

(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
7. Oktober 2010 (07.10.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/112564 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
D04H 3/05 (2006.01) **D01D 5/00** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/054350

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. März 2010 (31.03.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 015 226.1 1. April 2009 (01.04.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CENTRO DE ESTUDIOS E INVESTIGACIONES TÉCNICAS DE GIPUZKOA** [ES/ES]; Paseo de Manuel Lardizabal, No 15, E-20018 San Sebastián (ES).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder : **KIM, Gyeong-Man** [KR/ES]; Parque Tecnológico de San Sebastián, Paseo Mikeletegi, No 48, 20009 Donostia - San Sebastián (ES).

(74) Anwalt: **ADLER, Peter**; Lippert, Stachow & Partner, Krenkelstraße 3, 01309 Dresden (DE).

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

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

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: TEMPLATE-SUPPORTED METHOD OF FORMING PATTERNS OF NANOFIBERS IN THE ELECTROSPINNING PROCESS AND USES OF SAID NANOFIBERS

(54) Bezeichnung : TEMPLATE-GESTÜTZTES MUSTERBILDUNGSVERFAHREN VON NANOFASERN IM ELECTROSPINN-VERFAHREN UND DEREN ANWENDUNGEN

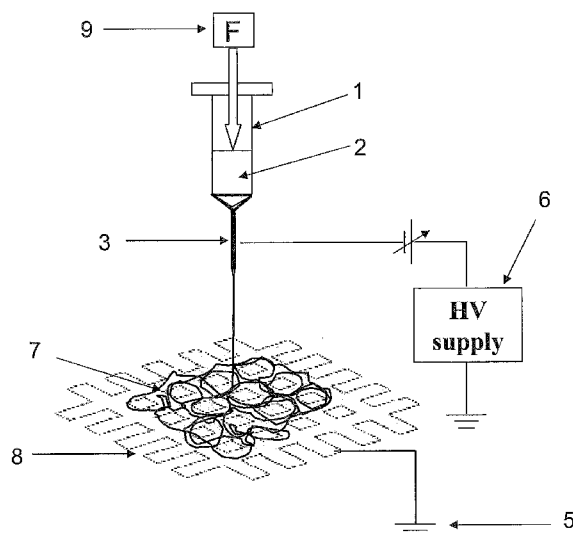


Fig. 5

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing two- and three-dimensionally structured, microporous and nanoporous nonwoven fabrics composed of nanofibers in any form with a very high degree of covering or depositing the fibers by a predefined conductive template as a collector and to the use of the nonwoven fabrics according to the invention. The three-dimensional structural formation can be influenced in a specific manner by the deposition density of the nanofibers produced by means of an electrospinning process, which deposition density can be set by means of the accumulation time of the fibers.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren für die Herstellung von zwei- und dreidimensional strukturierten, aus Nanofasern bestehenden, mikro- und nanoporösen Vliesen in einer beliebigen Form mit einem sehr großem Abdeckungs- bzw. Abscheidungsgrad der Fasern durch eine vordefinierte leitfähige Schablone (Template) als Kollektor sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Vliese. Durch die über die Akkumulationszeit der Fasern einstellbare Ablagerungsdichte der mittels eines Elektrosplinnprozesses erzeugten Nanofasern kann die dreidimensionale Strukturbildung gezielt beeinflusst werden.

Template-gestütztes Musterbildungsverfahren von Nanofasern im Elektrospleinn-Verfahren und deren Anwendungen

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren für die Herstellung von zwei- und dreidimensional strukturierten, aus Nanofasern bestehenden, mikro- und nanoporösen Vliesen in einer beliebigen Form mit einem sehr großen Abdeckungs- bzw. Abscheidungsgrad der Fasern durch eine vordefinierte leitfähige Schablone (Template) als Kollektor sowie die

10 Verwendung der erfindungsgemäßen Vliese. Durch die über die Akkumulationszeit der Fasern einstellbare Ablagerungsdichte der mittels eines Elektrospleinnprozesses erzeugten Nanofasern kann die dreidimensionale Strukturbildung gezielt beeinflusst werden.

