(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
09. Januar 2025 (09.01.2025)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2025/008068 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
D01D 5/00 (2006.01) *D01F 1/02* (2006.01)
D01F 6/76 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
D01D 1/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2023/068662

(22) Internationales Anmeldedatum:
06. Juli 2023 (06.07.2023)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder: **WACKER CHEMIE AG** [DE/DE]; Gisela-Stein-Str. 1, 81671 München (DE).

(72) Erfinder: **SURARU, Sabin-Lucian**; c/o Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(74) Anwalt: **MIESKES, Klaus** et al.; Wacker Chemie AG, Gisela-Stein-Str. 1, 81671 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2025/008068 A1

(54) **Title:** ELECTROSPINNING DISPERSION AND METHOD FOR PRODUCING AN ELECTROSPUN SILICONE ELASTOMER NONWOVEN FABRIC

(54) **Bezeichnung:** ELEKTROSPINN-DISPERSION UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG ELEKTROGESPONNENES SILICONELASTOMERVLIES

(57) **Abstract:** The present invention relates to a silicone elastomer-based electrospinning solution and use thereof for producing nonwoven fabrics by way of an improved electrospinning method.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Siliconelastomer-basierte Elektrospinnlösung und ihre Verwendung zur Herstellung von Vliesen mittels eines verbesserten Elektrospinningverfahrens.

ELEKTROSPINN-DISPERSION UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG ELEKTROGESPONNENES SILICONELASTOMERVLIES

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Siliconelastomer-basierte Elektrospinnlösung und ihre Verwendung zur Herstellung von Vliesen mittels eines verbesserten Elektrospinningverfahrens.

Stand der Technik

Elektrospinning stellt ein im Stand der Technik bekanntes Verfahren dar, Vliese mit kontrollierbarem Faserdurchmesser von wenigen Mikrometern bis zu wenigen Nanometern herzustellen. Hierbei wird eine Polymerschmelze, -lösung oder -dispersion in einem starken elektrischen Feld (ca. 10 – 50 kV) zwischen Spinndüse (Kapillare) und dem Kollektor zu einer sub-Mikrometer-dünnen Faser versponnen und als Faservlies auf ein Substrat abgelegt. Der Durchsatz der Methode lässt sich durch einfaches Numbering-up der Düsen erzielen. Details zum Elektrospinning-Verfahren werden z.B. in A. Greiner et al. Angew. Chem. 2007, 119, 5770-5805 beschrieben. Hier finden sich auch eine Vielzahl an Beispielen, welche Polymerklassen im Elektrospinn-Verfahren bereits eingesetzt wurden. Üblicherweise werden für das Elektrospinning Thermoplaste als Schmelze bzw. gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel als Lösung eingesetzt.

Angewendet werden elektrogesponnene Vliese beispielsweise zur Filtration, wie zum Beispiel in Atemschutzmasken für den Arbeits- und Infektionsschutz sowie Raumluftreinigungsgeräten, bei dem die verunreinigte Luft mittels eines Gebläses durch eine Lufteinlassöffnung in einen Behälter gesaugt und durch eine Reihe von Filtern hindurchgeführt wird. Faservliese mit Faserdurchmessern von wenigen Mikrometern bis zu wenigen

Nanometern sind besonders für den Einsatz als Filtermedien geeignet, da sich diese durch einen geringen Druckabfall und eine hohe Filtrationseffizienz des Filtermediums auszeichnen. Der Filtereffekt beruht u. a. auf der großen spezifischen Oberfläche der Nanofasern, der geringere Druckabfall und somit Atemwiderstand auf der hohen Porosität des entsprechenden Faservlieses. Zur Steigerung der Filtrationseffizienz von Luft- und Atemfiltern ist darüber hinaus der Einsatz von Elektreten bekannt. Dies sind dielektrische Gegenstände, die eine dauerhafte Aufladung, aufweisen. Diese Eigenschaft vergrößert die Fähigkeit des Filtermediums Teilchen, wie z.B. Staub, Schmutz und Fasern, die in der Luft vorhanden sind, anzuziehen und festzuhalten. Typischerweise werden hierzu fluorierte Polymere, idealerweise PTFE eingesetzt, da diese eine besonders hohe Tendenz haben, negative Ladungen aufzunehmen und zu speichern (negatives Ende der tribologischen Reihe). Elektrospinning ist zur Herstellung von Nanofasern mit Elektreteigenschaften geeignet, da durch das eingesetzte elektrische Feld Ladungen direkt auf das Vlies aufgebracht werden. US8801998B (korrespondierend zu EP2557206B1), beschreibt beispielsweise ein Elektret für Filteranwendungen aus elektrogesponnenen PU-Fasern, die mit PTFE Nanopartikeln ausgestattet sind.

Autoklavierbare bzw. sterilisierbare Filtermedien setzen eine entsprechende Stabilität des Filtermediums gegenüber Temperatur oder ionisierender Strahlung voraus.

Dementsprechend können hierfür keine Standardkunststoffe wie Polyester oder Polypropylen eingesetzt werden, sondern es sind spezielle, hochschmelzende Thermoplaste wie Polyimid (PI) oder Polyetherimid (PEI) notwendig. Das resultierende eingeschränkte Schmelz- und Löslichkeitsverhalten dieser Thermoplaste macht

den Einsatz für Spinnverfahren aufwändig. Demgegenüber stehen Siliconelastomere, bei denen es sich um temperatur- oder UV-vernetzbare Systeme handelt. Vor dem Vernetzen sind die Basiskomponenten typischerweise sowohl löslich in den meisten aprotischen Lösungsmitteln als auch, bedingt durch die meist scherverdünnenden Eigenschaften, pumpbar und somit gut prozessierbar. Nach dem Vernetzungsschritt zeichnen sich Siliconelastomere durch eine hohe mechanische Flexibilität und Stabilität gegenüber Temperatur- und Strahlungseinwirkung aus. Zudem zeichnen sich Silicone, die am negativen Ende der Triboelektrischen Reihe zu finden sind, durch eine besonders hohe Elektronenaffinität an der Materialoberfläche aus und können daher gut als Elektret fungieren.

Auch das Elektrospinnen von Siliconen ist im Stand der Technik bekannt und erfolgt typischerweise aus einem organischen Lösungsmittel. Um der Spinnlösung die notwendige Viskoelastizität zu verleihen, damit sich während des Elektrospinnens homogene Fasern ausbilden, ist es Stand der Technik, der Spinnlösung höhermolekulare, hydrophile Polymere als Verdicker zuzusetzen. Beispielsweise wird gemäß CN109868559 eine vernetzbare Siliconzusammensetzung (aus Polymethylhydrogensiloxan, $(DVi)_4$ und H_2PtCl_6) in Anwesenheit von Polyvinylpyrrolidon (PVP) aus Ethanol erfolgreich elektroversponnen. Alternativ dazu eignen sich Silicone für coaxiale Elektrospinnprozesse, wobei diese, ohne vorheriges Mischen, zusammen mit nichtmischbaren, meist hydrophilen Polymeren elektrogesponnen werden, so dass Kern-Mantel Fasern erhalten werden. Das äußere Mantel-Polymer dient als Templat für die Ausbildung von Fasern.

Nachteilig bei solchen Spinnlösungen, insbesondere wenn es um Elektrospinning im industriellen Maßstab geht, ist der für den

Anwender hinsichtlich des Arbeits- und Umweltschutzes hohe Kostenaufwand. Da organische Lösungsmittel häufig einen niedrigen Flammpunkt haben, ist hier der Explosionsschutz zu beachten. Den Spinnlösungen können daher zwar auch nicht brennbare organische Lösungsmittel wie Chloroform oder Lösungsmittel mit hohem Flammpunkt wie DMF zugesetzt werden, diese sind aber aus Sicht des Gesundheits- und Umweltschutzes besonders kritisch zu betrachten.

Wasserunlösliche Polymere können auch in Form von wässrigen Dispersionen elektroversponnen werden, wie im Stand-der-Technik bspw. in US2011148004A (= korrespondierend zu EP2222902A2) und US2008261043A (=korrespondierend zu EP1856312A1) für dispergierte Polymere (Latices) hinreichend beschrieben ist. Typischerweise werden die wasserunlöslichen Polymerpartikel mithilfe eines Emulgators stabilisiert. Zudem kommt ein als Verdicker wirkendes, wasserlösliches Polymer, als so genanntes Templatpolymer, zum Einsatz. Dies hilft die Faserbildung aus der kollodialen Polymerdispersion (Elektrospinning) gegenüber einem Versprühen (Elektrospraying) zu begünstigen.

Das Verspinnen von Silicondispersionen mittels Elektrospinning wird in US2011165811A (=korrespondierend zu WO2010025381A2) beschrieben, wobei das Elektrospinning von dispergierten vorvernetzten Siliconelastomerpartikeln in Anwesenheit von Polyethylenoxid (=PEO) als Verdickungsmittel beschrieben ist. Die vorvernetzten Siliconelastomerpartikel werden während bzw. nach dem Elektrospinnen kondensationsvernetzend ausgehärtet. Berichtet werden Fasern mit sphärischen Defekten, die auf die vorvernetzten Partikel in der Dispersion zurückzuführen sind. Nachteil der Kondensationsvernetzung von Silikonelastomeren sind insbesondere die gegenüber der Additionsvernetzung oder

radikalischen Vernetzung geringere Reaktionsgeschwindigkeit sowie die unvollständig ablaufende Reaktion, so dass ein Restsilanolgehalt im ausgehärteten Material unvermeidbar ist. Solche polaren OH-Gruppen können sich aber auf die Elektreteigenschaften des gesponnenen Materials negativ auswirken. Zudem geht die Kondensationsvernetzung von Siliconen mit einem Schrumpf einher und die in stöchiometrischen Mengen entstehenden Nebenprodukte (wie z.B. Wasser) können zu unerwünschter Porosität der Fasern führen. Die im Beispiel offenbarten Faserdurchmesser betragen 1 bis 5 µm, so dass mit diesem System keine Nanofasern erhalten werden. Da zudem kein Waschschritt offenbart wird, ist davon auszugehen, dass es sich nicht um reine Siliconfasern handelt.

