



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 697 31 462 T2 2005.12.15

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 888 211 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 697 31 462.6

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US97/01496

(96) Europäisches Aktenzeichen: 97 905 674.4

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 97/026134

(86) PCT-Anmeldetag: 22.01.1997

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 24.07.1997

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 07.01.1999

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 03.11.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 15.12.2005

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: B32B 5/14

B01D 39/14, B05D 5/00, B01D 71/34,  
B01D 67/00

(30) Unionspriorität:

10294 P 22.01.1996 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,  
LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Pall Corp., East Hills, N.Y., US

(72) Erfinder:

WANG, I-Fan, San Diego, California 92128, US;  
DITTER, F., Jerome, Santa Ana, US; ZEPF, Robert,  
Solana Beach, US

(74) Vertreter:

Schwabe, Sandmair, Marx, 81677 München

(54) Bezeichnung: HOCHPORÖSE MEMBRAN AUS POLYVINYLDENDIFLUORID

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung****HINTERGRUND DER ERFINDUNG****1. Gebiet der Erfindung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft das Gebiet synthetischer polymerer Membranmaterialien die aus polymeren Polyvinylidendifluorid-(PVDF)-Filmlösungen und/oder -dispersionen hergestellt werden. Alle erfindungsgemäß hergestellten Membranen sind hochporös. Offenbart werden sowohl intern isotrope Membranen als auch hoch asymmetrische PVDF-Membranen. Die erfindungsgemäßen Membranen eignen sich für eine Vielzahl von Mikrofiltrationsanwendungen.

**2. Hintergrund der Technologie**

**[0002]** Der Herstellung von PVDF-Polymermembranen gelten erhebliches Interesse und Anstrengungen. Der Hauptgrund für das Interesse an PVDF-Membranen als Filter liegt in der Beständigkeit von PVDF gegen oxidierende Milieus einschließlich Ozon, das häufig bei der Sterilisation von Wasser verwendet wird. PVDF ist auch beständig gegen Angriffe der meisten mineralischen und organischen Säuren, aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe, Alkohole und halogenierten Lösungsmittel. Es ist in bestimmten aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon und heißem Aceton löslich. Außerdem verfügt PVDF über gute physikalische Eigenschaften bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 140°C.

**[0003]** Grandine hat ein Produkt hergestellt, das bei vielen als die erste praktische mikroporöse PVDF-Membran gilt und in US-A-4,203,848 beschrieben ist. Die Membran wurde durch ein Phasenumkehrverfahren vom nass-thermischen Typ hergestellt. Bei diesem Verfahren wurde PVDF bei seinem Siedepunkt von 55°C in Aceton gelöst. Nach dem Gießen wurde die Membran sowohl thermisch als auch in einem Kühlbad aus Wasser und Aceton (20 : 80) abgeschreckt. Aceton ist ein gutes Lösungsmittel für PVDF bei 55°C, wirkt aber schlecht bei Raumtemperatur, so dass Grandine tatsächlich eine Kombination aus einer thermischen und flüssigen Abschreckung verwendete.

**[0004]** Benzinger goss PVDF-Ultrafilter aus Formulierungen, in denen bevorzugt Triethylphosphat als Lösungsmittel sowie eine Vielzahl von Hydroxyverbindungen als Nichtlösungsmittel verwendet wurden (siehe US-A-4,384,047).

**[0005]** Josefiak offenbarte PVDF als einen von mehreren "porösen Formkörpern", die unter Einsatz eines thermischen Abschreckverfahrens gegossen werden (siehe US-A-4,666,607).

**[0006]** Das Joffee et al. erteilte Patent US-A-4,774,132 offenbart die Herstellung aktivierter und modifizierter PVDF-Strukturen. Ähnlich offenbarten Degen et al. in US-A-5,282,971 PVDF-Membranen. Diese sind so modifiziert, dass sie kovalent an die Membran gebundene quaternäre Ammoniumgruppen enthalten. In dem Gsell et al. erteilten Patent US-A-5,019,260 wurden PVDF-Filtrationsmedien mit geringen Proteinaffinitäten offenbart.

**[0007]** Die Costar Corporation offenbarte in der veröffentlichten PCT-Anmeldung WO 93/22034 die Herstellung von PVDF-Membranen, die angeblich über verbesserte Strömungsgeschwindigkeiten verfügen. Allerdings scheinen die Membranen eine vollständig isotrope Struktur zu haben, die eine dichte Anordnung nahe beieinander ausgerichteter und zusammenhängender Polymerpartikel aufweist. Die Poren in der Membran scheinen in ihrer Struktur einem gesinterten Material ähnlich zu sein.

**[0008]** Sasaki et al. haben in US-A-4,933,081 und GB 22 199 786A, das am 20. Juli 1988 veröffentlicht wurde (das "Fuji-Patent") eine PVDF-Formulierung offenbart. Die PVDF-Formulierung von Beispiel 1 wies eine relativ hohe Polymerkonzentration (20%) auf, die der Einwirkung von 60°C heißer Luft mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 30% ausgesetzt wurde. Außerdem umfassten die Fuji-Formulierungen eine hohe Konzentration von Polyvinylpyrrolidon, bei dem es sich um ein Verschnittmittel handelt. Die Oberflächenporen in der Fuji-PVDF-Membran scheinen eine Größe zwischen etwa 0,45 und 0,65 µm zu haben, und die Dicke der Membran liegt im Bereich von 100 bis 110 µm.

**[0009]** Was die Struktur angeht, ist bei allen Membranen des Sasaki-Patentes offenbart, dass sie über zwei Asymmetriegrade verfügen. Im Querschnitt haben die Membranen eine mikroporöse Seite und eine grobporige Seite. Der Durchmesser der Poren nimmt zuerst entlang einer Linie von der mikroporösen Seite zur grobpori-

gen Seite ab und erreicht zwischen der mikroporösen Seite und der grobporigen Seite der Membran eine Mindestporengröße. Anschließend nimmt die Porengröße entlang einer Linie zur grobporigen Oberfläche hin wieder zu. Allerdings ist die Zunahme und daher die Asymmetrie der Membran nicht so dramatisch wie in der klassischen asymmetrischen Membran von Wrasidlo (US-A-4,629,563).

**[0010]** Asymmetrische oder anisotrope Membranen sind in der Technik bekannt. Beispielsweise offenbaren Wrasidlo in US-A-4,629,563 und 4,774,039 sowie Zepf in US-A-5,188,734 und 5,172,445 jeweils asymmetrische Membranen und Verfahren zu ihrer Herstellung. Im Wrasidlo-Patent ist die erste echt asymmetrische Mikrofiltrationsmembran offenbart. Der im Zusammenhang mit dem Wrasidlo-Patent verwendete Begriff "asymmetrisch" bezeichnet Membranen, in denen sich die Porengröße über den Querschnitt zwischen der mikroporösen Haut und der Substruktur progressiv ändert. Dies steht im Gegensatz zur Umkehrosmose- und den meisten Ultrafiltrationsmembranen, in denen es abrupte Sprünge zwischen der "mikroporösen Haut" und der Substruktur der Membran gibt. Auch diese werden in der Technik als asymmetrisch bezeichnet.

**[0011]** In allen Patenten von Wrasidlo und Zepf werden hoch asymmetrische, integrale Membranen mit mikroporöser Haut offenbart, die über hohe Fließgeschwindigkeiten und ausgezeichnete Rückhalteeigenschaften verfügen. Die Membranen werden im Allgemeinen aus einem modifizierten "Phasenumkehrverfahren" unter Verwendung einer metastabilen zweiphasigen flüssigen Polymerdispersion in einem Lösungsmittel/Nichtlösungsmittel-System hergestellt, das gegossen und anschließend mit einem Nichtlösungsmittel in Kontakt gebracht wird. Das Zepf-Patent offenbart eine Verbesserung gegenüber dem Wrasidlo-Patent.

**[0012]** Phasenumkehrverfahren laufen im Allgemeinen in folgenden Schritten ab:

- (i) Gießen einer Lösung oder eines Gemischs, das ein oder mehrere Polymere mit entsprechend hohem Molekulargewicht, ein oder mehrere Lösungsmittel sowie ein oder mehrere Nichtlösungsmittel umfasst, zu einem dünnen Film, Röhrchen oder einer Hohlfaser und (ii) Ausfällen des Polymers durch einen oder mehrere der folgenden Mechanismen:

- (a) Verdampfen des Lösungsmittels und Nichtlösungsmittels (Trockenverfahren);
  - (b) Einwirken eines nichtlösenden Dampfes wie Wasserdampf, der auf der exponierten Oberfläche absorbiert wird (dampfphaseninduziertes Niederschlagsverfahren);
  - (c) Abschrecken in einer nichtlösenden Flüssigkeit, im Allgemeinen Wasser (Nassverfahren) oder
  - (d) thermisches Abschrecken eines heißen Films, so dass die Löslichkeit des Polymers plötzlich stark verringert wird (thermisches Verfahren).

[0013] Schematisch verläuft die Phasenumkehr von einer Lösung zu einem Gel wie folgt:

SOL 1 → SOL 2 → GEL  
(Lösung) (Dispersion)

**[0014]** Im Wesentlichen ist SOL 1 eine homogene Lösung, SOL 2 ist eine Dispersion, und das GEL ist die geformte Polymermatrix. Das bzw. die Ereignisse, die die Bildung von SOL 2 auslösen, hängen von dem verwendeten Phasenumkehrverfahren ab. Im Allgemeinen jedoch kreisen das bzw. die auslösenden Ereignisse um die Polymerlöslichkeit im SOL. Im Nassverfahren wird SOL 1 gegossen und mit einem Nichtlösungsmittel für das Polymer in Kontakt gebracht. Dadurch wird die Bildung von SOL 2 ausgelöst, das dann "ausfällt" und ein GEL wird. Im dampfphaseninduzierten Ausfällungsverfahren wird SOL 1 gegossen und der Einwirkung einer Gasatmosphäre ausgesetzt, die ein Nichtlösungsmittel für das Polymer enthält. Dadurch wird die Bildung von SOL 2 ausgelöst, das dann zu einem GEL "ausfällt". Im thermischen Verfahren wird SOL 1 gegossen und die Temperatur des gegossenen Films wird verringert, um SOL 2 zu erzeugen, welches dann zu einem "Gel" ausfällt. Im Trockenverfahren wird SOL 1 gegossen und in Kontakt mit einer Gasatmosphäre wie Luft gebracht. Dadurch werden die Verdampfung eines oder mehrerer Lösungsmittel ermöglicht und die Bildung von SOL 2 ausgelöst, welches dann zu einem GEL "ausfällt".

**[0015]** Das Nichtlösungsmittel in der Filmlösung zum Gießen ist dem Polymer gegenüber nicht immer ganz inert. Tatsächlich ist es üblicherweise nicht inert und wird oft als Quellmittel bezeichnet. In den Formulierungen vom Wrasidlo-Typ ist wie nachstehend erörtert die Wahl sowohl des Typs als auch der Konzentration des Nichtlösungsmittels insofern wichtig, als damit primär festgestellt wird, ob die Filmlösung in einem Zustand getrennter Phasen vorliegt oder nicht.

**[0016]** Im Allgemeinen ist das Nichtlösungsmittel das primäre porenbildende Mittel, und seine Konzentration in der Filmlösung beeinflusst die Porengröße und die Porengrößenverteilung in der fertigen Membran erheblich. Auch die Polymerkonzentration beeinflusst die Porengröße, aber nicht so signifikant wie das Nichtlö-

sungsmittel. Sie wirkt sich jedoch auf die Festigkeit und Porosität der Membran aus. Neben den Hauptkomponenten der Filmlösung oder Gießlösung können auch kleinere Bestandteile wie z. B. Tenside oder Trennmittel vorliegen.

**[0017]** Polysulfon eignet sich besonders gut für die Bildung hochasymmetrischer Membranen, besonders in der zweiphasigen Wrasidlo-Formulierung. Dabei handelt es sich nicht um homogene Lösungen, sondern um zwei getrennte Phasen: eine ist eine an Lösungsmittel reiche klare Lösung eines Polymers mit niedrigerem Molekulargewicht in geringen Konzentrationen (z. B. 7%); die andere ist eine an Polymer reiche, trübe, kolloidale Lösung mit höherem Molekulargewicht in hoher Konzentration (z. B. 17%). Die zwei Phasen enthalten die gleichen drei Bestandteile, d. h. Polymer, Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel, aber in sehr unterschiedlichen Konzentrationen und Molekulargewichtsverteilungen. Ganz wichtig ist, dass die beiden Phasen nicht ineinander löslich sind und sich trennen, wenn man sie stehen lässt. Daher muss das Gemisch als Dispersion gehalten und konstant gerührt werden, bis es zu einem Film gegossen wird. Im Wesentlichen wird in Formulierungen des Wrasidlo-Typs die Spinnlösung zum Gießen im SOL-2-Zustand (Dispersion) bereitgestellt. Somit dient die Dispersion wie folgt als Ausgangspunkt für die Gelbildung und nicht als Zwischenschritt (wie oben):

SOL 2 → GEL  
(Dispersion)

**[0018]** Diese Abwandlung des Verfahrens war größtenteils für die höheren Asymmetriegrade und die gleichmäßige Konsistenz der Wrasidlo-Membranen im Vergleich zum Stand der Technik verantwortlich.

**[0019]** Die Phasentrennung wird durch das Nichtlösungsmittel und seine Konzentration in der Gießmischung ausgelöst, und nicht jedes Nichtlösungsmittel ist dazu in der Lage. Die beiden Phasen trennen sich, wenn man sie stehen lässt, aber allein ist jede einzelne Phase ziemlich stabil. Wenn die Temperatur der Mischung geändert wird, kommt es zum Phasenübergang. Wärme erzeugt mehr von der klaren Phase; bei Abkühlen geschieht das Gegenteil. Veränderungen in der Konzentration haben die gleiche Wirkung, aber es gibt einen kritischen Konzentrationsbereich bzw. ein Konzentrationsfenster, in dem das phasengetrennte System wie von Wrasidlo erörtert existieren kann. Wrasidlo definiert diesen Instabilitätsbereich auf einem Phasendiagramm des so dispergierten Polymers/Nichtlösungsmittels bei konstanter Temperatur, die innerhalb der spinodalen oder zwischen der spinodalen und der binodalen Kurve liegt, in der zwei makroskopische getrennte Schichten vorliegen.