15

Moderne synthetisch hergestellte polymere Fasern besitzen vielfältigste innovative Anwendungen, wie etwa für multifunktionelle Textilien mit hoher Atmungsaktivität und

Wetterbeständigkeit, als Separations- oder Speichermedien für Gase, Flüssigkeiten oder Partikelsuspensionen in der Prozess- und Sicherheitstechnik, als Lichtleiter für die Telekommunikation, als Verstärkungskomponenten in Superleichtverbundwerkstoffen, im Gesundheitswesen sowie im Sport- und Freizeitbereich.

20

Bereits jetzt existieren zahlreiche Synthesewege und Herstellungsmethoden zur Erzeugung von eindimensionalen Strukturen bestehend aus unterschiedlichen Polymeren innerhalb von Fasern, Drähten, Stäben, Bändern, Spiralen, Ringen und anderen. Die häufig dafür verwendeten Polymerfasern werden traditionell durch Schmelz-, Trocken- oder Nass-Spleinn-Verfahren hergestellt, wobei die typischen Faserdurchmesser in der Größenordnung von ca. 5 µm bis 500 µm liegen. Der Durchmesser dieser mittels

25 konventioneller Prozesstechniken erzeugten Fasern ist allerdings aus prozesstechnischen Gründen nach unten begrenzt.

30

In den letzten Jahren wurde basierend auf der Nanotechnologie jedoch ein wesentlicher Beitrag zum technologischen Fortschritt bei der Herstellung ultradünner Fasern geleistet. Hierin einzuordnen ist auch das Elektrospleinn-Verfahren, das eine einfache, schnelle und kostengünstige Methode zur Herstellung von Nanofasern, insbesondere von dünnen Polymerfasern, mit Durchmesser bis zu wenigen Nanometern darstellt, wobei im Vergleich zu herkömmlichen mechanischen Verfahren die Verstreckung der Fasern berührungslos durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes erfolgt.

Beim Elektrospleinn-Verfahren wird ein elektrisches Feld zwischen einer feinen Kapillardüse,

beispielsweise die Kanüle einer Spritze, und einer Sammelelektrode, wie z.B. eine leitfähige Platte, angelegt, um der Oberflächenspannung des aus der Kapillardüse austretenden Tropfens einer Polymerlösung oder -schmelze entgegenzuwirken und schließlich zu überwinden. Im Fall, dass die Viskosität der Polymerlösung oder -schmelze in einem bestimmten optimalen Bereich liegt, wird der aus der Kapillardüse austretende Tropfen verformt und bei Erreichen eines kritischen elektrischen Potentials zu einem dünnen Faden, dem so genannten Jet, ausgezogen (Fig.1).

Dieser elektrisch geladene Jet, der nun kontinuierlich neue Polymerlösung oder -schmelze aus der Kapillardüse herauszieht, wird anschließend im elektrischen Feld in Richtung der Gegenelektrode beschleunigt. Dabei wird er auf eine sehr komplexe Art und Weise einer Biegeinstabilität (dem so genannten Whipping Mode) unterworfen, kräftig gedreht und stark gestreckt.

Der Jet verfestigt sich während seines Fluges zur Gegenelektrode durch Verdunstung des Lösungsmittels bzw. durch Abkühlung, so dass innerhalb weniger Sekunden Endlofasern in geschlungener Form mit typischen Durchmessern von wenigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern erzeugt werden. Diese Fasern werden auf der Gegenelektrode in Form eines Vlieses, der Nonwoven Mat, gesammelt und weiterverarbeitet (US 197550; Kenawy et al., Biomaterials 24:907 (2003); Deitzel et al., Polymer, 42:8163 (2001); Reneker et al., Nanotechnology 7:216 (2000)).

