

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 78810003.0

Int. Cl.²: B 01 D 13/04, C 08 J 9/26

Anmeldetag: 20.06.78

Priorität: 15.07.77 CH 8765/77

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.02.79 Bulletin 79/3

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB LU NL SE

Anmelder: KILCHER-CHEMIE AG
Steinackerweg 19
CH-4505 Rechterswil. (CH)

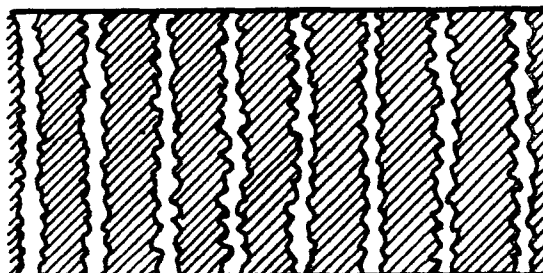
Erfinder: Proelss, Ludwig
Gredersstrasse 62/5
CH-4512 Bollach. (CH)

Vertreter: Seehof, Michel et al
c/o AMMANN PATENTANWÄLTE AG BERN
Schwarztorstrasse 31
CH-3001 Bern. (CH)

Verfahren zur Herstellung einer mikroporösen Membran für Filtrationsanlagen.

Beim Verfahren zur Herstellung einer mikroporösen Membran für Filtrationsanlagen werden in einem Kunststoff feinteilige, darin unlösliche Partikel eingemischt und nach Erreichen der endgültigen Lage herausgelöst. Dabei werden die Partikel in die Poren einer grobporösen Membran eingebracht und senkrecht auf die Membranoberfläche ausgerichtet, wobei die Ausrichtung durch Fließsätzung oder in einem magnetischen oder elektrostatischen Feld erfolgt.

FIG.6



- 1 -

Verfahren zur Herstellung einer mikroporösen Membran für
Filtrationsanlagen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer mikroporösen Membran für Filtrationsanlagen, wobei in einem Kunststoff oder Kunststoffvorprodukt feinteilige, darin unlösliche Partikel eingemischt und ausgerichtet und nach Erreichen der endgültigen Lage herausgelöst werden. Solche Membrane sind zur Ultrafiltration von wässrigen Medien, zur Umkehrosmose und zur Dialyse verwendbar.

Unter Ultrafiltration versteht man in der Regel die Abtrennung von Kolloidteilchen bei mässigem Ueberdruck, während unter Umkehrosmose die Aufgabe verstanden wird, bedeutend kleinere, nämlich echt gelöste Teilchen unter hohem Druck vom Lösungsmittel zu trennen, bzw. aufzukonzentrieren.

Die Membran bildet das Kernstück einer Filtrationsanlage. Ihre Eigenschaften bestimmen mit, ob diese genügend leistungs- und konkurrenzfähig ist. Eine gute Membran soll folgende Eigenschaften aufweisen:

- 1) Sie soll bei mässigem Aufgabedruck eine möglichst hohe Filterleistung erbringen
(Definition: $\text{cm}^3 \text{ Filtrat} / \text{cm}^2 / \text{bar} / \text{Std.}, \text{ Temperatur}$);
- 2) sie soll eine möglichst gleichförmige Porenweite haben

mit scharfer Abgrenzung nach oben und unten. Zu enge Poren beeinträchtigen die Filterleistung, zu weite führen zum Durchbruch von unerwünschten Partikeln;

- 3) die Poren sollen möglichst glatt sein (Kapillarstruktur) und scharfkantig zur Filterfläche ausmünden.
Solche Membranen weisen geringen Druckverlust auf und sind wenig verstopfungsanfällig.
- 4) Die Membran soll in einem weiten pH-Bereich beständig sein. Sie soll nicht dem mikrobiellen Abbau unterliegen, soll inert sein gegen eine möglichst hohe Anzahl von Chemikalien, unempfindlich gegen erhöhte Arbeitstemperatur, erhöhte Drucke und Vibration.
- 5) Die Membran soll nach Möglichkeit trocken gelagert werden können, ohne dass die Filterleistung nachlässt.
- 6) Da Wasseraufnahme, Polarität, Benetzungswinkel des Membranpolymers die Trennselektivität und den Durchgangswiderstand beeinflussen, sollten diese frei wählbar für den jeweiligen Verwendungszweck sein;
- 7) sie soll nach einem Verfahren herstellbar sein, welches auch im Produktionsmassstab gut beherrschbar ist und eine enge Klassifizierung mit geringer Ausschussquote zulässt.

