



(11) **EP 2 607 382 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
26.06.2013 Patentblatt 2013/26

(51) Int Cl.:
C08F 2/22 (2006.01) D01D 5/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11195455.8**

(22) Anmeldetag: **22.12.2011**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(71) Anmelder: **Philipps Universität Marburg
35037 Marburg (DE)**

(72) Erfinder:
• **Greiner, Andreas
35287 Amöneburg (DE)**

• **Agarwal, Seema
35039 Marburg (DE)**
• **Giebel, Elisabeth
35039 Marburg (DE)**

(74) Vertreter: **Stumpf, Peter
c/o TransMIT GmbH
Kerkrader Strasse 3
35394 Gießen (DE)**

(54) **Chemisch funktionalisierte elektrogesponnene Dispersionsfasern für Layer-by-Layer-Beschichtungen**

(57) Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionsfasern mit kovalent gebundenen ionisch geladenen Gruppen bereit. Dabei werden eine oder zwei wässrige Dispersionen von Polymerlatexpartikeln, die kovalent gebundene ionische Gruppen enthalten, mit einem wasserlöslichen Polymer gemischt und elektroversponnen. Die Polymerpartikel weisen Durchmesser kleiner oder gleich 200 nm auf. Das Elektrospinnen kann mit einer einzigen Spindüse oder parallel und/oder schichtweise durchgeführt werden. Optional können vernetzbare Partikel eingesetzt werden.

Des Weiteren werden Dispersionsfasern bereitgestellt, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind. Optional können die Fasern vor, während oder nach dem Elektrospinnen vernetzt werden, sofern vernetzbare Partikel eingesetzt wurden. Die Dispersionsfasern können zur Beschichtung mit gegenseitig geladenen Materialien in Layer-by-Layer-Prozessen, in der Katalyse, der Sensorik, als Indikatoren, in der Wirkstofffreisetzung, als antibakterielle Materialien, in der Fotovoltaik und der Filtration verwendet werden.

EP 2 607 382 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionsfasern mit kovalent gebundenen ionisch geladenen Gruppen sowie aus dem Verfahren erhältliche Dispersionfasern bereit.

Beschreibung und Einleitung des allgemeinen Gebietes der Erfindung

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft die Gebiete makromolekulare Chemie, Polymerchemie und Materialwissenschaften.

Stand der Technik

[0003] Der Einsatz von wässrigen Dispersionen wasserunlöslicher Polymere in Elektrospinnprozessen erlaubt die Herstellung wasserstabiler Fasern aus wässrigem Medium.

[0004] Der Layer-by-Layer Prozess erlaubt eine einfache und dauerhafte Funktionalisierung von Oberflächen und wurde schon auf elektroversponnenen Nanofasern angewandt.

[0005] Für viele Anwendungen ist der Einsatz von Wasser anstelle organischer Lösungsmittel während des Elektrospinnprozesses und eine Funktionalisierbarkeit der so hergestellten Fasern erstrebenswert. Die bisher vorgestellten Systeme, um Fasern durch Dispersionselektrospinnen herzustellen, resultieren in Fasern, deren Funktionen durch die Funktionen der eingesetzten Polymerdispersionen diktiert werden. Es stellt sich daher die Frage, ob sich durch Dispersionselektrospinnen Templatfasern für Layer-by-Layer-Prozesse herstellen lassen, die nachträglich mit verschiedenen Funktionen ausgestattet werden können.

[0006] Verfahren zur Herstellung von Nano- und Mesofasern aus wässrigen kolloidalen Dispersionen mindestens eines wasserunlöslichen und mindestens eines wasserlöslichen Polymers wurden erstmals in der WO 2006 / 089522 A1 beschrieben. Die WO 2008 / 022993 A2 stellt eine Weiterentwicklung der WO 2006 / 089522 A1 dar. In der WO 2008 / 022993 A2 werden der Spinnlösung Tenside zugesetzt, um die Eigenschaften der Fasern zu verbessern. Die WO 2009 / 010443 A2 stellt wiederum eine Weiterentwicklung der WO 2008 / 022993 A2 dar: In der WO 2009 / 010443 A2 werden die Eigenschaften der elektrogenesponnenen Fasern weiter verbessert, indem ein wasserunlösliches Polymer eingesetzt wird, dessen Glasübergangstemperatur maximal 15 °C unter oder über der Verfahrenstemperatur beim Elektrospinnen liegt. Bei allen drei genannten Offenlegungsschriften werden jedoch keine Latexpolymerpartikel versponnen.

[0007] Die WO 2008 / 077372 A2 beschreibt partikelmodifizierte Nano- und Mesofasern. Die Nano- und Mesofasern haben je nach gewähltem Material entweder von Natur aus ionische Gruppen auf der Oberfläche, oder diese Gruppen werden nach der Faserherstellung erzeugt. Die Fasern mit ionischen Gruppen werden anschließend mit Suspensionen behandelt, die Partikel mit einer gegensinnigen Ladung enthalten. Das offenbarte Herstellungsverfahren erfordert jedoch eine nachträgliche Funktionalisierung, um wasserstabile oberflächengeladene Fasern aus wässriger Lösung herzustellen.

[0008] Die WO 2008 / 049397 A2 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polymerfasern durch Elektrospinnen, bei dem eine wässrige Lösung umfassend gegensinnig geladene Polyelektrolyte versponnen wird. Mit diesem Verfahren ist es nicht möglich, ausschließlich anionisch oder ausschließlich kationisch funktionalisierte Fasern herzustellen, und nachträgliche Layer-by-Layer-Beschichtungen sind mit diesen Fasern ebenfalls nicht möglich.

[0009] Die Herstellung ionisch funktionalisierter elektrogenesponnener Fasern ist bereits bekannt. So wird in K Müller, JF Quinn, SPR Johnston, M Becker, A Greiner, F Caruso: "Polyelectrolyte Functionalization of Electrospun Fibers." Chem Mater 2006, 18, 2397-2403 die Funktionalisierung elektrogenesponnener Polystyrol-Fasern mit Polyelektrolyten, DNA und PE/Gold-Nanopartikeln beschrieben. Ungeladenes Polystyrol wird allerdings nicht in Form wässriger Partikel, sondern gelöst in Chloroform versponnen, und die ionische Funktionalisierung erfolgt nachträglich.

[0010] Auch in L Chen, L Bromberg, JA Lee, H Zhang, H Schreuder-Gibson, P Gibson, J Walker, PT Hammond, TA Hatton, GC Rutledge: "Multifunctional Electrospun Fabrics via Layer-by-Layer Electrostatic Assembly for Chemical and Biological Protection." Chem Mater 2010, 22, 1429-1436 wird die Herstellung von ionisch funktionalisierten Fasern mittels Layer-by-Layer-Beschichtung beschrieben. Eine Lösung von Polyacrylnitril (PAN) in DMF wird elektroversponnen und anschließend ionisch funktionalisiert.

[0011] Mit der vorliegenden Erfindung wird eine Methode vorgestellt, wie ohne nachträgliche Funktionalisierung wasserstabile oberflächengeladene Fasern aus wässriger Lösung hergestellt werden können. Diese Fasern könnten wie in WO 2008 / 077372 A2 vorgestellt mit Partikeln versehen werden, allerdings kann die Funktionalisierung auch durch andere geladene Materialien erfolgen.

Aufgabe

[0012] Aufgabe der Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Bereitstellung von Dispersionsfasern mit kovalent gebundenen ionischen Gruppen sowie daraus erhältliche Dispersionsfasern bereitzustellen.

Lösung der Aufgabe

[0013] Die Aufgabe, ein Verfahren zur Bereitstellung von Dispersionsfasern mit kovalent gebunden ionisch geladenen Gruppen bereitzustellen, wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren umfassend die Schritte:

a) Herstellen von einer oder zwei wässrigen Dispersionen von Polymerpartikeln, die kovalent gebundene ionische Gruppen enthalten und Durchmesser kleiner oder gleich 200 nm aufweisen, wobei die eine oder zwei Dispersionen ausgewählt sind aus

- primären Dispersionen anionischer Polymerpartikel,
 - primären Dispersionen kationischer Polymerpartikel,
 - sekundären Dispersionen anionischer Polymerpartikel,
 - sekundären Dispersionen kationischer Polymerpartikel,
- wobei für den Fall, dass zwei Dispersionen hergestellt werden, eine Dispersion anionische und die andere kationische Partikel enthält,

b) Mischen der einen oder der zwei wässrigen Dispersionen aus Schritt a) mit Wasser und einem wasserlöslichen Polymer, wobei die Mischung 5 bis 60 Gew.-% Polymerpartikel und 0,5 bis 25 Gew.-% wasserlösliches Polymer enthält,

c) Elektrospinnen der wässrigen Mischung oder der wässrigen Mischungen aus Schritt b), wobei für den Fall, dass zwei Mischungen hergestellt wurden, die jeweils gegensinnig geladene Polymerpartikel enthalten, die Mischung enthaltend kationische und die Mischung enthaltend anionische Partikel über zwei getrennte Kanülen mittels Parallelelektrospinnen elektroversponnen werden.

[0014] Überraschend wurde gefunden, dass beim Dispersionelektrospinnen von Polymerpartikeln, die kovalent gebundene ionischen Gruppen aufweisen, die resultierenden Fasern mit hoher Selektivität von gegensinnig geladenen Materialien in Layer-by-Layer-Prozessen beschichtet werden können. Die Polymerpartikel können hierbei sowohl mit anionischen als auch mit kationischen Gruppen ausgestattet sein.

[0015] Mit der vorliegenden Erfindung wird eine Methode vorgestellt, wie ohne nachträgliche Funktionalisierung wasserstabile oberflächengeladene Fasern aus wässriger Lösung hergestellt werden können. Optional können diese Fasern wie in der WO 2008 / 077372 A2 beschrieben mit Partikeln versehen werden, allerdings kann die Funktionalisierung im Falle der hier vorliegenden Erfindung auch durch andere geladene Materialien erfolgen. Während die WO 2008 / 077372 A2 jedoch lediglich eine Methode zur Funktionalisierung von Fasern liefert, stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren bereit, mit dem solche funktionalisierbaren Fasern zur Verfügung gestellt werden.

[0016] Das erfindungsgemäße Verfahren, die daraus erhältlichen Fasern sowie die Verwendung dieser Fasern sind nachfolgend erläutert.

[0017] Die Erfindung ist nicht auf eine der nachfolgend beschriebenen Ausführungsformen beschränkt, sondern in vielfältiger Weise abwandelbar.

[0018] Sämtliche aus den Ansprüchen, der Beschreibung und den Zeichnungen hervorgehenden Merkmale und Vorteile, einschließlich konstruktiver Einzelheiten, räumlicher Anordnungen und Verfahrensschritten, können sowohl für sich als auch in den verschiedensten Kombinationen erfindungswesentlich sein.

