



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 26 741 A1** 2004.12.30

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 26 741.7**

(22) Anmeldetag: **13.06.2003**

(43) Offenlegungstag: **30.12.2004**

(51) Int Cl.⁷: **B01D 69/00**
C08L 1/00, C08L 3/00

(71) Anmelder:

Sartorius AG, 37075 Göttingen, DE

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München**

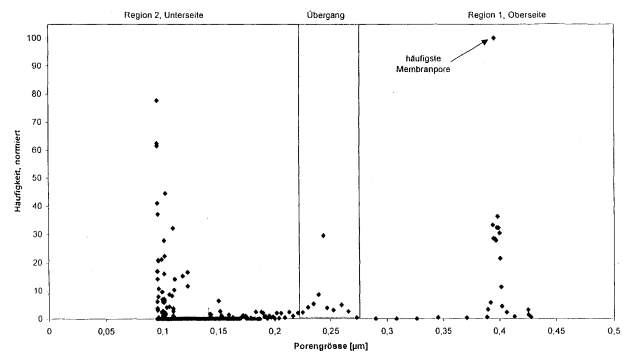
(72) Erfinder:

**Hollas, Markus, Dr., 37077 Göttingen, DE; Klötzer,
Rebecca, Dr., 36039 Fulda, DE; Beer, Hans, Dr.,
37136 Waake, DE; Bobbert, Manfred, 37434
Oberfeld, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Mikroporöse Membran auf Cellulosebasis**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine mikroporöse Membran auf Cellulosebasis mit einer porösen Schutzschicht als erster Membranoberfläche und einer porösen Schutzschicht als zweiter Membranoberfläche und einer porösen schwammartigen Struktur zwischen diesen beiden Schutzschichten, wobei die schwammartige Struktur aus zwei isotropen Regionen besteht und die Poren der ersten isotropen Region, die der ersten Membranoberfläche benachbart ist, kleiner als die Poren in der Schutzschicht, die die erste Membranoberfläche darstellt, aber größer als die Poren der zweiten isotropen Region sind und die Poren der zweiten isotropen Region kleiner als die Poren in der Schutzschicht sind, die die zweite Membranoberfläche darstellt, und ein Verfahren zur Herstellung einer mikroporösen Membran, umfassend die Schritte: Herstellen einer homogenen Gießlösung, die ein Material auf Cellulosebasis umfaßt, die mindestens ein leichtflüchtiges Lösungsmittel für das Material auf Cellulosebasis und mindestens ein flüchtiges Nicht-Lösungsmittel für das Material auf Cellulosebasis enthält, Gießen der Gießlösung auf eine Unterlage zu einem dünnen Film unter inertem Gas bei einer vorbestimmten Temperatur, Abdampfen des leichtflüchtigen Lösungsmittels und des flüchtigen Nicht-Lösungsmittels unter einer kontrolliert zusammengesetzten Atmosphäre, die mindestens das leichtflüchtige Lösungsmittel, das flüchtige Nicht-Lösungsmittel und das inerte Gas umfaßt, bis zur Ausbildung einer weißen Oberfläche auf ...



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine mikroporöse Membran auf Cellulosebasis und ein umweltfreundliches Verfahren zu deren Herstellung. Die erfindungsgemäße Membran zeichnet sich aufgrund des spezifischen Aufbaus insbesondere durch eine hohe Filtrationsleistung und eine hohe Filtrationsstandzeit aus.

[0002] Im Stand der Technik sind symmetrische Membranen auf Cellulosebasis (vgl. DE 44 38 381 A1) und asymmetrische Membranen auf Basis synthetischer Polymere, wie Polysulfonpolymere, bekannt (vgl. EP 1 118 377 A2).

[0003] Membranen mit asymmetrischer Struktur sind durch einen Porengrössengradienten über die Membrandicke gekennzeichnet. Üblicherweise besitzen asymmetrische Membranen die Poren mit den kleinsten Durchmessern auf der für die Herstellung verwendeten Unterlage abgewandten Seite ("Luft- oder Gasseite") und die Poren mit den größten Durchmessern auf der der Unterlage zugewandten Seite der Membran. Bei asymmetrischen Membranen verläuft die Porengrössenzunahme über die Membrandicke im allgemeinen graduell. Symmetrische Membranen weisen einen im wesentlichen konstanten Porendurchmesser über die gesamte Dicke der Membran auf. Eine Region mit Poren konstanter Grösse wird als isotrope Region bezeichnet.

[0004] US 2003/0038081 A1 beschreibt Cellulose-Membranen mit asymmetrischer Struktur mit einer ersten porösen Schicht und einer zweiten porösen Schicht und einer porösen Trägerstruktur zwischen der ersten und zweiten porösen Schicht. Ferner ist in US 2003/0038081 A1 eine Membran beschrieben, die eine sogenannte „funnel-with-a-neck“-Struktur mit sowohl einer asymmetrischen als auch einer isotropen Region aufweist, wobei die Poren in dieser isotropen Region eine konstante Porengrösse aufweisen.

[0005] EP 0 723 993 B1 beschreibt eine Celluloseacetatlösung, die einen Ester mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen als Lösungsmittel umfaßt, und ein Verfahren zur Herstellung eines Celluloseacetatfilms unter Verwendung dieser Celluloseacetatlösung.

[0006] DE 199 25 929 C2 beschreibt eine Mikrofiltrationsmembran auf Basis von Celluloseacetat, die hydrophile synthetische Kieselsäure enthält, und ein herkömmliches Verfahren zur Herstellung dieser Kieselsäure-enthaltenden Membran.

[0007] Der vorliegenden Erfindung liegen die Aufgaben zugrunde, eine Membran auf Cellulosebasis, die eine ausgezeichnete Filtrationsleistung und Standzeit aufweisen soll, und ein besonders umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung einer derartigen Membran bereitzustellen.