Vorbekannte leistungsfähige Membranen bestehen überwiegend aus einer asymmetrisch aufgebauten, porösen Schicht aus Kunststoff, wie Zelluloseazetat, Polyamid, Polyacrylnitril, usw. Man erzeugt sie, indem man kompliziert zusammengesetzte Kunststofflösungen zu einer Schicht ausgiesst, durch Verdunstung oder Fällung eine glatte engporige "aktive" Oberseite erzielt und die unmittelbar darunter befindliche Schicht durch Koagulation mit geeigneten Medien zu einer relativ grobporigen Stützschrift ausbildet. Solche Membranen besitzen zur Zeit einen hohen Entwicklungsstand.

Ihre Nachteile: Porenweite, Porenweitenverteilung, Dicke der aktiven Schicht unterliegen einer Vielzahl von Einfluss-

- größen, von denen nur
Art und Konzentration des Polymers,
Art und Konzentration der Quellmittel,
Art und Konzentration der Lösungsmittel,
5 Art und Konzentration des Fällmittels,
Reifungsgrad der Lösung,
Schichtdicke, Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Luftgeschwindigkeit und Anlasstemperatur
genannt sein sollen.
- 10 Ausserdem ist die Anzahl der Polymeren, die sich zur Herstellung asymmetrischer Membranen eignen, begrenzt. Der Hersteller ist daher nicht unbedingt in der Lage, eine Membransubstanz vorzusehen, die sich aufgrund z.B. der gewünschten
Chemikalienresistenz, der Benetzungsfähigkeit und der mechanischen
15 Eigenschaften am besten für den vorgesehenen Zweck eignen würde.

- Ausserdem sind Filterschichten bekannt, welche durch limitiertes Sintern (Brennen) von Metall-Keramik, Kohlenstoff-
20 oder Kunststoffpulvern hergestellt sind. Häufig wird die dem Filtergut zugewendete Seite noch mit einer feinporigen Sinter- oder Anschwemmschicht versehen (sogenannte zusammengesetzte Membranen).

- Auch diese Membranen entsprechen nicht optimal den vorgenannten Ansprüchen. Die Fliesslinie eines gedachten Flüssigkeitsteilchens durch die Trennschicht ist stark verzweigt,
25 wodurch ein hoher Durchgangswiderstand entsteht.

- Aus der DE-OS 2 133 848 ist ein Verfahren zur Herstellung
30 eines porösen Polytetrafluoräthylenbandes bekannt, wobei Metall- oder Glasfasern einem Kunststoff beigemischt und durch Druck zu einem Barren geformt werden, wodurch die Fasern senkrecht zur Druckrichtung, also radial, ausgerichtet werden. Durch Schälen erhält man eine dünne Folie, worin
35 die Fasern im wesentlichen senkrecht zur Folienoberfläche

ausgerichtet sind, die dann herausgespült werden. Insbesondere die Abschälphase ist jedoch recht schwierig durchzuführen und für eine industrielle Herstellung der eingangs erwähnten mikroporösen Membrane zu kostspielig.

5

Es ist demgegenüber Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine mikroporöse Membran herzustellen, die die eingangs erwähnten Bedingungen erfüllt und die beschriebenen Nachteile der vorbekannten Membranen nicht aufweist.

10

Das Verfahren das diese Aufgabe löst, ist dadurch gekennzeichnet, dass die im Kunststoff oder Kunststoffprodukt unlöslichen, eingemischten Partikeln beim Einbringen in die Poren einer grobporösen Stützmembran im flüssigen Zustand
15 senkrecht auf die Membranoberfläche ausgerichtet werden.

Die Erfindung wird nun anhand einer beispielsweise Zeichnung und von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden. Es zeigen, rein schematisch,

20

die Figuren 1 und 2 zwei Verfahrensschritte, zur Herstellung einer Umkehr-Sinterschicht,

25

die Figuren 3 und 4 zwei Verfahrensschritte gemäss der Erfindung anhand von Schnitten einer Membran,

die Figuren 5 bis 7 drei Verfahrensschritte gemäss der Erfindung, anhand von Schnitten einer Membran, und

30

Figur 8 einen Schnitt einer nach einem weiteren erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Membran.

35

Dem vorgesehenen Kunststoff werden trocken, per Extruder, Mischwalzwerk, oder nass, durch Einrühren in Kunststofflösungen oder in niedrigmolekulare Kunststoffvorprodukte, feinpulvrige feste Partikel in hoher Konzentration zuge-

setzt. Sie werden anschliessend zur Strukturbildung veran-
lasst, solange der Kunststoffanteil noch plastisch, bzw.
fliessfähig ist. Dann wird der Kunststoff in die endgültige
Form gebracht, gehärtet und der Partikelanteil durch Aetzen
5 oder Lösen entfernt.

