

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. April 2005 (14.04.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/032701 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 71/38**,
C08F 222/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/010243

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. September 2004 (14.09.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 43 900.5 19. September 2003 (19.09.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF Aktiengesellschaft** [—/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MATHAUER, Klemens** [DE/DE]; Alte Eppelheimer Str. 16, 69115 Heidelberg (DE). **SCHNEIDER, Tanja** [DE/DE]; Nibelungenstr. 40, 64625 Bensheim (DE). **WIDMAIER, Ralf** [DE/DE]; Lenaustrasse 35, 68167 Mannheim (DE). **KAMM, Andre** [DE/DE]; Im Scheuring 5, 56736 Kottenheim (DE). **BELL, Carl-Martin** [DE/DE]; Söderblomstr. 21, 72762 Reutlingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

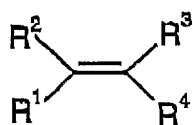
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 2005/032701 A2

(54) Title: USE OF COPOLYMERS CONTAINING N-VINYL LACTAM FOR PRODUCING FUNCTIONALIZED MEMBRANES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON N-VINYLLACTAM ENTHALTENDEN COPOLYMEREN ZUR HERSTELLUNG VON FUNKTIONALISIERTEN MEMBRANEN



(I)

(57) Abstract: The invention relates to the use of copolymers containing: a) 60 to 99 % by weight of at least one vinyl lactam or N-vinyl amine, selected from the group consisting of N-vinyl pyrrolidone, N-vinyl piperidone, N-vinyl caprolactam or N-vinyl formamide, and; b) 1 to 40 % by weight of at least one monomer of general formula (I).

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Copolymeren enthaltend: a) 60 bis 99 Gew.-% mindestens eines Vinylactams oder N-Vinylamins, ausgewählt aus der Gruppe N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam oder N-Vinylformamid und b) 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines Monomeren der allgemeinen Formel (I).

Verwendung von N-Vinylactam enthaltenden Copolymeren zur Herstellung von funktionalisierten Membranen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von N-Vinylactam enthaltenden Copolymeren zur Herstellung von Membranen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin eine semipermeable Membran, enthaltend die erfindungsgemäß beschriebenen Copolymere.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Polymere für Lösungsdiffusionsmembranen zur Stofftrennung.

15

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind neue Copolymere, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren erfindungsgemäße Verwendung.

Für eine Vielzahl von technischen Anwendungen werden heutzutage Membranen eingesetzt. So kann mit Hilfe von Membranen durch Umkehrosmose Meerwasser in
20 Trinkwasser überführt werden. Weiterhin eignen sich Membranen zur Reinigung industrieller Abwässer oder zur Rückgewinnung von Wertstoffen, beispielsweise zur Rückgewinnung von Lacken durch Ultrafiltration von Elektrotonbändern. Membranen werden auch intensiv untersucht und teilweise bereits eingesetzt zur Trennung von Stoffen etwa bei chemischen Synthesen als Ersatz für bekannte und Energie-intensive Techni-
25 ken wie die Destillation. Auch in den Bereichen Lebensmitteltechnologie, Medizin und Pharmazie finden Membranen zunehmend Anwendung. So können beispielsweise Lösungen verschiedener Makromoleküle mit Hilfe von Membranen fraktioniert werden oder bei der Hämodialyse Harnstoff und Toxine aus dem Blutstrom entfernt werden. Auch bei der hautkontrollierten Abgabe von Arzneistoffen können Membranen eingesetzt
30 werden.

Es ist bekannt, dass die Morphologie einer Membran entscheidend deren Einsatzgebiet bestimmt. Die Selektivität und Permeabilität wird durch die Oberflächenstruktur und -belegung einer porösen Membran definiert, während durch den inneren Aufbau
35 die mechanischen Eigenschaften einer Membran beeinflusst werden. Bei der Fertigung einer Membran ist man daher bestrebt, sowohl Oberfläche als auch innere Struktur durch geeignete Kombination der beim Herstellungsverfahren eingestellten Parameter gezielt zu steuern. Wichtige Einflussgrößen, wie Art und Zusammensetzung der verwendeten Polymeren und Lösungsmittel für die Membranbildung sind ausführlich in
40 EP-A 0 168783 beschrieben worden.

Für die Verwendung von Membranen in Prozessen, bei denen die Membran mit einem hydrophilen Medium in Kontakt kommt, muss die Oberfläche der Membran eine gewis-

se Hydrophilie aufweisen und damit eine genügende Benetzung erlauben, damit die eigentliche Stofftrennung erfolgen kann.

5 Andererseits kann durch eine Steuerung der Oberflächeneigenschaften der Membran auch die Trennwirkung beeinflusst werden.

Poröse Medien sind sehr nützlich in vielerlei Anwendungen im Bereich der Trennung und Adsorption von Stoffen wie etwa die Chromatographie. Poröse Membranen als ein Beispiel werden häufig genutzt. Die Einteilung in mikroporöse und Ultrafiltrations-
10 Membranen erfolgt anhand der Porengröße, die im allgemeinen auf den Bereich zwischen etwa 0,05 und 10 Mikrometern festgelegt wird für mikroporöse Membranen und 0,002 bis 0,05 Mikrometer für Ultrafiltrationsmembranen. Die Porengröße bezieht sich dabei auf zirkulare oder annähernd zirkulare Poren oder auf charakteristische Größen für nicht-zirkulare Poren.

15 Die Porengröße wird bestimmt durch die Größe des kleinsten Teilchens, Moleküls etc., das nicht durch die Membran passieren kann oberhalb einer spezifizierten Fraktion. Im Allgemeinen wird als Grenze weniger als 10 Prozent Durchgang angesehen, was einem 90 prozentigen Cut-off oder Retention entspricht. Ebenfalls möglich ist die Bestimmung der Porengrößenverteilung mittels z. B. Elektronenmikroskopie.
20

Mikroporöse Membranen werden üblicherweise für die Abtrennung von Teilchen aus Flüssigkeiten und Gasen genutzt, etwa die Steril-Filtration zur Abtrennung von Bakterien aus pharmazeutischen Lösungen oder die zur Steril-Filtration von Gasen.
25

Ultrafiltrationsmembranen werden im allgemeinen zur Abtrennung kleinerer Partikel eingesetzt. Als Beispiele dafür stehen die Aufkonzentrierung von Proteinen in Lösung in der Biotechnologie, die Diafiltration zur Entfernung von Salzen und niedermolekularen Verunreinigungen in Proteinlösungen oder die gezielte Entfernung von Verunreinigungen aus Blut, wie sie auch in der Hämodialyse zur extrakorporalen Blutreinigung genutzt wird. Bei der Entpyrogenisierung müssen vor allem Pyrogene (Substanzen wie z. B. Lipopolysaccharid-Komplexe, die in kleinsten Mengen von ca. 0,2 mg/kg Körpergewicht bei höheren Tieren und beim Menschen nach intravenöser Gabe Fieber bewirken; Definition nach Pschyrembel, „Klinisches Wörterbuch“, S. 257. Auflage, de Gruyter (1994), Seite 1279) aus verunreinigten Infusionsmedien vor ihrer Applikation vollständig entfernt werden. Die Abtrennung der Pyrogene erfolgt dabei durch Filtration und/oder durch Adsorption der Pyrogene am Filtermedium.
30
35

40 Poröse Membranen können aus einer Vielzahl verschiedener Materialien hergestellt werden. Aufgrund der einfach zu erreichenden gleichbleibenden Produktqualität werden Polymere gegenüber natürlich vorkommenden Materialien bevorzugt.

Materialien oder Polymere zur Herstellung von Membranen wurden klassifiziert in die Gruppe der reaktiven oder hydrophilen Materialien sowie die inerten Materialien (I. Cabbasso in „Membranes“, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley, 1987, 9, 509-579; R. Kesting, Synthetic Polymeric Membranes, Wiley, 1985, 2nd Edition).
5 Reaktive Materialien weisen entweder eine intrinsische Hydrophilie auf oder können recht einfach hydrophil modifiziert werden, wodurch die nicht-spezifische Anbindung von Proteinen an die Membran verringert wird, zeigen aber in der Regel begrenzte mechanische und thermische Eigenschaften. Inerte Materialien dagegen besitzen
10 überragende mechanische, thermische Eigenschaften und widerstehen chemischen Angriffen sehr gut, zeigen dafür aber eine starke Hydrophobie und sind damit anfällig für nicht-spezifisches Anbinden und damit Ablagerung von Proteinen mit der Folge von Fouling oder Verstopfen der Membran.

Kommerzielle Membranen werden in der Regel aus sogenannten „Engineering
15 Plastics“ wie Polyethersulfonen, Polysulfonen, Polyvinyliden Fluoriden, Polyethen, Polypropen, Polytetrafluorethen etc. hergestellt aufgrund deren ausgeprägtem Widerstand gegenüber thermischen, mechanischen und chemischen Belastungen. Leider weisen diese Materialien nicht die notwendigen Eigenschaften auf, die eine direkte Verwendung als Membranmaterial für pharmazeutische oder biotechnologische Zwecke ermöglichen würden wie eine gewisse Hydrophilie und damit Benetzbarkeit mit wässrigen
20 Lösungen. Auch wirkt teilweise die hohe Affinität zu Biomolekülen und damit die starke Adsorption negativ auf die gewünschten Trenneigenschaften.

Die Benetzbarkeit der Membranmedien ist notwendig, um die Permeation der Substanzen zu ermöglichen. Die für Biomoleküle notwendige Hydrophilie kann durch Verwendung einer Benetzungsflüssigkeit erreicht werden, deren Überschuss aber wieder vor
25 der Verwendung durch (kosten-)intensives Waschen entfernt werden muss. Dennoch verbleiben meist kleine Restmengen in der Membran und können während der Benutzung herausgewaschen werden.

30 In Anwendungen mit hohen Anforderungen an Reinheit wie der pharmazeutischen Industrie, bei Membranen für den medizinischen Bereich oder in der mikroelektronischen Industrie bei der Herstellung von z. B. Wafern muss der Anteil an extrahierbarem Material möglichst gering sein, um zusätzliche Verunreinigungen bei der Verwendung zu
35 vermeiden.

Zusätzlich zur Permeabilität und der notwendigen Retention müssen die Membranen je nach Anwendung etwa genügende mechanische Stabilität aufweisen, um den Betriebsbedingungen wie Druck und Temperatur standzuhalten.

40

Diese genannten Eigenschaften werden üblicherweise zu erreichen versucht, indem die Membranoberfläche modifiziert wird, um z. B. eine Hydrophilierung oder eine Resistenz gegen die Ablagerung oder Adsorption von Biomolekülen zu erreichen.

- 5 Dazu kann etwa das Membranmaterial durch eine chemische Reaktion mit hydrophilen Gruppen versehen oder eine hydrophile Substanz auf die Oberfläche aufgezogen werden. Diese hydrophile Substanz ist aufgrund der bereits erwähnten Problematik der Auswaschbarkeit meist ein Polymer, da polymere Stoffe schlechter ausgewaschen werden als niedermolekulare Stoffe.
- 10
- Gleichzeitig dürfen aber diese polymeren Stoffe nicht durch ihre Eigenschaften zu einer negativen Veränderung der Membranstruktur beitragen: Das Anschwellen von z. B. vernetzter Polyacrylsäure würde die Porengröße verringern. Auch müssen diese Polymere stabil gegenüber den Bedingungen der jeweiligen Anwendung sein und die Eigenschaften der Membran, z. B. deren Stabilität, nicht zu sehr negativ beeinflussen.
- 15

- Neben der Verwendung von Polymeren zur Oberflächenmodifizierung von Membran-Polymeren für medizinische oder technische Anwendungen lassen sich Oberflächen-ändernde Polymere auch alleine einsetzen: So wird z. B. bei Papieren und Folien für
- 20 Ink Jet-Anwendungen eine dünne Polymerschicht aufgebracht, die die Feuchtigkeit (meist Wasser oder Gemische aus Wasser und Öl) der Tinte schnell von der Oberfläche ableitet, um ein Verschmieren des Tintendrucks zu vermeiden. Zusätzlich kann das Polymer etwa auch dazu genutzt werden, um die Farbstoffe oder Pigmente am Polymer anzubinden und damit die Farbfixierung auf der Oberfläche zu verbessern.
- 25 Eine andere Anwendung ist das Aufbringen von mit Wasser Hydrogel-bildenden Polymeren auf Oberflächen, um damit z. B. eine Gleitfähigkeit des Gegenstandes zu erreichen.

- Der Effekt der Oberflächenmodifizierung durch Polymere und damit die Änderung der
- 30 Oberflächeneigenschaften kann auch genutzt werden, um etwa die Kristallisation von Substanzen in flüssigen Medien und damit ein Ausfallen bzw. eine Belagsbildung zu verhindern. So werden etwa bei der Wasseraufbereitung Belagsverhinderer (Scale Inhibitoren) zugesetzt, die die Ablagerung von Salzen in den Anlagen verhindern. Bei der Ölförderung werden als Alternativen zu Methanol oder Glykol Polymere zugesetzt,
- 35 die die Kristallisation von Clathraten oder Gashydraten (Einschluss von Gasen in Eis), das sich immer im Gemisch Erdöl/Erdgas findet, zu vermeiden. Die organischen Lösemittel erreichen diesen Effekt durch Temperaturerniedrigung (thermodynamische Verhinderung der Eisbildung), während die Polymere sich durch eine Wechselwirkung mit der Oberfläche des Eises auf die Oberfläche primär gebildeter Eiskristallite legen
- 40 und so das Weiter- und Zusammenwachsen der Kristallite stark verzögern (kinetische Inhibierung).

US 4,051,300 beschreibt die Herstellung von Hohlfasermembranen aus Polysulfon und PVP mit sehr niedrigem Molekulargewicht (Mw mindestens 2000 g/mol) durch Herstellen einer Spinnlösung und anschließendem Fällen der Membran und Nachwaschen. Das niedrige Molekulargewicht von PVP soll das vollständige Herauswaschen des PVP aus der Membran gewährleisten.