Generell übt der aus Kapillardüse herausgezogene Jet eine starke Wechselwirkung zwischen den elektrischen Aufladungen innerhalb der Jets und dem äußeren elektrischen Feld aus, wodurch sich der Verlauf des Jets nicht klar definieren lässt. Wird eine kontinuierliche Platte aus einem leitfähigen Material als die Sammelelektrode verwendet, erhält man ein Vlies aus orientierungslos aufeinander bzw. nebeneinander hingelegten Nanofasern auf der Sammelelektrode (Fig.2).

Aufgrund ihres hohen Längen-Dicken-Verhältnisses und damit hohen spezifischen Oberfläche sowie ihrer Funktionalisierbarkeit durch eine Oberflächenbehandlung oder Nanopartikel verfügen die im Elektrosplein-Verfahren hergestellten Polymernanofasern über faszinierende Möglichkeiten zur Erzeugung völlig neuartiger „maßgeschneiderter“ Eigenschaftskombinationen, die mit herkömmlichen Verfahren nicht erreichbar sind, wie z.B. für Spezialtextilen, als nanostrukturierte Verstärkungselemente, für membranbasierte Separatoren, für Sensoren, zur Immobilisierung von biologischen Botenstoffe, z.B. DNA, RNA, Enzymen sowie Pharmaka, und in den Bereichen von Tissue-Engineering bzw. Regenerativen Medizin.

Um die verspinnenden Fasern mit einer Größenordnung auszurichten, sind im Allgemeinen zwei Ansätze bekannt; zum einen ist die Modifizierung des Kollektors, wie z.B. eine rotierende Trommel, rad-förmige Bobine bzw. Metallrahmen, zum anderen ist die Manipulation des elektrischen Feldes, beispielsweise mit den parallel liegenden leitfähigen Elektroden auf einer nicht-leitfähigen Sammelelektrode oder mit mehreren parallel aufeinander aufgebauten elektrischen Linsen senkrecht zur Sammelelektrode. (US 4,689,186; R. Dersch et al., J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem., Vol. 41,545-553.)

Die Faserorientierung ist mit den oben bekannten Verfahren jedoch nur eindimensional möglich, zwei- und dreidimensionale Strukturen lassen sich damit nicht erzeugen.

Allerdings ergibt sich noch eine größere Schwierigkeit bei diesen Verfahren, nämlich, obwohl die somit hergestellten Fasern mehr oder weniger parallel nebeneinander ausgerichtet sind, lassen sich die Abstände zwischen den einzelnen Fasern kaum kontrollieren. Der Anteil an gleich ausgerichteten Fasern wird als Orientierungsgrad bezeichnet und in Prozent angegeben. Darüber hinaus haben diese bekannten Verfahren zum Ausrichten von Nanofasern zahlreiche weitere Nachteile, zu denen ein komplizierter Aufbau der Spinnanlage sowie die Notwendigkeit mehrerer Arbeitsschritte und damit ein hoher Aufwand an Zeit und Kosten gehören.

Die US 26308509 B1 offenbart eine Vorrichtung zur Erzeugung von textilen Fasern durch Elektrospinnen. Dabei werden Nanofasern zur Erhöhung der Festigkeit mit textilen Fasern zu linearen Anordnungen in Form von Garnen, sogenannten Yarns, versponnen. Diese Yarns können anschließend mittels textiler Behandlungsverfahren, wie Weben, Flechten oder Stricken, zu zwei- oder dreidimensionalen Stoffen verarbeitet werden.

Weiterhin offenbart die WO 2008/049250 A1 ein Verfahren für die Herstellung von mikrobioziden elektrogesponnenen Polymerfasern mit Polyethylenimin-Nanopartikeln für textile Anwendungen. Dabei werden Polymerfasern mit derivatisierten Polyethylenimin-Nanopartikeln versponnen und somit eine antibakterielle bzw. antifungische Wirkung erzielt. Die gleiche Wirkung wird durch Verspinnen von Polymerfasern mit Honig in verkapselter Form wie in der WO 2008/049251 A1 offenbart, erzielt.