[0008] Diese Aufgaben werden durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung gelöst.

[0009] Insbesondere stellt die vorliegende Erfindung eine mikroporöse Membran auf Cellulosebasis mit einer (integralen) porösen Schutzschicht als erster Membranoberfläche und einer (integralen) porösen Schutzschicht als zweiter Membranoberfläche und einer porösen schwammartigen Struktur zwischen diesen beiden Schutzschichten bereit, wobei die schwammartige Struktur aus zwei isotropen Regionen besteht, und die Poren der ersten isotropen Region, die der ersten Membranoberfläche benachbart ist, kleiner als die Poren in der Schutzschicht, die die erste Membranoberfläche darstellt, aber größer als die Poren der zweiten isotropen Region sind, und die Poren der zweiten isotropen Region kleiner als die Poren in der Schutzschicht sind, die die zweite Membranoberfläche darstellt.

[0010] Unter „(integralen) porösen Schutzschichten“ versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß die porösen Schutzschichten ein integraler Bestandteil der Membranstruktur sind. Dies bedeutet, daß sich die (integralen) porösen Schutzschichten im Laufe des erfindungsgemäßen Verfahrens an der Oberseite der mikroporösen Membran bzw. an der der Unterlage zugewandten Seite ausbilden, ohne gesondert aufgebracht werden zu müssen. In gleicher Weise bilden sich die spezifischen isotropen Regionen im Laufe des erfindungsgemäßen Verfahrens aus.

[0011] Die relativen Ausdrücke „kleinere Poren“ und „größere Poren“ sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung so zu verstehen, daß die Poren einen kleineren bzw. größeren mittleren Porendurchmesser aufweisen.

[0012] Die erfindungsgemäße mikroporöse Membran weist zwischen der Oberseite der Membran (benachbart zur ersten isotropen Region) und der Unterseite der Membran (benachbart zur zweiten isotropen Region)

eine derartige Struktur auf, daß die Poren der ersten Membranoberfläche im allgemeinen größer sind als die Poren der zweiten Membranoberfläche. Die erfindungsgemäße mikroporöse Membran ist beispielsweise zur Filtration von Fluiden im Mikrofiltrationsbereich besonders gut geeignet.

[0013] Die Porendichte, d.h. die Anzahl von Poren pro Flächeneinheit (die Porendichtebestimmung erfolgt visuell an rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen), in den porösen Schutzschichten liegt vorzugsweise in einem Bereich von $1 \cdot 10^4$ bis $1 \cdot 10^6$ Poren/mm². Die Porendichte in der porösen Schutzschicht, die die erste Membranoberfläche darstellt (Gasseite), liegt vorzugsweise in einem Bereich von $1 \cdot 10^4$ bis $5 \cdot 10^5$ Poren/mm². Die Porendichte in der porösen Schutzschicht, die die zweite Membranoberfläche darstellt (Seite der Unterlage), liegt vorzugsweise in einem Bereich von $3 \cdot 10^5$ bis $1 \cdot 10^6$ Poren/mm². Besonders bevorzugt liegt die Porendichte in der porösen Schutzschicht, die die erste Membranoberfläche darstellt, in einem Bereich von $3 \cdot 10^4$ bis $3 \cdot 10^5$ Poren/mm² und die Porendichte in der porösen Schutzschicht, die die zweite Membranoberfläche darstellt, in einem Bereich von $4 \cdot 10^5$ bis $7,5 \cdot 10^5$ Poren/mm².

[0014] Die Poren in der porösen Schutzschicht, die die erste Membranoberfläche darstellt, weisen vorzugsweise einen mittleren Durchmesser in einem Bereich von 0,4 µm bis 15 µm, besonders bevorzugt von 0,8 µm bis 5,0 µm auf. Die Poren in der porösen Schutzschicht, die die zweite Membranoberfläche darstellt, weisen vorzugsweise einen mittleren Durchmesser in einem Bereich von 0,1 µm bis 3,0 µm, besonders bevorzugt von 0,5 µm bis 2,0 µm auf.

[0015] Die schwammartige Struktur der erfindungsgemäßen mikroporösen Membran besteht aus zwei diskreten aber integral angeordneten isotropen Regionen mit jeweils im wesentlichen einheitlicher Porengröße, die sich an der Grenze bzw. dem Übergang zwischen der ersten isotropen Region und der zweiten isotropen Region sprunghaft ändert. Der hier verwendete Ausdruck „isotrope Region“ steht allgemein für eine Region im Inneren der mikroporösen Membran, die im wesentlichen eine konstante bzw. einheitliche (mittlere) Porengröße aufweist. Die Poren in den (beiden) isotropen Regionen unterscheiden sich, bezogen auf den mittleren Porendurchmesser, vorzugsweise um einen Faktor von 1,4 bis 16, besonders bevorzugt um einen Faktor von 2 bis 12 und am meisten bevorzugt um einen Faktor von 2,5 bis 6. Der mittlere Porendurchmesser in der ersten isotropen Region liegt in einem Bereich von etwa 0,05 µm bis etwa 0,30 µm (Gasseite). Der mittlere Porendurchmesser in der zweiten isotropen Region liegt in einem Bereich von etwa 0,20 µm bis 0,80 µm (Unterlagenseite).

[0016] In der erfindungsgemäßen mikroporösen Membran macht eine der isotropen Regionen vorzugsweise 20% bis 80%, besonders bevorzugt 40% bis 60%, und am meisten bevorzugt etwa 50% der Dicke der porösen schwammartigen Struktur aus.

[0017] Die erfindungsgemäße mikroporöse Membran kann in einer Gesamtdicke (nach Trocknen) in einem Bereich von etwa 5 µm bis etwa 1000 µm hergestellt werden, wobei eine Gesamtdicke von 20 µm bis 500 µm bevorzugt ist und eine Gesamtdicke von 60 µm bis 180 µm besonders bevorzugt ist. Die porösen Schutzschichten der erfindungsgemäßen mikroporösen Membran weisen als Monolayer eine Dicke von < 1 µm auf.