Die Partikel müssen folgende Anforderungen erfüllen:

- 1) Ihre Konzentration muss nahe der von einem Teil Binde-
10 mittel zu einem Teil Füllstoff liegen: sie sollen sich
im Polymer berühren;
- 2) sie müssen feinteilig sein, schmale Korngrössenverteilung
15 aufweisen und annähernd runde oder stäbchenförmige Struk-
tur besitzen;
- 3) sie müssen im Kunststoff oder dem verwendeten Lösungsmittel
unlöslich sein;
- 20 4) sie sollen durch die nachgenannten Methoden im Bindemit-
tel orientierbar sein;
- 5) sie sollen durch Wasser, Säuren oder andere Agenzien ex-
trahierbar sein.

25

Nach dem Extraktionsvorgang verbleiben an dem ursprünglichen
Ort der Partikel durch Luft oder Wasser gefüllte Hohlräume,
welche untereinander durch Kugelkalotten verbunden sind und,
bedingt durch das Orientierungsverfahren, kanalförmig die
30 Membran durchziehen. Sie stehen mehr oder weniger senkrecht
auf der Oberfläche der Membran.

Unterlässt man bei der Membranherstellung Orientierungsvor-
gänge, so bleibt nach der Extraktion ein Film zurück mit
35 einer Struktur, die durch hexagonal dichte Kugelpackung vor-

geformt ist und unter dem Mikroskop einer offenzelligen
Hartschaumfolie ähnelt. Dieser Film kann als Umkehr-Sinter-
schicht bezeichnet werden, weil die Struktur der einer Sin-
terplatte gleicht, mit dem Unterschied, dass anstelle der
5 dort vorliegenden festen Teilchen gleichförmige Hohlräume
vorhanden sind, wie aus den Figuren 1 und 2 hervorgeht. Die
Partikel können im Prinzip feingemahlene, wasserlösliche
Salze sein. Meist sind diese aber zu weich und weisen damit
ein zu weites Korngrößen- und somit Porenweitenspektrum auf.
10 Folglich sind die resultierenden Membranen für die vorge-
nannten Anwendungen ungenügend.

Vorteilhafter ist es stattdessen, pyrogen gewonnenes Sili-
ziumdioxid, Aluminiumoxid oder Titandioxid zu verwenden.
15 Diese Stoffe sind feindispers mit annähernd kugelförmigen
Teilchen, enger Korngrößenverteilung, in definierten Korn-
größen erhältlich und durch Flussäure extrahierbar. Aber
auch andere, durch Fällung oder Mahlung hergestellte Parti-
kel (Füllstoffe) lassen sich verwenden. Von besonderer Be-
20 deutung sind ferromagnetische Füllstoffe wie Eisenoxid
II/III, Eisenpulver, Nickelpulver, Chrom -II/III-oxid.

Die Filterleistung der sog. Umkehr-Sinterschicht lässt noch
zu wünschen übrig. Weil ihre Struktur mehr einer Mikroschaum-
25 als einer Kapillarschicht gleicht, ist ihre Durchflusslei-
stung - bezogen auf die Porenweite - als durchschnittlich
zu bezeichnen. Um die Leistung anzuheben, ist es erforder-
lich, die Partikel im Substrat vor der Verfestigung so zu
orientieren, dass sie Kapillar- oder Fließstrukturen senk-
30 recht zur Membranoberfläche bilden und diese zuletzt durch
Ätzung freizulegen.

Die Strukturbildung ist auf verschiedenen Wegen möglich,
beispielsweise:

a) Fliesslinienbildung durch gezielte Streichvorgänge

Presst man eine durch ausgeprägtes strukturviskoses
Fliessverhalten gekennzeichnete Bindemittel-Partikel-
5 masse auf eine mittelporöse Stütz- oder Trägerschicht,
so bilden sich durch laminare Fliessvorgänge in den
relativ grobporigen Hohlräumen die gewünschten Kapil-
larstrukturen aus, die später herausgeätzt werden.
Das strukturviskose (pseudoplastische) Verhalten der
10 Beschichtungsmasse ist wichtig, damit die beim Ein-
pressen sich bildende Perlkettenstruktur auch beim
schliessenden Trockenvorgang erhalten bleibt. Durch
anschliessendes Aetzen mit einem anderen Mittel ist
es möglich, den Durchmesser der Kapillaren zu erwei-
15 tern, zu glätten und auf ein gewünschtes Mass zu
bringen, Figuren 5 bis 7.

