



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 01 035 T2 2005.09.15**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 236 503 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 01 035.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 004 182.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **26.02.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.09.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **25.08.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.09.2005**

(51) Int Cl.7: **B01D 71/32**  
**B01D 67/00**

(30) Unionspriorität:

**MIO10421 01.03.2001 IT**

(73) Patentinhaber:

**Solvay Solexis S.p.A., Mailand/Milano, IT**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Weisse & Wolgast, 10623 Berlin**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT**

(72) Erfinder:

**Maccone, Patrizia, 20100 Milano, IT; Fossati, Paolo, 20147 Milano, IT**

(54) Bezeichnung: **Semipermeable poröse Membranen aus halbkristallinen Fluorpolymeren**

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

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

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Membranen aus Fluorpolymeren die für die Verwendung zur Mikrofiltration und Ultrafiltration geeignet sind.

**[0002]** Insbesondere betrifft die Erfindung halbdurchlässige, poröse Membranen auf der Basis von Copolymeren von Ethylen/Chlortrifluorethylen (E/CTFE), die eine optimale Kombination aus chemischer, thermischer und mechanischer Widerstandskraft zeigen. Aufgrund dieser sehr guten Kombination von Eigenschaften können die erfindungsgemäßen Membranen für die Reinigung (Mikrofiltration) von stark aggressiven Chemikalien, wie etwa starken Säuren und Basen, verwendet werden.

**[0003]** Membranen aus Fluorpolymeren für die chemische Reinigung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Es sind zum Beispiel poröse PVDF-Membranen bekannt, die durch Gießen oder durch Verpressen von Kunstharz/anschließendes Extrahieren des Weichmachers hergestellt werden. Der Nachteil dieser Membranen ist, daß sie nicht in einfacher Umgebung verwendet werden können, da sie eine schlechte chemische Widerstandskraft zeigen.

**[0004]** Membranen, die auf Ethylen/Chlortrifluorethylen (E/CTFE) basieren, das Copolymer ist kommerziell bekannt unter Halar<sup>®</sup>, sind ebenfalls bekannt, die für die Mikrofiltration (Reinigung) von starken Säuren und Basen geeignet sind. Siehe zum Beispiel US 4 623 670 und US 4 702 836, in welchen Membranen, zum Beispiel aus Halar<sup>®</sup>, und Verfahren für ihre Herstellung beschrieben sind.

**[0005]** In der US 4 623 670 und US 4 702 836 ist ein Verfahren zur Herstellung von Fluorpolymer-Membranen beschrieben, d. h. aus Copolymeren von Ethylen mit Tetrafluorethylen (E/TFE) oder mit Chlortrifluorethylen (E/CTFE) und Homopolymere von Chlortrifluorethylen (PCTFE) durch Mischen von 10–60 Vol.-% eines Polymers mit 7–42 Vol.-% einer inerten Verbindung (Silika) und 30–75 Vol.-% eines PCTFE-Oligomers als Weichmacher; Anschließend wird die Mischung extrudiert um sie bei 250°C zu plastifizieren und Pellets der plastifizierten Verbindung werden so erhalten, die nützlich für die anschließende Herstellung von Produktionsartikeln sind, wie zum Beispiel Pressgußplatten oder Hohlfasern. Die Fluorpolymer-Membran wurde durch eine erste Extraktion des hergestellten Artikels erhalten, mit 1,1,1-Trichlorethan bei 50°C über eine Stunde um das Weichmacher (PCTFE-Oligomer) zu entfernen und als letztes durch anschließende Extraktion der inerten Verbindung (Silika) durch NaOH bei 40% bei 70°C über eine Stunde. Auf diese Weise wurden Membranen erhalten, die eine Porosität im Bereich von 40–90% hatten mit einer durchschnittlichen Größe von 0,01–5 µm. Die Polymere der oben aufgeführten Membranen sind halbkristalline Verbindungen, die bei Raumtemperatur unlöslich sind und nebenher plastifizierbar bei hohen Temperaturen.

