

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **87106081.0**

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 23 C 18/28**

22 Anmeldetag: **27.04.87**

30 Priorität: **10.05.86 DE 3615831**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**19.11.87 Patentblatt 87/47**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB LI SE**

71 Anmelder: **BAYER AG**  
**Konzernverwaltung RP Patentabteilung**  
**D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**

72 Erfinder: **Sirinyan, Kirkor, Dr.**  
**Humperdinckstrasse 12**  
**D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)**

72 Erfinder: **Hildenbrand, Karlheinz, Dr.**  
**Gatzenstrasse 147**  
**D-4150 Krefeld 1(DE)**

72 Erfinder: **Von Gizycki, Ulrich, Dr.**  
**Wiembachallee 24**  
**D-5090 Leverkusen 3(DE)**

72 Erfinder: **Merten, Rudolf, Dr.**  
**Berta-von-Suttner-Strasse 55**  
**D-5090 Leverkusen 1(DE)**

72 Erfinder: **Perrey, Hermann, Dr.**  
**Auf der Rheinaue 8**  
**D-4150 Krefeld 11(DE)**

72 Erfinder: **Wolf, Gerhard Dieter, Dr.**  
**Wilhelm-Busch-Strasse 29**  
**D-4047 Dormagen(DE)**

54 **Metallisierte Membransysteme.**

57 Naßchemisch metallisierte Polymermembranen eignen sich z.B. hervorragend zur Trennung von Inert-, Reaktiv- und Biogasen.

Die Metallisierung erfolgt nach einer Aktivierung mit Edelmetallkomplexverbindungen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen.

Bevorzugte Metallaufgaben sind solche aus Cu, Co und Ni.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT      5090 Leverkusen, Bayerwerk  
5 Konzernverwaltung RP  
Patentabteilung      K/Th-c

10

Metallisierte Membransysteme

15 Gegenstand der Erfindung sind durch eine permeable Metall-  
auflage modifizierte Membranen.

Unter Permeabilität versteht man im allgemeinen den Durch-  
gang von Gasen und Flüssigkeiten durch Trennfilme. Der  
20 Transport des Permeenten durch den Trennfilm kann

- i. entweder durch Poren, freie Kappilaren bzw. Hohlräume  
und Kanäle oder
- 25 ii. durch Diffusionsprozesse in Filmmatrix, die frei von  
Fehlern bzw. Defekten ist, erfolgen (vergleiche bei-  
spielsweise Crank, J. und Park, G. S. "Diffusion in  
Polymers", Academic Press, New York (1968)).

30 Bekanntlich sind beim Permeationsprozess durch einen Film  
folgende vier Schritte wesentlich:

- Sorption des Permeates auf eine der beiden Filmober-  
flächen,

35

Le A 24 511-Ausland

- Migration des Permeates in der Filmmatrix,
- 5 - Desorption des Permeates von der anderen Filmoberfläche und
- Transport des Permeates von der Grenzschicht der Filmoberfläche.

10 Allgemein kann gesagt werden, daß ein Atom bzw. ein Molekel nur dann einen Film durchdringen kann, wenn es mit ihm Wechselwirkungen eingeht. Folglich weisen organische Verbindungen gegenüber den Festkörpern unterschiedliche Diffusions- bzw. Permeationseigenschaften auf. Dieses  
15 Prinzip wird seit langer Zeit zur Trennung von Gas- und Flüssigkeitgemischen bzw. zur Trennung von Feststoffen wie Salze aus Flüssigkeiten ausgenutzt. Hierzu werden vornehmlich Membrane oder Trennfolien aus synthetischen oder natürlichen Polymeren eingesetzt (vergleiche beispielsweise J. Comyn "Polymer Permeability" Elsevier  
20 Applied Science Publishers, Essex, (1985)).

Je nach dem Trenn- bzw. Transportmechanismus unterscheidet man zwischen der Umkehrosmose und der Ultrafiltration  
25 (vergleiche beispielsweise Strathmann, H., "Trennung von molekularen Mischungen mit Hilfe synthetischer Membranen", Steinkopffverlag Darmstadt (1979)).

Das Erzeugen von Membranen mit durchgehenden Poren oder  
30 Kanälen für die Ultrafiltration kann bekannterweise

- durch chemisches partielles Ätzen,
- durch Ionenbeschuß oder Plasmaätzen,

35

- 5 - durch Aufziehen einer Folie aus einer Polymerlösung, welches aus einem Lösemittelgemisch unterschiedlicher Verdampfungsgeschwindigkeit zusammengesetzt ist, erzielt werden.

10 Zur Herstellung von "sogenannten asymmetrischen Membranen" für die Umkehrosmose und Ultrafiltration werden vornehmlich die Phasen-Inversions-Verfahren (vergleiche beispielsweise Strahtmann, M.) angewandt.

15 Der Literatur kann entnommen werden, daß prinzipiell organische natürliche oder synthetische Kunststoffe zur Herstellung von besagten Membransystemen geeignet sind. In diesem Zusammenhang seien beispielhaft genannt:

20 Polyester, Celluloseester, aliphatische und aromatische Polyamide, halogenhaltige Polymerisate (wie Polytetrafluorethylen, Polyvinyliden-fluorid oder -chlorid), Polycarbonattypen, Polyimide, Polyhydantoine, Polyparabonate, Polyurethane, Polysulfone, aromatische Polyether, Polyethylen- und Propylenoxide bzw. deren Co-, Misch- und Pfropfpolymerisate.

25 Eine wichtige Kenngröße einer Trennmembran ist die Rückhalterate (R). Bei den bekannten Ultrafiltrationsmembranen ist der Porendurchmesser keine feste Größe, sondern eine über den Durchmesser der unterschiedlich großen Poren gemäß einer statistischen Verteilungsfunktion ermittelte  
30 Größe. Aus diesem Grunde kann mit Hilfe der bisher bekannten Membransysteme keine exakte Trennung von Molekülen mit geringem Molekulardurchmesserunterschied erzielt werden.

