

(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  
7. Oktober 2010 (07.10.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2010/112372 A2

- (51) **Internationale Patentklassifikation:** Nicht klassifiziert
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2010/053756
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
23. März 2010 (23.03.2010)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
10 2009 002 130.2 2. April 2009 (02.04.2009) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** HÖLZL, Manfred [DE/DE]; Heiglhofstr. 121, 81377 München (DE). BORTENSCHLAGER, Martin [DE/DE]; Dachauer Str. 17, 85232 Bergkirchen (DE). HECHER, Susanne [DE/DE]; Winibaldstr. 27, 82515 Wolfratshausen (DE). SCHAUER, Felicitas [DE/DE]; Bahnhofstr. 14, 85653 Aying (DE).
- (74) **Anwälte:** SCHUDERER, Michael et al.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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 (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) **Title:** MEMBRANES BASED ON POLYVINYL ALCOHOL

(54) **Bezeichnung:** MEMBRANEN AUF BASIS VON POLYVINYLALKOHOL

(57) **Abstract:** The invention relates to the use of silane-modified polyvinyl alcohols for producing membranes, characterized in that the silane-modified polyvinyl alcohols can be obtained by a) radically initiated copolymerization of one or more vinyl esters from unbranched or branched carboxylic acids having 1 to 15 C-atoms and one or more ethylenically unsaturated silane compounds selected from the group comprising compounds of the general formulae  $CR_2=CR-B-Si(OR')_{3-n}(R'')_n$  (1), or  $CR_2=CRC(=O)-D-B-Si(OR')_{3-n}(R'')_n$  (2), wherein B is an aryl, heteroaryl or  $(CR_2)_m$  residue, wherein one or more non-neighboring  $CR_2$  groups can be replaced by heteroatoms as applicable, D is a heteroatom, R is a hydrogen atom, an alkyl or aryl residue or a heteroatom that is substituted as applicable by a hydrogen atom or an alkyl, aryl residue, OR' is an alkoxy, alkylcarboxy or arylcarboxy residue, R'' is an alkyl or aryl residue and n 0, 1 or 2 and in 0 to 15, and b) subsequent saponification of the silane-modified vinyl ester copolymerisate obtained in step a).

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Silan-modifizierten Polyvinylalkoholen zur Herstellung von Membranen, dadurch gekennzeichnet, dass die Silan-modifizierten Polyvinylalkohole erhältlich sind durch a) radikalisch initiierte Copolymerisation von einem oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen und einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Silan-Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Verbindungen der allgemeinen Formeln  $CR_2=CR-B-Si(OR')_{3-n}(R'')_n$  (1), oder  $CR_2=CRC(=O)-D-B-Si(OR')_{3-n}(R'')_n$  (2), wobei B für einen Aryl-, Heteroaryl- oder  $(CR_2)_m$ -Rest, in dem gegebenenfalls ein oder mehrere nicht benachbarte  $CR_2$ -Gruppen durch Heteroatome ersetzt sein können, D für ein Heteroatom, R für ein Wasserstoffatom, einen Alkyl- oder Aryl-Rest oder ein Heteroatom, das gegebenenfalls mit einem Wasserstoffatom oder einem Alkyl-, Aryl-Rest substituiert ist, OR' für einen Alkoxy-, Alkylcarboxy- oder Arylcarboxy-Rest, R'' für einen Alkyl- oder Aryl-Rest stehen und n 0, 1 oder 2 und in 0 bis 15 bedeuten, und b) anschließende Verseifung der in Schritt a) erhaltenen Silan-modifizierten Vinyvester-Copolymerisate.



WO 2010/112372 A2

**Membranen auf Basis von Polyvinylalkohol**

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polyvinylalkoholen zur Herstellung von Membranen, Verfahren zur Herstellung von Membranen sowie die damit erhältlichen Membranen und deren Verwendung für die Trennung von Gemischen.

Membranen sind poröse Feststoffe und finden Anwendung zur Trennung von Gemischen. Ein Vorteil von Membran-Trennverfahren ist, dass sie auch bei niedrigen Temperaturen, wie beispielsweise bei Raumtemperatur, durchgeführt werden können und somit im Vergleich zu thermischen Trennverfahren, wie Destillation, Sublimation oder Kristallisation, energetisch weniger aufwändig sind und das zu trennende Gemisch thermisch weniger belastet wird. Weiterhin können mit Hilfe von Membranen Trennungen erreicht werden, die mit thermischen Verfahren nicht möglich sind, weil beispielsweise das Vorliegen von Azeotropen eine destillative Trennung oder von isomorphen Kristallformen eine Trennung durch Umkristallisation ausschließen. Probleme bereiten allerdings Limitierungen hinsichtlich der Lebensdauer, der Trennleistung, der Durchflussraten wie auch der mechanischen Eigenschaften der Membranen sowie die mit ihrer Herstellung verbundenen Kosten.

Membranen auf Basis von Polyvinylalkoholen (PVA) bzw. Polyvinylacetaten (PVAc) sind bereits seit längerem bekannt. So werden PVA-Membranen für die Mikro- und Ultrafiltration eingesetzt (Chuang, Polymer, 2000, Volume 41, Seiten 5633 bis 5641). Die JP-A 3030820 beschreibt die Herstellung von syndiotaktischen Polyvinylalkoholen ausgehend von Vinylacetat und gegebenenfalls weiteren Monomeren wie Vinyloxytrimethylsilan und den Einsatz derartiger Polyvinylalkohole zur Herstellung von Membranen. Die EP-A 423949 empfiehlt den Einsatz von Membranen auf Basis von PVA für die Trennung von azeotropen Wasser/Ethanol-Gemischen. Eine derartige Trennung wird auch als Pervaporation bezeichnet. PVA ist auf Grund seines hydrophilen Polymergerüsts als Membranmaterial für die Trennung von Wasser-Gemischen besonders geeignet. So kann aus Wasser/Ethanol-Gemischen durch Einsatz von

Membran-Trennverfahren 99 Gew.-%iger Ethanol erhalten werden. Weiterhin zeichnet sich PVA durch eine geringe Proteinadsorptionstendenz aus, womit das sogenannte membrane fouling, d.h. die Ablagerung von organischen Verunreinigungen auf der Membran, verringert werden kann.

Die trennselektive PVA-Schicht kann sich auf einer porösen Trägerstruktur befinden oder PVA kann selber zu einer porösen Membran verarbeitet sein, beispielsweise mittels Phaseninversionsprozessen. So werden in der EP-A 96339 PVA-Membranen beschrieben, die auf poröse Polyacrylnitril-Trägerstrukturen aufgebracht werden. In der GB-A 1325227 werden poröse PVA-Membranen beschrieben, die nach dem Phaseninversionsprozesses hergestellt wurden.

Im Zuge der Herstellung der PVA-Membranen wird der hierfür eingesetzte Polyvinylalkohol im Allgemeinen vernetzt. Dies kann beispielsweise durch Acetalisierung mittels Dialdehyden, wie Glutaraldehyd, erfolgen. So erhältliche Membranen besitzen allerdings nur eine sehr eingeschränkte Stabilität, da entsprechende Acetale unter sauren wie basischen Bedingungen hydrolysiert werden können, wodurch die Anwendungsbreite entsprechender Membranen hinsichtlich der pH-Werte der zu trennenden Lösungen erheblich eingeschränkt wird. Alternativ kann die Vernetzung von Polyvinylalkohol mit Diisocyanaten oder Anhydriden, z.B. Maleinsäureanhydrid, erfolgen. Aber auch diese Vorgehensweise führt zu Membranen mit unzureichender Stabilität. Nachteilig ist auch, dass die vorgenannten Reagenzien zur Vernetzung giftig sind und großtechnisch nur mit aufwändigen Schutzmaßnahmen gehandhabt werden können. Darüberhinaus quellen die so erhältlichen PVA-Membrane bei Temperaturen über 70°C bzw. in Lösungen mit hohem Wassergehalten stark, wodurch die Stabilität, die Wasser-Flussrate und die Selektivität der PVA-Membranen beeinträchtigt werden.

Aber gerade bei Einsatz von Membranen für die Trennung von Gemischen mit hohem Wassergehalten lassen sich durch Anwendung von Temperaturen von über 70°C die Raum-Zeitausbeuten und die

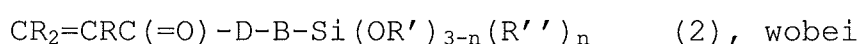
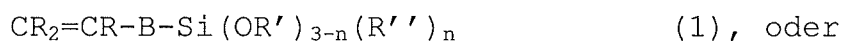
Prozesseffizienz steigern. Um dies zu ermöglichen, wird beispielsweise die Herstellung von PVA-Membranen durch Vernetzung von PVA mit Tetraethylorthosilikat empfohlen (Karin Kul, Applied Polymer Science, 2004, Volume 94, Seiten 1304 bis 1315).  
 5 Allerdings sind auch so erhältliche PVA-Membrane noch nicht hinreichend stabil gegenüber Hydrolyse. Zudem gestaltet sich die Herstellung der Membranen sehr aufwändig, da sich die einzelnen Edukte zur Herstellung der PVA-Membrane meist nicht mischen lassen, so dass eine Phasenseparation von PVA und des Silikats auftritt und schließlich Membrane mit inhomogener Zusammensetzung erhalten werden, die hinsichtlich ihres Quellverhaltens und ihrer Stabilität nicht befriedigend sind.  
 10

Es bestand daher die Aufgabe Membranen bereitzustellen, die die bekannten vorteilhaften Eigenschaften von Membranen auf Basis von Polyvinylalkohol aufweisen, nicht aber die vorgenannten Nachteile.  
 15