Ein Problem beim Elektrospinnen aus wässriger Dispersion stellt die Trocknung des Faservlieses dar. Beim Entfernen des Wassers beispielsweise durch thermische Trocknung oder Trocknung bei reduziertem Druck führt der dabei auftretende kapillare Krümmungsdruck zu einer Kompaktierung der Vliesstruktur und damit zu einem Verlust an Porosität. Dies kann zu schlechteren Anwendungseigenschaften solcher Vliese führen, beispielsweise einer Erhöhung des Druckabfalls beim Einsatz solcher Vliese als Filtermedium.

Die Kompaktierung der Vliesstruktur kann zwar durch Lösungsmittelaustausch des Wassers durch ein organisches Lösungsmittel mit niedrigerer Oberflächenspannung vermieden oder zumindest reduziert werden, der Einsatz organischer Lösungsmittel kann aber zur Quellung der Siliconnanofasern führen und auch im Hinblick auf Arbeitsschutz und Umweltschutz ist der Einsatz organischer Lösungsmittel kritisch zu bewerten.

Es besteht daher die Aufgabe Silicondispersionen zur Verfügung zu stellen, um sie in einem verbesserten Elektrospinnprozess einzusetzen, um Siliconnanofasern herzustellen, damit die o.g. Nachteile des Stand-der-Technik nicht mehr auftreten.

Völlig unerwartet zeigte sich, dass die vorliegende erfindungsgemäße Elektrospinn-Dispersion zusammen mit dem vorliegenden verbesserten erfindungsgemäßen Verfahren diese Aufgabe lösen konnte und damit die Herstellung eines Nanofaservlieses in einem Elektrospinn-Verfahren erlaubt, das gänzlich aus Silicon besteht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine

Elektrospinn-Dispersion enthaltend

(X) Wasser

(Y) mindestens ein Emulgator oder/und mindestens ein hydrophiles Polymer

(Z) mindestens eine Siliconelastomerzusammensetzung, welche ausgewählt wird aus additionsvernetzenden oder radikalisch vernetzenden Siliconelastomerzusammensetzungen

wobei die Summe der Mengen aus (Y) und (Z), die in der Elektrospinn-Dispersion eingesetzt wird, 4 bis 50 Gew.% beträgt.

Um die Seitenzahl der Beschreibung der vorliegenden Erfindung nicht zu umfangreich zu gestalten, werden im Folgenden nur die bevorzugten Ausführungsformen der einzelnen Merkmale aufgeführt. Der fachkundige Leser soll diese Art der Offenbarung aber explizit so verstehen, dass damit auch jede Kombination aus unterschiedlichen Bevorzugungsstufen explizit offenbart und explizit gewünscht ist.

Erfindungsgemäße Elektrospinn-Dispersion

Klarstellend wird hiermit definiert, dass es sich bei der erfindungsgemäßen Elektrospinn-Dispersion sowohl um eine Siliconemulsion als auch -suspension handeln kann. Verfahren zu deren Herstellung sind dem Fachmann seit langem aus dem Stand-der-Technik bekannt. Üblicherweise erfolgt die Herstellung durch einfaches Verrühren aller Bestandteile und ggf. anschließendes Homogenisieren mit Strahldispergatoren, Rotor-Stator-Homogenisatoren, Kolloidmühlen oder Hochdruckhomogenisatoren. Die bekannten Methoden sind auch geeignet zur Herstellung der erfindungsgemäßen Elektrospinn-Dispersion.

Die Summe der Mengen aus (Y) und (Z), die in der Elektrospinn-Dispersion eingesetzt wird, beträgt bevorzugt 8 bis 35 Gew.%.

In der erfindungsgemäßen Elektrospinn-Dispersion liegt das Verhältnis von (Z) zu (Y) üblicherweise zwischen 0,25 und 10,0, bevorzugt zwischen 0,5 und 8,0.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält (Y) mindestens ein hydrophiles Polymer. Dabei liegt in der erfindungsgemäßen Elektrospinn-Dispersion das Verhältnis von (Z) zu (Y) zwischen 0,25 und 4,0, bevorzugt 0,5 bis 3,0, besonders bevorzugt 0,8 bis 2,5.

Die erfindungsgemäße Elektrospinn-Dispersion enthält üblicherweise 50 bis 96 Gew.%, bevorzugt 60 bis 92 Gew.% Wasser (X). Die Komponenten (Z) und (Y) und die gegebenenfalls weiteren optionalen Komponenten (W) werden in solchen Mengen eingesetzt, dass sie sich zusammen mit dem Wasser (X) immer auf 100 Gew.% summieren.

Die erfindungsgemäße Elektrospinn-Dispersion zeigt eine monomodale Teilchengrößenverteilung in ihrer diskontinuierlichen Phase für D50 = 100 bis 1000 nm; bevorzugt für D50 = 150 bis 800 nm, und insbesondere bevorzugt für D50 = 150 bis 500 nm.

Die Methode zur Messung der Teilchengrößenverteilung wird weiter unten beschrieben.

Komponente (X)

Als Komponente (X) wird Wasser eingesetzt. Zur Vermeidung von möglichen Problemen durch Salzablagerungen beim späteren Spinnprozess, wird bevorzugt vollentsalztes Wasser verwendet.

Komponente (Y)

Als Komponente (Y) wird mindestens ein Emulgator oder/und mindestens ein hydrophiles Polymer eingesetzt.

Klarstellend: die Komponente (Y) kann somit sein:

- ein einzelner Emulgator (Y)
- eine Mischung mindestens zweier Emulgatoren (Y)
- ein einzelnes hydrophiles Polymer (Y)
- eine Mischung mindestens zweier hydrophiler Polymere (Y)
- Kombinationen dieser Ausführungsformen.

Die erfindungsgemäße Elektrospinn-Dispersion enthält bevorzugt 0,4 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt 4 bis 20 Gew.% (Y).

Hydrophiles Polymer (Y)

Bei dem hydrophilen Polymer kann es sich um ein Homopolymer, Copolymer, Blockpolymer, Pfropfcopolymer, Sternpolymer, hochverzweigtes Polymer, Dendrimer oder eine Mischung aus zwei oder mehreren der vorgenannten Polymertypen handeln. Geeignete wasserlösliche Polymere (Y) sind beispielsweise Polyvinylalkohol, Polyvinylformamid, Polyvinylamin, Polycarbonsäure (Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure), Polyacrylamid, Polyitaconsäure, Poly(2-hydroxyethylacrylat), Poly(N-isopropylacrylamid), Polysulfonsäure (z.B. Poly(2-acrylamido-2-methyl-1 - propanesulfonsäure), Polymethacrylamid, Polyalkylenoxiden (z.B. Polyethylenoxiden); Poly-N-vinylpyrrolidon; Hydroxymethylcellulosen; Hydroxyethylcellulosen; Hydroxypropylcellulosen; Carboxymethylcellulosen; Polymilchsäuren; Alginaten; Collagenen; Gelatine, Poly(ethylenimin), Polystyrolsulfonsäure. Ebenso sind Copolymere, Blockpolymere, Pfropfcopolymere, Sternpolymere, hochverzweigte Polymere oder Dendrimere möglich, die aus einer Kombination aus zwei oder mehr der vorstehend genannten Polymere bildenden Monomereinheiten aufgebaut sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das wasserlösliche Polymer ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Polyvinylalkohol, Polyethylenoxiden, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyvinylformamid. Besonders bevorzugt ist Polyvinylalkohol.

Bei Polyvinylalkoholen, die als Komponente (Y) eingesetzt werden, kann es sich um teilverseifte oder vollverseifte Polyvinylalkohole handeln, beispielsweise mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 100 Mol-%, insbesondere um teilverseifte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol-%, vorzugsweise 85 bis 92 Mol-%. Die Polyvinylalkohole haben eine Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von vorzugsweise 1 bis 130 mPas (Methode nach Höppler bei 20°C, DIN 53015). Bevorzugt sind

auch teilverseifte, hydrophob modifizierte Polyvinylalkohole, insbesondere mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von vorzugsweise 1 bis 130 mPas. Beispiele hierfür sind teilverseifte Copolymerisate von Vinylacetat mit hydrophoben Comonomeren wie Isopropenylacetat, Vinylpivalat, Vinylethylhexanoat, Vinylester von gesättigten alpha verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 oder 9 bis 11 C-Atomen, Di- alkylmaleinate und Dialkylfumarate wie Diisopropylmaleinat und Diisopropylfumarat, Vinylchlorid, Vinylalkylether wie Vinyl- butylether, Olefine wie Ethen und Decen. Der Anteil der hydrophoben Einheiten beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des teilverseiften Polyvinylalkohols. Es können auch Gemische der genannten Polyvinylalkohole eingesetzt werden.

Am meisten bevorzugt werden Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 85 bis 94 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung, von 3 bis 48 mPas (Methode nach Höppler bei 20°C, DIN 53015).

Emulgator (Y)

Klarstellend sei definiert, dass sich der Begriff Emulgator auf ober- und grenzflächenaktive Substanzen (auch als Tenside bekannt) bezieht, die typischerweise als Dispergierhilfsmittel eingesetzt werden, ungeachtet dessen, ob es sich im vorliegenden Fall bei der Elektrospinn-Dispersion tatsächlich um eine Emulsion oder um eine Suspension handelt.

Als Emulgator (Y) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Elektrospinn-Dispersionen können alle bisher im Stand-der-Technik bekannten, anionischen, nichtionischen, kationischen oder amphoteren Emulgatoren sowohl einzeln als auch als Mischungen mindestens zweier Emulgatoren verwendet werden, mit denen

wässrige Dispersionen, insbesondere wässrige Emulsionen von Organopolysiloxanen hergestellt werden.

Beispiele für anionische Emulgatoren (Y) sind:

1. Alkylsulfate, besonders solche mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- und Alkarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und 1 bis 40 Ethylenoxid (EO)- bzw. Propylenoxid(PO)einheiten.

2. Sulfonate, besonders Alkylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Tauride, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4 bis 15 C-Atomen; gegebenenfalls können diese Alkohole oder Alkylphenole auch mit 1 bis 40 EO-Einheiten ethoxyliert sein.

3. Alkali- und Ammoniumsalze von Carbonsäuren mit 8 bis 20 C-Atomen im Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylrest.

4. Phosphorsäureteilester und deren Alkali- und Ammoniumsalze, besonders Alkyl- und Alkarylphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im organischen Rest, Alkylether- bzw. Alkaryletherphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im Alkyl- bzw. Alkarylrest und 1 bis 40 EO-Einheiten.

Beispiele für nichtionische Emulgatoren (Y) sind:

6. Alkylpolyglycolether, vorzugsweise solche mit 3 bis 40 EO-Einheiten und Alkylresten von 8 bis 20 C-Atomen.

7. Alkylarylpolyglycolether, vorzugsweise solche mit 5 bis 40 EO-Einheiten und 8 bis 20 C-Atomen in den Alkyl- und Arylresten.

8. Ethylenoxid/Propylenoxid(EO/PO)-Blockcopolymere, vorzugsweise solche mit 8 bis 40 EO- bzw. PO-Einheiten.

9. Additionsprodukte von Alkylaminen mit Alkylresten von 8 bis 22 C-Atomen mit Ethylenoxid oder Propylenoxid.

10. Fettsäuren mit 6 bis 24 C-Atomen.

11. Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel R''-O-Z_O, worin R'' einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit im Mittel 8 - 24 C-Atomen und Z_O einen Oligoglykosidrest mit im Mittel o = 1 - 10 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Gemischen davon bedeutet.

12. Naturstoffe und deren Derivate, wie Lecithin, Lanolin, Saponine, Cellulose; Cellulosealkylether und Carboxyalkylcellulosen, deren Alkylgruppen jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatome besitzen.

13. Polare Gruppen, enthaltend insbesondere die Elemente O, N, C, S, P, Si, enthaltende lineare Organo(poly)siloxane, insbesondere solche mit Alkoxygruppen mit bis zu 24 C-Atomen und/oder bis zu 40 EO- und/oder PO-Gruppen.

Beispiele für kationische Emulgatoren (Y) sind:

14. Salze von primären, sekundären und tertiären Fettaminen mit 8 bis 24 C-Atomen mit Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäuren.

15. Quarternäre Alkyl- und Alkylbenzolammoniumsalze, insbesondere solche, deren Alkylgruppen 6 bis 24 C-Atome besitzen, insbesondere die Halogenide, Sulfate, Phosphate und Acetate.

16. Alkylpyridinium-, Alkylimidazolinium- und Alkyloxazoliniumsalze, insbesondere solche, deren Alkylkette bis zu 18 C-Atome besitzt, speziell die Halogenide, Sulfate, Phosphate und Acetate.

Als amphotere Emulgatoren (Y) eignen sich besonders:

17. Langkettig substituierte Aminosäuren, wie N-Alkyl-di-(aminoethyl-)glycin oder N-Alkyl-2-aminopropionsäuresalze.

18. Betaine, wie N-(3-Acylamidopropyl)-N,N-dimethylammoniumsalze mit einem C_8-C_{18}-Acylrest und Alkyl-imidazolium-Betaine oder quaternisierte Alkyl oder substituierte Alkylderivate des N,N-Dimethyl-Glycins.

Bevorzugt als Emulgatoren (Y) zur Herstellung für erfindungsgemäße Elektrospinn-Dispersionen werden ausgesucht aus der Gruppe der nichtionische Emulgatoren, insbesondere aus denen vorstehend unter 6. aufgeführten Alkylpolyglycolether.

Die Komponente (Y) kann aus einem der o.g. Emulgatoren (Y) oder aus einem Gemisch zweier oder mehrerer o.g. Emulgatoren (Y) bestehen, sie kann in reiner Form oder als Lösungen eines oder mehrerer Emulgatoren (Y) in Wasser oder organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

Siliconelastomerzusammensetzung (Z)

Die erfindungsgemäß eingesetzte Siliconelastomerzusammensetzung wird ausgewählt aus additionsvernetzenden oder radikalisch vernetzenden Siliconelastomerzusammensetzungen.

Die erfindungsgemäße Elektrospinn-Dispersion enthält bevorzugt 0,8 bis 45 Gew.%, besonders bevorzugt 5,0 bis 23 Gew.% (Z).

Additionsvernetzende Siliconelastomerzusammensetzung (Z)

Die in den erfindungsgemäßen additionsvernetzenden Siliconelastomerzusammensetzungen (Z) eingesetzten Verbindungen (A) und (B) bzw. (C) werden bekanntermaßen so gewählt, dass eine Vernetzung möglich ist. So weist beispielsweise Verbindung (A) mindestens zwei aliphatisch ungesättigte Reste auf und (B) mindestens drei Si-gebundene Wasserstoffatome, oder Verbindung (A) weist mindestens drei aliphatisch ungesättigte Reste auf und Siloxan (B) mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome, oder aber anstelle von Verbindung (A) und (B) wird Siloxan (C) eingesetzt, welches aliphatisch ungesättigte Reste und Si-gebundene Wasserstoffatome in den oben genannten Verhältnissen aufweist. Auch sind Mischungen aus (A) und (B) und (C) mit den oben genannten Verhältnissen von aliphatisch ungesättigten Resten und Si-gebundenen Wasserstoffatomen möglich.

Komponente (A)

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Siliconzusammensetzungen als Bestandteil (A) mindestens eine aliphatisch ungesättigte Organosiliciumverbindung, wobei alle bisher in additionsvernetzenden Zusammensetzungen verwendeten, aliphatisch ungesättigten Organosiliciumverbindungen eingesetzt werden können, wie beispielsweise Silicon-Blockcopolymere mit

Harnstoffsegmenten, Silicon-Blockcopolymere mit Amid-Segmenten und/oder Imid-Segmenten und/oder Ester-Amid-Segmenten und/oder Polystyrol-Segmenten und/oder Silarylen-Segmenten und/oder Carboran-Segmenten und Silicon-Pfropfcopolymere mit Ether-Gruppen.

Als Organosiliciumverbindungen (A), die Si-C-gebundene Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen, werden vorzugsweise lineare oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel (I)

$$R^4_aR^5_bSiO_{(4-a-b)/2} \qquad (I)$$

eingesetzt, wobei

R^4 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, ein von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien, organischen oder anorganischen Rest,

R^5 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden einen einwertigen, substituierten oder nicht substituierten, Si-C-gebundenen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens einer aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung,

a 0, 1, 2 oder 3 ist, und
b 0, 1 oder 2 ist

bedeutet, mit der Maßgabe, dass die Summe a + b kleiner oder gleich 3 ist und mindestens 2 Reste R^5 je Molekül vorliegen.

Bei Rest R^4 kann es sich um ein- oder mehrwertige Reste handeln, wobei die mehrwertigen Reste, wie beispielsweise bivalente, trivalente und tetravalente Reste, dann mehrere, wie

etwa zwei, drei oder vier, Siloxy-Einheiten der Formel (I) miteinander verbinden.

Weitere Beispiele für R^4 sind die einwertigen Reste -F, -Cl, -Br,-OR^6, -CN, -SCN, -NCO und Si-C-gebundene, substituierte oder nicht substituierte Kohlenwasserstoffreste, die mit Sauerstoffatomen oder der Gruppe -C(O)- unterbrochen sein können, sowie zweiwertige, beidseitig gemäß Formel (I) Si-gebundene Reste. Falls es sich bei Rest R^4 um Si-C-gebundene, substituierte Kohlenwasserstoffreste handelt, sind bevorzugte Substituenten Halogenatome, phosphorhaltige Reste, Cyanoreste, -OR^6, -NR^6-, -NR^6_2, -NR^6-C(O)-NR^6_2, -C(O)-NR^6_2, -C(O)R^6, -C(O)OR^6, -SO_2-Ph und -C_6F_5. Dabei bedeutet R^6 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und Ph gleich dem Phenylrest.

Beispiele für Reste R^4 sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest, Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste, Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest, Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste, und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α- und der ß-Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Reste R^4 sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2‘,2‘-

Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest, $-(CH_2)-N(R^6)C(O)NR^6_2$, $-(CH_2)_n-C(O)NR^6_2$, $-(CH_2)_o-C(O)R^6$, $-(CH_2)_o-C(O)OR^6$, $-(CH_2)_o-C(O)NR^6_2$, $-(CH_2)-C(O)-(CH_2)_pC(O)CH_3$, $-(CH_2)-O-CO-R^6$, $-(CH_2)-NR^6-(CH_2)_p-NR^6_2$, $-(CH_2)_o-O-(CH_2)_pCH(OH)CH_2OH$, $-(CH_2)_o(OCH_2CH_2)_pOR^6$, $-(CH_2)_o-SO_2-Ph$ und $-(CH_2)_o-O-C_6F_5$, wobei R^6 und Ph der oben dafür angegebenen Bedeutung entspricht und o und p gleiche oder verschiedene ganze Zahlen zwischen 0 und 10 bedeuten.

Beispiele für R^4 gleich zweiwertige, beidseitig gemäß Formel (I) Si-gebundene Reste sind solche, die sich von den voranstehend für Rest R^4 genannten einwertigen Beispielen dadurch ableiten, dass eine zusätzliche Bindung durch Substitution eines Wasserstoffatoms erfolgt, Beispiele für derartige Reste sind $-(CH_2)-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH(CH_3)-CH_2-$, $-C_6H_4-$, $-CH(Ph)-CH_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-(CH_2)_o-C_6H_4-(CH_2)_o-$, $-(CH_2)_o-C_6H_4-C_6H_4-(CH_2)_o-$, $-(CH_2O)_p$, $(CH_2CH_2O)_o$, $-(CH_2)_o-O_x-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O_x-(CH_2)_o-$, wobei x 0 oder 1 ist, und Ph, o und p die voranstehend genannte Bedeutung haben.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^4 um einen einwertigen, von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien, Si-C-gebundenen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um einen einwertigen, von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien, Si-C-gebundenen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methyl- oder Phenylrest.

Bei Rest R^5 aus Formel (I) kann es sich um beliebige, einer Anlagerungsreaktion (Hydrosilylierung) mit einer SiH-funktionellen Verbindung zugängliche Gruppen handeln.

Falls es sich bei Rest R^5 um Si-C-gebundene, substituierte Kohlenwasserstoffreste handelt, sind als Substituenten Halogenatome, Cyanoreste und $-OR^6$ bevorzugt, wobei R^6 die obengenannte Bedeutung hat.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^5 um Alkenyl- und Alkinylgruppen mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, wie Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, 1-Propenyl-, 5-Hexenyl-, Ethinyl-, Butadienyl-, Hexadienyl-, Cyclopentenyl-, Cyclopentadienyl-, Cyclohexenyl-, Vinylcyclohexylethyl-, Divinylcyclohexylethyl-, Norbornenyl-, Vinylphenyl- und Styrylreste, wobei Vinyl-, Allyl- und Hexenylreste besonders bevorzugt verwendet werden.

Das Molekulargewicht des Bestandteils (A) kann in weiten Grenzen variieren, etwa zwischen 10^2 und 10^6 g/mol. So kann es sich bei dem Bestandteil (A) beispielsweise um ein relativ niedermolekulares alkenylfunktionelles Oligosiloxan, wie 1,2-Divinyltetramethyldisiloxan, handeln, jedoch auch um ein über kettenständige oder endständige Si-gebundene Vinylgruppen verfügendes hochpolymeres Polydimethylsiloxan, z.B. mit einem Molekulargewicht von 10^5 g/mol (mittels NMR bestimmtes Zahlenmittel). Auch die Struktur der den Bestandteil (A) bildenden Moleküle ist nicht festgelegt; insbesondere kann die Struktur eines höhermolekularen, also oligomeren oder polymeren Siloxans linear, cyclisch, verzweigt oder auch harzartig, netzwerkartig sein. Lineare und cyclische Polysiloxane sind vorzugsweise aus Einheiten der Formel $R^4{}_3SiO_{1/2}$, $R^5R^4{}_2SiO_{1/2}$, $R^5R^4SiO_{1/2}$ und $R^4{}_2SiO_{2/2}$ zusammengesetzt, wobei R^4 und R^5 die vorstehend angegebene Bedeutung haben. Verzweigte und netzwerkartige Polysiloxane enthalten zusätzlich trifunktionelle und/oder tetrafunktionelle Einheiten, wobei solche der Formeln $R^4SiO_{3/2}$, $R^5SiO_{3/2}$ und $SiO_{4/2}$ bevorzugt sind. Selbstverständlich können auch Mischungen

unterschiedlicher, den Kriterien des Bestandteils (A) genügender Siloxane eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt als Komponente (A) ist die Verwendung vinylfunktioneller, im Wesentlichen linearer Polydiorganosiloxane mit einer Viskosität von 0,1 bis 800.000 mPa·s, besonders bevorzugt von 0,1 bis 200.000 mPa·s, jeweils bei 25°C, gemessen nach DIN EN ISO 3219: 1994 und DIN 53019 mittels eines kalibrierten Rheometers mit einem Kegel-Platte-System, Kegel CP50-2 mit einem Öffnungswinkel von 2° und einer Scherrate von 0,1 s^{-1}.

Komponente (B)

Als Organosiliciumverbindungen (B) können alle hydrogenfunktionellen Organosiliciumverbindungen eingesetzt werden, die auch bisher in additionsvernetzbaren Zusammensetzungen eingesetzt worden sind.

Als Organopolysiloxane (B), die Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen, werden vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel (III)

$$R^4_cH_dSiO_{(4-c-d)/2} \qquad (III)$$

eingesetzt, wobei

R^4 die oben angegebene Bedeutung hat,
c 0,1 2 oder 3 ist und
d 0, 1 oder 2 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe von c + d kleiner oder gleich 3 ist und mindestens zwei Si gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäß eingesetzte Organopolysiloxan (B) Si-gebundenen Wasserstoff im Bereich von 0,04 bis 1,7 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Organopolysiloxans (B).

Das Molekulargewicht des Bestandteils (B) kann ebenfalls in weiten Grenzen variieren, etwa zwischen 10^2 und 10^6 g/mol. So kann es sich bei dem Bestandteil (B) beispielsweise um ein relativ niedermolekulares SiH-funktionelles Oligosiloxan, wie Tetramethyldisiloxan, handeln, jedoch auch um ein über kettenständig oder endständig SiH-Gruppen verfügendes hochpolymeres Polydimethylsiloxan oder ein SiH-Gruppen aufweisendes Siliconharz.

Auch die Struktur der den Bestandteil (B) bildenden Moleküle ist nicht festgelegt; insbesondere kann die Struktur eines höhermolekularen, also oligomeren oder polymeren SiH-haltigen Siloxans linear, cyclisch, verzweigt oder auch harzartig, netzwerkartig sein. Lineare und cyclische Polysiloxane (B) sind vorzugsweise aus Einheiten der Formel $R^4{}_3SiO_{1/2}$, $HR^4{}_2SiO_{1/2}$, $HR^4SiO_{2/2}$ und $R^4{}_2SiO_{2/2}$ zusammengesetzt, wobei R^4 die vorstehend angegebene Bedeutung hat. Verzweigte und netzwerkartige Polysiloxane enthalten zusätzlich trifunktionelle und/oder tetrafunktionelle Einheiten, wobei solche der Formeln $R^4SiO_{3/2}$, $HSiO_{3/2}$ und $SiO_{4/2}$ bevorzugt sind, wobei R^4 die vorstehend angegebene Bedeutung hat.

Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher, den Kriterien des Bestandteils (B) genügender Siloxane eingesetzt werden. Insbesondere können die den Bestandteil (B) bildenden Moleküle zusätzlich zu den obligaten SiH-Gruppen ggf. zugleich auch aliphatisch ungesättigte Gruppen enthalten.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung niedermolekularer SiH-funktioneller Verbindungen wie Tetrakis(dimethylsiloxy)silan und Tetramethylcyclotetrasiloxan, sowie höhermolekularer, SiH-haltiger Siloxane, wie Poly(hydrogenmethyl)siloxan und Poly(dimethylhydrogenmethyl)siloxan mit einer Viskosität bei 25°C von 10 bis 20.000 mPa·s, gemessen nach DIN EN ISO 3219: 1994 und DIN 53019 mittels eines kalibrierten Rheometers mit einem Kegel-Platte-System, Kegel CP50-2 mit einem Öffnungswinkel von 2° und einer Scherrate von 0,1 s^{-1}, oder analoge SiH-haltige Verbindungen, bei denen ein Teil der Methylgruppen durch 3,3,3-Trifluorpropyl- oder Phenylgruppen ersetzt ist.

Bestandteil (B) ist vorzugsweise in einer solchen Menge in den erfindungsgemäßen vernetzbaren Siliconzusammensetzungen enthalten, dass das Molverhältnis von SiH-Gruppen zu aliphatisch ungesättigten Gruppen aus (A) bei 0,1 bis 20, besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 2,0 liegt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Komponenten (A) und (B) sind handelsübliche Produkte bzw. nach gängigen Verfahren herstellbar.

Anstelle von Komponente (A) und (B) können die erfindungsgemäßen Siliconzusammensetzungen Organopolysiloxane (C), die gleichzeitig aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen und Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen, enthalten. Auch können die erfindungsgemäßen Siliconzusammensetzungen alle drei Komponenten (A), (B) und (C) enthalten.

Komponente (C)

Falls Siloxane (C) eingesetzt werden, handelt es sich vorzugsweise um solche aus Einheiten der allgemeinen Formeln (IV), (V) und (VI)

$R^4_fSiO_{4/2}$ (IV)

$R^4_gR^5SiO_{3-g/2}$ (V)

$R^4_hHSiO_{3-h/2}$ (VI)

wobei

R^4 und R^5 die oben dafür angegebene Bedeutung haben
f 0, 1, 2 oder 3 ist,
g 0, 1 oder 2 ist und
h 0, 1 oder 2 ist,

mit der Maßgabe, dass je Molekül mindestens zwei Reste R^5 und mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome vorliegen.

Beispiele für Organopolysiloxane (C) sind solche aus $SiO_{4/2}$, $R^4_3SiO_{1/2}$-, $R^4_2R^5SiO_{1/2}$- und $R^4_2HSiO_{1/2}$- Einheiten, sogenannte MQ-Harze, wobei diese Harze zusätzlich $R^4SiO_{3/2}$- und R^4_2SiO-Einheiten enthalten können, sowie lineare Organopolysiloxane im Wesentlichen bestehend aus $R^4_2R^5SiO_{1/2}$-, R^4_2SiO- und R^4HSiO-Einheiten mit R^4 und R^5 gleich der obengenannten Bedeutung.

Die Organopolysiloxane (C) besitzen vorzugsweise eine durchschnittliche Viskosität von 0,01 bis 800.000 Pa·s, besonders bevorzugt 0,1 bis 200.000 Pa·s jeweils bei 25°C, gemessen nach DIN EN ISO 3219: 1994 und DIN 53019 mittels eines kalibrierten Rheometers mit einem Kegel-Platte-System, Kegel CP50-2 mit einem Öffnungswinkel von 2° und einer Scherrate von 0,1 s^{-1}.

Organopolysiloxane (C) sind kommerziell erhältlich oder nach gängigen Methoden herstellbar.

Die erfindungsgemäße additionsvernetzende Siliconelastomerzusammensetzung (Z) enthält üblicherweise 30-95 Gew.%, bevorzugt 30-80 Gew.% und besonders bevorzugt 35-70 Gew.% (A), basierend auf der Gesamtmasse der additionsvernetzenden Siliconelastomerzusammensetzung (Z).

Die erfindungsgemäße additionsvernetzende Siliconelastomerzusammensetzung (Z) enthält üblicherweise 0,1 - 60 Gew.%, bevorzugt 0,5-50 Gew.% und besonders bevorzugt 1-40 Gew.% (B), basierend auf der Gesamtmasse der additionsvernetzenden Siliconelastomerzusammensetzung.

Falls die erfindungsgemäße additionsvernetzende Siliconelastomerzusammensetzung (Z) die Komponente (C) enthält, sind üblicherweise 30-95 Gew.%, bevorzugt 30-80 Gew.%, besonders bevorzugt 40-70 Gew.% (C) in der Formulierung enthalten, basierend auf der Gesamtmasse der additionsvernetzenden Siliconelastomerzusammensetzung (Z).