b) Fliessätzung von Umkehr-Sinterschichten (Fig. 3 und 4)

20 Man spült unter Druck ein Agens durch die Membran,
welches befähigt ist, den Kunststoff zu erodieren.
Wesentlich dabei ist eine gewisse Strömungsgeschwindig-
keit während des Aetzvorganges. Dabei werden bevorzugt
die vorstehenden, scharfkantigen dünnwandigen Blasen-
25 kanten abgetragen, und es bilden sich laminare Fliess-
strukturen aus. Bessere Durchflussleistung bei nur un-
wesentlich vergrössertem Porendurchmesser.

c) Magnetische Kraftlinienschicht

30

Unterwirft man eine ferro- oder paramagnetische Partikel
enthaltende Kunststoffmasse derart einem magnetischen
Feld, dass dessen Kraftlinien senkrecht zur Membranober-
fläche stehen, orientieren sich die Partikel unter Ein-

schnürung zu Kapillarstrukturen. Wird das Magnetfeld während des Erhärtungsvorganges aufrechterhalten, bleiben diese Strukturen bestehen.

5 Mit Eisen- oder Nickeldrahtpartikeln entstehen relativ grobporige, aber besonders glattwandige Strukturen (Fig. 8).

d) Elektrostatische Feldlinienschicht

10 Legt man an eine dünne Schicht einer leitfähigen Kunststofflösung Hochspannung an, so lassen sich entgegengesetzt aufgeladene Glasfaserteilchen einschiessen (beflocken) und später nach Erhärtung des Kunststoffes herausätzen. Dieses Verfahren führt zu relativ groben,
15 aber nahezu gleichgrossen und glatten Kapillarschichten. Feinporige, gleichmässige und glattwandige Kapillarschichten werden erhalten, wenn statt Glasfaserflock Hohl-
20 faserflock verwendet wird. In diesem Fall erübrigt sich sogar, die Kapillaren durch Ätzen erst freizulegen. Voraussetzung ist, dass hochmolekulare Polymere als Bindemittel herangezogen werden, welche aufgrund ihrer Grösse nicht in die Hohl-
faser einzudringen vermögen.

Die hier beschriebenen Verfahren zur Strukturbildung sind
25 zum Teil auch kombinierbar, beispielsweise die Fliessätzung und die Streich-Fliesslinienbildung.

Beispiel 1

30 22 Gew.% pyrogen gewonnenes Siliziumdioxid mit einem Korngrössenmaximum von 50 nm werden in
66 Gew.% Zyklohexanon mittels hochtourigem Rührwerk dispergiert. Dann werden
12 Gew.% Polyvinylchlorid-Pulver, K-Wert = 70 zugesetzt und
35 100 Gew.% homogenisiert. Die erhaltene Paste wird durch ein

Metalldrahtnetz der Maschenweite = 0,06 mm gesiebt und bei 10 Millibar Vakuum entlüftet.

Man streicht die Paste mit einem Metallraker auf Teflonunterlage zu einer 0,3 mm starken Schicht aus und lässt diese trocknen. Man erhält so eine 0,07 mm starke flexible seiden-glänzende opake Folie, welche sich ohne Mühe von der Unterlage abziehen lässt. Anschliessend wird diese mit 40 %iger Flussäure zwei Stunden lang extrahiert und mit destilliertem Wasser gespült. Die fertige Membran ist im nassen Zustand glasklar durchsichtig und zäh-flexibel. An der Luft wird sie sofort milchig undurchsichtig. Zur Bestimmung der Filtrationsleistung wird sie in einer handelsüblichen Filtrationseinrichtung von einer Sintermetall-Stützplatte eingespannt. Sie erbringt bei 20° 3,0 cm³/cm²/Std./bar Wasserdurchgang. Hochrotes Goldsol (Teilchengrösse = 20 - 24 nm) wird quantitativ abfiltriert. Dieses Sol eignet sich aufgrund seiner intensiven Färbung, seiner definierten Teilchengrösse und der kugelförmigen Partikel gut zur Kontrolle der fertigen Membran. Zum Vergleich passiert dieses Sol ein handelsübliches sog. Ultrafilter auf Kollodiumbasis und der Porenweite = 100 nm nahezu ungehindert. Eine 0,01 %ige Methylenblaulösung mit dem Molgewicht = 500 wird anfangs fast vollständig zurückgehalten, später erfolgt ein Durchbruch des Farbstoffes.