[0018] Die erste bzw. die zweite isotrope Region der erfindungsgemäßen mikroporösen Membran weist eine Dicke in einem Bereich von 15 µm bis 200 µm auf, wobei eine Dicke von 20 µm bis 160 µm bevorzugt ist und eine Dicke in einem Bereich von 30 µm bis 90 µm besonders bevorzugt ist. Die erste und die zweite isotrope Region zusammen weisen eine Dicke in einem Bereich von 80 µm bis 250 µm auf, wobei eine Dicke von 90 µm bis 190 µm bevorzugt ist.

[0019] Die erfindungsgemäße mikroporöse Membran auf Cellulosebasis ist eine mikroporöse Membran, die im wesentlichen aus einem Material auf Cellulosebasis aufgebaut ist. Vorzugsweise ist die erfindungsgemäße mikroporöse Membran auf Cellulosebasis ausschließlich aus einem Material auf Cellulosebasis und gegebenenfalls üblichen Additiven aufgebaut. Bevorzugte Materialien auf Cellulosebasis sind Celluloseester, wie Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Cellulosebutyrat, Celluloseacetobutytrat, Celluloseacetopropionat, Cellulosenitrat, etc., oder Gemische davon. Regenerierte Cellulose, die aus einer nachträglichen Verseifung von Celluloseacetaten hergestellt wird, ist auch ein bevorzugtes Material für die erfindungsgemäße mikroporöse Membran. Bevorzugte Celluloseester sind Celluloseacetate, wobei Celluloseetriacetat, Cellulosediacetat und Gemische aus Celluloseetriacetat und Cellulosediacetat besonders bevorzugt sind.

[0020] Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) des Materials auf Cellulosebasis, wie ein Celluloseacetat aus Cellulosediacetat und Celluloseetriacetat, liegt üblicherweise in einem Bereich von $1 \cdot 10^5$ bis $5 \cdot 10^5$ g/mol.

[0021] Vorzugsweise ist das Material auf Cellulosebasis ein Gemisch aus Cellulosetriacetat mit einem Acetylierungsgrad bzw. Essigsäuregehalt in einem Bereich von ungefähr 58% bis 62,5% und Cellulosediacetat mit einem Acetylierungsgrad in einem Bereich von 51% bis ungefähr 57%, wobei ein Gewichtsverhältnis von Cellulosetriacetat : Cellulosediacetat von 1,5 : 1 bis 0,8 : 1 besonders bevorzugt ist.

[0022] Zur Stabilisierung der erfindungsgemäßen mikroporösen Membran, beispielsweise zur Steigerung der mechanischen Festigkeit, kann ein Verstärkungsmaterial, wie ein Vliesmaterial, in die Membran integriert sein. Das Verstärkungsmaterial kann beispielsweise eine Netzstruktur, eine Gitterstruktur oder eine Gewebestruktur aus üblichen Materialien aufweisen. Geeignete Verstärkungsmaterialien sind alle Materialien, die in Verbindung mit dem Membranpolymeren keine Diffusionskanäle bilden. Vorzugsweise wird als Verstärkungsmaterial für die Membran ein Faservlies aus Polymeren verwendet.

[0023] Ferner stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen mikroporösen Membran bereit, umfassend die Schritte:

- (a) Herstellen einer homogenen Gießlösung, die ein Material auf Cellulosebasis umfaßt, die mindestens ein leichtflüchtiges Lösungsmittel für das Material auf Cellulosebasis und mindestens ein flüchtiges Nicht-Lösungsmittel für das Material auf Cellulosebasis enthält,
- (b) Gießen der Gießlösung auf eine Unterlage zu einem dünnen Film unter einem inerten Gas bei einer vorbestimmten Temperatur, gegebenenfalls Auftragen eines Verstärkungsmaterials, wie eines Netzes oder Gewebes,
- (c) Abdampfen des leichtflüchtigen Lösungsmittels und des flüchtigen Nicht-Lösungsmittels unter einer kontrolliert zusammengesetzten Atmosphäre, die mindestens das leichtflüchtige Lösungsmittel, das flüchtige Nicht-Lösungsmittel und das inerte Gas umfaßt, bis zur Ausbildung einer weißen Oberfläche auf der Oberseite der sich aus dem Gießlösungsfilm bildenden mikroporösen Membran und
- (d) Trocknen der gebildeten mikroporösen Membran durch Überströmen der Membranoberfläche mit dem inerten Gas.

[0024] Unter einem inerten Gas wird ein Gas oder ein Gasgemisch verstanden, das keine Stoffe enthält, die mit den Komponenten der Gießlösung reagieren oder zur Ausfällung eines Polymers aus der Gießlösung führen. Derartige Stoffe wären beispielsweise Wasser oder Alkohole.

[0025] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird im Gegensatz zu üblichen, beispielsweise in US 2003/0038081 A1 beschriebenen asymmetrischen Membranen, eine mikroporöse Membran erhalten, deren Poren mit größten Durchmessern sich auf der der Unterlage gegenüberliegenden Seite und deren Poren mit den kleinsten Durchmessern sich auf der der Unterlage zugewandten Seite befinden.

[0026] Hinsichtlich der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren mikroporösen Membran wird auf die vorstehenden Definitionen verwiesen.