[0019] Eine Dispersion im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet im Einklang mit dem Lehrbuchwissen eine Mischung von mindestens zwei nicht miteinander mischbaren Phasen, wobei eine der wenigstens zwei Phasen flüssig ist. In Abhängigkeit von dem Aggregatzustand der zweiten bzw. weiteren Phase werden Dispersionen in Aerosole, Emulsionen und Suspensionen unterteilt, wobei die zweite oder weitere Phase bei Aerosolen gasförmig, bei Emulsionen flüssig und bei Suspensionen fest ist. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Suspensionen eingesetzt, aber auch Emulsionen können verwendet werden. Die erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzenden kolloidalen Polymerdispersionen werden in der Fachsprache auch als Latex bezeichnet.

[0020] Primäre Dispersionen oder "primäre Latices" sind das direkte Ergebnis von Heterophasenpolymerisationen. Primäre wässrige (Polymer-) Dispersionen entstehen vorwiegend durch Emulsionspolymerisation, d.h. die Partikel werden bei der Synthese der Polymermoleküle in Wasser gebildet. Solche Dispersionen wurden bereits erfolgreich zum Elektrospinnen eingesetzt, sind jedoch für bioabbaubare Polymere nicht bekannt.

[0021] Sekundäre Dispersionen werden hergestellt durch die Überführung von Polymeren, die auf eine beliebige

andere Art erhalten wurden, in den dispergierten Zustand. So genannte "künstliche Latices" ("artificial latices") werden erhalten durch Dispergierung eines Polymers oder einer Lösung eines Polymers in Wasser. Wird eine Polymerlösung verwendet, kann die zuerst gebildete Emulsion beispielsweise durch Verdampfen des Lösungsmittels in einem weiteren Schritt in eine Polymerdispersion umgewandelt werden.

[0022] In Rahmen der vorliegenden Erfindung werden diese künstlichen Latices gemäß dem allgemeinen Sprachgebrauch des Fachmanns als sekundäre wässrige Dispersionen bezeichnet. Bei der Bildung der sekundären Dispersion sind die Polymermoleküle - im Gegensatz zur primären Dispersion - bereits vorhanden, und es findet jedoch keine Polymerisation mehr statt.

[0023] Kunststoffdispersionen haben als natürliches Vorbild das Latex im Milchsaft der Kautschukpflanzen. Die synthetischen Produkte Kunststoffdispersionen bzw. Emulsionspolymerisate werden als Polymerlatices bezeichnet. Zur Herstellung werden monomere, polymerisierbare Flüssigkeiten in Wasser mit Hilfe von Emulgatoren emulgiert. Es bilden sich Mycellen, Zusammenlagerungen von Emulgatormolekülen in der wässrigen Phase zu kugelförmigen Verbänden, die im Inneren ca. 100 Monomere erschließen. Dann werden die Monomere durch Zugabe von Initiatoren und Wärme polymerisiert.

[0024] Beim Verdunsten nähern sich die Latexpartikel einander, bis der Flockungspunkt erreicht ist. Die nun zwischen den Teilchen auftretenden starken Kapillarkräfte bewirken deren Deformation und im weiteren ein völliges Zusammenfließen unter Ausbildung eines geschlossenen Polymerisatfilms. Die Filmbildung aus einer Kunststoffdispersion ist stark von der Zusammensetzung und der Temperatur abhängig. Als minimale Filmbildungstemperatur (MFT) wird diejenige Temperatur bezeichnet, bei der eine Kunststoffdispersion gerade noch zu einem rißfreien Film auf trocknet. Daneben besitzt auch der sog. Weißpunkt (WP) eine gewisse Bedeutung für die Praxis, nämlich diejenige Temperatur, bei der die noch nicht zu einem geschlossenen Filmverband vorliegende Schicht im Falle der Erhöhung der Trocknungstemperatur in eine rissige Schicht übergeht.

[0025] Aus der Vielzahl der Prüfmethode, die zur Kennzeichnung der mechanischen Filmeigenschaften gebräuchlich sind, besitzen der Zug- und der Torsionsschwingungsversuch besondere Bedeutung.

[0026] Die Bestimmung der Minimumfilmbildungstemperatur (MFT) geschieht auf elegante Weise auf einer Kofler-Bank (siehe ISO 2115). Auf der Bank sind mehrere Metallschienen angebracht, entlang derer ein linearer Temperaturgradient (z.B. von 0 °C bis 40 °C) eingestellt werden kann. Die Metallschienen sind in einem Gehäuse mit kontrollierten atmosphärischen Bedingungen untergebracht und können Vertiefungen zur Aufnahme der Dispersion besitzen. Andernfalls wird die Dispersion mit einer bestimmten Rakelweite (z.B. 200 µm) aufgezogen. Nach vollständiger Trocknung wird der Film visuell auf Risse und Trübungen untersucht. Die MFT ist diejenige Temperatur, ab der ein homogener, rissfreier Film gebildet wird. Die MFT wird entweder durch eingebaute Temperatursensoren angezeigt oder kann mit einem Fühler für Oberflächentemperaturen bestimmt werden.

[0027] Gemäß IUPAC ist die Flockulation ein Kontakt- und Adhäsionsvorgang, bei dem die Partikel einer Dispersion größere Cluster bilden. Der Flockungspunkt ist diejenige Temperatur, bei der diese Clusterbildung einsetzt.

[0028] Geeignete Polymere, aus denen die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Polymerpartikel bestehen, sind Homo- und Copolymere von Polystyrolen, Polyvinylchloriden, Polyvinylidenfluoriden, Poly- α -Methylstyrolen, Polmethacrylaten, Polyacrylaten, Polyacrylnitrilen, Polymethacrylnitrilen, Polybutadien, Neopren; Polyisopren, Polyvinylacetaten, Polytetrafluorethylen, Polyester, Polyethern, Polycarbonaten, Polyurethanen, Polyamiden, Polyharnstoffen, Polyamidimiden, Polyimiden, Polylactiden, Polyesteramiden, Polyimidazolen, Polyketonen, Poly-(p-xylylenen), Polyolefinen, Polyetherketonen, Polysulfonen, Polythiazolen, Polyoxazolen, Polyarylenvinyle, Polysilanen, Polysiloxanen, Ormocerenen, natürlichen Polymeren, Zellulose, Zelluloseacetat und Collagen geeignet.

[0029] Die Funktionalisierung der Polymere mit ionischen Gruppen erfolgt in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung während der Polymerisation durch Einbau von Monomeren mit ionischen Gruppen wie Vinylsulfonsäure, Maleinsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure und den Salzen dieser Säuren oder (Dimethylamino)ethylmethacrylaten, 4-Vinyl-Pyridin, Ethylenimin, Guanidin in ihrer protonierten oder quarternisierten Form.

[0030] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden ionische Funktionen durch nachträgliche Reaktionen wie Sulfonierung von Polystyrol, Hydrolyse von Nitrilen, Quarternisierung von Aminen eingeführt.

[0031] Als geladenen anionische Gruppen können beispielsweise Phenolate, Thiolate, Sulfonate, Sulfate, Sulfinate, Phosphate, Phosphonate, Carboxylate, Boronate, Thiocarbonate, und Carbamate eingesetzt werden. Als kationische Gruppen könnten beispielsweise quartäre und protonierte Stickstoffe wie zum Beispiel in Aminogruppen, Amidinen, Iminen, Pyridinderivaten, Imiden, Harnstoffen und Guanidine, sowie Phosphoniumgruppen oder stabilisierte Carboniumionen eingesetzt werden.

[0032] Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polymerdispersionen können primäre oder sekundäre Dispersionen sein. Die Partikel in diesen Dispersionen weisen dabei Durchmesser kleiner oder gleich 200 nm auf. Besonders vorteilhaft werden Dispersionen eingesetzt, deren Partikeldurchmesser weniger als 150 nm betragen, wobei die Partikel aus vernetzbaren Polymeren mit einer Minimumfilmbildungstemperatur unterhalb der Verarbeitungstemperatur bestehen, da hierbei besonders stabile Fasern entstehen.

[0033] Vorteilhaft liegt der Polydispersitätsindex (PDI) der verwendeten Partikel zwischen 0,025 und 0,8.

[0034] Die Verarbeitungstemperatur der erfindungsgemäß einzusetzenden Polymerdispersionen liegt zwischen Schmelz- und Siedepunkt des Wassers, d.h. zwischen 0 °C und 100 °C. Vorteilhaft sind Temperaturen zwischen 20 °C und 30 °C, bevorzugt Raumtemperatur. Unter "Verarbeitungstemperatur" wird dabei die Temperatur während des Elektroschmelzprozesses verstanden. Minimumfilmbildungstemperatur und Glasübergangstemperatur T_G liegen meist sehr dicht beieinander, so dass man sich bei der Auswahl geeigneter Partikel bzw. der zugrunde liegenden Polymere an der Glasübergangstemperatur der Polymere orientieren kann. Im Falle ionischer Polymere ist die Filmbildungstemperatur meist etwas kleiner als die Glasübergangstemperatur, da Wasser als Weichmacher wirkt.

[0035] Nachfolgend werden wässrige Dispersionen von Polymerpartikeln, die kovalent gebundenen anionischen Gruppen enthalten, als "anionische Polymerpartikel" oder "anionische Partikel" bezeichnet. Analog werden wässrige Dispersionen von Polymerpartikeln, die kovalent gebundene kationische Gruppen enthalten, als "kationische Polymerpartikel" oder "kationische Partikel" bezeichnet.

[0036] Handelt es sich bei den wässrigen Dispersionen von Polymerpartikeln gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens um primäre wässrige Dispersionen anionischer oder kationischer Polymerpartikel, so werden diese Dispersionen hergestellt durch eine Emulsionspolymerisation umfassend die Schritte

- a) Spülen des Reaktionsgefäßes mit einem Schutzgas, ausgewählt aus Argon und Stickstoff,
- b) Vorlegen entgastem Wasser,
- c) Zugabe des Monomers,
- d) optional Zugabe von 1 bis 25 Mol-% eines Comonomers mit ionischen Gruppen,
- e) optional Zugabe von bis zu 5 Mol-% eines Tensids, das die gleiche Ladung trägt wie das ionische Monomer, oder eines nichtionischen Tensids,
- f) starkes Rühren der Mischung,
- g) Zugabe eines Radikalstarters,
- h) Weiterführen für 15 bis 240 min. bei verringerter Rührgeschwindigkeit,
- i) Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur und Beenden des Rührens.
- j) optional ionische Funktionalisierung, falls kein Comonomer mit ionischen Gruppen eingesetzt wurde

[0037] Das Arbeiten mit Schutzgas sowie die Verwendung entgastem Wasser ist bei der Herstellung primärer Dispersionen anionischer oder kationischer Polymerpartikel zwingend erforderlich, da die Herstellung sauerstofffrei ablaufen muss. Wird in Schritt c) ein anionisches Monomer eingesetzt, so kann optional in Schritt e) ein anionisches oder ein nichtionisches Tensid zugegeben werden. Wird in Schritt c) ein kationisches Monomer eingesetzt, so kann optional in Schritt e) ein kationisches oder ein nichtionisches Tensid zugegeben werden. Es können bis zu 5 Mol-% Tensid zugegeben werden. Die Mischung zur Herstellung der primären Dispersion der Polymerlatexpartikel enthält 0 bis 0,1 mol/L Tensid.