Überraschenderweise wurde diese Aufgabe mit Membranen auf Basis von Silan-modifizierten Polyvinylalkoholen gelöst, deren Herstellung ausgehend von einem oder mehreren Vinylestern und zusätzlich einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Silan-Verbindungen erfolgte, die mindestens eine Alkoxy-, Alkylcarboxy- oder Arylcarboxy-Gruppe tragen.  
 20

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Silan-modifizierten Polyvinylalkoholen zur Herstellung von Membranen, dadurch gekennzeichnet, dass die Silan-modifizierten Polyvinylalkohole erhältlich sind durch  
 25

a) radikalisch initiierte Copolymerisation von einem oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen und einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Silan-Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Verbindungen der allgemeinen Formeln  
 30



B für einen Aryl-, Heteroaryl- oder  $(CR_2)_m$ -Rest, in dem gegebenenfalls ein oder mehrere nicht benachbarte  $CR_2$ -Gruppen durch Heteroatome ersetzt sein können,

D für ein Heteroatom,

5 R für ein Wasserstoffatom, einen Alkyl- oder Aryl-Rest oder ein Heteroatom, das gegebenenfalls mit einem Wasserstoffatom oder einem Alkyl-, Aryl-Rest substituiert ist,

OR' für einen Alkoxy-, Alkylcarboxy- oder Arylcarboxy-Rest,

R'' für einen Alkyl- oder Aryl-Rest stehen und

10 n 0, 1 oder 2 und

m 0 bis 15 bedeuten, und

b) anschließende Verseifung der in Schritt a) erhaltenen Silan-modifizierten Vinylester-Copolymerisate.

15 Wesentlich für die vorliegende Erfindung ist, dass zur Herstellung der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole mindestens eine ethylenisch ungesättigte Silan-Verbindung mit mindestens einer OR'-Gruppe eingesetzt wird und die Siliziumatome der Silan-Einheiten vorzugsweise über Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen an  
20 die Polymerkette der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole gebunden sind.

Beispiele für geeignete Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat,  
25 Vinylpivalat und Vinylester von alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 15 C-Atomen, wie z.B. VeoVa9® und VeoVa10® (Firma Resolutions). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Zur Herstellung der Silan-modifizierten Vinylester-Copolymerisate in Schritt a) werden vorzugsweise 50 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 60 bis 99 Mol-% und am meisten bevorzugt 80 bis  
30 90 Mol-% Vinylester eingesetzt, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren in Schritt a).

35 In den ethylenisch ungesättigten Silan-Verbindungen sind bevorzugte Reste R Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere Wasserstoff oder Methyl-Reste. Bevorzugte Reste OR' sind Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Butyloxy- oder Ace-

toxy-Reste. Bevorzugte Reste R'' sind Alkyl- oder Arylreste mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Phenyl-Reste.

5 Beispiele für geeignete Aryl- oder Heteroaryl-Reste sind Phenyl- oder Imidazolreste. Beispiele für Heteroatome sind Sauerstoff, Schwefel oder N-R-Gruppen, wobei der Rest R die vorgenannten Bedeutungen annehmen kann.

10 Bevorzugte Werte für n sind 0 oder 1, der besonders bevorzugte Wert für n beträgt 0. Bevorzugte Werte für m sind 0 bis 3, der besonders bevorzugte Wert für m beträgt 0.

Beispiele für geeignete Silane sind Vinyltrimethoxysilan, Vinyl-  
15 nyldimethoxymethylsilan, Vinyltrimethoxymethylsilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltriisopropoxysilan, Vinyltriisopropoxymethylsilan, Vinyltrimethoxyisopropoxysilan, Vinyltributoxysilan, Vinyltributoxymethylsilan, Vinyltrimethylbutoxysilan, Vinyltriacetoxysilan,  
20 gamma-Acryl- bzw. gamma-Methacryloxyisopropyltrialkoxysilan, gamma-Methacryloxydimethyl(alkoxy)methylsilan, gamma-Methacryloxydimethyl(alkoxy)silan, alpha-Methacryloxydimethyl(alkoxy)silan, alpha-Methacryloxydimethyl(alkoxy)silan.

25 Bevorzugt sind Silan-Verbindungen der Formel (1). Besonders bevorzugte Silan-Verbindungen sind Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltriisopropoxysilan und Vinyltributoxysilan.

30 Vorzugsweise werden 0,1 bis 30 Mol.-%, besonders bevorzugt 5 bis 20 Mol.-% und am meisten bevorzugt 10 bis 20 Mol.-% Silan-Verbindungen eingesetzt, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren in Schritt a).

35 In Schritt a) können als weitere Monomere zusätzlich ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe umfassend Methacrylsäureester

und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Olefine, Diene, Vinylaromaten und Vinylhalogenide eingesetzt werden.

Beispiele für geeignete Monomere aus der Gruppe der Ester der  
5 Acrylsäure oder Methacrylsäure sind Ester von unverzweigten  
oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte  
Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat,  
Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacry-  
10 lat, Propylmethacrylat, n-, iso-, t-Butylacrylat, n-, iso-, t-  
Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat sowie Norbornylacrylat.  
Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-,  
iso, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat.  
Beispiele für geeignete Diene sind 1,3-Butadien und Isopren.  
Beispiele für geeignete Olefine sind Ethen und Propen. Beispie-  
15 le für geeignete Vinylaromaten sind Styrol und Vinyltoluol.  
Beispiele für geeignete Vinylhalogenide sind Vinylchlorid, Vi-  
nylidenchlorid oder Vinylfluorid, bevorzugt ist Vinylchlorid.

Der Anteil der weiteren Monomere beträgt vorzugsweise 0 bis 20  
20 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren in Schritt a).

Gegebenenfalls können noch Hilfsmonomere in einem Anteil von  
vorzugsweise 0,01 bis 20 Mol.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an  
Monomeren in Schritt a), enthalten sein. Beispiele sind ethyle-  
25 nisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren. Bevorzugt sind  
Crotonsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Malein-  
säure. Weitere Beispiele sind ethylenisch ungesättigte Carbon-  
säureamide und -nitrile, vorzugsweise N-Vinylformamid, Acryla-  
mid und Acrylnitril. Weiterhin bevorzugt sind auch cyclische  
30 Amide, wie z.B. N-Vinylpyrrolidon, Mono- und Diester der Fumar-  
säure und Maleinsäure wie z.B. Diethyl-, Diisopropylester und  
Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw.  
deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-me-  
thyl-propansulfonsäure. Weitere Monomere schließen ebenfalls  
35 auch kationische Monomere, wie z.B. Diallylammoniumchlorid  
(DADMAC), 3-Trimethylammoniumpropyl(meth)acrylamidchlorid  
(MAPTAC) und 2-Trimethylammoniummethyl(meth)acrylatchlorid. Wei-  
tere geeignete Hilfsmonomere schließen Vinylether, Vinylketone,

weiter vinylaromatische Verbindungen mit gegebenenfalls enthaltenen Heteroatomen. Weiter ebenfalls bevorzugte Hilfsmonomere sind funktionalisierte (Meth)acrylate, insbesondere epoxifunktionelle wie z.B. Glycidylacrylate, Glycidylmethacrylate, Allylglycidether, Vinylglycidether oder Hydroxyalkyl-funktionelle wie Hydroxyethyl(meth)acrylat oder substituierte oder unsubstituierte Aminoalkyl(meth)acrylate. Ebenfalls bevorzugt sind nachvernetzende Comonomere wie z.B. Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamat, Alkylether wie z.B. Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, sowie des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats. Weitere geeignete Hilfsmonomere sind mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat, Butandioldiacrylat und Triallylcyanurat.

Die Silan-modifizierten Vinylester-Copolymerisate sind nach gängigen Polymerisationsverfahren zugänglich, wie beispielsweise in der DE-A 10140131 oder der DE-A 102004026609 beschrieben. Bevorzugt findet die Polymerisation in Substanz, in Suspension, in Emulsion oder besonders bevorzugt in Lösungsmitteln statt. Für die Lösungsmittelpolymerisation bevorzugte organische Lösungsmittel sind Ester, wie Essigsäuremethylester und Essigsäureethylester, oder besonders bevorzugt Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- bzw. iso-Propanol, n- bzw. t-Butanol.

Die Verseifung in Schritt b), auch unter dem Begriff Hydrolyse bekannt, erfolgt in an sich bekannter Weise z.B. nach dem Band- oder Kneterverfahren, im alkalischen oder sauren durch Zugabe von Säure oder Base. Bevorzugt findet die Verseifung im basischen statt, z.B. durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkali-Hydroxiden oder Alkoholaten, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriummethanolat oder Lithiummethanolat. Besonders bevorzugt ist die Verseifung mit Lithiummethanolat oder Natriumhydroxid. Vorzugsweise wird die Verseifung in einem Lösungsmittel durchgeführt, insbesondere in Wasser, in einem oder mehreren Alkoholen oder einem Gemisch aus Wasser und einem oder meh-

reren Alkoholen. Üblicherweise wird die Base in einer Menge von 1 bis 10 Mol-% bezogen auf die Ester-Einheiten des Silan-modifizierten Vinylester-Copolymerisats eingesetzt. Die Verseifung erfolgt bevorzugt bei Temperaturen zwischen 20 und 90°C.

5 Nach der Hydrolyse kann das Lösungsmittel abdestilliert werden und der Silan-modifizierte Polyvinylalkohol in Form eines Pulvers erhalten werden. Weiterhin kann aber auch der Silan-modifizierte Polyvinylalkohol entweder in dem oder den Lösungsmitteln der Verseifung weiterverarbeitet werden. Es kann aber auch ein Lö-

10 sungsmittelaustausch erfolgen, indem sukzessive ein zweites Lösungsmittel, bevorzugt Wasser, zugegeben wird, während das erste Lösungsmittel abdestilliert wird, wobei Lösungen des Silan-modifizierten Polyvinylalkohols im zweiten Lösungsmittel, oder in Mischungen daraus, erhalten werden.