[0027] Die in Schritt (a) beschriebene homogene Gießlösung kann zusätzlich zu dem Material auf Cellulosebasis, dem mindestens einen leichtflüchtigen Lösungsmittel für das Material auf Cellulosebasis und dem mindestens einen flüchtigen Nicht-Lösungsmittel für das Material auf Cellulosebasis noch übliche Additive für Membrangießlösungen, beispielsweise Glycerin und/oder Polyethylen-glycol, oder Plastifizierungsmittel, wie Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Dibutylphthalat oder Dioctylphthalat, etc., enthalten. Die homogene Gießlösung kann durch ein übliches Verfahren, beispielsweise durch Dispergieren eines Gemischs aus einem Material auf Cellulosebasis und mindestens einem leichtflüchtigen Lösungsmittel für eine zur Bildung einer gelpartikelfreien, trüben Lösung ausreichenden Zeit, im allgemeinen 30 Minuten bis 5 Stunden, durch nachfolgende Tieftemperatursolvatation, wie auch in EP 0 723 993 B1 unter [0054] bis [0059] beschrieben, und anschließendes Abmischen mit mindestens einem flüchtigen Nicht-Lösungsmittel hergestellt werden. Bei Verwendung von beispielsweise zwei verschiedenen Materialien auf Cellulosebasis, wie Cellulosetriacetat und Cellulosediacetat, ist es bevorzugt, die Materialien auf Cellulosebasis getrennt voneinander in einem geeigneten leichtflüchtigen Lösungsmittel zu dispergieren, die beiden derart gebildeten Lösungen anschließend zu vereinen und mit mindestens einem flüchtigen Nicht-Lösungsmittel auf eine gewünschte Endkonzentration an Material auf Cellulosebasis, bezogen auf die gesamte Gießlösung, einzustellen.

[0028] Eine geeignete Konzentration an Material auf Cellulosebasis in der Gießlösung liegt in einem Bereich von etwa 3 bis etwa 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Gießlösung, wobei eine Konzentration von 4 bis 18 Gew.-% bevorzugt ist. Am meisten bevorzugt liegt die Konzentration an Material auf Cellulosebasis in der Gießlösung in einem Bereich von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Gießlösung.

[0029] Das leichtflüchtige Lösungsmittel ist ein Lösungsmittel, das geeignet ist, ein Material auf Cellulosebasis, insbesondere ein Cellulosetriacetat, ein Cellulosediacetat oder ein Gemisch aus einem Cellulosetriacetat und einem Cellulosediacetat, zu lösen, und weist einen Siedepunkt in einem Bereich von etwa 20°C bis etwa 65°C, vorzugsweise 25°C bis 60°C, und am meisten bevorzugt 27°C bis 35°C auf. Vorzugsweise ist das leichtflüchtige Lösungsmittel halogenfrei. Bei Verwendung eines halogenfreien leichtflüchtigen Lösungsmittels für das Material auf Cellulosebasis kann ein besonders umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Membran bereitgestellt werden.

[0030] Geeignete leichtflüchtige Lösungsmittel (vorzugsweise halogenfreie leichtflüchtige Lösungsmittel) mit einem Siedepunkt in einem Bereich von etwa 20°C bis etwa 65°C, vorzugsweise etwa 25°C bis etwa 60°C, sind Ester aliphatischer Carbonsäuren mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Methylacetat (Siedepunkt: 57°C) und Methylformiat (Siedepunkt: 32°C), wobei Methylformiat besonders bevorzugt ist. Das leichtflüchtige Lösungsmittel wird üblicherweise in 30 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise in 40 bis 75 Gew.-% und am meisten bevorzugt in 50 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Gießlösung, verwendet. Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ausschließlich Methylformiat (im Rahmen der vorstehenden Definition) als leichtflüchtiges Lösungsmittel für das Material auf Cellulosebasis verwendet.

[0031] Das flüchtige Nicht-Lösungsmittel ist eine Flüssigkeit, die nicht geeignet ist, ein Material auf Cellulosebasis, wie Cellulosetriacetat, Cellulosediacetat oder ein Gemisch davon, vollständig zu lösen, und weist einen Siedepunkt von nicht weniger als 60°C, vorzugsweise etwa 60°C bis etwa 150°C, besonders bevorzugt etwa 70°C bis etwa 110°C, auf. Das flüchtige Nicht-Lösungsmittel ist vorzugsweise halogenfrei.

[0032] Geeignete flüchtige Nicht-Lösungsmittel sind beispielsweise Wasser, Alkohole, wie Methanol, Ethanol und Propanole, wie Isopropanol, Butanole, Amylalkohol, Hexanole, Heptanole und Octanole, substituierte bzw. unsubstituierte Alkane, wie Hexan, Heptan, Octan und Nitropropan, Ketone, Carbonsäuren, Ether und Ester, wobei Wasser (Siedepunkt: 100°C), 2-Propanol (Siedepunkt: 82°C) und ein Gemisch aus Wasser und 2-Propanol besonders bevorzugt sind. Das flüchtige Nicht-Lösungsmittel wird üblicherweise in einem Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise in einem Bereich von 10 bis 45 Gew.-% und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Gießlösung, verwendet.

[0033] Die Verwendung der spezifischen Kombination aus dem leichtflüchtigen Lösungsmittel und dem flüchtigen Nicht-Lösungsmittel ist einer der wesentlichen Faktoren für die Ausbildung der spezifischen erfindungsgemäßen mikroporösen Membran mit zwei isotropen Regionen, die überraschenderweise die vorstehend beschriebene Struktur mit der spezifischen Porengrößenverteilung aufweisen.

[0034] Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt die Gießlösung ein Cellulosematerial-Gemisch aus Cellulosetriacetat und Cellulosediacetat, Methylformiat als leichtflüchtiges Lösungsmittel und ein Gemisch aus 2-Propanol und Wasser als flüchtiges Nichtlösungsmittel, wobei gegebenenfalls Glycerin als Additiv zugegeben werden kann. Eine derartige Gießlösung, die eine mikroporöse Membran mit ausgezeichneten Eigenschaften ergibt, enthält 3,3 Gew.-% Cellulosetriacetat, 3,3 Gew.-% Cellulosediacetat, 63,271 Gew.-% Methylformiat, 16,45 Gew.-% 2-Propanol und 13,678 Gew.-% Wasser, und gegebenenfalls bis zu 0,5 Gew.-% Glycerin, bezogen auf die Summe aller anderen Komponenten der Gießlösung.