[0038] Die Zugabe eines Tensids ist nicht zwingend erforderlich, erlaubt jedoch die Einstellung der Partikelgröße. Allgemein werden bei der Herstellung von Polymerpartikeln über Emulsionspolymerisation in Gegenwart von Tensiden Partikel mit Durchmessern zwischen 50 und 500 nm erhalten. Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung primärer Dispersionen von Latexpolymerpartikeln werden Partikel mit Durchmessern von kleiner oder gleich 200 nm erhalten, welche anschließend im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Faservliesen mittels Dispersionselektroschmelzen genutzt werden.

[0039] Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Carboxylate, Sulfate und Sulfonate. Exemplarisch seien genannt:

- Alkylcarboxylate $R\text{-COO-Na}^+$, mit R = gesättigter oder ungesättigter, linearer Alkylrest, je nach Fettsäuretyp
- Alkylbenzolsulfonate (ABS): $C_nH_{2n+1}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{-Na}^+$, zum Beispiel Natriumdodecylbenzolsulfonat
- sekundäre Alkylsulfonate (SAS): $C_nH_{2n+1}\text{-SO}_3\text{-Na}^+$
- Fettalkoholsulfate (FAS): $H_3C\text{-(CH}_2)_n\text{-CH}_2\text{-O-SO}_3\text{-Na}^+$ [$n = 8\text{-}16$], zum Beispiel Natriumlaurylsulfat

[0040] Geeignete kationische Tenside sind beispielsweise quartäre Ammoniumverbindungen, z.B. DSDMAC (Distearyldimethylammonium-Chlorid) oder 2-Methacryloxy-ethyl-dodecyl-dimethylammoniumbromid.

[0041] Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise

- Polyalkylenglycolether (Fettalkoholethoxylate (FAEO)) $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10-16}\text{-(O-C}_2\text{H}_4)_{1-25}\text{-OH}$
- Fettalkoholpropoxylate (FAPO) $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10-16}\text{-(O-C}_3\text{H}_7)_{1-25}\text{-OH}$
- Alkylglucoside wie Polysorbat 20 (Tween 20)
- Alkylpolyglucoside (APG) $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10-16}\text{-(O-Glykosid)}_{1-3}\text{-OH}$
- Oktylphenolethoxylate $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-(C}_6\text{H}_4)\text{-(O-C}_2\text{H}_4)_{1-25}\text{-OH}$, z.B. Octoxinol-9 (Triton X-100)
- Nonylphenolethoxylate $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-(C}_6\text{H}_4)\text{-(O-C}_2\text{H}_4)_{1-25}\text{-OH}$, z.B. Nonoxinol-9

[0042] Der Radikalstarter muss wasserlöslich sein und darf keine dem gewünschten Polymerpartikel entgegengesetzte Ladung tragen. Bei der Herstellung kationischer Partikel darf der Radikalstarter also keine anionische Ladung tragen. Ein geeigneter anionischer Radikalstarter ist beispielsweise Kaliumperoxodisulfat, geeignete kationische Radikalstarter sind beispielsweise 2,2-Azobis-(N,N'-dimethylene-isobutyramidine)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]-dihydrochlorid.

[0043] Dem Fachmann ist bekannt, dass er die Partikelgröße über die Rührgeschwindigkeit steuern kann. Welche Rührgeschwindigkeit für die gewünschte Partikelgröße erforderlich ist, hängt bekanntlich auch von der Größe und Geometrie der verwendeten Reaktionsapparatur sowie von der Art der Rührvorrichtung ab. Der Fachmann kann leicht und ohne über den Schutzbereich der Patentansprüche hinauszugehen feststellen, welche Rührgeschwindigkeit er bei seiner Appartur einstellen muss, um die gewünschte Partikelgröße zu erhalten.

[0044] Werden primäre Partikeldispersionen mittels Emulsionspolymerisation hergestellt, um sie anschließend im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Dispersionsfasern mit kovalent gebundenen ionischen Gruppen einzusetzen, so dürfen keine kationischen oder anionischen Polymerisationsstarter verwendet werden. Werden dagegen sekundäre Partikeldispersionen zur Herstellung der Dispersionsfasern verwendet, so spielt es keine Rolle, auf welche Weise das Polymer hergestellt wurde, d.h. in diesem Fall ist auch eine anionische oder kationische Polymerisation möglich.

[0045] Das in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Dispersionsfasern einzusetzende wasserlösliche Polymer wird ausgewählt aus Polyvinylalkohol, Polyvinylformamid, Polyvinylamin, Polycarbonsäure, Polyacrylamid, Polyitaconsäure, Poly(2-hydroxyethylacrylat), Poly(N-isopropylacrylamid), Polysulfonsäure, Polymethacrylamid, Polyalkylenoxiden; Poly-N-vinylpyrrolidon; Hydroxymethylcellulosen; Hydroxyethylcellulosen; Hydroxypropylcellulosen; Carboxymethylcellulosen; Maleinsäuren; Alginaten; Collagenen; Gelatine, Poly(ethylenimin), Polystyrolsulfonsäure; Kombinationen aufgebaut aus zwei oder mehr der die vorstehend genannten Polymere bildenden Monomereinheiten, Copolymeren aufgebaut aus zwei oder mehr der die vorstehend genannten Polymere bildenden Monomereinheiten, Pfropfcopolymeren aufgebaut aus zwei oder mehr der die vorstehend genannten Polymere bildenden Monomereinheiten, Sternpolymeren aufgebaut aus zwei oder mehr der die vorstehend genannten Polymere bildenden Monomereinheiten, hochverzweigten Polymeren aufgebaut aus zwei oder mehr der die vorstehend genannten Polymere bildenden Monomereinheiten und Dendrimeren aufgebaut aus zwei oder mehr der die vorstehend genannten Polymere bildenden Monomereinheiten.

Bevorzugt handelt es sich bei dem wasserlöslichen Polymer und Polyvinylalkohol (PVA).

[0046] Handelt es sich bei den wässrigen Dispersionen von Polymerpartikeln gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens um sekundäre wässrige Dispersionen anionischer oder kationischer Polymerpartikel, so werden diese Dispersionen hergestellt durch Dispergierung eines zuvor auf beliebige Art synthetisierten Polymers in wässriger Phase umfassend folgende Schritte:

- a) optional ionische Funktionalisierung des Polymers, falls es keine ionischen Gruppen enthält
- b) Vorlegen des Wassers
- c) Zugabe des Polymers oder einer Lösung des Polymers
- d) optional Zugabe eines Tensids, das die gleiche Ladung trägt wie das ionische Polymer, oder eines nichtionischen Tensids,
- e) starkes Rühren der Mischung
- f) bei Einsatz einer Polymerlösung Entfernung des Lösungsmittels.

[0047] Das Polymer in Schritt a) kann dabei durch radikalische Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation der entsprechenden Monomere hergestellt worden sein.

[0048] Wird im Verfahren zur Herstellung der sekundären Dispersionen in Schritt c) ein anionisches Polymer eingesetzt, so kann optional in Schritt e) ein anionisches oder ein nichtionisches Tensid zugegeben werden.

Wird in Schritt c) ein kationisches Polymer eingesetzt, so kann optional in Schritt e) ein kationisches oder ein nichtionisches Tensid zugegeben werden.

[0049] Die Zugabe eines Tensids ist nicht zwingend erforderlich, erlaubt jedoch die Einstellung der Partikelgröße zwischen 50 und 200 nm.

[0050] Geeignete nichtionische, anionische und kationische Tenside wurden bereits bei der Herstellung der primären Dispersionen genannt. Diese Tenside können auch bei der Herstellung sekundärer Dispersionen verwendet werden.

[0051] Die Lösung des wasserlöslichen Polymers enthält vorteilhaft 5 bis 50 Gew.-% dieses Polymers. Die fertige Spinnlösung enthält 5 bis 60 Gew.-% Feststoff, besonders vorteilhaft 20 bis 30 Gew.-%. Der Anteil des wasserlöslichen Polymers sollte zwischen 0,5 und 25 Gew.-% des Feststoffgehaltes betragen. Vorteilhaft beträgt der Anteil des wasserlöslichen Polymers am Feststoffgehalt weniger als 20 Gew.-%. Dabei bezieht sich "Feststoff" auf die Summe der Feststoffgehalte von wasserlöslichem Polymer und Partikeln in Gew.-%.

[0052] Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polymerpartikel haben Durchmesser kleiner oder gleich 200 nm. Besonders vorteilhaft sind Partikel mit Durchmesser kleiner oder gleich 150 nm und ganz besonders vorteilhaft solche mit

Durchmessern kleiner oder gleich 100 nm.

[0053] Die Mischung der wässrigen Partikeldispersion und des wasserlöslichen Polymers wird anschließend elektro-
versponnen. Das Elektrospinnen an sich ist bekannt. Dabei wird eine Lösung des verspinnenden Polymeren an einer
als Elektrode dienenden Kante einem hohen elektrischen Feld ausgesetzt. Beispielsweise kann dies geschehen, indem
die zu verspinnende Lösung in einem elektrischen Feld unter geringem Druck durch eine mit einem Pol einer Span-
nungsquelle verbundenen Kanüle extrudiert wird. Es entsteht ein auf die Gegenelektrode gerichteter Materialstrom, der
sich auf dem Weg zur Gegenelektrode verfestigt. Dabei entsteht ein ungeordnetes Faservlies.

[0054] Optional kann die Spinnlösung zusätzlich zu dem Polymer oder Polymerengemisch weitere Komponenten
enthalten.

[0055] Beim Elektrospinnen werden an die Kanüle oder die Kanülen Spannungen von 10 bis 30 kV angelegt; vorteilhaft
sind 20 kV. Der Abstand zwischen Kanülenspitzen und Gegenelektroden beträgt 5 bis 50 cm, bevorzugt 20 cm. Der
Vorschub an Spinnlösung beträgt bei der in den Ausführungsbeispielen verwendeten Apparatur 1 bis 2 mL pro Stunde.
Die Kanüldurchmesser betragen bei dieser Apparatur 0,5 bis 1,2 mm; vorteilhaft sind 0,9 mm.

[0056] Optional kann während des Spinnvorgangs zwischen Düse und Gegenelektrode ein Rahmen aus einem leit-
fähigen Material eingebracht werden, beispielsweise ein rechteckiger Rahmen. In diesem Fall werden die Fasern in
Form eines orientierten Vlieses auf diesem Rahmen abgeschieden. Dieses Verfahren zur Herstellung orientierter Meso-
und Nanofaservliese ist dem Fachmann bekannt und kann angewendet werden, ohne den Schutzbereich der Patent-
ansprüche zu verlassen. Mischfaservliese bestehend aus zwei verschiedenen Fasertypen können gewonnen werden,
indem unterschiedliche Polymerlösungen nebeneinander verarbeitet werden. Dabei werden die Elektroden in einem
Abstand von wenigen Zentimetern angebracht, so dass sich auf dem Substrat die Flächen, die von den Fasern bedeckt
werden überschneiden. Durch Bewegung des Substrates (z.B. auf einer Drehscheibe) können bessere Ergebnisse
erzielt werden, d.h. eine homogenere Verteilung beider Fasertypen im Vlies.