**[0006]** Der Nachteil des beschriebenen Verfahrens in obigem Patent ist, daß es hohe Plastifizierungstemperaturen erfordert und die Verwendung von großen Mengen an Weichmacher aus CTFE-Oligomeren, welches ein sehr teures Produkt ist. Wenn der Plastifizierer in Mengen verwendet wird, die geringer als 30 Vol.-% sind, werden keine porösen Membranen erhalten. Nebenher hat die Verwendung von großen Mengen an Plastifizierer den Nachteil, daß sie die Zugabe von inerten Verbindungen erfordern, zum Beispiel Silika, um ausreichende mechanische Eigenschaften zu schaffen, um die Extrusion der hergestellten Artikel zu ermöglichen, welche der anschließenden Weichmacher-Extraktion unterzogen werden um die poröse Membran zu erhalten. Im Extraktionsprozess wird ein chloriertes Lösungsmittel, 1,1,1-Trichlorethan verwendet, welches bekanntermaßen hochgiftig ist. Das Verfahren erfordert also eine weitere Behandlung mit caustischem Soda zur Extraktion der inerten Verbindung (Silika). Das Verfahren ergibt sich daher als kompliziert und teuer.

**[0007]** Es bestand daher das Bedürfnis eine poröse Membran aus Fluorpolymeren zu schaffen, die mit einem vereinfachten Verfahren und kostengünstig herzustellen ist, welches die Nachteile des oben genannten Standes der Technik überwindet.

**[0008]** Membranen, die auf Fluorpolymeren von Ethylen/Chlortrifluorethylen (Halar<sup>®</sup>) basieren und ihr Herstellungsprozess, der das obige technische Problem löst, wurden unerwarteterweise und überraschend gefunden. Es ist daher Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine halbdurchlässige Membran zu schaffen, mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser im Bereich von 0,01–3 µm, insbesondere 0,1–0,7 µm, und einer Porosität im Bereich von 30% bis 90% auf der Basis eines halbkristallinen Fluorpolymers hauptsächlich aus einem Copolymeren von Ethylen und Chlortrifluorethylen und/oder Tetrafluorethylen und wenigstens einem Monomer enthaltend:

- (a) 10 bis 70, vorzugsweise 35 bis 55 Mol-% Ethylen,
- (b) 30 bis 90, vorzugsweise 45 bis 65 Mol-% eines fluorierten Monomeren, ausgewählt aus Tetrafluorethy-

len, Chlortrifluorethylen oder deren Mischungen:

(c) 0,1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 15 Mol-% bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren (a) und (b) eines hydrierten Monomers der Formel



worin  $\text{R}_1 = -\text{OR}_2$  oder  $-(\text{O})_t\text{CO}(\text{O})_p\text{R}_2$  ist und  $t$  und  $p$  ganze Zahlen gleich 0, 1 und  $\text{R}_2$  ein linearer oder verzweigter  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl- oder -Cycloalkylrest ist, der gegebenenfalls Heteroatome und/oder Chloratome enthält, wobei die Heteroatome vorzugsweise O oder N sind und  $\text{R}_2$  gegebenenfalls eine oder mehrere funktionelle Gruppen enthält, die vorzugsweise aus OH-, COOH-, Epoxi-, Ester- und Ethergruppen ausgewählt sind,  $\text{R}_2$  gegebenenfalls Doppelbindungen enthalten oder H sein kann, und  $n$  eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 10 ist.

**[0009]** Bevorzugte Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Copolymere sind die folgenden:

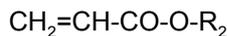
(a) 35 bis 45 Mol-% Ethylen,

(b) 55 bis 65 Mol-% eines fluorierten Monomers, ausgewählt aus Tetrafluorethylen, Chlortrifluorethylen oder deren Mischungen, und

(c) 3,5 bis 11,5 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren (a) und (b), des hydrierten Monomers der Formel (I).

**[0010]** Die bevorzugten Comonomere (c) sind zum Beispiel ausgewählt aus den folgenden Klassen ausgewählt:

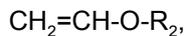
1) Acrylmonomere der allgemeinen Formel



worin  $\text{R}_2$  die oben angegebene Bedeutung hat.