Die WO 2008/049397 A2 offenbart ein Verfahren zum Elektroverspinnen von wasserlöslichen Polymeren zu einer wasserunlöslichen Polymerfaser. Dabei werden gegensinnig geladene Polyelektrolyte in wässriger Lösung durch Elektrospinnen zu einer wasserunlöslichen Polymerfaser versponnen.

Die DE 10 2007 040 762 A1 offenbart eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Herstellung von elektrisch leitenden Nanostrukturen mittels Elektrospinnens. Dabei werden elektrisch

leitfähige Partikel mit der Spinnflüssigkeit zusammen zu leitfähigen linienförmigen Strukturen versponnen. In einer Ausführungsform können die elektrisch leitenden Nanostrukturen durch Nachbehandlung mit leitfähigen Partikeln erzeugt werden.

Weiterhin wird offenbart, dass die Abscheidung der erzeugten Nanofaser auf dem

5 Kollektor in gezielter Orientierung und hoher örtlicher Präzision erfolgt. Dazu wird die Spinnkapillare und/oder die Substrathalterung beweglich ausgeführt und deren Relativbewegung zueinander über eine Recheneinheit gesteuert. Die mit diesem Verfahren erzeugten Strukturen weisen dennoch nicht die örtliche Präzision auf, die beispielsweise für den Einsatz in der Mikrosystemtechnik erforderlich sind. Die Präzision
10 ist dabei abhängig von der ausführbaren Relativbewegung, der Präzision der Antriebseinheit sowie der optischen Erfassungseinheit die die Recheneinheit mit der für die Relativbewegung notwendigen Informationen versorgt. Die dadurch erzielten Ergebnisse weisen in der Präzision hinsichtlich der örtlichen Orientierung der abgeschiedenen Fasern weiterhin keine Reproduzierbarkeit auf. Zudem ist das offenbarte
15 Verfahren zeit- und kostenaufwendig.

Die WO 2009/010443 A2 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von nano- und Mesostrukturen durch Elektrospinnen von kolloidalen Dispersionen, welche mindestens ein wasserunlösliches Polymer enthalten. Dabei wird das wasserunlösliche Polymer in einer wässrigen Lösung zu einer Faser versponnen, wobei die Glasübergangstemperatur
20 des wasserunlöslichen Polymers maximal 15°C oberhalb bis maximal 15°C unterhalb der Verfahrenstemperatur liegt. Dadurch kann auf den Einsatz von Lösungsmitteln weitestgehend verzichtet werden. Allerdings weisen die mit diesem Verfahren hergestellten Fasern und Vliese ebenfalls geringe Präzision hinsichtlich der Ablagerung auf.

25 Wegen komplizierter Wechselwirkungen zwischen den Prozessparametern, beispielsweise der Viskosität, der Oberflächenspannung, der Leitfähigkeit, der elektrischen Feldstärke, dem Luftwiderstand und der Gravitation, ist das Prozessfenster des Elektrospinn-Verfahrens eng begrenzt. Darüber hinaus weisen die Fasern in den Nonwoven Mats alle möglichen Orientierungen auf, so dass der Einsatz dieser Vliese
30 bislang auf Spezialanwendungen beschränkt ist, bei denen auch Wirrfasern akzeptabel sind. Typisches Beispiel dafür sind Anwendungen in der Filterindustrie.

Für hochwertigere Anwendungen, beispielsweise sowohl in der Mikroelektronik und Photonik, als auch in der speziellen Gewebe- und Organzüchtung, ist die definierte Erzeugung von wohl geordneten ein-, zwei- und dreidimensionalen Strukturen, in denen
35 die Fasern hoch orientiert vorliegen, unabdingbar.

Die bisher genannten Verfahren weisen den Nachteil auf, dass zur Ausrichtung der Fasern die formgebende Matrix erhalten bleiben muss. Es ist daher nicht möglich, durch die bekannten Verfahren freies Vlies bezüglich der Handhabbarkeit zur Überführung für die weiteren Arbeitsschritten zu erhalten, um die endgültigen hochwertigen Produkten herzustellen.