Komponente (D)

Als Hydrosilylierungskatalysator (D) können alle dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren verwendet werden. Komponente (D) kann ein Platingruppenmetall sein, beispielsweise Platin, Rhodium, Ruthenium, Palladium, Osmium oder Iridium, eine metallorganische Verbindung oder eine Kombination davon. Beispiele für Komponente (D) sind Verbindungen wie Hexachloroplatin(IV)-säure, Platindichlorid, Platinacetylacetonat und Komplexe der besagten Verbindungen, die in einer Matrix oder einer kernschalenartigen Struktur eingekapselt sind. Zu den Platinkomplexen mit niedrigem Molekulargewicht der Organopolysiloxane gehören 1,3-Diethenyl-1,1,3,3 - Tetramethyldisiloxan-Komplexe mit Platin. Weitere Beispiele sind Platinphosphitkomplexe, Platinphosphinkomplexe oder Alkylplatinkomplexe. Diese

Verbindungen können in einer Harzmatrix eingekapselt sein. Geeignete Hydrosilylierungskatalysatoren (D), sind auch solche welche durch elektromagnetische Strahlung (UV, UV-VIS, IR) aktiviert werden können. Solche Katalysatoren sind aus dem Stand-
5 der-Technik ebenfalls schon seit langem bekannt. Beispiele hierfür sind (η-Diolefin)(σ-aryl)-Platinkomplexe (bspw. beschrieben in US6046250 korrespondierend zu EP0561919B1), Pt(II)-β-diketonatkomplexe (bspw. beschrieben in CA2014996A korrespondierend zu EP0398701B1) und (η^5-Cyclopentadie-
10 nyl)tri(σ-alkyl)Platin(IV)-Komplexe (bspw. beschrieben in US6376569 korrespondierend zu EP0561893B1) und MeCpPtMe3 sowie die sich davon durch Substitution der am Platin befindlichen Gruppen ableitenden Komplexe (bspw. beschrieben in US6127446 korrespondierend zu EP1803728B1).

15

Die Konzentration von Komponente (D) in der additionsvernetzenden Siliconelastomerzusammensetzung (Z) ist zum Katalysieren der Hydrosilylierungsreaktion der Komponenten (A) und (B) bei Einwirkung ausreichend, um die hier in dem beschriebenen Ver-
20 fahren erforderliche Wärme zu erzeugen. Die Menge an Komponente (D) kann zwischen 0,1 und 1000 Teile pro Million (ppm), 0,5 und 100 ppm oder 1 und 50 ppm des Platingruppenmetalls betragen, je nach Gesamtgewicht der Komponenten. Die Härtungsrate kann gering sein, wenn der Bestandteil des Platingruppenmetalls bei
25 unter 1 ppm liegt. Die Verwendung von mehr als 100 ppm des Platingruppenmetalls ist unwirtschaftlich oder kann die Stabilität der Kleberformulierung verringern.

Bevorzugt wird bei 2K-Systemen der Karstedt Katalysator (=Pla-
30 tin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplex) eingesetzt. Bei 1K-Systmen werden bevorzugt Platin-Phosphitkomplexe

eingesetzt, wie sie beispielsweise offenbart werden in US2009088524A korrespondierend zu EP2050768A.

Komponente (E)

Als Komponente (E) können Füllstoffe wie pyrogene oder gefällte Kieselsäure, oder harzartige, also dreidimensional vernetzte Polyorganosiloxane, die von (A), (B) und (C) verschieden sind, eingesetzt werden. Bevorzugt werden verstärkende Füllstoffe wie pyrogene oder gefällte Kieselsäuren mit BET-Oberflächen zwischen 50 m^2/g und 400 m^2/g, wobei pyrogene und gefällte Kieselsäuren mit BET-Oberflächen von zwischen 100 m^2/g und 300 m^2/g besonders bevorzugt eingesetzt werden. Die genannten Kieselsäurefüllstoffe können hydrophilen Charakter haben oder nach bekannten Verfahren hydrophobiert sein.

Bevorzugt werden oberflächenbehandelte Kieselsäuren (E) eingesetzt. Die Oberflächenbehandlung wird, durch die im Stand der Technik bekannten Verfahren zur Hydrophobierung feinteiliger Füllstoffe, erzielt.

Bevorzugte Füllstoffe (E) weisen infolge einer Oberflächenbehandlung einen Kohlenstoffgehalt von mindestens 0,01 bis maximal 20 Gew.%, bevorzugt zwischen 0.1 und 10 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 bis 5 Gew.% auf. Besonders bevorzugt sind vernetzbare additionsvernetzende Siliconelastomerzusammensetzungen (Z) die dadurch gekennzeichnet sind, dass der Füllstoff (E) eine oberflächenbehandelte Kieselsäure, aufweisend 0,01 bis 2 Gew.% Si-gebundene, aliphatisch ungesättigte Gruppen bedeutet. Beispielsweise handelt es sich bei diesen um Si-gebundene Vinylgruppen.

Die ebenfalls bevorzugt als Bestandteil (E) dreidimensional vernetzten Polyorganosiloxane, die von (A), (B) und (C) verschieden sind, sind sogenannte Organosiloxanharze die aufgebaut sind aus Einheiten der allgemeinen Formeln (VII), (VIII), (IX) und (X)

$R_3SiO_{1/2}$	M-Einheit (VII),
$R_2SiO_{2/2}$	D-Einheit (VIII),
$RSiO_{3/2}$	T-Einheit (IX),
$SiO_{4/2}$	Q-Einheit (X),

in denen

R ausgewählt wird aus $\mathbf{R^1}$, $\mathbf{R^2}$, OH und $O\mathbf{R^2}$,

und mit der Maßgabe, dass
mindestens 20 Mol-% der Einheiten ausgewählt werden aus Einheiten der allgemeinen Formeln (IX) und (X), sowie
höchstens 2 Gew.-% der Reste **R** ein OH sind.

Bei $\mathbf{R^1}$ handelt es sich um gleiche oder unabhängig voneinander verschiedene einwertige organofunktionelle Kohlenwasserstoffreste, ungesättigte Kohlenwasserstoffreste oder einen Wasserstoffrest, wobei der Rest $\mathbf{R^1}$ über ein Kohlenstoffatom an das Siliziumatom gebunden vorliegt, bzw. der Wasserstoffrest direkt an das Siliziumatom gebunden ist. Bevorzugt handelt es sich bei $\mathbf{R^1}$ um eine Alkenylgruppe oder den Wasserstoffrest. Besonders bevorzugt ist als $\mathbf{R^1}$ die Vinylgruppe.

Bei $\mathbf{R^2}$ handelt es sich um gleiche oder unabhängig voneinander verschiedene einwertige Kohlenwasserstoffreste (Alkyl, Aryl, Aralkyl).

Beispiele für unsubstituierte Reste R^2 sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl-, Allyl-, n-5-Hexenyl-, 4-Vinylcyclohexyl- und der 3-Norbornenylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, 4-Ethylcyclohexyl-, Cycloheptylreste, Norbornylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Biphenylyl-, Naphthylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste und Ethylphenylreste; Aralkylreste, wie der Benzylrest, der alpha- und der ß-Phenylethylrest. Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffreste als Reste R^2 sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie der Chlormethyl-, 3-Chlorpropyl-, 3-Brompropyl, 3,3,3-Trifluorpropyl und 5,5,5,4,4,3,3-Heptafluorpentylrest sowie der Chlorphenyl-, Dichlorphenyl- und Trifluortolylrest.

R^2 weist vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Insbesondere bevorzugt sind Methyl und Phenyl.

Die bevorzugten Reste **R** sind Methyl, Ethyl, Phenyl und Vinyl.

Diese Organosiloxanharze (E) enthalten vorzugsweise mindestens 30 Mol-%, insbesondere mindestens 40 Mol-% und vorzugsweise höchstens 80 Mol-%, insbesondere höchstens 70 Mol-% Einheiten der allgemeinen Formeln (IX) und (X).

Diese Organosiloxanharze (E) sind vorzugsweise MQ-Siliconharze (MQ), welche mindestens 80 Mol-% Einheiten, vorzugsweise mindestens 95 Mol-%, insbesondere mindestens 97 Mol-% Einheiten

der allgemeinen Formeln (VII) und (X) enthalten. Das durchschnittliche Verhältnis der Einheiten der allgemeinen Formeln (VII) zu (X) beträgt vorzugsweise mindestens 0,25, insbesondere mindestens 0,5 und vorzugsweise 2, besonders bevorzugt höchstens 1,5.

Vorzugsweise bedeuten höchstens 1 Gew.-%, insbesondere höchstens 0,5 Gew.-% der Reste **R** ein OH.

Vorzugsweise bedeuten mindestens 0,01 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 0,05 Mol-%, und vorzugsweise höchstens 8 Mol-%, insbesondere höchstens 5 Mol-% der Reste **R** eine $\mathbf{R^1}$.

Das durchschnittliche Molekulargewicht Mn der Organosiloxanharze (E) beträgt vorzugsweise mindestens 200 g/mol, insbesondere mindestens 1000 g/mol und vorzugsweise höchstens 100000 g/mol, insbesondere höchstens 20000 g/mol.

In der erfindungsgemäßen additionsvernetzenden Siliconzusammensetzung (Z) wird der Bestandteil (E) bevorzugt als einzelne oder ebenfalls bevorzugt als eine Mischung mehrerer feinteiliger Füllstoffe verwendet.

Die erfindungsgemäße additionsvernetzende Siliconelastomerzusammensetzung (Z) enthält bevorzugt 0 bis 45 Gew.% (E), besonders bevorzugt 0-35 Gew.% (E).

Die erfindungsgemäßen additionsvernetzenden Siliconzusammensetzungen können optional alle weiteren Zusatzstoffe enthalten, die dem Fachmann für additionsvernetzbaren Zusammensetzungen aus dem Stand der Technik bekannt sind. Diese Zusätze können z.B. rheologische Additive, Inhibitoren, Lichtschutzmittel,

flammabweisend machende Mittel, Dispergierhilfsmittel, Hitzestabilisatoren usw. sein.

Klarstellend sei angemerkt, dass die eingesetzten Mengen jeder einzelnen Komponente der Siliconelastomerzusammensetzung (Z) so gewählt werden, dass sie sich in Summe immer auf 100 Gew.% addieren.

Radikalisch vernetzende Siliconelastomerzusammensetzung (Z)

Radikalisch vernetzende Siliconelastomerzusammensetzungen sind dem Fachmann seit langem aus dem Stand-der-Technik bekannt. Bevorzugt werden peroxidisch-vernetzende Siliconelastomerzusammensetzungen: Diese enthalten im einfachsten Fall wenigstens ein Organopolysiloxan mit mindestens 2 vernetzungsfähigen Gruppen pro Molekül wie beispielsweise Methyl- oder Vinylgruppen und wenigstens ein geeignetes organisches Peroxid als Katalysator. Beispiele für geeignete organische Peroxide sind Acylperoxide, wie Dibenzoylperoxid, Bis-(4-chlorbenzoyl)-peroxid, Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)-peroxid und Bis-(4-methylbenzoyl)-peroxid; Alkylperoxide und Arylperoxide, wie Di-tert.-butylperoxid, 2,5-Bis-(tert.-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan, Dicumylperoxid und 1,3-Bis-(tert.-butylperoxy-isopropyl)-benzol; Perketale, wie 1,1-Bis-(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan; Perester, wie Diacetylperoxydicarbonat, tert.-Butylperbenzoat, Tert.-butylperoxy-isopropylcarbonat, Tert.-butylperoxy-isononanoat, Dicyclohexylperoxydicarbonat und 2,5-Dimethyl-hexan-2,5-diperbenzoat. Es kann eine Art von organischem Peroxid, es kann auch ein Gemisch von mindestens zwei verschiedenen Arten von organischen Peroxiden eingesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße radikalisch vernetzende

Siliconelastomerzusammensetzung (Z) mindestens eine aliphatisch ungesättigte Organosiliciumverbindung (A) sowie einen Photoinitiator.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die radikalisch vernetzende Siliconelastomerzusammensetzung (Z) zusätzlich mindestens ein Mercaptoalkyl-funktionelles Polydiorganosiloxan (M) der allgemeinen Formel (XI):

$$R^7R^8R^9SiO-[SiR^{10}R^{11}-O]_y-[SiR^{12}R^{13}-O]_z-SiR^7R^8R^9 \quad (XI)$$

wobei
R^{12} ausgewählt wird aus Mercaptomethyl, Mercaptoethyl, Mercaptopropyl,
R^{10}, R^{11}, R^8, R^9 und R^{13} unabhängig voneinander ausgewählt werden aus C1-C20-Kohlenwasserstoffresten (Alkyl+Aryl), und
R^7, entweder ausgewählt wird aus Mercaptomethyl, Mercaptoethyl, Mercaptopropyl oder aus einem C1-C20-Kohlenwasserstoffrest (alkyl+aryl),
und y = 1 – 200 und z = 1 – 20 bedeuten.

Alternativ zu (A) oder (M) oder zusätzlich zu (A) und (M), kann auch mindestens ein gemischt funktionalisiertes Mercaptoalkyl-funktionelles Polydiorganosiloxan (N) eingesetzt werden mit der allgemeinen Formel (XII)

$$R^{14}R^8R^9SiO-[SiR^{10}R^{11}-O]_y-[SiR^{15}R^{13}-O]_z-SiR^{14}R^8R^9 \quad (XII)$$

wobei R^{14} und R^{15} ausgewählt werden aus der Gruppe enthaltend
-Schwefel-freie Alkenyl- und Alkinylgruppen mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen und
-Mercaptomethyl, Mercaptoethyl und Mercaptopropyl,

wobei R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, y und z die oben genannte Bedeutung tragen,
mit der Maßgabe, dass wenn R^{14} eine Schwefel-haltige Gruppe ist, R^{15} eine Schwefel-freie Gruppe sein muss bzw. wenn R^{14} eine Schwefel-freie Gruppe ist, R^{15} eine Schwefel-haltige Gruppe sein muss.
Die radikalisch vernetzende Silconelastomerzusammensetzung (Z) kann zudem auch oben genannte Komponenten (E) enthalten.

Weitere optionale Komponenten (W)

Die erfindungsgemäßen Elektrospinn-Dispersionen können gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe, enthalten. Beispiele für solche Bestandteile sind Salze, pH-Regulierungsmittel, Schauminhibitoren, Verdicker und/oder Schutzkolloide, Konservierungsmittel, Desinfektionsmittel, Netzmittel, Korrosionsinhibitoren, Farbstoffe, Duftstoffe oder deren Mischungen. Werden gezielt Salze zugegeben, so dienen diese als Leitsalze, um somit die Elektrospinnbarkeit der Elektrospinn-Dispersion sicherzustellen oder zu verbessern. Solche Leitsalze eignen sich zur definierten Einstellung der elektrischen Leitfähigkeit und sind in der elektrochemischen Industrie seit langem bekannt. Insbesondere kann es sich bei diesen Leitsalzen um anorganische-, organische Salze oder deren Mischungen handeln. Bevorzugt als Leitsalz werden thermisch labile Salze wie beispielsweise Pyridiniumformiat und Ammoniumformiat eingesetzt. Wenn Komponenten (W) eingesetzt werden, so werden diese vorzugsweise zunächst einer der Komponenten (X) oder (Y) zugegeben, besonders bevorzugt dem Wasser (X).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Vliesen bei dem

in einem ersten Schritt zunächst durch Vermischen aller erfindungsgemäßen Komponenten, die erfindungsgemäße Elektrospinn-Dispersion hergestellt wird,

in einem zweiten Schritt aus dieser Elektrospinn-Dispersion mittels Elektrospinning ein Vlies aus Fasern hergestellt wird, wobei die Vernetzung der Siliconzusammensetzung (Z) thermisch oder mittels elektromagnetischer Strahlung gestartet oder nicht gestartet wird,

in einem dritten Schritt die Vernetzung der Siliconzusammensetzung (Z) thermisch oder mittels elektromagnetischer Strahlung komplett ausgehärtet wird,

in einem vierten Schritt mindestens einmal das Auswaschen von (Y) aus dem Vlies mit mindestens einem protischen polaren Lösungsmittel (i) erfolgt,

in einem fünften Schritt die Trocknung des gewaschenen Vlieses mittels Sublimation erfolgt.

Zweiter Schritt:

Die Fasern des so hergestellten Vlieses haben bevorzugt einen Durchmesser kleiner 1 µm.

Vierter Schritt:

Dieser Schritt dient zur Entfernung der Komponente (Y). Um deren komplette Entfernung sicherzustellen, kann dieser Schritt einmal oder mehrmals wiederholt werden. Das hierzu verwendete protische polare Lösungsmittel (i) kann auch ein Gemisch (i) aus mindestens zwei (i) sein, welches 30 bis 100 Gew.% Wasser enthält. Bevorzugt enthält (i) 50 bis 100 Gew.%, besonders bevorzugt 85% bis 100 Gew% Wasser. Weitere Bestandteile von (i) können Alkohole wie Methanol, Ethanol und iso-Propanol oder oberflächenaktive Substanzen wie Tenside oder Emulgatoren sein.

Bevorzugt erfolgt der vierte Schritt unter Behandlung mit Ultraschall.

Fünfter Schritt

Es hat sich gezeigt, dass die Gefriertrocknung, also die Trocknung über Sublimation ein erfindungswesentlicher Schritt ist, bei der es nicht zu einer Kompaktierung der Vliesstruktur kommt und damit auch kein Verlust an Porosität auftritt.

Methoden und Vorrichtungen des schonenden Trocknens sind dem Fachmann seit langem bekannt und kommerziell verfügbar.

In diesem Schritt wird das gewaschene Vlies, welches noch mit (i) benetzt ist, bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes von (i) eingefroren. Anschließend wird (i) bei reduziertem Druck von 0,001 bis 800 mbar mittels Sublimation unter evtl. weiterer Kühlung des Vlieses unterhalb des Gefrierpunktes von (i) entfernt. Das Einfrieren erfolgt bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes von (i), bevorzugt mindestens 5°C, besonders bevorzugt mindestens 10 °C unterhalb des Gefrierpunktes von (i). Die Sublimation wird in einer bevorzugten Ausführungsform bei konstant reduziertem Druck mit aufsteigender Temperaturführung durchgeführt. Bevorzugt wird dazu das flächig ausgebreitete Vlies mit Wasser so überschichtet, dass das Vlies gerade vollständig bedeckt ist, eingefroren und anschließend bei konstant reduziertem Druck mit aufsteigender Temperaturführung getrocknet. Bevorzugt ist der Unterdruck im Bereich von 0,01 bis 500 mbar. Bevorzugt beginnt die aufsteigende Temperaturführung bei einer Temperatur unterhalb des Gefrierpunktes von Wasser, besonders bevorzugt in einem Bereich von -10 °C bis -50 °C. Der Endpunkt der aufsteigenden Temperaturführung liegt oberhalb des Gefrierpunktes von Wasser, bevorzugt in einem Bereich von 0 °C bis 50 °C und besonders bevorzugt in einem Bereich von 5 bis 25 °C. Bevorzugt erfolgt die Temperaturerhöhung in Form einer

Temperaturtreppe, d.h. stufenweise. Bevorzugt erfolgt die Erhöhung in Stufen von 5 bis 10 °C. Die Haltezeit einer Temperaturstufe liegt im Bereich von 0,1 bis 24 h, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 10 h.

Der mögliche Start der Vernetzung im zweiten Schritt und die komplette Aushärtung im dritten Schritt der Siliconzusammensetzung (Z), erfolgt vorzugsweise thermisch, vorzugsweise bei 20°C bis 250°C, bevorzugt bei mindestens 50°C, insbesondere bei mindestens 100°C, bevorzugt bei 120-210°C. Die thermische Aushärtung erfolgt beispielsweise durch einen beheizbaren Kollektor, mittels Infrarotstrahlung der Wellenlänge 780 nm bis 1 mm oder mittels eines Ofens.

Erfolgt die Vernetzung durch Bestrahlung, erfolgt dies mit Licht der Wellenlänge 230-450 nm bevorzugt mindestens 1 Sekunde, besonders bevorzugt mindestens 5 Sekunden und bevorzugt höchstens 500 Sekunden, besonders bevorzugt höchstens 240 Sekunden.

Erfolgt die Vernetzung der Fasern mit Photoinitiatoren, so dauert die Bestrahlung mit Licht bevorzugt mindestens 1 Sekunde, besonders bevorzugt mindestens 5 Sekunden und bevorzugt höchstens 500 Sekunden, besonders bevorzugt höchstens 240 Sekunden.

Die Vernetzung mit Photoinitiatoren kann unter Schutzgas wie z. B. N_2 oder Ar oder unter Luft erfolgen.

Die bestrahlten Fasern werden nach der Bestrahlung mit Licht optional thermisch nachbehandelt, und dann vorzugsweise höchstens 1 Stunde, besonders bevorzugt höchstens 10 Minuten, insbesondere höchstens 5 Minuten erwärmt, um sie auszuhärten.

Besonders bevorzugt erfolgt die Vernetzung mit Licht der Wellenlänge 230-450 nm, insbesondere bei 254 bis 450 nm.

Dem Fachmann ist bekannt, dass die zur Vernetzung der Siliconzusammmensetzung (Z) zugrundeliegende Reaktion zumindest teilweise während des Elektrospinnprozesses ablaufen kann. Dies kann insbesondere durch Aufheizen der Umgebungsluft oder Bestrahlung mit IR- oder UV-Strahlung während des Elektrospinnens gezielt herbeigeführt werden. Denkbar ist aber auch eine zeitlich versetzte Vernetzung der Siliconzusammensetzung, so dass der dritte Schritt getrennt vom zweiten Schritt und im Anschluss daran durchgeführt wird.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten, vernetzten, erfindungsgemäßen Vliese.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der vernetzten, erfindungsgemäßen Vliese, als Beschichtung dreidimensionaler Gebilde, in Wundpflastern, in Verpackungsmaterialien. Weiterhin auch in Filtern und Membranen.

Die erfindungsgemäßen Vliese eigenen sich als Beschichtung für dreidimensionale Gebilde um deren Oberflächeneigenschaften im Hinblick auf z.B. Schall- oder Wärmedämmung, Stoßdämpfung zu verändern. Die bei der Beschichtung erreichbare Atmungsaktivität kann dabei eine erwünschte zusätzliche Eigenschaft darstellen. Bevorzugt werden Gehäuse, Baustoffe oder Textilien mit den erfindungsgemäßen Vliesen beschichtet oder laminiert.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Vliese auch bevorzugt in Wundpflastern eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Vliese können auch als bakteriophobe und/oder antimikrobielle Beschichtung verwendet werden.

Ebenfalls bevorzugt ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Vliese in Verpackungsmaterialien insbesondere bei der Verpackung von Lebensmitteln. Die erfindungsgemäßen Vliese eignen sich auch als Beschichtung von Behältern zur Aufbewahrung von Flüssigkeiten, so dass die Behälter vollständig entleert werden können.

Die erfindungsgemäßen Vliese lassen sich besonderes bevorzugt ebenfalls in Bekleidungsstücken, wie z.B. in Jacken, Handschuhen, Mützen oder Schuhen, oder als Dachbahnen verwenden. Die erfindungsgemäßen Vliese sind dabei wasserabweisend und atmungsaktiv.

Die erfindungsgemäßen Vliese können besonders bevorzugt auch als Filtermedien, z.B. für Luftfilter oder zur Abtrennung von Partikeln aus Gas- oder Flüssigkeitsströmen genutzt werden. Die erfindungsgemäßen Vliese können insbesondere auch als Filtermedien in Atemschutzmasken eingesetzt werden, z.B. in FFP3- und FFP2-Masken.

Die erfindungsgemäßen Vliese können auch als Membranen zur Trennung von Gemischen, wie Reverse Osmose, Gastrennung, Pervaporation, Nanofiltration, Ultrafiltration oder Mikrofiltration verwendet werden. Es können fest-fest, gasförmig-gasförmig, fest-gasförmig oder flüssig-gasförmig, insbesondere flüssig-flüssig, fest-gasförmig und flüssig-fest Gemische getrennt werden. Werden die erfindungsgemäßen Vliese als Membranen eingesetzt so können sie zu den gängigen Modulen verbaut werden, wie beispielsweise zu Hohlfasermodulen, spiralgewundenen Wickelmodulen, Platten-Modulen, Cross-Flow-Modulen oder Dead-end-Modulen.

Ebenso können die erfindungsgemäßen Vliese als Träger- oder Stützschicht für andere Membranen eingesetzt werden.

Beispiele

Die nachfolgenden Beispiele beschreiben die prinzipielle Ausführbarkeit der vorliegenden Erfindung, ohne jedoch diese auf die darin offenbarten Inhalte zu beschränken.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Sofern nicht anders angegeben, werden die folgenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei etwa 1000 hPa, und bei Raumtemperatur, also etwa 25°C bzw. einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanten bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt.

Mischmethode

Das Mischen der Siliconzusammensetzung wurde in einem Labormischer der Fa. VMA-Getzmann GmbH mit Zahn-Dissolverscheibe (Durchmesser 40 mm) durchgeführt.

Ausgangsmaterialien

Komponente (Y):

Es wurde ein Polyvinylalkohol mit einer Höppler Viskosität (Methode nach Höppler bei 20°C, DIN 53015) von 5 mPa·s und einem Verseifungsgrad von 88% eingesetzt.

Hydrophobe Kieselsäure HDK® H30: pyrogene Kieselsäure mit Dimethylsiloxygruppen, BET-Oberfläche: 250 m2 /g, Stampfdichte: 40 g/ml (erhältlich bei WACKER Chemie AG).

Komponente (Z)

Als Silikonzusammensetzung 1 wurde eine UV-additionsvernetzende Silikonkautschukzusammensetzung gemäß Beispiel 6 aus US2018208797A (=korrespondierend zu WO2017089496A1) hergestellt.

Als Silikonzusammensetzung 2 wurde eine thermisch additionsvernetzende Silikonzusammensetzung gemäß Beispiel 6 aus US2018208797A (= korrespondierend zu WO2017089496A1 hergestellt, wobei anstelle des genannten UV-aktivierbaren Platinkatalysators, ein thermisch aktivierbarer für einkomponentige Systeme geeigneter Platinkomplex mit Phosphitliganden gewählt wurde, wie in US2009088524A (= korrespondierend zu EP2050768B1) (Katalysator 6) beschrieben.

Als Silikonzusammensetzung 3A und 3B wurde das zweikomponentige, thermisch additionsvernetzende Silikonelastomer LUMISIL® LR 7601/60 bestehend aus einer A- und einer B-Komponente erhältlich bei Wacker Chemie AG eingesetzt.

Methode zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilung

Die Partikelgrößenmessung der erfindungsgemäßen Dispersion wurde mit einem Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments GmbH D-Herrenberg; Messprinzip: Fraunhofer-Beugung entsprechend ISO 13320) durchgeführt. Als Parameter für die Messung wird ein sphärisches Modell angenommen mit einem Brechungsindex der kontinuierlichen Phase von 1,33, einem Brechungsindex der dispersen Phase von 1,39 und einer Absorption von 0,01. Als Messwert ist der D(50), der Medianwert der Volumenverteilung, angegeben.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 – Herstellung der Elektrospinn-Dispersion 1 (erfindungsgemäß)

Es wurden 34.5 g einer 20 Gew.%igen wäßrigen Lösung von (Y) in einem doppelwandigen, wassergekühlten Gefäß vorgelegt. 10 g der Siliconzusammensetzung 2 wurde portionsweise zugegeben und mit dem Ultra-Turrax T50 insgesamt 7 Minuten bei 5000 U/min dispergiert. Anschließend erfolgte die Verdünnung mit 37.9 g vollentsalztem Wasser unter portionsweiser Zugabe und weiterem Dispergieren bei 5000 U/min über eine Dauer von insgesamt 13 min. Es wurde eine glatte, weiße Dispersion enthaltend 12 Gew.% Siliconzusammensetzung, 8% Polyvinylalkohol und 80 Gew.% Wasser erhalten. Die Teilchengrößenverteilung ist monomodal mit einem D50 Wert von 295 nm.

Beispiel 2 – Herstellung der Elektrospinn-Dispersion 2 (erfindungsgemäß)

Die Herstellung erfolgte analog zu Beispiel 1 mit dem einzigen Unterschied, dass Siliconzusammensetzung 1 eingesetzt wurde. Die Teilchengrößenverteilung ist monomodal mit einem D50 Wert von 300 nm.

Beispiel 3 – Herstellung der Elektrospinn-Dispersion 3A und 3B (erfindungsgemäß)

Dispersion 3A: Es wurden 34.5 g einer 20 Gew.%igen wäßrigen Lösung von (Y) in einem doppelwandigen, wassergekühlten Gefäß vorgelegt. 10 g der Siliconzusammensetzung 3A wurde portionsweise zugegeben und mit dem Ultra-Turrax T50 insgesamt 7 Minuten bei 5000 U/min dispergiert. Anschließend erfolgte die Verdünnung mit 37.9 g vollentsalztem Wasser unter portionsweiser Zugabe und weiterem Dispergieren bei 5000 U/min über eine Dauer von insgesamt 13 min. Es wurde eine glatte, weiße Dispersion

enthaltend 12 Gew.% Siliconzusammensetzung, 8 Gew.% Polyvinylalkohol und 80% Wasser erhalten. Die Teilchengrößenverteilung ist monomodal mit einem D50 Wert von 295 nm.

Dispersion 3B: wurde analog zu Dispersion 3A hergestellt mit dem einzigen Unterschied, dass Siliconzusammensetzung 3B eingesetzt wurde. Die Teilchengrößenverteilung ist monomodal mit einem D50 Wert von 295 nm.

Beispiel 4 Herstellung der Elektrospinn-Dispersion 4 (erfindungsgemäß)

Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 1 mit dem einzigen Unterschied, dass zusätzlich 1 g des Emulgators Iso-Tridecylalkohol-Polyglykolethers Genapol® X-080 (CAS-Nr 9043-30-5, erhältlich bei Sigma Aldrich) zu der Polyvinylalkohollösung zugesetzt wurde. Es wurde eine glatte, weiße Dispersion enthaltend 12% Siliconzusammensetzung, 8% Polyvinylalkohol, 1 g Emulgator und 79% Wasser erhalten. Die Teilchengrößenverteilung ist monomodal mit einem D50 Wert von 350 nm.

Elektrospinnen:

Der Elektrospinnprozess wurde analog WO2014114501 durchgeführt. Die Elektrospinn-Dispersionen 1, 2, 4 und 5 sind einkomponentig-vernetzend und wurden nach der Herstellung innerhalb von 24 h versponnen. Zum Herstellen des 2-komponentigen Systems bestehend aus beiden Elektrospinn-Dispersionen 3A und 3B, wurden diese im Verhältnis 1:1 5 min lang gemischt und anschließend sofort versponnen.

Die Bedingungen an der Elektrospinn-Anlage waren wie folgt:

Spannung: 22,5 kV Gleichstrom

Abstand zwischen Kanüle und Elektrode: 40 cm

Durchmesser Kanüle: 1 mm

Flussrate: 5 mL/h

Als Substrat wurde Aluminiumfolie verwendet. Die Elektrode war entweder statisch oder wurde mittels eines Elektromotors rotiert. Nach dem abgeschlossenen Elektrospinnprozess wurde die Probe enthaltend das abgeschiedene Siliconmaterial und die Aluminiumfolie photochemisch mittels UV-Strahlung oder thermisch nachbehandelt. Für den Fall, dass Siliconzusammensetzung 2 oder 3 (Dispersion 1, 3 und 4) eingesetzt wurde, wurden die Fasern 20 min bei 150°C im Ofen ausgehärtet. Für den Fall, dass Siliconzusammensetzung 1 oder 4 (Dispersion 2 und 5) eingesetzt wurde, wurde die Probe für 2 Minuten mit einer Hg-Dampflampe (1,5 J/cm^2) bestrahlt.

Erfindungsgemäße Beispiele

Waschschritt & Gefriertrocknung

Um den Polyvinylalkohol zu entfernen und so ein Vlies zu erhalten, dass nur aus Silicon besteht, wurde das abgeschiedene Material von der Aluminiumfolie abgezogen, in vollentsalztem Wasser (25 °C) eingelegt und mit dem Ultraschallfinger (UP400S, ausgestattet mit einer Sonotrode Modell S3 mit einem Durchmesser von 3 mm maximale Amplitude 210 µm; max. Schallleistungsdichte 460 W/cm2 erhältlich bei Hielscher Ultrasonics GmbH) bei 50% Amplitudenleistung dreimal für 5 Minuten behandelt. Zwischen den Durchgängen wurde das Wasser ausgetauscht, ohne dass das Vlies eintrocknet, und zwei weitere Male mit Ultraschall behandelt. Nach diesem Waschschritt wurde die Probe siebenmal mit vollentsalztem Wasser (75 °C) gewaschen.

Das nasse Vlies wurde in eine Petrischale (Durchmesser 50 mm) gelegt, mit vollentsalztem Wasser überschichtet und in einen Tiefkühlschrank bei -19°C aufbewahrt, bis das Wasser gefroren war. Anschließend wurde das Wasser durch Sublimationstrocknung in einem Gefriertrockner des Typs Epsilon 2-4 LSC (Martin

Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH) bei aufsteigender Temperatur von -40 °C bis +20 °C in Form einer Temperaturtreppe mit 1 h bei -40 °C, 2 h bei -35 °C, 2 h bei -25 °C, 2 h bei -15 °C, 2 h bei -5 °C und 8 h bei 20 °C und einem Unterdruck von 0,22 mbar entfernt.

Vergleichsbeispiele (nicht erfindungsgemäß)

Es wurde dieselbe Elektrospinn-Dispersion wie in den Beispielen 1 bis 4 verwendet.

Auch das Elektrospinnen erfolgte analog wie oben beschrieben.

Waschschritt & Trocknung

Das jeweilige Vlies wurde analog zu den erfindungsgemäßen Beispielen gewaschen, mit dem Unterschied, dass anstelle der Gefriertrocknung, die Probe bei 25 °C und Normaldruck bis zur Massekonstanz getrocknet wurde.

Ergebnisvergleich:

Das erhaltene Faservlies wurde jeweils mittels REM untersucht. Es zeigt sich, dass bei den Vliesen, hergestellt gemäß dem nicht-erfindungsgemäßen Verfahren, die Struktur des Faservlieses kollabiert und dessen Porosität abnimmt. Vliese die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, also mittels Sublimation getrocknet wurden, zeigen dagegen eine offenporige Faservliesstruktur.

Patentansprüche

1. Elektrospinn-Dispersion enthaltend

(X) Wasser

(Y) mindestens ein Emulgator oder/und mindestens ein hydrophiles Polymer

(Z) mindestens eine Siliconelastomerzusammensetzung, welche ausgewählt wird aus additionsvernetzenden oder radikalisch vernetzenden Siliconelastomerzusammensetzungen

wobei die Summe der Mengen aus (Y) und (Z), die in der Elektrospinn-Dispersion eingesetzt wird, 4 bis 50 Gew.% beträgt.

2. Elektrospinn-Dispersion gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophile Polymer (Y) ausgewählt wird aus der Gruppe enthaltend Polyvinylalkohol, Polyethylenoxiden, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyvinylformamid.

3. Elektrospinn-Dispersion gemäß Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass der Emulgator (Y) ausgewählt wird aus der Gruppe der nichtionischen Emulgatoren.

4. Elektrospinn-Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von (Z) zu (Y) zwischen 0,25 und 10 liegt.

5. Elektrospinn-Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass (Y) mindestens ein hydrophiles Polymer ist und das Verhältnis von (Z) zu (Y) zwischen 0,25 und 4,0 liegt.

6. Elektrospinn-Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass die monomodale Teilchengrößenverteilung ihrer diskontinuierlichen Phase für D50 = 100 bis 1000 nm; bevorzugt 150 bis 800 nm beträgt.

7. Verfahren zur Herstellung von Vliesen bei dem

in einem ersten Schritt zunächst durch Vermischen aller Komponenten die Elektrospinn-Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellt wird,

in einem zweiten Schritt aus dieser Elektrospinn-Dispersion mittels Elektrospinning ein Vlies aus Fasern hergestellt wird, wobei die Vernetzung der Siliconzusammensetzung (Z) thermisch oder mittels elektromagnetischer Strahlung gestartet oder nicht gestartet wird,

in einem dritten Schritt die Vernetzung der Siliconzusammensetzung (Z) thermisch oder mittels elektromagnetischer Strahlung komplett ausgehärtet wird,

in einem vierten Schritt mindestens einmal das Auswaschen von (Y) aus dem Vlies mit mindestens einem protischen polaren Lösungsmittel (i) erfolgt,

in einem fünften Schritt die Trocknung des gewaschenen Vlieses mittels Sublimation erfolgt.

8. Verfahren zur Herstellung von Vliesen gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass im fünften Schritt das gewaschene Vlies bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes von (i) eingefroren wird und anschließend (i) mittels Sublimation, bei reduziertem Druck von 0,001 bis 800 mbar, entfernt wird.

9. Verfahren zur Herstellung von Vliesen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Einfrieren bei Temperaturen von mindestens 5°C unterhalb des Gefrierpunktes von (i) erfolgt.

10. Verfahren zur Herstellung von Vliesen gemäß einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Sublimation bei konstant reduziertem Druck mit aufsteigender Temperaturführung durchgeführt wird.

11. Verfahren zur Herstellung von Vliesen gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur zu Beginn der Temperaturführung zwischen -10°C und -50°C und zum Ende zwischen 0°C und 50°C liegt.

12. Vernetztes Vlies hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 11.

13. Verwendung des Vlieses gemäß Anspruch 12, als Beschichtung dreidimensionaler Gebilde, in Wundpflastern, in Verpackungsmaterialien.

14. Verwendung des Vlieses gemäß Anspruch 12, in Filtern und Membranen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2023/068662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01D 5/00(2006.01)i; ***D01F 6/76***(2006.01)i; ***D01D 1/02***(2006.01)i; ***D01F 1/02***(2006.01)i; ***C08L 83/04***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D01D; D01F; C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2607382 A1 (UNIV MARBURG PHILIPPS [DE]) 26 June 2013 (2013-06-26) cited in the application figure 1 paragraphs [0050] - [0053] claims 1-8,16-19	1-14
A	US 2011165811 A1 (HILL RANDAL M [US] ET AL) 07 July 2011 (2011-07-07) claims 1-6,10,14-18 figures 1-3 page 4, line 27 - page 11, line 35	1-14
A	WO 2009074630 A2 (BASF SE [DE]; VENKATESH RAJAN [DE]; KLIMOV EVGUENI [DE]) 18 June 2009 (2009-06-18) paragraphs [0066] - [0074], [0101] - [0107] paragraph [0028] examples 1-3	1-14

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 February 2024	**02 October 2024**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands (Kingdom of the)** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Verschuren, Jo** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2023/068662

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 114808184 A (SHENZHEN FAXIN ZHONGXIN NEW MAT CO LTD) 29 July 2022 (2022-07-29) examples 2-6 claims 1-4.8	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2023/068662

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
EP 2607382 A1	26 June 2013	EP 2607382 A1	26 June 2013
		WO 2013092862 A1	27 June 2013
US 2011165811 A1	07 July 2011	CA 2735440 A1	04 March 2010
		CN 102187022 A	14 September 2011
		EP 2318575 A2	11 May 2011
		JP 2012501390 A	19 January 2012
		KR 20110058827 A	01 June 2011
		TW 201016909 A	01 May 2010
		US 2011165811 A1	07 July 2011
		WO 2010025381 A2	04 March 2010
WO 2009074630 A2	18 June 2009	EP 2222902 A2	01 September 2010
		US 2011148004 A1	23 June 2011
		WO 2009074630 A2	18 June 2009
CN 114808184 A	29 July 2022	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2023/068662

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. D01D5/00 D01F6/76 D01D1/02 D01F1/02 C08L83/04
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
D01D D01F C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 607 382 A1 (UNIV MARBURG PHILIPPS [DE]) 26. Juni 2013 (2013-06-26) in der Anmeldung erwähnt Abbildung 1 Absätze [0050] - [0053] Ansprüche 1-8,16-19 -----	1-14
A	US 2011/165811 A1 (HILL RANDAL M [US] ET AL) 7. Juli 2011 (2011-07-07) Ansprüche 1-6,10,14-18 Abbildungen 1-3 Seite 4, Zeile 27 - Seite 11, Zeile 35 -----	1-14

-/--

[x] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [x] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13. Februar 2024	02/10/2024

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Verschuren, Jo

2

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2023/068662

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2009/074630 A2 (BASF SE [DE]; VENKATESH RAJAN [DE]; KLIMOV EVGUENI [DE]) 18. Juni 2009 (2009-06-18) Absätze [0066] - [0074], [0101] - [0107] Absatz [0028] Beispiele 1-3	1-14
A	CN 114 808 184 A (SHENZHEN FAXIN ZHONGXIN NEW MAT CO LTD) 29. Juli 2022 (2022-07-29) Beispiele 2-6 Ansprüche 1-4,8	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2023/068662

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2607382 A1	26-06-2013	EP 2607382 A1	26-06-2013
		WO 2013092862 A1	27-06-2013
US 2011165811 A1	07-07-2011	CA 2735440 A1	04-03-2010
		CN 102187022 A	14-09-2011
		EP 2318575 A2	11-05-2011
		JP 2012501390 A	19-01-2012
		KR 20110058827 A	01-06-2011
		TW 201016909 A	01-05-2010
		US 2011165811 A1	07-07-2011
		WO 2010025381 A2	04-03-2010
WO 2009074630 A2	18-06-2009	EP 2222902 A2	01-09-2010
		US 2011148004 A1	23-06-2011
		WO 2009074630 A2	18-06-2009
CN 114808184 A	29-07-2022	KEINE	