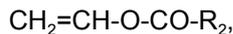
Ethylacrylate, n-Butylacrylate, Acrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, (Hydroxy)Ethylhexylacrylat können als Beispiel genannt werden.

2) Vinylethermonomere der allgemeinen Formel



worin  $\text{R}_2$  die oben angegebene Bedeutung hat. Propylvinylether, Cyclohexylvinylether, Vinyl-4-hydroxybutylether können als Beispiel genannt werden.

3) Vinylester von Carbonsäuren der allgemeinen Formel



worin  $\text{R}_2$  die oben angegebene Bedeutung hat.

Vinyl-Acetat, Vinylpropionat, Vinyl-2-ethylhexanoat können als Beispiele genannt werden.

4) Ungesättigte Carboxylsäuren der allgemeinen Formel



worin  $n$  die oben angegebene Bedeutung hat.

**[0011]** Zum Beispiel Vinylessigsäure.

**[0012]** Vorzugsweise werden als Comonomeren (c) Acrylmonomere der Klasse 1) verwendet.

**[0013]** Die erfindungsgemäßen Membranen werden aus den oben aufgeführten Fluorpolymeren erhalten, die halbkristallin sind und daher einen Schmelzpunkt aufweisen, der durch kalorimetrische Analyse (DSC) bestimmbar ist.

**[0014]** Die erfindungsgemäßen Membranen werden hergestellt ausgehend von den semikristallinen Fluorpolymeren, durch Plastifizierung mit Weichmachern bis zum Erhalt einer Lösung, die anschliessend zu einer Membran geformt wird, aus der die Weichmacher dann extrahiert werden. Insbesondere enthält das Verfahren ein heißes Mischen der oben aufgeführten Polymeren mit einem oder mehreren Weichmachern. Die Temperatur, bei welcher die Lösung hergestellt wird reicht von 140°C bis 195°C, vorzugsweise von 160°C bis 180°C.

**[0015]** Die so erhaltene Lösung wird dann durch Extrusion, Spritzguß oder Verpressen bearbeitet um die gewünschte Form der Membran zu erzeugen. Die so erhaltene Membran wird in ein Lösungsmittel getaucht um den Weichmacher zu extrahieren. Es ist möglich, bei Raumtemperatur zu extrahieren, wodurch eine vollständige Weichmacher-Extraktion über einen Zeitraum der von einigen Minuten bis zu einigen Stunden zu erreichen, je nach Dicke, Art des Extraktionsmittels und Rühren. Im allgemeinen reichen Zeiten von wenigen Minuten aus um den Weichmacher vollständig zu extrahieren. Nach der Extraktion wird die poröse, erfindungsgemäße Membran erhalten.

**[0016]** Die Weichmacher, die in diesem Verfahren verwendet werden, sind ausgewählt aus den aus dem Stand der Technik bekannten Weichmachern, welche bei einer Temperatur von 160°C einen Dampfdruck unter 5 mm Hg, bevorzugt unter 2 mm Hg, haben.

**[0017]** Die Menge der Weichmacher beträgt zwischen 10 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 und 65 Gew.-% und stärker bevorzugt zwischen 35 und 55 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Fluorpolymers gleich 100, je nach der Porosität der fertigen Membran, die man erhalten möchte.

**[0018]** Hydrierte Weichmacher werden vorzugsweise eingesetzt.

**[0019]** Citraten, Phthalaten, Trimellitaten und Adipaten können zum Beispiel aufgeführt werden. Vorzugsweise werden Citraten und Trimellitaten verwendet, insbesondere Acetyltri-n-butylcitrat und Trihexyltrimellitat. Die hydrierten Weichmacher, die vorzugsweise für die Erfindung verwendet werden, sind auf dem Markt bei geringen Kosten verfügbar. Dies stellt einen Vorteil der vorliegenden Erfindung dar. Als Extraktionslösungsmittel werden Lösungsmitteln verwendet, in denen der Weichmacher löslich ist, die aber nicht mit dem Fluorpolymer verträglich sind, um keine Quellung zu bewirken.