[0057] In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine einzige Dispersion von
Polymerpartikeln, die kovalent gebundene Gruppen enthalten, elektroversponnen.

[0058] In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zwei Dispersionen
von Polymerpartikeln, die kovalent gebundene Gruppen enthalten, elektroversponnen, wobei eine Dispersion anionische
und die andere kationische Partikel enthält.

[0059] Die Aufgabe, Dispersionsfasern mit kovalent gebundenen ionischen Gruppen bereitzustellen, wird erfindungs-
gemäß gelöst durch Fasern, die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich sind.

[0060] Vorzugsweise beträgt der Durchmesser der erhaltenen Fasern 10 nm bis 50 μm . Besonders bevorzugt sind
Faserdurchmesser zwischen 200 nm und 700 nm.

[0061] Dem Fachmann ist bekannt, wie er den Faserdurchmesser einstellen kann. So wird beispielsweise der Faser-
durchmesser um so größer, je viskoser, d.h. je konzentrierter die zu verspinnende Polymerlösung ist. Je höher die
Flussrate der Spinnlösung pro Zeiteinheit ist, desto größer ist der Durchmesser der erhaltenen elektrogewonnenen
Fasern. Des Weiteren hängt der Faserdurchmesser von der Oberflächenspannung und der Leitfähigkeit der Spinnlösung
ab. Dies ist dem Fachmann bekannt, und er kann diese Kenntnisse anwenden, ohne den Schutzbereich der Patentan-
sprüche zu verlassen.

[0062] Durch parallel geführte Elektrospinnprozesse können anionische und kationische Fasern in gemischten Vliesen
eingearbeitet werden und so eine gezielte Funktionalisierung der verschiedenen Fasertypen erfolgen.

[0063] Beim Parallelsponnen werden zwei Kanülen und eine Gegenelektrode eingesetzt, wobei die beiden Kanülen
vorteilhaft einen Abstand von 1 bis 20 cm voneinander haben. Die übrigen Parameter werden wie beim Elektrospinnen
mit einer einzigen Kanüle eingestellt.

[0064] Sowohl beim Elektrospinnen mit einer einzigen Kanüle als auch beim Parallelsponnen werden vorteilhaft Di-
spersionen mit Partikeldurchmessern zwischen 50 nm und 200 nm eingesetzt, und zwar sowohl bei Verwendung anio-
nischer als auch kationischer Partikel. Die nach dem Elektrospinnen erhaltenen Fasern weisen Durchmesser von 200
nm bis 1.200 nm auf.

[0065] Das Elektrospinnen mit einer Kanüle und das Parallelsponnen sind in den Fig. 7 bzw. 8 gezeigt.

[0066] Optional können die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Fasern vernetzt werden. Die Vernet-
zung kann beispielsweise erfolgen

- durch Bestrahlen,
- durch physikalische Verknüpfung, z.B. durch ionische Wechselwirkungen, Kristallite oder Phasenseparation in
Blockcopolymeren,
- durch chemische Verknüpfung, z.B. durch die Bildung von Estern, Amiden, Ethern,
- durch thermische Behandlung,
- während des Spinnprozesses durch die Verdampfung des Wassers
- durch Behandlung der Fasern mit geeigneten Reagenzien, z.B. durch difunktionelle Moleküle, die mit funktionellen
Gruppen des Polymers reagieren.

[0067] Voraussetzung für eine Vernetzung der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Fasern ist, dass bei der Herstellung der Fasern Dispersionen vernetzbarer Partikel verwendet wurden.

[0068] Geeignete Vernetzer sind im Allgemeinen Monomere, die zwei, gegebenenfalls auch drei oder mehr zur Copolymerisation befähigte ethylenische Doppelbindungen enthalten, die nicht in den 1,3-Stellungen konjugiert sind. Geeignete Vernetzer sind Verbindungen mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Gruppen, wie beispielsweise Diacrylate oder Dimethacrylate von mindestens zweiwertigen gesättigten Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, Butandiol-1,4-diacrylat, Butandiol-1,4-dimethacrylat, Hexandiol-1,4-diacrylat, neopentylglykoldiacrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, 3-Methylpentandiol-1,4-diacrylat und 3-Methylpentandiol-1,4-dimethacrylat. Auch die Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Alkoholen mit mehr als zwei OH-Gruppen können als Vernetzer eingesetzt werden, z.B. Trimethylolpropantriacrylat oder Trimethylolpropantrimethacrylat. Eine weitere Klasse von Vernetzern sind Diacrylate oder Dimethacrylate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 9.000.

[0069] Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt werden, die die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Einheiten statistisch verteilt enthalten. Auch die Oligomeren des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids sind für die Herstellung der Vernetzer geeignet, z.B. Diethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat und/pder Tetraethylenglykoldimethacrylat.

[0070] Als Vernetzer eignen sich weiterhin Vinylacrylat, Vinylmethacrylat, Vinylitaconat, Adipinsäuredivinylester, Butandioldivinylether, Trimethylolpropantrivinylether, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Pentaeritrittrialylether, Triallylsaccharose, Pentaallylsucrose, Methylenbis(meth)acrylamid, Divinylethylenharnstoff, Divinylpropylenharnstoff, Divinylbenzol, Divinyldioxan, Triallylcyanurat, Tetraallylsilan, Tetravinylsilan und Bis- oder Polyacrylsiloxane.

[0071] Bevorzugt geeignete Vernetzer sind z.B. Divinyl-Verbindungen wie Divinyl-Benzol, Diallyl- und Triallyl-Verbindungen wie Diallylmalat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat oder Triallylsiocyanurat, Polyallyl-Verbindungen wie Polyallylmethacrylat, Allylester der Acryl- und Methacrylsäure, Dihydrodicyclopentadienylacrylat (DCPA), Divinylester von Dicarbonsäuren wie der Bernsteinsäure und der Adipinsäure, Diallyl- und Divinylether funktioneller Alkohole wie des Ethylenglycols und des Butan-1,4-diols wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Pentaerythritoltetraacrylat. Des Weiteren ist der Acrylsäureester des Tricyclodecenyalkohols als Vernetzer geeignet.

[0072] Die Vernetzung kann vor, während oder nach dem Elektrosplennen erfolgen. Vorteilhaft erfolgt sie während des Elektrosplennens.

[0073] Optional kann das wasserlösliche Polymer nach dem Vernetzen entfernt werden. Vorteilhaft geschieht dies durch Behandlung mit Wasser.

[0074] Dem Fachmann sind Methoden der Verknüpfung von Polymeren bekannt. Er kann sie anwenden, ohne den Schutzbereich der Patentansprüche zu verlassen.

[0075] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Dispersionsfasern mit kovalent gebundenen ionischen Gruppen können nach ihrer Herstellung mit hoher Selektivität mit gegensinnig geladenen Materialien in Layer-by-Layer-Prozessen beschichtet werden. Das Beschichten kann beispielsweise mittels Dip-Coating oder Besprühen erfolgen. Die Dicke der erhaltenen Beschichtungen hängt dabei von der Anzahl der durchgeführten Beschichtungszyklen sowie von der Menge des eingesetzten Beschichtungsmaterials ab. Pro Beschichtungszyklus wird dabei - eine hinreichende Menge von Beschichtungsmaterial vorausgesetzt - eine Beschichtung von der Dicke einer Monolage erhalten.

[0076] Als beschichtende Materialien können einfach und mehrfach geladene Moleküle, Polyelektrolyte, geladene anorganische und organische Partikel eingesetzt werden. Eine Bildung von Mehrfachsichten durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit jeweils entgegengesetzten Materialien ist möglich. Metallsalze können direkt auf anionischen Fasern oder Elektrolytschichten angelagert werden, durch Reduktion können aus diesen Metallsalzen Metallnanopartikel hergestellt werden. Polyelektrolyte sind Polymere, die an jeder Repetiereinheit ionische Gruppen tragen. Damit die Polyelektrolyteigenschaften hervortreten, muss es zur Dissoziation kommen, die jedoch selbst in Wasser eingeschränkt sein kann. Durch entsprechende Zusätze, z. B. Säuren oder Basen, kann die Dissoziationsfähigkeit und damit die Polyelektrolytstärke gesteigert werden. Werden gegensinnig geladene Polyelektrolyte eingesetzt, kann es unter Ladungsausgleich zur Bildung von Polyelektrolytenkomplexen kommen, die in der Regel nur schwer wieder hydrolysiert sind.

[0077] Es gibt eine Reihe technisch verfügbarer Polyelektrolyte bzw. Polymere, die durch Säuren- bzw. Basenbehandlung Polyelektrolytcharakter annehmen. Beispielsweise, aber nicht erschöpfend, seien genannt:

Positiv geladene Polyelektrolyte: Polyvinylamin, Poly(diallyldimethyl-ammoniumchlorid), Polypyridin, Polyethylenimin.
Negativ geladene Polyelektrolyte: Polyacrylsäure, Polyalkohol, Polystyrolsulfonsäure.

Dem Fachmann sind zahlreiche weitere Polyelektrolyte bekannt. Er kann sie einsetzen, ohne den Schutzbereich der Patentansprüche zu verlassen.

[0078] Ionomere sind Polymere, die aus Makromolekülen zusammengesetzt sind, wobei ein kleiner, aber signifikanter

Anteil der sich wiederholenden Einheiten (d.h. der Monomere) ionische und/oder ionisierbare Gruppen aufweist. Ionomere im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise, aber nicht erschöpfend, Ethylenionomere (z.B. Poly(ethylen-co-methacrylsäure)), Perfluorosulfonationomere, alkylierte Styrolionomere, Polyacrylsäureionomere, Poly(arylenether-phosphonium-bromid)-ionomere, Poly(arylenether-phosphonium)-ionomere, NLO-Ionomere und Poly(arylenether-phosphonium)-NLO-ionomere, wobei NLO für "nonlinear optical polymers" (nichtlineare optische Polymere) steht.

[0079] Die Partikel, welche auf der Oberfläche der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Fasern aufgebracht sind, werden ausgewählt aus der Gruppe nicht ionische Polymerpartikel, ionische Polymerpartikel, Ionomerpartikel, Metallpartikel, Carbonmaterialien, Pigmente, magnetische Partikel, biologische Partikel. Dabei werden entweder solche Partikel eingesetzt, bei denen mindestens die Oberfläche bereits ionisch funktionalisiert ist, oder die Oberfläche der Partikel wird zunächst ionisch funktionalisiert, bevor sie mit ionisch funktionalisierten Nano- oder Mesofasern gegenständlicher Ladung in Kontakt gebracht werden. Partikel, bei denen mindestens die Oberfläche ionisch funktionalisiert ist, werden nachfolgend als "ionisch funktionalisierte Partikel" bezeichnet.

[0080] In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den auf der Oberfläche der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Fasern aufgetragenen Partikel um ionisch funktionalisierte Meso- oder Nanopartikel.