**[0020]** Wegen der starken Hydrophobie des Polymers und des thermodynamisch instabilen Zustands der Gießmischung, in der bereits zwei Phasen – eine an Lösungsmittel reiche und eine an Polymer reiche (ein Zustand, den andere Systeme durchlaufen müssen, wenn sie eine Phasenumkehr durchmachen) – vorliegen, fallen die instabilen Wrasidlo-Mischungen sehr schnell aus, wenn sie abgeschreckt werden, und bilden eine mikroporöse Haut an der Grenzfläche. Daher entwickeln sie sich zu stark asymmetrischen Membranen, eine Struktur, die sie mit den Membranen aller Patente von Wrasidlo und Zepf gemeinsam haben.

**[0021]** Die mikroporöse Haut ist die feinporige Seite der Membran, die die Grenzfläche zwischen Luft und Lösung oder die Grenzfläche zwischen Abschrecken und Lösung während des Gießens darstellt. Im Wrasidlo-Patent und in dieser Offenbarung gilt, dass der Begriff "Haut" nicht die relativ dicke, nahezu undurchlässige Polymerschicht bezeichnet, die in manchen Membranen vorhanden ist. Hier ist die mikroporöse Haut eine relative dünne poröse Oberfläche, die über dem mikroporösen Bereich unterschiedlicher Dicke liegt. Die Poren des darunter liegenden mikroporösen Bereichs können die gleiche Größe haben wie die Hautporen oder etwas kleiner sein. In einer asymmetrischen Membran werden die Poren des mikroporösen Bereichs allmählich größer, wenn sie von der Haut zur gegenüberliegenden Seite der Membran führen. Der Bereich, in dem die Poren allmählich größer werden, wird manchmal als asymmetrischer Bereich bezeichnet, und die gegenüberliegende Seite der Membran, bei der es sich nicht um eine Haut handelt, wird oft als grobporige Oberfläche bezeichnet. Als Gegensatz zu der grobporigen Oberfläche wird die Haut manchmal auch mikroporöse Oberfläche genannt.

**[0022]** Bei einigen Formulierungen und Gießbedingungen kann es an der der Membran gegenüberliegenden Oberfläche zu einem sogenannten "Hautbildungseffekt" kommen. Dabei handelt es sich um die Oberfläche, die in Kontakt mit der Gießunterlage ist und der Einwirkung der feuchten Luft bzw. dem Kühlbad im Gießverfahren nicht direkt ausgesetzt ist. Wo eine solche Schicht "gegenüberliegender Haut" vorliegt, ist sie üblicherweise relativ dünn, typischerweise weniger als etwa 10% der Membrandicke. Sie ist üblicherweise ebenfalls hoch porös, obwohl das poröse Netz bzw. die Bahn im Querschnitt dichter gepackt erscheinen kann als der innere Bereich der Membran zwischen den beiden Häuten, sofern beide vorhanden sind.

**[0023]** Auch polymere Membranen können aus homogenen Polymerlösungen gegossen werden. Die Zusammensetzung dieser Formulierungen liegt außerhalb des spinodalen/binodalen Bereichs des Phasendiagramms von Wrasidlo. Aus homogenen Lösungen gegossene Membranen können ebenfalls asymmetrisch sein, obwohl sie üblicherweise nicht so stark asymmetrisch sind wie solche, die aus Formulierungen mit getrennten Phasen gegossen werden.

**[0024]** Die Wrasidlo-Membranen haben im Vergleich zu Membranen des Standes der Technik eine verbesserte Strömungsgeschwindigkeit und Permselektivität. Diese verbesserten Strömungsgeschwindigkeiten bzw. die verbesserte Permselektivität sind auf der Struktur der Membranen zurückzuführen.

**[0025]** Die Zepf-Patente offenbaren verbesserte Polymermembranen vom Wrasidlo-Typ mit einer wesentlich höheren Anzahl mikroporösere Hautporen gleichmäßigerer Größe und stark beschleunigten Strömungsgeschwindigkeiten, wobei die Kovarianz für jeden beliebigen Porendurchmesser verringert weist. Die verbesserten Zepf-Membranen werden durch Modifikationen des Wrasidlo-Verfahrens erzielt. Dieses umfasst verringerte Temperaturen beim Gießen und Abschrecken sowie eine geringere Einwirkung des umgebenden Milieus zwischen Gießen und Abschrecken. Zepf lehrt ferner, dass niedrigere Temperaturen beim Gießen und Abschrecken die Empfindlichkeit des Membranbildungsverfahrens gegenüber kleineren Veränderungen in der Formulierung und den Verfahrensparameters minimal machen.

**[0026]** Das Wrasidlo-Patent offenbart auch die Herstellung von asymmetrischen PVDF-Membranen (siehe US-A-4,774,039, Beispiel 6, Spalte 12, Zeile 20 bis 34). Jedoch scheinen die gemäß dem Wrasidlo-Patent hergestellten PVDF-Membranen keine mikroporösen Membranen gewesen zu sein.

**[0027]** Es wäre vorteilhaft, ultradünne PVDF-Membranen mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten herzustellen, die über eine isotrope Struktur verfügen. Außerdem wäre es nützlich, Verfahren bereitzustellen, mit denen solche Membranen gleichmäßig hergestellt werden können.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0028]** Wir haben unerwartet herausgefunden, dass es möglich ist, mikroporöse, intern isotrope PVDF-Membranen herzustellen, die im Querschnitt ein Gitter filamentöser Gewebe aus Polymermaterial aufweisen.

**[0029]** Somit stellt die Erfindung eine mikroporöse PVDF-Polymermembran mit einer mikroporösen Oberfläche mit minimalen Poren und einer gegenüberliegenden Oberfläche mit maximalen Poren zur Verfügung. Der Raum zwischen den Oberflächen umfasst einen porösen Träger, der aus filamentösen Geweben aus Polymermaterial gebildet wurde. Dieser isotrope Bereich erstreckt sich durch mindestens etwa 80% der Dicke der Membran. Die Membran aus diesem Aspekt der Erfindung kann HYLAR-461 als ihr PVDF verwenden und außerdem etwa 1 bis etwa 30 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon (PVP) enthalten, von dem ein bevorzugter Typ ein PVP mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 45.000 Dalton ist. Alternativ kann die Membran PVP mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 9.000 Dalton enthalten. Die Membran kann dadurch hydrophil gemacht werden, dass man sie mit einem Benetzungsmittel wie Hydroxypropylcellulose (HPC) in Kontakt bringt. Dieses Benetzungsmittel kann auch ein Tensid sein. Außerdem kann die Membran aus diesem Aspekt der Erfindung ein auf sie laminiertes Trägermaterial aufweisen, wie z. B. ein Polymervlies. Die Membran aus diesem Aspekt der Erfindung braucht nicht in Form einer ebenen Bahn vorliegen, sondern kann auch in Form einer Hohlfaser hergestellt und verwendet werden.

**[0030]** In der Patentschrift ist auch eine PVDF-Membran beschrieben, die ebenfalls eine mikroporöse Oberfläche mit minimalen Poren sowie eine gegenüberliegende Oberfläche mit maximalen Poren aufweist. Der Raum zwischen den Oberflächen ist ein poröser Träger, der aus filamentösen Geweben aus Polymermaterial gebildet wird. Eine solche Membran kann auch eine integrale asymmetrische Struktur aufweisen, in der das Verhältnis des durchschnittlichen Durchmessers der maximalen Poren zum durchschnittlichen Durchmesser der minimalen Poren etwa 5 zu etwa 500 beträgt. Solche Membranen können eine Strömungsgeschwindigkeit von Wasser von etwa 25 bis etwa 500 c/min bei 58,95 kPad (10 psid) haben. Sie können eine Dicke von weniger als etwa 140 µm aufweisen und sind vorzugsweise weniger als etwa 70 µm dick. Solche Membranen können einen Blasenbildungspunkt von Wasser von etwa 3,45 bis etwa 344,74 kPad (etwa 0,5 bis etwa 50 psid) haben. Die poröse Struktur solcher Membranen kann aus einem Gradienten von allmählich zunehmenden Porengrößen von der mikroporösen Oberfläche zur gegenüberliegenden Oberfläche bestehen.

**[0031]** Die erfindungsgemäße PVDF-Membran hat eine mikroporöse Oberfläche mit minimalen Poren und eine gegenüberliegende Oberfläche mit maximalen Poren. Der Raum zwischen den Oberflächen ist ein porö-

ser Träger, der aus filamentösem Gewebe aus Polymermaterial gebildet wird. Die Membranen haben über mindestens etwa 80% der Membrandicke eine isotrope Struktur. Die Dicke kann weniger als etwa 75 µm und vorzugsweise weniger als etwa 30 µm betragen.

**[0032]** Ferner ist hier ein Verfahren zur Herstellung einer PVDF-Membran beschrieben. Dazu wird in einem Lösungsmittel gelöste Filmlösung mit etwa 12 bis 20 Gew.-% PVDF und 0 bis 30 Gew.-% eines hydrophilen Polymers wie PVP zur Verfügung gestellt, die Filmlösung gegossen, um einen dünnen Film zu bilden, der Film der Einwirkung eines Gasmilieus ausgesetzt, der Film in einem Wasserbad gerinnen gelassen und eine geformte mikroporöse PVDF-Polymermembran gewonnen. Die durch dieses Verfahren hergestellte Membran kann eine mikroporöse Oberfläche mit minimalen Poren, eine gegenüberliegende Oberfläche mit maximalen Poren sowie einen porösen Träger zwischen den Oberflächen aufweisen, wobei der poröse Träger aus filamentösen Geweben aus Polymermaterial gebildet wird. Das PVP in der Filmlösungsmischung kann ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 45.000 Dalton aufweisen. An das Gießen und Abschrecken kann sich das In-Kontakt-Bringen der gebildeten Membran mit einem Benetzungsmittel wie HPC und/oder einem Tensid anschließen, um sie hydrophil zu machen. Das Verfahren kann auch einen Schritt einschließen, bei dem die gebildete Membran auf einen gewebten odervliesartigem polymeren Stoff als Träger laminiert wird.

**[0033]** Ähnlich wird hier eine intern isotrope mikroporöse PVDF-Polymermembran beschrieben, die eine mikroporöse Oberfläche mit minimalen Poren eines bestimmten durchschnittlichen Durchmessers und eine gegenüberliegende Oberfläche mit maximalen Poren eines anderen bestimmten durchschnittlichen Durchmessers aufweist. Der Raum zwischen den Membranoberflächen kann ein poröser Träger sein, der aus filamentösen Geweben aus Polymermaterials gebildet ist, und kann Strömungskanäle mit relativ konstanten Durchmessern aufweisen. Somit kann eine solche Membran drei Bereiche aufweisen. Ein Bereich nahe der mikroporösen Oberfläche kann weniger als 10% der Gesamtdicke der Membran ausmachen und eine ähnliche Porengröße aufweisen wie die Hautporen auf der mikroporösen Seite. Ein weiterer Bereich kann nahe der gegenüberliegenden Oberfläche liegen, weniger als 10% der Gesamtdicke der Membran ausmachen und eine ähnliche Porengröße wie die Poren auf der gegenüberliegenden Oberfläche aufweisen. Der mittlere Bereich der Membran belegt etwa 80% oder mehr der Dicke der Membran und kann Strömungskanäle aufweisen, die im Durchmesser im Wesentlichen konstant sind und im Vergleich mit den Kanälen nahe einer der Oberflächen der Membran eine Zwischengröße aufweisen.

**[0034]** Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist eine verbesserte Filtervorrichtung mit einer Membran zum Filtrieren wässriger Lösungen. Die Verbesserung besteht in einer ozonbeständigen mikroporösen PVDF-Polymermembran mit einer mikroporösen Oberfläche mit minimalen Poren, einer gegenüberliegenden Oberfläche mit maximalen Poren und einem porösen Träger zwischen den Oberflächen. Der poröse Träger kann aus filamentösen Geweben aus Polymermaterials gebildet werden, und die ozonbeständige Membran kann eine Strömungsgeschwindigkeit von Wasser von etwa 25 bis etwa 50 cm/min bei 68,95 kPad (10 psid) aufweisen.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

**[0035]** **Fig. 1** ist eine Reihe von Rasterelektronenmikrographien (SEMs), die Querschnittsansichten von Membranen zu Vergleichszwecken zeigen. **Fig. 1** ist eine erfindungsgemäße intern isotrope PVDF-Membran (500-fach); **Fig. 1b** ist eine asymmetrische PVDF-Membran (1000-fach), und **Fig. 1c** und **Fig. 1d** sind Kopien von SEMs aus der Costar-PCT-Anmeldung Nr. WO 93/122034, die die Querschnittsstrukturen ihrer PVDF-Membranen (3000-fach) zeigen.

**[0036]** **Fig. 2** ist eine Reihe von SEMs, die verschiedene Ansichten einer erfindungsgemäßen intern isotropen Membran zeigen. **Fig. 2a** ist eine Querschnittsansicht (500-fach). **Fig. 2b** ist eine Ansicht der mikroporösen Oberfläche (1500-fach).

**[0037]** **Fig. 2c** ist eine Ansicht der grobporigen Oberfläche (500-fach). Die Membran hat Porengrößen an der mikroporösen Oberfläche von etwa 0,5 pm.

**[0038]** **Fig. 3** ist eine Reihe von SEMs, die verschiedene Ansichten einer anderen erfindungsgemäßen intern isotropen Membran zeigen. **Fig. 3a** ist eine Querschnittsansicht (750-fach). **Fig. 3b** ist eine Ansicht der mikroporösen Oberfläche (1.500-fach). **Fig. 3c** ist eine Ansicht der grobporigen Oberfläche (1000-fach). Die Membran hat mikroporöse Oberflächenporen von etwa 2 pm.