**[0020]** Die am häufigsten verwendete Klasse von Lösungsmitteln ist die der aliphatischen Alkohole, vorzugsweise mit kurzen Ketten, zum Beispiel von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei Methanol und Isopropanol am meisten bevorzugt sind.

**[0021]** Die erfindungsgemäßen Membranen haben eine hohe chemische Widerstandsfähigkeit. Eintauch-Tests in wässriger Lösung von Natriumhydroxid (NaOH) bei 30 Gew.-% bei der Temperatur von 50°C haben gezeigt, daß die Membran selbst nach einem Monat im wesentlichen die gleichen, anfänglichen mechanischen Eigenschaften aufweist, zum Beispiel Zugfestigkeitseigenschaften, wie Elastizitätsmodul, Belastung, Zugbelastung, Belastung und Dehnung bei Bruch. Nebenher zeigt die Membran keine Anzeichen für eine Farbänderung (Verblässen).

**[0022]** Einige Beispiele folgen zur Illustration und sind nicht begrenzend für die Zwecke der Erfindung.

## BEISPIELE

### Charakterisierung

#### Bestimmung der Porosität

**[0023]** Die Porosität wird wie folgt berechnet:

$$\text{Porosität \%} = (d_i - d_{mp})/d_i \cdot 100$$

**[0024]** Wobei

$d_i$  = anfängliche Dichte des Polymers

$d_{mp}$  = Dichte der porösen Membran, die aus dem Polymer nach dem Plastifizierungsprozess und nachfolgender Extraktion erhalten wurde.

**[0025]** Die Dichten werden durch Wiegen der Proben in Luft und in Wasser bei 25°C entsprechend dem Verfahren ASTM D 792 bestimmt.

#### Messung der Wasserdurchlässigkeit

**[0026]** Die Durchlässigkeit wird durch Verwendung von zwei Glasschälern gemessen, die eine Kapazität von 100 ml, einen Außendurchmesser von 54 mm und einen Innendurchmesser von 50 mm haben. Die Behäl-

ter werden mit 50 ml Wasser gefüllt, mit der Membranprobe abgedeckt und umgekehrt in einem Trockner aufgestellt, der Silikagel enthält um eine äußere Umgebung für die Proben und den Behälter zu schaffen, in dem die Luftfeuchtigkeit Null ist.

**[0027]** Die Wasserdurchlässigkeit wird gravimetrisch bestimmt, wobei der Behälter pro Zeit gemessen wird und der Gewichtsverlust pro Zeiteinheit bestimmt wird.

#### Durchschnittliche Porengröße

**[0028]** Sie wurde durch Analyse der AFM (Atomic Force Microscopy) Fotos bestimmt, die durch die Autoprobe CP-Geräte von Park Scientific Instruments erstellt wurden und durch die SEM (Scanner Electronic Microscopy) Fotos, die durch die Cambridge Stereoscan S200 Geräte erstellt wurden.

#### Messung der chemischen Widerstandsfähigkeit

**[0029]** Sie wurde durch ein Tauchverfahren in eine wässrige Lösung von Natriumhydroxid bei 30 Gew.-% durchgeführt (ASTM D 543).

#### BEISPIEL 1

**[0030]** Es wurde unter mechanischem Rühren bei einer Temperatur von 180°C eine Mischung hergestellt, die 15,708 g Terpolymer Ethylen/Chlortrifluorethylen/Butylacrylat (40,4/55,1/4,5 Mol-%; der Prozentsatz an Butylacrylat bezogen auf die Summe von E/CTFE ist 4,7) und 10 ml Acetyltri-n-butylcitrat als Weichmacher enthält.

**[0031]** Besagte Mischung wird, wenn sie einmal abgekühlt ist, zwischen zwei Aluminiumplatten bei 200°C formgepresst.

**[0032]** Die so erhaltene Scheibe, die eine Dicke von 0,30 mm hat, wurde bei Raumtemperatur für 24 Stunden in Methanol eingetaucht.

**[0033]** Eine kontinuierliche Membran ohne sichtbar erkennbare Oberflächenfehler wurde erhalten, von der die Eigenschaften Dichte, Porosität und Durchlässigkeit in Tabelle 1 angegeben sind.