[0035] Das Gießen bzw. Auftragen der Gießlösung in Schritt (b) findet in üblicher Weise, vorzugsweise auf einer ebenen Unterlage, wie einer Glasplatte, statt. Die Gießlösung kann beispielsweise mittels eines Ziehschlittens mit definierter Geschwindigkeit ausgezogen werden, wobei die gewünschte Dicke des Gießfilms je nach Anforderung eingestellt werden kann. Der in Schritt (b) beschriebene dünne aufgebraute Film ist ein Film bzw. Naßfilm mit einer Dicke in einem Bereich von etwa 500 µm bis etwa 2500 µm, vorzugsweise etwa 800 µm bis etwa 1500 µm und am meisten bevorzugt etwa 1000 µm.

[0036] Die vorbestimmte Temperatur der Gießlösung und/oder der Unterlage liegt üblicherweise in einem Bereich von 10°C bis 40°C, vorzugsweise 15°C bis 30°C. Die vorbestimmte Temperatur der Gießlösung und/oder der Unterlage liegt besonders bevorzugt in einem Bereich von 12 bis 20°C. Die Temperatur der Gießlösung und/oder der Unterlage, auf der die Gießlösung aufgebracht wird, ist dabei derart einzustellen, daß eine kontrollierte Verdampfung des leichtflüchtigen Lösungsmittels und des flüchtigen Nicht-Lösungsmittels erzielt werden kann, so daß sich die vorstehend beschriebene spezifische Struktur der erfindungsgemäßen Membran ausbilden kann.

[0037] Zum Erreichen der spezifischen Struktur der erfindungsgemäßen mikroporösen Membran ist die kon-

trolliert zusammengesetzte Atmosphäre in Schritt (c) des Verfahrens zur Herstellung einer mikroporösen Membran gezielt auszuwählen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde festgestellt, daß eine kontrolliert zusammengesetzte Atmosphäre, die mindestens das leichtflüchtige Lösungsmittel, das flüchtige Nicht-Lösungsmittel und das inerte Gas umfaßt, wesentlich für die Ausbildung der spezifischen Struktur der erfindungsgemäßen Membran ist. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die kontrolliert zusammengesetzte Atmosphäre Methylformiat, Methylacetat, 2-Propanol, Ethanol und Wasser auf, wobei die kontrolliert zusammengesetzte Atmosphäre besonders bevorzugt Methylformiat, Wasser und 2-Propanol enthält. Die Temperatur der kontrolliert zusammengesetzten Atmosphäre wird üblicherweise in einem Bereich von 10°C bis 40°C gehalten, wobei ein Bereich von 18°C bis 25°C bevorzugt ist, um die Bildung der spezifischen Porengrößenverteilung in der erfindungsgemäßen mikroporösen Membran zu unterstützen.

[0038] Die Anwendung des spezifischen Abdampfschritts (c) in dem erfindungsgemäßen Verfahren unter der vorstehend beschriebenen kontrolliert zusammengesetzten Atmosphäre ist wesentlich für die Ausbildung der spezifischen erfindungsgemäßen mikroporösen Membran mit zwei diskreten (isotropen) Regionen, die über-raschenderweise eine unterschiedliche mittlere Porengröße aufweisen.

[0039] In Schritt (c) des Verfahrens zur Herstellung einer mikroporösen Membran steht der Ausdruck „bis zur Ausbildung einer weißen Oberfläche auf der Oberseite der sich aus dem Gießlösungsfilm bildenden mikroporösen Membran“ für einen benötigten Zeitraum, zu dem sich die Oberfläche der entstehenden mikroporösen Membran weiß verfärbt. Dieser Zeitraum kann in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Gießlösung und der Temperatur der Gießlösung und der Temperatur der Unterlage variieren. Im allgemeinen beträgt dieser Zeitraum unter üblichen Produktionsbedingungen von 10 min bis 35 min.

[0040] Das in Schritt (d) beschriebene Trocknen der mikroporösen Membran erfolgt vorzugsweise derart, daß ein inertes Gas direkt über die Oberfläche der gebildeten Membran geleitet wird. Das verwendete inerte Gas kann jedes übliche Inertgas, beispielsweise ein Edelgas, wie Argon, oder Stickstoff, sein. Stickstoff ist in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Inertgas bevorzugt. Die Temperatur des verwendeten Inertgasstroms, vorzugsweise ein Stickstoffstrom, liegt in einem Bereich von etwa 20°C bis etwa 60°C, wobei ein Bereich von 25°C bis 50°C bevorzugt ist, um eine effiziente Entfernung des leichtflüchtigen Lösungsmittel und des flüchtigen Nicht-Lösungsmittels zu erreichen.

[0041] Die porösen Schutzschichten der erfindungsgemäßen mikroporösen Membran entstehen als Folge der begrenzten Löslichkeit des Materials auf Cellulosebasis, beispielsweise Cellulosediacetat, in dem Nichtlösungsmittel. Beim Abdampfen des an der Oberfläche angereicherten Nichtlösungsmittels bildet der gelöste Anteil die Schutzschichten aus. Demnach entsteht die Schutzschicht der Oberseite (Gasseite) am Ende der Membranbildung kurz vor der Ausbildung der weißen Oberfläche, indem der Anteil des in der Nichtlösungsphase gelösten Materials die Oberfläche partiell bedeckt. Die Bildung der der Unterlagenseite benachbarten Schutzschicht, die weniger stark ausgeprägt ist, wird dadurch erklärt, daß das Nichtlösungsmittel die Unterlagenseite nicht bedeckt, sondern nur in den Porenkanälen vorhanden ist, bevor sie an der Oberfläche austritt. Nur ein sehr kleiner Teil des gelösten Materials fällt aus und verbreitert dadurch die Porenwände.