**[0039]** **Fig. 4** ist ein SEM-Paar, das Ansichten einer asymmetrischen Membran zeigt. **Fig. 4a** ist eine Querschnittsansicht (1000-fach). **Fig. 4b** ist eine Ansicht der mikroporösen Oberfläche (5.000-fach). Die Membran

hat mikroporöse Oberflächenporen von etwa 0,45 pm.

#### Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform

**[0040]** Wie vorstehend erwähnt, betrifft die Erfindung unsere unerwartete Entdeckung, dass es möglich ist, mikroporöse PVDF-Membranen mit außergewöhnlichen Strömungsgeschwindigkeiten herzustellen, die intern isotrop sind. Die poröse Struktur wird offensichtlich durch die Art und Weise gebildet, wie das Polymer geliert. Dies ist ohne weiteres zu beobachten, wenn man die Querschnitts-SEMs von erfindungsgemäßigen Membranen im Vergleich zu Membranen des Standes der Technik untersucht.

**[0041]** Zum Beispiel werden in **Fig. 1** zu Vergleichszwecken vier Querschnitts-SEM-Ansichten gezeigt: **Fig. 1a** ist eine erfindungsgemäß intern isotrope PVDF-Membran (500-fach); **Fig. 1b** ist eine asymmetrische PVDF-Membran (1000-fach), und **Fig. 1c** und **Fig. 1d** sind Kopien von SEMs aus der Costar-PCT-Anmeldung Nr. WO 93/122034, die die Querschnittsstrukturen ihrer PVDF-Membranen (3000-fach) zeigen. Wie zu beobachten ist, verfügt die erfindungsgemäß intern isotrope Membran (**Fig. 1a**) über relativ faserige Gewebe aus Polymermaterial. Ähnlich weist die asymmetrische Membran (**Fig. 1b**) einen Bereich von der mikroporösen Oberfläche (oder knapp darunter) bis zu einem Punkt etwa ¼ der Strecke zur offenenporigen Oberfläche auf, wo die Struktur eindeutig miteinander verbundene Stränge oder Gewebe aus Polymermaterial umfasst. Im Gegensatz dazu scheint die Costar-Membran (**Fig. 1c** und **Fig. 1d**) keine Strang- oder Gewebestruktur zu besitzen, die als filamentöses Gewebe beschrieben werden kann. Vielmehr scheint das Polymer in einer Kugel- oder Teilchenform geliert zu sein, ähnlich wie eine gesinterte Metallstruktur.

**[0042]** Ein weiteres Merkmal der erfindungsgemäß hergestellten intern isotropen Membranen ist die Tatsache, dass die Membranen über einen verengten Porenbereich in oder nahe der mikroporösen Oberfläche verfügen. Das heißt, die erfindungsgemäßigen Membranen besitzen eine offenere Substruktur als der Bereich oder die Region in oder um die mikroporöse Oberfläche. Diese Struktur erlaubt es, dass erfindungsgemäßige Membranen erheblich weniger Widerstand gegen einen fluiden Strom aufweisen, wenn die groben Poren in Kontakt mit der einfließenden Beschickung kommen. Die Selektivität der Membran ist an die verengten Poren in oder nahe der mikroporösen Oberfläche gebunden.

**[0043]** Der hier verwendete Begriff "mikroporös" betrifft Membranen mit mikroporösen Membranoberflächen mit durchschnittlichen Porendurchmessern von mehr als etwa 0,01 µm. Die maximalen Porendurchmesser in der mikroporösen Oberfläche übersteigen etwa 8 µm vorzugsweise nicht. Fachleuten ist bekannt, dass Membranen mit durchschnittlichen Porendurchmessern von weniger als 0,01 µm typischerweise als Ultrafiltrations-, Umkehrosmose- und Gastrennungsmembranen klassifiziert werden.

**[0044]** Der hier verwendete Begriff "intern isotrop" bezieht sich auf Membranen, die entweder einen im Wesentlichen gleichmäßigen Porengrößendurchmesser über den Großteil des Querschnitts der Membran hinweg aufweisen, oder auf Membranen, die keinen signifikanten Gradienten der Porengröße von der mikroporösen Oberfläche zur gegenüberliegenden Seite haben. Beispielsweise kann eine intern isotrope Membran relativ kleinere Poren in der mikroporösen Oberfläche und relativ größere Poren in der porösen Polymersubstruktur aufweisen, doch die Porengrößen nehmen im Allgemeinen nicht allmählich von der mikroporösen Oberfläche in die Polymersubstruktur zu. Vielmehr ist die mikroporöse Oberfläche ein relativ dünner, dichter Bereich, der über eine höhere Poredichte pro Flächeneinheit als die poröse Substruktur verfügt. Diese ist ein relativ dicker, weniger dichter Bereich mit geringerer Poredichte. Folglich können die erfindungsgemäß intern isotropen Membranen einen relativ abrupten Übergang in der Porengröße zwischen der mikroporösen Oberfläche und der gegenüberliegenden Oberfläche aufweisen. Dies steht im Gegensatz zu dem Gradienten allmählich ansteigender Porengrößen von der mikroporösen Seite zur gegenüberliegenden Seite, wie man sie in asymmetrischen Membranen vom Wrasidlo-Typ findet.

**[0045]** Weil die erfindungsgemäßigen Membranen auch einen relativ dichten Hautbereich nahe der gegenüberliegenden Oberfläche der Membran aufweisen können, ist es möglich, dass eine intern isotrope Membran an beiden Oberflächen Oberflächenporendurchmesser aufweist, die denen einer stark asymmetrischen Membran sehr ähnlich sind. Folglich kann man allein aufgrund der Oberflächenporendaten nicht schließen, dass eine erfindungsgemäßige Membran intern isotrop ist oder dass eine Membran stark asymmetrisch ist. Das Schlüsselmerkmal ist der innere Bereich – üblicherweise mindestens etwa die mittleren 80% der Membrandicke. In stark asymmetrischen Membranen ist dieser innere Bereich durch Poren oder Strömungskanäle von allmählich ansteigenden Durchmessern gekennzeichnet. Im Gegensatz dazu weist der innere Bereich intern isotroper Membranen Poren oder Strömungskanäle von im Wesentlichen konstantem Durchmesser auf. Der strukturelle Unterschied ist in SEMs im Allgemeinen sehr klar und geht meistens auch aus Daten über die Strömungsge-

schwindigkeiten von Membranen mit unterschiedlichen inneren Strukturen hervor. Wir haben ein Verfahren gefunden, mit dem man diese innere Membranstruktur wiederholbar steuern und manipulieren kann, und offenbaren es in dieser Beschreibung.

**[0046]** Der hier verwendete Begriff "asymmetrisch" bezieht sich auf eine Membran, die über einen Porengrößengradienten verfügt. Das heißt, asymmetrische Membranen haben ihre kleinsten oder feinsten Poren in oder nahe der mikroporösen Oberfläche. Die Zunahme in der Porengröße zwischen der mikroporösen Oberfläche und der gegenüberliegenden Oberfläche der Membran ist im Allgemeinen allmählich, wobei kleinsten Poren nahe der mikroporösen Oberfläche und die größten Poren an oder nahe der gegenüberliegenden, grobporenigen Oberfläche zu finden sind.

**[0047]** Der hier verwendete Begriff "integral" bezeichnet Membranen, die aus einer einzigen Polymer- oder Filmlösung gegossen werden. Dies steht im Gegensatz zu nichtintegralen oder Verbundmembranen, die aus mehr als einer Polymer- oder Filmlösung gegossen werden und eine geschichtete oder Verbundmembran bilden. Verbundmembranen können nach dem Gießen auch aus zwei oder mehr vollständig ausgebildeten Membranen zusammengesetzt sein.

**[0048]** Bevorzugte erfindungsgemäße Membranen sind integrale mikroporöse Membranen mit mikroporösen Oberflächen mit Porengrößen im Bereich von etwa 0,01 µm bis etwa 8,0 µm. Hier werden Beispiele von Membranen mit mikroporösen Oberflächenporen von 0,1, 0,3, 0,45, 0,5, 0,667, 0,8, 1,0, 2,0, 3,0 und 5,0 µm vorgestellt. Die Membranen haben auch eine gegenüberliegende Oberfläche. Die mikroporöse Oberfläche ist im Allgemeinen die Oberfläche, die während des Gießens der Umgebung oder dem Kühlbad direkt ausgesetzt ist. Die gegenüberliegende Oberfläche ist im Allgemeinen die Oberfläche, die dieser Einwirkung nicht ausgesetzt ist – nämlich die Oberfläche, die sich in Kontakt mit der Trägerstruktur befindet, auf die die Membran gegossen wird. Daher wird die gegenüberliegende Oberfläche manchmal auch als gegossene Oberfläche bezeichnet.

**[0049]** Die gegenüberliegende Oberfläche der erfindungsgemäßen Membranen umfasst auch mikroporöse Poren, die oft größere Poren haben können als die Poren auf der mikroporösen Oberfläche. Bevorzugte Membranen verfügen über Porengrößen der gegenüberliegenden Oberfläche von etwa 0,05 bis etwa 50 µm. Hier werden Beispiele von Membranen vorgestellt, die über Porengrößen der gegenüberliegenden Oberfläche von etwa 3, 4, 5, 6, 20 und 30 µm verfügen.

**[0050]** Zwischen der mikroporösen Oberfläche und der gegenüberliegenden Oberfläche haben die erfindungsgemäßen Membranen eine poröse Substruktur die im Wesentlichen isotrop ist. Der Strukturtyp hängt von verschiedenen Faktoren ab, darunter dem Typ und der Konzentration des Polymers, dem Lösungsmittel und dem Nichtlösungsmittel, den Gießbedingungen, wie dem Rakelspalt und der Temperatur der Filmlösung, Umweltfaktoren wie der Einwirkzeit zwischen Gießen und Abschrecken sowie der Feuchtigkeit der einwirkenen Atmosphäre und der Zusammensetzung und Temperatur des Kühlbades.

**[0051]** Ein Merkmal der erfindungsgemäßen intern isotropen Membranen besteht darin, dass die bevorzugten Membranen über faserige Gewebe aus Polymermaterial verfügen (siehe [Fig. 1a](#)). Im Gegensatz dazu haben durch Verfahren des Standes der Technik hergestellte Membranen wie die Costar-Membran ([Fig. 1c](#) und [Fig. 1d](#)) wie bereits erwähnt offenbar keine faserige Struktur aus Polymermaterial. Vielmehr scheint das Polymer in Kugel- oder Teilchenform gelöst zu sein, ähnlich wie eine gesinterte Metallstruktur.

**[0052]** Wie vorstehend bereits erwähnt, verfügen erfindungsgemäße Membranen über bestimmte Unterschiede in der Porengröße zwischen der mikroporösen Oberfläche und der grobporenigen Oberfläche. Sie sind überwiegend isotrop in der Substruktur. In anderen Worten, erfindungsgemäße Membranen verfügen über eingegangene Porengrößen in oder nahe der mikroporösen Oberfläche bezogen auf die Substruktur der Membran. Die Dicke des "Hautbereichs" an jeder der Oberflächen ist jedoch relativ gering und beträgt im Allgemeinen weniger als 10%, vorzugsweise weniger als 7% der Gesamtdicke der Membran. Der verengte Porenbereich in oder nahe der mikroporösen Oberfläche erlaubt es, dass die erfindungsgemäßen Membranen eine sehr offene Substruktur haben. Dies ermöglicht einen guten Fluss, während aufgrund des eingeengten Porenbereichs gute Rückhalteeigenschaften bewahrt werden.

**[0053]** Die erfindungsgemäßen PVDF-Membranen sind intern isotrop und durch ein relativ großes Hohlraumvolumen gekennzeichnet. In einigen Ausführungsformen beträgt das Hohlraumvolumen mindestens etwa 45%, 50% oder 55%. Weitere Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Membranen haben Hohlraumvolumen von mindestens etwa 60%, 65% oder 70%. Wiederum andere Ausführungsformen der Erfindung haben Hohlraumvolumen von mindestens etwa 75%, 80% und 85%. Das Hohlraumvolumen kann dadurch bestimmt

werden, dass man das Gewicht einer trockenen Membran mit dem einer nassen Membran vergleicht oder die Dichte einer trockenen Membran berechnet und sie mit der Dichte einer festen Masse des Polymers bzw. der Polymermischung gleichen Volumens vergleicht.

**[0054]** Die erfindungsgemäßen Membranen sind im Allgemeinen sehr "offene" Membranen, die einer Fluidströmung nur begrenzten Widerstand entgegensetzen, dabei aber Teilchen auf der Grundlage des Prinzips der Verwindung und Mindestporengrößen effizient trennen können. Folglich wird Fachleuten klar sein, dass erfindungsgemäße Membranen über außergewöhnliche Strömungsgeschwindigkeiten verfügen.

Tabelle 1

Interne Struktur	Mikroporöse Oberfläche Porengröße ( $\mu\text{m}$ )	Gegenüberliegende Oberfläche Porengröße ( $\mu\text{m}$ )	Strömungsgeschwindigkeit cc/min bei 68,95 kPad (10 psid)
Isotrop	0,1	3,0	7
Isotrop	0,3	3,0	31
Isotrop	1,0	4,0	36
Isotrop	2,0	5,0	53
Isotrop	3,0	5,0	72

**[0055]** Es liegt auf der Hand, dass erfindungsgemäße Membranen im Vergleich zu Membranen des Standes der Technik über wesentlich verbesserte Strömungsgeschwindigkeiten verfügen. Beispielsweise werden in dem Costar-Patent Costar-Membranen mit PVDF-Membranen verglichen, die im Handel von der Millipore Corporation erhältlich sind (siehe Costar, Tabelle 1, S. 11). In der folgenden Tabelle werden die Strömungsgeschwindigkeiten von erfindungsgemäßen Membranen mit Costar- und Millipore-Membranen verglichen.