#### BEISPIEL 2 (Vergleich)

**[0034]** Das Terpolymer aus Beispiel 1 wurde bei 200°C formgepresst, wodurch zwei Platten mit einer Dicke von 0,10 mm erhalten wurden.

**[0035]** Für die frühere Platte, die eine Dichte von 1,66 g/ml hat, wurde die Wasserdurchlässigkeit bestimmt. Sie ergab sich zu 0,11 gmm/(m<sup>2</sup> 24 h).

**[0036]** Die spätere Platte wurde bei Raumtemperatur für 24 Stunden in Methanol eingetaucht.

**[0037]** Es wurde eine kontinuierliche Membran ohne sichtbar erkennbare Fehler erhalten, deren Dichte und Wasserdurchlässigkeit sich als die gleichen ergaben, wie die der früheren Platte, deren Werte in Tabelle 1 angegeben sind.

**[0038]** Wenn die Dichte-, Porositäts- und Durchlässigkeitsdaten aus Beispiel 1 mit denen aus Beispiel 2 verglichen werden, kann man sehen, daß das Vorliegen eines Weichmachers es ermöglicht, poröse Membranen zu erhalten.

#### BEISPIEL 3 (Vergleich)

**[0039]** Es wurde unter mechanischem Rühren bei einer Temperatur von 180°C eine Mischung hergestellt, die 11,317 g des Terpolymers aus Beispiel 1 und 20 ml Acetyltri-n-butylcitrat als Weichmacher enthält.

**[0040]** Besagte Mischung wird, wenn sie einmal abgekühlt ist, zwischen zwei Aluminiumplatten bei 200°C formgepresst.

**[0041]** Die so erhaltene Scheibe, die eine Dicke von 0,05 mm hat, wurde bei Raumtemperatur für 24 Stunden

in Aceton eingetaucht.

**[0042]** Eine kontinuierliche Membran ohne sichtbar erkennbare Oberflächenfehler wurde erhalten, von der die Eigenschaften in Tabelle 1 angegeben sind.

#### BEISPIEL 4

**[0043]** Die Scheibe mit einer Dicke von 0,05 mm, die aus der Herstellung nach Beispiel 3 erhalten wurde, wurde bei Raumtemperatur für 24 Stunden in Methanol eingetaucht.

**[0044]** Eine kontinuierliche Membran ohne sichtbar erkennbare Oberflächenfehler wurde erhalten, die eine mittlere Porengröße von etwa 0,3 µm hat und deren Eigenschaften in Tabelle 1 angegeben sind.

**[0045]** Aus dem Vergleich der Beispiele 3 und 4 ergibt sich, daß das Extraktionslösungsmittel, welches in Beispiel 3 verwendet wurde, nicht geeignet war, da es den verwendeten Fluorpolymer quellen lüsst. Im Gegenteil dazu zeigt der gleiche Test, der mit Methanol wiederholt wurde, kein erkennbares Quellen.

#### BEISPIEL 5

**[0046]** Es wurde unter mechanischem Rühren bei einer Temperatur von 180°C eine Mischung hergestellt, die 9,988 g Terpolymer Ethylen/Chlortrifluorethylen/Butylacrylat (35/55/10 Mol%; der Prozentsatz an Butylacrylat bezogen auf die Summe von E/CTFE ist 11,1) und 3 ml Acetyltri-n-butylcitrat enthält.

**[0047]** Besagte Mischung wird, wenn sie einmal abgekühlt ist, zwischen zwei Aluminiumplatten bei 200°C formgepresst.

**[0048]** Die so erhaltene Scheibe, die eine Dicke von 0,05 mm hat, wurde bei Raumtemperatur für 24 Stunden in Methanol eingetaucht.

**[0049]** Eine kontinuierliche Membran ohne sichtbar erkennbare Oberflächenfehler wurde erhalten, von der die Eigenschaften in Tabelle 1 angegeben sind.

#### BEISPIEL 6 (Vergleich)

**[0050]** Das Terpolymer aus Beispiel 5 wurde bei 200°C formgepresst, wodurch zwei Platten mit einer Dicke von 0,40 mm erhalten wurden.