[0042] Die erfindungsgemäße mikroporöse Membran läßt sich durch das erfindungsgemäße Verfahren auf sehr umweltfreundliche Weise auch ohne Verwendung eines halogenhaltigen Lösungsmittel für das Material auf Cellulosebasis herstellen und ist insbesondere zur Filtration von Fluiden im Mikrofiltrationsbereich, insbesondere zur Vor- und Endfiltration von flüssigen Medien in der Industrie, in Laboratorien und im Umweltbereich, ausgezeichnet geeignet. Je nach Anwendungsbereich kann die erfindungsgemäße Membran sowohl unverstärkt als auch verstärkt, beispielsweise vliesverstärkt, hergestellt werden.

[0043] Fig. 1 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme der der kontrollierten Atmosphäre ausgesetzten Oberseite (Gasseite) einer erfindungsgemäßen mikroporösen Membran (vgl. nachfolgendes Beispiel 2) in 2000-facher Vergrößerung.

[0044] Fig. 2 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Unterlagenseite einer erfindungsgemäßen mikroporösen Membran (vgl. nachfolgendes Beispiel 2) in 2000-facher Vergrößerung.

[0045] Fig. 3 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme des Membranquerschnitts einer erfindungsgemäßen mikroporösen Membran (vgl. nachfolgendes Beispiel 2) in 499-facher Vergrößerung, wobei die Oberseite in der Abbildung der Gasseite und die Unterseite in der Abbildung der Unterlagenseite entspricht.

[0046] Fig. 4 zeigt die Porengrößenverteilung der ersten isotropen Region und der zweiten isotropen Region

einer erfindungsgemäßen mikroporösen Membran (vgl. nachfolgendes Beispiel 2).

[0047] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden nicht-beschränkenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiele

Beispiel 1 (Herstellung einer Gießlösung)

[0048] In einem ersten Dispergierbehälter wird Methylformiat vorgelegt und Cellulosetriacetat (Acetylierungsgrad: 58 bis 62,5%) bis zu einem Feststoffgehalt von 10 Gew.-% zugegeben. Nach einer Dispergierzeit von 3 Stunden bei 20°C erhält man eine trübe Lösung, die keine sichtbaren Gelpartikel enthält. Die trübe Lösung wird anschließend in einem auf -55°C temperierten Kühlbad in einem Kryostaten über einen Zeitraum von etwa 90 Minuten abgekühlt und bei geringer Drehzahl gerührt, so daß die gesamte Lösung eine Temperatur von < -40°C erreicht. Die Lösungstemperatur wird über ein PT-100 (Thermoelement) gemessen. Anschließend wird die Lösung aus dem Kühlbad genommen. Man läßt die Lösung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und überprüft mit einer Transmissionssonde, standardisiert auf 100% Transmission für reines Methylformiat, die Qualität der Lösung. Die Transmission soll vorzugsweise > 90% betragen.

[0049] In einem zweiten Dispergierbehälter wird nach Vorlage von Methylformiat Cellulosediacetat (Acetylierungsgrad: 51 bis 57%) bis zu einem Feststoffgehalt von 10 Gew.-% zugegeben. Nach einer Rührzeit von 3 Stunden bei 20°C erhält man eine homogene Lösung.

[0050] Die Cellulosetriacetatlösung und die Cellulosediacetatlösung werden anteilig vermischt, so daß ein Gesamtfeststoffgehalt von 10 Gew.-% und ein Feststoffverhältnis von Cellulosetriacetat zu Cellulosediacetat von 1 : 1 erreicht wird. Anschließend wird ein Gemisch aus Methylformiat, 2-Propanol und Wasser zugegeben, so daß eine Gießlösung folgender Zusammensetzung erhalten wurde: 3,3 Gew.-% Cellulosetriacetat, 3,3 Gew.-% Cellulosediacetat, 63,271 Gew.-% Methylformiat, 16,45 Gew.-% 2-Propanol und 13,678 Gew.-% Wasser. Der Gießlösung wurden ferner 0,5 Gew.-% Glycerin, bezogen auf die Masse der Gießlösung, zugegeben.

Beispiel 2 (Herstellung einer Membran)

[0051] Die in Beispiel 1 hergestellte Gießlösung wird in einem angetriebenen Ziehschlitten mit definierter Geschwindigkeit in einer von Stickstoff durchströmten Kammer auf einer auf 18°C temperierten, gekapselten Glasplatte ausgezogen. Die mit einem Ziehschwert eingestellte Dicke des Gießlösungsfilms beträgt 1000 µm. Durch Abdampfen des Lösungsmittels sowie des Nicht-Lösungsmittels aus dem hergestellten Naßfilm kommt es zur Ausbildung einer Membranstruktur. Während der Membranbildung wird die Atmosphäre oberhalb der sich ausbildenden Membranstruktur durch definierte Strömungsführung, vorzugsweise in Zugrichtung in einem Abstand von etwa 20 cm oberhalb des Films, kontrolliert. Nach Abschluß der Membranbildung, erkennbar an der nun weißen Oberfläche der Membran, wird in der Trocknungsphase der Stickstoffstrom über einen Zeitraum von 90 Minuten direkt über die Membranoberfläche geführt, um Restmengen an Lösungsmittel und Nicht-Lösungsmittel zu entfernen. Die derart erhaltene Membran zeigt die folgenden physikalischen Meßdaten, jeweils als Mittelwert aus 5 Messungen (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Physikalische Meßdaten der in Beispiel 2 hergestellten Membran

Durchflußrate für Wasser *	Blasenpunkt [bar]	Berstdruck [bar]	Dicke [µm]
[mL•min ⁻¹ •cm ⁻² •bar ⁻¹]			
26,68	4,38	0,87	120,8

* Gemessen für 100 mL Wasser, 1 bar transmembraner Druck, 12,5 cm² effektive Filterfläche

[0052] Der Durchfluß wird nach DIN 58355 (Teil 1) gemessen. Die Messung des Blasendruckes erfolgt nach DIN 58355 (Teil 2). Die Dicke der unbenetzten Membran wird mit Hilfe des Dickenmeßgeräts Nr. 33105, Hahn und Kolb Werkzeuge GmbH, Stuttgart, gemessen.