Tabelle 2

Porengröße der mikroporösen Oberfläche	Strömungsgeschwindigkeit der Erfindung	Porengröße in der Erfindung bei mittlerer Strömung	Strömungsgeschwindigkeit gemäß Costar-Patent	Millipore Strömungsgeschwindigkeit	Millipore Porengröße bei mittlerer Strömung
0,1	7 - 40	-	3,6 - 4	2,9	0,228
0,22	-	-	8 - 10	6,5	0,424
0,3	31	-	-	-	-
0,45	79	-	20 - 60	16	-
0,5	73	0,85	-	-	-
0,65	-	-	40 - 50	38	1,15
0,667	81	-	-	-	-
2,0	144 - 268	1,9	125 - 190	-	-

**[0056]** Anmerkung: In der vorstehenden Tabelle sind alle Porengrößen in  $\mu\text{m}$  und alle Strömungsgeschwindigkeiten in cm/min bei 68,95 kPad (10 psid) angegeben.

**[0057]** Zu Vergleichszwecken wird falls verfügbar die Porengröße bei mittlerer Strömung angegeben. Wichtig ist, dass die Porengrößen bei mittlerer Strömung bei den erfindungsgemäßen Membranen näher an den tatsächlichen Porengrößen der Haut sind als bei den getesteten Millipore-Membranen. Um die Unterschiede in der Strömungsgeschwindigkeit zwischen unterschiedlichen Membranen zu bewerten wird typischerweise ein Vergleich von Membranen mit ähnlichen Hautporengrößen vorgenommen. Ein solcher Vergleich zeigt die dra-

matische Verbesserung in der Strömungsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Membranen im Vergleich zu den verfügbaren Membranen des Standes der Technik.

**[0058]** Erfindungsgemäße Membranen sind relativ dünn. Beispielsweise können erfindungsgemäße intern isotrope Membranen in einer Dicke von nur 25 bis 25 µm hergestellt werden; vorzugsweise sind sie etwa 25 bis etwa 50 µm dick.

**[0059]** Erfindungsgemäße Membranen werden mit relativ hohen Polymerkonzentrationen von etwa 15 bis etwa 20% oder mehr hergestellt. Die Temperatur der Filmlösung ist vorzugsweise entweder unter 21 oder über 35°C, wenn man intern isotrope Membranen herstellen will. Außerdem wird in bevorzugten Ausführungsformen der Film nach dem Gießen der Polymerlösung bzw. des Films der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt. Die Einwirkungszeiten sind bevorzugt relativ lang und, und zwar von 5 bis 10 Sekunden bis zu etwa 1 oder 2 Minuten oder länger; die Luftfeuchtigkeit ist vorzugsweise relativ hoch, und zwar etwa 60 bis etwa 100% relative Luftfeuchtigkeit. Es liegt auf der Hand, dass auch höhere Luftfeuchtigkeiten oder längere Einwirkungszeiten eingesetzt werden können (wobei der andere Wert dann jeweils entsprechend sinkt), um ähnliche Ergebnisse zu erhalten. Nach der Einwirkung wird der Film in einem Kühlbad abgeschreckt, das relativ hohe Konzentrationen des Nichtlösungsmittels für das Polymer enthält. Die Abschrecktemperatur beträgt vorzugsweise zwischen etwa 45 und 70°C.

**[0060]** Durch das vorstehende Verfahren werden PVDF-Membranen mit außergewöhnlichen Fließeigenschaften erzeugt. Tatsächlich haben wir Membranen mit Strömungsgeschwindigkeiten hergestellt, die denen von asymmetrischen Polysulfonmembranen vergleichbar sind und Blasenbildungspunkte von nur 34,47 kPa Differential (kPad) [5 lbs pro Quadratzoll differential (psid)] aufweisen. Der Wert kPad (psid) ist der Druckunterschied auf gegenüberliegenden Seiten einer Membran; der Blasenbildungspunkt einer Membran steht in Beziehung zu ihrer Permeabilität, wobei ein niedriger Blasenbildungspunkt anzeigt, dass ein relativ geringer Druckunterschied erforderlich ist, um Luft durch eine vorbenetzte Membran zu pressen. Die Blasenbildungspunkte der erfindungsgemäßen PVDF-Membranen sind den Blasenbildungspunkten stark asymmetrischer Sulfonpolymermembranen von Wrasidlo-Typ mit ähnlichen mittleren Flussporengrößen vergleichbar. Dies ist bei PVDF-Membranen des Standes der Technik nicht der Fall, was anzeigt, dass die erfindungsgemäßen Membranen eine Porosität und Strömungsgeschwindigkeiten haben, die denen der PVDF-Membranen des Standes der Technik überlegen sind.

**[0061]** Höhere Polymerkonzentrationen in den erfindungsgemäßen Formulierungen verleihen Festigkeit und verbessern die Dehnungseigenschaften der Membranen. Außerdem beobachten wir eine Verringerung in der Bildung von Makrohohlräumen in der Substruktur. Die Einwirkung feuchter Luft auf den gegossenen Film scheint für die Bildung offener Poren verantwortlich zu sein, und zwar ähnlich wie bei den Arbeiten, die wir mit Sulfonpolymeren durchgeführt haben und die in der gleichzeitig anhängigen, am 4. März 1994 eingereichten US-Anmeldung Nr. 08/206,114 (veröffentlicht als PCT WO 95/23640) beschrieben sind.

**[0062]** Interessanterweise beobachten wir jedoch, dass die Einwirkung feuchter Luft im Zusammenhang mit der Herstellung der erfindungsgemäßen Membranen eine signifikant andere Struktur ergibt als diejenige, die man bei Verwendung von Sulfonpolymeren erhält. Sulfonpolymermembranen, die unter ähnlicher Einwirkung der Umgebung gegossen werden, verfügen über eine Struktur mit zwei Ebenen, nämlich eine mikroporöse Oberfläche, die über einem isotropen Bereich liegt. Dieser wiederum liegt über einem asymmetrischen Bereich. Es scheint, dass der isotrope Bereich der erfindungsgemäßen Membranen durch die Wechselwirkung des "dampfphaseninduzierten Ausfällungsverfahrens" zwischen dem Wasserdampf in der Luft und dem Polymerfilm geschaffen oder zumindest initiiert wird, was zu einer homogenen oder isotropen Porenbildung führt. Dies ist analog zu Membranen von gemischten Celluloseestern oder Cellulosenitrat. Allerdings scheint es eine zu vernachlässigende Verdampfung von Lösungsmittel oder Nichtlösungsmittel zu geben, so dass im Kühlbad die Kühlfüssigkeit einschießt und den isotropen Bereich fixiert.

**[0063]** Außerdem beobachten wir bei gemäß diesem Verfahren hergestellten Sulfonpolymermembranen in bestimmten Fällen eine sichtbare Verengung in der Porengrößenverteilung unterhalb der mikroporösen Haut. Eine solche Struktur würde die in den Porosimetrieanalysen beobachteten engeren Poren erklären helfen, wie z. B. unsere Beobachtung einer Membran mit einer maximalen Porengröße von 1,0 µm und einer mittleren Porengröße von 0,8 µm. Dies kann ein Beweis für einen internen "Hautbildungsprozess" sein, der ähnlich der Hautbildung in den Membranen von Wrasidlo und Zepf ist. Diese These wird von Michaels in US-A-3,615,024, Spalte 5, Zeile 43 bis 54, gestützt. Dort ist offenbart, dass ein Gradient der Porenstruktur auftritt, wenn die Wasserpermeation in einen gegossenen Film durch eine verengte Haut gehemmt wird, wobei diese erst durch das Wasser gebildet wird. Alternativ ist es möglich, dass die Membranen im isotropen Bereich bei der Untersu-

chung durch Augenschein zwar isotrop wirken, tatsächlich aber eine Porenverteilung aufweisen, die den Porosimetriedaten und dem höheren Blasenbildungspunkt, den man angesichts der großen Poren erwarten könnte, Rechnung tragen.

**[0064]** Erfindungsgemäße Membranen werden vorzugsweise mit einer bestimmten Menge Wasser gegossen, bei dem es sich strikt um ein Nichtlösungsmittel handelt. Durch Abwägen der Feststoffkonzentration, Feuchtigkeit und Einwirkungszeit haben wir hochporöse Membranen synthetisiert, die über genügend Festigkeit verfügen, um sie für Anwendungen geeignet zu machen, in denen ultradünne Membranen erforderlich sind. In den beigefügten Tabellen und SEM-Photos stellen wir Vergleiche von Formulierungen, Porengrößen sowie anderen Merkmalen und Bedingungen an. Wie bereits erwähnt, können die PVDF-Membranen wegen der erhöhten Festigkeit der erfindungsgemäßen Membranen selbst ohne Gewebeverstärkung als hochporöse ultradünne Membranen synthetisiert werden. Jedoch haben die Erfahrungen der Vergangenheit gezeigt, dass PVDF sehr gut für das Gießen auf Gewebe geeignet ist, wenn dies für notwendig erachtet wird. Somit stellen wir erfindungsgemäß auch bestimmte Laminierungs- und Verstärkungstechniken zur Verfügung.

**[0065]** Um die Festigkeit und Handhabungseigenschaften der erfindungsgemäßen Membranen zu verbessern, können die Membranen mit verschiedenen Geweben bzw. auf diese laminiert werden. Beispielsweise umfassen geeignete Laminierungsmaterialien gewebte undvliesartige Materialien, schmelzgeblasene Materialien, Polyester und Polyolefine. Beispielsweise sind Polyester, Polypropylen, Nylon, Polyethylenterephthalat und Polyethylen unter den vielen Polymeren, die als gewebte odervliesartige Träger für die erfindungsgemäßen Membranen brauchbar sind.

**[0066]** Das Laminierungsmaterial, das jeweils verwendet werden soll, wird abhängig von der speziellen Anwendung gewählt. Um erfindungsgemäße Membranen zu laminieren, kann man Wärme- oder Klebstoffverfahren oder -techniken einsetzen; diese sind dem Durchschnittsfachmann bekannt.

**[0067]** Im Zusammenhang mit der Herstellung kommerzieller Mengen der erfindungsgemäßen PVDF-Membranen hat das Gieß- oder Herstellungsband vorzugsweise einen Bereich, in dem der Film zwischen dem Punkt des Gießens, z. B. einer Rakel oder einem Schlitzbeschichter, und dem Kühlwasser der Einwirkung von Feuchtigkeit und einem kontrollierten Luftstrom ausgesetzt wird. Das gleiche gilt für die vorstehend erwähnten großporigen Polymermembranen. Wegen der Unterschiede in den Gelbildungs- und Aushärtungszeiten bedarf PVDF jedoch einer viel längeren Lufteinwirkung. Folglich muss für die PVDF-Membranen entweder die Bandgeschwindigkeit verringert oder der Feuchtigkeitstunnel verlängert werden. Wenn beispielsweise eine PVDF-Membran mit einer Geschwindigkeit von 6,10 m/min (20 Fuß/min) gegossen wird und eine Minute mit feuchter Luft behandelt werden muss, muss der Einwirkungsabstand 6,10 m (20 Fuß) betragen.

**[0068]** Die erfindungsgemäßen Membranen können hydrophob oder hydrophil sein. Eine Membran, die nach dem Gießen hydrophob ist, kann mit einem Benetzungsmittel nachbehandelt werden, um sie hydrophil zu machen. Geeignete Benetzungsmittel umfassen Tenside und hydrophile Polymere. Beispiele für brauchbare Tenside sind ZONYL (DuPont, Bloomington, DE) und TRITON X-100 (Rohm & Haas, Philadelphia, PA). Ein Beispiel für ein hydrophiles Polymer ist Hydroxypropylcellulose (HPC). Eine bevorzugte HPC-Behandlung ist das Einweichen der Membran in einem Bad, das eine wässrige HPC-Lösung enthält; das Bad kann auch ein oder mehrere Tenside allein oder in Kombination mit HPC enthalten. Die Benetzungsmittel können auch dem Kühlbad zugesetzt werden, so dass die Membran im Rahmen des Abschreckschrittes hydrophil gemacht wird.

**[0069]** Erfindungsgemäße Membranen eignen sich für die gesamte Palette mikroporöser Filtrationsanwendungen, darunter die elektronische Wasserfiltration in Anwesenheit von Ozon. Eine sehr wichtige Nutzung von erfindungsgemäßen Membranen erfolgt in Batterien, in denen eine Membran als Separator zwischen verschiedenen Batteriezellen oder zur Umschließung eines alkalischen Gels verwendet werden kann. Diese Anwendung erfordert eine hochporöse ultradünne Membran mit einer Dicke von etwa 30 µm, die gegen Propylencarbonat mit 1-molarem Kaliumhydroxid (KOH) beständig ist. In Wasser würde diese Konzentration einem pH von etwa 14 entsprechen. Obwohl Propylencarbonat ein latentes Lösungsmittel für PVDF bei 80°C ist und Bedenken bestanden, dass Propylencarbonat selbst bei Raumtemperatur ein starkes Quellmittel sein könnte, haben wir herausgefunden, dass die erfindungsgemäßen PVDF-Membranen selbst bei Temperaturen über der Raumtemperatur gegen Angriffe durch Propylencarbonat beständig sind. Tatsächlich haben die Membranen in von uns an erfindungsgemäßen Membranen durchgeführten Tauchversuchen selbst strengen Bedingungen widerstanden, die durch Propylencarbonat mit 1-molarem Kaliumhydroxid (KOH) geschaffen werden. Darüber hinaus widerstand auch eine Probe der erfindungsgemäßen PVDF-Membran, die auf ein Nylonvlies gegossen wurde, der Einwirkung von Propylencarbonat/KOH. In jedem dieser Tauchversuche wiesen die erfindungsgemäß hergestellten Membranen gute chemische Beständigkeit auf, ohne dass ein Einrollen der Membranen

oder eine Schwächung zu beobachten war.

**[0070]** Die Filmlösungsmischung für die Membran kann außer PVDF ein hydrophiles Polymer wie z. B. Polyvinylpyrrolidon oder Polyethylenglycol enthalten. Diese Polymere können die Viskosität der Filmlösung verbessern und außerdem die Porosität und Porenstruktur beeinflussen. Solche hydrophilen Polymere interagieren natürlich mit den anderen die Struktur der Membran beeinflussenden Faktoren, z. B. der Temperatur beim Gießen, der Abschrecktemperatur, der Einwirkungszeit feuchter Luft, der Temperatur und relativen Feuchtigkeit der Luft, der die Membran ausgesetzt wird, und dergleichen. Die erfindungsgemäßen Membranen können ohne ein hydrophiles Polymer oder mit einem hydrophilen Polymer mit einer Endkonzentration in der Filmlösung von bis zu etwa 30 Gew.-%, oft mindestens 1 Gew.-%, 2 Gew.-%, 3 Gew.-% oder 5 Gew.-% des Lösungsmischs.

**[0071]** Weil viele der erfindungsgemäßen PVDF-Membranformulierungen hohe Polymerkonzentrationen und daher hohe Viskositäten haben, sind sie gut geeignet zum Spinnen mikroporöser Hohlfasern. In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen PVDF-Hohlfasermembranen wird entweder Luft oder ein Nichtlösungsmitel wie Wasser, das ein Lösungsmittel oder andere Chemikalien wie ein Nichtlösungsmitel enthält, als Lumenfluid verwendet, und die äußere Oberfläche wird vor dem Abschrecken in einer Flüssigkeit wie Wasser verschiedenen Milieus wie feuchter Luft, trockener Luft oder anderen Milieus ausgesetzt. Die resultierende Membran verfügt über enge Poren an ihrer Außenseite, da das Lösungsmittel und das Nichtlösungsmitel nach außen wandern, wenn das externe Umweltwasser nach innen wandert. Wir haben herausgefunden, dass die Viskosität der erfindungsgemäßen Formulierungen so hoch gemacht werden kann, dass die entstehende Hohlfaser intakt bleibt, während sie durch den Spalt feuchter Luft nach unten fällt.

**[0072]** Es gibt verschiedene Quellen für PVDF, und es ist bezogen auf das durchschnittliche Molekulargewicht in verschiedenen Klassen erhältlich. Wir haben herausgefunden, dass HYLAR-461 (erhältlich von der Ausimont Co., Morristown, NJ) und KYNAR-761 (erhältlich von der Atochem Co., Philadelphia, PA) besonders gut zum Gießen der erfindungsgemäßen Membranen geeignet sind.

**[0073]** Im Folgenden werden bevorzugte erfindungsgemäße Membranen und ihr Herstellungsverfahren jetzt anhand der folgenden Beispiele unter Bezugnahme auf die beigefügten Abbildungen beschrieben.

#### Beispiel 1

##### Effekt der Einwirkungszeit

**[0074]** Wir haben eine Filmlösung hergestellt, die nach Gewicht 15,9% PVDF-Polymer HYLAR-461, 0,9% Lithiumchlorid, 3,7% Wasser, 2,3% Polyvinylpyrrolidon (PVP K-17, Molekulargewicht ca. 9.000, erhältlich von BASF, Mt. Olive, NJ) und 77,2% Dimethylacetamid (DMAC) als Lösungsmittel enthielt. Mehrere Membranproben wurden unter Verwendung einer Rakel mit einem Spalt von 7 Mil (178 µm) auf ein bewegliches Band aus mit Polyethylen beschichtetem Papier gegossen. Vorzugsweise liegt die Temperatur der gemischten Filmlösung beim Gießen unter 32°C. Nach dem Gießen wurden die naszierenden Membranen über verschiedene in Tabelle 3 aufgeführte Zeiträume der Einwirkung von Luft mit 25 bis 27°C und 100 bis 80% relativer Feuchtigkeit ausgesetzt. Anschließend wurden die Membranen in einem Wasserbad mit einer Temperatur von etwa 60°C in Wasser abgeschreckt.

**[0075]** Nach dem Koagulieren wurden die Membranen mit entionisiertem Wasser gewaschen und dann 10 bis 15 Sekunden mit einer 0,1%igen wässrigen Hydroxypropylcellulose-(HPC)-Lösung behandelt, um sie hydrophil zu machen. Dann wurden sie an der Luft getrocknet. Die gewonnenen Membranen waren 25 bis 30 µm dick. Jede dieser Membranen wurde bei 68,95 kPad (10 psid) auf einer Scheibe mit einem Durchmesser von 47 mm (etwa 35 mm effektiver Durchmesser, Fläche 9,5 cm<sup>2</sup>) auf ihre Permeabilität für Wasser getestet. Die mittleren Porengrößen für den Durchfluss der Membran wurden mit einem Coulter-Porosimeter getestet und die Oberflächen und Querschnitte durch ein Rasterelektronenmikroskop (SEM) untersucht.

**[0076]** Repräsentative SEMs für die Membranprobe 1b sind in [Fig. 2a](#) bis [Fig. 2c](#) zu sehen. Wie die Querschnittsansicht der Membran ([Fig. 2a](#)) zeigt, hat sie eine poröse Substruktur, die im Wesentlichen isotrop ist. Jedoch sind die Poren in der Substruktur im Allgemeinen größer als die Poren in und nahe der mikroporösen Oberfläche. Der Unterschied in den Porengrößen zwischen der mikroporösen Oberfläche und der grobporen Oberfläche ist leicht zu beobachten, wenn die SEM der mikroporösen Oberfläche ([Fig. 2b](#)) mit der SEM der grobporen Oberfläche ([Fig. 2c](#)) verglichen wird.

**[0077]** Die Einwirkungsbedingungen, die Wasserfließdaten und die Porengrößen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Proben-ID	Einwirkung Zeit/Feuchtigkeit	Wasser- fluss	Porengröße bei mittlerem Fluss (µm)	Porengröße der Oberfläche (offene Seite)	Porengröße der Oberfläche (enge Seite)
1a	8 sec, 100 %	377	-	3 µm	0,1 µm
1b	10 sec, 100 %	695	0,85	20 µm	0,5 µm
1c	30 sec, 100 %	800	1,0	20 µm	0,8 µm
1d	20 sec, 80 %	94	-	n.z.	n.z.
1e	120 sec, 80 %	1364	1,9	30 µm	2,0 µm

**[0078]** Anmerkung: Die Einheiten für den Wasserfluss sind ml/min/9,5 cm<sup>2</sup>, 68,95 kPad (10 psid).

## Beispiel 2

## Auswirkung der Feuchtigkeit und des Lösungsmittels

**[0079]** Wir stellten eine Filmlösung zum Gießen her, die nach Gewicht 16% PVDF HYLAR-461, 8,0% Wasser, 3,0% PVP K-17 und 73% N-Methylpyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel enthielt. Zwei Membranproben wurden mit einer Rakel mit einem Spalt von 7 Mil (178 µm) auf ein bewegliches Band aus mit Polyethylen beschichtetem Papier gegossen. Nach dem Gießen wurden die naszierenden Membranen über verschiedene in Tabelle 4 aufgeführte Zeiträume der Einwirkung von Luft mit 25 bis 27°C und 70% relativer Feuchtigkeit ausgesetzt. Anschließend wurden die Membranen in einem Wasserbad mit einer Temperatur von etwa 60°C in Wasser abgeschreckt.

**[0080]** Nach dem Koagulieren wurden die Membranen mit entionisiertem Wasser gewaschen und dann mit einer 0,1%igen wässrigen HPC-Lösung behandelt, um sie hydrophil zu machen. Dann wurden sie an der Luft getrocknet. Die gewonnenen Membranen waren 25 bis 30 µm dick. Diese Membranen wurden bei 68,95 kPad (10 psid) auf einer Scheibe mit einem Durchmesser von 47 mm auf ihre Permeabilität für Wasser getestet. Die Oberflächen und Querschnitte der Membranen wurden durch SEM untersucht. Die SEMs der Membranen zeigten eine ähnliche Struktur wie in [Fig. 2a](#) bis [Fig. 2c](#). Jedoch zeigten die Querschnitts-SEMs die Bildung einiger Makrohohlräume. Dieser Faktor zeigt, dass NMP möglicherweise kein so gutes Lösungsmittel für PVDF ist wie DMAC, obwohl höhere Polymerkonzentrationen dieses Problem lösen könnten.

**[0081]** Die Einwirkungsbedingungen, die Wasserflussdaten und die Porengrößen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Proben-ID	Einwirkung Zeit/Feuchtigkeit	Wasserfluss	Porengröße der Oberfläche (offene Seite)	Porengröße der Oberfläche (enge Seite)
2a	10 sec, 70 %	66	3 µm	0,1 µm
2b	120 sec, 70 %	344	4 µm	1,0 µm

**[0082]** Anmerkung: Die Einheiten für den Wasserfluss sind ml/min/9,5 cm<sup>2</sup>, 68,95 kPad (10 psid).

## Beispiel 3

## Auswirkung der Polymerkonzentration

**[0083]** Angesichts der Makrohohlräume in den gemäß Beispiel 2 hergestellten Membranen führten wir folgen-

de Experimente durch, um die Auswirkungen der Polymerkonzentration auf die Membranstruktur zu bestimmen.

**[0084]** Wir stellten eine Filmlösung zum Gießen her, die nach Gewicht 20% PVDF HYLAR-461, 5,0% Wasser, 1,5% PVP K-17 und 73,5% NMP als Lösungsmittel enthielt. Zwei Membranproben wurden mit einer Rakel mit einem Spalt von 7 Mil (178 µm) auf ein bewegliches Band aus mit Polyethylen beschichtetem Papier gegossen. Nach dem Gießen wurden die naszierenden Membranen über verschiedene in Tabelle 5 aufgeführte Zeiträume der Einwirkung von Luft mit 25 bis 27°C und 70% relativer Feuchtigkeit ausgesetzt. Anschließend wurden die Membranen in einem Wasserbad mit einer Temperatur von etwa 55°C in Wasser abgeschreckt.

**[0085]** Nach dem Koagulieren wurden die Membranen mit entionisiertem Wasser gewaschen und dann mit einer 0,1%igen wässrigen HPC-Lösung behandelt, um sie hydrophil zu machen. Dann wurden sie an der Luft getrocknet. Die gewonnenen Membranen waren 25 bis 30 µm dick. Die Membranen wurden bei 68,95 kPad (10 psid) auf einer Scheibe mit einem Durchmesser von 47 mm auf ihre Permeabilität für Wasser getestet. Die Oberflächen und Querschnitte der Membranen wurden durch SEM untersucht. Die auf diese Weise hergestellten Membranen hatten praktisch eine identische Struktur wie die von Beispiel 1 und wiesen die in Beispiel 2 aufgetretenen Hohlräume nicht auf.

**[0086]** Die Einwirkungsbedingungen, die Wasserflussdaten und die Porengrößen sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

Proben-ID	Einwirkung Zeit/Feuchtigkeit	Wasserfluss	Porengröße der Oberfläche (offene Seite)	Porengröße der Oberfläche (enge Seite)
3a	60 sec, 70 %	297	3 µm	0,3 µm
3b	120 sec, 70 %	2542	20 µm	2,0 µm

**[0087]** Anmerkung: Die Einheiten für den Wasserfluss sind ml/min/9,5 cm<sup>2</sup>, 68,95 kPad (10 psid).

#### Beispiel 4

##### Auswirkung der Feuchtigkeit und Einwirkungszeit

**[0088]** Angesichts des Unterschieds in der Strömungsgeschwindigkeit und Porengröße der gemäß Beispiel 3 hergestellten Membranen führten wir die folgenden Experimente durch, um die Auswirkung von Feuchtigkeit und Einwirkungszeit zu bestimmen.

**[0089]** Wir stellten eine Filmlösung zum Gießen her, die nach Gewicht 16% PVDF HYLAR-461, 8,0% Wasser, 3,0% PVP K-17 und 73% NMP als Lösungsmittel enthielt. Vier Membranproben wurden mit einer Rakel mit einem Spalt von 7 Mil (178 µm) auf ein bewegliches Band aus mit Polyethylen beschichtetem Papier gegossen. Nach dem Gießen wurden die naszierenden Membranen über verschiedene in Tabelle 6 aufgeführte Zeiträume der Einwirkung von Luft mit 25 bis 27°C und 70% relativer Feuchtigkeit ausgesetzt. Anschließend wurden die Membranen in einem Wasserbad mit einer Temperatur von etwa 55°C in Wasser abgeschreckt.

**[0090]** Nach dem Koagulieren wurden die Membranen mit entionisiertem Wasser gewaschen und dann mit einer 0,1%igen wässrigen HPC-Lösung behandelt, um sie hydrophil zu machen. Dann wurden sie an der Luft getrocknet. Die gewonnenen Membranen waren 25 bis 30 µm dick. Die Membranen wurden bei 68,95 kPad (10 psid) auf einer Scheibe mit einem Durchmesser von 47 mm auf ihre Permeabilität für Wasser getestet. Die Oberflächen und Querschnitte der Membranen wurden durch SEM untersucht.

**[0091]** Die Ergebnisse der repräsentativen Membranen sind in [Fig. 3a](#) bis [Fig. 3c](#) dargestellt. Dabei handelt es sich um eine SEM-Serie der Membranen, die im Zusammenhang mit der Probe 4c hergestellt wurden. [Fig. 4a](#) zeigt, dass die Membran im Querschnitt noch offener ist als die bezüglich Beispiel 1 ([Fig. 2a](#)) gezeigte Membran. Auch hier hat die Membran eine poröse Substruktur, die im Wesentlichen isotrop ist. Allerdings sind die Poren in der Substruktur im Allgemeinen größer als die Poren in und nahe der mikroporösen Oberfläche. Der Unterschied in den Porengrößen zwischen der mikroporösen Oberfläche und der grobporigen Oberfläche

ist leicht zu sehen, wenn man die SEM der mikroporösen Oberfläche ([Fig. 3b](#)) mit der SEM der grobporen Oberfläche ([Fig. 3c](#)) vergleicht.

**[0092]** Die Einwirkungsbedingungen, die Wasserflussdaten und die Porengrößen sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6

Proben-ID	Einwirkung Zeit/Feuchtigkeit	Wasserfluss	Porengröße der Oberfläche (offene Seite)	Porengröße der Oberfläche (enge Seite)
4a	10 sec, 70 %	66	3 µm	0,1 µm
4b	120 sec, 70 %	344	4 µm	1,0 µm
4c	10 sec, 100 %	1690	20 µm	2,0 µm
4d	60 sec, 100 %	502	5 µm	2,0 µm

**[0093]** Anmerkung: Die Einheiten für den Wasserfluss sind ml/min/9,5 cm<sup>2</sup>, 68,95 kPad (10 psid).

**[0094]** Ein Vergleich der Eigenschaften der Membran 4a mit denen der Membran 4c zeigt den dramatischen Unterschied in der Auswirkung von 70% Feuchtigkeit gegenüber 100% Feuchtigkeit bei dieser Temperatur. Ähnlich zeigt ein Vergleich der Eigenschaften der Membran 4a mit denen der Membran 4c, dass eine verlängerte Einwirkungszeit die geringe Feuchtigkeit zu einem gewissen Grad ausgleichen kann. Allerdings wies die Membran 4d im Vergleich mit Beispiel 4c eine niedrigere Strömungsgeschwindigkeit und kleinere Poren an der offenen Seite der Membran auf. Dies zeigt, dass die Einwirkung auf eine Membran bei 100% Luftfeuchtigkeit zu stark sein kann und dass die Wechselwirkung zwischen der relativen Luftfeuchtigkeit und der Einwirkungszeit nicht in allen Fällen synergetisch ist.

#### Beispiel 5

##### Auswirkung des Lösungsmittels

**[0095]** Wir stellten eine Filmlösung zum Gießen her, die nach Gewicht 13,8% PVDF HYLAR-461, 6,9% Glycerin, 1,7% Wasser, 2,0% PVP K-17 und 75,6% Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel enthielt. Zwei Membranproben wurden mit einer Rakel mit einem Spalt von 7 Mil (178 µm) auf ein bewegliches Band aus mit Polyethylen beschichtetem Papier gegossen. Nach dem Gießen wurden die naszierenden Membranen über verschiedene in Tabelle 7 aufgeführte Zeiträume der Einwirkung von Luft mit 25 bis 27°C und 100% relativer Feuchtigkeit ausgesetzt. Anschließend wurden die Membranen in einem Wasserbad mit einer Temperatur von etwa 60°C in Wasser abgeschreckt.

**[0096]** Nach dem Koagulieren wurden die Membranen mit entionisiertem Wasser gewaschen und dann mit einer 0,1%igen wässrigen HPC-Lösung behandelt, um sie hydrophil zu machen. Dann wurden sie an der Luft getrocknet. Alle dabei entstehenden Membranen waren 25 bis 30 µm dick. Die gewonnenen Membranen wurden bei 68,95 kPad (10 psid) auf einer Scheibe mit einem Durchmesser von 47 nun auf ihre Permeabilität für Wasser getestet. Die Oberflächen und Querschnitte der Membranen wurden durch SEM untersucht. Die durch SEM beobachteten Strukturen sahen ähnlich aus wie die Beispiele 1 bis 4.

**[0097]** Die Einwirkungsbedingungen, die Wasserflussdaten und die Porengrößen sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7

Proben-ID	Einwirkung Zeit/Feuchtigkeit	Wasserfluss	Porengröße der Oberfläche (offene Seite)	Porengröße der Oberfläche (enge Seite)
5a	10 sec, 100 %	682	5 µm	3 µm
5b	60 sec, 100 %	199	6 µm	5 µm

**[0098]** Anmerkung: Die Einheiten für den Wasserfluss sind ml/min/9,5 cm<sup>2</sup>, 68,95 kPad (10 psid).

#### Beispiel 6

##### Herstellung einer geträgerten Membran

**[0099]** Wir stellten eine Filmlösung zum Gießen her, die nach Gewicht 15,4% PVDF HYLAR-461, 7,4% Wasser und 77,2% DMF als Lösungsmittel enthielt. Zwei Membranproben wurden mit einer Rakel mit einem Spalt von 7 Mil (178 µm) auf einenvliesartigen Nylonträger gegossen. Nach dem Gießen wurden die naszierenden Membranen über 10 oder 60 Sekunden der Einwirkung von Luft mit 25 bis 27°C und 100% relativer Feuchtigkeit ausgesetzt. Anschließend wurden die Membranen in einem Wasserbad mit einer Temperatur von etwa 60°C in Wasser abgeschreckt.

**[0100]** Nach dem Koagulieren wurden die Membranen mit entionisiertem Wasser gewaschen und dann mit einer 0,1%igen wässrigen HPC-Lösung behandelt, um sie hydrophil zu machen. Dann wurden sie an der Luft getrocknet.

**[0101]** Die gewonnenen Membranen wurden in Lösungen von Propylencarbonat getaucht, die 1-molares KOH (pH ca. 14) enthielt. Als man die Membranen aus dem Tauchbad nahm, gab es ähnlich wie im folgenden Beispiel keine Anzeichen dafür, dass sie schlechter geworden wären oder an Festigkeit verloren hätten. Es war keine signifikante Veränderung der Zugfestigkeit und Dehnung zu beobachten.

#### Beispiel 7

##### Zugfestigkeit und Dehnung beim Reißen

**[0102]** Wir stellten eine Filmlösung zum Gießen her, die nach Gewicht 15,4% PVDF HYLAR-461, 7,4% Wasser und 77,2% DMF) als Lösungsmittel enthielt. Zwei Membranproben wurden mit einer Rakel mit einem Spalt von 7 Mil (178 µm) auf ein bewegliches Band aus mit Polyethylen beschichtetem Papier gegossen. Nach dem Gießen wurden die naszierenden Membranen über 10 oder 60 Sekunden der Einwirkung von Luft mit 25 bis 27°C und 100% relativer Feuchtigkeit ausgesetzt. Anschließend wurden die Membranen in einem Wasserbad mit einer Temperatur von etwa 60°C in Wasser abgeschreckt.

**[0103]** Nach dem Koagulieren wurden die Membranen mit entionisiertem Wasser gewaschen und dann mit einer 0,1%igen wässrigen HPC-Lösung behandelt, um sie hydrophil zu machen. Dann wurden sie an der Luft getrocknet.

**[0104]** Die gewonnenen Membranen wurden in Lösungen von Propylencarbonat getaucht, die 1-molares KOH (pH ca. 14) enthielt. Als man die Membranen aus dem Tauchbad nahm, gab es ähnlich wie im folgenden Beispiel keine Anzeichen dafür, dass sie schlechter geworden wären oder an Festigkeit verloren hätten. Wie Tabelle 8 zeigt, war keine signifikante Veränderung der Zugfestigkeit und Dehnung zu beobachten.

Tabelle 8

Einwirkungszeit (Tage)	Membrandicke (µm)	Zugfestigkeit (g/cm <sup>2</sup> )	Dehnung beim Reißen (%)
1	30	725	77,0
7	30	700	65,5
14	30	748	69,2
22	30	793	64,0

##### Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

##### Herstellung einer asymmetrischen PVDF-Membran

**[0105]** Wir stellten eine hochasymmetrische PVDF-Membran aus einer Filmlösung zum Gießen her, die nach Gewicht 14,6% PVDF HYLAR-461, 18,8% t-Amylalkohol, 4,8% PVP K-30 (durchschnittliches Molekulargewicht 40000 g/mol) und 66,8% Wasser enthielt. Die Membran wurde auf einem Membranhersteller mit einem Spalt von 7 Mil (178 µm) auf einenvliesartigen Nylonträger gegossen. Nach dem Gießen wurde die Membran über 10 Sekunden der Einwirkung von Luft mit 25 bis 27°C und 100% relativer Feuchtigkeit ausgesetzt. Anschließend wurde die Membran in einem Wasserbad mit einer Temperatur von etwa 60°C in Wasser abgeschreckt.

wicht ca. 45.000) und 59,5% DMF als Lösungsmittel enthielt. Die Probe wurde mit einer Rakel mit einem Spalt von 12 Mil (305 µm) auf ein bewegliches Band aus mit Polyethylen beschichtetem Papier gegossen. Während der ganzen Zeit wurde die Temperatur der gemischten Filmlösung zwischen 21 und 35°C gehalten. Nach dem Gießen wurde die naszierende Membran 25 Sekunden der Einwirkung von Luft mit 25 bis 27°C und 80% relativer Feuchtigkeit ausgesetzt. Anschließend wurde die Membran in einem Wasserbad mit einer Temperatur von etwa 56°C in Wasser abgeschreckt.

**[0106]** Nach dem Koagulieren wurde die Membran mit entionisiertem Wasser gewaschen und dann mit einer 0,1%igen wässrigen HPC-Lösung behandelt, um sie hydrophil zu machen. Anschließend wurde die Membran bei etwa 70% in einem Ofen getrocknet und bei 68,95 kPad (10 psid) auf einer Scheibe mit einem Durchmesser von 47 mm auf ihre Permeabilität für Wasser getestet. Die resultierende Membran war etwa 70 bis 100 µm dick. Die Oberflächen und Querschnitte der Membran wurden durch SEM untersucht. [Fig. 4a](#) und [Fig. 4b](#) zeigen Ansichten der mikroporösen Oberfläche und des Querschnitts der Membran. Wie aus der Querschnittsansicht ([Fig. 4a](#)) hervorgeht, verfügt die Membran über eine abgestufte Porenstruktur von der mikroporösen Oberfläche in die Substruktur der Membran hinein und durch einen wesentlichen Teil dieser Substruktur hindurch. Eine solche abgestufte Porenstruktur weist eine klassische asymmetrische Struktur auf, in der die Porengröße von der mikroporösen Oberfläche in die Substruktur der Membran hinein allmählich zunimmt.

**[0107]** Der Wasserfluss und die Porengröße sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9

Proben ID	Wasserfluss ml/min/9,5 cm <sup>2</sup> bei 68,95 kPad (10 psid)	Porengröße der Membran
8	750	0,45 µm

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

## Herstellung einer asymmetrischen PVDF-Membran

**[0108]** Wir stellten eine hochasymmetrische PVDF-Membran aus einer Filmlösung zum Gießen her, die nach Gewicht 14,6% PVDF HYLAR-461, 18,8% t-Amylalkohol, 4,8% PVP K-30 und 60,3% DMF als Lösungsmittel enthielt. Die Probe wurde mit einer Rakel mit einem Spalt von 9,5 Mil (241,3 µm) auf ein bewegliches Band aus mit Polyethylen beschichtetem Papier gegossen. Nach dem Gießen wurde die naszierende Membran 25 Sekunden der Einwirkung von Luft mit 25 bis 27°C und 100% relativer Feuchtigkeit ausgesetzt. Anschließend wurde die Membran in einem Wasserbad mit einer Temperatur von etwa 50°C in Wasser abgeschreckt.

**[0109]** Nach dem Koagulieren wurde die Membran mit entionisiertem Wasser gewaschen und dann mit einer 0,1%igen wässrigen HPC-Lösung behandelt, um sie hydrophil zu machen. Anschließend wurde die Membran an der Luft getrocknet und bei 68,95 kPad (10 psid) auf einer Scheibe mit einem Durchmesser von 47 mm auf ihre Permeabilität für Wasser getestet. Auch die mittlere Größe der Durchflussporen wurde mit einem Coulter-Porosimeter getestet. Die resultierende Membran war etwa 50 bis 75 µm dick.

**[0110]** Der Wasserfluss und die Porengröße sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10

Proben ID	Wasserfluss ml/min/9,5 cm <sup>2</sup> bei 68,95 kPad (10 psid)	Porengröße der Membran
7	769	0,667 µm

Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel)

## Herstellung einer hydrophoben PVDF-Membran

**[0111]** Wir stellten eine PVDF-Membran nach der Formulierung und dem Verfahren von Beispiel 8 her. Der einzige Unterschied war, dass die Membran nicht mit HPC nachbehandelt wurde. Der Wasserfluss und die Po-

rengröÙe der Membran waren mit den in Tabelle 9 aufgeföhrten Werten identisch. Allerdings musste die Membran mit einer 50%igen wässrigen Lösung von Isopropylalkohol vorbenetzt werden. Andere Vorbenetzungslösungen, die sich für erfindungsgemäÙe hydrophobe Membranen eignen, umfassen Glycerin, Zonyl, PVP und HPC.

#### Beispiel 11

##### Herstellung einer intern isotropen PVDF-Membran

**[0112]** Wir stellten eine intern isotrope PVDF-Membran aus einer Filmlösungsformulierung her, die der von Beispiel 8 identisch war, gossen die Membran aber bei einer Temperatur der Filmlösungsmischung von mehr als 35°C. [Fig. 3a](#) zeigt die Membran im Querschnitt, und [Fig. 3b](#) und [Fig. 3c](#) zeigen die mikroporöse Oberfläche bzw. die gegenüberliegende Oberfläche. Wie der Querschnittsansicht ([Fig. 3a](#)) zu entnehmen ist, verfügt die Membran über eine im Wesentlichen konstante Porenstruktur in einem Zentralbereich zwischen einem dichten Bereich neben der mikroporösen Oberfläche und einem "gegenüberliegenden Hautbereich", der der gegenüberliegenden Oberfläche der Membran benachbart ist. Diese im Wesentlichen konstante Porenstruktur ist eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäÙen intern isotropen PVDF-Membran.

#### Beispiel 12

##### Eigenschaften von HYLAR-461 und KYNAR-761

**[0113]** Eine bevorzugte Form von PVDF ist unter der Marke HYLAR-461 erhältlich. Eine weitere bevorzugte Form von PVDF ist unter der Marke KYNAR-761 erhältlich. Die Erfindung zieht Membranen in Erwägung, die unter Verwendung jeder geeigneten Form von PVDF gegossen wurde. Vorzugsweise verwendet die Erfindung HYLAR-461, KYNAR-761 oder ein im Wesentlichen ähnliches Material, das ähnliche Eigenschaften wie in der folgenden Tabelle 11 hat.

Tabelle 11

Eigenschaft	HYLAR-461	KYNAR-761
Relative Dichte	1,75 - 1,77	1,78
Spezifisches Volumen	0,56 - 0,57 cc/g	0,56 cc/g
Brechungsindex	1,42	-
Schmelzpunkt	155 - 160°C (311 - 320°F)	177,8°C (352°F)
Schwindung	2 - 3 %	-
Wasserabsorption	0,04 %	< 0,04 % (24 h)
Streckspannung	27,58 - 41,37 MPa bei 25°C (4.000 - 7.000 psi bei 77°F) 13,79 - 20,68 MPa bei 100°C (2.000 - 3.000 psi bei 212°F)	-
Reißfestigkeit	31,03 - 51,71 MPa bei 25°C (4.500 - 7.500 psi bei 77°F) 17,24 - 24,13 MPa bei 100°C (2.500 - 3.500 psi bei 212°F)	53,78 MPa (7.800 psi)
Wärmeleitfähigkeit	0,10 - 0,13 Watt/m °C (0,70 - 0,87 BTU in/hr ft² °F)	0,19 Watt/m °C (1,32 BTU in/hr ft² °F)
Spezifische Wärme	1.256,04 - 1.423,51 J/kg °C (0,70 - 0,87 BTU in/hr ft² °F)	962,96 J/kg °C (0,23 BTU/lb/°F)
Schmelzviskosität	2.550 - 3.000 Pa-sec bei 100/sec und 232°C) 25.500 - 30.000 Poise bei 100/sec und 450°C	

**Patentansprüche**

1. Mikroporöse Polyvinylidendifluorid-Polymermembran, wobei die Membran eine mikroporöse Oberfläche mit minimalen Poren, eine gegenüberliegende Oberfläche mit maximalen Poren und eine Dicke dazwischen aufweist, wobei die Dicke einen porösen Träger umfasst, gebildet aus filamentösen Geweben aus Polymermaterial, wobei der poröse Träger einen isotropen Bereich aufweist, der sich über mindestens etwa 80% der Dicke der Membran hinweg erstreckt.
2. Membran, wie in Anspruch 1 beansprucht, zusätzlich umfassend von etwa 1 bis etwa 30 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon.
3. Membran, wie in Anspruch 2 beansprucht, worin das Polyvinylpyrrolidon ein mittleres Molekulargewicht von etwa 45.000 Dalton aufweist.
4. Membran, wie in Anspruch 2 beansprucht, worin das Polyvinylpyrrolidon ein mittleres Molekulargewicht von etwa 9.000 Dalton aufweist.
5. Membran, wie in einem der vorstehenden Ansprüche beansprucht, die durch in Kontakt bringen der Membran mit einem Benetzungsmittel hydrophil gemacht worden ist.
6. Membran, wie in einem der vorstehenden Ansprüche beansprucht, worin die Membran eine Hohlfaser ist.
7. Membran, wie in einem der vorstehenden Ansprüche beansprucht, worin die minimalen Poren der mikroporösen Oberfläche einen ersten mittleren Durchmesser aufweisen und die maximalen Poren der gegenüberliegenden Oberfläche einen zweiten mittleren Durchmesser aufweisen und worin ein Verhältnis des zweiten mittleren Durchmessers zum ersten mittleren Durchmesser von etwa 5 bis etwa 500 beträgt.
8. Membran, wie in Anspruch 7 beansprucht, mit einer Strömungsgeschwindigkeit von Wasser von etwa 25 bis etwa 500 cm/Minute bei 10 psid (68,95 kPa Unterschied).
9. Membran, wie in Anspruch 7 oder 8 beansprucht, worin die Dicke geringer als etwa 140 µm ist.
10. Membran, wie in Anspruch 9 beansprucht, worin die Dicke kleiner als etwa 75 µm ist.
11. Membran, wie in Anspruch 9 beansprucht, worin die Dicke kleiner als etwa 70 µm ist.
12. Membran, wie in Anspruch 11 beansprucht, worin die Dicke kleiner als etwa 30 µm ist.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

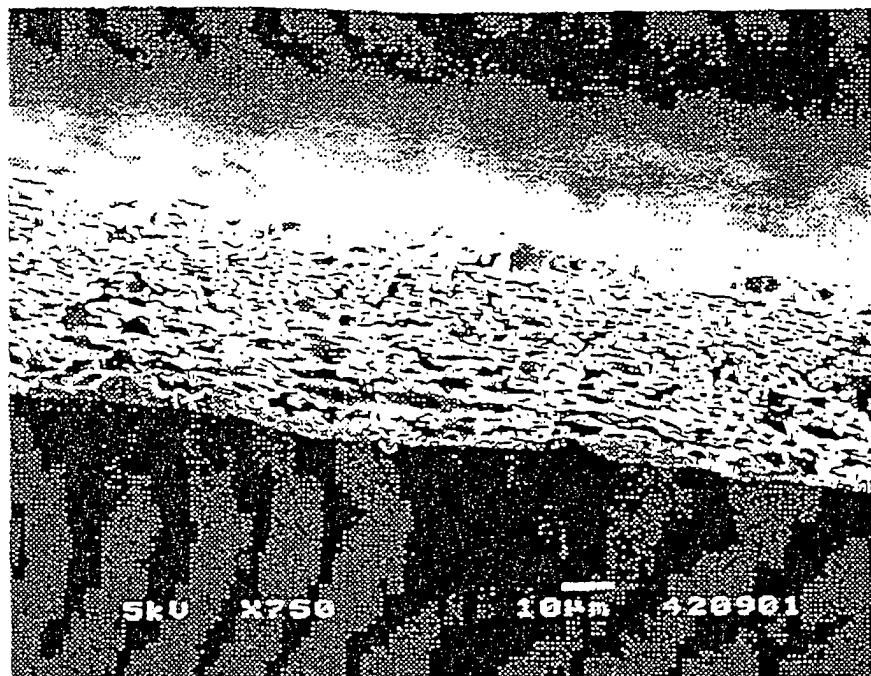


Fig. 1a

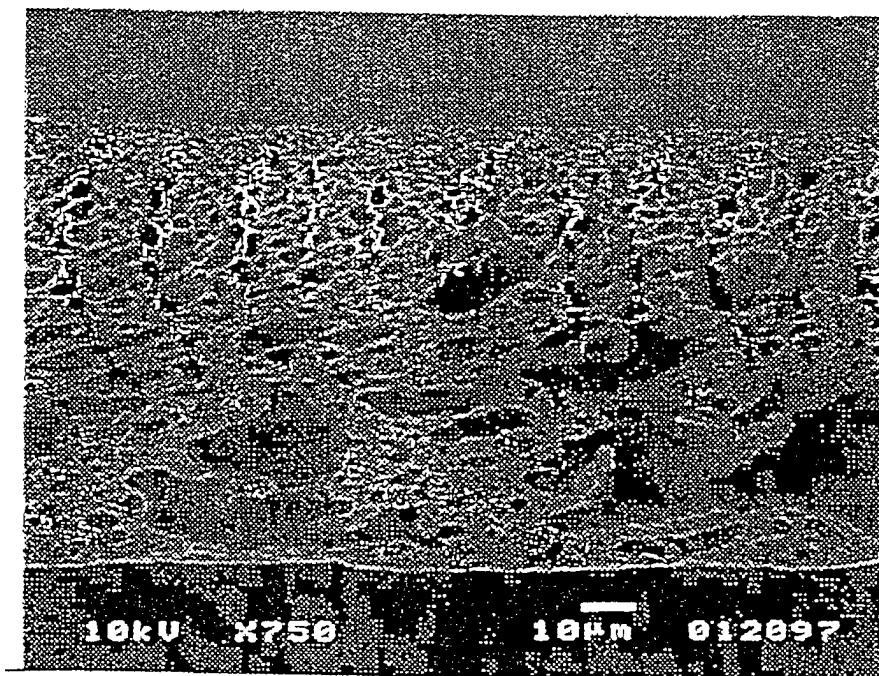


Fig 1b

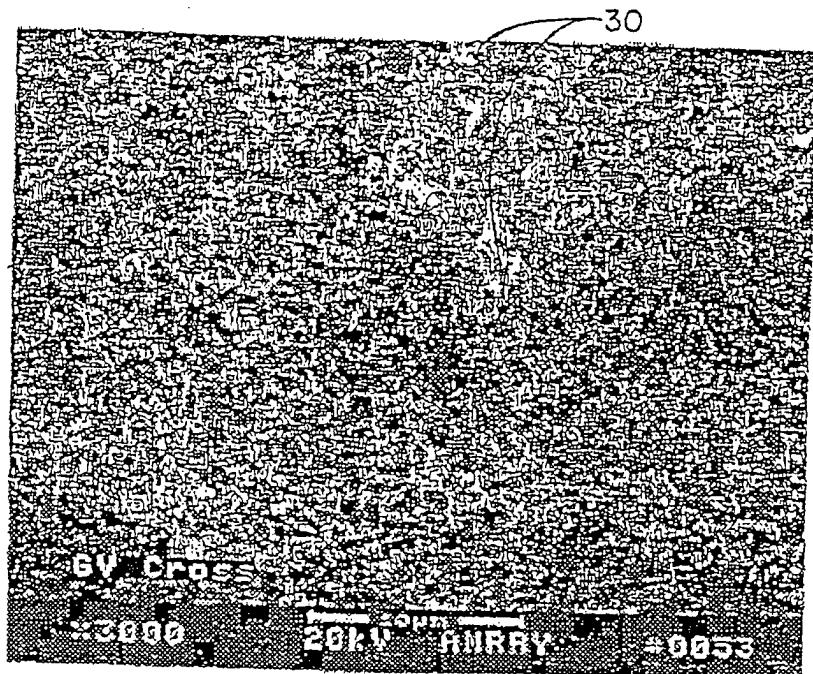


Fig. 1c

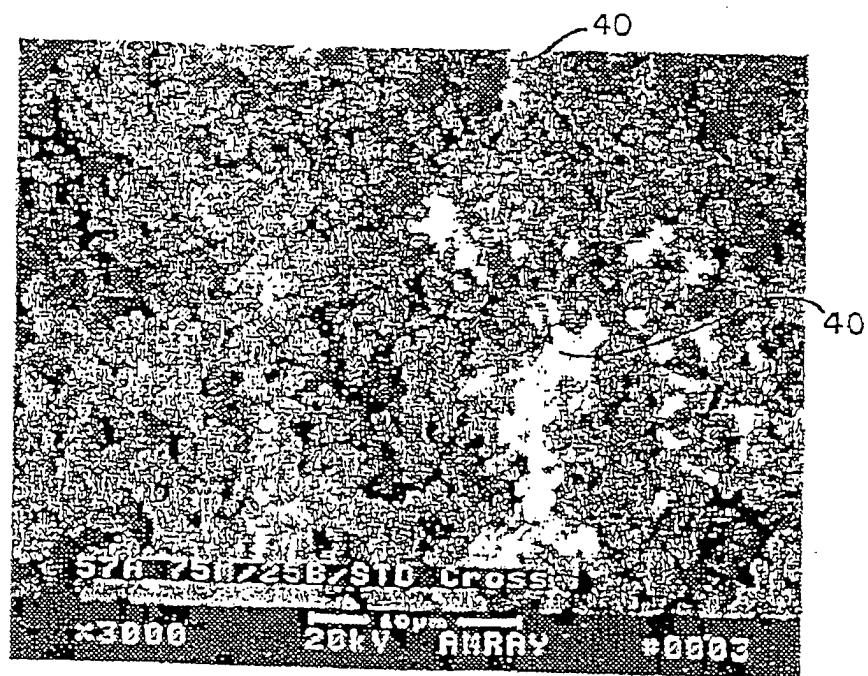


Fig. 1d

DE 697 31 462 T2 2005.12.15

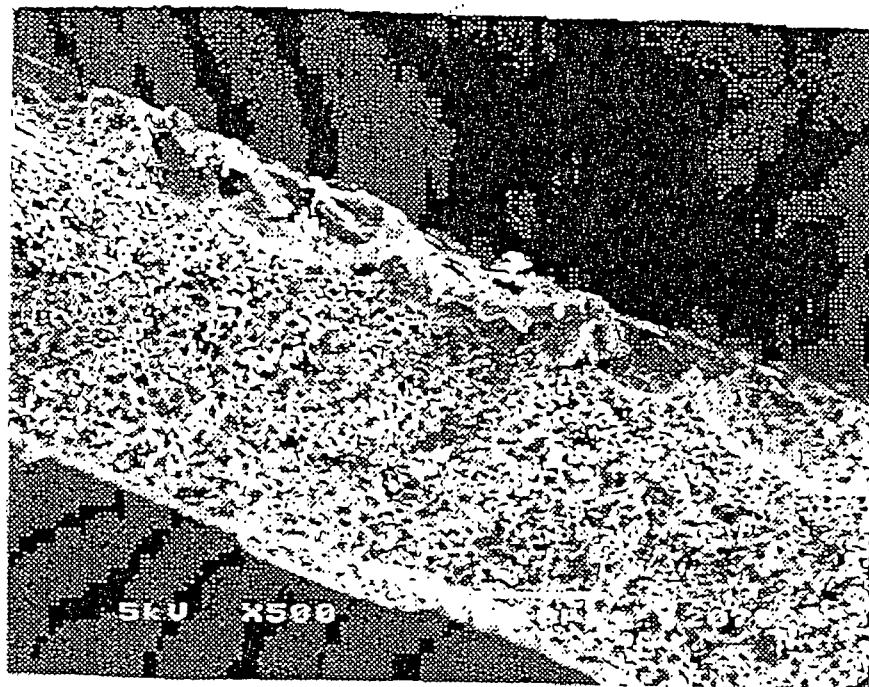


Fig. 2a

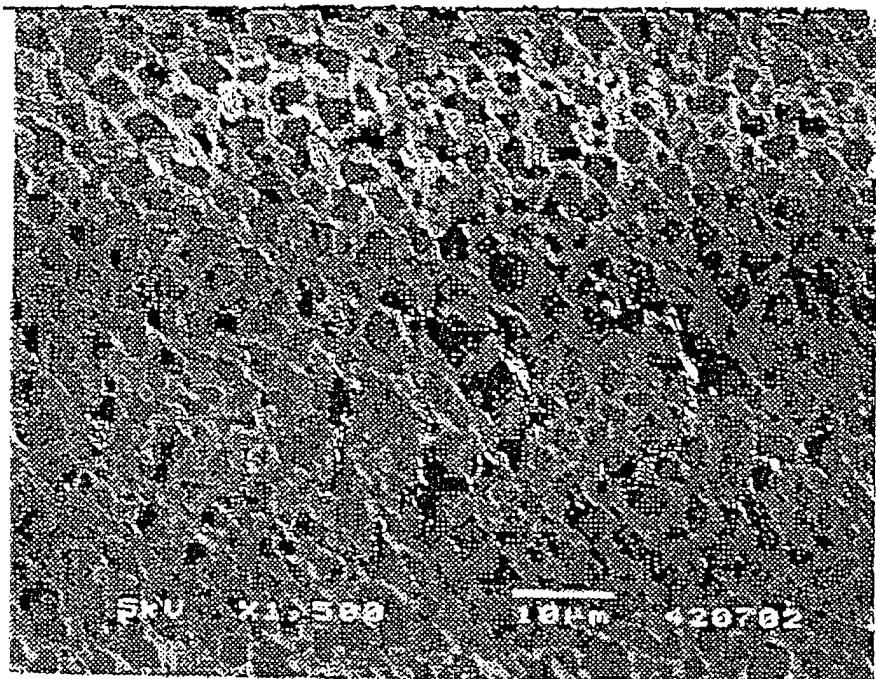


Fig.2b

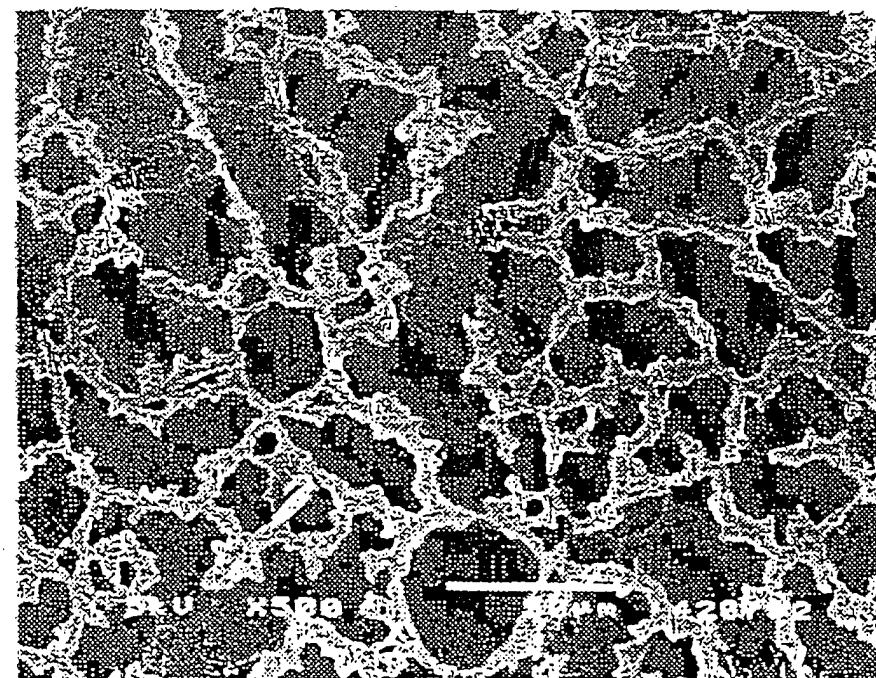


Fig.2c

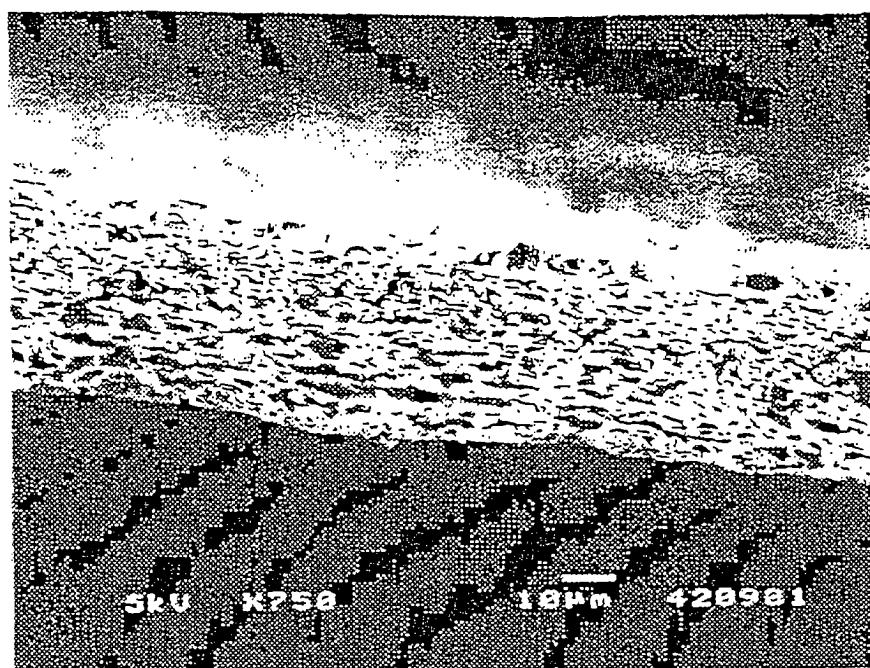


Fig. 3a

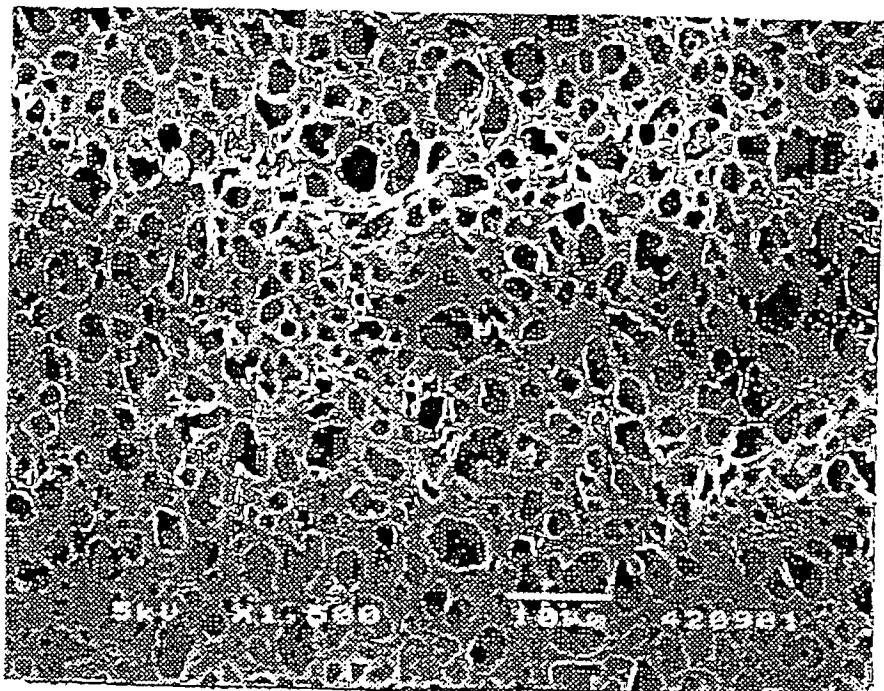


Fig.3b

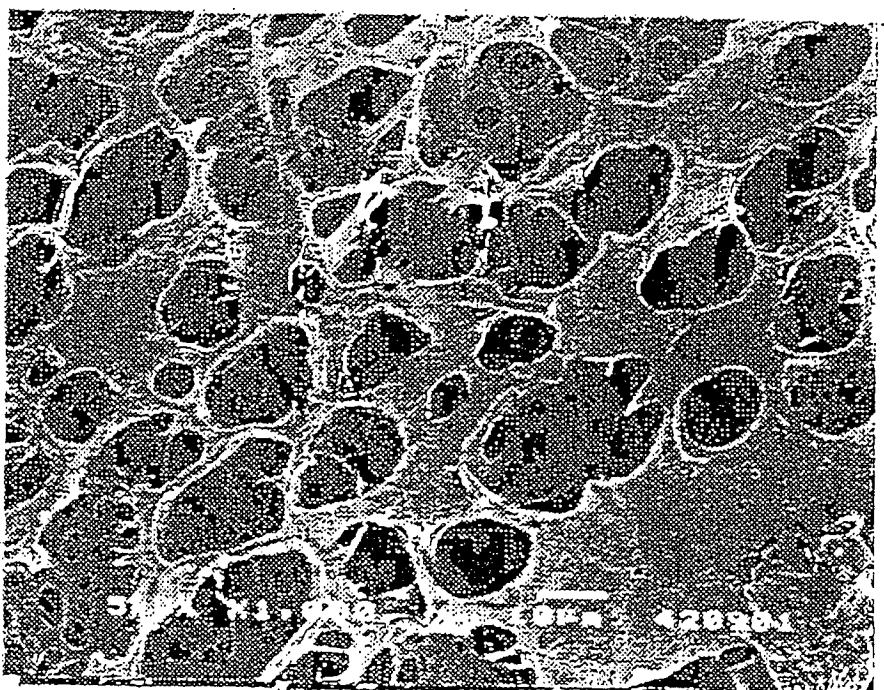


Fig.3c

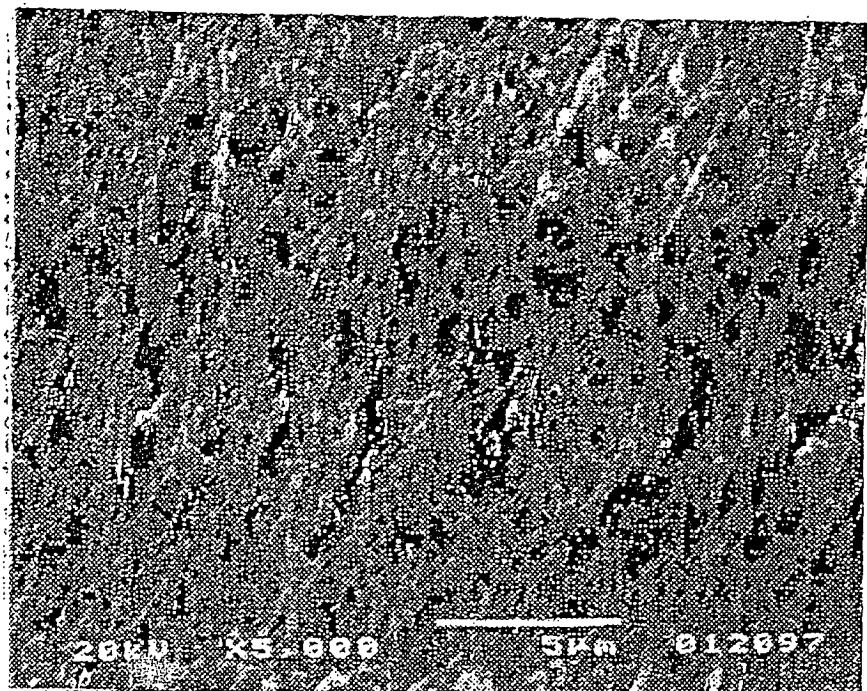


Fig. 4b

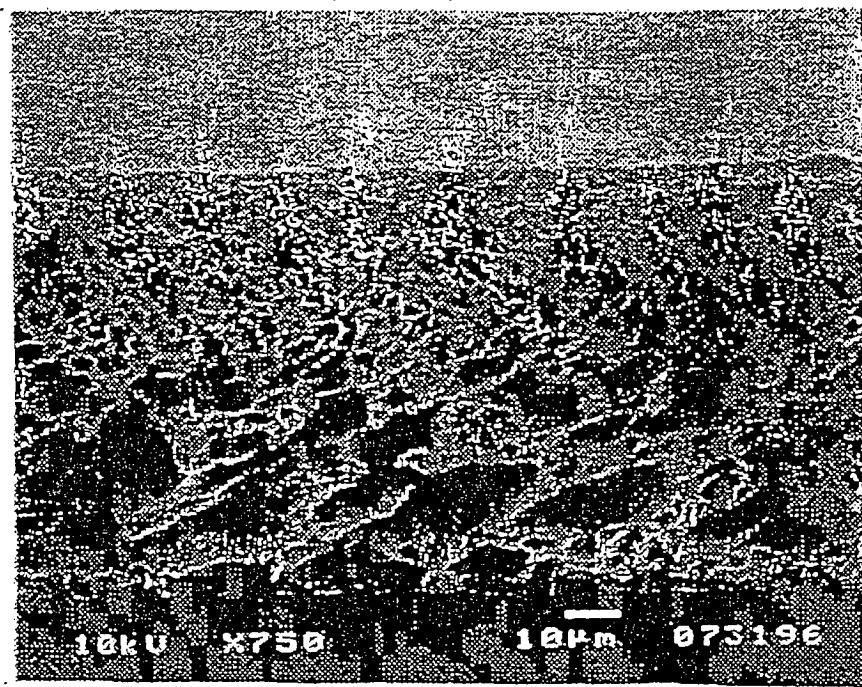


Fig. 4a