In der EP-A 0 168 783 werden asymmetrische mikroporöse Hohlfasermembranen für die Blutbehandlung beschrieben, welche aus über 90 Gew.-% eines hydrophoben Polysulfons als Matrixpolymer bestehen und weiterhin 1 bis 10 Gew.-% des hydrophilen Polyvinylpyrrolidons enthalten, gut mit Wasser benetzbar sind und eine ausgezeichnete Biokompatibilität aufweisen, d.h. dass die im Blut enthaltenen Stoffe des körpereigenen Abwehrsystems nicht auf die Oberfläche der Membranen ansprechen. Die inkompatiblen hydrophilen Polymere dienen als Porengerber und werden nach Verfestigung aus der Membran herausgewaschen, wobei ein geringer Anteil zum Zwecke der Hydrophilierung der sonst hydrophoben Membran verbleiben soll.

Das Verbleiben eines Teils des hydrophilen PVP in der Matrix des Polysulfons wird gemäß EP-A 0 168 783 dadurch erreicht, dass die Lösung der beiden Polymere in einem eng umrissenen Viskositätsbereich extrudiert wird, womit erreicht wird, dass die Struktur des extrudierten hohlfaserigen Gebildes bis zur Fällung des faserbildenden Polymers aufrecht erhalten bleibt und bei der Fällung zwar der größte Teil des eingesetzten PVP aus der Spinnmasse herausgewaschen wird, aber dennoch ein Teil in der Membran verbleibt.

In der DE-A 19817364 wird die Herstellung von Membranen mit vorbestimmter Hydrophilie und Porosität beschrieben. Dazu wird ein hydrophiles Polymer mit bimodaler Molekulargewichtsverteilung verwendet. Der niedermolekulare, besser nach der Fällung auswaschbare Anteil dient hier zur gezielten Einstellung der Porosität. Der hochmolekulare, weniger gut auswaschbare Anteil hingegen bestimmt die Hydrophilie der Membran.

Aus der EP-A 0 550 798 ist bekannt, dass in Membranen, wie sie beispielsweise gemäß der EP-A 0 168 783 erhalten werden, noch wasserlösliches PVP enthalten ist. Danach lässt sich nicht vermeiden, dass aus diesen Membranen bei vielfacher Wiederverwendung jeweils minimale Mengen an das zu filtrierende Medium abgegeben werden. Dadurch verändert sich unter anderem das Retentionsverhalten solcher Membranen zu unschärferen Trenngrenzen. Möglichkeiten, das in Polysulfonmembranen enthaltene PVP wasserunlöslich zu machen, werden zum Beispiel in der EP-A 0 082 433 und der EP-A 0 550 798 beschrieben. Dort wird Quervernetzung mittels chemischer Vernetzung bzw. Vernetzung mittels ionisierender Strahlung beschrieben.

EP-A 0 478 842 beschreibt eine Membranfilterschicht aus inerten polymeren Werkstoffen, wie z. B. Polyethen, Polypropen, Nylon 6,6, Polycaprolactam, Polyester oder Polyvinylidenfluorid, aus denen sich Membranen zur Pyrogenentfernung herstellen lassen, wobei für das Porenmaterial der Membranfilterschicht bevorzugt ein kationisch oder
5 anionisch modifiziertes Polymer eingesetzt wird, weil sich hiermit die Abscheidungsleistung erheblich verbessern lässt. Als kationisch modifiziertes Polymer wird z. B. Nylon 6,6 eingesetzt, dessen Oberfläche mit quarternären Ammoniumgruppen tragenden Polymeren modifiziert wird. Für die anionisch modifizierten Polymere werden Carboxylgruppen als Quelle der negativen Ladung bevorzugt.

10

EP 683691 beschreibt kationisch geladene Membranen, die zur Endotoxinentfernung geeignet sind. Die Membranen werden hergestellt, indem eine hydrophobe Polymermembran, vorzugsweise aus Polysulfon, Polyarylsulfon oder Polyethersulfon, mit einem quarternären Benetzungsmittel kontaktiert wird, worauf mindestens ein die Membran kationisch modifizierendes Agens auf der Membran vernetzt wird. In einer weiteren
15 Ausführungsform wird die Membran aus einer Lösung gegossen, die Polyethersulfon, ein Copolymer von Vinylpyrrolidon und einer kationischen Imidazolium-Verbindung, vorzugsweise Methylvinylimidazolidiniummethylsulfat, und eine niedermolekulare organische Säure enthält, wobei Gewichtsanteile der Säure an der Gießlösung von 24 bis
20 34 % offenbart werden. Daher müssen die Anlagenteile, die mit dieser Gießlösung in Kontakt kommen, säureresistent sein, wodurch sich die Anlage verteuert.

Die dazu äquivalente Anmeldung WO 94/17906 offenbart hydrophile, Ladungsmodifizierte mikroporöse Membranen, die eine vernetzte Struktur aus interpenetrierenden
25 Netzwerken (IPN) aufweisen. Die Membran besteht aus einer homogenen Matrix von Polyethersulfon, polyfunktionellem Glycidylether, einem polymeren Amin wie Polyethylenimin (PEI) etc. und Polyethylenglycol (PEG). Besonders bevorzugt ist die optionale Verwendung von N-Vinylpyrrolidon-Homo- oder Copolymeren mit Dimethylaminoethylmethacrylat oder Gemischen davon, besonders bevorzugt ein quaternisiertes
30 Copolymer. Die Membran weist kationische Ladungen und einen niedrigen Anteil an extrahierbaren Bestandteilen auf. Ebenfalls offenbart wird die Herstellung einer solchen Membran durch Giessen, Umfällen und Waschen, wobei das IPN entsteht. Ein PVP-Homopolymer ($M_w = 700.00 \text{ g/mol}$, K-Wert 90) garantiert eine langanhaltende Hydrophilie, ein Copolymer zusätzlich eine vergrößerte Ladungskapazität.

35

EP 054799 beschreibt die Fixierung von γ -Globulin auf Polyacrylamid, Silica, Polyvinylalkohol oder Polysacchariden zur extrakorporalen Blutreinigung. Alle diese Träger weisen spezifische Nachteile auf, die bei längerem Kontakt mit Körperflüssigkeiten negative Auswirkungen auf diese haben.

40

GB-B-2092470 offenbart die Entfernung von Pyrogenen aus Lösungen unter Verwendung einer Stickstoff-haltigen Verbindung fixiert auf einem unlöslichen Träger ausge-

wählt aus Polysacchariden, Hydroxyalkylpolystyrol und Hydroxyalkylpolystyroldivinylbenzol-Copolymer. Diese Träger sind nicht biokompatibel.

5 EP 1110596 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von porenfreien oder bevorzugt porösen Formkörpern zur Pyrogenrückhaltung. In porenfreier Form ist der Formkörper als Adsorptionsmedium in feiner Körnung in Säulenform einsetzbar. In poröser Form ist er für zumindest einen Teil der Pyrogene durchlässig, insbesondere in der Form einer semipermeablen Flach-, Schlauch- oder Hohlfasermembran. Der Formkörper ist hydrophil und besteht aus einer synthetischen Polymerkomponente und einem Additiv, das ein Copolymer aus Vinylpyrrolidon und einer Vinylimidazol-Verbindung ist mit Verhältnissen von 90:10 bis 10:90, bevorzugt jedoch 50:50. Das Additiv haftet auf dem synthetischen Polymer für viele Anwendungen ausreichend gut. Zur Erhöhung der Haftung wird bevorzugt eine Vernetzung des Additivs beschrieben. Die Hydrophilierung des Formkörpers kann auch durch Benetzen mit z. B. mit Ethanol geschehen, jedoch wird eine permanente Hydrophilierung bevorzugt. Als synthetische Polymerkomponente wird bevorzugt ein hydrophiles Polymer oder ein hydrophobes Polymer, das durch chemische Modifizierung hydrophiliert wurde, verwendet, wie z. B. verschiedene Polyamide oder sulfoniertes Polyethersulfon. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführung wird ein hydrophobes Polymer, z. B. ein Polysulfon, Polyethersulfon, Polyarylethersulfon, Polyacrylnitril, Polycarbonat oder Polyolefin, und hydrophiles Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der Polyvinylpyrrolidone, Polyetherglykole, Polyvinylalkohole oder der sulfonierten Polyethersulfone, eingesetzt.

25 EP 0103184 beschreibt biospezifische Polymere mit darauf immobilisierten reaktiven Biomolekülen, die mit hoher Aktivität Faktoren des Komplementsystems mit pathologischen Eigenschaften binden können. Das Medium setzt sich aus einem biokompatiblen Terpolymer aus Glycidylmethacrylat, N-Vinylpyrrolidon und Hydroxyethylmethacrylat sowie den genannten Biomolekülen zusammen. Ebenfalls offenbart wird die Herstellung von solchen biokompatiblen Polymeren auf einem mechanischen Träger als Verstärkung. Als Anwendung wird die extrakorporale Reinigung von Körperflüssigkeiten wie Blut genannt.

35 EP 046136 beschreibt die Herstellung und Verwendung von sogenannten gradient interpenetrating networks (GIPN), die aus einem Hydrogel-bildenden Polymer und einem geringer permeablen Kondensations-Polymer gebildet werden, indem das Kondensationspolymer (Polyurethan, Polyester, Polyamid, Polyimid, Polyharnstoff oder Polyimin) durch Kondensation aus den Monomeren innerhalb des Hydrogels gebildet wird. Das Kondensationspolymere stabilisiert das Hydrogel mechanisch durch Bildung des GIPN und erlaubt dadurch das Ausformen des GIPN als Membran in Form einer Schicht, eines Films, einer Röhre oder einer Hohlfasermembran und kann insbesondere als letztere für Membran-Separationsprozesse verwendet werden wie z. B. Umkehrosmose, Dialyse, Elektrophorese, Lösungsmittel-Wasser-Trennprozesse wie sie bei

der Abwasserreinigung stattfinden. Auch kann ein solches Hydrogel als Active Agent Dispenser verwendet werden.

5 US 5,462,867 beschreibt die Nutzung von reaktiven Endgruppen, die praktisch jedes Polymer, bedingt durch die Polymerisationsreaktion, besitzt, zur Funktionalisierung des Polymers durch kovalente Anbindung von Verbindungen (Linkern) an diese funktionellen Gruppen mit besonderem Nutzen für die Modifizierung hydrophober Polymere für Membrananwendungen. Über diese Linker können dann Liganden oder andere Makromoleküle angebunden werden. Genannt werden z. B. Polyethersulfon bzw. Polysulfon in Verbindung mit Polyvinylpyrrolidon mittlerer Molmasse (360.000 g/mol).

15 Chapman et al. (J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 8303-8304) beschreiben die Verwendung von selbst-organisierten Monolagen (SAM), zum Screening von funktionellen Gruppen, die eine Resistenz gegen Proteine aufweisen.

20 US 4,695,592 und US 4,678,813 beschreiben beide ein Verfahren und dessen Produkt zur Verwendung für eine hydrophilisierte, poröse Membran aus Polyolefinen in Verbindung mit einem vernetzten Polymer, das zu 50 % und mehr aus Diacetonacrylamid besteht.

25 WO 98/01208 beschreibt eine Ladungs-modifizierte Polymermembran aus einem hydrophoben Polymer, wie z. B. Sulfon-Polymeren wie Polysulfon, Polyarylsulfon oder Polyethersulfon, die mittels mindestens eines polymeren Benetzungsmittels wie Polyvinylalkohol oder einem cellulosischen Polymer mit hydrophilen funktionellen Gruppen und mindestens eines kationisch-modifizierenden Agens, das auf dem hydrophoben Polymer vernetzt wird, hydrophilisiert wird. Diese Polymermembrane können in Form einer Flachmembran, Hohlfasermembran, einer gegossenen oder schmelzgeblasenen Membran oder jeder beliebigen anderen, für die Verwendung in Membrankartuschen geeigneten Form eingesetzt werden. Die Vernetzung findet durch Einwirkung von Energie wie z. B. durch Bestrahlung oder Erhitzen auf 70 bis 200 °C statt oder durch Radikalstarter. Diese Membranen können Verwendung finden in einer Vielzahl von Anwendungen, einschließlich der Filtration von Wasser oder Flüssigkeiten für Elektronik-, pharmazeutische oder biologische Industrie oder auch die Blutfiltration.

35 Die Herstellung von physikalischen Polymerblends aus einem Matrixpolymer und einem „funktionellen“ Polymer, dessen gewünschte Eigenschaften und funktionellen Gruppen im Polymerblend wirken sollen, wird in einer Vielzahl von Veröffentlichungen beschrieben (US 3629170, US 4387187, US 3781381 etc.), teilweise mit einem zusätzlichen Vernetzungsschritt (US 4596858, Gryte et al., J. Applied Polymer Sci. 1979, 23, 2611-2625, etc.).

WO 02/087734 beschreibt poröse Medien oder Membranen mittels Oberflächenbeschichtung, durch die spezifische Eigenschaften wie eine geringe Absorption von Biomolekülen, Resistenz gegen Alkali etc. der Membran oder des porösen Mediums erreicht wird. Die Oberflächenbeschichtung besteht dabei aus einem Terpolymer bestehend aus Vinylpyrrolidon oder Derivaten, (Meth)acrylamid oder Derivaten und einem Vernetzer. Als Membranmaterialien kann z. B. Polysulfon oder Polyethersulfon eingesetzt werden. Alle gängigen Membrantypen wie z. B. Hohlfaser- Flachmembranen etc. sind offenbart. Eine weitere Modifikation kann durch die Verwendung spezieller Monomere wie z. B. 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder Hydroxymethylacrylamid erreicht werden.

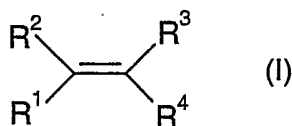
US 4,729,914 beschreibt die Herstellung und Verwendung von hydrophilen Beschichtungen, die von einem Substrat nur schwer wieder abzulösen sind. Dies wird erreicht, indem das Substrat, das freie Isocyanatgruppen trägt, mit einem Vinylpyrrolidon-Copolymer beschichtet wird, dessen Comonomere aktive Wasserstoffatome tragen, die wiederum mit den Isocyanatgruppen des Substrats reagieren können, wodurch das Vinylpyrrolidoncopolymer auf dem Substrat chemisch gebunden vorliegt. Dadurch wird eine Ablösung des Vinylpyrrolidon-Copolymers bei Kontakt mit hydrophilen Lösungsmitteln wie z.B. Alkohol oder Wasser vermieden. Mögliche genannte Comonomere sind z. B. Monomere, die Hydroxy-, Imin-, Carboxy- oder Thiolgruppen enthalten.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, durch eine gezielte Modifizierung der Oberfläche von Membranen auf Basis von Polysulfonen, z.B. Polyethersulfon (Ultrason® E), Polysulfon (Ultrason® S) oder Polyarylsulfon, reaktive Gruppen einzuführen, die insbesondere mit Biomolekülen eine chemische Reaktion oder starke Wechselwirkungen eingehen können, um durch die Anbindung oder Wechselwirkung eine deutlich verbesserte Trennung von Stoffströmen wie z. B. Blut (im Sinne von selektiver Entfernung von Toxinen bzw. Pathogenen) zu erreichen, ohne die Eigenschaften von gängigen Ultrason®-PVP-Polymerblend-Membranen signifikant zu verändern.

Erfindungsgemäß gelöst wurde die Aufgabe durch die Verwendung von Copolymeren enthaltend

a) 60 bis 99 Gew.-% mindestens eines Vinylactams oder N-Vinylamins, ausgewählt aus der Gruppe N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam oder N-Vinylformamid und

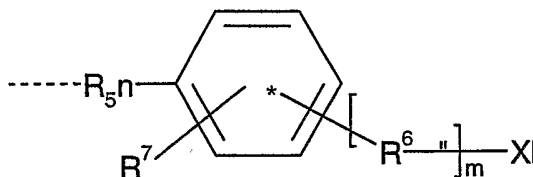
b) 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines Monomeren der allgemeinen Formel I



wobei,

n eine ganze Zahl zwischen 0 und 15 bedeutet
 Y O, N
 R⁶, R⁷ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₆-Aryl, C₇-C₁₀-Alkylaryl
 p, q eine ganze Zahl zwischen 0 und 2 bedeutet, mit der Maßgabe,
 5 dass mindestens ein Rest aus R¹, R², R³ und R⁴, maximal aber
 zwei Reste die allgemeine Formel III bedeuten.

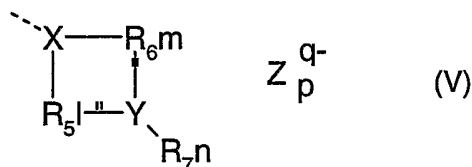
b3) R¹, R², R³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₆-Aryl, C₇-C₁₀-Alkylaryl
 R⁴ einen Rest der allgemeinen Formel IV bedeutet



10

R⁵ C₁-C₈-Alkyl
 n eine ganze Zahl zwischen 0 und 4
 m, l 0 oder 1 bedeutet
 R⁶ C₁-C₄-Alkyl
 15 R⁷ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl und
 X N(R₁)(R₂) oder Halogen bedeutet.

b4) R¹, R², R³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₆-Aryl, C₇-C₁₀-Alkylaryl
 R⁴ einen Rest der allgemeinen Formel V bedeutet



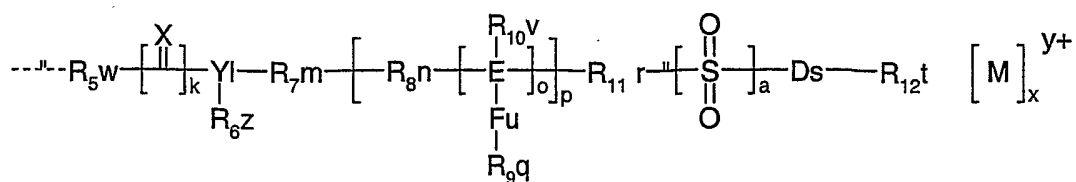
20

X, Y O, N, S
 R⁵, R⁶ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkenyl
 l, m eine ganze Zahl zwischen 0 und 4
 n eine ganze Zahl zwischen 0 und 2
 25 R⁷ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl
 Z Sulfat, Hydrogensulfat, Chlorid, Bromid, Iodid, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat
 p 0, 1/3, 1/2, 1 und
 q eine ganze Zahl zwischen 0 und 3 bedeutet.

30

b5) R¹, R², R³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₆-Aryl, C₇-C₁₀-Alkylaryl, oder einen Rest
 der allgemeinen Formel VI bedeutet
 R⁴ einen Rest der allgemeinen Formel VI

12



(VI)

	$\text{R}^5, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^{11}$	$\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}, \text{C}_6\text{-Aryl}, \text{C}_7\text{-C}_{10}\text{-Alkylaryl}$
	$\text{R}^6, \text{R}^{12}$	Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}, \text{C}_6\text{-Aryl}$
5	$\text{R}^9, \text{R}^{10}$	Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}, \text{C}_6\text{-Aryl}, \text{C}_7\text{-C}_{10}\text{-Alkylaryl}$
	X	O
	E, F, Y, D	O, N, S
	M	ein Element der Gruppe 1, 2 oder 13 des Periodensystems
	a, k, l, s	die Zahl 0 oder 1
10	m, n, r, w	eine ganze Zahl zwischen 0 und 10
	o	eine ganze Zahl zwischen 0 und 3
	p	eine ganze Zahl zwischen 0 und 20
	q, t, u, v, z	eine Zahl zwischen 0 und 2
	x	0, $1/3$, $1/2$, 1 und
15	y	eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 bedeutet mit der Maßgabe, das mindestens ein Rest $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^4 , maximal aber 2 Reste die allgemeine Formel VI bedeuten, sowie gegebenenfalls ein oder mehrere hydrophile Polymere C oder Gemische davon, sowie gegebenenfalls weitere Polymere D oder Gemische davon
20		zur Herstellung von Membranen.

Die erfindungsgemässen Copolymere können durch Copolymerisation der Monomere nach gängigen Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Möglich ist aber auch die Pfropfcopolymerisation: Dabei werden auf ein bereits vorhandenes Polymer weitere

25 Monomere radikalisch aufpolymerisiert (gepfropft), so dass auf dem bestehenden Polymer polymere Seitenketten aus dem verwendeten Monomer entstehen. Zu einem gewissen Anteil entstehen dabei auch nicht-gepfropfte Polymere.

Als Polymer, auf das gepfropft wird (Polymer-Rückgrat), können sowohl Homo- als

30 auch Copolymerisate, Terpolymerisate etc. aus den erfindungsgemässen Monomeren Verwendung finden. Die zur Pfropfung verwendeten Monomere werden einzeln oder als Gemisch aus den erfindungsgemässen Monomeren a), den Monomeren b) oder als Gemisch aus zwei oder mehreren Monomeren aus den Monomeren a) und b) ausgewählt. Bevorzugte Verwendung finden im Rahmen dieser Erfindung die Copolymerisate

35 erhalten durch Copolymerisation nach gängigen Polymerisationsverfahren.

	B, F	C, N
	D	C ₁ -C ₄ -Alkyl, O, NH
	p	eine ganze Zahl zwischen 0 und 15 bedeutet
	E	N, O
5	l, m	0 oder 1 bedeutet
	R ⁹ , R ¹⁰ , R ¹¹	Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₆ -C ₁₀ -Aryl, C ₇ -C ₁₀ -Alkylaryl und
	s, q	eine ganze Zahl zwischen 0 und 2 bedeutet.

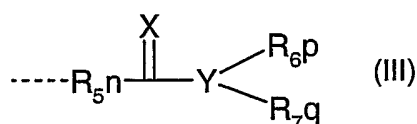
Für E = Stickstoff ist die Summe von s + q gleich 1 oder 2. Für E = Sauerstoff ist die Summe s+q gleich null.

Für E = Stickstoff und s + q = 2 werden die zur Ladungsneutralität benötigten Gegenionen ausgewählt unter Elementen der Gruppen 1, 2, oder 13 mit der Massgabe, dass bei einem Element der Gruppe 1 auf einen Rest R₄, bei einem Element der Gruppe 2 auf zwei Reste R₄ und bei einem Element der Gruppe 13 auf drei Reste R₄ jeweils ein Element der jeweiligen Gruppe kommt.

Bevorzugt bedeutet b1) Glycidylmethacrylat (GMA) oder Hydroxyethylmethacrylat (HEMA).

20

b2) R¹, R², R³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₆-Aryl, C₇-C₁₀-Alkylaryl oder einen Rest der allgemeinen Formel III bedeutet
R⁴ einen Rest der allgemeinen Formel III



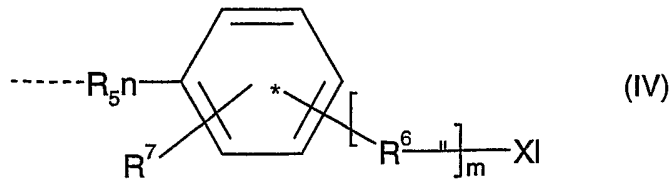
25 R⁶, R⁷ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₆-Aryl, C₇-C₁₀-Alkylaryl
X O, NH, NR (mit R= R₆)
R⁵ C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₇-C₁₄-Alkylaryl
n eine ganze Zahl zwischen 0 und 15 bedeutet
Y O, N

30 R⁶, R⁷ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₆-Aryl, C₇-C₁₀-Alkylaryl
p, q eine ganze Zahl zwischen 0 und 2 bedeutet, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest aus R¹, R², R³ und R⁴, maximal aber zwei Reste die allgemeine Formel III bedeuten.

35 Bevorzugt bedeutet b2) Acrylsäure (AS), Methacrylsäure (MAS), Crotonsäure (CS), Dimethylacrylamid (DMAA), 10-Undecensäure (UDS), 4-Pentensäure (PS), Zimtsäure (ZS), Maleinsäure (MS) oder Maleinsäureanhydrid (MSA), Fumarsäure, 3-Butensäure, 5-Hexensäure, 6-Heptensäure, 7-Octensäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Itaconsäure.

40

b3) R^1, R^2, R^3 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_6 -Aryl, C_7 - C_{10} -Alkylaryl
 R^4 einen Rest der allgemeinen Formel IV bedeutet

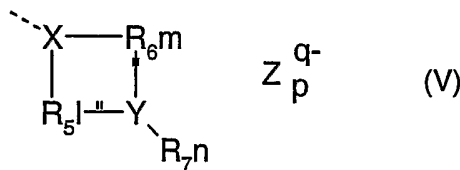


5 R^5 C_1 - C_8 -Alkyl
 n eine ganze Zahl zwischen 0 und 4
 m, l 0 oder 1 bedeutet
 R^6 C_1 - C_4 -Alkyl
 R^7 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl und
 X $N(R_1)(R_2)$ oder Halogen bedeutet.

10

Bevorzugt bedeutet b3) 4-Vinylbenzylchlorid (VBC), 4-Aminostyrol, 3-N,N-Dimethylaminostyrol, 3-N,N-Diethylaminostyrol, 3-N,N-Diphenylaminostyrol, 4-N,N-Dimethylaminostyrol, 4-N,N-Diethylaminostyrol, 4-N,N-Diphenylaminostyrol.

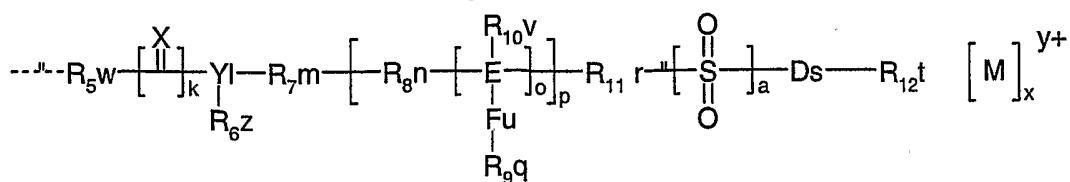
15 b4) R^1, R^2, R^3 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_6 -Aryl, C_7 - C_{10} -Alkylaryl
 R^4 einen Rest der allgemeinen Formel V bedeutet



20 X, Y O, N, S
 R^5, R^6 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkenyl
 l, m eine ganze Zahl zwischen 0 und 4
 n eine ganze Zahl zwischen 0 und 2
 R^7 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl
 Z Sulfat, Hydrogensulfat, Chlorid, Bromid, Iodid, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat
 25 p 0, 1/3, 1/2, 1 und
 q eine ganze Zahl zwischen 0 und 3 bedeutet.

30 Bevorzugt bedeutet b4) Vinylimidazol (VI) oder quaterniertes Vinylimidazol (QVI), 2-Methylvinylimidazol, 4-Methylvinylimidazol, 5-Methylvinylimidazol oder deren quaternierten Derivate. Insbesondere bevorzugt wird ein Terpolymer unter Verwendung von Vinylimidazol, quaterniertem Vinylimidazol oder N-Vinyl-1-methylimidazol, N-Vinyl-4-Vinyl-5-methylimidazol oder deren quaternierte Derivate.

- b5) R^1, R^2, R^3 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_6 -Aryl, C_7 - C_{10} -Alkylaryl, oder einen Rest der allgemeinen Formel VI bedeutet
 R^4 einen Rest der allgemeinen Formel VI



(VI)

- 5
 R^5, R^7, R^8, R^{11} C_1 - C_6 -Alkyl, C_6 -Aryl, C_7 - C_{10} -Alkylaryl
 R^6, R^{12} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_6 -Aryl
 R^9, R^{10} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_6 -Aryl, C_7 - C_{10} -Alkylaryl
X O
10 E, F, Y, D O, N, S
M ein Element der Gruppe 1, 2 oder 13 des Periodensystems
a, k, l, s die Zahl 0 oder 1
m, n, r, w eine ganze Zahl zwischen 0 und 10
o eine ganze Zahl zwischen 0 und 3
15 p eine ganze Zahl zwischen 0 und 20
q, t, u, v, z eine Zahl zwischen 0 und 2
x 0, 1/3, 1/2, 1 und
y eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 bedeutet, mit der Maßgabe,
das mindestens ein Rest R^1, R^2, R^3 und R^4 , maximal aber 2
20 Reste die allgemeine Formel VI bedeuten.