35

5 Eine zweite Kenngröße für die Membransysteme ist "die sogenannte Durchflußrate". Dabei ist die Durchflußrate umso höher je größer die Anzahl der freien Kanäle ist. Durch Zunahme der freien Kanäle nimmt jedoch in der Regel die selektive Trennwirkung rapide ab. Ein weiteres wichtiges Qualitätsmerkmal von Trennmembranen ist ferner ihre  
10 chemische und/oder thermische Beständigkeit.

Aus J. Membrane Science 24 (1985), 297-307 sind bereits durch Bedampfung erzeugte metallisierte Membranen bekannt, die jedoch folgende Nachteile aufweisen:

15

- 1) Während der Bedampfung erleidet die Porenstruktur der Membran partielle irreversible Zerstörungen. Darüber hinaus treten Verstopfungen der Poren auf.
- 20 2) Es lassen sich nur sehr dünne Metallschichten aufbringen, die einen hohen elektrischen und thermischen Widerstand aufweisen, und im übrigen sich nicht galvanisch verstärken lassen.
- 25 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde; diese Nachteile zu vermeiden und die chemische bzw. physikalische Beschaffenheit von bekannten organischen Membranen so zu modifizieren, daß sie mit dem Permeanten eine selektive chemische und/oder physikalische Wechselwirkung eingehen, wo-  
30 durch eine scharfe Trennung zwischen Molekeln mit geringem Molmassenunterschied erzielbar wird.

35

- 5 Der Erfindung liegt ferner die Aufgabe zugrunde, ohne die ursprünglichen physikalischen Beschaffenheiten, wie Porengröße bzw. Porenverteilung der Membranmatrix negativ zu beeinflussen seine thermische, bzw. chemische Stabilität zu erhöhen.
- 10 Die Aufgabe wird dadurch gelöst, indem man organische polymere Membransysteme mit einem mittleren Porendurchmesser von 1 - 10.000 nm mit den organometallischen Verbindungen von Ag, Au, Pt und/oder Pd behandelt, sie gegebenenfalls in einem reduzierenden Medium sensibilisiert
- 15 und dann in einem naßchemischen Metallisierungsbad mit einer elektrisch leitenden und permeablen Metallauflage von 0,1 - 10 µm versieht und gegebenenfalls diese Metallauflage auf galvanischem Wege verstärkt.
- 20 Die Metallisierung von organischen Polymeren ist bekannt (s. beispielsweise R. Weiner "Chemische Vernickelung" Eugen, G. Leuze Verlag Saulgau/Württ. (1974)). Zur Aktivierung von Kunststoffen werden bekannterweise entweder
- 25 - ionogenes Palladium wie  $\text{PdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2^{2-}$ ,  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ,  $\text{AuCl}_4^-$ , Pt-diamin-dinitrat ( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ ) im Ammoniak und  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  in ammoniakalkalische gesättigte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung
- oder kolloidale Pd-Lösung eingesetzt.
- 30 Alle diese Verfahren haben den Nachteil, daß sie in einem vorgeschalteten Schritt eine Vorbehandlung der Kunststoffoberfläche erfordern. Hinzu werden starke Oxidantien wie
- 35

5 Chromschwefelsäure, gasförmiges  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  oder konzen-  
trierte Phosphorsäure eingesetzt. Durch diese Vorbehand-  
lung wird jedoch nicht nur die chemische Beschaffenheit  
der Membranoberfläche wie die Bildung von  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe  
sondern auch die physikalischen Eigenschaften wie Poren-  
größe, Porengroßverteilung, Trennwirkung, Rückhaltever-  
mögen und mechanische Stabilität der Membranmatrix ver-  
ändert.

15 Ein weiterer Nachteil der o. a. naßchemischen Metallisie-  
rungsverfahren ist, daß sie zu agglomeratartigen Metallab-  
scheidung führen, was wiederum mit einer irreversiblen  
Verstopfung der Membranporen bzw. mit der damit verbun-  
denen Reduzierung der Durchflußraten verbunden ist.

20 Ferner kann eine Metallabscheidung auf Kunststoffober-  
flächen unter Vakuum durch Metallbedampfen erzielt werden.  
Die Hauptnachteile dieses Verfahren sind folgende:

- Durch die große Energie ( $\geq 10$  eV) der Metallmolekel  
wird der feine Membranaufbau physikalisch zerstört.
- 25 - Die freien Kanäle der Membranmatrix können nach dem  
besagten Verfahren nicht metallisiert werden.
- Die Haftung (Abriebfestigkeit) der Metallaufgabe ist  
so gering, daß sie auf galvanischem Wege nicht ver-  
stärkt werden kann.

30

Die besagten, zur Durchführung des erfindungsgemäßen Ver-  
fahrens gut geeigneten metallorganischen Verbindungen (s.  
beispielsweise DE-A 3 148 280, 3 150 985 und 3 324 767)

35

5 sind bekannt. Hierbei handelt es sich vornehmlich um Verbindungen von Edelmetallen, deren organischer Teil eine weitere funktionelle Gruppe aufweist. Bevorzugt sind Verbindungen von Pd und Pt.

10 Die für die Metallbindung erforderlichen Gruppen des organischen Teiles der metallorganischen Verbindung sind an sich bekannt. Es handelt sich zum Beispiel um C-C- oder C-N-Doppel- und Dreifachbindungen und um Gruppen, die einen Chelat-Komplex ausbilden können, z.B. OH-, NH<sub>2</sub>, SH-, CO-, CS-, O=C-O-C=O oder COOH.