[0053] Fig. 1 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme der der kontrollierten Atmosphäre ausgesetzten Oberseite der in Beispiel 2 hergestellten mikroporösen Membran in 2000-facher Vergrößerung.

[0054] Fig. 2 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Glasplattenseite der in Beispiel 2 hergestellten mikroporösen Membran in 2000-facher Vergrößerung.

[0055] Fig. 3 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme des Membranquerschnitts der in Beispiel 2 hergestellten mikroporösen Membran in 499-facher Vergrößerung. Aus Fig. 3, die den Membranquerschnitt der in Beispiel 2 hergestellten mikroporösen Membran zeigt, ist eine deutliche Asymmetrie der Porengrößen zwischen der der kontrolliert zusammengesetzten Atmosphäre ausgesetzten Oberseite und der Glasplattenseite der Membran zu erkennen. Bei einer visuellen Auswertung der maximalen Porengrößen der Oberseite und der Glasplattenseite ergeben sich die folgenden Parameter:

Porendurchmesser der Oberseite (P_O): etwa 6,0 μm	Porendurchmesser der Glasplattenseite (P_G): etwa 1,60 μm
Verhältnis $P_O/P_G = 3,75$	

[0056] Die spezifische Struktur, umfassend zwei isotrope Regionen, der in Beispiel 2 hergestellten mikroporösen Membran kann ferner durch die Bestimmung des absoluten Massendurchsatzes einer definierten Zuckertestlösung (10 Gew.-% Rohzucker (aus Zuckerrohr) in Wasser, 20°C) charakterisiert werden. Für eine Anströmung der Oberseite bzw. der Glasplattenseite der mikroporösen Membran aus Beispiel 2 wird ein Verhältnis von 3,4 : 1 für die bis zur Membranverblockung maximal filtrierbare Masse der Zuckertestlösung bestimmt.

[0057] Porometriemessungen (nach US Standard ASTM 1294-89, durchgeführt mit einem Kapillarstromporometer APP-1200 AEXI der Firma Porous Materials Inc. (PMI), New York) liefern die folgenden Parameter (gemessen unter Annahme zylindrischer Poren mit einem PMI-Porometer):

Größte Membranpore:	0,426 μm
Kleinste Membranpore:	0,152 μm
Verhältnis größte Membranpore/kleinste Membranpore:	2,80

Häufigste Membranpore:	0,395 μm
------------------------	---------------------

[0058] Die benetzte Membran wird mit steigendem Druck (Luft oder Stickstoff) beaufschlagt und der Gasvolumenstrom wird durch die Membran als Funktion des Druckes gemessen. Diese Volumenströme (Naßkurve) werden in Relation zu den Volumenströmen gesetzt, die druckabhängig durch die unbenetzte Membran gemessen werden (Trockenkurve). So können Porengröße und -anzahl gemessen werden.

[0059] Der Mittelwert für das Porengrößenverhältnis P_O/P_G für die in Beispiel 2 hergestellte mikroporöse Membran wurde als 3,3 : 1 bestimmt.

[0060] Fig. 4 zeigt die auf die häufigste Membranpore normierte Porengrößenverteilung der isotropen Regionen der in Beispiel 2 hergestellten mikroporösen Membran. Aus Fig. 4 geht hervor, daß die Porengrößenverteilung in den beiden isotropen Regionen sehr eng ist. In der ersten isotropen Region weist die Mehrzahl der Poren einen Porendurchmesser von etwa 0,4 μm auf und in der zweiten isotropen Region weist die Mehrzahl der Poren einen Porendurchmesser von etwa 0,1 μm auf. Die isotropen Regionen der mikroporösen Membran sind durch eine im wesentlichen einheitliche Porengröße charakterisiert. Die Anzahl der Poren im Übergang zwischen beiden isotropen Regionen ist verhältnismäßig gering, was an den geringen normierten Häufigkeiten für Porengrößen im Bereich von 0,225 μm bis 0,275 μm zu erkennen ist.

Patentansprüche

1. Mikroporöse Membran auf Cellulosebasis mit einer porösen Schutzschicht als erster Membranoberfläche und einer porösen Schutzschicht als zweiter Membranoberfläche und einer porösen schwammartigen Struktur zwischen diesen beiden Schutzschichten, wobei die schwammartige Struktur aus zwei isotropen Regionen besteht, und die Poren der ersten isotropen Region, die der ersten Membranoberfläche benachbart ist, kleiner als die Poren in der Schutzschicht, die die erste Membranoberfläche darstellt, aber größer als die Poren der zweiten isotropen Region sind, und die Poren der zweiten isotropen Region kleiner als die Poren in der Schutzschicht sind, die die zweite Membranoberfläche darstellt.

2. Mikroporöse Membran nach Anspruch 1, wobei die Porendichte in den porösen Schutzschichten in einem Bereich von $1 \cdot 10^4$ bis $1 \cdot 10^6$ Poren/ mm^2 liegt.