Bevorzugt bedeutet b5) Vinylamin (VAm), 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure (AMPS), Methacrylsäureamidopropyl-dimethyl-ammoniumpropylsulfobetaine (SPP), Acrylsäure-(3-sulfopropyl)ester-Kaliumsalz (SPA), Itakonsäure-bis-(3-sulfopropyl)-
25 ester-Di-Kalium-Salz (SPI), Methacrylsäure-(3-sulfopropyl)-ester-Kaliumsalz (SPM), Natrium-3-allyloxy-2-hydroxypropan-1-sulfonat (SPA), Vinylbenzolsulfonsäure (VBS), Vinylsulfonsäure (VS), 2-Acrylamido-2-methylethan-sulfonsäure, Methacrylsäureamidoethyl-dimethyl-ammoniumpropylsulfobetaine, Methacrylsäureamidoethyl-dimethyl-ammoniumethylsulfobetaine, Acrylsäure-(3-sulfopropyl)ester-Natriumsalz, Acrylsäure-
30 (3-sulfoethyl)ester-Kaliumsalz, Acrylsäure-(3-sulfoethyl)ester-Natriumsalz, Itakonsäure-bis-(3-sulfopropyl)-ester-Di-Natrium-Salz, Itakonsäure-bis-(3-sulfoethyl)-ester-Di-Kalium-Salz, Itakonsäure-bis-(3-sulfoethyl)-ester-Di-Natrium-Salz, Methacrylsäure-(3-sulfoethyl)-ester-Kaliumsalz, Methacrylsäure-(3-sulfopropyl)-ester-Natriumsalz, Me-
35 thacrylsäure-(3-sulfoethyl)-ester-Natriumsalz, Kalium-3-allyloxy-2-hydroxypropan-1-sulfonat, Natrium-3-allyloxy-2-hydroxyethan-1-sulfonat, Kalium-3-allyloxy-2-hydroxyethan-1-sulfonat.

Der Anteil der Comonomere b) im Copolymerisat A liegt im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 25 Gew.-%.

5 Selbstverständlich können auch Mischungen aus zwei oder mehreren Comonomeren eingesetzt werden, solange die Summe der Anteile dieser Comonomere nicht 40 Gew.-% überschreitet.

10 Die Verwendung von N-Vinylpyrrolidon als Monomer a) und Vinylimidazol oder quaterniertem Vinylimidazol als Monomer b) liefert Polymere mit guten Eigenschaften. Vorteilhafterweise wird bei Verwendung von N-Vinylpyrrolidon als Monomer a) und Vinylimidazol oder quaterniertem Vinylimidazol als Monomer b) ein weiteres Monomer oder ein Gemisch weiterer Monomere, ausgewählt aus den Monomeren a) und/oder b), zur Copolymerisation eingesetzt.

15 Sofern nicht anders angegeben versteht man unter einem C₁-C₄-Alkylrest einen Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl oder einen tert.-Butylrest.

20 Unter einem C₁-C₆-Alkylrest versteht man Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, tert.-Butylrest, Pentyl, Hexyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1-Ethylmethylpropyl oder 1,2-Ethylmethylpropyl-Rest.

25 Unter einem C₁-C₁₅-Alkylrest versteht man Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, tert.-Butylrest, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1-Ethylmethylpropyl, 1,2-Ethylmethylpropyl sowie Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl oder deren Strukturisomere.

35 Unter einem C₆-C₁₀-Aryl-Rest versteht man Phenyl- und Naphthyl-Reste.

40 Unter einem C₇-C₁₄-Alkylaryl-Rest versteht man einfach und mehrfach Alkylsubstituierte Phenyl- und Naphthyl-Reste mit den C₁-C₈-Alkylresten Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, tert.-Butylrest, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1-Ethylmethylpropyl, 1,2-

Ethylmethylpropyl sowie Heptyl und Octyl, unter der Massgabe, dass die Summe der C-Atome 7 bis 14 ergibt.

5 Unter einem C₁-C₄-Alkenyl-Rest versteht man Vinyl, Allyl, 1-Methylvinyl, E-2-Propenyl, Z-2-Propenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, Z-1-Methyl-1-propenyl, E-1-Methyl-1-propenyl.

Unter einem Halogen versteht man Fluor, Chlor, Brom und Iod.

10 Unter Elementen der Gruppe 1 versteht man Lithium, Natrium oder Kalium.

Unter Elementen der Gruppe 2 versteht man Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium.

15 Unter Elementen der Gruppe 13 versteht man Aluminium, Gallium oder Indium.

Die monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren können in Form der freien Säure und - soweit vorhanden - der Anhydride oder in partiell oder in vollständig neutralisierter Form bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Zur Neutralisation verwendet man vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen, Ammoniak oder Amine, z.B. Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pottasche, Natriumhydrogencarbonat, Magnesiumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid, gasförmiges oder wässriges Ammoniak, Triethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin, Diethylentriamin, Aminomethylpropanol, 2-Amino-2-methylpropanol oder Tetraethylenpentamin.

25

Zusätzlich zu den erfindungsgemässen Copolymeren können die Membranen noch ein oder mehrere hydrophile Polymeren C ausgewählt aus der Gruppe der Polyvinylpyrrolidone, Polyethylenglykole, Polyglykolmonoester, Polyethylenglykolpropylenglykocopolymere, wasserlöslichen Cellulosederivate und der Polysorbate enthalten. Diese hydrophilen Polymere C können in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.% bei der Herstellung der Membranen eingesetzt werden. Die Gewichtsangaben beziehen sich auf die Gesamtmasse der eingesetzten Polymeren bei der Membranherstellung. Bevorzugt werden als Polymere C Polyvinylpyrrolidone eingesetzt.

35

Als weitere Komponente D können die erfindungsgemässen Membranen noch ein oder mehrere Polymere enthalten ausgewählt aus der Gruppe der Polysulfone wie Polysulfon, Polyethersulfone, Polyarylethersulfone, Polyarylsulfone, der Polycarbonate, Polyolefine, Polyimide, Polyketone, Polyetherketone, Polyetheretherketone, Polyester, Polyamide, Polyvinylchlorid, Polybutylenterephthalat, hydrophob modifizierte Acrylsäurepolymere, Polyether, Polyurethane, Polyurethancopolymere oder hydrophob modifizierte Polymere wie z. B. wasserunlösliche Cellulosederivate wie Celluloseacetate, Cellulo-

40

senitrate und Mischungen davon. Die Herstellung dieser Polymeren ist allgemein bekannt. Sie können bei der Herstellung der Membranen in Mengen von 50 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 97 Gew.-%, eingesetzt werden bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Polymeren. Bevorzugt werden Polysulfone, Polyamide oder Blends aus
5 Polysulfonen und Polyamiden eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Copolymere kann bei der Herstellung der Membranen in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, eingesetzt werden bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Polymeren.
10

Es versteht sich natürlich, dass die eingesetzten Mengen an Polymeren C, Polymeren D und des erfindungsgemässen Copolymers so ausgewählt werden, dass sich eine Summe von 100 Gew.% Polymeren bei der Herstellung der Membranen ergibt.

15 Bevorzugte Verwendung finden Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon mit Vinylamin, Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, 4-Pentensäure, 10-Undecensäure, Maleinsäureanhydrid, Glycidylmethacrylat oder 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls neue Copolymerisate erhältlich durch Polymerisation von

- a) 60 bis 99 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und
- b) 1 bis 40 Gew.-% 3-Allyloxy-2-hydroxypropan-1-sulfonat, dessen Salze,

25

Copolymere erhältlich durch Polymerisation von

- a) 60 bis 99 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und
- b) 1 bis 40 Gew.-% Itakonsäure-bis-(3-sulfopropyl)-ester, dessen Salze, und

30

Copolymere erhältlich durch Polymerisation von

- a) 60 bis 99 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und
- b) 1 bis 40 Gew.-% Methacrylsäureamidopropyl-dimethylammomoniumpropyl-sulfobetaine.

35

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind semipermeable Membrane enthaltend die erfindungsgemäßen Polymerisate.

40 Die Herstellung der Copolymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren, z.B. der Lösungs-, Fällungs-, Emulsions- oder umgekehrte Suspensionspolymerisation unter Ver-

wendung von Verbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden.

5 Die Polymerisationstemperaturen liegen üblicherweise in dem Bereich von 30 bis 200, vorzugsweise 40 bis 110°C.

10 Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Azo- und Peroxyverbindungen sowie die üblichen Redoxinitiatorsysteme, wie Kombinationen aus Wasserstoffperoxid und reduzierend wirkenden Verbindungen, z. B. Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und Hydrazin sowie Kombinationen von Wasserstoffperoxid oder organischen Peroxiden mit katalytischen Mengen von Metall, Metallsalzen oder Metallkomplexen.

15 Die Copolymeren A besitzen K-Werte von mindestens 20, vorzugsweise 25 bis 120, besonders bevorzugt 40 bis 110. Die K-Werte werden bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in wässriger oder alkoholischer oder Kochsalz-Lösung bei 25°C, bei Konzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich zwischen 0,1 % und 5 % liegen.

20 Das mittlere Molekulargewicht der erfindungsgemäß verwendeten Polymere A liegt im Bereich von 30000 bis 10000000, bevorzugt 35000 bis 2000000, besonders bevorzugt von 40000 bis 1500000.

25 Die erhaltenen Polymer-Dispersionen oder Lösungen können durch verschiedene Trocknungsverfahren wie z. B. Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung in Pulverform überführt werden, aus der sich durch Redispersieren oder Lösen in Wasser erneut eine wässrige Dispersion oder Lösung herstellen lässt.

30 Grundsätzlich eignen sich die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere zur Herstellung von verschiedensten benetzbaren Membrantypen wie mikroporösen Membranen, beispielsweise mikroporösen Hohlfasermembranen, homogenen Membranen, symmetrischen oder asymmetrischen Membranen oder Lösungsdiffusionsmembranen zur Stofftrennung. Bevorzugt lassen sich mikroporöse oder asymmetrische Membranen
35 herstellen. Die erfindungsgemässen Copolymere können aufgrund ihrer Film-bildenden Eigenschaften auch direkt zur Herstellung von Membranen wie Lösungsdiffusionsmembranen verwandt werden, insbesondere nach Vernetzung der Copolymeren im Film.

40 Ebenso ist die Herstellung von Filtervliesen oder Filterelementen durch Beschichtung von Faservliesen oder Textilgeweben mittels der erfindungsgemäßen Copolymere und gegebenenfalls weiteren hydrophilen Polymeren C und/oder hydrophoben Polymeren

D der oben genannten Auswahl möglich. Filterelemente können aus den erfindungsgemässen Polymeren dadurch hergestellt werden, dass die Polymere auf ein mehrdimensionales Vliesmaterial oder ein mehrdimensionales Gewebe aus Fasern aufgebracht werden in der Art, dass durch die Art der Beschichtung des Vlieses oder des Gewebes ein Material entsteht, das Filtereigenschaften zeigt, die denen einer Membran ähneln oder entsprechen. Dies kann auch dadurch erreicht werden, indem die Struktur des Vlieses oder des Gewebes so beschaffen ist, dass eine Filterwirkung besteht, wobei die Beschichtung mit den erfindungsgemässen Polymeren dazu dient, diese Filterwirkung durch Oberflächenbeschichtung wunschgemäss zu verändern, etwa die Affinität zu bestimmten Substanzen zu erhöhen oder zu erniedrigen. Weitere Verwendungsmöglichkeiten sind die Beschichtung von festen Substanzen wie Silica mit den gefundenen Copolymeren zur Verwendung z.B. als Filtermaterialien.

Erfindungsgemässe Membranen oder Filter können Anwendung finden bei der Filtration von Körperflüssigkeiten oder natürlichen oder synthetischen Flüssigkeiten, die in einen lebenden Organismus eingeführt werden sollen, zur Abtrennung von ungewünschten Substanzen. Solche Flüssigkeiten sind zum Beispiel Blut, künstlich hergestellte Blutersatzstoffe oder Lösungen zur Infusion wie spezielle Salz- und Nährlösungen.

Erfindungsgemässe Membranen oder Filter können auch eingesetzt werden, um biologische oder synthetische Flüssigkeiten von ungewünschten Substanzen zu befreien oder eine Trennung von Substanzen zu erreichen. Anwendungsbereiche dafür finden sich beispielweise im medizinisch-pharmazeutischen Bereich bei der Vorbereitung von Probenflüssigkeiten wie Blut, Urin etc. für analytische Zwecke oder bei der Vorbereitung von Lösungen oder Flüssigkeiten, die für analytische Zwecke im medizinisch-pharmazeutischen Bereich Verwendung finden, wie z. B. Salzlösungen.

Ebenfalls verwendet werden können die erfindungsgemässen Polymere zur Beschichtung von Oberflächen. Dazu können die Polymere als solche verwendet werden und zum Beispiel aus Lösung auf die betreffende Oberfläche aufgebracht werden. Auch eine Vernetzung der Polymeren vor oder nach dem Aufbringen auf die Oberfläche durch bekannte Vernetzungstechniken kann genutzt werden.

Möglich und von der Erfindung eingeschlossen sind selbstverständlich die Vernetzung der erfindungsgemässen Polymere nach bekannten Methoden. Dabei kann die Vernetzung bereits während der Polymerisation erfolgen, beispielweise durch Zugabe von Vernetzern. Bevorzugt ist jedoch die nachträgliche Vernetzung durch bekannte Methoden wie z. B. die Vernetzung mittels energiereicher Strahlung wie z. B. UV- oder Gamma-Strahlung oder die thermisch induzierte Vernetzung. Zur Verstärkung der Vernetzung können auch Hilfsstoffe eingesetzt werden wie thermisch oder durch UV-Strahlung etc. aktivierbare Vernetzer.

Eine weitere Verwendung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymeren zur Erhöhung der Löslichkeit von schwerlöslichen oder zur Kristallisation neigenden Substanzen in wässrigen oder organischen Medien. Die Verhinderung der Kristallisation
5 kann vielseitig genutzt werden, etwa bei der Erdölförderung zur Verhinderung der Bildung von Gashydraten in Pipelines oder zur Formulierung schwer löslicher, zur Kristallisation neigender Wirkstoffe im Pharma- oder Agro-Bereich.

Von der vorliegenden Erfindung eingeschlossen ist auch die Anbindung von Substanzen durch chemische Reaktion oder durch starke physikalische Wechselwirkungen mit den funktionellen Gruppen der Comonomere im Vinylpyrrolidon-Copolymer sowie die Nutzung der Eigenschaften der angebondenen Substanzen, so z.B. die Wirkung von angebondenen Enzymen.
10

Daneben sind auch weitere Einsatzmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Copolymere gegeben, z.B. als Membranen für technische Anwendungen, Oberflächenbeschichtung, Lösungsvermittler, Solubilisatoren, in der Kosmetik, für pharmazeutische Anwendungen, als Additive für Emulsionen oder Suspensionen, als Additive für Reaktivlacksysteme, als kinetische Gashydratinhibitoren etc.
15

20

Im allgemeinen werden für die Herstellung von Membranen oder Formkörpern die verschiedenen Komponenten in eine Lösung überführt, mit der dann auf geeignete Weise wie Gießen oder Spinnen die Formgebung erfolgt.

Die Herstellung der Membranen erfolgt auf an sich bekannte Weise, beispielsweise durch ein Phaseninversionsverfahren, wie es in der EP-A 082 433, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird, beschrieben ist.
25

Weiterhin können auch Hohlfasermembranen durch Extrusion und Fällung einer polymerisathaltigen Spinnlösung erhalten werden. Ein solches Verfahren ist zum Beispiel in der EP—A 168 783, auf die hiermit ebenfalls Bezug genommen wird, beschrieben.
30

Überraschenderweise zeigt sich, dass bei Verwendung der Copolymeren in Verbindung mit Ultrason® als Blend eine gleichbleibende oder sogar erhöhte Hydrophilie der Membranoberfläche sowie eine große Zahl an reaktiven Gruppen auf der Oberfläche detektiert werden kann. Gleichzeitig wird die Morphologie der porösen Membran nicht negativ beeinflusst.
35

Überraschenderweise weisen die hergestellten Copolymere auch eine gute Vernetzbarkeit und Haftung auf Oberflächen auf, so dass eine Oberflächenbeschichtung herstellbar ist. Auch der erfolgreiche Einsatz als Solubilisator für in wässrigen Systemen schlecht lösliche oder zur Kristallisation neigende Substanzen ist gegeben. Außerdem
40

zeigen die Copolymere auch eine gute Verträglichkeit in Polymeren, die für technische Membranen wie in Lösungsdiffusionsmembranen zur Stofftrennung eingesetzt werden können, wobei die Verwendung der Copolymere eine deutliche Verbesserung der Trenneigenschaften ermöglichte. Die Copolymere eignen sich aufgrund der Filmbil-

5 dung auch direkt zur Herstellung von Membranen ohne Zusatz weiterer Polymere, insbesondere nach Vernetzung der Copolymeren im Film.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren veranschaulichen, ohne es jedoch darauf zu beschränken.

10

Beispiele

Aufarbeitung von Copolymerlösungen, die Salze von aciden Comonomeren enthalten: Polymerlösungen werden vor dem gefriertrocknen mit Salzsäure (37%) auf einen pH-

15 Wert von 2 eingestellt.

Herstellen von Spinnlösungen:

Zusammensetzung:

20 7,5 % Copolymerisat
 12,5 % Polyethersulfon
 80,0 % N-Methylpyrrolidon

Komponenten werden unter Rühren bei 70 °C gelöst

25

K-Wert:

Viskosimeter : Schott, Typ I
Messbedingung : 25°C (±0,1°C)
Messlösung : 0,1 bis 1 g/100mL

30

Viskositätsmessung:

Meßsystem : Rotationsviskosimeter Brookfield, Typ DV II; Spindeltyp 4
Drehzahl: : 30 Umdrehungen pro Minute
Messbedingung : 25°C
35 Messlösung : Spinnlösung (7,5% Copolymer, 12,5% Polyethersulfon; 80,0 %
 N-Methylpyrrolidon)

Gaschromatographische Restmonomer Bestimmung

Säule: : DB WAX (0,5 µm, 30 m)
40 Trägergas : Helium
Fluss : 1 mL pro Minute
Starttemperatur : 140 °C

Endtemperatur : 240 °C
 Heizrate : 4 °C pro Minute
 Messbedingung : 1 g Polymerlösung mit 3,5 mL Standardlösung (1,2 mg Benzonitril/mL in 50%iger ethanolischer Lösung)

5 Injektionsvolumen: : 1 µL

Gefriertrocknung

Starttemperatur : - 40 °C
 Endtemperatur : 30 °C
 10 Zeitraum : 48 Stunden
 Vakuum : < 200 mTorr

Membranherstellung

Filmziehgerät

15 Spaltbreite : 150 µm
 Ziehgeschwindigkeit : 12,5 mm pro Sekunde
 Fällbad : VE – Wasser

20 Bestimmung der Funktionalität von Membranen mit aciden / basischen Copolymerisaten

Einwaage : 0,5 bis 1 g Membran (auf 0,1 mg genau)
 Zugabe : 50 mL 0,01 molare Salzsäure / Natronlauge
 Reaktionszeit : 16 Stunden
 Aufarbeitung : Filtrieren über Faltenfilter, 25 mL Filtrat zur Analytik verwendet
 25 Titroprozessor
 Geschwindigkeit : 0,1 mL/Minute

Herstellbeispiele für Copolymere

30 Beispiel 1: Vinylpyrrolidon / Acrylsäure 90:10
 1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge	Gehalt
Vorlage	Zulauf 1	40,00 g	100,00
	VE- Wasser	200,00 g	100,00
Zulauf 1	VE- Wasser	200,00 g	100,00
	Vinylpyrrolidon	180,00 g	100,00
	Natriumacrylat	53,30 g	37,500
Zulauf 2	Wako V 50	2,00 g	100,00
	VE- Wasser	120,00 g	100,00
Zulauf 3	VE- Wasser	75,00 g	100,00
	Salzsäure	25,00 g	37,000

Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 60°C aufgeheizt. Bei 60°C wurde Zulauf 1 in 2 Stunden und Zulauf 2 in 3 Stunden zugegeben. Anschliessend wurde auf 75°C aufgeheizt und 3 Stunden nachpolymerisiert. Danach wurde Zulauf 3 zugegeben und 30 min gerührt.

5

Analytik:

Aussehen: gelb, mittelviskos

Feststoffgehalt: 25,3%

K-Wert: 72,5

10 Rest VP: -

Grenzviskosität: 0,9487 100mL/g

Funktionalität Membran 0,074 mEq/g

Beispiel 2: Vinylpyrrolidon / Acrylsäure 90:10

15

1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge	Gehalt %	Bemerkung
Initiator 1	tert.-Butylperoctoat	0,33 g	100,000	
	Essigsäureethylester	4,67 g	100,000	
Initiator 2	tert.-Butylperoctoat	1,00 g	100,000	
	Essigsäureethylester	4,00 g	100,000	
Vorlage	Essigsäureethylester	164,00 g	100,000	
	Lutonal A 50	2,00 g	40,000	(in Essigsäurebutylester)
Zulauf 1	Essigsäureethylester	78,00 g	100,000	
	Vinylpyrrolidon	180,00 g	100,000	
Zulauf 2	Essigsäureethylester	100,00 g	100,000	
	Acrylsäure	20,00 g	100,000	
Zulauf 3	Initiator 1	1,00 ml	100,000	
Zulauf 4	Initiator 1	1,00 ml	100,000	
Zulauf 5	Initiator 2	1,00 ml	100,000	
Zulauf 6	Initiator 2	1,00 ml	100,000	
Zulauf 7	Initiator 2	1,00 ml	100,000	

20 Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 75 °c aufgeheizt. Dann wurde Zulauf 1 und 2 in 4 Stunden, Zulauf 3 auf einmal zugegeben. Nach jeweils einer weiteren Stunde wurde Zulauf 4, 5, 6 und 7 zugegeben. Anschließend wurde eine Stunde nachpolymerisiert, auf 90 °C erhitzt und eine weitere Stunde nachpolymerisiert.

25 Analytik:

Aussehen: feines weißes Pulver

K-Wert: 54,5

Rest VP: -

Grenzviskosität: 0,7821 100mL/g
 Funktionalität Membran 0,189 mEq/g

Beispiel3: Vinylpyrrolidon / Crotonsäure 90:10

5

1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge	Gehalt	Bemerkung
Initiator 1	VE- Wasser	100,00 ml	100,000	
	Wako V 50	5,00 g	100,000	
Vorlage	VE- Wasser	200,00 g	100,000	
	Crotonsäure	18,00 g	100,000	mit NaOH auf pH 8 einstellen
	Vinylpyrrolidon	60,00 g	100,000	
Zulauf 1	VE- Wasser	100,00 g	100,000	
	Crotonsäure	2,00 g	100,000	mit NaOH auf pH 8 einstellen
	Vinylpyrrolidon	120,00 g	100,000	
Zulauf 2	Initiator 1	1,00 ml	100,000	
Zulauf 3	Initiator 1	1,50 ml	100,000	
Zulauf 4	Initiator 1	1,50 ml	100,000	
Zulauf 5	Initiator 1	1,50 ml	100,000	
Zulauf 6	Initiator 1	40,00 ml	100,000	

- 10 Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 70 °C aufgeheizt. Bei 60 °C wurde Zulauf 2 zugegeben und Zulauf 1 gestartet und in 3 Stunden zugegeben. Nach einer Stunde nach Beginn von Zulauf 1 wurde Zulauf 3 zugegeben, nach einer weiteren Stunde Zulauf 4, nach einer weiteren Stunde Zulauf 5. Anschließend wurde 1,5 Stunden nachpolymerisiert, Zulauf 6 zugegeben, auf 85 °C erhitzt und weitere zwei Stunden nachpolymerisiert.
- 15

Analytik:

Aussehen: gelb, mittelviskos

Feststoffgehalt: 29,3%

20 K-Wert: 55

Rest VP: 592 ppm

Grenzviskosität: 0,5589 100mL/g

Funktionalität Membran 0,035 mEq/g

25

Beispiel 4: Vinylpyrrolidon / Methacrylsäure 90:10

1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

5 Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge	Gehalt	Bemerkung
Initiator 1	VE- Wasser	100,00 ml	100,000	
	Wako V 50	5,00 g	100,000	
Vorlage	Vinylpyrrolidon	120,00 g	100,000	
	VE- Wasser	200,00 g	100,000	
Zulauf 1	VE- Wasser	200,00 g	100,000	
	Methacrylsäure	20,00 g	100,000	mit NaOH auf pH 9
	Vinylpyrrolidon	60,00 g	100,000	
Zulauf 2	Initiator 1	1,50 ml	100,000	
Zulauf 3	Initiator 1	1,50 ml	100,000	
Zulauf 4	Initiator 1	1,50 ml	100,000	
Zulauf 5	Initiator 1	1,50 ml	100,000	
Zulauf 6	Initiator 1	30,00 ml	100,000	

Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 70 °C aufgeheizt. Zulauf 2 wurde zugegeben und Zulauf 1 gestartet und in 3 Stunden zugegeben. Nach einer Stunde nach Beginn von Zulauf 1 wurde Zulauf 3 zugegeben, nach einer weiteren Stunde Zulauf 4, nach einer weiteren Stunde Zulauf 5. Anschließend wurde 1,5 Stunden nachpolymerisiert, Zulauf 6 zugegeben, auf 85 °C erhitzt und weitere zwei Stunden nachpolymerisiert.

Analytik:

Aussehen: gelb, mittelviskos
 15 Feststoffgehalt: 26,0%
 K-Wert: 97,0
 Rest VP: 54 ppm
 Grenzviskosität: 1,089 100mL/g
 Funktionalität Membran 0,138 mEq/g

20

Beispiel 5: Vinylpyrrolidon / Methacrylsäure 90:10

1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

5 Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge	Gehalt %	Bemerkung
Initiator 1	VE- Wasser	50,00 ml	100,000	
	Wako V 50	2,50 g	100,000	
Vorlage	VE- Wasser	250,00 g	100,000	
	Vinylpyrrolidon	120,00 g	100,000	
Zulauf 1	VE- Wasser	100,00 g	100,000	
	Methacrylsäure	20,00 g	100,000	mit NaOH auf pH 9 einstellen
	Vinylpyrrolidon	60,00 g	100,000	
Zulauf 2	Initiator 1	1,00 ml	100,000	
Zulauf 3	Initiator 1	2,00 ml	100,000	
Zulauf 4	Initiator 1	4,00 ml	100,000	
Zulauf 5	Initiator 1	8,00 ml	100,000	
Zulauf 6	Initiator 1	35,00 ml	100,000	

Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 70 °C aufgeheizt. Zulauf 2 wurde zugegeben und Zulauf 1 gestartet und in 3 Stunden zugegeben. Nach einer Stunde nach Beginn von Zulauf 1 wurde Zulauf 3 zugegeben, nach einer weiteren Stunde Zulauf 4, nach einer weiteren Stunde Zulauf 5. Anschließend wurde 1,5 Stunden nachpolymerisiert, Zulauf 6 zugegeben, auf 85 °C erhitzt und weitere zwei Stunden nachpolymerisiert.

Analytik:

Aussehen: gelb, mittelviskos
 15 Feststoffgehalt: 29,7%
 K-Wert: 86,1
 Rest VP: 21 ppm
 Grenzviskosität: 1,009 100mL/g
 Funktionalität Membran 0,109 mEq/g

20

Beispiel 6: Vinylpyrrolidon / Maleinsäure 90:10

1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

5 Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge	Gehalt %	Bemerkung
Initiator 1	VE- Wasser	50,00 ml	100,000	
	Wako V 50	2,50 g	100,000	
Vorlage	VE- Wasser	200,00 g	100,000	
Zulauf 1	VE- Wasser	250,00 g	100,000	
	Maleinsäureanhydrid	20,00 g	100,000	mit NaOH auf pH 9
Zulauf 2	VE- Wasser	100,00 ml	100,000	
	Vinylpyrrolidon	180,00 g	100,000	
Zulauf 3	Initiator 1	1,00 ml	100,000	
Zulauf 4	Initiator 1	1,00 ml	100,000	
Zulauf 5	Initiator 1	1,50 ml	100,000	
Zulauf 6	Initiator 1	1,50 ml	100,000	
Zulauf 7	Initiator 1	40,00 ml	100,000	

- Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 70 °C aufgeheizt. Zulauf 3 wurde zugegeben und Zulauf 1 und 2 gestartet und in 3 Stunden zugegeben. Nach einer Stunde nach Beginn von Zulauf 1 und 2 wurde Zulauf 4 zugegeben, nach einer weiteren Stunde Zulauf 5, nach einer weiteren Stunde Zulauf 6. Anschließend wurde 1,5 Stunden nachpolymerisiert, Zulauf 7 zugegeben, auf 85 °C erhitzt und weitere zwei Stunden nachpolymerisiert. Aufgrund der hohen Viskosität wurde anschließend mit 200 ml Wasser verdünnt.

- 15 Analytik:
- Aussehen: gelb, mittelviskos
- Feststoffgehalt: 23,6%
- K-Wert: 101,3
- Rest VP: 31 ppm
- 20 Grenzviskosität: 1,1322 100mL/g
- Funktionalität Membran 0,149 mEq/g

Beispiel 7: Vinylpyrrolidon / Undecensäure 90:10

1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

5 Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge	Gehalt %
Initiator 1	VE- Wasser	50,00 ml	100,000
	Wako V. 50	2,50 g	100,000
Vorlage	VE- Wasser	200,00 g	100,000
Zulauf 1	VE- Wasser	100,00 g	100,000
	Vinylpyrrolidon	180,00 g	100,000
Zulauf 2	10-Undecensäure	20,00 g	100,000
	Ammoniakwasser	65,00 g	5,000
	VE- Wasser	30,00 g	100,000
Zulauf 3	Initiator 1	1,00 ml	100,000
Zulauf 4	Initiator 1	1,50 ml	100,000
Zulauf 5	Initiator 1	1,50 ml	100,000
Zulauf 6	Initiator 1	1,50 ml	100,000
Zulauf 7	Initiator 1	40,00 ml	100,000

Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 70 °C aufgeheizt. Zulauf 3 wurde zugegeben und Zulauf 1 und 2 gestartet und in 3 Stunden zugegeben. Nach einer Stunde nach Beginn von Zulauf 1 und 2 wurde Zulauf 4 zugegeben, nach weiteren 1,75 Stunden Zulauf 5, nach weiteren 2,5 Stunden Zulauf 6. Anschließend wurde 2 Stunden nachpolymerisiert, Zulauf 7 zugegeben, auf 85 °C erhitzt und weitere zwei Stunden nachpolymerisiert.

Analytik:

15 Aussehen: gelb, niederviskos
 Feststoffgehalt: 34,6%
 K-Wert: 56,1
 Rest VP: 884 ppm
 Grenzviskosität: 0,5529 100mL/g
 20 Funktionalität Membran 0,139 mEq/g

Beispiel 8: Vinylpyrrolidon / Undecensäure 80:20

1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

5 Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge	Gehalt	Bemerkung
Initiator 1	VE- Wasser	50,00 ml	100,00	
	Wako V 50	2,50 g	100,00	
Vorlage	VE- Wasser	200,00 g	100,00	
	Zulauf 1	100,00 g	100,00	
Zulauf 1	VE- Wasser	160,00 g	100,00	
	10-Undecensäure	40,00 g	100,00	mit NH ₄ OH auf pH 9 einstellen
	Vinylpyrrolidon	160,00 g	100,00	
Zulauf 2	Initiator 1	1,00 ml	100,00	
Zulauf 3	Initiator 1	1,50 ml	100,00	
Zulauf 4	Initiator 1	1,50 ml	100,00	
Zulauf 5	Initiator 1	1,50 ml	100,00	
Zulauf 6	Initiator 1	40,00 ml	100,00	

Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 70 °C aufgeheizt. Zulauf 2 wurde zugegeben und Zulauf 1 gestartet und in 3 Stunden zugegeben. Nach einer Stunde nach Beginn von Zulauf 1 wurde Zulauf 3 zugegeben, nach einer weiteren Stunde Zulauf 4, nach weiteren 1,5 Stunden Zulauf 5. Anschließend wurde 1 Stunde nachpolymerisiert, Zulauf 6 zugegeben, auf 85 °C erhitzt und weitere 2,5 Stunden nachpolymerisiert.

Analytik:

Aussehen: rot, niederviskos

15 Feststoffgehalt: 26,0%

K-Wert: 30,6

Rest VP: 30450 ppm

Grenzviskosität: -

Funktionalität Membran -

20

Beispiel 9: Vinylpyrrolidon / 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure - AMPS 90:10

1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

5 Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge	Gehalt	Bemerkung
Vorlage	VE- Wasser	100,00 g	100,00	
Zulauf 1	AMPS	20,00 g	100,00	
	VE- Wasser	300,00 g	100,00	AMPS lösen und mit Ammoniak auf pH 8
	Vinylpyrrolidon	180,00 g	100,00	
Zulauf 2	VE- Wasser	30,00 g	100,00	
Zulauf 2	Wako V 50	0,50 g	100,00	
Zulauf 3	VE- Wasser	5,00 g	100,00	
Zulauf 3	Wako V 50	0,50 g	100,00	

Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 70 °C aufgeheizt. Zulauf 1 und 2 wurden gestartet und in 3,5 Stunden zugegeben. Nach einer Stunde wurde Zulauf 3 zugegeben und 2 Stunden nachpolymerisiert. Aufgrund der hohen Lösungsviskosität wurde der Ansatz mit 100 ml Wasser verdünnt.

10

Analytik:

Aussehen: klar, hochviskos

Feststoffgehalt: 27,6%

15 K-Wert: 86,3

Rest VP: 15 ppm

Grenzviskosität: -

Funktionalität Membran 0,045 mEq/g

20

Beispiel 10: Vinylpyrrolidon / AMPS 80:20

1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

5 Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge		Gehalt	Bemerkung
Initiator 1	Wako V 50	2,50	g	100,000	
Initiator 1	VE- Wasser	50,00	ml	100,000	
Vorlage	VE- Wasser	250,00	g	100,000	
Zulauf 1	AMPS	40,00	g	100,000	
Zulauf 1	VE- Wasser	300,00	g	100,000	AMPS lösen und mit Ammoniak (5%) auf pH 8 stellen
Zulauf 1	Vinylpyrrolidon	160,00	g	100,000	
Zulauf 2	Initiator 1	1,00	ml	100,000	
Zulauf 3	Initiator 1	1,50	ml	100,000	
Zulauf 4	Initiator 1	1,50	ml	100,000	
Zulauf 5	Initiator 1	1,50	ml	100,000	
Zulauf 6	Initiator 1	1,50	ml	100,000	
Zulauf 7	Initiator 1	40,00	ml	100,000	

Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 70 °C aufgeheizt. Zulauf 2 wurde zugegeben und Zulauf 1 gestartet und in 3,5 Stunden zugegeben. 1,5 Stunden nach Beginn von Zulauf 1 wurde Zulauf 3 zugegeben, nach einer weiteren Stunde Zulauf 4, nach weiteren 1,5 Stunden Zulauf 5. Anschließend wurde 1,5 Stunden nachpolymerisiert, Zulauf 6 zugegeben, auf 85 °C erhitzt und weitere 2,5 Stunden nachpolymerisiert.

Analytik:

Aussehen: klar, hochviskos

15 Feststoffgehalt: 26,1%

K-Wert: 74,0

Rest VP: 75 ppm

Grenzviskosität: -

Funktionalität Membran 0,014 mEq/g

20

Beispiel 11: Vinylpyrrolidon / Acryläure-(3-sulfopropyl)-ester, Natriumsalz (SPA) 80:20

Apparatur: 1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

5 Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge	Gehalt %
Initiator 1	VE- Wasser	50,00 ml	100,000
	Wako V 50	2,50 g	100,000
Vorlage	VE- Wasser	260,00 g	100,000
	Zulauf 1	8,00 g	100,000
	Zulauf 2	2,00 g	100,000
Zulauf 1	VE- Wasser	100,00 g	100,000
	Vinylpyrrolidon	160,00 g	100,000
Zulauf 2	VE- Wasser	100,00 g	100,000
	Ammoniakwasser	0,40 g	5,000
	SPA	40,00 g	100,000
Zulauf 3	Initiator 1	1,00 ml	100,000
Zulauf 4	Initiator 1	1,50 ml	100,000
Zulauf 5	Initiator 1	1,50 ml	100,000
Zulauf 6	Initiator 1	1,50 ml	100,000
Zulauf 7	Initiator 1	40,00 ml	100,000

Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 70 °C aufgeheizt. Zulauf 3 wurde zugegeben und Zulauf 1 und 2 gestartet und in 3 Stunden zugegeben. Eine Stunde nach Beginn von Zulauf 1 wurde Zulauf 4 zugegeben, nach einer weiteren Stunde Zulauf 5, nach einer weiteren Stunde Zulauf 6. Anschließend wurde 1,5 Stunden nachpolymerisiert, Zulauf 7 zugegeben, auf 85 °C erhitzt und weitere 2 Stunden nachpolymerisiert.

Analytik:

Aussehen: klar, hochviskos
 15 Feststoffgehalt: 28,4%
 K-Wert: 83,4
 Rest VP: 35 ppm
 Grenzviskosität: -
 Funktionalität Membran 0,026 mEq/g

Beispiel 12: Vinylpyrrolidon / Itakonsäure-bis-(3-sulfopropyl)-ester, Kaliumsalz (SPI)
90:10

Apparatur: 1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

5

Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge	Gehalt
Initiator 1	VE- Wasser	50,00 ml	100,000
	Wako V 50	2,50 g	100,000
Vorlage	VE- Wasser	260,00 g	100,000
	Zulauf 1	9,00 g	100,000
	Zulauf 2	1,00 g	100,000
Zulauf 1	VE- Wasser	100,00 g	100,000
	Vinylpyrrolidon	180,00 g	100,000
Zulauf 2	VE- Wasser	120,00 g	100,000
	Ammoniakwasser	0,40 g	5,000
	SPI	20,00 g	100,000
Zulauf 3	Initiator 1	1,00 ml	100,000
Zulauf 4	Initiator 1	1,50 ml	100,000
Zulauf 5	Initiator 1	1,50 ml	100,000
Zulauf 6	Initiator 1	1,50 ml	100,000
Zulauf 7	Initiator 1	40,00 ml	100,000

Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 70 °C aufgeheizt. Zulauf 3 wurde zugegeben und Zulauf 1 und 2 gestartet und in 3 Stunden zugegeben. Eine Stunde nach Beginn von Zulauf 1 wurde Zulauf 4 zugegeben, nach einer weiteren Stunde Zulauf 5, nach einer weiteren Stunde Zulauf 6. Anschließend wurde 1,5 Stunden nachpolymerisiert, Zulauf 7 zugegeben, auf 85 °C erhitzt und weitere 2 Stunden nachpolymerisiert.

Analytik:

15 Aussehen: klar, mittelviskos
Feststoffgehalt: 27,7%
K-Wert: 71,0
Rest VP: 115 ppm
Grenzviskosität: -

20 Funktionalität Membran 0,016 mEq/g

Beispiel 13: Vinylpyrrolidon / 3-Allyloxy-2-hydroxypropan-1-sulfonat, Natriumsalz (SPAE) 90:10

Apparatur: 1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

5

Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge	Gehalt %
Initiator 1	VE- Wasser	50,00 ml	100,000
	Wako V 50	2,50 g	100,000
Vorlage	VE- Wasser	240,00 g	100,000
	Zulauf 1	9,00 g	100,000
	Zulauf 2	1,00 g	100,000
Zulauf 1	VE- Wasser	100,00 g	100,000
	Vinylpyrrolidon	180,00 g	100,000
Zulauf 2	SPAE	50,00 g	40,000
Zulauf 3	Initiator 1	1,00 ml	100,000
Zulauf 4	Initiator 1	1,50 ml	100,000
Zulauf 5	Initiator 1	1,50 ml	100,000
Zulauf 6	Initiator 1	1,50 ml	100,000
Zulauf 7	Initiator 1	40,00 ml	100,000

Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 70 °C aufgeheizt. Bei 60 °C wurde Zulauf 3 zugegeben und Zulauf 1 und 2 gestartet und in 3 Stunden zugegeben. Eine Stunde nach Beginn von Zulauf 1 wurde Zulauf 4 zugegeben, nach einer weiteren Stunde Zulauf 5, nach einer weiteren Stunde Zulauf 6. Anschließend wurde 1,5 Stunden nachpolymerisiert, Zulauf 7 zugegeben, auf 85 °C erhitzt und weitere 2 Stunden nachpolymerisiert.

Analytik:

15 Aussehen: klar, mittelviskos
 Feststoffgehalt: 30,6%
 K-Wert: 73,1
 Rest VP: 70 ppm
 Grenzviskosität: -

20 Funktionalität Membran 0,027 mEq/g

Beispiel 14: Vinylpyrrolidon / Vinylbenzolsulfonsäure (VBS) 80:20

Apparatur: 1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

5 Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge	Gehalt %
Initiator 1	VE- Wasser	50,00 ml	100,000
	Wako V 50	2,50 g	100,000
Vorlage	Vinylpyrrolidon	100,00 g	100,000
	VE- Wasser	200,00 g	100,000
Zulauf 1	VE- Wasser	250,00 g	100,000
	Na-Vinylbenzolsulfonat	44,80 g	100,000
	Vinylpyrrolidon	60,00 g	100,000
Zulauf 2	Initiator 1	1,00 ml	100,000
Zulauf 3	Initiator 1	1,50 ml	100,000
Zulauf 4	Initiator 1	1,50 ml	100,000
Zulauf 5	Initiator 1	1,50 ml	100,000
Zulauf 6	Initiator 1	30,00 ml	100,000

Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 70 °C aufgeheizt. Bei 60 °C wurde Zulauf 2 zugegeben und Zulauf 1 gestartet und in 3 Stunden zugegeben. Eine Stunde nach Beginn von Zulauf 1 wurde Zulauf 3 zugegeben, nach einer weiteren Stunde Zulauf 4, nach einer weiteren Stunde Zulauf 5. Anschließend wurde 1,5 Stunden nachpolymerisiert, Zulauf 6 zugegeben, auf 85 °C erhitzt und weitere 2 Stunden nachpolymerisiert.

Analytik:

15 Aussehen: klar, mittelviskos
 Feststoffgehalt: 29,5%
 K-Wert: 68,5
 Rest VP: 100 ppm
 Grenzviskosität: -
 20 Funktionalität Membran 0,038 mEq/g

Beispiel 15: Vinylpyrrolidon / Vinylsulfonsäure 90:10

Apparatur: 1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

5 Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge	Gehalt	Bemerkung
Initiator 1	VE- Wasser	100,00 ml	100,000	
	Wako V 50	5,00 g	100,000	
Vorlage	Ammoniakwasser	0,30 g	100,000	
	VE- Wasser	200,00 g	100,000	
Zulauf 1	VE- Wasser	200,00 g	100,000	
	Na-Vinylsulfonat	80,00 g	25,000	mit HCl auf auf pH 8 einstellen
	Vinylpyrrolidon	180,00 g	100,000	
Zulauf 2	Initiator 1	1,00 ml	100,000	
Zulauf 3	Initiator 1	1,50 ml	100,000	
Zulauf 4	Initiator 1	1,50 ml	100,000	
Zulauf 5	Initiator 1	1,50 ml	100,000	
Zulauf 6	Initiator 1	40,00 ml	100,000	

Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 70 °C aufgeheizt. Bei 60 °C wurde Zulauf 2 zugegeben und Zulauf 1 gestartet und in 3 Stunden zugegeben. Eine Stunde nach Beginn von Zulauf 1 wurde Zulauf 3 zugegeben, nach einer weiteren Stunde Zulauf 4, nach einer weiteren Stunde Zulauf 5. Anschließend wurde 1,5 Stunden nachpolymerisiert, Zulauf 6 zugegeben, auf 85 °C erhitzt und weitere 2 Stunden nachpolymerisiert.

Analytik:

- 15 Aussehen: schwach gelb, mittelviskos
 Feststoffgehalt: 32,7%
 K-Wert: 76,3
 Rest VP: 23 ppm
 Grenzviskosität: -
- 20 Funktionalität Membran - Ausbildung von Gelpartikeln

Beispiel 16: Vinylpyrrolidon / Methacrylsäureamidopropyl-dimethyl-ammoniumpropyl-sulfobetaine SPP 90:10

Apparatur: 1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

5

Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge	Gehalt %
Initiator 1	VE- Wasser	50,00 ml	100,000
	Wako V 50	2,50 g	100,000
Vorlage	VE- Wasser	170,00 g	100,000
	Zulauf 1	9,00 g	100,000
	Zulauf 2	1,00 g	100,000
Zulauf 1	VE- Wasser	100,00 g	100,000
	Vinylpyrrolidon	180,00 g	100,000
Zulauf 2	VE- Wasser	100,00 g	100,000
	Ammoniakwasser	0,40 g	5,000
	SPP	20,00 g	100,000
Zulauf 3	Initiator 1	1,00 ml	100,000
Zulauf 4	Initiator 1	1,50 ml	100,000
Zulauf 5	Initiator 1	1,50 ml	100,000
Zulauf 6	Initiator 1	1,50 ml	100,000
Zulauf 7	Initiator 1	40,00 ml	100,000

10 Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 70 °C aufgeheizt. Bei 60 °C wurde Zulauf 3 zugegeben und Zulauf 1 und 2 gestartet und in 3 Stunden zugegeben. Eine Stunde nach Beginn von Zulauf 1 wurde Zulauf 4 zugegeben, nach einer weiteren Stunde Zulauf 5, nach einer weiteren Stunde Zulauf 6. Anschließend wurde 1,5 Stunden nachpolymerisiert, Zulauf 7 zugegeben, auf 85 °C erhitzt und weitere 2 Stunden nachpolymerisiert. Aufgrund der hohen Lösungsviskosität wurde mit 200 ml Wasser verdünnt.

15

Analytik:

Aussehen: klar, hochviskos

Feststoffgehalt: 24,5%

K-Wert: 90,5

20 Rest VP: 13 ppm

Grenzviskosität: -

Funktionalität Membran - keine geeignete Methode für die Bestimmung

Beispiel 17: Vinylpyrrolidon / Glycidylmethacrylat GMA 90:10 Fällungspolymerisation

Apparatur: 1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

5 Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge	Gehalt	Bemerkung
Initiator 1	tert.-Butylperoctoat	0,33 g	100,00	
	Essigsäureethylester	4,67 g	100,00	
Initiator 2	tert.-Butylperoctoat	1,00 g	100,00	
	Essigsäureethylester	4,00 g	100,00	
Vorlage	Lutonal A 50	2,00 g	40,000	(in Essigsäurebutylester)
	Essigsäureethylester	164,00 g	100,00	
Zulauf 1	Essigsäureethylester	78,00 g	100,00	
	Vinylpyrrolidon	180,00 g	100,00	
Zulauf 2	Essigsäureethylester	100,00 g	100,00	
	Glycidylmethacrylat	20,00 g	100,00	
Zulauf 3	Initiator 1	1,00 ml	100,00	
Zulauf 4	Initiator 1	1,00 ml	100,00	
Zulauf 5	Initiator 2	1,00 ml	100,00	
Zulauf 6	Initiator 2	1,00 ml	100,00	
Zulauf 7	Initiator 1	1,00 ml	100,00	
Zulauf 8	Initiator 1	1,00 ml	100,00	

Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 75 °C aufgeheizt. Zulauf 3 wurde zugegeben und Zulauf 1 und 2 gestartet und in 4 Stunden zugegeben. Eine Stunde nach Beginn von Zulauf 1 wurde Zulauf 4 zugegeben, nach einer weiteren Stunde Zulauf 5, nach einer weiteren Stunde Zulauf 6, nach einer weiteren Stunde Zulauf 7, nach einer weiteren Stunde Zulauf 8. Anschließend wurde auf 90 °C erhitzt und eine Stunde nachpolymerisiert.

15 Es entstand eine viskoelastische, nicht mehr giessfähige Substanz.
Der erste Niederschlag trat nach 4 Stunden Polymerisationsdauer auf.

Analytik:

Aussehen: weiße gummiartige Substanz
20 K-Wert: 55,5
Grenzviskosität: -
Funktionalität Membran 0,163 mEq/g

Beispiel 18: Vinylpyrrolidon / Glycidylmethacrylat GMA 80:20
 Fällungspolymerisation

Fällungspolymerisation

Apparatur: 1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

5

Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge	Gehalt	Bemerkung
Initiator 1	Wako V59	2,50 g	100,000	
	Toluol	50,00 ml	100,000	
Vorlage	Vinylpyrrolidon	20,00 g	100,000	
	Toluol	200,00 g	100,000	
	Lutonal A 50	2,00 g	40,000	(in Essigsäurebutylester)
Zulauf 1	Toluol	80,00 g	100,000	
	Vinylpyrrolidon	140,00 g	100,000	
Zulauf 2	Toluol	60,00 g	100,000	
	Glycidylmethacrylat	40,00 g	100,000	
Zulauf 3	Initiator 1	1,00 ml	100,000	
Zulauf 4	Initiator 1	1,50 ml	100,000	
Zulauf 5	Initiator 2	1,50 ml	100,000	
Zulauf 6	Initiator 2	40,00 ml	100,000	
Zulauf 7	Initiator 2	3,00 ml	100,000	

10 Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 80 °C aufgeheizt. Bei 70 °C wurde Zulauf 3 zugegeben und Zulauf 1 und 2 gestartet und in 3 Stunden zugegeben. Eine Stunde nach Beginn von Zulauf 1 wurde Zulauf 4 zugegeben, nach einer weiteren Stunde Zulauf 5, nach einer weiteren Stunde Zulauf 6. Anschließend wurde 1,5 Stunden nachpolymerisiert, Zulauf 7 zugegeben, auf 95 °C erhitzt und weitere 2 Stunden nachpolymerisiert.

15 Analytik:

Aussehen: weiße Substanz

K-Wert: 31,5

Grenzviskosität: -

Funktionalität Membran 0,333 mEq/g

20

Beispiel 19: Vinylpyrrolidon / Hydroxyethylmethacrylat HEMA 80:20

Apparatur: 1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

5 Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge	Gehalt %
Vorlage	VE- Wasser	200,00 g	100,000
Zulauf 1	VE- Wasser	200,00 g	100,000
	Hydroxyethylmethacrylat	40,00 g	100,000
	Vinylpyrrolidon	160,00 g	100,000
Zulauf 2	Wako V 50	1,00 g	100,000
	VE- Wasser	20,00 g	100,000
Zulauf 3	VE- Wasser	5,00 g	100,000
	Wako V 50	1,00 g	100,000

Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 75 °C aufgeheizt. Zulauf 1 und 2 wurden gestartet und innerhalb von 2 bzw. 2,5 Stunden zugegeben. Anschließend wurde eine Stunde nachpolymerisiert, Zulauf 3 zugegeben und weitere 2 Stunden nachpolymerisiert.

10

Analytik:

Aussehen: trübe, mittelviskos

Feststoffgehalt: 29,5

K-Wert: 62,2

15 Rest VP 69 ppm

Grenzviskosität: -

Funktionalität Membran -

Beispiel 20: Vinylpyrrolidon / 4-Vinylbenzylchlorid VBC 90:10 Fällungspolymerisation

Apparatur: 1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

5 Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge	Gehalt %
Initiator 1	Wako V59	1,25 g	100,000
	Toluol	50,00 ml	100,000
Vorlage	Toluol	100,00 g	100,000
	Vinylpyrrolidon	9,00 g	100,000
	Vinylbenzylchlorid	1,10 g	90,000
Zulauf 1	Toluol	50,00 g	100,000
	Vinylbenzylchlorid	10,00 g	90,000
	Vinylpyrrolidon	81,00 g	100,000
Zulauf 2	Initiator 1	5,00 ml	100,000
Zulauf 3	Initiator 1	5,00 ml	100,000
Zulauf 4	Initiator 1	5,00 ml	100,000
Zulauf 5	Initiator 1	5,00 ml	100,000
Zulauf 6	Initiator 1	20,00 ml	100,000

- Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 80 °C aufgeheizt. Bei 70 °C wurde Zulauf 2 zugegeben und Zulauf 1 gestartet und in 3 Stunden zugegeben. Eine Stunde nach Beginn von Zulauf 1 wurde Zulauf 3 zugegeben, nach einer weiteren Stunde Zulauf 4, nach einer weiteren Stunde Zulauf 5. Anschließend wurde 1,5 Stunden nachpolymerisiert, Zulauf 6 zugegeben, auf 95 °C erhitzt und weitere 2,5 Stunden nachpolymerisiert.

Analytik:

- Aussehen: klare, gelbe Lösung
- 15 Feststoffgehalt: -
- K-Wert: -
- Grenzviskosität: -
- Funktionalität Membran

Beispiel 21: Vinylpyrrolidon / Vinylamin 80 / 20

Apparatur: 1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

5 Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge	Gehalt %
Vorlage	Wasser	935 g	100,000
	Vinylpyrrolidon	200 g	100,000
	Vinylformamid	50 g	100,000
Zulauf 1	Wasser	62,5 g	100,000
	Wako V 50	2,5 g	100,000
Zulauf 2	Ammoniakwasser	0,15 ml	25,000
Zulauf 3	Wasser	250 ml	100,000
Zulauf 4	Natronlauge	112,70 ml	25,000
Zulauf 5	Salzsäure	60 ml	32,000

Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 70 °C aufgeheizt, der pH überwacht. Bei 70 °C Innentemperatur wurde Zulauf 1 in 3 Stunden zugegeben. Der pH-Wert wurde kontrolliert und durch Zugabe von Zulauf 2 gesteuert (Anstieg von 6,2 auf 7,4). Es wurde 3
 10 Stunden bei 70°C nachpolymerisiert und anschließend mit Zulauf 3 verdünnt. Dann wurde auf 80°C aufheizt, Zulauf 4 in einer Stunde zugegeben und weitere 3 Stunden bei 80°C gerührt zur Hydrolyse von Vinylformamid zu Vinylamin. Aufgrund der hohen Lösungsviskosität wurde mit 500ml Wasser verdünnt und mit Zulauf 5 der pH-Wert auf 6,9 eingestellt. Das Produkt wurde nach Gefriertrocknung als Pulver erhalten.

15

Die Hydrolyse kann natürlich auch unterbleiben und das Vinylpyrrolidon/Vinylformamid-Copolymere isoliert werden.

Analytik:

20	Cl	7,3 %
	K-Wert	107
	Na	5,2 %
	Rest-Vinylformamid	5 ppm
	Rest-Vinylpyrrolidon	30 ppm
25	Wassergehalt	7,4 %

Beispiel 22: Vinylpyrrolidon / Vinylamin 90 / 10

Apparatur: 1L Reaktionsgefäß mit Ankerrührer

5 Fahrweise:

Zuordnung	Einsatzstoff	Menge	Gehalt %
Vorlage	Wasser	935 g	100,000
	Vinylpyrrolidon	225 g	100,000
	Vinylformamid	25 g	100,000
Zulauf 1	Wasser	62,5 g	100,000
	Wako V 50	2,5 g	100,000
Zulauf 2	Ammoniakwasser	0,15 ml	25,000
Zulauf 3	Wasser	250 ml	100,000
Zulauf 4	Natronlauge	112,70 ml	25,000
Zulauf 5	Salzsäure	60 ml	32,000

Die Vorlage wurde unter Stickstoff auf 70 °C aufgeheizt, der pH überwacht. Bei 70 °C Innentemperatur wurde Zulauf 1 in 3 Stunden zugegeben. Der pH-Wert wurde kontrolliert und durch Zugabe von Zulauf 2 gesteuert (Anstieg von 6,2 auf 7,4). Es wurde 3
 10 Stunden bei 70°C nachpolymerisiert und anschließend mit Zulauf 3 verdünnt. Dann wurde auf 80°C aufgeheizt, Zulauf 4 in einer Stunde zugegeben und weitere 3 Stunden bei 80°C gerührt zur Hydrolyse von Vinylformamid zu Vinylamin. Aufgrund der hohen Lösungsviskosität wurde mit 500ml Wasser verdünnt und mit Zulauf 5 der pH-Wert auf 6,9 eingestellt. Das Produkt wurde nach Gefriertrocknung als Pulver erhalten.

15

Die Hydrolyse kann natürlich auch unterbleiben und das Vinylpyrrolidon/Vinylformamid-Copolymere isoliert werden.

Analytik:

20	Cl	9 %
	K-Wert	89,3
	Na	5,2 %
	Rest-Vinylformamid	5 ppm
	Rest-Vinylpyrrolidon	19 ppm
25	Wassergehalt	10,1%

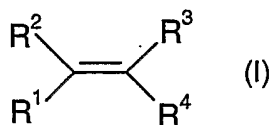
in Verbindung mit

- 5 c) gegebenenfalls ein oder mehreren hydrophilen Polymeren C oder Gemischen davon
d) sowie gegebenenfalls weiteren Polymeren D und Gemischen davon

zur Herstellung von Membranen.

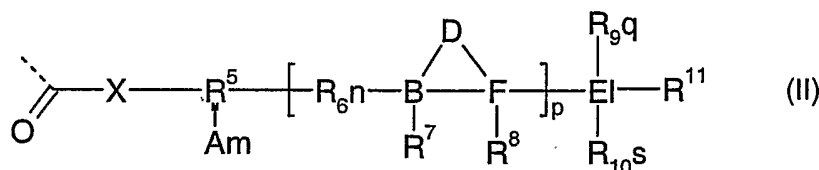
- 10 2. Verwendung der Copolymere gemäß Anspruch 1, zur Herstellung von Membranen für den medizinisch-pharmazeutischen Bereich.
3. Verwendung der Copolymere gemäß Anspruch 1, für Lösungsdiffusionsmembranen zur Stofftrennung.
- 15 4. Verwendung der Copolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei als weitere Polymere C ein oder mehrere hydrophile Polymere ausgewählt aus der Gruppe Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenglykol, Polyglykolmonoester, Polyethylenglykol-propylenglykol-copolymere, wasserlösliche Cellulosederivate oder Polysorbate eingesetzt werden.
- 20 5. Verwendung der Copolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei als weitere Polymere D, ein oder mehrere Polymere ausgewählt aus der Gruppe der Polysulfone wie Polysulfon, Polyethersulfone, Polyarylethersulfone, Polyarylsulfone, der Polycarbonate, Polyolefine, Polyimide, Polyketone, Polyetherketone, Polyetheretherketone, Polyester, Polyamide, Polyvinylchlorid, hydrophob modifizierte Acrylsäurepolymere, Polyether, Polyurethane, Polybutylenterephthalate, Polyurethancopolymere oder hydrophob modifizierte Polymere wie z. B. wasserunlösliche Cellulosederivate wie Celluloseacetate, Cellulosenitrate und Mischungen davon, eingesetzt werden.
- 25 6. Verwendung der Copolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei als Monomere b1), Monomere ausgewählt aus der Gruppe Glycidylmethacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat eingesetzt werden.
- 35 7. Verwendung der Copolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei als Monomere b2), Monomere ausgewählt aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Dimethylacrylamid, 10-Undecensäure, 4-Pentensäure, Fumarsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid eingesetzt werden.
- 40

8. Verwendung der Copolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei als Monomer b3) 4-Vinylbenzylchlorid, 3-N,N-Dimethylaminostyrol, 4-N,N-Dimethylaminostyrol, 3-N,N-Diethylaminostyrol, 4-N,N-Diethylaminostyrol, 3-N,N-Diphenylaminostyrol oder 4-N,N-Diphenylaminostyrol eingesetzt wird.
9. Verwendung der Copolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei als Monomere b4), Monomere ausgewählt aus der Gruppe Vinylimidazol oder quaternisiertes Vinylimidazol eingesetzt werden.
10. Verwendung der Copolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei als Monomere b5), Monomere ausgewählt aus der Gruppe 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Methacrylsäureamidopropyl-dimethylammonium-propylsulfobetaine, Acrylsäure-(3-sulfopropyl)ester-Kaliumsalz, Itakonsäure-bis-(3-sulfopropyl)-ester-di-Kaliumsalz, Methacrylsäure-(3-sulfopropyl)-ester-Kaliumsalz, Natrium-3-allyloxy-2-hydroxypropan-1-sulfonat, Vinylbenzolsulfonsäure oder Vinylsulfonsäure eingesetzt werden.
11. Verwendung der Copolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Copolymere Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon mit Vinylamin Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Glycidylmethacrylat oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure eingesetzt werden.
12. Membran oder Filterelement enthaltend mindestens ein Copolymer hergestellt durch Polymerisation aus
- a) 60 bis 99 Gew.-% mindestens eines Vinylactams oder N-Vinylamins, ausgewählt aus der Gruppe N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam oder N-Vinylformamid und
- b) 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines Monomeren der allgemeinen Formel I



wobei,

- b1) R^1, R^2, R^3 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_6 -Aryl, C_7 - C_{10} -Alkylaryl und R^4 die allgemeine Formel II



	bedeutet	
	X	Sauerstoff, NH, NR (mit R = R1)
	R ⁵	C ₁ -C ₆ -Alkyl, Phenyl,
	A	OH, NH ₂ , NR ₂ (mit R ₂ = R1)
5	R ⁶ , R ⁷ , R ⁸	Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl
	n	eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 bedeutet
	B, F	C, N
	D	C ₁ -C ₄ -Alkyl, O, NH
	p	eine ganze Zahl zwischen 0 und 15 bedeutet
10	E	N, O
	l, m	0 oder 1 bedeutet
	R ⁹ , R ¹⁰ , R ¹¹	Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₆ -C ₁₀ -Aryl, C ₇ -C ₁₀ -Alkylaryl und
	s, q	eine ganze Zahl zwischen 0 und 2 bedeutet.

15

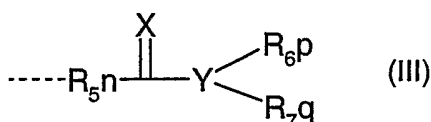
Für E = Stickstoff ist die Summe von s + q gleich 1 oder 2. Für E = Sauerstoff ist die Summe s+q gleich null.

20 Für E = Stickstoff und s + q = 2 werden die zur Ladungsneutralität benötigten Gegenionen ausgewählt unter Elementen der Gruppen 1, 2, oder 13 mit der Maßgabe, dass bei einem Element der Gruppe 1 auf einen Rest R₄, bei einem Element der Gruppe 2 auf zwei Reste R₄ und bei einem Element der Gruppe 13 auf drei Reste R₄ jeweils ein Element der jeweiligen Gruppe kommt.

25

b2) R¹, R², R³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₆-Aryl, C₇-C₁₀-Alkylaryl oder einen Rest der allgemeinen Formel III bedeutet

R⁴ einen Rest der allgemeinen Formel III



30

R⁶, R⁷ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₆-Aryl, C₇-C₁₀-Alkylaryl

X O, NH, NR (mit R= R6)

R⁵ C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₇-C₁₄-Alkylaryl

n eine ganze Zahl zwischen 0 und 15 bedeutet

Y O, N

35

R⁶, R⁷ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₆-Aryl, C₇-C₁₀-Alkylaryl

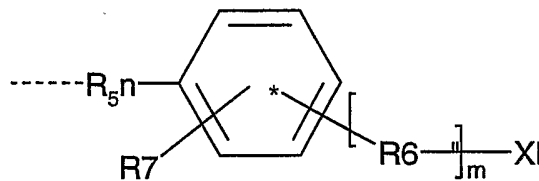
p, q eine ganze Zahl zwischen 0 und 2 bedeutet, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest aus R¹, R², R³ und R⁴, maximal aber zwei Reste die allgemeine Formel III bedeuten.

40

b3) R¹, R², R³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₆-Aryl, C₇-C₁₀-Alkylaryl

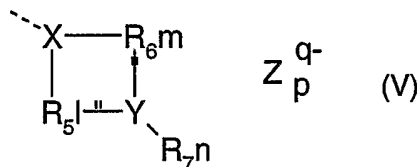
52

R⁴ einen Rest der allgemeinen Formel IV bedeutet



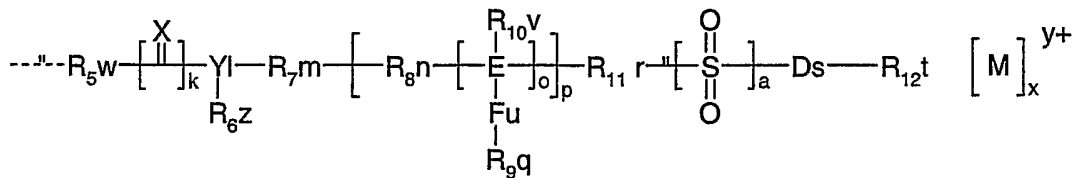
- 5 R⁵ C₁-C₈-Alkyl
- n eine ganze Zahl zwischen 0 und 4
- m, l 0 oder 1 bedeutet
- R⁶ C₁-C₄-Alkyl
- R⁷ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl und
- X N(R₁)(R₂) oder Halogen bedeutet.

10 b4) R¹, R², R³
R⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₆-Aryl, C₇-C₁₀-Alkylaryl
einen Rest der allgemeinen Formel V bedeutet



- 15 X, Y O, N, S
- R⁵, R⁶ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkenyl
- l, m eine ganze Zahl zwischen 0 und 4
- n eine ganze Zahl zwischen 0 und 2
- R⁷ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl
- Z Sulfat, Hydrogensulfat, Chlorid, Bromid, Iodid, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat
- 20 p 0, 1/3, 1/2, 1 und
- q eine ganze Zahl zwischen 0 und 3 bedeutet.

25 b5) R¹, R², R³
R⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₆-Aryl, C₇-C₁₀-Alkylaryl, oder
einen Rest der allgemeinen Formel VI bedeutet



(VI)

- R⁵, R⁷, R⁸, R¹¹ C₁-C₆-Alkyl, C₆-Aryl, C₇-C₁₀-Alkylaryl
- R⁶, R¹² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₆-Aryl

- | | | |
|----|----------------------------------|---|
| | R ⁹ , R ¹⁰ | Wasserstoff, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₆ -Aryl, C ₇ -C ₁₀ -Alkylaryl |
| | X | O |
| | E, F, Y, D | O, N, S |
| 5 | M | ein Element der Gruppe 1, 2 oder 13 des |
| | Periodensystems | |
| | a, k, l, s | die Zahl 0 oder 1 |
| | m, n, r, w | eine ganze Zahl zwischen 0 und 10 |
| | o | eine ganze Zahl zwischen 0 und 3 |
| | p | eine ganze Zahl zwischen 0 und 20 |
| 10 | q, t, u, v, z | eine Zahl zwischen 0 und 2 |
| | x | 0, 1/3, 1/2, 1 und |
| | y | eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 bedeutet, mit der Maßgabe, das mindestens ein Rest R ¹ , R ² , R ³ und R ⁴ , maximal aber 2 Reste die allgemeine Formel VI bedeuten, |
| 15 | | |
| | c) | gegebenenfalls ein oder mehrere hydrophile Polymere C oder Gemische davon |
| | d) | sowie gegebenenfalls weitere Polymere D oder Gemische davon. |
| 20 | | |
| | 13. | Membran, gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran eine Membran für den medizinisch-pharmazeutischen Bereich ist. |
| | 14. | Membran gemäß einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, |
| 25 | | dass die Membran zur Dialyse eingesetzt wird. |
| | 15. | Membran gemäss einem der Ansprüche 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran zur Filterung von Körperflüssigkeiten oder von Flüssigkeiten zur Infusion eingesetzt wird. |
| 30 | | |
| | 16. | Membran gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet dass die Membran zur Filterung von biologischen Flüssigkeiten im Rahmen von analytischen Trenn- und/oder Messtechniken eingesetzt wird. |
| 35 | 17. | Copolymere enthaltend |
| | a) | 60 bis 99 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und |
| | b) | 1 bis 40 Gew.-% 3-Allyloxy-2-hydroxypropan-1-sulfonat oder dessen Salzen. |
| 40 | 18. | Copolymere enthaltend |
| | a) | 60 bis 99 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und |

- b) 1 bis 40 Gew.-% Itakonsäure-bis-(3-sulfopropyl)-ester oder dessen Salzen.
19. Copolymere enthaltend
- 5 a) 60 bis 99 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und
b) 1 bis 40 Gew.-% Methacrylsäureamidopropyl-dimethyl-ammomonium-propylsulfobetaine.
- 10 20. Membran oder Filterelement gemäß Anspruch 12 erhältlich durch Beschichtung eines Vlieses oder eines mehrdimensionalen Gewebes aus Fasern.
21. Membran oder Filterelement gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet dass die Copolymeren vernetzt sind.