Unter Mesopartikeln werden Partikel verstanden, deren größte Längenausdehnung größer als 1 µm und kleiner oder gleich 1.000 µm beträgt.

Unter Nanopartikeln werden Partikel verstanden, deren größte Längenausdehnung größer oder gleich 1 nm und kleiner oder gleich 1.000 nm beträgt.

[0081] Die geometrische Form der ionisch funktionalisierten Partikel, welche auf der Oberfläche der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Fasern aufgebracht sind, ist kompakt, sphärisch, hohl und gefüllt, hohl und ungefüllt, isotrop, anisotrop, schichtweise aufgebaut, eine Gradientenstruktur aufweisend, himbeerartig oder janusartig. Die ionisch funktionalisierten Partikel, welche auf der Oberfläche der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Fasern aufgebracht sind, weisen mindestens eine der nachfolgend genannten Eigenschaften auf: organisch, anorganisch, polymer, superhydrophob, superhydrophil, antibakteriell, fungizid, biokompatibel, farbig, wärmeleitfähig, elektrisch leitfähig, thermoelektrisch, elektrisch isolierend, chemisch reaktiv (beispielsweise basisch oder sauer), proteinbindend. Dabei können die Partikel auch mehrere dieser genannten Eigenschaften aufweisen, sofern sich die Eigenschaften nicht gegenseitig ausschließen. Dem Fachmann ist bekannt, welche dieser Eigenschaften nicht gleichzeitig vorliegen können, beispielsweise im Falle des Gegensatzpaares "elektrisch leitfähig / elektrisch isolierend".

[0082] Bei den Metallsalzen, die zur Anlagerung auf die anionischen Fasern oder Elektrolytschichten verwendet werden können, handelt es sich um anorganische oder organische Salze von Metallen ausgewählt aus der Gruppe Cu, Ag, Au, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Ni, Pd, Co, Rh, Ir.

Anorganische Salze im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Chloride, Sulfate, Nitrate und Oxide, sofern diese Kombinationen aus anorganischen Anionen und den jeweiligen Metallkation existent sind.

Unter organischen Salzen werden Salze von Carbonsäuren verstanden, beispielsweise Formiate, Acetate und Stearate, sofern Kombinationen aus organischen Anionen und den jeweiligen Metallkation existent sind.

[0083] Dem Fachmann ist bekannt, wie er Metallsalze zu den entsprechenden Metallen reduzieren kann. Geeignete Reduktionsmittel sind beispielsweise Wasserstoff, Kohlenmonoxid, gasförmige Kohlenwasserstoffe, Kohlenstoff, ferner Metalle, die weniger edel sind, d.h. ein negativeres Standardpotential haben als das zu reduzierende Metall, des Weiteren Natriumborhydrid, Lithiumaluminiumhydrid, Alkohole und Aldehyde. Alternativ können die Metallsalze elektrochemisch reduziert werden. Dabei ist zu beachten, dass das gewählte Reduktionsmittel die anionischen Polymerfasern oder Elektrolytschichten, an die die Metallsalze angelagert sind, nicht zerstört. Dem Fachmann ist bekannt, welche Reduktionsmethoden für welche Kombinationen aus Metallsalz und Polymerfasern bzw. Elektrolytschicht geeignet sind. Der Fachmann kann diese Reduktionsmethoden mit Hilfe seines allgemeinen Fachwissen und ohne den Schutzbereich der Patentansprüche zu verlassen anwenden.

[0084] Die durch Beschichtung funktionalisierten Fasern können Verwendung finden in der Katalyse, in der Sensorik, als Indikatoren, in der Wirkstofffreisetzung, als antibakterielle Materialien, in der Fotovoltaik und in der Filtration.

Bezugszeichenliste

[0085]

- 1 Spannungsquelle
- 2 Kapillardüse
- 3 Spritze
- 4 Spinnlösung

5 Gegenelektrode

6 Faserbildung

5 7 Fasermatte

Abbildungslegenden

Fig. 1

10

[0086] Mit Rhodamin 6G-Lösung behandelte Fasermatten.

a) anionische Fasermatte

15

b) Mischfaservlies

c) kationische Fasermatte

Fig. 2

20

[0087] Mit Fluorescein-Lösung behandelte Fasermatten.

a) anionische Fasermatte

25

b) Mischfaservlies

c) kationische Fasermatte

Fig. 3

30

[0088] SEM-Aufnahme der mit Titandioxiddispersion bei einem pH-Wert von 2,5 beschichteten anionisch oberflächen-geladenen Fasern.

[0089] Der weiße Balken am unteren Bildrand entspricht 1 μm .

Fig. 4

35

[0090] SEM-Aufnahme der mit Titandioxiddispersion bei einem pH-Wert von 2,5 beschichteten kationisch oberflä-chengeladenen Fasern.

[0091] Der weiße Balken am unteren Bildrand entspricht 1 μm .

40

Fig. 5

[0092] SEM-Aufnahme der kationischen Fasern nach Ionenaustausch, Beschichtung mit Natriumpolyacrylat, Behand-lung in AgNO_3 -Lösung und Reduktion in NaBH_4 .

45

[0093] Der weiße Balken am unteren Bildrand entspricht 100 nm.

Fig. 6

[0094] Anionische Fasern nach PEI Beschichtung, Behandlung in AgNO_3 -Lösung und Reduktion in NaBH_4 .

50

[0095] Der weiße Balken am unteren Bildrand entspricht 100 nm.

Fig. 7

[0096] Fig 4 zeigt eine schematische Darstellung einer zur Durchführung des Elektrospleinverfahrens geeigneten Vorrichtung.

55

[0097] Die Vorrichtung umfasst eine Spritze **3**, an deren Spitze sich eine Kapillardüse **2** befindet. Diese Kapillardüse **2** ist mit einem Pol einer Spannungsquelle **1** verbunden. Die Spritze **3** nimmt die zu verspleinnende Lösung **4** auf. Gegenüber dem Ausgang der Kapillardüse **2** ist in einem Abstand von etwa 20 cm eine mit dem anderen Pol der Spannungsquelle

1 verbundene Gegenelektrode **5** angeordnet, die als Kollektor für die gebildeten Fasern fungiert. Während der Betriebs der Vorrichtung wird an den Elektroden **2** und **5** eine Spannung zwischen 18 kV und 35 kV eingestellt und die Spinnlösung **4** unter einem geringen Druck durch die Kapillardüse **2** der Spritze **3** ausgetragen. Auf Grund der durch das starke elektrische Feld von 0,9 bis 2 kV/cm erfolgenden elektrostatischen Aufladung der Polymerelemente in der Lösung entsteht ein auf die Gegenelektrode **5** gerichteter Materialstrom, der sich auf dem Wege zur Gegenelektrode **5** unter Faserbildung **6** verfestigt, infolge dessen sich auf der Gegenelektrode **5** Fasern **7** mit Durchmessern im Mikro- und Nanometerbereich abscheiden.

Fig. 8

[0098] Schematische Darstellung eines parallelen Elektrosppinnprozesses.

[0099] Zwei unterschiedliche Polymerlösungen A und B werden mittels zwei nebeneinander angebrachten Spritzen **2A** und **2B** versponnen. Die Kanülen beider Spritzen sind an einer Hochspannungsquelle **1** angeschlossen. Der Abstand der Spritzen wird so gewählt, dass sich die austretenden Materialströme **3A** und **3B** überschneiden. Auf der beweglichen Gegenelektrode **5** wird das Faservlies **4**, bestehend aus zwei unterschiedlichen Fasertypen, gesammelt.

Fig. 9

[0100] Fig. 9 zeigt die UV/VIS-Spektren der Methylenblaulösung nach fotokatalytischer Zersetzung durch die mit Titandioxid beschichteten Fasern.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1:

Synthese einer anionischen Dispersion

[0101] In einem Büchi-Laborreaktor wurde nach mehrmaligen Spülen mit Argon 115 ml entgastes Wasser vorgelegt und mit einem 75°C warmen Wasserbad erhitzt. 37,5 ml Butylacrylat, 2,5 g Natriumstyrolsulfonat, 3,48 g 4-Methacryloyl-oxybenzophenon und 0,35 g Natriumdodecylsulfat wurden zugegeben und unter starken Rühren (2000U/min) emulgiert. 0,375 g Kaliumperoxodisulfat wurde mit etwas Wasser aufgeschwemmt und zugegeben. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 250 U/min verringert. Die Reaktion über 2 h durchgeführt. Die erhaltenen Partikel hatten Durchmesser von 100 nm.

Ausführungsbeispiel 2:

Synthese einer kationischen Dispersion

[0102] In einem Büchi-Laborreaktor wurde nach mehrmaligen Spülen mit Argon 100 ml entgastes Wasser vorgelegt. Die Mischung wurde mit einem 75°C warmen Wasserbad erhitzt. 27,5 ml Butylacrylat, 4,25 g 2-Methacryloyl-oxyethyl-dodecyl-dimethylammoniumbromid und 2,75 g 4-Methacryloyl-oxybenzophenon wurden zugegeben und unter starken Rühren (2000U/min) emulgiert. 0,100 g AAPH (2,2'-Azo-bis-2-methyl-propanimidamid-dihydrochlorid) wurde mit etwas Wasser aufgeschwemmt und zugegeben. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 250 U/min verringert. Die Reaktion wurde über 2 h durchgeführt. Die erhaltenen Partikel hatten Durchmesser von 123 nm.

Ausführungsbeispiel 3:

Herstellung der Fasern

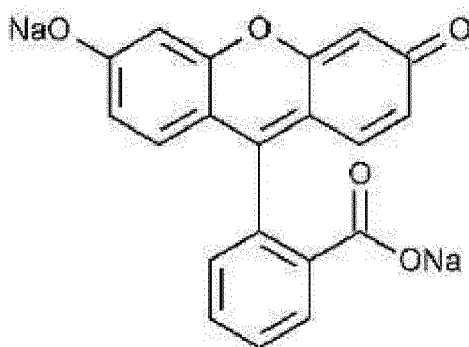
[0103] Die Elektrosppinnlösungen wurden mit einer 60°C warmen wässrigen 25 wt.% Polyvinylalkohollösung (Mowiol 56-98) in einem Verhältnis von 20 % Latexpartikeln und 5% PVA hergestellt.

[0104] Neben den Faservliesen bestehend aus einem Fasertyp wurden durch paralleles Elektrosppinnen Mischfaservliese bestehend aus beiden Fasertypen hergestellt. Das Vlies aus anionischen Fasern hatte einen Faserdurchmesser von 515 nm und das aus kationischen Fasern einen Faserdurchmesser von 612 nm.

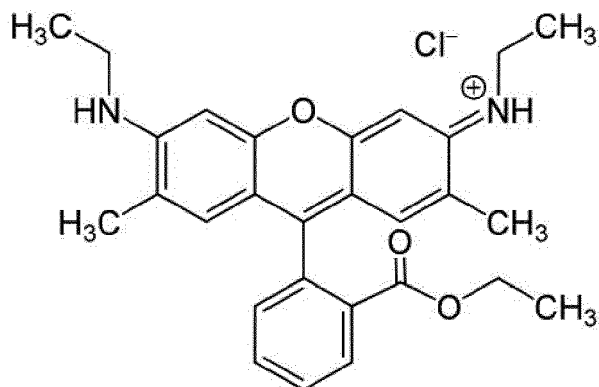
[0105] Das Mischfaservlies zeigte die Durchmesser beider Fasertypen; im Mittel betrug der Faserdurchmesser 537 nm.

[0106] Die Fasern wurden nach dem Verspinnen für 30 Minuten mit einer Mitteldruck-Quecksilberdampflampe (150 Watt) bestrahlt. Nach dem Vernetzen wurde der Polyvinylalkohol durch Behandlung in Wasser entfernt.

[0107] Die Fasern wurden mit Lösungen des kationischen Fluoreszenzfarbstoffes Rhodamin6G und anionischen Fluoreszenzfarbstoff Fluorescein (beide 0,1 mol/L) durch Eintauchen für 5 min behandelt und anschließend mit Wasser gewaschen.



Schema 1 Strukturformel des Fluoresceins



Schema 2: Strukturformel des Rhodamins 6G

[0108] Dabei zeigten die Fasern eine starke Selektivität gegenüber dem jeweils entgegengesetzt geladenen Farbstoff. Die Mischfaservliese waren in der Lage beide Farbstoffe aufzunehmen. Durch Fluoreszenzmikroskopaufnahmen konnte eine unterschiedliche Anfärbung der Fasertypen nachgewiesen werden. Fig. 1 zeigt die mit Rhodamin 6G-Lösung behandelten Fasermatten. Fig. 2 zeigt die mit Fluorescein-Lösung behandelten Fasermatten.

[0109] Die Partikel einer wässrigen Titandioxiddispersion (0,1 gew.%, 25 nm Anataskonformation) wurden durch Ansäuern der Dispersion auf pH 2,5 protoniert und mit einer positiven Oberflächenladung versehen. Die verschiedenen Fasermatten wurden jeweils für 30 min bei Raumtemperatur mit der Dispersion behandelt und anschließend in Wasser gewaschen. Hierbei konnten wie in den SEM Aufnahmen gezeigt gezielt die anionischen Fasern mit einer Partikelschicht belegt werden, während die kationischen Fasern frei von Partikeln blieben.

[0110] Fig. 3 zeigt die SEM-Aufnahme der mit Titanoxiddispersion bei einem pH-Wert von 2,5 beschichteten anionisch oberflächengeladenen Fasern.

[0111] Fig. 4 zeigt die SEM-Aufnahme der mit Titanoxiddispersion bei einem pH-Wert von 2,5 beschichteten kationisch oberflächengeladenen Fasern.

[0112] Die Fasern wurden mit Polelektrolyten beschichtet. Im Falle der anionischen Fasern wurde Polyethylenimin, im Falle der kationischen Fasern Natriumpolyacrylat verwendet. Die kationischen Fasern wurden durch 1 min Behandlung in 1 mol/L NaOH zuvor einem Ionenaustausch unterzogen.

Beide Polyelektrolyte wurden in wässrigen Lösungen mit einer Konzentration von 0,1 mol Repetiereinheiten pro L eingesetzt. Die Behandlung der Fasern erfolgte für je 30 min. Nach Waschen in Wasser wurden die Fasern für 30 min in

eine AgNO_3 - Lösung (0,1 mol/L) gegeben und in einer 0,1 mol/L NaBH_4 -Lösung für 5 min reduziert. In SEM-Aufnahmen konnten Nanopartikel auf den Fasern nachgewiesen werden. Fig. 5 zeigt die kationischen Fasern nach Ionenaustausch. [0113] Fig. 6 zeigt die anionischen Fasern nach PEI-Beschichtung (Polyethylenimin-Beschichtung).

Ausführungsbeispiel 4:

Fotokatalyse der mit Titandioxid beschichteten Fasern

[0114] Die fotokatalytischen Eigenschaften der mit Titandioxid beschichteten Fasern wurden durch die Zersetzung von Methylenblau in wässriger Lösung durch UV-Bestrahlung untersucht. Dabei wurde durch UV/VIS- Spektroskopie die Menge an Farbstoff überwacht. Als UV-Quelle wurde eine Quecksilber Mitteldruckdampfampe (150 Watt) verwendet [0115] Eingesetzt wurden 2ml eine Methylenblau Lösung von 0,025 g/L und 10 mg der beschichteten Fasermatte. [0116] Dabei zeigte die titandioxidhaltige Probe eine deutlich schnellere Zersetzung als die Vergleichsprobe [0117] Fig. 9 zeigt die UV/VIS-Spektren der Methylenblaulösung.

Ausführungsbeispiel 5:

Antibakterielle Tests

[0118] Zur Untersuchung wurde ein "Kirby-Bauer-Test" durchgeführt. Dazu wurde eine TSB-Agarplatte mit 100 μL einer *E. coli* Suspension der Zelldichte 10^6 inokuliert, die Proben wurden aufgelegt und die Platte für 24 Stunden bei 37 °C inkubiert. Um festzustellen ob sich unter der Probe noch lebende Bakterien befanden, wurde im Anschluss ein Ösenausstrich durchgeführt. Dazu wurde unter der Probe mit einer sterilen Impfföse ein Abstrich entnommen und damit eine TSB-Agarplatte beimpft und nochmals für 24 Stunden bei 37 °C inkubiert. [0119] Es entwickelte sich ein Hemmhof um die Probe. Der Abstrich des Nährbodens unter der Probe ergab keine lebenden Bakterien. Bei einer silberfreien Vergleichsprobe wuchsen Bakterien ungehindert auf und unter der Fasermatte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bereitstellung von Dispersionsfasern mit kovalent gebunden ionisch geladenen Gruppen bereitzustellen, umfassend die Schritte:
 - a) Herstellen von einer oder zwei wässrigen Dispersionen von Polymerpartikeln, die kovalent gebundene ionische Gruppen enthalten und Durchmesser kleiner oder gleich 200 nm aufweisen, wobei die eine oder zwei Dispersionen ausgewählt sind aus
 - primären Dispersionen anionischer Polymerpartikel,
 - primären Dispersionen kationischer Polymerpartikel,
 - sekundären Dispersionen anionischer Polymerpartikel,
 - sekundären Dispersionen kationischer Polymerpartikel,
 wobei für den Fall, dass zwei Dispersionen hergestellt werden, eine Dispersion anionische und die andere kationische Partikel enthält,
 - b) Mischen der einen oder der zwei wässrigen Dispersionen aus Schritt a) mit Wasser und einem wasserlöslichen Polymer, wobei die Mischung 5 bis 60 Gew.-% Polymerpartikel und 0,5 bis 25 Gew.-% wasserlösliches Polymer enthält,
 - c) Elektrosponnen der wässrigen Mischung oder der wässrigen Mischungen aus Schritt b), wobei für den Fall, dass zwei Mischungen hergestellt wurden, die jeweils gegensinnig geladene Polymerpartikel enthalten, die Mischung enthaltend kationische und die Mischung enthaltend anionische Partikel über zwei getrennte Kanülen mittels Parallelelektrosponnen elektroversponnen werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel in den wässrigen Dispersionen gemäß Schritt a) Durchmesser von weniger als 150 nm aufweisen und aus vernetzbaren Partikeln mit einer Minimumfilmbildungstemperatur unterhalb der Verarbeitungstemperatur bestehen.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den wässrigen Dispersionen von Polymerpartikeln gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens um primäre wässrige Di-

spersionen anionischer oder kationischer Polymerpartikel handelt, hergestellt durch eine Emulsionspolymerisation umfassend die Schritte

- a) Spülen des Reaktionsgefäßes mit einem Schutzgas, ausgewählt aus Argon und Stickstoff,
- b) Vorlegen entgastem Wassers,
- c) Zugabe des Monomers,
- d) optional Zugabe von 1 bis 25 Mol-% eines Comonomers mit ionischen Gruppen,
- e) optional Zugabe von bis zu 5 Mol-% eines Tensids, das die gleiche Ladung trägt wie das ionische Monomer, oder eines nichtionischen Tensids,
- f) starkes Rühren der Mischung,
- g) Zugabe eines Radikalstarters,
- h) Weiterrühren 15 bis 240 min. bei verringerter Rührgeschwindigkeit,
- i) Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur und Beenden des Rührens,
- j) optional ionische Funktionalisierung, falls kein Comonomer mit ionischen Gruppen eingesetzt wurde.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Monomer in Schritt c) um ein anionisches Monomer handelt und in Schritt e) ein anionisches oder nichtionisches Tensid zugegeben wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Monomer in Schritt c) um ein kationisches Monomer handelt und in Schritt e) ein kationisches oder nichtionisches Tensid zugegeben wird.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den wässrigen Dispersionen von Polymerpartikeln gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens um sekundäre wässrige Dispersionen anionischer oder kationischer Polymerpartikel handelt, hergestellt durch Dispergierung eines zuvor auf beliebige Art synthetisierten Polymers in wässriger Phase umfassend folgende Schritte:

- a) optional ionische Funktionalisierung des Polymers, falls es keine ionischen Gruppen enthält
- b) Vorlegen des Wassers
- c) Zugabe des Polymers oder einer Lösung des Polymers
- d) optional Zugabe eines Tensids, das die gleiche Ladung trägt wie das ionische Polymer, oder eines nichtionischen Tensids,
- e) starkes Rühren der Mischung
- f) bei Einsatz einer Polymerlösung Entfernung des Lösungsmittels

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrospinnlösung 5 bis 60 Gew.-% Feststoff enthält, wobei der Anteil des wasserlöslichen Polymers zwischen 0,5 und 25 Gew.-% des Feststoffgehalts beträgt.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die in der Elektrospinnlösung eingesetzten Polymerpartikel einen Durchmesser kleiner oder gleich 150 nm aufweisen.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine einzige Dispersion von Polymerpartikeln, die kovalent gebundene Gruppen enthalten, elektroversponnen wird.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwei Dispersionen von Polymerpartikeln, die kovalent gebundene Gruppen enthalten, elektroversponnen werden, wobei eine Dispersion anionische und die andere kationische Partikel enthält.

11. Dispersionsfasern mit kovalent gebunden ionisch geladenen Gruppen, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

12. Dispersionsfasern gemäß Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie vernetzt sind.

13. Dispersionsfasern gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fasern während des Elektrospinnens vernetzt wurden.

14. Dispersionsfasern gemäß einem der Ansprüche 12 und 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wasserlösliche Polymer nach dem Vernetzen entfernt wird.

- 15.** Verwendung von Dispersionsfasern gemäß einem der Ansprüche 11 bis 14 zur Beschichtung mit gegensinnig geladenen Materialien in Layer-by-Layer-Prozessen, in der Katalyse, der Sensorik, als Indikatoren, in der Wirkstoff-freisetzung, als antibakterielle Materialien, in der Fotovoltaik und der Filtration.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

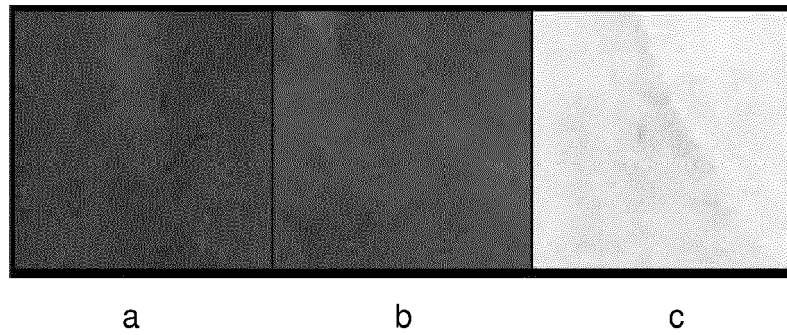


Fig. 2

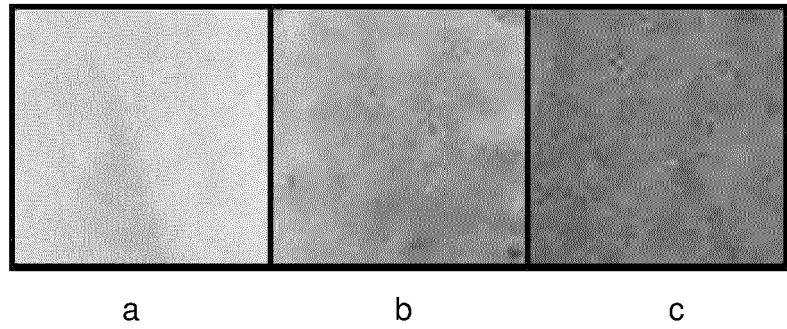


Fig. 3

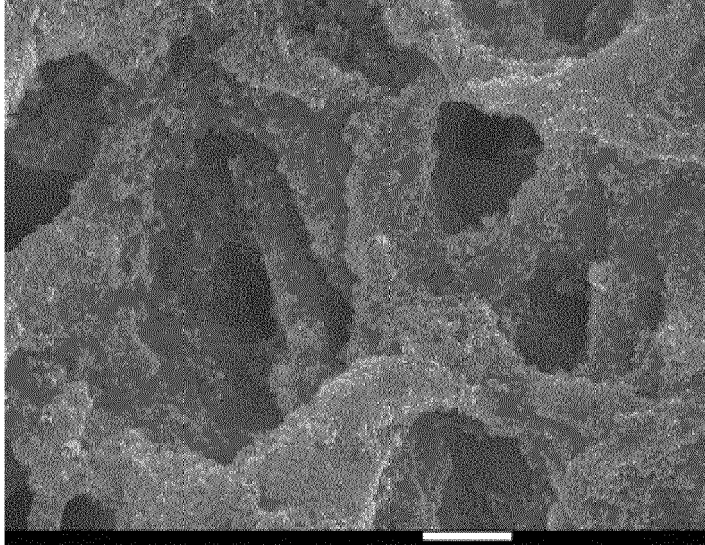


Fig. 4

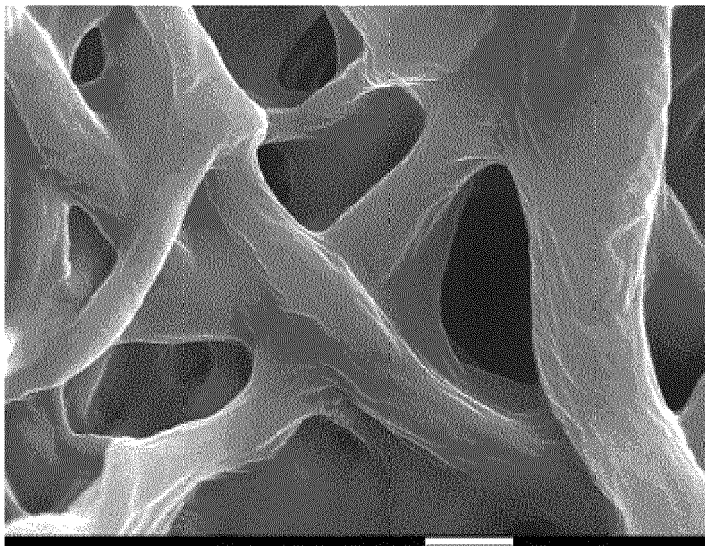


Fig. 5

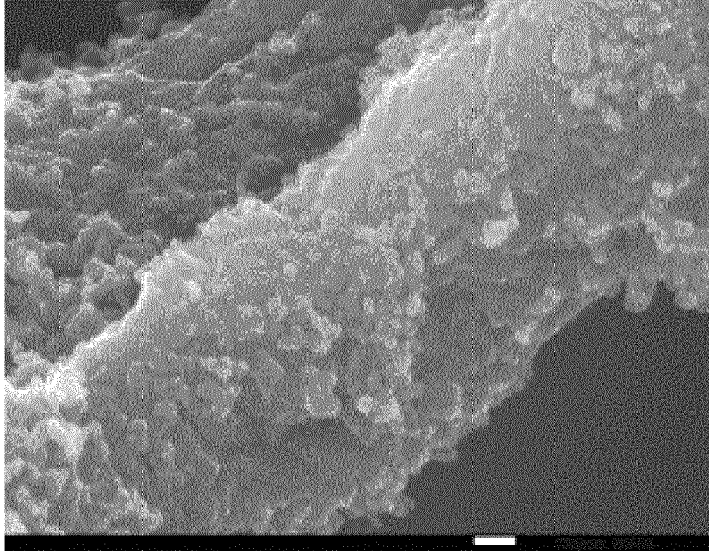


Fig. 6

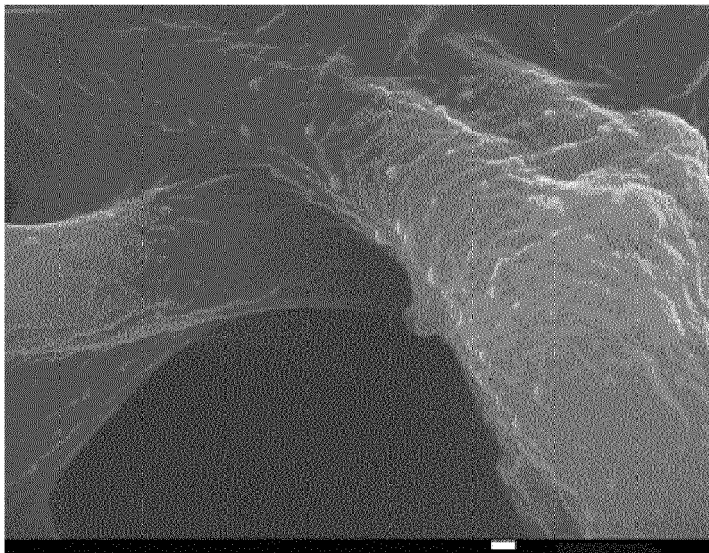


Fig. 7

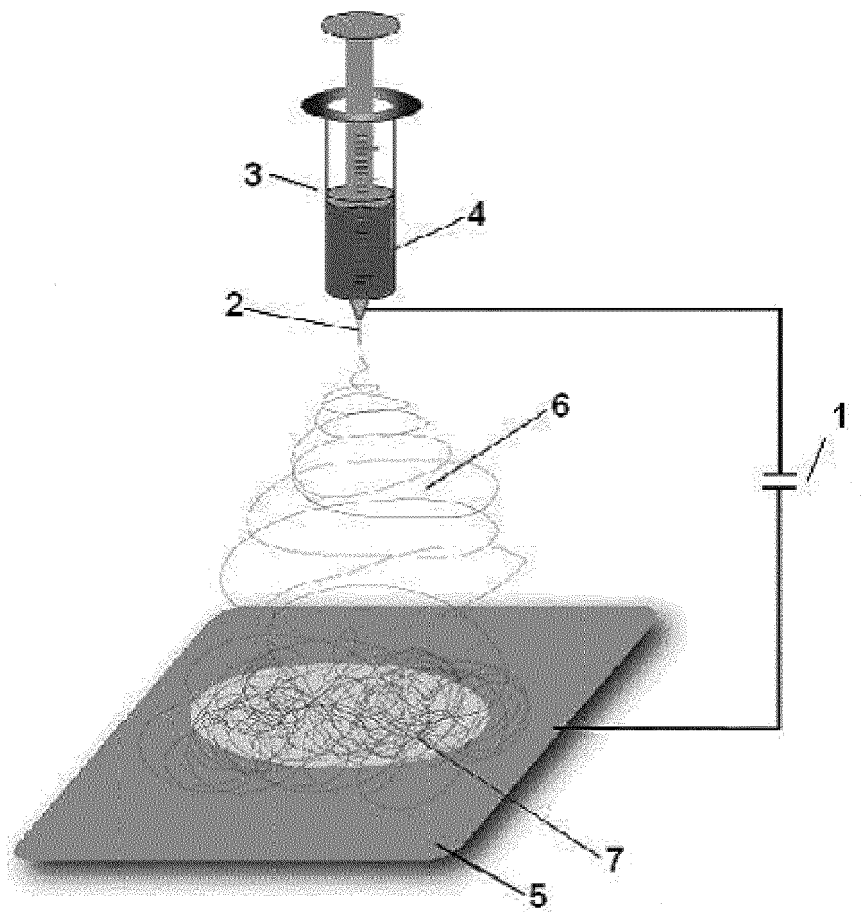


Fig. 8

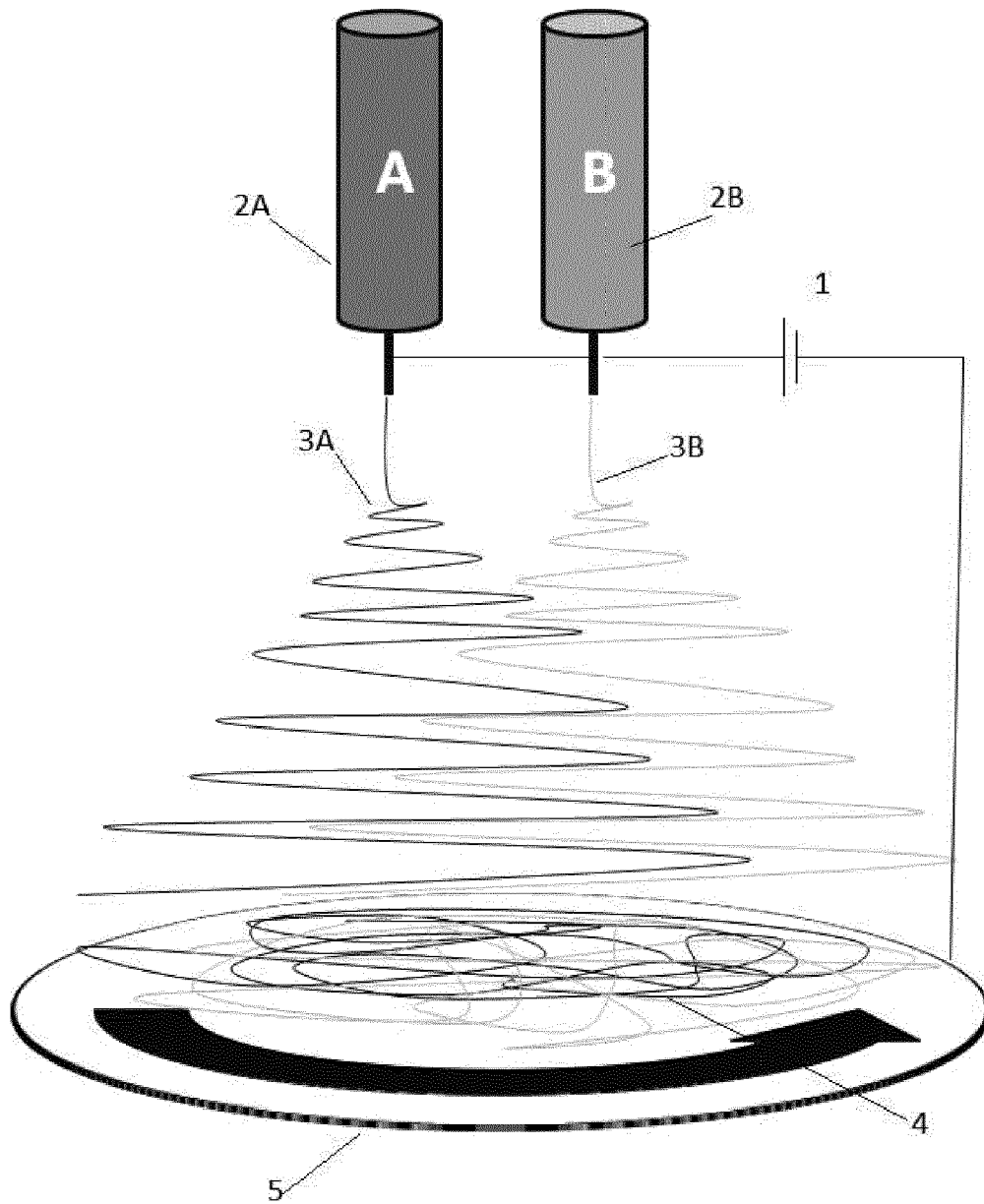
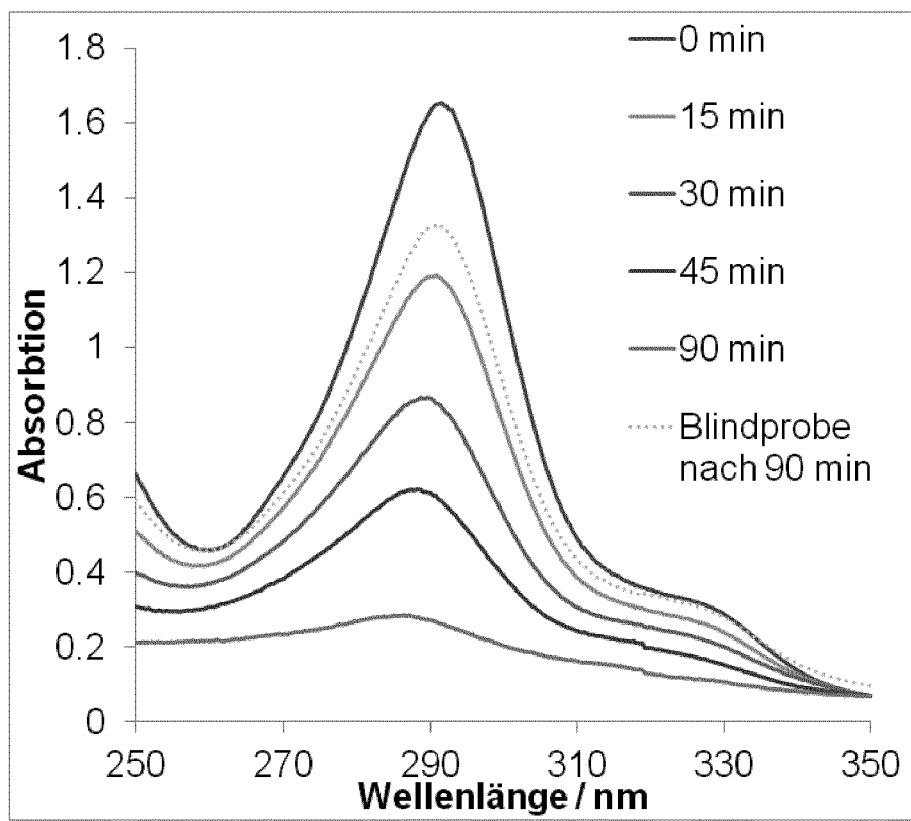


Fig. 9





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 11 19 5455

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	WO 2006/089522 A1 (UNIV MARBURG PHILIPPS [DE]; BASF AG [DE]; GREINER ANDREAS [DE]; WENDOR) 31. August 2006 (2006-08-31)	1-3,6-9, 11,12,14	INV. C08F2/22 D01D5/00
Y	* Beispiele 1,2 *	15	
A	* Seite 9, Zeilen 22-28 *	4,5,10, 13	
	* Seite 4, Zeilen 4-7 *		
	* Seite 6, Zeilen 7-11 *		
	* Seite 4, Zeilen 33-34 *		
	* Seite 7, Zeilen 1-5 *		

X	LOREA BURUAGA ET AL: "Electrospinning of Waterborne Polyurethanes", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, JOHN WILEY & SONS, INC, US, Bd. 115, Nr. 2, 15. September 2009 (2009-09-15), Seiten 1176-1179, XP007911964, ISSN: 0021-8995, DOI: 10.1002/APP.31219 [gefunden am 2001-01-15]	1,7-9, 11,12,14	
Y	* das ganze Dokument *	2,15	
A		3-6,10, 13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)

X	US 2011/274906 A1 (KIM IL DOO [KR] ET AL) 10. November 2011 (2011-11-10)	1,6-9,11	D01D C08F
Y	* Beispiele 1-4 *	15	
A	* Ansprüche 3,18 *	2-5,10, 12-14	

	-/--		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		18. Juni 2012	
		Prüfer	
		Verschuren, Jo	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

 1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 11 19 5455

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	ALEKSANDAR STOILJKOVIC ET AL: "Poly(styrene- co - n -butyl acrylate) Nanofibers with Excellent Stability against Water by Electrospinning from Aqueous Colloidal Dispersions", MACROMOLECULES, Bd. 42, Nr. 16, 27. Juli 2009 (2009-07-27) , Seiten 6147-6151, XP55029226, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma900354u * Seite 6148, Spalte 2, Zeile 13 - Seite 6150, Spalte 1, Zeile 3 * * Tabelle 1 * * Abbildung 3 *	2	
A	WO 2010/086408 A1 (UNIV MARBURG PHILIPPS [DE]; AGARWAL SEEMA [DE]; GETZE JULIA [DE]) 5. August 2010 (2010-08-05) * Ansprüche 1-9 * * Beispiele 1-5 * * Seite 9, Zeilen 11-27 * * Seite 16, Zeilen 9-15 * * Abbildung 1 *	1-15	
A	STOILJKOVIC ET AL: "Preparation of water-stable submicron fibers from aqueous latex dispersion of water-insoluble polymers by electrospinning", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., GB, Bd. 48, Nr. 14, 21. Juni 2007 (2007-06-21) , Seiten 3974-3981, XP022126271, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/J.POLYMER.2007.04.050 * Abbildungen 1,4 * * Absätze [02.1], [03.2] *	1-15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
1	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
	Den Haag	18. Juni 2012	Verschuren, Jo
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 11 19 5455

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	CN 101 538 745 A (UNIV JIAOTONG SOUTHWEST) 23. September 2009 (2009-09-23) * Beispiele 1-14 * * Ansprüche 1-5 *	1-15	
Y	----- CN 102 174 730 A (UNIV DONGHUA) 7. September 2011 (2011-09-07) * Zusammenfassung *	15	
A	& DATABASE WPI 7. September 2011 (2011-09-07) Thomson Scientific, London, GB; AN 2011-M49440 "WPI abstract of CN102174730A", & CN 102 174 730 A (UNIV DONGHUA) 7. September 2011 (2011-09-07)	1-14	
T	----- MIN JIANG ET AL: "Convenient synthesis of novel fluorinated polyurethane hybrid latexes and core-shell structures via emulsion polymerization process with self-emulsification of polyurethane", COLLOID AND POLYMER SCIENCE ; KOLLOID-ZEITSCHRIFT UND ZEITSCHRIFT FÜR POLYMERE, SPRINGER, BERLIN, DE, Bd. 285, Nr. 9, 7. März 2007 (2007-03-07), Seiten 1049-1054, XP019516504, ISSN: 1435-1536, DOI: 10.1007/S00396-007-1658-0		
A	----- US 2008/265469 A1 (LI XINSONG [CN] ET AL) 30. Oktober 2008 (2008-10-30) * Abbildung 2 *	10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		18. Juni 2012	Verschuren, Jo
KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

 1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 11 19 5455

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-06-2012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2006089522 A1	31-08-2006	CN 101151403 A	26-03-2008
		DE 102005008926 A1	16-11-2006
		EP 1856312 A1	21-11-2007
		JP 4805957 B2	02-11-2011
		JP 2008531860 A	14-08-2008
		KR 20070108408 A	09-11-2007
		US 2008261043 A1	23-10-2008
		WO 2006089522 A1	31-08-2006
US 2011274906 A1	10-11-2011	KR 20110122437 A	10-11-2011
		US 2011274906 A1	10-11-2011
WO 2010086408 A1	05-08-2010	DE 102009006943 A1	05-08-2010
		WO 2010086408 A1	05-08-2010
CN 101538745 A	23-09-2009	KEINE	
CN 102174730 A	07-09-2011	KEINE	
US 2008265469 A1	30-10-2008	CN 1776033 A	24-05-2006
		US 2008265469 A1	30-10-2008
		WO 2007054029 A1	18-05-2007

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentedokumente

- WO 2006089522 A1 [0006]
- WO 2008022993 A2 [0006]
- WO 2009010443 A2 [0006]
- WO 2008077372 A2 [0007] [0011] [0015]
- WO 2008049397 A2 [0008]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- K MÜLLER ; JF QUINN ; SPR JOHNSTON ; M BECKER ; A GREINER ; F CARUSO. Polyelectrolyte Functionalization of Electrospun Fibers. *Chem Mater*, 2006, vol. 18, 2397-2403 [0009]
- L CHEN ; L BROMBERG ; JA LEE ; H ZHANG ; H SCHREUDER-GIBSON ; P GIBSON ; J WALKER ; PT HAMMOND ; TA HATTON ; GC RUTLEDGE. Multifunctional Electrospun Fabrics via Layer-by-Layer Electrostatic Assembly for Chemical and Biological Protection. *Chem Mater*, 2010, vol. 22, 1429-1436 [0010]