3. Mikroporöse Membran nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Porendichte in der porösen Schutzschicht, die die erste Membranoberfläche darstellt, in einem Bereich von $1 \cdot 10^4$ bis $5 \cdot 10^5$ Poren/mm² liegt.
4. Mikroporöse Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Porendichte in der porösen Schutzschicht, die die zweite Membranoberfläche darstellt, in einem Bereich von $3 \cdot 10^5$ bis $1 \cdot 10^6$ Poren/mm² liegt.
5. Mikroporöse Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Poren in der porösen Schutzschicht, die die erste Membranoberfläche darstellt, einen mittleren Durchmesser in einem Bereich von 0,4 µm bis 15 µm aufweisen.
6. Mikroporöse Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Poren in der porösen Schutzschicht, die die zweite Membranoberfläche darstellt, einen mittleren Durchmesser in einem Bereich von 0,1 µm bis 3,0 µm aufweisen.
7. Mikroporöse Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei sich die Poren in den isotropen Regionen, bezogen auf den mittleren Porendurchmesser, um einen Faktor von 1,4 bis 16 unterscheiden.
8. Mikroporöse Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei eine der isotropen Regionen 20% bis 80% der Dicke der porösen schwammartigen Struktur ausmacht.
9. Mikroporöse Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Material auf Cellulosebasis mindestens einen Celluloseester umfaßt.
10. Mikroporöse Membran nach Anspruch 9, wobei der Celluloseester mindestens ein Celluloseacetat ist.
11. Mikroporöse Membran nach Anspruch 10, wobei das Celluloseacetat ein Celluloseetriacetat, ein Cellulosediacetat oder ein Gemisch davon umfaßt.
12. Mikroporöse Membran nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Material auf Cellulosebasis ein Gemisch aus Celluloseetriacetat mit einem Acetylierungsgrad in einem Bereich von 58 bis 62,5% und Cellulosediacetat mit einem Acetylierungsgrad in einem Bereich von 51% bis 57% in einem Gewichtsverhältnis von 1,5 : 1 bis 0,8 : 1 umfaßt.
13. Mikroporöse Membran nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein Verstärkungsmaterial in die Membran integriert ist.
14. Verfahren zur Herstellung einer mikroporösen Membran nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend die Schritte:
 - (a) Herstellen einer homogenen Gießlösung, die ein Material auf Cellulosebasis umfaßt, die mindestens ein leichtflüchtiges Lösungsmittel für das Material auf Cellulosebasis und mindestens ein flüchtiges Nicht-Lösungsmittel für das Material auf Cellulosebasis enthält,
 - (b) Gießen der Gießlösung auf eine Unterlage zu einem dünnen Film unter inertem Gas bei einer vorbestimmten Temperatur,
 - (c) Abdampfen des leichtflüchtigen Lösungsmittels und des flüchtigen Nicht-Lösungsmittels unter einer kontrolliert zusammengesetzten Atmosphäre, die mindestens das leichtflüchtige Lösungsmittel, das flüchtige Nicht-Lösungsmittel und das inerte Gas umfaßt, bis zur Ausbildung einer weißen Oberfläche auf der Oberseite der sich aus dem Gießlösungsfilm bildenden mikroporösen Membran und
 - (d) Trocknen der gebildeten mikroporösen Membran durch Überströmen der Membranoberfläche mit dem inerten Gas.
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das leichtflüchtige Lösungsmittel halogenfrei ist.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, wobei das leichtflüchtige Lösungsmittel ein Ester einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen ist.
17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 16, wobei das leichtflüchtige Lösungsmittel Methylformiat und/oder Methylacetat ist.

18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 17, wobei ein Verstärkungsmaterial in die Membran integriert ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

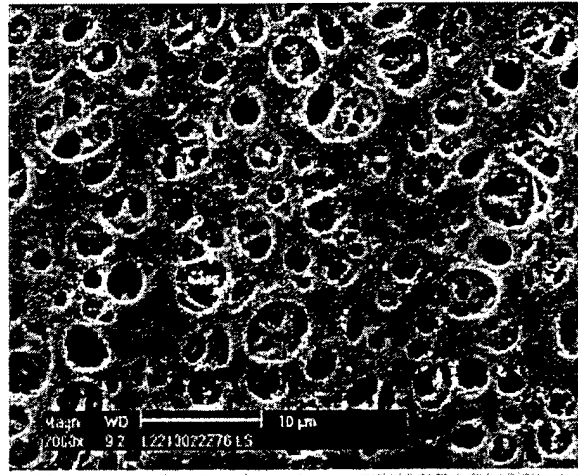


Fig. 2

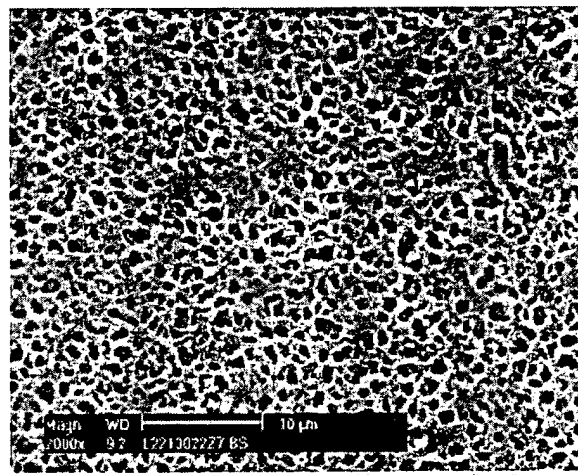


Fig. 3

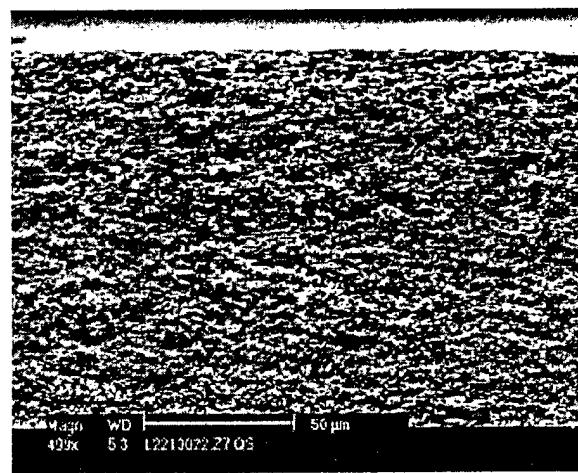


Fig. 4