Beispiel 2 Fliessätzung

Die nach Beispiel 1 hergestellte Membran wird eine Stunde lang beim 20° mit 10 %iger wässriger Chromsäure durchgespült. Anschliessend wird mit destilliertem Wasser nachgewaschen und die Filtrationsleistung bestimmt. Es passieren jetzt 5,2 - 5,5 cm³/cm²/Std./bar bei 20° die Membran. Das Verhalten gegenüber rotem Goldsol und Methylenblaulösung bleibt im Vergleich zu Beispiel 1 unverändert.

Beispiel 3 Fliesslinienbildung

Die nach Beispiel 1 hergestellte PVC-Paste wird auf eine handelsübliche Polyäthylensinterplatte mit der Porenweite
5 = 0,04 mm aufgebracht und mit einem Metallraket vollständig abgeschabt. Die an die Oberfläche angrenzenden Hohlräume werden dadurch voll mit der Paste ausgefüllt. Die Trägerplatte wird anschliessend getrocknet und der Rakelvorgang noch dreimal wiederholt. Zur Kontrolle auf Dicht-
10 heit wird die Trägerplatte vor dem Ätzen in der Filtrier-
vorrichtung mit Methylenblaulösung geprüft. Um die Eindringtiefe der Paste besser prüfen zu können ist es ratsam, diese zuvor mit wenig Pigmentfarbstoff (z.B. Kupfer-
Phtalozyaninblau) anzureiben. Anschliessend werden, wie
15 vorbeschrieben, durch zweistündiges Ätzen mit 40 %iger
Flussäure die Poren freigelegt. Die gebrauchsfertige
Trägerschicht besteht nun aus einer z.B. 2 mm starken
Trägerschicht aus porösem Polyäthylen und einer einseitigen,
festverankerten Feinfiltrationsschicht von 0,04 -
20 0,07 mm Stärke. Die Oberfläche der Feinfiltrationsschicht
besteht zu 50 - 60 % aus dichten Polyäthylenpartikeln und
zu 50 - 40 % aus der eigentlichen Filtermasse. Ihre Filtra-
tionsleistung gegenüber destilliertem Wasser beträgt bei
20° 6,3 - 6,7 cm³/cm²/Std./bar.
25 Hochrotes Goldsol wird vollständig abfiltriert.

Beispiel 4 Magnetische Kraftlinienschicht

Handelsübliches Nickelpulver wird in Toluol suspendiert
30 und durch Sedimentation wird eine Fraktion von 3 - 4 Mi-
krometern Teilchengrösse abgetrennt. Diese wird getrocknet
und für den anschliessenden Versuch verwendet.

Man löst

12 g Phenoxiharz, Molgew. = 20.000

in

52 g N,N' Dimethylformamid,

5 dispergiert darin

36 g vom obigen Nickelpulver,

trägt davon mit einem Rakel auf eine Teflonplatte eine Schicht von 0,4 mm auf und setzt diese sofort auf die Stirnseite eines Permanent-Stabmagneten von 40 mm Durch-

10 messer und

ca. 1,3 Tesla.

Dort lässt man die Schicht 5 Stunden lang bei 50° trocknen, zieht sie von der Unterlage ab und entfernt die Nickelpartikel aus der Membran durch 4stündiges Aetzen mit 20 %iger

15 Flussäure , welche etwa 10 % konzentriertes Wasserstoff-

peroxid enthält. Es wird eine 0,08 mm starke milchig-trüb- weisse Folie erhalten. Diese lässt unter dem Mikroskop in

der glasigen Grundmasse senkrecht zur Oberfläche ausmündende Kanäle erkennen. Die Filtrationsleistung dieser Membran

20 beträgt 60 - 70 cm³/cm²/Std./bar. Goldsol passiert diese Membran vollständig.

1 %ige Poly-Vinylazetat-Dispersion mit der Teilchengrösse 0,5 - 2 Mikrometern wird vollständig zurückgehalten, sog. "blankes" Filtrat

25

Beispiel 5 Kapillar-Kraftlinienschicht

Handelsüblicher Nickeldraht von 40 Mikrometern Stärke wird zu einem fasrigen Pulver von durchschnittlich 0,3 mm Stappellänge verarbeitet.

30

Man löst

1 g Phenoxiharz, Molgew. = 20.000

in

35 5 g N,N' Dimethylformamid,

dispergiert darin

1 g obiger Nickeldrahtpartikel

und zieht von dieser Masse mit dem Rakel auf einer Teflonplatte eine 0,4 mm starke Schicht auf.