15

Als vollverseifte Silan-modifizierte Vinylester-Copolymerisate bezeichnet man dabei solche Polymerisate, deren Hydrolysegrad mehr als 96 Mol-% beträgt. Der Hydrolysegrad gibt dabei den Anteil der Vinylester-Einheiten der Silan-modifizierten Vinylester-Copolymerisate an, die im Zuge der Verseifung in Vinylalkohol-Einheiten überführt wurden. Als teilverseifte Silan-

20 modifizierte Vinylester-Copolymerisate sind solche zu verstehen, die einen Hydrolysegrad von mehr als 20 Mol-% und weniger als 96 Mol-% haben. Die teil- oder vollverseiften Silan-

25 modifizierten Vinylester-Copolymerisate haben vorzugsweise einen Hydrolysegrad von 50 Mol-% bis 99,99 Mol-%, besonders bevorzugt von 70 bis 99,99 Mol-%, am meisten bevorzugt von 90 bis 99,99 Mol-%.

30 In Schritt b) werden vorzugsweise  $\leq 90\%$ , besonders bevorzugt  $\leq 80\%$ , ganz besonders bevorzugt  $\leq 70\%$  und am meisten bevorzugt  $\leq 50\%$  der hydrolysierbaren Siliziumbindungen der Silan-Einheiten der Silan-modifizierten Vinylester-Copolymerisate hydrolysiert, bezogen auf die Gesamtzahl der hydrolysierbaren Siliziumbindun-

35 gen der Silan-Verbindungen. Hydrolysierbare Siliziumbindungen sind erfindungsgemäß Si-OR'-Bindungen, durch deren Hydrolyse Si-OH Bindungen gebildet werden.

Die Viskosität der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole (DIN 53015, Methode nach Höppler, 4 Gew.-%ig in Wasser, 20°C) beträgt zwischen 1 mPa bis 1200 mPa, bevorzugt zwischen 1 mPa bis 100 mPa, besonders bevorzugt zwischen 1 mPa bis 40 mPa. Der Polymerisationsgrad beträgt bevorzugt mindestens 35, bevorzugt mindestens 100, besonders bevorzugt mindestens 150.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Membranen werden die Silan-modifizierten Polyvinylalkohole vorzugsweise in Form von Lösungen in einem oder mehreren organischen und/oder in einem oder mehreren anorganischen Lösungsmitteln eingesetzt.

Bevorzugte organische Lösungsmittel sind hierfür Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Alkohole, Ketone, Säuren, Ester, Stickstoff-haltige Lösungsmittel und Schwefel-haltige Lösungsmittel.

Beispiele für geeignete Kohlenwasserstoffe sind Pentan, Hexan, Dimethylbutan, Heptan, 1-Hexen, 1,5-Hexadien, Cyclohexan, Terpentin, Benzol, Isopropylbenzol, Xylol, Toluol, Naphthalin, sowie Terahydronaphthalin. Beispiele für geeignete halogenierte Kohlenwasserstoffe sind Fluoroform, Perfluorheptan, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, Pentylchlorid, Bromoform, 1,2-Dibromethan, Methyliodid, Fluorbenzol, Chlorbenzol sowie 1,2-Dichlorbenzol. Beispiele für geeignete Ether sind Diethylether, Butylethylether, Anisol, Diphenylether, Ethylenoxid, Tetrahydrofuran, Furan sowie 1,4-Dioxan. Beispiele für geeignete Alkohole sind Methanol, Ethanol, iso-Propanol, Butanol, Octanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Ethylenglykol, Ethylenglycolmonomethylether, Propylenglycol, Butylglycol, Glycerol, Phenol sowie m-Kresol. Beispiele für geeignete Ketone sind Aceton, Diisobutylketon, Butan-2-on, Cyclohexanon sowie Acetophenon. Beispiele für geeignete Säuren sind Ameisensäure und Essigsäure. Beispiele für geeignete Ester sind Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, Essigsäurephenylester, Glyceroltriacetat, Oxalsäurediethylester, Dioctylsebacat, Benzoesäuremethylester, Phthalsäuredibutylester sowie Phosphorsäuretri-

kresylester. Beispiele für geeignete Stickstoff-haltige Lösungsmittel sind Nitromethan, Nitrobenzol, Butyronitril, Acetonitril, Benzonitril, Malononitril, Hexylamin, Aminoethanol, N,N-Diethylaminoethanol, Anilin, Pyridin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylformamid, N-Methylpiperazin sowie 3-Hydroxypropionitril. Beispiele für geeignete Schwefel-haltige Lösungsmittel sind Schwefelkohlenstoff, Methanthiol, Dimethylsulfon, Dimethylsulfoxid sowie Thiophen.

10 Beispiele für geeignete anorganische Lösungsmittel sind Wasser, Ammoniak, Hydrazin und Schwefeldioxid.

Vorzugsweise werden die Silan-modifizierte Polyvinylalkohole in Lösungsmittelgemischen, besonders bevorzugt in wässrigen Lösungsmittelgemischen gelöst. Beispiele für bevorzugte wässrige Lösungsmittelgemische sind Gemische von Wasser und einem oder mehreren Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Amine, Alkohole, Amide, Ether und Sulfoxide. Beispiele für besonders bevorzugte wässrige Lösungsmittelgemische sind Gemische von Wasser und einem oder mehreren Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend N-Methylpiperazin, Aminoethanol, N,N-Diethylaminoethanol, Dimethylformamid, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Tetrahydrofuran sowie Dimethylsulfoxid. Das Volumenverhältnis von Wasser zu den organischen Lösungsmitteln beträgt bei diesen Gemischen vorzugsweise 10:1 bis 1:10 und besonders bevorzugt 10:1 bis 6:4.

Am meisten bevorzugte Lösungsmittelgemische sind Gemische aus Wasser und N-Methylpiperazin sowie einem oder mehreren weiteren Lösungsmitteln ausgewählt aus der Gruppe umfassend Aminoethanol, N,N-Diethylaminoethanol, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Dimethylsulfoxid; Wasser und N,N-Diethylaminoethanol sowie einem oder mehreren weiteren Lösungsmitteln ausgewählt aus der Gruppe umfassend Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Dimethylsulfoxid; Wasser, Dimethylformamid sowie einem oder mehreren weiteren Lösungsmitteln ausgewählt aus der Gruppe umfassend Aminoethanol und Dimethylsulfoxid. Bevorzugte Mischungsverhältnisse der am meisten bevorzugten Lösungsmittelgemische aus Was-

ser, einem Lösungsmittel aus der Gruppe N-Methylpiperazin, N,N-Diethylaminoethanol und Dimethylformamid sowie einem weiteren der vorgenannten Lösungsmittel betragen 9:1:1 bis 1:2:3, besonders bevorzugt 4:1:1 bis 1:2:2 und am meisten bevorzugt 1:1:1.

5

Zur Herstellung der Lösungen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole in dem oder den vorgenannten Lösungsmitteln können das Lösungsmittel bzw. das Lösungsmittelgemisch beispielsweise vorgelegt und der Silan-modifizierten Polyvinylalkohol hinzugegeben werden. Vorzugsweise werden die Silan-modifizierten Polyvinylalkohole vorgelegt und das Lösungsmittel bzw. das Lösungsmittelgemisch hinzugegeben. Besonders bevorzugt werden die Silan-modifizierten Polyvinylalkohole vorgelegt, in einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln gelöst und anschließend mit Wasser versetzt. Das Auflösen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole in den Lösungsmitteln kann durch Erwärmen beschleunigt werden. Bevorzugt sind hierbei Temperaturen von 10 bis 160°C, besonders bevorzugt von 30 bis 100°C und am meisten bevorzugt von 40 bis 80°C.

10  
15  
20

Die Lösungen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole haben einen Gehalt an Silan-modifizierten Polyvinylalkoholen von vorzugsweise 1 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 30 Gew.-% und am meisten bevorzugt von 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf des Gewicht der Lösungen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole.

25

Die Lösungen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole können ein oder mehrere weitere Additive enthalten, wie beispielsweise anorganische Salze oder organische Polymere. Beispiele für geeignete anorganische Salze sind Erd-/Alkali-Halogen, Zink- oder Cadmium-Salze, insbesondere LiF, NaF, KF, LiCl, NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> oder CdCl<sub>2</sub>. Als organische Polymere werden vorzugsweise wasserlösliche Polymere eingesetzt, wie beispielsweise Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polypropylenethylenglykole, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylalkohole oder sulfonierte Polystyrole. Mit diesen Additiven kann die Hydrophilie bzw. die Hydrophobie der Membran beeinflusst werden.

30  
35

Die Additive sind in den Lösungen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole vorzugsweise zu 0,01 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% und am meisten bevorzugt zu 1 bis 5 Gew.-% enthalten, bezogen auf des Gewicht der Lösungen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole. Bevorzugte Lösungen enthalten Erd-/Alkali-Halogenide, insbesondere 2 Gew.-% LiCl, und Poly(vinyl pyrrolidon), insbesondere 3 Gew.-% Poly(vinyl pyrrolidon).

