



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 036 863 B4** 2008.10.16

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 036 863.0**

(22) Anmeldetag: **03.08.2006**

(43) Offenlegungstag: **14.02.2008**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **16.10.2008**

(51) Int Cl.⁸: **B01D 69/00** (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Technische Universität Chemnitz, 09111
Chemnitz, DE**

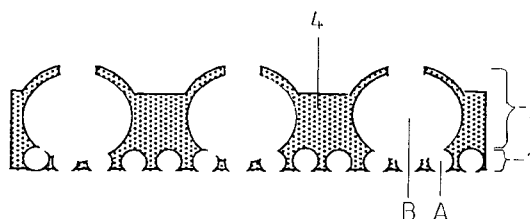
(74) Vertreter:
**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80802 München**

(72) Erfinder:
**Goedel, Werner A., Prof. Dr., 09116 Chemnitz, DE;
Ebert, Susann, 09119 Chemnitz, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
**DE 100 58 258 B4
DE 691 25 910 T2**

(54) Bezeichnung: **Mechanisch stabile poröse Membran, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Hauptanspruch: Mechanisch stabile poröse Membran, dadurch gekennzeichnet, dass an einer porösen Membran (1), gebildet aus einer Monoschicht oder einer dünnen Schicht von kleinen Funktionsporen (A) einheitlicher und der späteren Trennaufgabe entsprechender Größe, wenigstens einseitig eine im Membranherstellungsprozess selbst miterzeugte mechanisch stabile poröse Schicht (2) aus großen Poren (B) angeordnet ist und dass die Funktionsporen (A) und die großen Poren (B) stoffdurchlässig miteinander verbunden angeordnet sind.



Beschreibung

[0001] Die Neuerung bezieht sich auf eine mechanisch stabile poröse Membran, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

[0002] Poröse Membranen werden als Filter in vielen Bereichen der Industrie und der Forschung eingesetzt. Aufgrund der guten Trennwirkung der Membranen und der für die jeweilige Trennaufgabe gezielt herstellbaren Porengrößen, dienen diese zur Abtrennung von festen Partikeln, flüssigen Tropfen und/oder Mikroorganismen aus Flüssigkeiten und/oder Gasen. Sie stellen zu bekannten Trennmöglichkeiten, z. B. Adsorption, Sedimentation, Zentrifugation, eine technisch effiziente und preisgünstige Alternative dar.

[0003] Weitere Anwendungen poröser Membranen sind Trägermaterialien, z. B. für katalytisch aktive Stoffe oder lebende Zellen, und reflexmindernde Beschichtungen.

Stand der Technik

[0004] Übliche technische Filtermaterialien bestehen aus einer dünnen Schicht eines durchgängig porösen Materials. Die für den Filtrationsmechanismus notwendige mechanische Stabilität des Filters wird dadurch erzeugt, dass man der Membran eine Dicke gibt, die ein Vielfaches der Porengröße beträgt. Diesen konventionellen Materialien stehen seit kürzerem die sogenannten Mikrosiebe, beschrieben von C. J. M. van Rijn in Nano and Micro Engineered Membrane Technology, Membran Science and Technology Series, 10, 2003, 137–148, C. J. M. van Rijn et. al. Nanotechnology 1998, 9, 343–345 und DE 100 58 258 B4, gegenüber, bei denen die Dicke der für den Trenneffekt entscheidenden porösen Schicht niedriger ist, als die Porengröße, und in denen die Poren meist eine einheitliche Größe haben. Mikrosiebe haben im Vergleich zu konventionellen porösen Membranen zwei entscheidende Vorteile:

1. durch die geringere Dicke wird der Strömungswiderstand erheblich herabgesetzt, so dass man mit kleineren Membranen bzw. mit niedrigeren Drücken arbeiten kann und
2. die einheitliche Porengröße bewirkt eine deutlich höhere Trennschärfe der Größenselektivität und ermöglicht, wenn die Passage von Teilchen oberhalb eines Grenzwertes mit Bestimmtheit ausgeschlossen werden muss, z. B. bei einer Sterilfiltration, die Wahl einer höheren mittleren Porengröße, was wiederum den Filtrationswiderstand herabsetzt.

[0005] Ein Nachteil der Mikrosiebe ist, dass sie aufgrund der erwünschten niedrigen Dicke empfindlich gegenüber einer mechanischen Beanspruchung sind. Solche porösen Membranen benötigen deshalb

zwangsläufig, um ihre Zerstörungen im Einsatz zu vermeiden, eine Stützstruktur, zweckmäßigerweise mit Öffnungen, die deutlich größer sind, als die Poren der aktiven Schicht.

[0006] Poröse Membranen mit einer feinporigen aktiven Schicht und einer darunter liegenden grobporigen Schicht, sogenannte asymmetrische Membranen, werden z. B. durch kontrollierte Fällung bzw. Phaseninversion von Polymeren und Polymerlösungen nach Pusch, Walch, Angew. Chem. Int. 1982, 21, 660–685 oder DE 691 25 910 T2 erzeugt. Jedoch erfüllen diese Membranen nicht die o. g. Kriterien, dass die aktive Schicht dünner ist, als die Porengröße, bzw. dass die Poren eine einheitliche Größe aufweisen. So wird beispielsweise in der in DE 691 25 910 T2 auf Seite 6, Zeile 20–21 von Porengrößen in der dichten Schicht von 0,0005 bis 0,015 µm und Zeile 23 von 0,02 bis 20 µm berichtet. Auch im Anspruch 6 dieser Patentschrift wird als bevorzugte Ausführung in der dichten Schicht mit den kleinsten Porendurchmessern ein Porendurchmesser von 0,02 bis 20 µm angegeben.

[0007] Poröse Membranen mit einer einheitlichen Porengröße lassen sich mit dem sogenannten Kernspurverfahren herstellen. In diesem werden zunächst porenfreie Membranen mit hochenergetischen Schwerionen durchstrahlt und die Pfade der Zerstörung, die diese Ionen auf ihrem Weg durch die Membran zurücklassen, werden durch Ätzverfahren in einheitliche Poren umgewandelt.

[0008] Mikrosiebartige Strukturen lassen sich weiterhin in mehrstufigen Photolithographieverfahren herstellen. Der Photolithographieprozess hat den Vorteil, dass man die Herstellung der Stützstruktur in den Herstellungsprozess der aktiven Schicht integrieren kann. Die aktive Schicht erfüllt die o. g. Kriterien der einheitlichen Porengröße und niedrigen Dicke. Von Nachteil ist der deutliche Aufwand, den man für Photolithographie betreiben muss und die mit dem Prozess verbundene Limitierung der Membrangröße auf wenige Zentimeter Durchmesser, C. J. M. van Rijn, Nano and Micro Engineered Membrane Technology, Membran Science and Technology Series, 10, 2003, 137–148.

[0009] Als nächstliegender Stand der Technik ist in DE 100 58 258 B4 ein deutlich einfacheres Verfahren zur Herstellung poröser Membranen geschützt. In diesem Verfahren wird eine Dispersion von Partikeln mit einem definierten Durchmesser zwischen 10 und 500 nm in einer aushärtbaren Flüssigkeit so auf eine Oberfläche aufgetragen, dass sich auf der Oberfläche eine Monoschicht aus Partikeln bildet, deren Zwischenräume von der aushärtbaren Flüssigkeit ausgefüllt sind. Durch eine folgende Aushärtung der Flüssigkeit und ein anschließendes Zersetzen der Partikel der Monoschicht entsteht eine dünne poröse

Membran, in der die Porengröße und Einheitlichkeit der Porengröße durch die Wahl geeigneter Partikel gesteuert werden kann. Nachteilig bleibt hierbei die oben bereits kritisierte mechanische Instabilität der porösen Membran, die noch nachträglich in einem separaten Verfahrensschritt durch Anbringung einer Stützstruktur beseitigt werden muss.

[0010] Ein weiteres Verfahren zur Herstellung dünner poröser Schichten sind die sogenannten Benetzungsmuster, sogenannte Breath Figure Patterns. Bei Kondensation von Wasser aus feuchter Luft bilden sich auf einer Oberfläche unter geeigneten Bedingungen Wassertropfen einer einheitlichen Größe, die einen regelmäßigen Abstand zueinander einnehmen. Wird eine Lösung eines Polymers als dünne Schicht auf eine Oberfläche aufgetragen und in feuchter Atmosphäre das Lösungsmittel verdunstet, so können sich auf dieser Schicht Wassertropfen einer einheitlichen Größe abscheiden und in diese letztendlich erstarrende Schicht Poren einprägen, Francois et al. In Eur. Phys. J. B 1999, 8, 225–231. Allerdings gehen in diesem Verfahren die Wassertropfen und somit auch die Poren in der Regel nicht durch die Membran hindurch, sondern es bilden sich lediglich „Gruben“ in der Schicht, die an der Unterseite noch durch eine mehr oder minder dicke Polymerschicht abgeschlossen sind. Die Verwendung derartiger porenartige Elemente tragenden Schichten zu Filtrationszwecken wurde bisher nicht beschrieben.

[0011] Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Benetzungsmustern aus Tropfen kontrollierter Geometrie beschreiben Whitesides, G. M. et al. in Langmuir 1994, 10, 1498–1511. Dabei werden vor dem Kondensationsprozess mittels Microcontact Printing self-assembled Monolayers, sogenannte SAMs, entsprechende Oberflächen mit exakt definierten geometrischen Mustern im Submikrometerbereich chemisch strukturiert. Es wird dabei die spezielle autophobe Eigenschaft der SAMs ausgenutzt, die ein Benetzen vorher gestempelter Bereiche des Substrats vermeidet. Danach lassen sich durch Benetzen, z. B. der hydrophilen Strukturen durch polare Flüssigkeiten, Benetzungsmuster auf der strukturierten Oberfläche erzeugen. Von Vorteil ist, dass in diesem Verfahren Tropfen erzeugt werden, die die Unterlage berühren. Zur Erzeugung poröser Membranen wurde dieses Verfahren bisher nicht eingesetzt.

[0012] Nachteilig an vielen Lösungen des Standes der Technik bleibt neben aufwendigen Lösungswegen und Begrenzung der Größe der Mikrosiebe hauptsächlich entweder die bereits kritisierte mechanische Instabilität der porösen Membranen, die erst mittels eines separaten Verfahrensschrittes nachträglich durch Anbringung einer Stützstruktur beseitigt werden muss, oder die nicht exakt auf die spätere Trennaufgabe zugeschnittene Größe der Funktionsporen.

[0013] Der in den Hauptansprüchen angegebenen Erfindung liegt damit das Problem zugrunde, eine mechanisch stabile poröse Membran mit auf die spätere Trennaufgabe zugeschnittenen und exakt einstellbaren Funktionsporengrößen zu schaffen, ohne eine nachfolgend in separaten Verfahrensschritten erst aufgebrachte Stützstruktur, ein einfach zu handhabendes Verfahren zur Erzeugung einer solchen mechanisch stabilen porösen Membran anzugeben und die Verwendungsmöglichkeiten einer solchen mechanisch stabilen porösen Membran aufzuzeigen.

[0014] Dieses Problem wird durch die in den Hauptansprüchen angegebenen Merkmale durch die gleichzeitige Erzeugung einer mechanisch stabilen porösen Schicht im eigentlichen Membranherstellungsprozess selbst wenigstens einseitig auf der porösen Membran, mit Porengröße und Membranstärke entsprechend der späteren Trennaufgabe, gelöst.

[0015] Die Vorteile der erfindungsgemäßen Lösung bestehen im Wegfall nachträglicher separater Anbringung einer Stützstruktur auf der porösen Membran und damit auch Wegfall der dabei immer vorhandenen Beschädigungsgefahr der porösen Membran. Dadurch wird die gesamte Prozessführung effektiver, also schneller und kostengünstiger, und die Größeneinschränkung besteht auch nicht mehr.

[0016] Die Erfindung soll nachfolgend an bevorzugten Ausführungsbeispielen näher erläutert werden. Die zugehörigen Zeichnungen zeigen:

[0017] Fig. 1: Mechanisch stabile poröse Membran, einseitig stabilisiert

[0018] Fig. 2: Mechanisch stabile poröse Membran, zweiseitig stabilisiert

[0019] Fig. 3: Schematische Darstellung der Verfahrensschritte bei einseitiger Stabilisierung mittels Kondensationsmustern

[0020] Fig. 4: Schematische Darstellung der Verfahrensschritte bei einseitiger Stabilisierung mittels Microcontact Printing

[0021] Fig. 5: Schematische Darstellung der Verfahrensschritte bei beidseitiger Stabilisierung mittels Microcontact Printing und Kondensationsmustern in einem Schritt

[0022] Fig. 6: Schematische Darstellung der Verfahrensschritte bei beidseitiger Stabilisierung mittels Microcontact Printing und Kondensationsmustern in zwei Schritten

[0023] Dabei werden folgende Bezugszeichen verwendet:

Bezugszeichenliste

1	poröse Membran (mit Funktionsporen A)
2	mechanisch stabile poröse Schicht (mit großen Poren B)
3	flüchtiges Lösungsmittel
4	nichtflüchtige lösliche Komponente
5	feste Porenbildner
6	Substrat
7	erste Flüssigkeitstropfen
8	zweite Flüssigkeitstropfen
A	Funktionsporen
B	große Poren
LM	Lösungsmittel

[0024] In [Fig. 1](#) ist eine nur einseitig stabilisierte mechanisch stabile poröse Membran dargestellt. Diese besteht aus einer Monoschicht Funktionsporen A, als poröse Membran 1, mit einheitlicher und der späteren Trennaufgabe entsprechender Größe der Funktionsporen A, und einer im Herstellungsprozess mit erzeugten mechanisch stabilen poröse Schicht 2 aus großen Poren B, deren Umgebungsmaterial als Stützgerüst die mechanische Stabilität bewirkt.

[0025] Die Funktionsporen A und die großen Poren B sind stoffdurchlässig miteinander verbunden angeordnet. Der Vorteil nur einseitiger Ausbildung der Stabilisierung liegt insbesondere in der glatten Oberfläche der porösen Membran 1 an ihrer von der Stützstruktur freien Seite und dadurch geringen Anhaftung von Filterkuchen in der Querfiltrationen.

[0026] Hergestellt wird solch eine nur einseitig stabilisierte mechanisch stabile poröse Membran bevorzugt nach Anspruch 8 oder 9. Die Verfahrensschritte bei einseitiger Stabilisierung sind mittels Microcontact Printing in [Fig. 4](#) und ohne Microcontact Printing in [Fig. 3](#) schematisch dargestellt.

[0027] Dabei wurden nach Anspruch 8 und [Fig. 4](#) zunächst auf ein Goldsubstrat mittels Polydimethylsiloxan-Stempeln hydrophobe Strukturen von Dodecanthiol aufgestempelt. Anschließend wurden die Substrate 6 in hydrophile Thiole getaucht, wie 2-Mercaptoethanol, 11-Mercapto-1-undecanol oder 11-Mercaptoundecansäure. Die entstandenen self-assembled Monolayers sind dann die Grundlage für das anschließende Aufbringen einer Flüssigkeit, wie Wasser, auf die Substrate 6, so dass auf den hydrophilen Stellen der Oberfläche Benetzungsmuster erzeugt werden. Dabei kann sowohl das Substrat in die Flüssigkeit eingetaucht und wieder ausgetaucht oder die Flüssigkeit auf das Substrat aufgedampft werden. Durch vorsichtiges Überschichten der entstandenen Benetzungsmuster, die die zweiten Flüssigkeitstropfen 8 bilden, mit Polymethylmethacrylat in Chloroform als Lösungsmittel LM und festen Porenbildnern 5, langsames Eindunsten der Lösung und Zersetzen der festen Porenbildnern 5 wurde dann die

gewünschte einseitig stabilisierte mechanisch stabile poröse Membran hergestellt.

[0028] Die Herstellung einseitig stabilisierter mechanisch stabiler poröser Membranen nach Anspruch 9 ist in [Fig. 3](#) auf Wasser als bevorzugtes Substrat 6 schematisch dargestellt. Dabei werden auf der Wasseroberfläche eine Mischung aus einem flüchtigem Lösungsmittel 3, bevorzugt Chloroform, einer nichtflüchtigen löslichen Komponente 4, bevorzugt ein Polymer, besonders vorteilhaft Polymethylmethacrylat, und festen Porenbildnern 5, bevorzugt ummantelte Kieselgelpartikel, besonders vorteilhaft nach der Stöber-Synthese definiert gebildete Kieselgelpartikel mit einem Mantel aus 3,3,3-Trifluorpropyltrimethoxysilan und einer relativen Standardabweichung des Durchmessers bei 300 nm von 15% bis 20%, als fester Porenbildner 5 und zusätzlich größere erste Flüssigkeitstropfen 7, bevorzugt Wasser, aufgebracht. Die genannten Durchmesserabweichungen wurden unter Laborbedingungen ohne spezielle Optimierung der Geräte und Verfahrensschritte erreicht, so dass die Monodispersität der Partikel gemäß den publizierten Werten nach Stöber, W. et. al., J. Colloid Interface Sci. 1968, 26, 62–69 und Philipse, A. P. et al., J. Colloid Interface Sci. 1989, 128, 121–136 mit nur 5% Partikel mit mehr als 8% Abweichung vom allgemeinen Durchmesserwert unter optimierten Bedingungen realistisch erreichbar sein sollten. Während der Verfestigung des Polymethylmethacrylat und/oder danach werden die Wassertropfen und die festen Kieselgelpartikel entfernt. Dabei wird das Wasser verdampft und die Kieselgelpartikel durch Flusssäure zersetzt. Überraschenderweise hatten sich die Kieselgelpartikel so in das Polymer eingelagert, dass sie sowohl auf der Unterseite der porösen Membran 1 als auch am Boden der großen Poren B aus der Polymerschicht ragten. Somit entstand dann nach dem Ätzen an der Unterseite der porösen Membran 1 eine Schicht Poren in der Größe der jeweils eingesetzten Partikeldurchmesser. In der mechanisch stabilen porösen Schicht 2 entstehen aus den Wassertropfen dagegen große Poren B mit Durchmessern im Mikrometerbereich. Die Wandungen dieser großen Poren B bilden die eigentliche Stabilisierung der erfindungsgemäßen einseitig stabilisierten mechanisch stabilen porösen Membran.

[0029] Eine besonders vorteilhafte Ausführung des Verfahrens wird im Anspruch 10 dargelegt. Dabei werden wegen der Abkühlung der Oberfläche durch die Lösungsmittelverdampfung die zusätzlichen größeren ersten Flüssigkeitstropfen 7, bevorzugt Wassertropfen, durch Kondensation aus der Gasphase im Prozess erzeugt.

[0030] In [Fig. 2](#) ist eine beidseitig stabilisierte mechanisch stabile poröse Membran dargestellt. Diese besteht aus einer mittig angeordneten Monoschicht Funktionsporen A, als poröse Membran 1, mit ein-

heitlicher und der späteren Trennaufgabe entsprechender Größe der Funktionsporen A, und beidseitig je einer im Herstellungsprozess mit erzeugten mechanisch stabilen porösen Schicht 2 aus großen Poren B, deren Umgebungsmaterial als Stützgerüst die eigentliche Stabilisierungsaufgabe löst.

[0031] Die Funktionsporen A und die großen Poren B sind stoffdurchlässig miteinander verbunden angeordnet. Der Vorteil beidseitiger Ausbildung der Stabilisierung liegt insbesondere in der Verwendung bei Durchgangsfiltrationen. Hergestellt wird solch eine beidseitig stabilisierte mechanisch stabile poröse Membran bevorzugt nach Anspruch 7, wie dies in Fig. 5 und Fig. 6 schematisch dargestellt ist. Fig. 5 zeigt dabei den einstufigen und Fig. 6 den zweistufigen Verfahrensweg. Dabei wird je eine beidseitige, mit gleicher oder unterschiedlicher Stärke, mechanisch stabile poröse Schicht 2 an die poröse Membran 1 angebracht, indem auf der Oberfläche des Substrat 6, bevorzugt als festes Substrat 6, besonders bevorzugt Gold, Mikromuster, bevorzugt Benetzungsmuster, besonders bevorzugt Kondensationsmuster, die sich an chemischen oder topologischen Oberflächenstrukturen des Substrat 6 anlagern, als zweite Flüssigkeitstropfen 8, bevorzugt aus nicht oder nicht vollständig mit der nichtflüchtigen löslichen Komponente 4 mischbaren Flüssigkeiten, besonders bevorzugt Wasser, aufgebracht werden, feste Porenbildner 5 der Mischung aus einem flüchtigem Lösungsmittel 3 und einer nichtflüchtigen löslichen Komponente 4 beigegeben werden und zusätzlich größere erste Flüssigkeitstropfen 7 der Mischung so beigegeben werden, dass dabei der folgende Schichtaufbau – festes Substrat 6/darauf zweite Flüssigkeitstropfen 8/daran angrenzend Mischung aus einem flüchtigem Lösungsmittel 3 und einer nichtflüchtigen löslichen Komponente 4/diese Schicht abschließend fester Porenbildner 5/daran angrenzend Mischung aus einem weiteren oder gleichen flüchtigem Lösungsmittel 3 und einer weiteren oder gleichen nichtflüchtigen löslichen Komponente 4 mit zusätzlich größeren ersten Flüssigkeitstropfen 7 – entsteht und dass nach oder während der Verfestigung der nichtflüchtigen löslichen Komponente 4 erste Flüssigkeitstropfen 7, zweite Flüssigkeitstropfen 8 und feste Porenbildner 5 entfernt werden und die gebildete zweiseitig stabilisierte Membran vom festen Substrat 6 entfernt wird.

[0032] Bevorzugt werden dabei als feste Porenbildner 5 nach der Stöber-Synthese definiert gebildete Kieselgelpartikel mit einem Mantel aus 3,3,3-Trifluoropropyltrimethoxysilan, wie oben beschrieben, der Mischung aus einem flüchtigem Lösungsmittel 3 und einer nichtflüchtigen löslichen Komponente 4 beigegeben und zusätzlich größere erste Flüssigkeitstropfen 7, bevorzugt Wassertropfen, der Mischung beigegeben. Es bildet sich dabei der bevorzugte Schichtaufbau – feste Substanz 6, bevorzugt

Gold/darauf zweite Flüssigkeitstropfen 8, bevorzugt Benetzungsmuster aus größeren Wassertropfen/daran angrenzend Mischung aus einem flüchtigem Lösungsmittel 3, bevorzugt Chloroform und einer nichtflüchtigen löslichen Komponente 4, bevorzugt Polymethylmethacrylat/diese Schicht abschließend fester Porenbildner 5, bevorzugt Kieselgelpartikel/daran angrenzend Mischung aus einem weiteren oder gleichen flüchtigem Lösungsmittel 3 und einer weiteren oder gleichen nichtflüchtigen löslichen Komponente 4 mit zusätzlich größeren ersten Flüssigkeitstropfen 7, bevorzugt Wassertropfen. Während und auch nach der Verfestigung der nichtflüchtigen löslichen Komponente 4 werden erste Flüssigkeitstropfen 7, zweite Flüssigkeitstropfen 8 und Porenbildner 5, aus der porösen Membran 1, entfernt. Das Entfernen erfolgt bei der bevorzugten Ausführungsform durch Verdampfen des Wassers und Auflösen der Kieselgelpartikel mittels Flusssäure.

[0033] Als bevorzugtes Rezepturbeispiel geben wir das Folgende ohne Microcontact Printing und ohne Benetzungsmustern an.

[0034] In einer Glove Box mit einer relativen Luftfeuchtigkeit größer 90% wird eine im Ultraschallbad homogenisierte Dispersion von Polymethylmethacrylat in Chloroform (0,025 g/ml) und einer entsprechenden Menge Kieselgelpartikel, welche nach der Stöber-Synthese synthetisiert wurden, auf eine niedrig temperierte Wasseroberfläche, bevorzugt unter 15°C, besonders bevorzugt 5°C, aufgetropft. Die Lösung spreitet auf der Wasseroberfläche und bildet nach Verdunsten des Lösungsmittels LM eine milchig-weiße Membran. In Polystyrolgefäßen werden anschließend mit Flusssäure über die Gasphase die Kieselgelpartikel herausgeätzt und die einseitig stabilisierte poröse Membran ist fertig hergestellt.

Patentansprüche

1. Mechanisch stabile poröse Membran, **dadurch gekennzeichnet**, dass an einer porösen Membran (1), gebildet aus einer Monoschicht oder einer dünnen Schicht von kleinen Funktionsporen (A) einheitlicher und der späteren Trennaufgabe entsprechender Größe, wenigstens einseitig eine im Membranherstellungsprozess selbst miterzeugte mechanisch stabile poröse Schicht (2) aus großen Poren (B) angeordnet ist und dass die Funktionsporen (A) und die großen Poren (B) stoffdurchlässig miteinander verbunden angeordnet sind.

2. Mechanisch stabile poröse Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der porösen Membran (1) geringer ist als der Durchmesser der Funktionsporen (A).

3. Mechanisch stabile poröse Membran nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die

Porenweite der Funktionsporen (A) im Bereich der porösen Membran (1) zwischen 100 µm bis 1 nm, bevorzugt im Bereich 1 µm bis 30 nm, ganz besonders bevorzugt im Bereich 500 nm bis 30 nm liegt.

4. Mechanisch stabile poröse Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die miterzeugte mechanisch stabile poröse Schicht (2) eine Schichtdicke zwischen einem Bruchteil und einem Vielfachen des Durchmessers der große Poren (B) beträgt, bevorzugt das Zehnfache, besonders bevorzugt das Doppelte und insbesondere bevorzugt 2 Drittel und dass diese Schichtdicke auf beiden Seiten der porösen Membran (1) gleich oder ungleich stark ist.

5. Mechanisch stabile poröse Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass bei nur einseitiger Anordnung der miterzeugten mechanisch stabilen porösen Schicht (2) die poröse Membran (1) eine Grenzflächenrauigkeit unterhalb der Porengröße der jeweiligen Funktionsporen (A) besitzt.

6. Verfahren zur Herstellung einer mechanisch stabilen porösen Membran durch Aufbringung einer Schicht aus einer Mischung aus einem flüchtigem Lösungsmittel (3) und einer nichtflüchtigen löslichen Komponente (4), die sich beim Verflüchtigen des flüchtigen Lösungsmittels (3) verfestigt und die Membran bildet, auf eine Oberfläche eines Substrats (6), das mit dem flüchtigen Lösungsmittel (3) und der nichtflüchtigen löslichen Komponente (4) nicht oder nur teilweise mischbar ist, zusammen mit Porenbildnern, dadurch gekennzeichnet, dass die Porenbildner als feste Partikel oder flüssige Tropfen, später entfernbare, der Mischung beigegeben werden oder auf eine der Grenzflächen der Schicht aufgebracht werden oder im Prozess entstehen und zusätzlich größere erste Flüssigkeitstropfen (7) und/oder größere zweite Flüssigkeitstropfen (8) beigegeben werden oder auf eine der Grenzflächen der Schicht aufgebracht werden oder im Prozess entstehen und sich im Prozess miteinander verbundene Zonen ausbilden, die die Porenbildner bzw. die ersten Flüssigkeitstropfen (7) und/oder zweite Flüssigkeitstropfen (8) enthalten und dass nach oder während der Verfestigung der nichtflüchtigen löslichen Komponente (4) die ersten Flüssigkeitstropfen (7) und/oder zweiten Flüssigkeitstropfen (8) und/oder die Porenbildner entfernt werden.

7. Verfahren zur Herstellung einer mechanisch stabilen porösen Membran nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine mechanisch stabile Schicht (2) beidseitig an die poröse Membran (1) angebracht wird, indem auf der Oberfläche des Substrats (6), bevorzugt als festes Substrat (6), besonders bevorzugt Gold, Mikromuster, bevorzugt Benetzungsmuster, besonders bevorzugt Kondensationsmuster, die sich an chemischen oder topologischen

Oberflächenstrukturen des Substrats (6) anlagern, als zweite Flüssigkeitstropfen (8), bevorzugt aus nicht oder nicht vollständig mit der nichtflüchtigen löslichen Komponente (4) mischbaren Flüssigkeiten, besonders bevorzugt Wasser, aufgebracht werden, feste Porenbildner (5) der Mischung aus einem flüchtigem Lösungsmittel (3) und einer nichtflüchtigen löslichen Komponente (4) beigegeben werden und zusätzlich größere erste Flüssigkeitstropfen (7) der Mischung so beigegeben werden, dass dabei der folgende Schichtaufbau – festes Substrat (6)/darauf zweite Flüssigkeitstropfen (8)/daran angrenzende Mischung aus einem flüchtigem Lösungsmittel (3) und einer nichtflüchtigen löslichen Komponente (4)/diese Schicht abschließend fester Porenbildner (5)/daran angrenzende Mischung aus einem weiteren oder gleichen flüchtigem Lösungsmittel (3) und einer weiteren oder gleichen nichtflüchtigen löslichen Komponente (4) mit zusätzlich größeren ersten Flüssigkeitstropfen (7) – entsteht und dass nach und/oder während der Verfestigung der nichtflüchtigen löslichen Komponente (4) erste Flüssigkeitstropfen (7), zweite Flüssigkeitstropfen (8) und/oder feste Porenbildner (5) entfernt werden und die gebildete zweiseitig stabilisierte Membran vom festen Substrat (6) entfernt wird.

8. Verfahren zur Herstellung einer mechanisch stabilen porösen Membran nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine mechanisch stabile Schicht (2) einseitig an die poröse Membran (1) angebracht wird, indem auf der Oberfläche des festen Substrats (6), bevorzugt Gold, nicht benetzbare Mikromuster, bevorzugt Benetzungsmuster, besonders bevorzugt aus Wasser, als zweite Flüssigkeitstropfen (8), aufgebracht werden, feste Porenbildner (5) der Mischung aus einem flüchtigem Lösungsmittel (3) und einer nichtflüchtigen löslichen Komponente (4) so beigegeben werden, dass dabei der folgende Schichtaufbau – festes Substrat (6)/darauf zweite Flüssigkeitstropfen (8)/daran angrenzende Mischung aus einem flüchtigem Lösungsmittel (3) und einer nichtflüchtigen löslichen Komponente (4) mit zusätzlich festen Porenbildner (5) – entsteht und dass nach oder während der Verfestigung der nichtflüchtigen löslichen Komponente (4) die zweiten Flüssigkeitstropfen (8) und der feste Porenbildner (5) entfernt werden und die gebildete einseitig stabilisierte Membran vom festen Substrat (6) entfernt wird.

9. Verfahren zur Herstellung einer mechanisch stabilen porösen Membran nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine mechanisch stabile Schicht (2) einseitig an die poröse Membran (1) angebracht wird, indem auf der Oberfläche des Substrats (6), bevorzugt flüssiges Substrat (6), besonders bevorzugt Wasser, eine Mischung aus einem flüchtigem Lösungsmittel (3), einer nichtflüchtigen löslichen Komponente (4), festen Porenbildnern (5) und zusätzlich größere erste Flüssigkeitstropfen (7), bevorzugt Wasser, aufgebracht wird und dass nach oder

während der Verfestigung der nichtflüchtigen löslichen Komponente (4) die ersten Flüssigkeitstropfen (7) und/oder die festen Porenbildner (5) entfernt werden.

10. Verfahren zur Herstellung einer mechanisch stabilen porösen Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzlichen ersten Flüssigkeitstropfen (7) und/oder zweiten Flüssigkeitstropfen (8) durch Kondensation aus der Gasphase entstehen.

11. Verfahren zur Herstellung einer mechanisch stabilen porösen Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzlichen größeren ersten Flüssigkeitstropfen (7) und/oder zweiten Flüssigkeitstropfen (8) durch Phasenseparation entstehen.

12. Verfahren zur Herstellung einer mechanisch stabilen porösen Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Verfestigung der nichtflüchtigen löslichen Komponente (4) durch Verglasen und/oder Kristallisieren erfolgt.

13. Verfahren zur Herstellung einer mechanisch stabilen porösen Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Verfestigung der nichtflüchtigen löslichen Komponente (4) durch eine chemische Reaktion, bevorzugt Polymerisation oder Polykondensation, erfolgt.

14. Verfahren zur Herstellung einer mechanisch stabilen porösen Membran nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die chemische Reaktion durch Belichten hervorgerufen wird.

15. Verfahren zur Herstellung einer mechanisch stabilen porösen Membran nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die chemische Reaktion durch Komponenten aus der Gasphase und/oder aus dem Substrat (6) erfolgt.

16. Verfahren zur Herstellung einer mechanisch stabilen porösen Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die festen Porenbildner (5) aus Polymeren oder anorganischem Material bestehen.

17. Verfahren zur Herstellung einer mechanisch stabilen porösen Membran nach Anspruch 16 dadurch gekennzeichnet, dass als anorganisches Material Siliziumdioxid, Zinkoxid, Titandioxid, Kalziumkarbonat, Bariumkarbonat, Bariumtitanat, Eisenoxid, Silber oder Gold zur Anwendung kommt.

18. Verfahren zur Herstellung einer mechanisch stabilen porösen Membran nach einem oder mehreren

der Ansprüche 6 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung der eingebetteten festen Porenbildner (5) durch mechanische Deformation, physikalisches Auflösen, Verdunsten oder chemische Reaktion, bevorzugt jeweils in Verbindung mit dem Auflösen und Verflüchtigen der gebildeten Reaktionsprodukte, erfolgt.

19. Verfahren zur Herstellung einer mechanisch stabilen porösen Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die ersten Flüssigkeitstropfen (7) und/oder zweiten Flüssigkeitstropfen (8) während oder nach dem Verfestigen der nichtflüchtigen löslichen Komponente (4) durch Verdunsten oder Auflösen entfernt werden.

20. Verfahren zur Herstellung einer mechanisch stabilen porösen Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die ersten Flüssigkeitstropfen (7) und/oder zweiten Flüssigkeitstropfen (8) vor oder während dem Verfestigen der nichtflüchtigen löslichen Komponente (4) temporär verfestigt werden.

21. Verwendung einer mechanisch stabilen porösen Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Abtrennung von Partikeln und/oder Flüssigkeitstropfen aus Gasen.

22. Verwendung einer mechanisch stabilen porösen Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Luftreinigung.

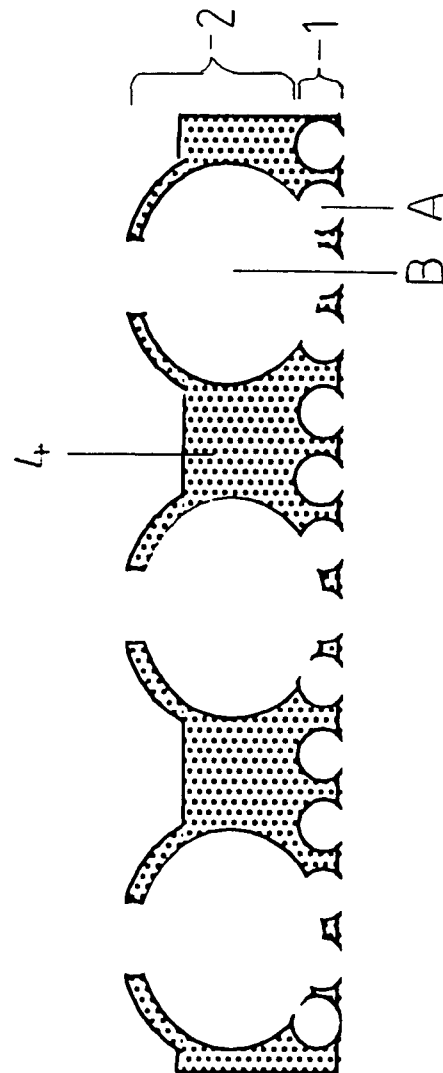
23. Verwendung einer mechanisch stabilen porösen Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Abtrennung von Partikeln und/oder Flüssigkeitstropfen aus Flüssigkeiten.

24. Verwendung einer mechanisch stabilen porösen Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Abtrennung von lebenden Zellen.

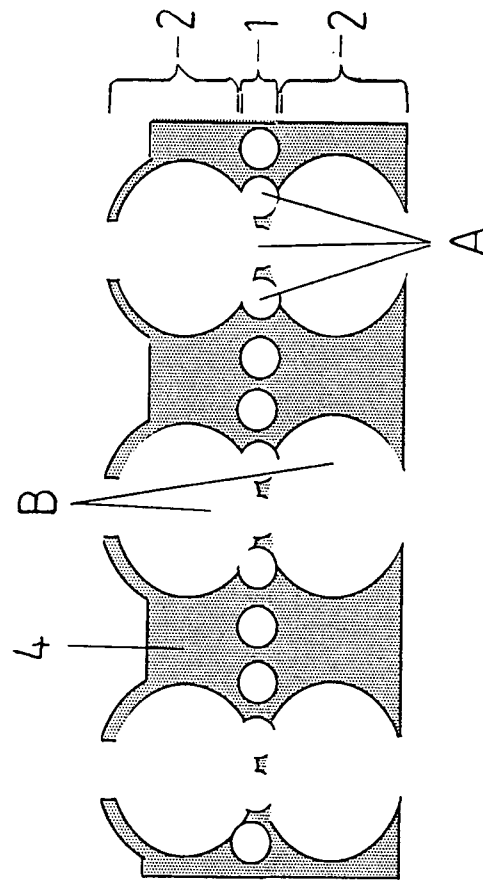
25. Verwendung einer mechanisch stabilen porösen Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Sterilfiltration.

26. Verwendung einer mechanisch stabilen porösen Membran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 in Querflussfiltrationen.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

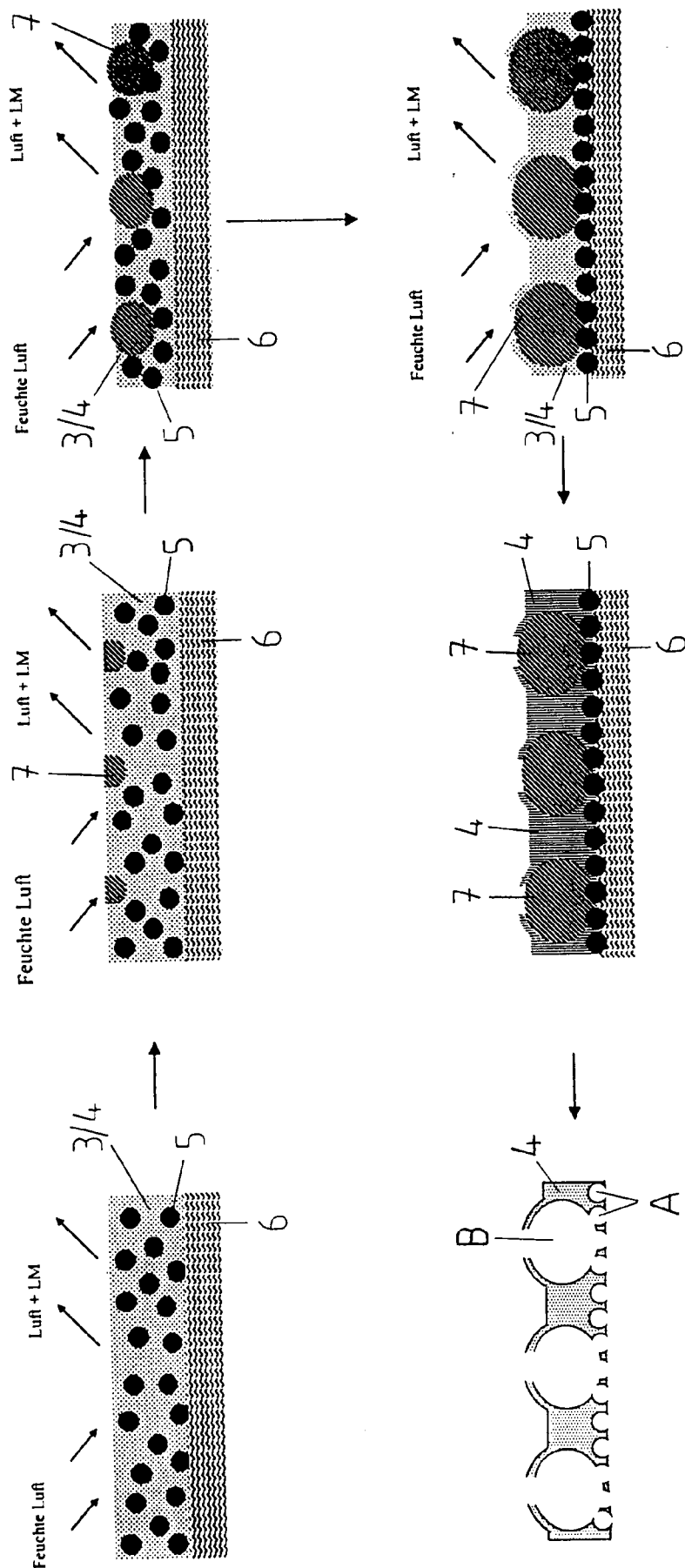


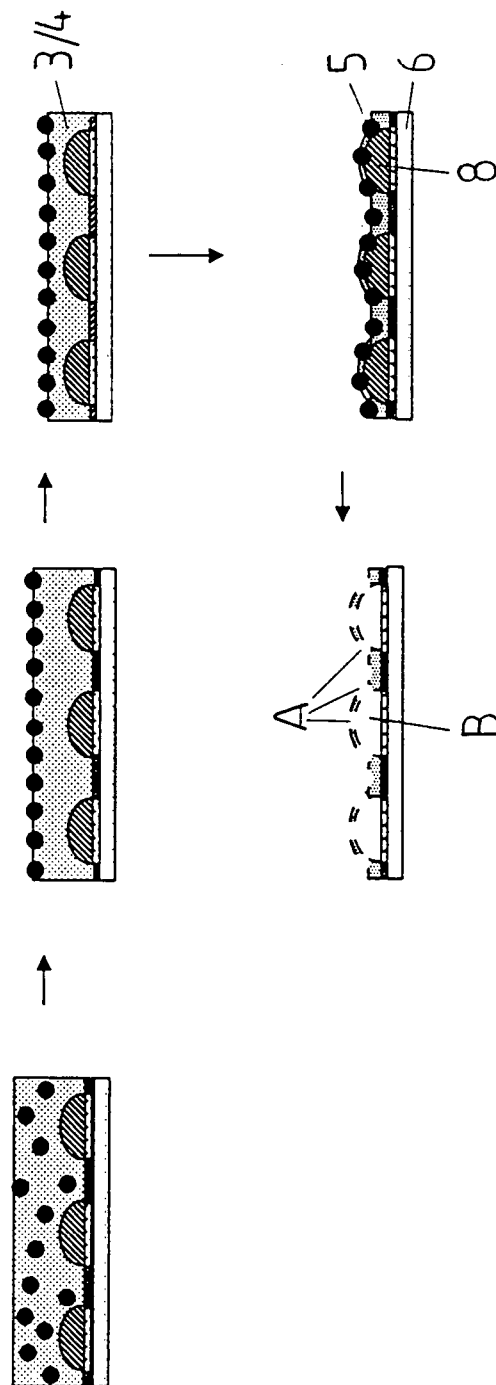
Figur 1



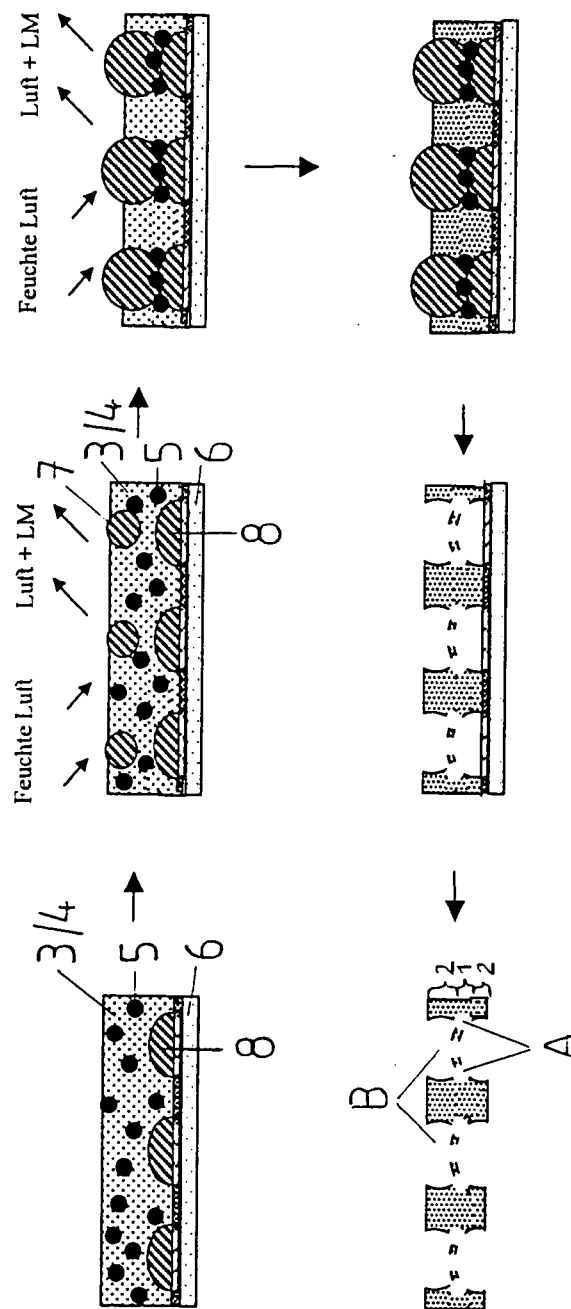
Figur 2

Figur 3

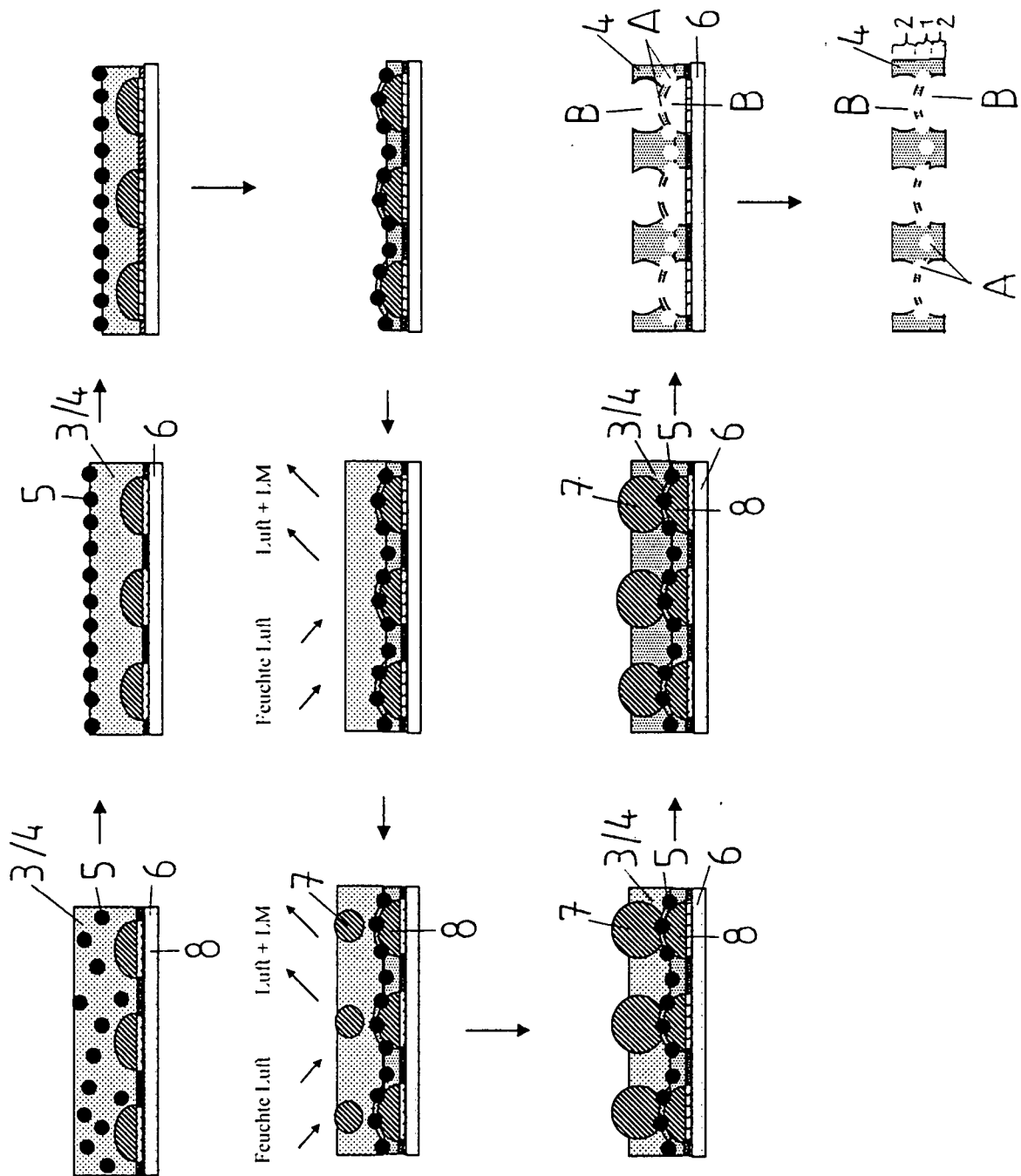




Figur 4



Figur 5



Figur 6