- 5 Unmittelbar darauf setzt man die Schicht auf die Stirnseite des vorerwähnten Stabmagneten (wobei sich die Partikel hochkant stellen) und lässt bei 50° mehrere Stunden lang trocknen. Man zieht die so erhaltene samtartige Folie von der Unterlage und befreit sie zunächst durch Beizen mit 20 %iger Chromsäure von der äusseren massiven Polymerschicht. Anschliessend wird, wie vorbeschrieben, mit Flussäure und Wasserstoffperoxid der Partikelanteil entfernt. Die Durchgangsleistung lag bei annähernd 50.000 cm³ Wasser/cm²/Std./bar.

15

Beispiel 6 Elektrostatisch gebildete Kapillarschicht

- Handelsübliche Quarzfasern von 5 Mikrometern Stärke werden in eine faserige Form von etwa 0,5 mm Stapellänge übergeführt. Auf eine hartverchromte Metallscheibe von 20 50 mm Durchmesser wird eine 20 %ige Lösung von Polyphenylsulfon in N,N'Dimethylformamid in einer 0,4 mm dicken Schicht aufgebracht. Mit einem dazu geeigneten Gerät werden die Partikel bei 30.000 Volt Potentialdifferenz in 25 die auf der Hartchromscheibe befindliche Polymerlösung eingebracht.

- Anschliessend wird mit einem Infrarotgerät getrocknet. Die samtartige Schicht lässt sich durch Einlegen in netzmittelhaltiges Wasser leicht von der Metallplatte abtrennen. Nach zweistündiger Einwirkung von 40 %iger Fluss- 30 säure sind die Poren vollständig freigelegt. Die Membran zeigt unter dem Mikroskop vollkommen gleichmässige, gleichgrosse Poren mit meniskusförmigem Kragen. Es wurde eine Durchflussleistung von annähernd 1.200 cm³/cm²/Std./bar 35 erhalten.

Beispiel 7 Elektrostatistisch gebildete Hohlfaserschicht

Ausgangsmaterial für die Hohlfasern ist ein für die Fabrikation von sog. Vollglasthermometern verwendetes Borosilikatglasrohr von 7 mm Aussen- und 0,4 mm Innendurchmesser. Es wird senkrecht hängend in ein auf 1.400° beheiztes Keramikrohr von 20 mm Innendurchmesser und 150 mm Länge eingeführt und als endlose Hohlfaser nach unten über Gummiquetschwalzen abgezogen. Es lassen sich relativ leicht Fasern mit einem konstanten Querschnitt von 25 Mikrometern und einer Lichtweite von ca. 1,5 Mikrometern erreichen. Man führt sie in Hohlfasermehl von etwa 0,5 mm Stapellänge über. Dieses Mehl bewahrt man in dünner Schicht isotherm in einem Exsikkator bei 80° über hochsiedender Kerosinfraktion auf. Man erreicht so, dass sich die Kapillaren mit Kerosin füllen und beim anschliessenden Beflockungsvorgang nicht von der Polymerlösung verstopft werden.

Das Hohlfasermehl wird wie im Beispiel 6 beschrieben in 25 %ige Phenoxiharzlösung in Dimethylformamid eingebracht (0,4 mm starke Schicht), getrocknet, bei 90° mehrere Stunden lang getempert und dann werden durch Abbeizen mit 20 %iger Chromsäure die Kapillarmündungen freigelegt. Man erhält eine samtartig glänzende Folie von etwa 0,15 mm Stärke und mit etwa 0,5 mm langen hochkant eingelagerten Kapillaren. Die Durchflussleistung beträgt etwa 350 cm³/cm²/Std./bar.

Die Membran ist bei 150° heiss sterilisierbar, ohne dass sich ihr Durchflussverhalten dadurch ändert.

Geeignete Partikel sind pyrogen gewonnenes Siliziumdioxid sowie Aluminiumdioxid, Titandioxid, Zinkoxid sowie wässrig gefällte Partikel von Aluminiumhydroxid, Berylliumhydroxid und Zirkonhydroxid, mit einem Korngrössenmaxima von 7 nm - 50 nm.

Brauchbare magnetisierbare Partikel können aus Magnetit, Eisensulfid, Eisenoxid, Chromit sowie Eisen-Nickel-Cobalt-Metall oder aus den Heuslerschen Legierungen sein.