Die Lösungen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole können ein oder mehrere Zusatzmittel enthalten, wie beispielsweise Alkoxy-funktionelle Silane der allgemeinen Formeln (3) oder (4)

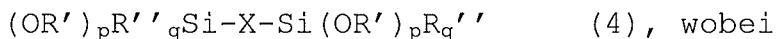


n für 1, 2, 3 oder 4,

m für 0, 1, 2 oder 3,

o für 0, 1, 2 oder 3 steht,

mit der Maßgabe, dass die Summe aus n, m und o 4 ergibt, oder



p für 1, 2 oder 3,

q für 0, 1 oder 2 steht,

mit der Maßgabe, dass die Summe aus p und q 3 ergibt, und wobei

OR' und R'' die bereits beschriebenen Bedeutungen haben und

Y eine OH-Funktion, eine gegebenenfalls mit Halogen-, Hydroxyl-, Amino-, Epoxy-, Phosphonate-, Thiol-, Carbamat-substituierte Kohlenstoffatomkette mit 1-18 C-Atomen bedeutet, wobei der Alkylrest durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder

NR-Gruppen unterbrochen sein kann, und

X eine Kohlenstoffatomkette mit 1-18 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR-Gruppen unterbrochen sein kann.

Beispiele für geeignete Alkoxy-funktionelle Silane der Formeln 3 und 4 umfassen Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-propoxysilan, Tetrabutoxysilan, Methyl-trimethoxysilan, Methyl-triethoxysilan, Ethyl-trimethoxysilan, Ethyl-triethoxysilan,

Propyl-trimethoxysilan, Propyl-triethoxysilan, Propyl-diethoxy-  
methylsilan, Propyl-dimethoxymethylsilan, Dimethyl-dimethoxy-  
silan, Dimethyl-diethoxysilan, Trimethyl-methoxysilan, Tri-  
methyl-ethoxysilan, Phenyl-trimethoxysilan, Phenyl-triethoxy-  
5 silan; aminofunktionelle Silane, wie z.B. Aminopropyl-trime-  
thoxysilan, Aminopropyl-triethoxysilan, Aminoethylaminopropyl-  
trimethoxysilan, Aminoethylaminopropyl-triethoxysilan, ortho-  
Aminophenyl-triethoxysilan, meta- Aminophenyl-triethoxysilan,  
para-Aminophenyl-triethoxysilan, ortho-Aminophenyl-trimethoxy-  
10 silan, meta- Aminophenyl-trimethoxysilan, para-Aminophenyl-tri-  
methoxysilan, Cyclohexylaminopropyl-trimethoxysilan, Cyclohexy-  
laminopropyl-trimethoxysilan, N,N-Dimethylaminopropyl-trime-  
thoxysilan, N,N-Dimethylaminopropyl-triethoxysilan, Aminome-  
thyl-trimethoxysilan, Aminomethyl-methyldimethoxysilan, Amino-  
15 methyl-dimethylmethoxysilan, Aminomethyl-triethoxysilan, Amino-  
methyl-methyldiethoxysilan, Aminomethyl-dimethylethoxysilan,  
Cyclohexylaminomethyl-trimethoxysilan, Anilinomethyl-trime-  
thoxysilan, N-Piperazinomethyl-trimethoxysilan, N-Piperazino-  
methyl-triethoxysilan, N-Piperazinomethyl-methyldimethoxysilan,  
20 N-Piperazinomethyl-methyldiethoxysilan, N-Piperazinomethyl-  
dimethylmethoxysilan, N-Piperazinomethyl-dimethylethoxysilan,  
N,N-Dimethylaminomethyl-trimethoxysilan, N-Benzimidazolyl-  
propyl-trimethoxysilan, N-Benzimidazolylpropyl-triethoxysilan,  
N-Imidazolyl-trimethoxysilan, N-Imidazolyl-triethoxysilan; epo-  
25 xyfunktionelle Silane, wie 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 3-  
Glycidoxypropyltriethoxysilan, 5,6-Epoxyhexyltrimethoxysilan,  
5,6-Epoxyhexyltriethoxysilan, 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl-  
trimethoxysilan oder 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltriethoxysi-  
lan; Chlorsilane, wie Chlormethyldimethylmethoxysilan, Chlor-  
30 methyldimethylethoxysilan, Chlormethyltrimethoxysilan, Chlor-  
methyldimethylethoxysilan, Chlormethylmethyldiethoxysilan,  
Chlormethyltriethoxysilan, Chlorpropyldimethylmethoxysilan,  
Chlorpropylmethyldimethoxysilan, Chlorpropyltrimethoxysilan,  
Chlorpropyldimethylethoxysilan, Chlorpropylmethyldiethoxysilan  
35 und Chlorpropyltriethoxysilan; isocyanat funktionelle Silane,  
wie z.B. Methyisocyanat-trimethoxysilan, Methyisocyanat-tri-  
ethoxysilan, Methyisocyanat-dimethoxymethylsilan, Methyisocya-  
nat-diethoxymethylsilan, Methyisocyanat-methoxydimethylsilan,

Methyisocyanat-ethoxydimethylsilan, Propylisocyanat-trimethoxy-  
silan, Propylisocyanat-triethoxysilan, Propylisocyanat-dime-  
thoxymethylsilan, Propylisocyanat-diethoxymethylsilan, Propyli-  
socyanat-methoxydimethylsilan) und Propylisocyanat-ethoxydime-  
5 thylsilan; Bisalkoxy- oder Bisacetoxysilane, wie Bis(trimethoxysilyl)methan, Bis(dimethoxymethylsilyl)methan, Bis(methoxydimethylsilyl)methan, Bis(triethoxysilyl)methan, Bis(diethoxymethylsilyl)methan, Bis(ethoxydimethylsilyl)methan, Bis(trimethoxysilyl)ethan, Bis(dimethoxymethylsilyl)ethan, Bis(methoxydimethylsilyl)ethan, Bis(triethoxysilyl)ethan, Bis(diethoxymethylsilyl)ethan, Bis(ethoxydimethylsilyl)ethan, Bis(trimethoxysilyl)octan, Bis(dimethoxymethylsilyl)octan, Bis(methoxydimethylsilyl)octan, Bis(triethoxysilyl)octan, Bis(diethoxymethylsilyl)octan, Bis(ethoxydimethylsilyl)octan, Bis(trimethoxysilylpropyl)amin, Bis(dimethoxymethylsilylpropyl)amin, Bis(methoxydimethylsilylpropyl)amin, Bis(triethoxysilylpropyl)amin, Bis(diethoxymethylsilylpropyl)amin und Bis(ethoxydimethylsilylpropyl)amin.

20 Die Zusatzmittel sind in den Lösungen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole vorzugsweise zu  $\leq 50$  Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-% und am meisten bevorzugt zu 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole, enthalten.

25

Die Lösungen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole können weitere gängige Hilfsmittel enthalten, wie beispielsweise Verlaufshilfsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Haftvermittler, Lichtschutzmittel, wie UV-Absorber und/oder Radikalfänger, Thixotropiermittel, Biozide, wie Fungizide oder Bakterizide, insbesondere Methylisothiazolone oder Benzisothiazolone, sowie weitere Fest- und Füllstoffe.

35 Gegebenenfalls enthalten die Lösungen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole ein oder mehrere Vernetzungskatalysatoren. Beispiele für geeignete Vernetzungskatalysatoren sind organische Zinnverbindungen, wie Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetylacetonat, Dibutylzinndiacetat oder

Dibutylzinndioctoat; organische Titanate, wie Titan(IV)isopropylat; Eisen(III)-Verbindungen, wie Eisen(III)-acetylacetonat; Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 5 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, N,N-Bis-(N,N-dimethyl-2-aminoethyl)-methylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylphenylamin; organische oder anorganische Brönstedtsäuren, wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Salzsäure, Phosphorsäure oder deren Mono- oder Diester, wie z.B. Butylphosphat, Isopropylphosphat, Dibutylphosphat; Säurechloride, wie Benzoylchlorid; organische oder anorganische Brönstedtbasen, wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak, Trialkylamine, wie z.B. Trimethylamin. Bevorzugt ist Salzsäure.

15 Vernetzungskatalysatoren werden vorzugsweise zu 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,01 bis 10 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf das Gewicht der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Flachmembranen erhältlich durch Auftragen einer oder mehrerer Lösungen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole auf ein Substrat sowie Trocknung und Vernetzung der aufgetragenen Silan-modifizierten Polyvinylalkohole.

25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von Flachmembranen durch Auftragen einer oder mehrerer Lösungen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole auf ein Substrat sowie Trocknung und Vernetzung der aufgetragenen Silan-modifizierten Polyvinylalkohole.

30

Die Substrate enthalten vorzugsweise ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe umfassend Metalle, Metalloxide, Polymere oder Glas. Die Substrate können dabei in Form von Platten, Folien, 35 gewobenen oder vorzugsweise nichtgewobenen Netzen oder besonders bevorzugt in Form von nichtgewobenen Vliesen eingesetzt werden.

Substrate auf Basis von Metall enthalten beispielsweise Titan, Eisen, Kupfer, Aluminium oder Legierungen enthaltend die vorgenannten Metalle. Substrate auf Basis von Metalloxiden enthalten beispielsweise Silicium-, Aluminium-, Zirkonium-, Titanoxide  
5 oder Mischungen dieser Metalloxide. Substrate auf Basis von Polymeren enthalten beispielsweise Polyamide, Polyimide, Polyetherimide, Polycarbonate, Polybenzimidazole, Polyethersulfone, Polyester, Polysulfone, Polytetrafluorethylene, Polyurethane, Polyvinylchloride, Celluloseacetate, Polyvinylidenfluoride, Polyetherglykole, Polyethylenterephthalat (PET), Polyaryletherketone, Polyacrylnitril, Polymethylmethacrylate, Polyphenylenoxide, Polycarbonate, Polyethylene oder Polypropylene. Bevorzugt sind hierbei Polymere mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von mindestens  $80^\circ\text{C}$ . Substrate auf Basis von Glas enthalten beispielsweise Quarzglas, Bleiglas, Floatglas oder Kalk-Natron-Glas.  
15

Bevorzugte Netz- oder Vlies-Substrate enthalten Glas-, Carbon-, Aramid-, Polyester-, Polyethylene-, Polypropylene-, Polyethylene/Polypropylene-Copolymer- oder Polyethylenterephthalat-Fasern.  
20

Die Schichtdicke der Substrate beträgt vorzugsweise  $\geq 1 \mu\text{m}$ , besonders bevorzugt  $\geq 50 \mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt  $\geq 100 \mu\text{m}$  und vorzugsweise  $\leq 2 \text{ mm}$ , besonders bevorzugt  $\leq 600 \mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt  $\leq 400 \mu\text{m}$ . Am meisten bevorzugte Bereiche für die Schichtdicke der Substrate sind die aus den vorgenannten Werten formulierbaren Bereiche.  
25

Die Substrate sind vorzugsweise porös. Poröse Substrate haben Porendurchmesser von vorzugsweise  $1 \text{ nm}$  bis  $5 \mu\text{m}$  und besonders bevorzugt von  $5 \text{ nm}$  bis  $500 \text{ nm}$ . Bei den porösen Substraten handelt es sich vorzugsweise um Polymere oder Metalloxide. Poröse Substrate haben vorzugsweise eine asymmetrische Porenstruktur, d.h. die Poren haben entlang des Querschnitts des porösen Substrats unterschiedliche Durchmesser. Als poröse Substrate sind Mikrofiltrations-, Ultrafiltrations- oder Nanofiltrationsmembranen besonders geeignet.  
30  
35

Besonders bevorzugte Substrate bestehen aus Vliesen, welche zusätzlich auf der Oberfläche eine poröse Beschichtung besitzen. Die poröse Beschichtung besteht vorzugsweise aus Polysulfon, Polyethersulfon, Polyimid, Celluloseacetat, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid oder Polyurethan. Die Dicke der porösen Beschichtung beträgt vorzugsweise mindestens 20 µm, ganz bevorzugt mindestens 150 µm, besonders bevorzugt mindestens 500 µm und insbesondere zwischen 50 und 150 µm.

10

Die Oberflächen der Substrate können mit weiteren Stoffen modifiziert sein, wie beispielsweise mit Verlaufshilfsmitteln, oberflächenaktiven Substanzen, Haftvermittlern oder Lichtschutzmitteln, wie UV-Absorber und/oder Radikalfänger. Die Substrate können weiterhin mit Ozon oder UV-Licht vorbehandelt sein.

15

Die Lösungen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole werden vorzugsweise bei Temperaturen von  $\geq 0^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt von 20 bis  $60^{\circ}\text{C}$  und am meisten bevorzugt von 20 bis  $50^{\circ}\text{C}$  auf das Substrat aufgetragen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Substrat auf eine Temperatur von 20 bis  $25^{\circ}\text{C}$  und die Lösungen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole auf eine Temperatur von 40 bis  $60^{\circ}\text{C}$  temperiert.

25

Das Auftragen der Lösungen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole auf das Substrat erfolgt vorzugsweise mittels eines Rakels oder durch Meniskusbeschichtung, Gießen, Sprühen, Siebdruck, Tiefdruck oder Spin-on-Disk. Die so aufgetragenen Lösungen werden im Folgenden auch als Silan-modifizierte Polyvinylalkohol-Filme bezeichnet werden und haben Filmdicken von vorzugsweise  $\geq 1$  µm, besonders bevorzugt  $\geq 20$  µm, insbesondere  $\geq 50$  µm und vorzugsweise  $\leq 2000$  µm, besonders bevorzugt  $\leq 500$  µm, insbesondere  $\leq 300$  µm. Am meisten bevorzugte Bereiche für die Filmdicke sind die aus den vorgenannten Werten formulierbaren Bereiche.

35

Die mit Silan-modifizierten Polyvinylalkohol-Filmen versehenen Substrate, im folgenden auch als Membran-Vorstufen bezeichnet, können nun durch Trocknung und Vernetzung (Variante A)) oder nach einem Phaseninversionsprozess (auch bekannt unter dem Namen Loeb-Sourirajan-Prozess) (Variante B)) zu Flachmembranen weiterverarbeitet werden. Im Zuge der Vernetzung bilden die Silan-modifizierten Polyvinylalkohole über ihre Silan-Einheiten im Allgemeinen C-Si-O-Si-C-Bindungen. Durch die Trocknung werden flüchtige Bestandteile, wie Lösungsmittel, durch Verdampfen üblicherweise teilweise oder vollständig entfernt.

Bei Variante A) erfolgt die Trocknung und Vernetzung der Membran-Vorstufen vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20 und 200°C und besonders bevorzugt zwischen 20 und 150°C. Die Trocknung und Vernetzung kann bei beliebigen Drücken durchgeführt werden, wie bei Unterdruck, bei Überdruck oder bei Normaldruck. Die Dauer der Trocknung und Vernetzung hängt davon ab, ob ein Vernetzungskatalysator zugegen ist, sowie von der Art und der Einsatzmenge des Vernetzungskatalysators, und beträgt üblicherweise eine Minute bis mehrere Stunden, vorzugsweise bis zu 24 Stunden, besonders bevorzugt bis zu 13 Stunden.

Gegebenenfalls kann eine Nachvernetzung durchgeführt werden, indem das so erhaltene Produkt einer Atmosphäre enthaltend Säuren oder Säureanhydride, wie beispielsweise Schwefelsäure, Salzsäure, Maleinsäureanhydrid, Bromwasserstoffsäure oder deren Mischungen, ausgesetzt wird. Nachvernetzung kann auch durch Bestrahlung mit Gamma-Strahlen erfolgen. Auf diese Weise kann die Stabilität und Selektivität der Membranen weiter verbessert werden.

Im Anschluss an die Trocknung und Vernetzung können die gegebenenfalls eingesetzten Vernetzungskatalysatoren deaktiviert werden, beispielsweise durch Zugabe von Katalysator-Giften, wie dem Fachmann bekannte Säuren oder Basen.

Die so erhaltenen Produkte können direkt als Membranen zur Trennung von Gemischen eingesetzt werden. Alternativ können die

so erhaltenen getrockneten und vernetzten Silan-modifizierten Polyvinylalkohol-Filme vom Substrat abgenommen werden und gegebenenfalls auf andere Substrate, wie Vliese, aufgebracht werden, vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen und unter Anwendung von Druck, beispielsweise in einer Heißpresse oder in einem Laminiergerät. Um die Haftung auf den anderen Substraten zu verbessern, können Haftvermittler eingesetzt werden.

In Variante B) werden die Membranen nach einem Phaseninversionsprozess hergestellt. Dazu werden die Membran-Vorstufen zunächst in ein Fällmedium gegeben. Das Fällmedium ist vorzugsweise eine Flüssigkeit, in der die Löslichkeit der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole bei  $20^{\circ}\text{C} \leq 5$  Gew.-% beträgt.

Bevorzugte Fällmedien sind ein oder mehrere Lösungsmittel aus der Gruppe umfassend Alkohole, Ketone oder Stickstoff-haltige Lösungsmittel. Besonders bevorzugt sind ein oder mehrere Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Butanol oder Isopropanol, Stickstoff-haltige Lösungsmittel, wie Acetonitril oder N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), oder Ketone, wie Aceton. Am meisten bevorzugt sind Isopropanol oder Aceton. Der pH-Wert der Fällmedien ist vorzugsweise  $\geq 8$  oder  $\leq 6$ . Die Einstellung des pH-Wertes kann mittels dem Fachmann bekannten Säuren, Basen oder Puffern erfolgen.

Die Fällmedien haben eine Temperatur von vorzugsweise 0 bis  $80^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt von 0 bis  $30^{\circ}\text{C}$  und am meisten bevorzugt von 23 bis  $26^{\circ}\text{C}$ .

Die Fällmedien können weitere Bestandteile enthalten, wie beispielsweise anorganische Salze, insbesondere Natriumsulfat. Daneben kann das Fällmedium auch weitere Bestandteile enthalten, welche weiter oben als Additive, Zusatzmittel oder Hilfsmittel für die Lösungen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole aufgeführt sind. Weiterhin kann das Fällmedium auch oberflächenaktive Substanzen enthalten. Die Konzentration der vorgenannten weiteren Bestandteile im Fällmedium beträgt vorzugs-

weise bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Fällmediums.

Die Membran-Vorstufen können vor dem Eintauchen in das Fällmedium vorgetrocknet werden, vorzugsweise bei Temperaturen von  
5 mindestens 10°C, besonders bevorzugt bei 25 bis 150°C und am meisten bevorzugt bei 20 bis 100°C. Die Vortrocknung dauert vorzugsweise bis zu 10 Minuten, besonders bevorzugt 7 Sekunden bis 10 Minuten, am meisten bevorzugt 10 und 60 Sekunden.

10

Die Membran-Vorstufen verbleiben vorzugsweise 10 s bis 20 h, besonders bevorzugt mindestens 30 s bis 60 min und am meisten bevorzugt 3 bis 7 min im Fällmedium.

15 Anschließend werden die so behandelten Membran-Vorstufen aus dem Fällmedium entnommen und einer Trocknung und Vernetzung unterzogen, unter den Bedingungen, wie sie bereits als Variante A) beschrieben sind. Auf diese Weise werden schließlich Membranen erhalten.

20

Die nach dem Phaseninversionsprozess hergestellten Membranen weisen im Allgemeinen eine poröse Struktur auf. Das freie Volumen beträgt vorzugsweise 5 bis 90 Vol.-%, besonders bevorzugt 20 bis 80 Vol.-% und am meisten bevorzugt 35 Vol.-% bis 75

25 Vol.-%.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Hohlfasermembranen erhältlich durch Verspinnen von Lösungen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole sowie Trocknung und Vernetzung der Silan-  
30 modifizierten Polyvinylalkohole.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von Hohlfasermembranen durch Verspinnen von Lösungen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole und abschließende  
35 Trocknung und Vernetzung.

Unter Verspinnen versteht der Fachmann die Herstellung von Fasern, indem Polymerlösungen durch Hohlfaserspinndüsen verdüst

werden. Hohlfasern an sich sind dem Fachmann bekannt und sind im Allgemeinen zylinderförmige Fasern, die im Querschnitt einen oder mehrere durchgängige Hohlräume besitzen; derartige Hohlräume werden auch als Kanäle bezeichnet.

5

Der Außendurchmesser der Hohlfasern beträgt vorzugsweise 10  $\mu\text{m}$  bis 5 mm, besonders bevorzugt 100  $\mu\text{m}$  bis 2 mm und am meisten bevorzugt 300  $\mu\text{m}$  bis 1000  $\mu\text{m}$ . Der Innendurchmesser der Hohlfasern, d.h. der Durchmesser der Kanäle, beträgt vorzugsweise 8  $\mu\text{m}$  bis 4,5 mm, besonders bevorzugt 80  $\mu\text{m}$  bis 1,9 mm und am meisten bevorzugt 280  $\mu\text{m}$  bis 900  $\mu\text{m}$ . Die Hohlfasern können beliebig lang sein.

Während der Herstellung der Hohlfasermembran befindet sich in den Hohlräumen der Hohlfasern üblicherweise ein Gas, ein Gasgemisch oder eine Flüssigkeit, vorzugsweise Luft, insbesondere Druckluft, oder Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid, Wasser oder organische Lösungsmittel, wie Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Alkohole, Ketone, Säuren, Ester, Stickstoff-haltige Lösungsmittel oder Schwefel-haltige Lösungsmittel. Besonders bevorzugt sind die Hohlräume mit Toluol befüllt. Auf diese Weise kann ein Kollabieren der Hohlräume der Hohlfasern verhindert werden. Des Weiteren kann auf diese Weise gesteuert werden, dass die Vernetzung der Silan-modifizierten Polyvinylalkohol auf der Innenseite oder auf der Außenseite der Hohlfaser oder aber in der Hohlfaser erfolgt.

Das Verspinnen erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C. Bei der Herstellung der Hohlfasern können gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Polymerlagen co-verspinnen werden. Auf diese Weise werden mehrlagige Hohlfasermembranen erhalten.

Die so erhaltenen Hohlfasern werden auch als Membran-Vorstufen bezeichnet, die nun durch Trocknung und Vernetzung (Variante A)) oder nach dem Phaseninversionsprozess (Variante B)) zu Hohlfasermembranen weiterverarbeitet werden können - wie oben für Flachmembranen beschrieben.

Die vernetzte Silan-modifizierte Polyvinylalkohole enthaltende Schicht der erfindungsgemäßen Membranen besteht vorzugsweise zu mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% und am meisten bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-% aus den vernetzten Silan-modifizierten Polyvinylalkoholen, bezogen auf die Gesamtmasse der vorgenannten Schicht.

In den Membranen sind vorzugsweise 10 bis 90% und besonders bevorzugt 60 bis 90% der Siliziumatome der ursprünglich eingesetzten Silan-modifizierten Polyvinylalkohole vernetzt, bezogen auf die Gesamtzahl der Siliziumatome der eingesetzten Silan-modifizierten Polyvinylalkohole. Unter Vernetzung der Siliziumatome werden im Allgemeinen die Ausbildung von C-Si-O-Si-C-Bindungen verstanden. Der Umfang der Vernetzung kann über die Anzahl der hydrolysierbaren Siliziumbindungen, d.h. der vernetzenden Gruppen der Silan-Einheiten oder über den Anteil der Silan-Einheiten der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole gesteuert werden.

Die erfindungsgemäßen Membranen weisen Schichtdicken auf Basis der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole von vorzugsweise 0,1 bis 2000  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 1 bis 750  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt von 5 bis 100  $\mu\text{m}$  und am meisten bevorzugt von 5 bis 20  $\mu\text{m}$  auf.

Die so erhaltenen Membrane können direkt zur Trennung von Gemischen eingesetzt werden oder alternativ einer weiteren, gängigen Nachbehandlung unterzogen werden, wie beispielsweise einer thermischen Behandlung, Behandlung mit Hoch- oder Niederdruck-Plasma, Bestrahlung mit Gamma-, Röntgen-, Mikrowellen- oder aktinischen Strahlung oder einer Oberflächenmodifikation, beispielsweise einer Oberflächenbeschichtung.

Die Oberflächenbeschichtung der Membranen hat vorzugsweise eine Dicke von 10 nm bis 500  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 100 nm bis 50  $\mu\text{m}$  und am meisten bevorzugt 500 nm bis 10  $\mu\text{m}$ . Für die Beschichtung eignen sich beispielsweise Polymere wie Polyamide, Polyi-

mide, Polyetherimide, Polycarbonate, Polybenzimidazole, Polyethersulfone, Polyester, Polysulfone, Polytetrafluorethylene, Polyurethane, Silicone, Polydimethylsilicone, Polymethylphenylsilicone, Polymethyloctylsilicone, Polymethylalkylsilicone, Polymethylarylsilicone, Polyvinylchloride, Polyetherglykole, Polyethylenterephthalat (PET), Polyaryletherketone, Polyacrylnitril, Polymethylmetaacrylate, Polyphenylenoxide, Polycarbonate, Polyethylene oder Polypropylene. Die Polymere können mit üblichen Methoden auf die Membranen aufgebracht werden, beispielsweise mittels Laminieren, Sprühen, Rakeln oder Kleben. Vorzugsweise wird eine derartige Beschichtung auf Membranen mit Poren von 10 nm bis 5 µm aufgebracht.

Die erfindungsgemäßen Membranen eignen sich zum Einsatz für alle gängigen Verfahren zur Trennung von Gemischen mittels Membranen, wie Reverse Osmose, Gastrennung, Pervaporation, Nanofiltration, Ultrafiltration oder Mikrofiltration. Mit den erfindungsgemäßen Membranen können fest-fest, gasförmig-gasförmig, fest-gasförmig oder flüssig-gasförmig, insbesondere flüssig-flüssig und flüssig-fest Gemische getrennt werden. Nach den erfindungsgemäßen Verfahren sind Membranen mit kompakten Strukturen oder auch mit Porenstrukturen zugänglich.

Die erfindungsgemäßen Membranen zeichnen sich bei Einsatz als Hilfsmittel zur Trennung von Gemischen durch vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften aus. So quellen die erfindungsgemäßen Membrane in Gegenwart von Lösungsmitteln, wie Wasser, selbst bei Temperaturen über 70°C in deutlich geringerem Umfang als herkömmliche Membranen. Die erfindungsgemäßen Membrane sind durch eine relativ hohe Hydrolysestabilität charakterisiert. Die erfindungsgemäßen Membranen zeichnen sich durch eine hohe und selektive Durchlässigkeit für Wasser, eine bessere Trennung von Ethanol-Wasser-Gemischen, durch eine hohe Trennleistung, Trennselektivität und einen hohen Durchsatz an zu trennendem Gemisch aus.

Die erfindungsgemäßen Membranen eignen sich besonders für die Reinigung von wässrigen Mischungen. So zeigen die erfindungsge-

mäßen Membranen hohe Trennleistungen bei Trennung von Wasser/Ethanol-, Wasser/Isopropanol-, Wasser/Methanol-, Wasser/Essigsäure- und Wasser/organische Ester-Gemischen wie auch bei Trennung von Mischungen aus organischen Lösungsmitteln, 5 beispielsweise Toluol/Aceton- oder Dichlormethan/Ethanol-Gemischen. Die erfindungsgemäßen Membranen eignen sich auch zur Entfernung von Wasser aus Kraftstoffen, wie Benzin, Bioethanol oder Dieselkraftstoffen. Dabei lassen sich die Membranen aufgrund ihres geringen Platzbedarfs auch in Fahrzeugen einbauen. 10 Weitere Einsatzgebiete der erfindungsgemäßen Membranen sind Dampfpermeationsanlagen zur Trennung von Ethanol-Wasser-Gemischen oder für die Abtrennung von flüchtigen, organischen Verunreinigungen (auch unter der Abkürzung VOC (volatile organic compounds) bekannt) aus Abwässern, beispielsweise zur Abtrennung von Benzol, Aceton, Isopropanol, Ethanol, Methanol, 15 Xylene, Toluol, Vinylchlorid, Hexan, Aniline, Butanol, Acetaldehyd, Ethylenglykol, DMF, DMAC, Methyl-ethyl-ketone sowie Methyl-isobutyl-keton. Die erfindungsgemäßen Membranen können auch zur Abtrennung von gelösten Substanzen, wie NaCl, MgCl<sub>2</sub> oder CaCl<sub>2</sub>, aus Wasser, wie Meerwasser, Brackwasser, Oberflächenwasser, Reinstwasser oder Industrieabwasser, eingesetzt werden. Die Membranen zeigen dabei sowohl die gewünschte Retention von gelösten Salzen als auch eine hohe Flusstransportrate. Besonders bevorzugt ist der Einsatz der Membranen für die Reverse Osmose zur Entsalzung von Meer-, Brack- und Oberflächenwasser zur Gewinnung von Trinkwasser. Die erfindungsgemäßen Membranen eignen sich auch für die Aufreinigung von Elektrotauchlack, z.B. in der Automobilindustrie, der Proteinaufreinigung, der Reinigung von Öl-Wasser-Emulsionen, z.B. für die Kühlung und das Schmieren von Werkstücken, sowie die industrielle Wasseraufreinigung von Abwässern mit partikelförmigen Verunreinigungen, z.B. Latexrückständen. Weitere typische Anwendungen sind die Entfernung von Bakterien oder Viren aus Wasser, die sterile Filtration von pharmazeutischen Produkten, der Sterilisation von Wein und Bier sowie die Herstellung von partikelfreiem Reinstwasser für die Elektroindustrie. Weitere Anwendungen für die erfindungsgemäßen Membranen sind beispielsweise in 35

Membrane Technologie and Applications, second Edition, R. W. Baker, New York, Wiley, 2004 beschrieben.

Die Membranen, d.h. die Flach- wie die Hohlfasermembranen, können zu den gängigen Membranmodulen verbaut werden, wie beispielsweise zu Hohlfasermodulen, spiralgewundenen Wickelmodulen, Platten-Modulen, Cross-Flow-Modulen oder Dead-end-Modulen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne diese in irgendeiner Weise einzuschränken.

Soweit nicht anders angegeben sind alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20 °C.

#### 15 **Herstellung des Silan-modifizierten Vinylester-Copolymerisats:**

(Copolymerisat 1):

In einen 1000 ml Polymerisationsreaktor (drucklos) mit Anker-  
rührer und Rückflusskühler werden 300 g Methanol, 174,6 g Vinylacetat (VAc), 60,2 g Vinyltrimethoxysilan (VTMO) und 21,8 g t-Butylperoxopivalat (75 Gew.-% in Aliphaten, Halbwertszeit 1h bei 74 °C) vorgelegt. Der gesamt Ansatz wird im Reaktor auf 60 °C aufgeheizt und für 420 min bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend werden flüchtige Bestandteile am Rotationsverdampfer (60 °C, 1 mbar) entfernt.

Analyse des Festharzes:

Umsatz: > 99 Gew.-% (bezogen auf die Menge der eingesetzten Monomere VAc und VTMO); Mw (GPC, Elutionsmittel THF, Polystyrolstandards) 13300 g/mol, Mn 12400 g/mol, Dispersität (Mw/Mn) 1,1; Glasübergangstemperatur (aus DSC-Messung) 13 °C.

#### **Herstellung der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole:**

Si-PVOH 1: (in Methanol):

In einen 1000 ml Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 45,7 g Copolymerisat 1 in 456 g Methanol bei einer Temperatur von 70 °C gelöst. Anschließend wurden 4,6 g Lithiummethanolat (75 Gew.-% in Methanol) zudosiert und dann für 60 min bei 60 °C ge-

rührt. Danach wurde ein sukzessiver Methanolaustausch durchgeführt, um Essigsäure bzw. Essigsäureester aus dem Ansatz zu entfernen. Das teilverseifte Polymer lag nach der Reaktion um dem Methanolaustausch als weiße Lösung vor mit einem Feststoff-

5 gehalt von 7,2 Gew.-%.

Die Lösung zeichnet sich durch eine hervorragende Lagerstabilität für mehrere Wochen bei Raumtemperatur aus.

Analyse des Silan-modifizierten Polyvinylalkohols:

Feststoffgehalt: 7,2 Gew.-% (methanolische Lösung),

10 Verseifungszahl VZ: 228 mgKOH/g.

Si-PVOH 2: (in wässriger Lösung):

In einen 1000 ml Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 51,0 g des in Beispiel 1 hergestellten Polymers in 510 g Methanol bei

15 einer Temperatur von 80 °C gelöst. Im Anschluss daran wurden 5,1 g Lithiummethanolat (75 Gew.-% in Methanol) zu dem Ansatz zudosiert und für 1 h bei 60 °C gerührt. Nach Erreichen des Gelpunkts wird das Lösemittel Methanol sukzessive aus dem Ansatz abdestilliert und durch die gleiche Menge an Methanol er-

20 setzt, um z.B. Reste von Essigsäure bzw. Essigsäuremethylester zu entfernen. Im Anschluss daran wird der Hauptteil des Methanols sukzessive durch Wasser bei 70 °C und 300 mbar ersetzt. Man erhält eine wässrige Lösung die für mehrere Wochen stabil ist.

25 Analyse des Silan-modifizierten Polyvinylalkohols:

Feststoffgehalt: 4 Gew.-% (wässrige Lösung)

Verseifungszahl: 41 mgKOH/g

### **Herstellung von Membranen:**

30

Beispiel 1: Herstellung einer Membran aus Vollmaterial aus Si-PVOH 1:

Si-PVOH 1 wird mit Methanol auf einen Feststoffgehalt von 8,5 Gew.-% eingestellt. Anschließend werden 7,5 g dieser Lösung mit

35 100 µl HCl 10 Gew.-% versetzt und für 20 s gerührt. Diese Lösung wird in eine Polypropylen-Schale gegossen und im ersten Schritt an Raumtemperatur für 10 min getrocknet, im Anschluss

daran bei 60 °C für 10 h getrocknet und anschließend bei 100 °C für 2 h getrocknet.

Man erhält eine hochtransparente und flexible Membran mit einer Schichtdicke von ca. 20 µm.

5

Beispiel 2: Herstellung einer Membran mit Kompositstruktur aus Si-PVOH 1:

Si-PVOH 1 wird mit Methanol auf einen Feststoffgehalt von 8 Gew.-% eingestellt. Anschließend werden 7,5 g dieser Lösung mit  
10 100 µl HCl 10 Gew.-% versetzt und für 1 min gerührt. Ein Teil der Lösung wird auf eine Ultrafiltrationsmembran (Typ: HT450, Tuffryn®, Fa. Pall, Fläche 50 cm<sup>2</sup>, Porendurchmesser 0,45 µm, Material: Polysulfon) ausgegossen. Im Anschluss daran wird die Kompositmembran bei Raumtemperatur angetrocknet und bei 60 °C  
15 für 2 h und weiter 2 h bei 120 °C getrocknet.

Man erhält eine Kompositmembran mit einer geschlossenen trennselektiven Schicht, wobei die komplett geschlossene, defektfreie und flexible trennselektive Schicht fest mit der Ultrafiltrationsmembran verbunden ist. Die Schichtdicke der selektiven  
20 Schicht beträgt ca. 10 µm.

Beispiel 3: Herstellung einer porösen Membran aus Si-PVOH 2:

Si-PVOH 2 wird mit Wasser und NMP auf einen Feststoffgehalt von 10 Gew.-% (Lösung mit Wasser/NMP-Mischungsverhältnis von 80/20)  
25 eingestellt. Im Anschluss daran wird diese Lösung auf eine Glasplatte mit einem Kammerrakel (Rakelhöhe 300 µm) gerakelt und für 2 min in eine mit Aceton gefülltes Inversionsbecken getaucht.

Danach kann die Membran an Luft getrocknet werden und von der  
30 Glasplatte entfernt werden. Für die thermische Nachbehandlung wird die poröse Membran bei 60 °C für 8 h und weitere 2 h bei 120 °C getrocknet.

Man erhält eine milchig trübe und flexible Membran, die im Raster-Elektronen-Mikroskop eine anisotrope Struktur im Querschnitt aufweist.  
35

Die Membran verfügte auf der Oberfläche über Poren < 1 µm.

Vergleichsbeispiel 4: Herstellung einer porösen Membran aus Polyvinylalkohol:

Aus einem Polyvinylalkohol (Viskosität 3,0 mPas (nach Höppler), Verseifungszahl VZ 14 mgKOH/g; der Polyvinylalkohol enthält  
5 keine Silan-Einheiten) wird eine 10 Gew.-% Lösung mit einem Wasser/NMP Mischungsverhältnis von 80/20 hergestellt. Im Anschluss daran wird diese Lösung auf eine Glasplatte mit einem Kammerrakel (Rakelhöhe 300 µm) gerakelt und in eine mit Aceton gefülltes Inversionsbecken getaucht.

10 Es fand eine Phasenseparation statt mit der Bildung poröser Membranstrukturen, was sich durch die Farbänderung von transparent nach milchig äußerte.

Danach wird die Membran an Luft getrocknet und von der Glasplatte entfernt. Für die thermische Nachbehandlung wird die poröse Membran bei 60 °C für 8 h und weitere 2 h bei 120 °C getrocknet.  
15

Man erhält eine milchig trübe und flexible Membran, die im Raster-Elektronen-Mikroskop eine anisotrope Struktur im Querschnitt aufweist.

20

Vergleichsbeispiel 5: Herstellung einer kompakten PVA-Membran mit Aldehyd-Vernetzung:

8 g einer wässrigen Lösung mit einem Festgehalt an Polyvinylalkohol von 10 Gew.-% (Viskosität (nach Höppler) 3,0 mPas, VZ 14  
25 mgKOH/g) wird mit 0,5 g Glutaraldehyd und 0,1 g HCl 10 Gew.-% versetzt und in eine runde Polypropylen-Schale gegossen. Die Vernetzung erfolgt wie bei den Beispielen 1 bis 2 bei 60 °C für 2 h und anschließend 2 h bei 120 °C.

Die PVA-Membran lässt sich nach der Herstellung aus der Polypropylen-Schale entnehmen.  
30

#### **Austestung der porösen Membranen aus Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 4:**

Die Membran aus Beispiel 3 bzw. Vergleichsbeispiel 4 wurde in  
35 einem Ultrafiltrationsteststand mit einer Dextran-Testlösung näher nach Prüfvorschrift ASTM E-1343-90 untersucht.

Mit der erfindungsgemäßen Membran aus Beispiel 3 wurden die Dextrane getrennt. Die Membran war unter diesen Bedingungen stabil.

Die Membran aus Vergleichsbeispiel 4 löste sich dagegen nach 5 kurzer Zeit in dem wässrigen Testmedium auf.

Hieraus wird die unzureichende Hydrolysebeständigkeit der nicht erfindungsgemäßen Membrane aus Polyvinylalkohol deutlich.