Weiterhin bekannt ist ein Verfahren zur Erzeugung von Mustern mittels Elektrosinnen bekannt, wobei ein vordefiniertes Template verwendet wird (D. Zhang *et al.*, Adv. Mater. 2007, 19, 3664-3667). Dort wird offenbart, dass die Abscheidung der Nanofasern weiterhin eine zufällige Anordnung zeigt. Einzig bei Verwendung von Erhebungen im vordefinierten Kollektor lassen sich bessere Orientierungen erzielen (Fig.3), wobei der Grad der Orientierung abhängig ist vom Abstand der Erhebungen. Bei zu großem Abstand tritt weiterhin eine chaotische Ablagerung auf (vgl. insbesondere Fig.3C). Erklärt wird dieser Effekt dadurch, dass Coulomb'sche Wechselwirkung umgekehrt proportional zur Entfernung zwischen Kapillare und Kollektor sind. Da die Coulomb'schen Wechselwirkungen eine wesentliche Triebkraft der kontrollierten Abscheidung sind erfolgt daher bevorzugt eine Abscheidung im Bereich zwischen den Erhebungen (Fig.4). Das danach vorgestellte Verfahren arbeitet mit den entsprechenden Erhebungen im Kollektor um eine bevorzugte Orientierung der Fasern zu erreichen.

Wie aus der Fig.3 und 4 sowie der obigen Beschreibung ersichtlich wird, ist mit dem so offenbarten Verfahren zwar eine verbesserte Musterbildung möglich, allerdings erfolgt weiterhin eine Ablagerung des Jets im Zwischenraum des Templates, was dem gewünschten großen Abdeckungs- bzw. Abscheidungsgrad der Nanofasern widerspricht.

Es ist daher in hohem Grade wünschenswert, ein Verfahren zu entwickeln, womit nicht nur die Fasern auf eine bestimmte Position kontrolliert niedergelegt werden können, damit es die anwendungsspezifische Strukturierung der zu versinnenden Fasern ermöglicht, sondern auch die so hergestellten Vliesen ohne Beeinträchtigung auf einen Substrat weiter transferiert werden können.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, ein Verfahren und eine Vorrichtung anzugeben, welche eine Herstellung von zwei und dreidimensional strukturierten, aus Nanofasern bestehenden, mikro- und nanoporösen Vliesen in einer beliebigen Form mit einem sehr großem Abdeckungs- bzw. Abscheidungsgrad der Fasern ermöglicht und somit neue Anwendungsmöglichkeiten der erzeugten mikro- und nanoporösen Vliese eröffnet.

Die Aufgabe wird durch die unabhängigen Ansprüche gelöst. Vorteilhafte

Ausgestaltungen sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

Erfindungsgemäß erfolgt die Herstellung von zwei und dreidimensional strukturierten, aus Nanofasern bestehenden, mikro- und nanoporösen Vliesen in einer beliebigen Form mit einem sehr großem Abdeckungs- bzw. Abscheidungsgrad der Fasern durch

- 5 Elektrosinnen unter Verwendung einer vordefinierten leitfähigen Schablone (Template) als Kollektor, welche die zu erzeugenden Struktur abbildet. Durch die über die Akkumulationszeit der Fasern einstellbare Ablagerungsdichte der mittels eines Elektrosinnprozesses erzeugten Nanofasern kann die dreidimensionale Strukturbildung gezielt beeinflusst werden.
- 10 Bei den erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst eine leitfähige vorstrukturierte Schablone als Kollektor (Template) auf einer üblichen leitfähigen Sammelelektrode unter der Kapillardüse platziert und anschließend zusammen mit der Sammelelektrode geerdet. Da sich eine starke Wechselwirkung zwischen den elektrischen Aufladungen innerhalb des Jet und der geerdeten Schablone ergibt, lässt sich der aus Kapillardüse
- 15 herausgezogene Jet direkt zur geerdeten Schablone bevorzugt ablagern. Zudem wird die spiralförmige Fluglinie des Jets bei Annäherung an das Template durch Coulomb'sche Wechselwirkung zwischen ihm und dem gegenteilig geladenen bzw. geerdeten Template nur auf den Gittermasten innerhalb des Templates streng eingeschränkt. In den Zwischenbereichen der Gittermasten innerhalb des Templates, in denen sich kein
- 20 leitfähiges Material befindet (wie in den Löchern eines Siebes), werden kaum oder keine Fasern abgelagert.

Somit lässt sich die Kontrollierung der Ablagerungsposition mit der gleichzeitigen Musterbildung von Jets ermöglichen.

- 25 Mit dem vom erfindungsgemäßen Elektrosinn-Verfahren ist es nun möglich, zwei- oder dreidimensional strukturierte Vliese aus polymeren Fasern sowohl in einer beliebigen Form und mit einer sehr hohen Fernordnung bei kontrollierbarer Dicke als auch mit einem sehr hohen Abdeckungs- bzw. Abscheidungsgrad der Nanofasern mittels einer Schablone (Template) als Kollektor in einem einzigen Arbeitsschritt herzustellen. Das Verfahren hat nicht nur den Vorteil, dass es ohnehin erstmalig erlaubt, mehrdimensionale Vliese aus
- 30 Nanostrukturen herzustellen, die miteinander verbunden sind und damit eine hohe Stabilität aufweisen. Es erfordert darüber hinaus auch deutlich weniger Prozessschritte und ist damit sowohl zeit- und kostengünstiger als auch schneller in der Produktion. Somit wird es möglich, die erforderlichen speziellen nanostrukturierten Vliesen, aus Nanofasern bestehenden, einem Massenmarkt zu öffnen.

Um die konsistent geordneten bzw. strukturierten Vliese zu erzeugen, sollte zunächst die Ablagerung der Nanofasern auf einer bestimmten Position bzw. einem Bereich innerhalb der Sammelelektrode genau kontrolliert werden.

Mit einem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, nicht nur diese

- 5 Ablagerungsposition auf kleinerer Fläche innerhalb der Sammelelektrode kontrolliert zu platzieren. Darüber hinaus kann mit einem bevorzugten Ausführungsverfahren zwei- oder dreidimensional strukturierte Vliese aus polymeren Fasern in einer beliebigen Form und mit einer sehr hohen Fernordnung bei kontrollierbarer Dicke als auch mit einem sehr hohen Abdeckungs- bzw. Abscheidungsgrad der Nanofasern mittels einer Schablone
10 (Template) als Kollektor in einem einzigen Arbeitsschritt hergestellt werden.

Im Vergleich zu anderen Verfahren, die mehrere Prozessschritte erfordern und somit zeit- und kostenaufwändig sind, ist das erfindungsgemäße Verfahren einfacher, schneller, effektiver und preiswerter.

- Das erfindungsgemäße Verfahren beruht im Gegensatz zu den in der Literatur (D. Zhang
15 *et al.*, Adv. Mater. 2007, 19, 3664-3667 und D. Li, *et al.*, Nano Lett. 2005, 5, 913-916) beschriebenen Verfahren zur Erzeugung orientierter Nanofasern mittels Elektrosplein-Verfahrens (Fig.3) besteht jedoch in der Zuhilfenahme eines vordefinierten leitfähigen Templates, wodurch die Herstellung von wohl definiert strukturierten Vliesen, die einen hohen inneren Abdeckungs- bzw. Abscheidungsgrad aufweisen, ermöglicht wird.

- 20 Im Gegensatz zum Stand der Technik erfolgt die erfindungsgemäße Abscheidung von versponnenen Fasern direkt auf dem verwendeten Template mit hoher örtlicher Präzision, wenn das vordefinierte leitfähige Template als Sammelelektrode verwendet wird. Die erzeugten Strukturen bilden dabei exakt die vordefinierte leitfähige Schablone (Template) ab.