- 5 Als Bindemittel können Vorstufen von Epoxidharzen, Acrylharzen, Phenolformaldehydharzen, Silikonharzen, Polyesterharzen sowie die Polymere PVC, Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyacrylnitril (PAN), PAN-Mischpolymere, Polyamide, Phenoxiharze und Polyphenylsulfon verwendet werden. Die nach
- 10 obigem Verfahren hergestellte Membran kann eine beliebige Form aufweisen, das heisst als ebene Schicht oder rohr- oder topfförmig ausgebildet sein.

- 1 -

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer mikroporösen Membran
für Filtrationsanlagen, wobei in einem Kunststoff oder
5 Kunststoffvorprodukt feinteilige, darin unlösliche Partikel eingemischt und ausgerichtet und nach Erreichen der endgültigen Lage herausgelöst werden, dadurch gekennzeichnet,
dass die im Kunststoff oder Kunststoffvorprodukt unlöslichen eingemischten Partikeln beim Einbringen in die
10 Poren einer grobporösen Stützmembran im flüssigen Zustand senkrecht auf die Membranoberfläche ausgerichtet werden.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass der Kunststoff oder das Kunststoffvorprodukt mit den darin unlöslichen, eingemischten Partikeln mittels eines Rakels auf die Stützmembran aufgetragen wird und die
20 Partikel herausgelöst werden und
dass die so erhaltene Schicht einer Fliessätzung unterzogen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass die gemischten Partikel durch ein Magnetfeld aus-

gerichtet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass faserförmige, ferromagnetische Partikel in einem
magnetischen Feld ausgerichtet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass die Partikel in einem elektrostatischen Feld aus-
gerichtet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass Hohlfasern aus Glas im elektrostatischen Feld aus-
gerichtet werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass Partikel aus pyrogen gewonnenem Siliziumdioxid,
Aluminiumoxid, Titandioxid und Zinkoxid verwendet wer-
den.
8. Verfahren nach Anspruch 1,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass wässrig gefällte Partikel aus Aluminiumhydroxid,
Berylliumhydroxid und Zirkonhydroxid verwendet werden.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8,
30 dadurch gekennzeichnet,
dass Partikel mit einer Korngrösse von 7 nm bis 50 nm
verwendet werden.
10. Verfahren nach Anspruch 4,
35 dadurch gekennzeichnet,

dass magnetisierbare Partikel aus Magnetit, Eisensulfid, Eisenoxid, Chromit, Eisen-Nickel-Cobalt-Metall und Heuslerscher Legierung verwendet werden.

- 5 11. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass Bindemittel verwendet werden.
- 10 12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Bindemittel Vorstufen von Epoxidharzen, Acrylharzen, Phenolformaldehydharzen, Silikonharzen und Polyesterharzen sowie die Polymere Polyvinylchlorid, Polyvinylidenfluorid, Polyacrylnitril, Polyacrylnitril-
- 15 Mischpolymere, Polyamide, Phenoxiharze und Polyphenylsulfon verwendet werden.