**[0051]** Für eine Platte, die eine Dichte von 1,66 g/ml hat, wurde die Wasserdurchlässigkeit bestimmt.

**[0052]** Die andere Platte wurde bei Raumtemperatur für 24 Stunden in Methanol eingetaucht.

**[0053]** Es wurde eine kontinuierliche Membran ohne sichtbar erkennbare Fehler erhalten, deren Dichte und Wasserdurchlässigkeit sich als die gleichen ergaben, wie die der früheren Platte. Die Werte sind in Tabelle 1 angegeben.

**[0054]** Die in Tabelle 1 angegebenen Daten, die sich auf Beispiel 5 und 6 (Vergleich) beziehen, zeigen die gleiche Tendenz wie Beispiele 1 und 2, die oben angegeben sind.

**[0055]** Nebenbei wird bei Vergleich der Daten von Beispiel 5 mit Beispiel 1 festgestellt, daß durch die steigende Menge an Butylacrylat die gleichen Werte für Porosität und Dichte erreicht werden, selbst bei einer geringeren Menge an Weichmacher.

#### BEISPIEL 7

**[0056]** Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei Trihexyltrimellitat statt Acetyltri-n-butylcitrat verwendet wurde und eine Platte mit einer Dicke von 0,06 mm statt 0,30 mm.

**[0057]** Es wurde eine kontinuierliche Membran ohne sichtbar erkennbare Fehler erhalten, deren Eigenschaften in Tabelle 1 angegeben sind.

BEISPIEL 8 (Vergleich)

**[0058]** Ein Ethylen/Chlortrifluorethylencopolymer (49/51 Mol-%) wurde als Fluorpolymer verwendet: Zu 8,5 g Polymer wurden 15 ml Acetyltri-n-butylcitrate unter Rühren bei einer Temperatur von 180°C hinzugefügt.

**[0059]** Es wurde keine Lösung erhalten, da die beiden getrennten Phasen des Copolymers und Weichmachers festgestellt wurden. Selbst bei steigender Temperatur bis zu 200°C wurde keine Lösung erhalten. Es ist daher nicht möglich poröse Membranen herzustellen.

Tabelle 1

Beispiel	Zusammensetzung (Mol %)			Weichmacher (Gew. %)	Lösungs- mittel	Dichte (g/ml)	Porosität (%)	H <sub>2</sub> O Durchlässig- keit (g mm/m <sup>2</sup> ~24h)
	E	CTFE	BuA					
1	40,4	55,1	4,5	Acetyltri-n-butylcitrat (40)	Methanol	0,87	48	23
2 (Vergl.)	40,4	55,1	4,5	--	Methanol	1,66	0	0,11
3 (Vergl.)	40,4	55,1	4,5	Acetyltri-n-butylcitrat (65)	Aceton	1,35	19	-
4	40,4	55,1	4,5	Acetyltri-n-butylcitrat (65)	Methanol	0,81	51	-
5	35	55	10	Acetyl-n-butylcitrat (24)	Methanol	0,88	47	-
6 (Vergl.)	35	55	10	--	Methanol	1,66	0	-
7	40,4	55,1	4,5	Trihexyltrimellitrat (40)	Methanol	0,92	45	-
8 (Vergl.)	49	51	--	Acetyltri-n-butylcitrat (65)				Ist nicht löslich

### Patentansprüche

1. Halbdurchlässige, poröse Membranen mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser im Bereich von 0,01–3  $\mu\text{m}$ , insbesondere 0,1–0,7  $\mu\text{m}$ , und einer Porosität im Bereich von 30% bis 90% auf der Basis eines halbkristallinen Fluorpolymers hauptsächlich aus einem Copolymeren von Ethylen und Chlortrifluorethylen und/oder Tetrafluorethylen und wenigstens einem Monomer enthaltend:

(a) 10 bis 70, vorzugsweise 35 bis 55 Mol-% Ethylen,

(b) 30 bis 90, vorzugsweise 45 bis 65 Mol-% eines fluorierten Monomeren, ausgewählt aus Tetrafluorethylen, Chlortrifluorethylen oder deren Mischungen:

(c) 0,1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 15 Mol-% bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren (a) und (b) eines hydrierten Monomers der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_1(\text{I})$  worin  $\text{R}_1 = -\text{OR}_2$  oder  $-(\text{O})_t\text{CO}(\text{O})_p\text{R}_2$  ist und t und p ganze Zahlen gleich 0, 1 und  $\text{R}_2$  ein linearer oder verzweigter  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -Alkyl- oder -Cycloalkylrest ist, der gegebenenfalls Heteroatome und/oder Chloratome enthält, wobei die Heteroatome vorzugsweise O oder N sind und  $\text{R}_2$  gegebenenfalls eine oder mehrere funktionelle Gruppen enthält, die vorzugsweise aus OH-, COOH-, Epoxi-, Ester- und Ethergruppen ausgewählt sind,  $\text{R}_2$  gegebenenfalls Doppelbindungen enthalten oder H sein kann, und n eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 10 ist.

2. Membranen nach Anspruch 1, worin das Fluorpolymer gebildet ist aus

(a) 35 bis 45 Mol-% Ethylen,

(b) 55 bis 65 Mol-% eines fluorierten Monomers, ausgewählt aus Tetrafluorethylen, Chlortrifluorethylen oder deren Mischungen, und

(c) 3,5 bis 11,5 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren (a) und (b), des hydrierten Monomers der Formel (I).

3. Membranen nach Ansprüchen 1 und 2, worin die Comonomeren (c) aus den folgenden Klassen ausgewählt sind: 1) Acrylmonomere der allgemeinen Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_2$  worin  $\text{R}_2$  die oben angegebene Bedeutung hat. 2) Vinylethermonomere der allgemeinen Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}_2$ , worin  $\text{R}_2$  die oben angegebene Bedeutung hat. 3) Vinylester von Carbonsäuren der allgemeinen Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_2$ , worin  $\text{R}_2$  die oben angegebene Bedeutung hat. 4) Ungesättigte Carboxylsäuren der allgemeinen Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ , worin n die oben angegebene Bedeutung hat.

4. Membranen nach Anspruch 3, worin die Comonomeren (c) Acrylmonomere der Klasse 1) sind.

5. Verfahren zur Herstellung der Membranen nach Ansprüchen 1 bis 4, ausgehend von den semikristallinen Fluorpolymeren, durch Plastifizierung mit Weichmachern bis zum Erhalt einer Lösung, die anschliessend zu einer Membran geformt wird, aus der die Weichmacher dann extrahiert werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, worin die Lösung des Fluorpolymers mit einem oder mehreren Weichmachern bei einer Temperatur von 140°C bis 195°C, vorzugsweise von 160°C bis 180°C erhalten wird.

7. Verfahren nach Ansprüchen 5 bis 6, worin die eingesetzten Weichmacher bei einer Temperatur von 160°C einen Dampfdruck unter 5 mm Hg, bevorzugt unter 2 mm Hg, haben.

8. Verfahren nach Ansprüchen 5 bis 7, worin die Menge der Weichmacher zwischen 10 und 70, vorzugsweise zwischen 25 und 65 und stärker bevorzugt zwischen 35 und 55 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Fluorpolymers gleich 100, beträgt.

9. Verfahren nach Ansprüchen 5 bis 8, worin hydrierte Weichmacher eingesetzt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, worin die Weichmacher aus Citraten, Phthalaten, Trimellitaten und Adipaten, vorzugsweise Citraten und Trimellitaten, ausgewählt sind.

11. Verfahren nach Ansprüchen 5–10, worin die Extraktionslösungsmittel aus Lösungsmitteln ausgewählt sind, in denen der Weichmacher löslich ist, die aber nicht mit dem Fluorpolymer verträglich sind, um keine Quellung zu bewirken.

12. Verfahren nach Anspruch 11, worin die Lösungsmittel aus aliphatischen Alkoholen, vorzugsweise mit kurzen Ketten von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, ausgewählt sind.

13. Verfahren nach Anspruch 12, worin die Lösungsmittel Methanol und Isopropanol sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen