zweite mit Phosphatpuffer pH=8. Nach der Monomerwanne folgt eine weitere Spülwanne mit RO-Wasser, anschließend die Aufwicklung. Die Trocknung erfolgte in einem getrennten Schritt auf einer Trockentrommel von 70 °C.

Die Monomeremulsion wird durch Zudosieren einer Lösung von 3 % Na-Dithionit und 3 % Natriumhydroxid (pH 11-12) auf ein Redoxpotential von -310 mV gebracht, welches während der Propfung potentiometrisch gemessen und durch Nachdosieren der 3 %-igen Dithionitlösung konstant gehalten wird. Die Verweilzeit im CAT-Bad beträgt 2 min, die Verweilzeit im Monomerbad (Propfdauer) wird über die Bahngeschwindigkeit eingestellt.

Propfdauer (min)	Propfgrad (%)
5,7	15
13	28,5

Beispiel 9

Wie Beispiel 8, jedoch wird anstelle der Nylon 6-Membrane ein Nylon 6,6-Vlies mit einem Flächengewicht von 30 g/m² eingesetzt. Der Propfgrad beträgt bei einer Propfdauer von 15 min 7 %.

Beispiel 10

Untersuchung der Oxidationsbeständigkeit.

Verschiedene Membranproben der nominellen Porengröße 0,2 µm wurden im Gasraum eines Autoklaven der Bauform, wie er üblicherweise für die Sterilisation eingesetzt wird, deponiert. Der Autoklave wurde auf 142 °C erhitzt, wobei jedoch nicht, wie sonst üblich, die Luft durch Abblasen von

Dampf entfernt wurde. Dadurch wurde die gleichzeitige Einwirkung von Wasserdampf und Luftsauerstoff bei 142 °C sichergestellt. Nach 1 h wurden die Membranen entnommen und der Berstdruck geprüft. Die Berstdruckmessung erfolgte in der Weise, daß die benetzten Filter ohne Unterstützung auf einen Durchmesser von 25 mm mit einem steigenden Gasdruck beaufschlagt wurden und der Druck bei dem man das Bersten der Membranen eintrat, bestimmt wurde. Sämtliche Membranproben waren unverstärkt. Wenn ein Berstdruck meßbar war, wurde die Behandlung mehrfach wiederholt. Das Ergebnis läßt erkennen, daß die Nylonmembrane des Marktes ein extrahierbares Antioxidans enthält und die gepfropfte Membrane dieselbe Oxidationsbeständigkeit aufweist, wie die mit Antioxidans stabilisierte.

Probe	Anzahl der Autoklavierungen	Berstdruck (bar)
-------	--------------------------------	------------------

Nylon 6,6 unge-	0	0,30
pfropft	1	0,0

Ultipor (Pall)	0	0,24
	2	0,25
	4	0,26

Ultipor (Pall), über Nacht mit Ethanol extrahiert	0	0,24
	1	0,0

Nylon 6,6, mit Hydroxyethyl- methacrylat ge- pfropft (Pfropf- grad 14 %)	0	0,58
	2	0,48
	4	0,48
	5	0,43

Beispiel 11.Untersuchung der γ -Strahlenbeständigkeit.

Verschiedene Membranproben der nominellen Porengröße 0.2 μm wurden einer γ -Strahlendosis von 2.5 MRad ausgesetzt und anschließend der Berstdruck wie in Beispiel 10 beschrieben bestimmt.

Probe	Berstdruck (bar)	
	vor Bestrahlung	nach Bestrahlung
Nylon 6-Membrane	0.28	0.01
Ultipor (Pall) ohne Antioxidans	0.22	0.015
Ultipor (Pall) mit Antioxidans	0.23	0.02
Nylon 6-Membrane nach Beispiel 5 mit Hydroxyethyl- methacrylat gepropft (Pfropfgrad 10 %)	0.29	0.06
Nylon 6-Membrane nach Beispiel 8 mit Glycidyl- methacrylat gepropft (Pfropfgrad 28 %)	0.33	0.23

Dieses Beispiel zeigt, daß durch Anwendung des erfindungsgemäßen Pfropfverfahrens Polyamidmembranen erhalten werden können, die nach Einwirkung der bei der Strahlensterilisierung üblichen Strahlendosis 70 % der ursprünglichen mechanischen Festigkeit aufweisen.

Beispiel 12.

Benetzbarkeit von Hydroxyethylmethacrylat-gepfropften Membranen durch Flüssigkeiten hoher Oberflächenspannung.

An nach Beispiel 5 nach 600 sec mit Chloramin T chlorierten und mit Hydroxyethylmethacrylat gepfropften Nylon 6-Membranen der nominellen Porengröße 0.2 μ wurde diejenige Zeit bestimmt, die zwischen dem Aufbringen von 10 μ l Wasser ($\gamma = 72$ dyn/cm) bzw. Kochsalzlösung auf der Membranoberfläche und dem vollständigen Aufsaugen der Flüssigkeit durch die Membran verstreicht (Saugzeit). Es wurde eine 17 %ige ($\gamma = 79$ dyn/cm) und eine gesättigte Kochsalzlösung (26 %, $\gamma = 82.6$ dyn/cm) verwendet. Zum Vergleich wurden die ungepfropften Membranen sowie handelsübliche Nylon 6,6 - Membranen herangezogen. Bei dem Handelsprodukt "Loprodyn" handelt es sich um ein zur Erhöhung der Hydrophilie oberflächenmodifiziertes Produkt. In der Tabelle sind die Saugzeiten in Sekunden angegeben.

Probe	Wasser	17 % NaCl	26 % NaCl
ungepfropft	33	>3600	keine Benetzung
Pfropfgrad 10 %	15	200	keine Benetzung
Pfropfgrad 20 %	17	85	300
Ultipor 0.2 μ (Pall)	21	>3600	keine Benetzung
Loprodyn 0.2 μ (Pall)	20	210	keine Benetzung

Die für einen speziellen Anwendungsfall erforderliche Benetzbarkeit läßt sich bei dem erfindungsgemäßen Ppropfverfahren in weiten Grenzen einstellen, wobei sämtliche hydrophilen Monomere anwendbar sind. Dabei ist es nicht erforderlich, daß das Monomer Hydroxylgruppen aufweist. Ebenso kommen die ionischen Monomere in Frage, aber auch neutrale, wie z.B. Vinylpyrrolidon. Für die hydrophile Modifizierung kann auch Glycidylmethacrylat, das selbst keine Hydrophilierung bewirkt, gepropft werden und anschließend zu Glycerinmethacrylat hydrolysiert werden. Das Gleiche gilt für die Ppropfung von Vinylacetat und die anschließende Verseifung zu Vinylalkohol.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenpfropfung von Formkörpern, insbesondere auch mikroporösen Membranen aus stickstoffhaltigen Polymeren mit ethylenisch ungesättigten Monomeren,
wobei an den Stickstoffatomen durch Halogene substituierbare Wasserstoffatome sitzen,
dadurch gekennzeichnet,
daß man
unter Verwendung von anorganischen oder organischen Hypohalogeniten und/oder organischen N-Halogenderivaten als Halogenierungsmittel Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen der Polymermembranen oder Polymerformkörpern durch Halogenatome ersetzt,
einen Teil derselben durch Reduktionsmittel in Gegenwart von ethylenisch ungesättigten Monomeren unter radikalischer Aufpfropfung derselben an den Stickstoffatomen entfernt, und
anschließend die verbleibenden Halogenatome durch Reduktionsmittel in Abwesenheit von Monomeren entfernt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die aufgepfropften ethylenisch ungesättigten Monomeren gezielt vernetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vernetzung unter Einsatz von bifunktionellen Monomeren gleichzeitig mit der Aufpfropfung durchführt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogenisierungsmittel Chlorierungsmittel verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Chlorierungsmittel das Natriumsalz des N-Chlor-p-Toluolsulfonamids mit einem Formelgewicht von 230 und einer Hydrolysekonstante von etwa 10^{-8} verwendet.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reduktion zur Entfernung der Halogenatome in einem wäßrigen System bei einem pH-Wert von 7 bis 9 und bei einem Redoxpotential von -100 bis -700 mV unter Einsatz von Natriumdithionit durchführt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als stickstoffhaltige Polymermembran oder Polymerformkörper solche aus aliphatischen Polyamiden, aromatischen Polyamiden, Polyurethanen, Polysulfonamiden sowie aus Polymeren verwendet, die den Stickstoff nicht in der Hauptkette, sondern in der Seitenkette aufweisen.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als ethylenisch ungesättigte Monomere hydroxylgruppenhaltige Monomere verwendet.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man es in diskontinuierlicher Weise in einem Jigger durchführt.
10. Polymermembranen oder Polymerformkörper, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 erhältlich sind.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro
am 19. Februar 1991 (19.02.91) eingegangen;
ursprüngliche Ansprüche 1-10 durch neue Ansprüche 1-57 ersetzt (9 Seiten)]

5

10 1. Verfahren zur Oberflächenpfropfung von Formkörpern,
insbesondere auch mikroporösen Membranen aus stick-
stoffhaltigen Polymeren mit ethylenisch ungesättigten
Monomeren

dadurch gekennzeichnet,

15 daß man

a) unter Verwendung von anorganischen oder organischen
Hypohalogeniten und/oder organischen N-Halogenderi-
vaten als Halogenierungsmittel Wasserstoffatome an
den Stickstoffatomen der Polymermembranen oder Poly-
merformkörpern durch Halogenatome ersetzt,

20 b) einen Teil derselben durch Reduktionsmittel in Ge-
genwart von ethylenisch ungesättigten Monomeren un-
ter radikalischer Aufpfropfung derselben an den
Stickstoffatomen entfernt, und

25 c) anschließend die verbleibenden Halogenatome durch
Reduktionsmittel in Abwesenheit von Monomeren ent-
fernt.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man als Halogenierungsmittel ein Chlorierungsmittel
verwendet.

35 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
man als Chlorierungsmittel ein anorganisches
Hypochlorit, vorzugsweise Na-Hypochlorit in wäßriger
Lösung verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Chlorierungsmittels 5 bis 7, vorzugsweise etwa 6 beträgt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivchloridgehalt des Chlorierungsmittels 0,05 bis 3 %, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 % beträgt.
- 10 6. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Chlorierung bei Raumtemperatur durchführt und die Chlorierungsdauer zur Bewirkung einer Matrixpfropfung 30 s bis 5 min, vorzugsweise 1 bis 2 min beträgt.
- 15 7. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Chlorierung bei Raumtemperatur durchführt und die Chlorierungsdauer zur Bewirkung einer reinen Oberflächenpfropfung 5 bis 15 min, vorzugsweise etwa 10 min beträgt.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Chlorierungsmittel ein organisches Hypochlorit, vorzugsweise t-Butylhypochlorit, gelöst in einem inneren organischen Lösungsmittel verwendet.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Lösungsmittel n-Hexan, Methylenchlorid oder Aceton verwendet.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Chlorierungsmittel das Natriumsalz des N-Chlor-p-Toluolsulfonamids mit einem Formelgewicht von 230 und einer Hydrolysekonstante von etwa 10^{-8} verwendet.

11. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Chlorierungsmittels zwischen 5 und 7, vorzugsweise bei etwa 6,3 liegt.
- 5 12. Verfahren nach den Ansprüchen 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Chlorierungsmittels 0,1 bis 3 %, vorzugsweise 1 bis 2 % beträgt.
- 10 13. Verfahren nach den Ansprüchen 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erzielung einer Matrixpfropfung Chlorierungszeiten von 2 bis 10 s anwendet.
- 15 14. Verfahren nach den Ansprüchen 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erzielung einer reinen Oberflächenpfropfung Chlorierungszeiten von 0,5 bis 10 min, vorzugsweise von 1 bis 5 min anwendet.
- 20 15. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Chlorierungsmittel Dichlorisocyanursäure verwendet.
- 25 16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogenierungsmittel ein anorganisches Hypobromit verwendet.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man das anorganische Hypobromit in situ erzeugt, indem man den zu bromierenden Formkörper nacheinander einer Brom- und Ammoniakatmosphäre aussetzt.
- 30 18. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man als ethylenisch ungesättigte Monomere einfache ungesättigte Monomere verwendet.
- 35 19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man als ethylenisch ungesättigte Monomere Acrylsäure, Methacrylsäure sowie deren Ester oder Amine verwendet.

20. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man hydroxygruppenhaltige einfach ethylenisch ungesättigte Monomere verwendet.

5

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man als ethylenisch ungesättigte Monomere verwendet:

Hydroxyethylmethacrylat

Methacrylamidoglycolatmethylether

10

Glycerinmethacrylat

Sulfopropylmethacrylat

N-Morpholinopropylmethacrylamid

Acrylsäure

Vinylpyrrolidon

15

N-Acryamidoglycolsäure

Methacrylamid

2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure

Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid

Diethylenglycolmethacrylat

20

Hydroxypropylmethacrylat

Methacrylamidoglycolatmethylether

Hydroxyethylacrylat

Hydroxypropylacrylat

Acrylamid

25

Vinylacetat

Octaethylenglycolmethacrylat

Vinylimidazol

Methylvinylacetamid oder

Glycidylmethacrylat.

30

22. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man als ethylenisch ungesättigte Monomere mehrfach ungesättigte Monomere verwendet.

35

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß man als mehrfach ungesättigte Monomere Pentaerythritdimethacrylat, Glycerindimethacrylat, Tetraethylenglycol-

- dimethacrylat oder Tetraethylenglycoldiacrylat verwendet.
24. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß man Gemische von Monomeren verwendet.
- 5 25. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß man die aufgepropften ethylenisch ungesättigten Monomeren gezielt vernetzt.
- 10 26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vernetzung unter Einsatz von bifunktionellen Monomeren gleichzeitig mit der Aufpropfung durchführt.
- 15 27. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monomeren der Ppropflösung in Form einer Emulsion zusetzt.
- 20 28. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, da man als Reduktionsmittel zur Entfernung der Halogenatome bei der Ppropfung Natriumdithionit, Rongalit, Hydrazin oder Ascorbinsäure einsetzt.
- 25 29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß man Ascorbinsäure im alkalischen Bereich einsetzt.
- 30 30. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß man Rongalit bei Temperaturen von über 40 °C einsetzt.
- 35 31. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß man Rongalit in Kombination mit EDTA-komplexiertem Fe^{2+} bei einem pH-Wert von etwa 10 einsetzt.
32. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reduktionsmittel Natriumdithionit bei einem pH-Wert von 6 bis 10, vorzugsweise von 7,5 bis 8 und in einer Konzentration von 0,02 bis 1 % einsetzt.

33. Verfahren nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß man Natriumdithionit bei einem Redoxpotential von -100 bis -700 mV, vorzugsweise zwischen -100 und -500 mV einsetzt.
5
34. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß man das Redoxpotential während der Propfung potentiometrisch bestimmt und durch Zudosierung eines Natriumdithionitkonzentrats konstant hält.
10
35. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß man als stickstoffhaltige Polymermembran oder Polymerformkörper solche aus aliphatischen Polyamiden, Polyurethanen, Polysulfonamiden sowie aus Polymeren verwendet, die den Stickstoff nicht in der Hauptkette, sondern in der Seitenkette aufweisen.
15
36. Verfahren nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß man Formkörper in Form von Folien oder Kapillaren einsetzt.
20
37. Verfahren nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß man Formkörper in Gestalt von Fasern in einem Dickenbereich von 1 bis 100 µm und einem Oberflächen/Massenverhältnis von 0,4 bis 4 m²/g einsetzt.
25
38. Verfahren nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß man Formkörper in Gestalt von Fasern oder daraus hergestellten Geweben oder Vliesen einsetzt.
30
39. Verfahren nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß man Formkörper in Gestalt von Membranen einsetzt.
- 35 40. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 39, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Propfung flächige Bahnmaterialien einsetzt.

41. Verfahren nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, daß man es diskontinuierlich an einem Jigger durchführt.
- 5 42. Verfahren nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, daß man es kontinuierlich in einem Ppropfbad durchführt.
- 10 43. Verfahren nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monomerkonzentration durch Verwendung eines Monomeren beschränkter Wasserlöslichkeit und Aufrechterhaltung der Sättigungskonzentration konstant hält.
- 15 44. Verfahren nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sättigungskonzentration des Monomeren durch Zugabe von Elektrolyten herabsetzt.
- 20 45. Verfahren nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bahn mit der Ppropflösung imprägniert und die Ppropfung kontinuierlich in einer Verweilstrecke unter Inertgas durchführt.
- 25 46. Mit ethylenisch ungesättigten Monomeren gepropfte Formkörper, hergestellt durch Propfen von Formkörpern aus stickstoffhaltigen Polymeren, an deren Stickstoffatomen durch Halogene substituierbare Wasserstoffatome sitzen, mit einem Oberflächen/Massen-Verhältnis von 0,4 bis 50 m²/g,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Ppropfgrad 1 bis 700 % beträgt.
- 30 47. Gepropfte Formkörper nach Anspruch 46, dadurch gekennzeichnet, daß der Ppropfgrad 1 bis 5 % beträgt.
- 35 48. Gepropfte Formkörper nach Anspruch 46, dadurch gekennzeichnet, daß der Ppropfgrad 5 bis 45 % beträgt.

49. Gepfropfte Formkörper nach Anspruch 46, dadurch gekennzeichnet, daß sie gegenüber den ungepfropften Formkörpern eine erhöhte Beständigkeit gegen Kettenabbau aufweisen.

5

50. Gepfropfte Formkörper nach Anspruch 46, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine gegenüber den ungepfropften Formkörpern herabgesetzte Hydrolyse-, Oxidations- und Strahlenempfindlichkeit aufweisen.

10

51. Gepfropfte Formkörper nach den Ansprüchen 47 und 48, hergestellt durch Ppropfen von keinen Zusatz an extra-hierbaren Antioxidantien enthaltenden mikroporösen Nylonmembranen, dadurch gekennzeichnet, daß die gepfropften Formkörper nach fünfständigem Autoklavieren bei 142 °C in Gegenwart von Luftsauerstoff keine meßbare Verminderung der mechanischen Festigkeit zeigen.

15

52. Gepfropfte Formkörper nach Anspruch 46, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgepfropften Monomere Acrylate oder Methacrylate von Polyolen sind und die gepfropften Formkörper gegenüber den ungepfropften Formkörpern eine erhöhte Benetzbarkeit durch Wasser aufweisen.

20

25 53. Gepfropfte Formkörper nach Anspruch 46, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgepfropften Monomere Acrylate oder Methacrylate des Ethylenglycols, des Glycerins, des Diethylenglycols, des Octaethylenglycols oder des Propylenglycols sind.

30

54. Gepfropfter Formkörper nach Anspruch 47 und 48, hergestellt durch Ppropfen einer mikroporösen Nylonmenbrane, dadurch gekennzeichnet, daß die gepfropfte Membrane in der Lage ist, 10 µl einer 17-prozentigen Kochlösung innerhalb von 70 s bzw. 10 µl einer 26-prozentigen Kochsalzlösung innerhalb von 220 s aufzusaugen.

35

55. Verwendung gepfropfter Formkörper gemäß den vorhergehenden Ansprüchen für die adsorptive Bindung.

56. Verwendung nach Anspruch 55, dadurch gekennzeichnet,
daß man nach Ppropfung Formkörper hydroxylgruppenhaltiger Monomerer synthetische oder natürliche Liganden für die Affinitätschromatographie fixiert.

10 57. Verwendung nach Anspruch 55, dadurch gekennzeichnet,
daß man einen mit Glycidylmethacrylat gepfropften Formkörper zur Bindung von Substanzen einsetzt, die eine Reaktivität gegenüber Epoxidgruppen aufweisen.

IN ARTIKEL 19 GENANNTEN ERKLÄRUNG

Im internationalen Recherchenbericht werden als nächstkommenen Stand der Technik der Kategorie Y die Originalarbeiten von Phung et al (Makromol. Chemie) sowie von Bamford et al (Journal of Polymer Science) genannt, die einen von der Patentanmelderin selbst genannten Stand der Technik darstellen (siehe Seite 3 der Beschreibung).

Die vorliegende PCT-Anmeldung stellt eine Erweiterung der deutschen Patentanmeldung P 39 29 648.2-44 vom 06. September 1989 dar. Die Priorität dieser deutschen Patentanmeldung wurde beansprucht. In der Prioritätsanmeldung wurden ebenso wie in der PCT-Anmeldung die vorerwähnten Originalarbeiten von Phung et al sowie von Bamford et al als nach Meinung der Patentanmelderin einschlägiger Stand der Technik genannt. Der Wortlaut des Anspruchs 1 der Prioritätsanmeldung ist identisch mit dem der vorliegenden PCT-Anmeldung. Das Deutsche Patentamt hat innerhalb der Zwölfmonatefrist auf die Prioritätsanmeldung ein Patent erteilt und dabei diesen Anspruch als gewährbar erachtet. Der deutsche Prüfer ist also zu dem Ergebnis gekommen, daß die Arbeiten von Phung bzw. Bamford diesem Anspruch weder Neuerheitsschädlich noch in Bezug auf die erfinderische Tätigkeit patenhindernd entgegenstehen. Obwohl diese Entscheidung die im PCT-Verfahren benannten regionalen bzw. nationalen Prüfämter Europa, Japan und Vereinigte Staaten von Amerika selbstverständlich nicht bindet, wird seitens der Patentanmelderin davon ausgegangen, daß die dort zuständigen Prüfer zu keinem wesentlich anderen Ergebnis gelangen. Deshalb wird der Anspruch 1 in der ursprünglichen Fassung aufrechterhalten.

-1/9-

Chloraufnahme von Nylon in Chlorbleichlaug e $f(t, pH)$
ca. 1,2% Aktivchlor

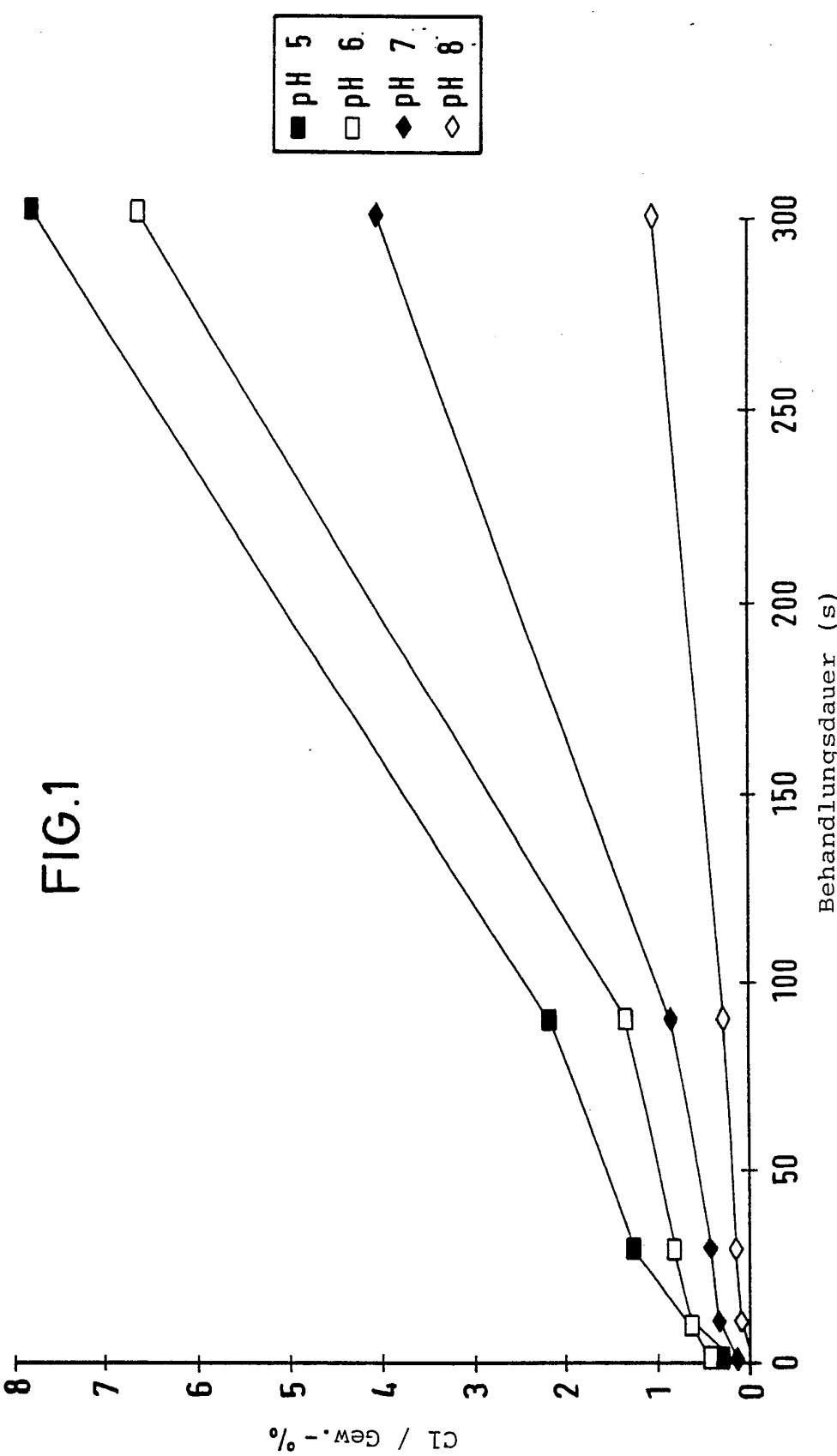
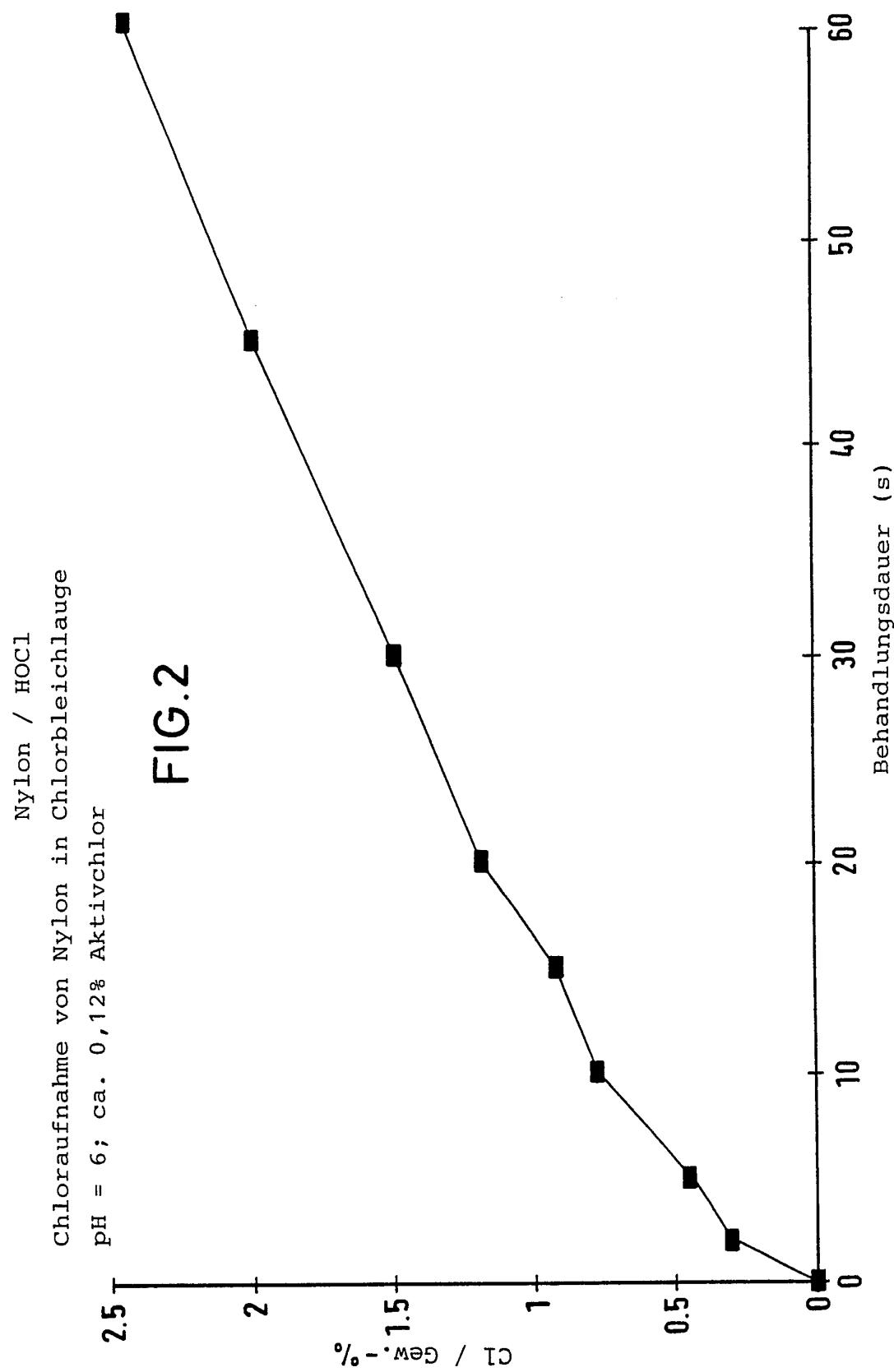


FIG.1

ERSATZBLATT

- 2 / 9 -



ERSATZBLATT

- 3 / 9 -

Chloraufnahme von Nylon in 0,1% *t*-Butylhypochlorit
0,065% Aktivchlor

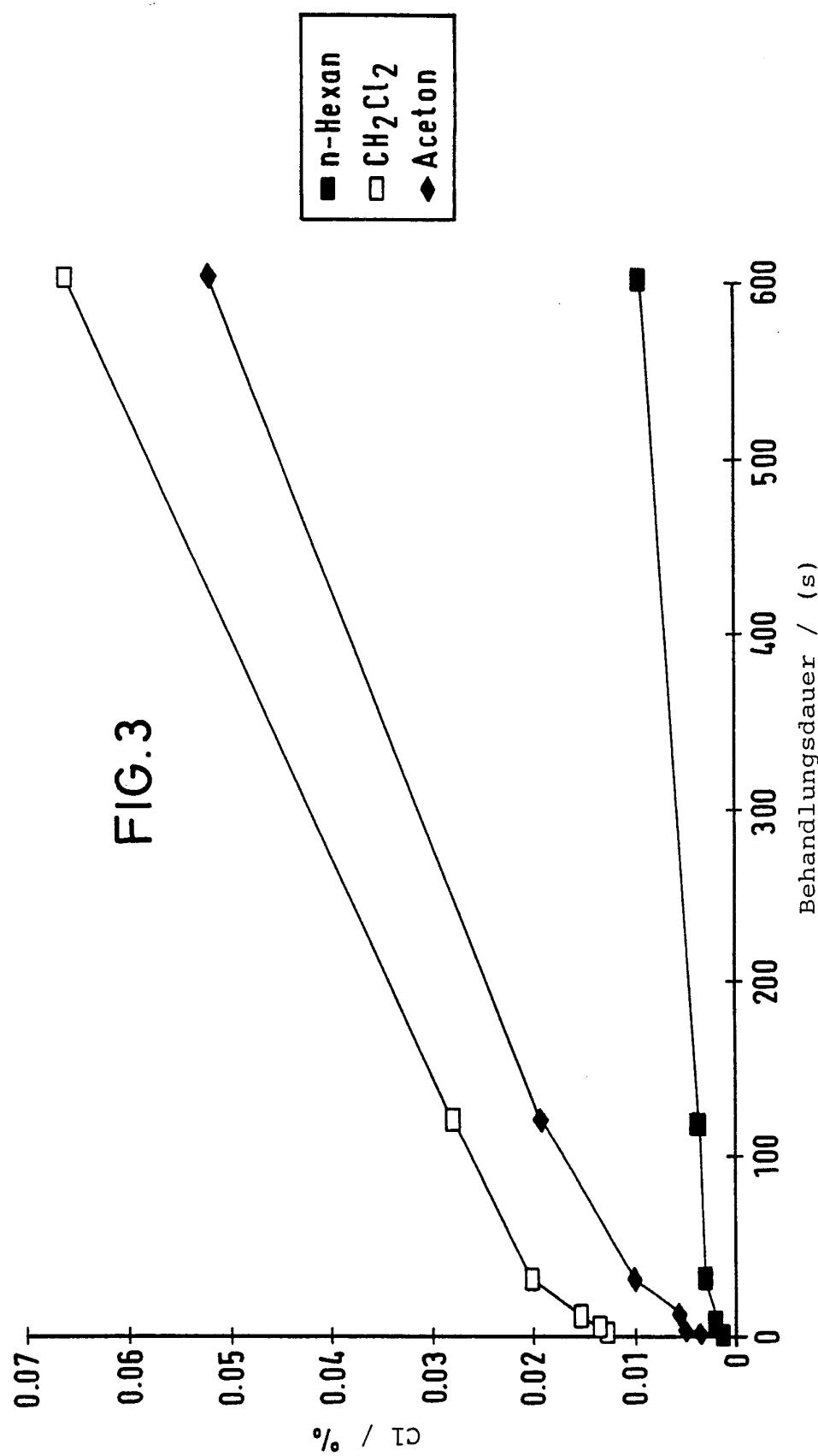


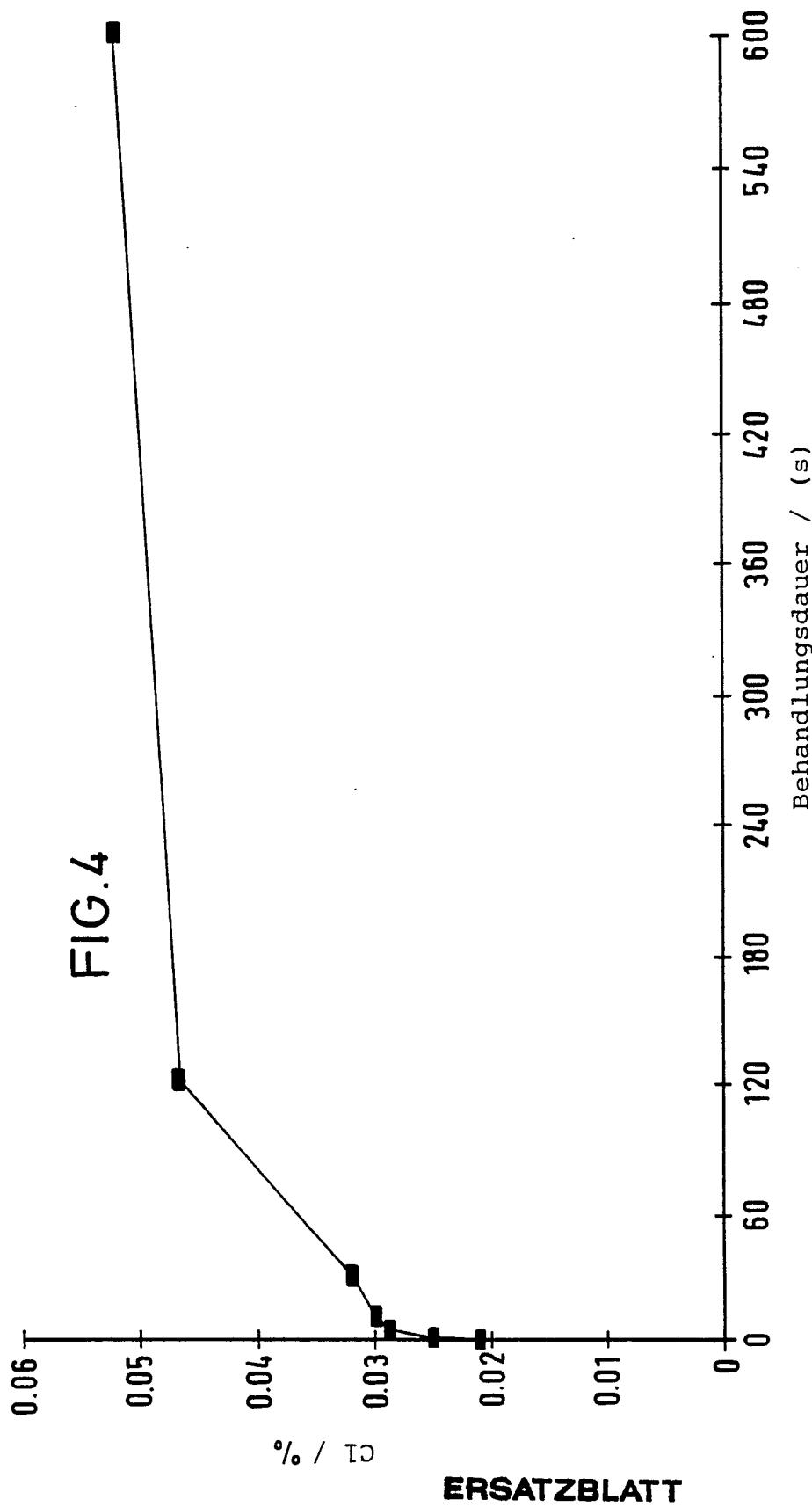
FIG. 3

ERSATZBLATT

- 4 / 9 -

Chloraufnahme Nylon in Chloramin T in 0,15 m Phosphatpuffer
pH = 6; 0,5% Chloramin T