15 Geeignet für eine chemische Verankerung des Aktivators an der Substratoberfläche sind funktionelle Gruppen wie Carbonsäuregruppen, Carbonsäurehalogenidgruppen, Carbonsäureanhydridgruppen, Carbonestergruppen, Carbonamid- und Carbonimidgruppen, Aldehyd- und Ketongruppen, Ethergruppen, Säureanhydridgruppen, und Sulfonatgruppen, Sulfonsäurehalogenidgruppen, Sulfonsäureestergruppen, halogenhaltige heterocyclische Reste, wie Chlortriazinyl-, -pyrazinyl-, 25 pyrimidinyl- oder chinoxlinylgruppen, aktivierte Doppelbindungen, wie bei Vinylsulfonsäure- oder Acrylsäurederivaten, Aminogruppen, Hydroxylgruppen, Isocyanatgruppen, Olefingruppen und Acetylengruppen sowie Mercapto und Epoxidgruppen, ferner höherkettige Alkyl-oder Alkenylreste 30 ab C<sub>8</sub>, insbesondere Olein-, Linolein-, Stearin- oder Palmitingruppen. Besonders geeignet sind 1,3-Diene, α,β-ungesättigte Ketone sowie Ester und Anhydride von ungesättigten Säuren.

35

Wenn keine Verankerung durch eine chemische Reaktion  
5 stattfindet, kann die Haftfestigkeit auch durch Adsorption  
der organometallischen Aktivatoren an der Substratober-  
fläche bewirkt werden, wobei als Ursachen für die Adsorp-  
tion z.B. Wasserstoffbrückenbindungen oder van der Waals-  
sche-Kräfte infrage kommen.

10

Es ist zweckmäßig, die die Adsorption hervorrufenden funk-  
tionellen Gruppen auf das jeweilige Substrat abzustimmen.  
So verbessern z.B. langkettige Alkyl- oder Alkenyl-Gruppen  
im Aktivatormolekül die Haftfestigkeiten auf Substraten  
15 aus Polyethylen oder Polypropylen. Zur Metallisierung von  
Gegenständen auf Polyamid- oder Polyesterbasis sind dage-  
gen Aktivatoren mit beispielsweise zusätzlichen Carbonyl-  
oder Sulfon-Gruppen besonders günstig.

20

Besonders geeignet für eine Verankerung des Aktivators an  
der Substratoberfläche durch Adsorption sind funktionelle  
Gruppen wie Carbonsäuregruppen und Carbonsäureanhydrid-  
gruppen.

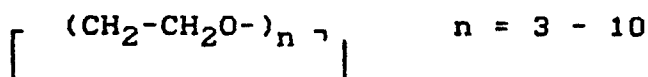
25

Eine andere Möglichkeit zur Durchführung des Verfahrens  
ist das Einsetzen von Wirt-/Gast-Molekeln, wie es in  
DE-A 3 424 065 beschrieben ist. Der organische Teil  
dieser Verbindungen wird aus Cryptanden, Podanden und vor-  
zugsweise aus cyclischen Kronenether der Formel

30

35

5



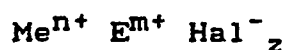
10

gebildet (vergleiche beispielsweise Vögtle, F., "Kontakte" (Darmstadt) (1977) und (1978), Weber, E., "Kontakte" (Darmstadt) (1984) sowie Vögtle, F., Chemikerzeitung, 97, S. 600-610 (1973)).

Der anorganische Teil der Wirt/Gast-Molekeln wird vorzugsweise

15

1) aus Verbindungen der Formel



20

worin Me für Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder Schwermetallatome (Fe, Co, Ni oder Cu), Hal für Halogen, E für die Elemente Pt, Pd, Ag oder Au mit der Wertigkeit m und der Koordinationszahl z steht, wobei  $z-m=n$  ist, oder

25

2) aus der Kationen, der besagten Elemente vorzugsweise



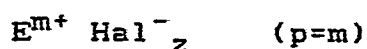
oder vorzugsweise

30

35

Le A 24 511

- 5 3) aus nichtkomplexen Salzen dieser Elemente der Formel



oder

- 10 4) aus üblichen Kolloidal-Systemen dieser Edelmetalle gebildet.

Bevorzugt anzuwendende Edelmetallverbindungen sind solche mit der Formel

15

$H_2PdCl_4$ ,  $Na_2(PdCl_2Br_2)$ ,  $Na_2PdCl_4$ ,  $CaPdCl_4$ ,  $Na_4(PtCl_6)$ ,  $AgNO_3$ ,  $HAuCl_4$ , und  $AuCl_3$ . Bevorzugt sind die Pd-Verbindungen.

- 20 Geeignete kolloidale Edelmetallsysteme leiten sich vor allen von den Metallen Pd, Pt, Au und Ag ab und sind beispielsweise in "Kunststoffgalvanisierung" von R. Weiner, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau/Württ. (1973), Seiten 180-209, beschrieben.

25

Für den im Punkt 1) angegebenen Fall nimmt der elektrisch neutrale Ligand an der Phasengrenze das Kation  $M^{n+}$  in seinen endohydrophilen Hohlraum auf und transportiert es in die organische Lösungsmittelphase, wobei durch das entstandene Potentialgefälle auch der Teil  $E^{m+} Hal^{-}_z$  in die gewünschte Lösungsmittelphase mittransportiert wird. Dieses Phänomen ist grundsätzlich auch für die Systeme, die in Punkten 2), 3) und 4) aufgeführt werden, relevant.

35

Die Herstellung der Aktivierungslösung kann durch Lösen  
5 der besagten metallorganischen Verbindungen in protischen  
oder aprotischen Lösemitteln in Mengen von 0,01 - 1 g/l  
vorzugsweise 0,1 - 2,5 besonders bevorzugt 0,1 - 1,0 g/l  
erfolgen.

10 Als organische Lösungsmittel sind besonders polare, pro-  
tische und aprotische Lösungsmittel wie Methylenchlorid,  
Chloroform, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethylen, Per-  
chlorethylen, Aceton, Methylethylketon, Butanol, Ethylen-  
glykol, Tetrahydrofuran, Methanol und Ethanol geeignet.

15 Selbstverständlich können auch Gemische obiger Lösungs-  
mittel und Verschnitte mit anderen Lösungsmitteln, wie  
Benzin, Ligroin, Toluol, usw. verwendet werden. Mit diesen  
Lösungen werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die  
20 Oberflächen der zu metallisierenden Substrate benetzt,  
wobei die Einwirkungsdauer vorzugsweise 1 Sekunde bis 10  
Minuten beträgt. Besonders geeignet sind dazu Verfahren  
wie das Eintauchen des Substrats in die Lösungen oder das  
Besprühen von Substratoberflächen mit den Aktivierungslö-  
25 sungen. Selbstverständlich ist es bei dem neuen Verfahren  
auch möglich, die Aktivierungslösungen durch Stempeln oder  
durch Druckverfahren aufzubringen.

Hierbei sei erwähnt, daß die zur Aktivierung eingesetzten  
30 Lösemittel die Membranmatrix weder auflösen noch teilweise  
anquellen dürfen. Für jeweilige polymere Membransysteme  
geeignete innerte Lösemittel können beispielsweise der  
Literatur wie Brandrup, J., Immergut, E.H. "Polymer Hand-  
buch" (2<sup>nd</sup> Edition) John Wiley u. Sons, New York - London  
35 - Sydney - Toronto (1975) entnommen werden.

5 Nach der Aktivierung werden die Proben gegebenenfalls in  
einem reduzierenden Medium nachbehandelt. Bevorzugt wird  
die Reduktion in wäßriger Lösung durchgeführt. Es sind  
aber auch andere Lösungsmittel wie Alkohole, Ether, Koh-  
lenwasserstoffe einsetzbar. Selbstverständlich können auch  
10 Suspensionen oder Aufschlämmungen der Reduktionsmittel  
verwendet werden.

Die so behandelten Oberflächen können direkt zur strom-  
losen Metallisierung eingesetzt werden. Es kann aber auch  
erforderlich sein, die Oberflächen durch Spülen von den  
15 Reduktionsmittelresten zu reinigen.

Diese Ausführungsform ist ganz besonders für aminoboran-  
haltige Nickelbäder oder formalinhaltige Kupferbäder ge-  
eignet.

20 Als in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Metal-  
lisierungsbäder kommen bevorzugt Bäder mit Nickelsalzen,  
Cobaltsalzen, Kupfersalzen, Gold- und Silbersalzen oder  
deren Gemische untereinander oder mit Eisensalzen in Be-  
25 tracht. Derartige Metallisierungsbäder sind in der Technik  
der stromlosen Metallisierung bekannt und enthalten vor-  
zugsweise Hypophosphite und Borane als Reduktionsmittel.

30 Die mittlere Schichtdicke der Metallaufgabe kann 0,01 -  
10 µm betragen. Wobei solche mit einer Schichtdicke von  
0,01 - 5,0 µm besonders bzw. die mit einer Schichtdicke  
von 0,1 - 1,0 µm ganz besonders zu bevorzugen sind.

35

5 Hierbei sei erwähnt, daß die mit den bevorzugten Bädern  
abgeschiedenen Ni-, Co- und Cu- Auflagen je nach dem Re-  
duktionsmittel entweder 0,75 - 7 Gew.-% B oder 0,75 - 10  
Gew.-% P enthalten.

10 Die Aktivierung von herkömmlichen Kunststoffoberflächen  
mit den besagten metallorganischen Verbindungen führt  
normalerweise zu durchgehenden, flächendeckenden, gut  
elektrisch leitenden und galvanisch verstärkbaren Metall-  
auflagen.

15 Überraschenderweise lassen sich organische poröse Membrane  
mit Hilfe der besagten Systeme mit einer permeablen den-  
noch thermisch und elektrisch leitenden bzw. flexiblen Me-  
tallauflage versehen. Weiterhin ist überraschend, daß  
hierbei die Metallauflage die Geometrie der Membran an-  
20 nimmt und dabei die Porenstruktur der Membranmatrix völlig  
erhalten bleibt. Dieser Effekt kann am stärksten mit Wirt-  
Gast-Komplexliganden aktivierten und dann metallisierten  
Membransystemen beobachtet werden. Hinzufügend sei er-  
wähnt, daß diese Systeme durch Anlegen des elektrischen  
25 Stromes beheizbar sind. Mit Hilfe dieses Effektes werden  
sowohl bessere Trennwirkung als auch höhere Flußraten er-  
zielt.

30 Weiterhin wurde überraschenderweise gefunden, daß durch  
die Behandlung mit den bezogenen metallorganischen Verbin-  
dungen für die anschließende chemische Metallabscheidung  
die Chemikalienbeständigkeit der Membranmatics erhöht  
wird. So zeichnen sich beispielsweise mit den besagten

35

5 Verbindungen aktivierte und dann gegebenenfalls metallisierte Polyamidmembrane, durch ihre hohe Hydrolysebeständigkeit gegenüber Oxidantien aus. Eine Eigenschaft, welche bei den Trennmembranen von größter Wichtigkeit ist. Nach unseren bisherigen Beobachtungen sind hierzu metallorganische Verbindungen auf Basis von Pt, Pd, Au, Ag, Cu, Co  
10 und Ni geeignet. Wobei die auf der Basis Pd und Pt ganz besonders zu bevorzugen sind. Selbstverständlich können die besagten metallorganischen Verbindungen nur zur Dotierung von Membranen eingesetzt werden.

15 Hinzufügend sei erwähnt, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren abgeschiedenen permeablen Metallauf lagen gute wärme- und elektrische Leiter sind, was durch Vermeidung von punktueller Stauwärmebildung zu einer erheblichen Erhöhung der thermischen Stabilität führt.

20 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Membrane können einen mittleren Durchmesser von 1 - 10.000 nm aufweisen, wobei solche mit 1 - 5.000 nm besonders bzw. solche mit 1 - 1.000 nm, deren Mittelwerte  
25 im Bereich von 10 - 500 nm liegen, ganz besonders zu bevorzugen sind.

Als Substrate für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich alle Membrane auf der Basis von organischen natürlichen bzw. synthetischen Polymeren. Solche auf der Basis  
30 von Celluloseestertypen wie Cellulosedi- oder triacetate (s. beispielsweise DE 26 21 519 oder US 31 33 132), Polyamide (s. beispielsweise DE 19 41 932), Polyharnstoffe wie

35

Polyhydantoine und Polyparabonate (s. beispielsweise  
5 DE 24 31 071) Polysulfone, Polyether, Polyester, Poly-  
ether-Polypropylenoxide, halogenhaltige Polymerisate wie  
Teflon und Tedlar sind besonders gut geeignet.

Auch können diese Membrane zur mechanischen Stabilisierung  
10 auf porösen Trägerfliesen auf der Basis von Polyethylen,  
Polypropylen, Polyester oder Polyamid fixiert vorliegen.

Die Membransubstrate, die organische oder anorganische  
Füllstoffe enthalten und zur Durchführung des Verfahrens  
15 geeignet sind, sind mehrfach in der Literatur beschrieben  
(s. beispielsweise DE 21 29 014, DE 21 40 310,  
EP 77 509).

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte mehr-  
20 schichtige Membrane sind zur Trennung von Reaktivgasen wie  
NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Cl<sub>2</sub> und F<sub>2</sub>; Inertgasen wie He,  
N<sub>2</sub>, A<sub>2</sub> und Flüssiggasen wie Butadien 1,2- und 1,4-, CO<sub>2</sub>  
aus Gasmischungen bzw. zur Reinigung von anion-, kation-  
und/oder neutralteilchenhaltigen Flüssigkeiten gut geeig-  
25 net.

Ohne den Umfang der vielen Anwendungsmöglichkeiten von  
erfindungsgemäßen Mehrschichtmembranen einzuschränken  
seien beispielhaft folgende Einsatzgebiete erwähnt.

30 -I- Gastrennung:

Im Bereich der Energietechnik Darstellung von H<sub>2</sub> aus  
Biogas.

Im Bereich der Erdgasaufbereitung Herstellung von  $\text{H}_2$ ,  
5  $\text{CO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{S}$  aus Erdgas.

Im Bereich der Petrochemie Anreicherung von  $\text{H}_2$  aus  
Raffineriegas.

Im Bereich der Ökologie und Umweltschutz  
Entfernen von  $\text{HCl}$  und  $\text{SO}_2$  aus Rauchgas.

10 Im Bereich der Chemie

$\text{H}_2$  Rückgewinnung aus Ammoniaksynthese

In der Medizintechnik  $\text{O}_2$ -Anreicherung aus der Luft  
Entfernung von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$ .

15 -II- Reinigung von Flüssigkeiten

Bei der Umkehrosmose zur Herstellung von Reinstwasser  
sowie zum Zurückhalten von Kationen, wie  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  
20  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$  oder Anionen wie  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  
 $\text{NO}_3^-$  oder  $\text{HCO}_3^-$ .

Eine weitere bevorzugte Einsatzmöglichkeit der erfindungs-  
gemäßen Membrane ist das Trennen von ionogenen oder kollo-  
idalen Substanzen wie Kat- oder Anionen im elektrischen  
25 Feld. Hierbei wird die metallisierte Membran zur Trennung  
von Kationen als Katode bzw. zur Trennung von Anionen als  
Anode geschaltet. Es gelingt auf diese Weise zwischen der  
Metalloberfläche und den zu trennenden Ionen eine optimale  
Wechselwirkung zu erzielen, was eine starke Erhöhung der  
30 Permselektivität bzw. Flußrate zur Folge hat. Die hierzu  
erforderliche Stromdichte  $A$  kann zwischen  $0,001 \text{ A/dm}^2$  bis  
zur kritischen Zersetzungsspannung der jeweiligen zu  
trennenden Medien breit variiert werden. Bevorzugte Strom-  
dichten liegen im Bereich von  $0,01 - 2,0 \text{ A/dm}^2$ .

35

5 Eine andere bevorzugte Einsatzmöglichkeit der erfindungs-  
gemäß metallisierten Membrane ist im Bereich der klini-  
schen Diagnostik. In zunehmenden Maße wird der Nachweis  
von Harn-, Serum- oder Blutkörperbestandteilen wie  
Glucose, Harnstoff, Hemoglobin mit Hilfe von Teststreifen  
10 erzielt (vergleiche DE 34 07 359, DE 23 32 760 und EP  
00 64 710). Diese Teststreifen bestehen beispielsweise aus  
einem transparenten Kunststoffträger und einer porösen  
und/oder permeablen Membranauflage. Die Matrix der Mem-  
branauflage enthält spezifische Nachweisreagenzien, die  
15 durch Reaktion mit dem zu bestimmenden Analyten entspre-  
chend der Substanzkonzentration, verschiedene Farbintensi-  
täten (Farbabstufungen). Diese relativen Analysemethoden  
haben den Nachteil, daß sie nicht zu exakt reproduzier-  
baren Werten führen. Aus diesem Grunde versucht man immer  
noch die Konzentration der o. a. Medien nach physikali-  
20 schen Meßmethoden zu ermitteln.

Es wurde nun gefunden, daß ein Nachweis der besagten Me-  
dien mit Hilfe der nach erfindungsgemäßen Verfahren me-  
tallisierten Membransysteme möglich ist. Hierzu wird pri-  
25 mär die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Me-  
tallaufgabe in Abhängigkeit von dem nachzuweisenden Medium  
ausgenutzt.

Ohne den Umfang der Erfindung einzuschränken sollen einige  
30 Herstellungs- bzw. Einsatzmöglichkeiten von besagten  
Systemen in folgenden Beispielen demonstriert werden.

35

Beispiel 1

5

Zur Herstellung von Probekörpern wird folgende Polymergießlösung eingesetzt:

|    |         |                                               |
|----|---------|-----------------------------------------------|
|    | 13,73 g | Polyurethan                                   |
| 10 | 66,37 g | DMF (Dimethylformamid)                        |
|    | 7,24 g  | Polyurethandispersion in H <sub>2</sub> O/DMF |
|    | 0,07 g  | Natriumdioctylsulfosuccinat                   |
|    | 11,01 g | Titandioxid                                   |
|    | 0,79 g  | 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidin                 |
| 15 | 0,79 g  | Ascorbinsäure                                 |

Bei dem o.a. Polyurethan handelt es sich um ein thermoplastisches Polymerisat, welches durch Umsetzung von 75 Teilen eines Polyesters aus Adipinsäure, 70 Mol-% Ethylen-

20 glykol und 30 Mol-% 1,4-Butandiol (MG = 2000), aus

25 Teilen eines Polyesters aus Adipinsäure und 1,4-Butandiol (MG = 2250)

25 Teilen 1,4-Butandiol und

25 85 Teilen Diphenylmethandiisocyanat

erhalten wird.

Die Polyurethandispersion dient als Koagulierhilfsmittel

30 und ist eine kationische, emulgatorfreie Dispersion eines Umsetzungsproduktes aus

35

- 5      200 Teilen      eines Polyesters aus Adipinsäure, Phthal-  
säure und Ethylenglykol (MG = 1700)  
50 Teilen      N-Methyldiethanolamin und  
6 Teilen      p-Xylylendichlorid.

10      Mit dieser Gießlösung wird eine Polyethylenterephthalat-  
folie mit Hilfe eines Rakelmessers in einer Ziehstärke von  
100 µm gleichmäßig beschichtet. Dieser trägergestützte  
Film wird in einem 30 %igen wäßrigen Glycerinbad, welches  
noch zusätzlich 1 Gew.-% Na-Laurylsulfat enthält, koagu-  
liert. Die dabei entstandene fest, trägergestützte Membran  
15 wird mit warmer Luft getrocknet. Man bekommt ein permeab-  
les Membransystem mit einer Porendurchmesser-  
verteilung von 30 - 1000 nm, wobei die mittlere Porengröße 500 nm be-  
trägt.

20      Ein 10 x 10 cm großes Quadrat der o. a. Membran wird bei  
RT (Raumtemperatur) 90 Sekunden in einem Aktivierungsbad,  
welches aus 0,25 g Mesityloxidpalladiumchlorid und 1 Ltr.  
Tetrachlorethylen angesetzt wird, aktiviert, bei RT ge-  
trocknet und dann 15 Minuten in einem wäßrigen Vernick-  
25 lungsbad, welches in 1 Ltr. 33 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 11,5 g Citro-  
nensäure, 18,5 ml 2n DMAB-(Dimethylaminboran) Lösung,  
2,5 g Borsäure enthält und mit einer 25 %igen Ammoniaklö-  
sung auf pH 5 eingestellt ist, stromlos vernickelt. Nach  
etwa 45 Sekunden beginnt sich die Substratoberfläche grau  
30 zu färben und nach etwa 12 Minuten war der Probekörper mit  
einer elektrisch leitenden 0,5 µm starken Ni-Auflage mit  
2 % Borgehalt bedeckt.

35

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM) des beschriebenen Systems zeigen, daß es sich überraschenderweise um eine poröse Metallaufgabe handelt, wobei ihre mittlere Porengröße mit der porösen Polymeraufgabe identisch ist.

Der o.a. Teststreifen wurde 1 Minute in einer 1 %igen Peroxidase (POD, 277 U/mg)/Glucoseoxidase (116 U/mg)-Lösung in Citratpuffer (pH 5,5) getränkt und getrocknet. 0,25 gew.-%ige Glucoselösung wurde auf die Membranoberfläche gegeben. Die sorbierte Glucosemenge kann anschließend potentiometrisch nachgewiesen werden.

#### Beispiel 2

Membran mit Reagenzschicht

Gießlösung für die Membran:

20,00 g Polysulfon (Kondensationsprodukt aus Bisphenol A und Bischlorphenylsulfon (Udel P 1700, Handelsprodukt der Fa. Union Carbide) wurden in 80,00 g N-Methylpyrrolidion gelöst.

Die Gießlösung wird mit einem Rakel auf eine Glasplatte aufgetragen (100 ml) und zur Koagulation in ein wäßriges 10 %iges Glycerinbad getaucht. Dabei löst sich der Film vom Glasträger und man erhält eine trägerfreie, asymmetrische Membran.

Ein 150 x 300 mm großes Rechteck des o.a. Probekörpers  
5 wird 30 Sekunden in eine Lösung aus 0,52 g 3-Hepten-2-on-  
palladiumchlorid in 500 ml Aceton getaucht, bei Raumtempe-  
ratur getrocknet und dann 20 Minuten in einem reduktiven  
Cu-Bad der Fa. Shipley AG, Stuttgart verkupfert.

10 Nach etwa 30 Sekunden beginnt sich die Oberfläche dunkel  
zu färben und bereits nach 5 Minuten war eine mattmetal-  
lische, elektrisch leitende und permeable Auflage abge-  
schieden worden. Die Gesamtschichtdicke der Cu-Auflage  
betrug ca. 0,2  $\mu$ m. Die REM Untersuchungen zeigen, daß es  
15 sich überraschenderweise um eine poröse Metallaufgabe  
handelt. Ihre mittlere Porengröße ist mit der porösen Po-  
lymeraufgabe identisch. Die o.a. Membran wurde zur Tren-  
nung eines aus einem Steam Reformer stammenden Gases fol-  
gender Zusammensetzung eingesetzt:

20

|                    |            |
|--------------------|------------|
| CO <sub>2</sub>    | 18,3 Vol-% |
| CO                 | 0,4 Vol-%  |
| H <sub>2</sub>     | 61,0 Vol-% |
| N <sub>2</sub>     | 20,0 Vol-% |
| 25 CH <sub>4</sub> | 0,1 Vol-%  |
| Ar                 | 0,2 Vol-%  |

Aus den Permsektivitätsuntersuchungen geht hervor, daß das  
besagte Membransystem zur Trennung von H<sub>2</sub> aus dem o.a.  
30 Gasmischung sehr gut geeignet ist.

35

Beispiel 3

5

Zur Herstellung von Probekörpern wird eine Polymergieß-  
lösung aus:

15 g Cellulosetriacetat,  
10 24 g Dioxan und  
50 g Aceton

hergestellt. Die Lösung wird anschließend mit 10 ml DMF  
versetzt. Die Herstellung der Membrane erfolgt durch Auf-  
15 rakeln auf Glasplatten unter Verwendung eines Streichge-  
rätes für Dünnschichtchromatographie. Nach dem Verdampfen  
des Lösemittels wird der Membranfilm in einer Aktivie-  
rungslösung bestehend aus 0,5 g 1,4-Butadienpalladiumdi-  
chlorid und 1 l Methanol 30 Sekunden aktiviert, in  
20 einer Reduktionslösung bestehend aus

5 g DMAB,  
1 l H<sub>2</sub>O und  
5,8 g KOH fest

25

5 Minuten sensibilisiert, mit destilliertem Wasser ge-  
waschen und anschließend in einem handelsüblichen, hypo-  
phosphithaltigen Vernickelungsbad der Fa. Blasberg AG,  
Solingen, vernickelt. Nach etwa 12 Minuten war der Probe-  
30 körper mit einer 0,15 µm starken phosphorhaltigen Nickel-  
schicht (7,2 % P) bedeckt.

35

Die REM-Untersuchungen des o.a. Membransystems zeigen, daß es sich um eine hochporöse Auflage handelt, wobei die mittlere Porengröße der Metallaufgabe 0,05  $\mu\text{m}$  beträgt.

Das o.a. metallisierte Membransystem wird in einer herkömmlichen Umkehrosmoseanalyse bei 0,7 Amp/dm<sup>2</sup> als Kathode geschaltet.

Aus dem Permeationsuntersuchungen geht hervor, daß das besagte Membransystem sehr gut zur Trennung von Kationen wie Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> und Cr<sup>3+</sup> aus wäßrigen Lösungen geeignet ist.

#### Beispiel 4

Eine handelsübliche poröse Membran (mittlere Porengröße 5  $\mu\text{m}$ ) wird nach Beispiel 3 aktiviert, sensibilisiert, nach Beispiel 2 auf chemischem Wege mit einer 0,15  $\mu\text{m}$  starken Cu-Auflage versehen und dann die Cu-Auflage in einem handelsüblichen galvanischen Cu-Bad der Fa. Schering AG, Berlin, auf 3,5  $\mu\text{m}$  verstärkt. Man bekommt ein hochpermeables Membransystem. Die Poren der Metallaufgabe sind nahezu mit den der Polymermembrane identisch.

Aus Untersuchungen geht hervor, daß die o.a. Zweischichtmembran beispielsweise zur Trennung von H<sub>2</sub>S aus H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> gut geeignet ist.

Beispiel 5

5

Es wurde ein aromatisches Co-Polyamid aus 3-(Aminophenyl)-7-amino-2,4-(1H, 3H)-chinazolindion, 3,3-Diamino-diphenyl-disulfimid und Isophthalsäure hergestellt (vgl. DOS 26 42 979) und zu folgender Gießlösung verarbeitet:

10

10 g Copolyamid  
4 g  $\text{CaCl}_2$   
55 g DMF  
31 g  $\text{TiO}_2$ -Pigment (Bayer AG)

15

Die Gießlösung wird auf ein Trägervlies aus Polyethylen mit einer Dicke von 100  $\mu\text{m}$  aufgebracht. Nach etwa 2-minütiger Antrocknung bei verschiedenen Temperaturen wird der Film im Wasserbad gefällt, danach in ein 30 %iges Glycerinbad getaucht und anschließend bei 50°C getrocknet. (v. EP 0 077 509 A 1).

20

25

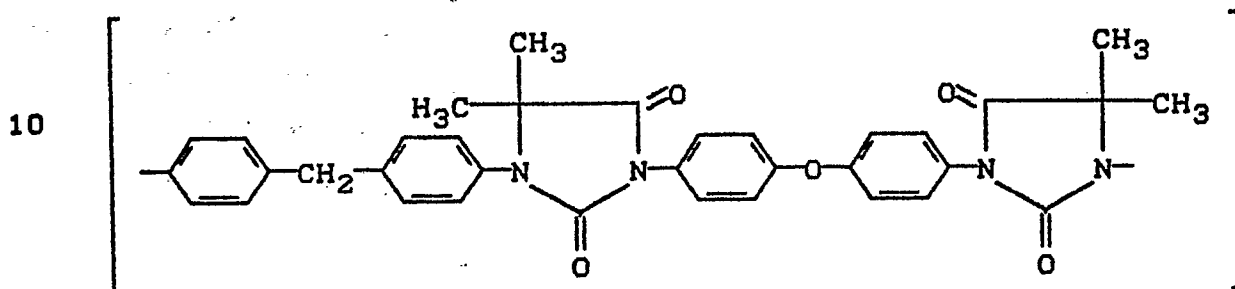
Ein 10 x 10 cm großes Quadrat der o.a. Membran wird bei RT 90 Sekunden in einer Aktivierungslösung bestehend aus 0,7 g 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid und 500 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aktiviert und 30 Sekunden nach Beispiel 1 vernickelt. Man bekommt eine mit einer permeablen, elektrisch und thermisch leitfähigen Metallaufgabe versehene Zweikomponentenmembransystem. Es zeichnet sich durch sehr gute thermische Stabilität aus. Mit Hilfe des besagten Membransystems, welches durch äußeres Anlegen des elektrischen Stromes (6 Volt) auf 80°C beheizt wird, können beispielsweise erfolgreich Phenole und aromatische Amine aus wässrigen Systemen getrennt werden.

30

35

Beispiel 6

8 g Polyhydantoins mit der allgemeinen Formel (A)



15

werden in 90 g einer Mischung aus N-Methylpyrrolidon und Dimethylacetamid (1 : 1) gelöst und mit 1,6 g Lithiumchlorid versetzt. Die blaue Lösung wird durch eine Druck-  
 20 nutsche filtriert und so lange stehengelassen, bis sie blasenfrei ist. Von einem Teil dieser Lösung wird mit einem mechanischen Filmschlitten auf einer Glasplatte ein Film mit einer Dicke von 200 µm gezogen und danach auf einer Heizplatte bei kräftig bewegtem Stickstoffstrom 10 Minuten bei 60°C angetrocknet. Nach 10 minütiger Abkühlung  
 25 bei RT wird der Film mit der Glasplatte in ein Eisbad getaucht und 1/2 Stunde darin aufbewahrt. Der Film wird in einer Aktivierungslösung bestehend aus 0,01 mol 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacycloatadecan Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>-Komplexverbindung und 350 ml CCl<sub>2</sub> = CCl<sub>2</sub> 5 Minuten behandelt und anschließend in einem Bad bestehend aus:

30  
 33,8 g CoCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O,  
 12,9 g Citronensäure  
 18,7 g 2n DMAB  
 35 5,8 g Borsäure

mit einer 0,4  $\mu\text{m}$  starken Co-Auflage mit einem 1,2 %igen  
5 Borgehalt versehen. Diese Co-Auflage wird in einem handelsüblichen galvanischen Pt-Bad der Fa. Degussa AG, auf 1,9  $\mu\text{m}$  verstärkt. Man bekommt eine Mehrschichtmembran mit einer hochporösen und dennoch überraschenderweise thermisch und elektrisch leitenden Metallauf-  
10 lage. Dieses Membransystem läßt sich durch Anlegen eines elektrischen Stroms (beispielsweise 4 Volt) auf 120°C beheizen und so hervorragend zur Trennung von  $\text{H}_2$  aus  $\text{H}_2/\text{N}_2$  einsetzen.

15

20

25

30

35

Patentansprüche

- 5
- 1) Metallisierte Membransysteme mit einer permeablen Metallauflage von 0,1 - 10  $\mu\text{m}$ , erhalten durch stromlose naßchemische Metallisierung von organischen Polymermembranen nach einer Aktivierung mit organometallischen Komplexverbindungen von Ag, Au, Pt und/oder Pd,
- 10 deren organischer Teil über die zur Metallbindung erforderlichen Gruppe hinaus noch wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe aufweist.
- 15 2) Membransysteme gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexverbindungen solche eingesetzt werden, die mindestens eine Gruppierung der Formeln
- $\begin{array}{c} \text{-CH=CH-} \\ | \quad | \end{array}$ ,  $\text{-C}\equiv\text{C-}$ ,  $\text{-CN}$ ,  $\text{-OH}$ ,  $\text{-SH}$ ,  $\text{-CO}$ ,  $\text{-CS}^{\ddagger}$ ,  $\text{-NH}_2$
- 20  $\text{O=COC=O}$  oder  $\text{-COOH}$  enthalten.
- 3) Membransysteme gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexverbindungen solche mit einer "Wirt-/Gast"-Wechselbeziehung eingesetzt werden.
- 25 4) Membransysteme gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexverbindungen solche von Kronenethern, Cryptanden oder Podanden eingesetzt werden.
- 30 5) Membransysteme gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallauflage aus bor- oder phosphorhaltigem Cu, Co oder Ni besteht.
- 35

- 5 6) Membransysteme gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als zu metallisierende Polymermembranen solche auf der Basis Polyester, Celluloseester, aliphatische und aromatische Polyamide, halogenhaltige Polymerisate (wie Polytetrafluorethylen, Polyvinyliden-fluorid oder -chlorid), Polycarbonattypen, 10 Polyamidimide bzw. -imide, Polyhydantoine, Polyparabananate, Polyurethane, Polysulfone, aromatische Polyether, Polyethylen- und Propylenoxide bzw. deren Co-, Misch- und Pfropfpolymerisate genannt seien.
- 15 7) Verwendung der Membransysteme gemäß Anspruch 1, zur Abtrennung von Kationen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Membran als Kathode schaltet.
- 20 8) Verwendung der Membransysteme gemäß Anspruch 1, zur Abtrennung von Anionen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Membran als Anode schaltet.
- 25 9) Verwendung der Membransysteme gemäß Anspruch 1 zur Trennung von Gasen oder Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Membrane elektrisch beheizt.
- 30 10) Verwendung der Membransysteme gemäß Anspruch 1 zur Trennung von Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß man Reaktiv-, Inert-, Flüssig- oder Biogase trennt.

35