FIG.1

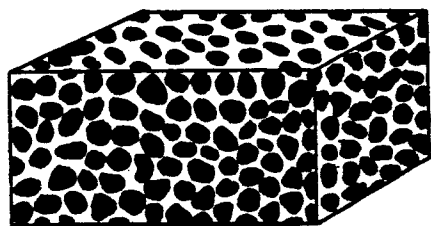


FIG.2

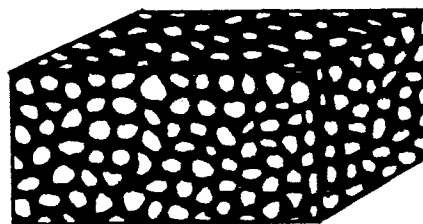


FIG.3

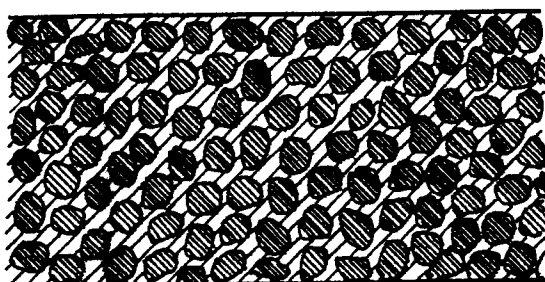


FIG.4

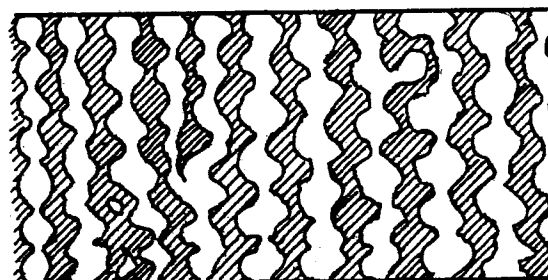


FIG.5

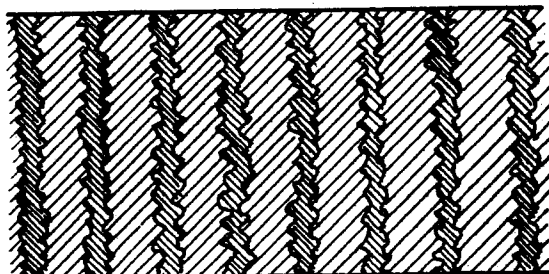


FIG.6

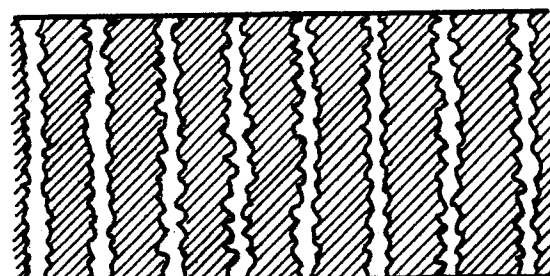


FIG.7

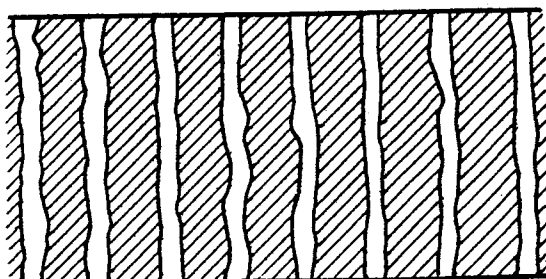
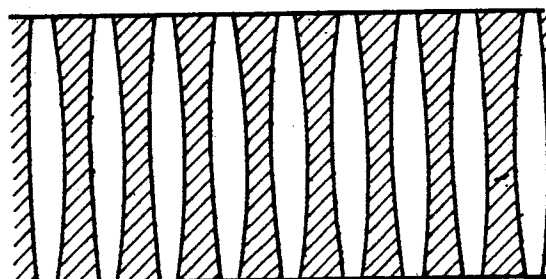


FIG.8





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER TEILRECHERCHENBERICHT,
der nach Regel 45 des Europäischen Patent-
übereinkommens für das weitere Verfahren als
europäischer Recherchenbericht gilt

0000687

Nummer der Anmeldung

EP 78 81 0003

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D, A	<u>DE - A - 2 133 848</u> (IMP. CHEM. IND. LTD.) * Patentanspruch 1; Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 13; Seite 4, Zeilen 10-26 * ---	1	B 01 D 13/04 C 08 J 9/26
A	<u>US - A - 3 281 511</u> (R. GOLDSMITH) * Patentansprüche 1,2; Spalte 1, Zeile 64 - Spalte 2, Zeile 6; Spalte 5, Zeilen 28-32 * ---	1,7, 8	
A	RESEARCH DISCLOSURE, no. 135, Juli 1975, Havant "Process for making microporous membranes", Seiten 74-75. * Seite 74 *	1,2	B 01 D 13/04 B 01 D 39/14 B 01 D 39/16 C 08 J 9/26
A	<u>GB - A - 1 078 895</u> (W. R. GRACE & CO.) * Patentansprüche 13,18; Seite 2, Zeilen 55-95; Seite 14, Zeilen 16-20 * ./.	1,7, 8	
UNVOLLSTÄNDIGE RECHERCHE			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung den Vorschriften des Europäischen Patentübereinkommens so wenig, daß es nicht möglich ist, auf der Grundlage einiger Patentansprüche sinnvolle Ermittlungen über den Stand der Technik durchzuführen. Vollständig recherchierte Patentansprüche: Unvollständig recherchierte Patentansprüche: Nicht recherchierte Patentansprüche: 11,12 Grund für die Beschränkung der Recherche:			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	17-10-1978	HOORNAERT	

EP 78 81 0003

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>GB - A - 1 113 349 (W.R.GRACE & CO.)</u> * Patentansprüche 1,2,3,6,11; Seite 1, Zeilen 45-85 * ---	1,7,8	
A	<u>GB - A - 1 099 676 (POROUS PLASTICS)</u> * Patentansprüche 1,3; Seite 7, Zeilen 28-35 * ---	1,2	
A	<u>GB - A - 727 679 (PRITCHETT & GOLD)</u> * Patentansprüche 1,2,3 * -----	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.)