FIG. 4

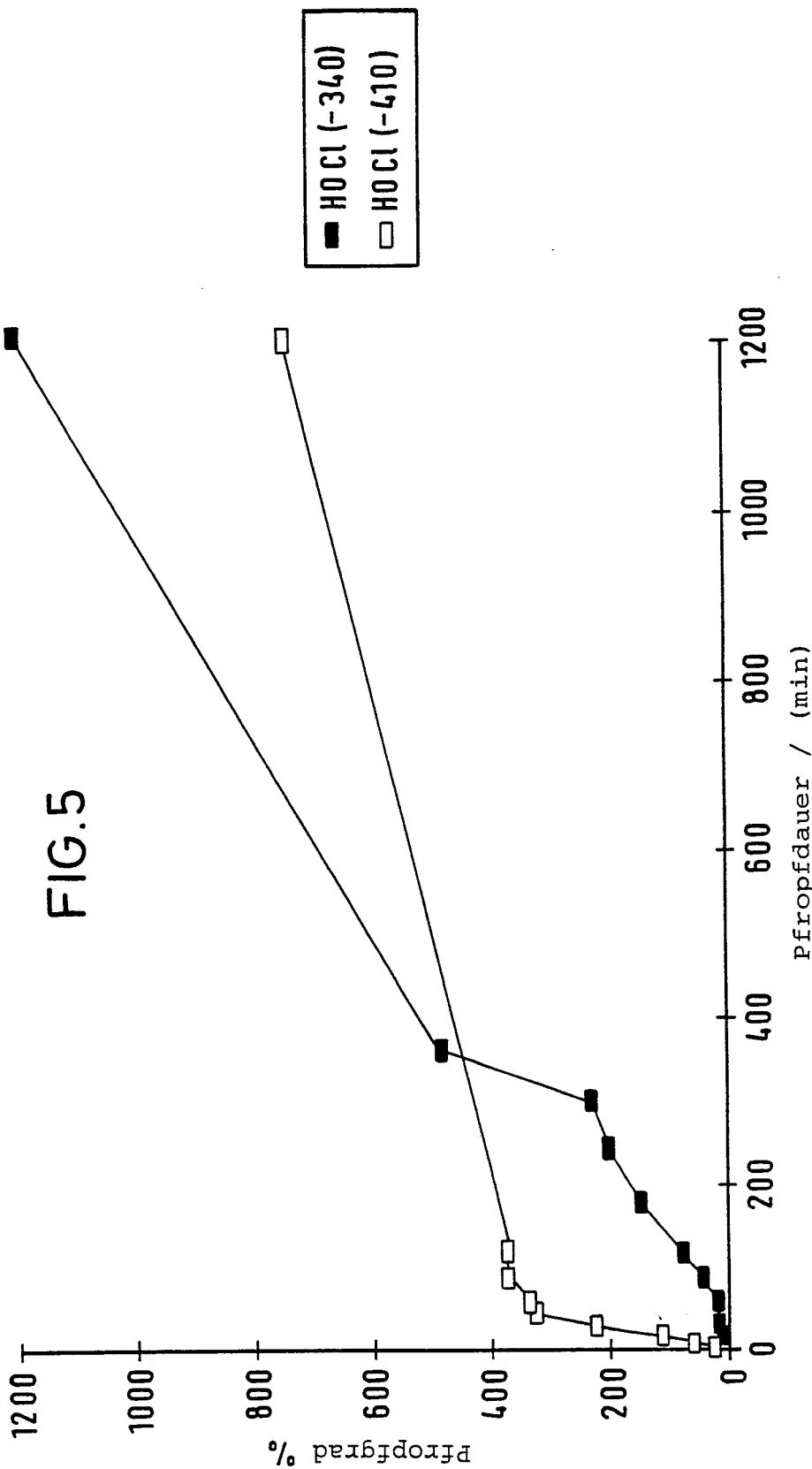


ERSATZBLATT

- 5 / 9 -

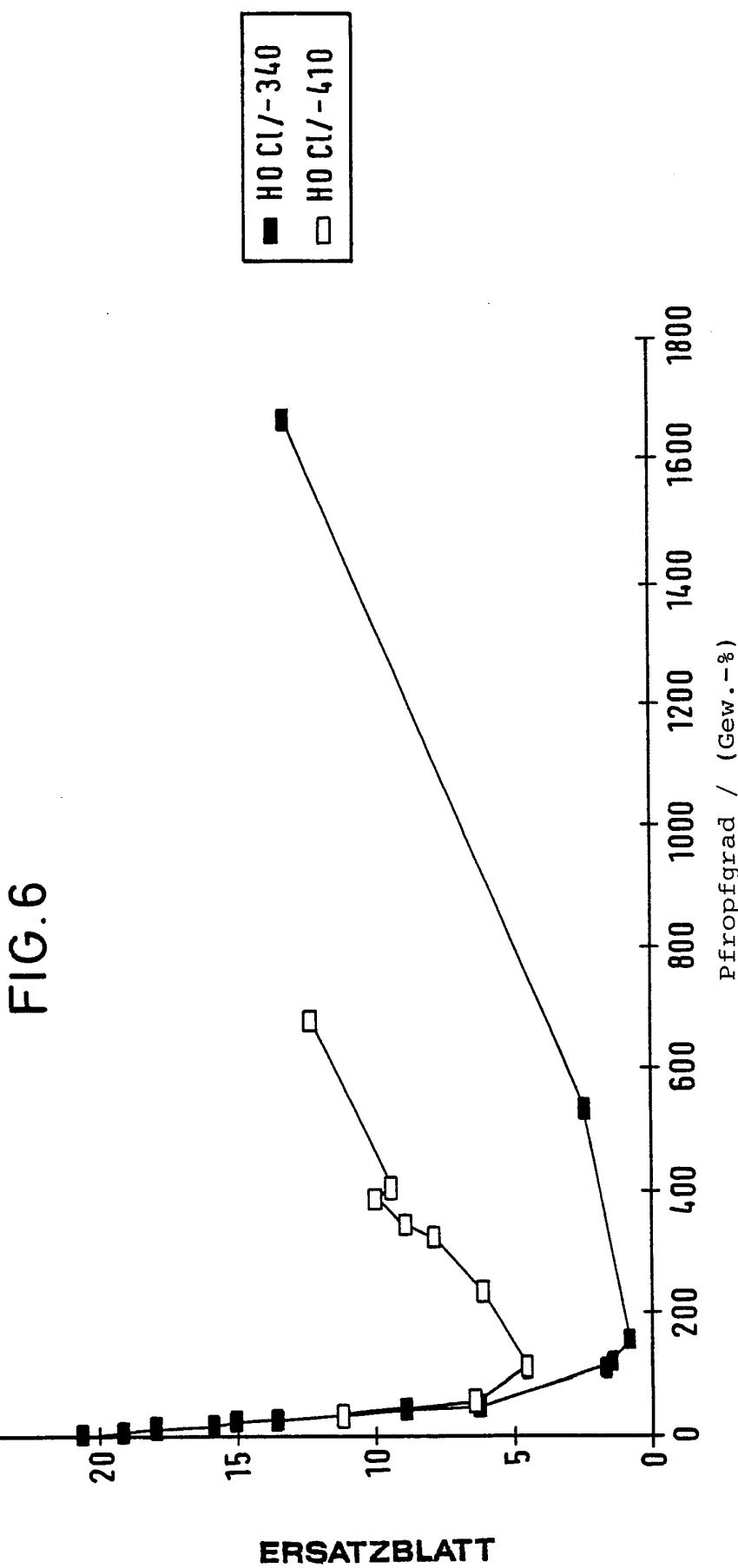
Einfluß des Redoxpotentials (mV) auf die Ppropfung
HOCl-Chlorierung // 10% HEMA & Dithionit

FIG. 5



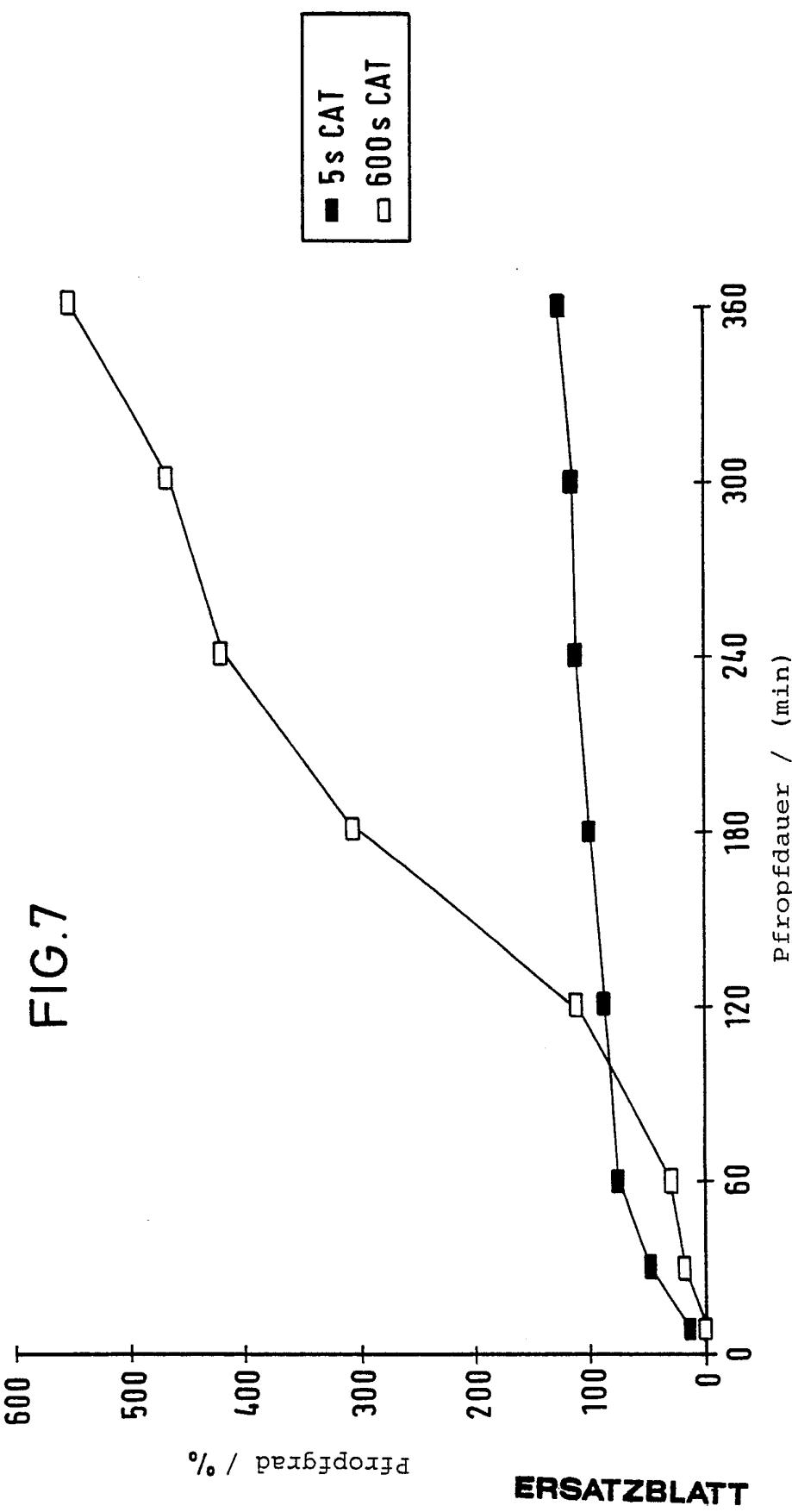
- 6 / 9 -

Pfropfung von HEMA (10%) mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; f (Chlorierung / Potential) Einfluß des Redoxpotentials (mV) auf den Durchfluß (ml/qcm • min • bar)



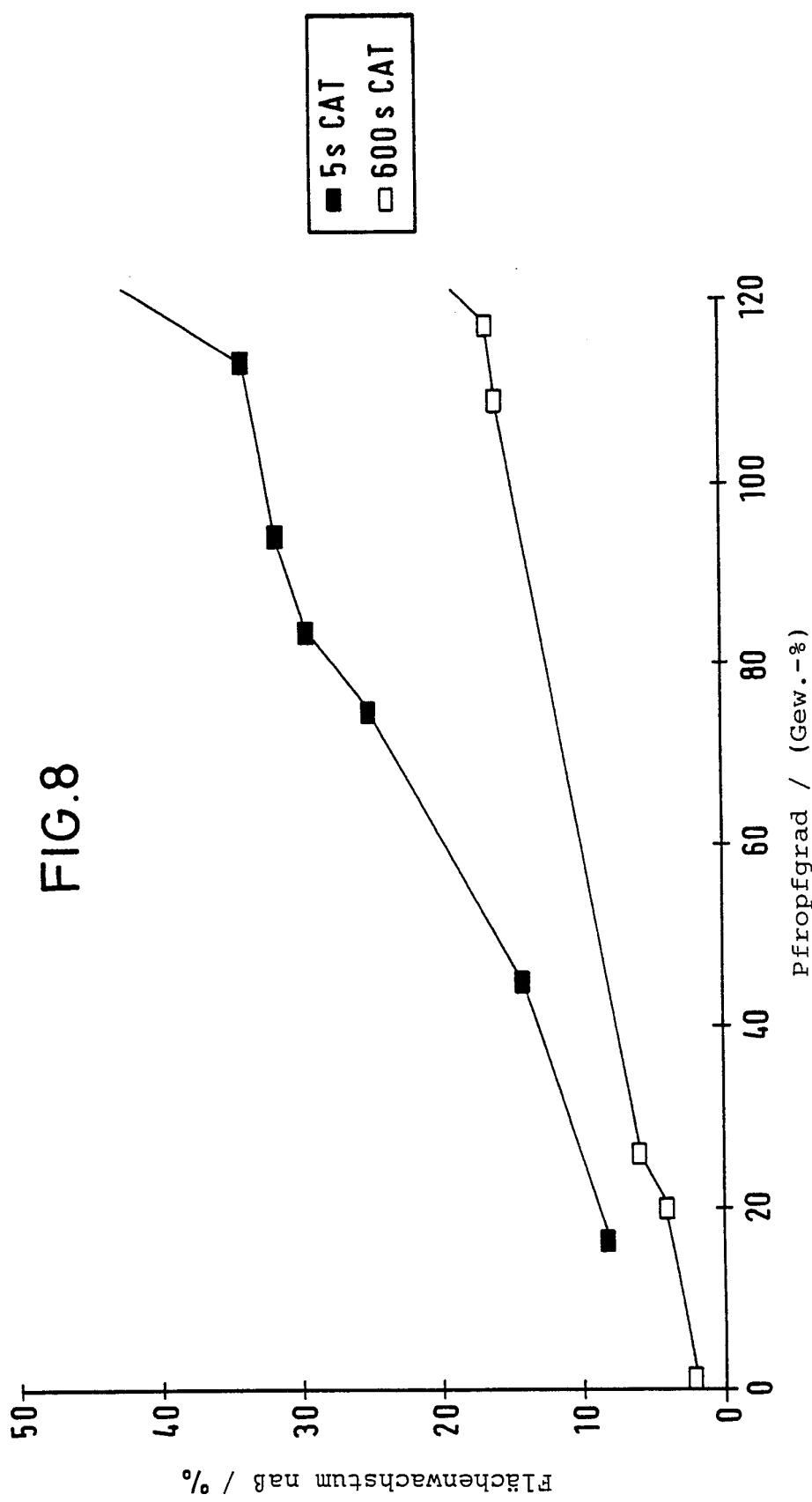
-7/9-

Einfluß der Chlorierung auf die Pffropfung von 10% HEMA mit Dithionit ($E = -340 \text{ mV}$)



- 8 / 9 -

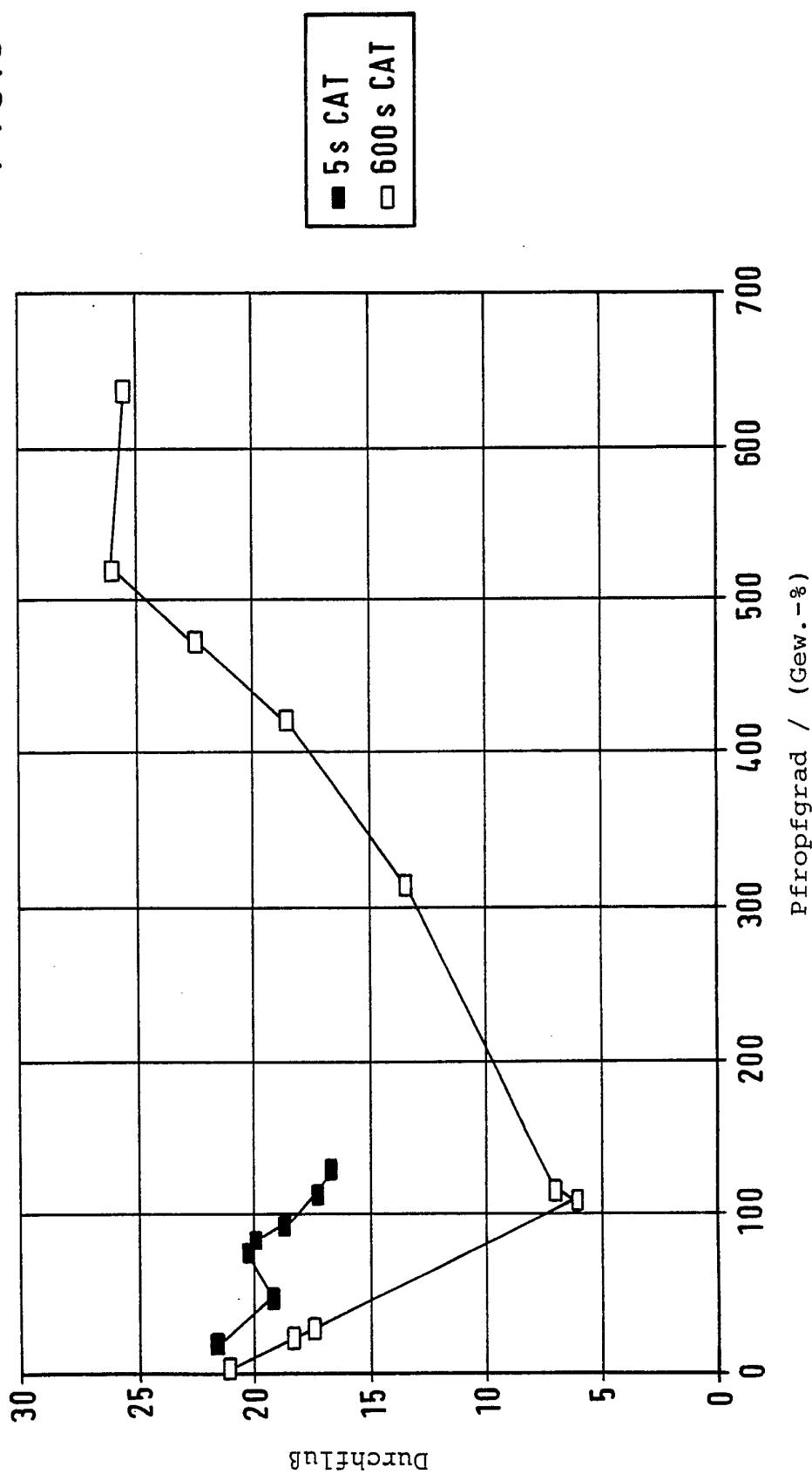
Einfluß der Chlorierung auf die Pffropfung von 10% HEMA mit Dithionit ($E=-340$ mV)



ERSATZBLATT

- 9 / 9 -

FIG.9

Einfluß der Chlorierung auf die Ppropfung von 10% HEMA mit Dithionit ($E=-340$ mV)

ERSATZBLATT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/01498

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

IPC5 B 01 D 67/00, C 08 J 7/16

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched

Classification System	Classification Symbols
IPC5	B 01 D; C 08 J

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹

Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	Makromol. Chem., Vol. 180, 1979 Kien Van Phung et al.: "Pfropfung von Vinylverbindungen auf Polyamide", see page 1825 - page 1827 ---	1
Y	Journal of Polymer Science, part C, No. 23, pages 419-432 (1968), C.H. Bamford et al: "A New Technique for Polymer Grafting", see abstract, table II, page 422, line 10 - page 7 (from end), table VII ---	1
A	Dialog Information Services, File 351, World Patent Index 81-90, Dialog accession No. 3607809, (IKADA Y), "Surface coating plastic articles by graftpolymerisation involves corona discharge treatment of plastic surface then graft polymerising ethylenically unsaturated monomer", JP 59152913, A, 840831, 8441 (Basic)	1-10

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "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

"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

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

11 December 1990 (11.12.90)

Date of Mailing of this International Search Report

19 December 1990 (19.12.90)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	DE, A1, 3712491 (APPLIED MEMBRANE TECHNOLOGY, INC.) 15 October 1987, see the whole document ---	1-10
A	DE, A1, 3712391 (APPLIED MEMBRANE TECHNOLOGY, INC.) 19 November 1987, see the whole document ---	1-10
A	DE, A1, 3509068 (BAYER AG) 18 September 1986, see the whole document -----	1-10

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.PCT/EP 90/01498

SA 39847

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 01/11/90.
The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A1- 3712491	15/10/87	AU-D-	7135087	15/10/87
		JP-A-	62294407	21/12/87
DE-A1- 3712391	19/11/87	AU-D-	7134887	15/10/87
		JP-A-	62294402	21/12/87
DE-A1- 3509068	18/09/86	EP-A-	0194546	17/09/86
		JP-A-	61212303	20/09/86

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/01498

I. KLASSEKIFICATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC
Int.Cl.5 B 01 D 67/00, C 08 J 7/16

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Cl.5	B 01 D; C 08 J

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

Art	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	Makromol. Chem., Band. 180, 1979 Kien Van Phung et al.: "Pfropfung von Vinylverbindungen auf Polyamide", siehe Seite 1825 - Seite 1827 --	1
Y	Journal of Polymer Science, Teile C, Nr. 23, Seiten 419-432 (1968), C.H. Bamford et al: "A New Technique for Polymer Grafting", siehe Zusammenfassung, Tabelle II, Seite 422, Zeile 10 - Seile 7 (vom Ende), Tabelle VII --	1
A	Dialog Information Services, File 351, World Patent Index 81-90, Dialog accession no. 3607809, (IKADA Y), "Surface coating plastic articles by graftpolymerisation involves corona discharge treatment of plastic surface then graft polymerising ethylenically unsaturated monomer", JP 59152913, A, 840831, 8441 (Basic)	1-10

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

"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 Anmeldeatum 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 Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum 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 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

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. Dezember 1990	19. 12. 90
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten R.J. Eernisse

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art.	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE, A1, 3712491 (APPLIED MEMBRANE TECHNOLOGY, INC.) 15 Oktober 1987, siehe Dokument insgesamt --	1-10
A	DE, A1, 3712391 (APPLIED MEMBRANE TECHNOLOGY, INC.) 19 November 1987, siehe Dokument insgesamt --	1-10
A	DE, A1, 3509068 (BAYER AG) 18 September 1986, siehe Dokument insgesamt -----	1-10

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 90/01498**

SA 39847

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am **01/11/90**
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A1- 3712491	15/10/87	AU-D- JP-A-	7135087 62294407
DE-A1- 3712391	19/11/87	AU-D- JP-A-	7134887 62294402
DE-A1- 3509068	18/09/86	EP-A- JP-A-	0194546 61212303

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82