10 **Stabilitätsuntersuchungen:**

Um zu überprüfen, ob die unterschiedlichen Membranen den Bedingungen in einer Pervaporationszelle standhalten, wurden die Membranen in der Testlösung (Ethanol/Wasser Gemisch, 70/30) für 6 h bei einer Temperatur von 80 °C gelagert.

15 Im Anschluss daran wurde die Gewichtszunahme und die Volumenänderung der Membranen bestimmt. Die Testergebnisse der drei Membranen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Ergebnisse aus den Stabilitätsuntersuchungen:

20

	Aufnahme in Gew.-%	Volumenänderung in Vol.%
Beispiel 1	+ 15	+ 10
Beispiel 2	+ 15	+ 10
Vergleichsbeispiel 5	> + 200	nicht zu bestimmen

Wie aus der Tabelle 1 zu entnehmen ist, haben die erfindungsgemäßen Membranen (Beispiele 1 und 2) die gewünschte Stabilität, während die herkömmliche Membran (Vergleichsbeispiel 5) im 25 Testmedium sehr stark aufquillt und ihre geometrische Form und mechanische Stabilität einbüßen.

Die erfindungsgemäßen Membranen weisen demgegenüber eine hervorragende Formstabilität und eine ausreichende Quellung auf.

30 **Untersuchungen im Pervaporationsteststand:**

Die Membranen aus den Beispielen 1, 2 bzw. aus Vergleichsbeispiel 5 wurden in eine Pervaporationstestzelle eingesetzt und

die Trennleistung bestimmt. Die Testbedingungen wurden bei allen drei Membranen konstant gehalten (Testmedium: Ethanol/Wasser 90/10 bzw. 70/30, Temperatur: 70 °C, Vakuum: Permeatseite: 100 mbar).

- 5 Die Ergebnisse der Membranen werden in Tabelle 2 zusammengefasst. Das Permeat ist dabei der Anteil des Testmediums, der durch die Membran hindurchfließt. Das Retentat ist dagegen der Anteil des Testmediums, der nicht durch die Membran hindurchfließt.

Tabelle 2: Ergebnisse der Pervaporationsuntersuchungen der Membranen 4, 5 und 7:

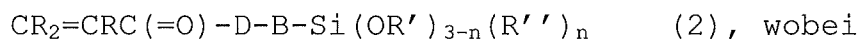
Membran	Ethanol-Gehalt des Testmediums [Gew.-%]	Wasser-Gehalt des Permeats [Gew.-%]	Ethanol-Gehalt des Retentats [Gew.-%]
Beispiel 1	90	95	99
Beispiel 2	90	94	99
Vergleichs- beispiel 5	90	82	95
Beispiel 1	70	92	99
Vergleichs- beispiel 5	70	keine Messung möglich	

- 5 Aus der Tabelle 2 geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Membranen (Beispiele 1 und 2) eine sehr hohe Ausreinigung im Vergleich zu der herkömmlichen Membran (Vergleichsbeispiel 5) bewirken. Weiterhin können mit den erfindungsgemäßen Membranen ebenfalls Mischungen getrennt werden, die hohe Wasseranteile
- 10 enthalten. Die herkömmliche Membran (Vergleichsbeispiel 5) quillt bei diesen Bedingungen sehr stark auf und reißt aufgrund der geringen mechanischen Belastbarkeit. Weiterhin waren die mit der Membran aus Vergleichsbeispiel 5 erreichten Flussraten deutlich geringer, da diese Membran stark quoll und damit eine
- 15 deutlich höhere Transportbarriere aufgebaut hatte als die erfindungsgemäßen Membranen.

**Patentansprüche**

1. Verwendung von Silan-modifizierten Polyvinylalkoholen zur Herstellung von Membranen, dadurch gekennzeichnet, dass die Silan-modifizierten Polyvinylalkohole erhältlich sind durch

a) radikalisch initiierte Copolymerisation von einem oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen und einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Silan-Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Verbindungen der allgemeinen Formeln



B für einen Aryl-, Heteroaryl- oder  $(\text{CR}_2)_m$ -Rest, in dem gegebenenfalls ein oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CR}_2$ -Gruppen durch Heteroatome ersetzt sein können,

D für ein Heteroatom,

R für ein Wasserstoffatom, einen Alkyl- oder Aryl-Rest oder ein Heteroatom, das gegebenenfalls mit einem Wasserstoffatom oder einem Alkyl-, Aryl-Rest substituiert ist, OR' für einen Alkoxy-, Alkylcarboxy- oder Arylcarboxy-Rest,

R'' für einen Alkyl- oder Aryl-Rest stehen und

n 0, 1 oder 2 und

m 0 bis 15 bedeuten, und

b) anschließende Verseifung der in Schritt a) erhaltenen Silan-modifizierten Vinylester-Copolymerisate.

2. Verwendung von Silan-modifizierten Polyvinylalkoholen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ethylenisch ungesättigten Silan-Verbindungen ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend Vinyltrimethoxysilan, Vinyl dimethoxymethylsilan, Vinyl dimethylmethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyl diethoxymethylsilan, Vinyl dimethylethoxysilan, Vinyl triisopropoxysilan, Vinyl diisopropoxymethylsilan, Vinyl dimethylisopropoxysilan, Vinyltributoxysilan, Vinyl dibutoxymethylsilan, Vinyl dimethylbutoxysilan, Vinyl triacetoxysi-

lan, gamma-Acryl- bzw. gamma-Methacryloxyisopropyltrial-  
koxysilan, gamma-Methacryloxymethyl-di(alkoxy)methylsilan,  
gamma-Methacryloxydimethyl(alkoxy)silan, alpha-Methacryl-  
oxymethyltri(alkoxy)silan, alpha-Methacryloxymethyl-di-  
5 (alkoxy)methylsilan und alpha-Methacryloxydimethyl(al-  
koxy)silan.

3. Verwendung von Silan-modifizierten Polyvinylalkoholen nach  
Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt  
10 a) 0,1 bis 30 Mol-% ethylenisch ungesättigte Silan-Verbin-  
dungen eingesetzt werden, bezogen auf die Gesamtmenge an  
Monomeren in Schritt a).
4. Flachmembranen erhältlich durch Auftragen einer oder meh-  
15 rerer Lösungen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole  
aus Anspruch 1 bis 3 auf ein Substrat sowie Trocknung und  
Vernetzung der aufgetragenen Silan-modifizierten Polyvi-  
nylalkohole.
- 20 5. Hohlfasermembranen erhältlich durch Verspinnen von Lösun-  
gen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole aus Anspruch  
1 bis 3 sowie Trocknung und Vernetzung der Silan-modifi-  
zierten Polyvinylalkohole.
- 25 6. Membranen nach Anspruch 4 bis 5, dadurch gekennzeichnet,  
dass 10 bis 90% der Siliziumatome der ursprünglich einge-  
setzten Silan-modifizierten Polyvinylalkohole vernetzt  
sind, bezogen auf die Gesamtzahl der Siliziumatome der  
eingesetzten Silan-modifizierten Polyvinylalkohole.  
30
7. Membranen nach Anspruch 4 oder 6, dadurch gekennzeichnet,  
dass die vernetzte Silan-modifizierte Polyvinylalkohole  
enthaltende Schicht der Membranen zu mindestens 50 Gew.-%  
aus den vernetzten Silan-modifizierten Polyvinylalkoholen  
35 besteht, bezogen auf die Gesamtmasse der vorgenannten  
Schicht.

8. Verfahren zur Herstellung von Flachmembranen nach Anspruch 4, 6 oder 7 durch
- 5      $\alpha$ ) Auftragen einer oder mehrerer Lösungen der Silan-modifizierte Polyvinylalkohole aus Anspruch 1 bis 3 auf ein Substrat,
- $\beta$ ) gegebenenfalls Ausführung eines Phaseninversionsprozesses, und
- $\gamma$ ) anschließende Trocknung und Vernetzung der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole.
- 10
9. Verfahren zur Herstellung von Flachmembranen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrate ein oder mehrere Stoffe enthalten ausgewählt aus der Gruppe umfassend Metalle, Metalloxide, Polymere oder Glas.
- 15
10. Verfahren zur Herstellung der Hohlfasermembranen nach Anspruch 5 bis 7 durch
- $\alpha$ ) Verspinnen von Lösungen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole aus Anspruch 1 bis 3,
- 20      $\beta$ ) gegebenenfalls Ausführung eines Phaseninversionsprozesses, und
- $\gamma$ ) anschließende Trocknung und Vernetzung.
11. Verfahren zur Herstellung von Membranen nach Anspruch 8
- 25     bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungen der Silan-modifizierten Polyvinylalkohole in Schritt  $\alpha$ ) ein oder mehrere organische Lösungsmittel und/oder ein oder mehrere anorganische Lösungsmittel enthalten.
- 30
12. Verfahren zur Herstellung von Membranen nach Anspruch 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass beim Phaseninversionsprozess  $\beta$ ) die Produkte aus Schritt  $\alpha$ ) in ein Fällmedium gegeben werden.
- 35
13. Verfahren zur Herstellung von Membranen nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Fällmedium ein oder mehrere Lösungsmittel umfasst ausgewählt aus der Gruppe um-

fassend Alkohole, Ketone oder Stickstoff-haltige Lösungsmittel.

14. Verfahren zur Herstellung von Membranen nach Anspruch 8  
5 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt  $\gamma$ ) die Trocknung und Vernetzung bei Temperaturen zwischen 20 und 200°C und vorzugsweise für eine Minute bis mehrere Stunden durchgeführt wird.
10. 15. Verwendung der Membranen aus Anspruch 4 oder 5 zur Trennung von Gemischen.