- 25 Unter dem Abscheidungs- bzw. Abdeckungsgrad der Nanofasern wird im Sinne der Erfindung ein Maß verstanden, welches angibt, wie viel der versponnenen Nanofasern direkt auf dem Template und nicht zwischen den Hohlräumen abgelagert werden. Vorzugsweise liegt Abscheidungs- bzw. Abdeckungsgrad der Nanofasern bei mehr als 95% in einem einzigen Arbeitsschritt.

- 30 Das leitfähige Template, was sich auf einer üblichen leitfähigen Sammelelektrode befindet, dient als Kollektor und wird zusammen mit der Sammelelektrode geerdet. Die polymeren Fasern werden direkt auf das Template (Schablone) versponnen.

Wie erwartet spielt die Auswahl bzw. Anfertigung der Schablonen (Templates) für die Musterbildung eine entscheidende Rolle. Sie sollten flach und gut leitfähig sein. Unter dem Begriff flach wird im Sinne der Erfindung eine zweidimensionale Schablone beispielsweise in Form eines Netzes, Gitters, etc. verstanden, welche wiederum selbst für die gewünschte Musterbildung in einer dreidimensionalen Anordnung verwendet werden kann. Insbesondere weist das Template im Gegensatz zum oben beschriebenen Stand der Technik erfindungsgemäß keine hervorstehenden Erhebungen oder scharfe Spitzen im Bereich der beispielsweise als Gittermasten ausgeführten leitfähigen Bereiche des Templates auf.

- 10 Der Zwischenraum zwischen den leitfähigen Bereichen des Templates, welche beispielsweise als Gittermasten, etc. ausgebildet sind, worauf die Fasern abgelagert werden sollen, sollten leer sein, d.h. Hohlräume ohne Füllungen sein.

Ein weiterer bedeutender Faktor für die Musterbildung ist die Dicke der Schablone. Erfindungsgemäß liegt sie in der Größenordnung von 50nm bis 200nm und 200nm bis 500 nm für die Erzeugung der mit Nanofasern abgebildeten Mikrostrukturen, wobei deren Abständen zwischen Faserbündeln in Dimension von 100 µm bis 500µm liegen. Bevorzugt für die mit Nanofasern abgebildeten Strukturen mit den Abständen zwischen Faserbündeln von 500 µm bis 1000 µm liegt die Dicke der Schablone im Bereich von 500 µm bis 2000 µm und besonders für Strukturen mit den Abständen zwischen Faserbündeln von 500 nm bis 1000 nm sollte die erfindungsgemäße Dicke der Schablone im Bereich von 2 µm bis 200 µm liegen.

Um die Fasern in Größenordnung auszurichten, müsste zunächst der chaotische Verlauf des Jets möglichst gezielt kontrolliert werden. Da die elektrischen Ladungen entlang der aus Kapillare auftretenden Jets verteilt sind, lassen sich die Verläufe der Jets durch die äußere Manipulation des elektrischen Feldes steuern. Bereits bei einer leichten Variation des Profils des elektrischen Feldes ist ein Einfluss auf der Ablagerung der Jets deutlich bemerkbar.

Auf Basis dieses Prinzips wird zusätzlich ein vorstrukturiertes Template, welches eine Inhomogenität innerhalb des elektrischen Feldes erzeugt, auf einer kontinuierlichen leitfähigen Platte als konventionelle Sammelelektrode aufgebracht. Da die Antriebskraft zur Anordnung der Fasern die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem elektrisch geladenen Jet und den leitfähigen Template ist, kann diese Wechselwirkung gezielt durch die Form der Templates beeinflusst werden.

Die Fasern werden bevorzugt in dem Bereich des strukturierten Templates innerhalb der Sammelelektrode abgelagert, da die elektrische Feldstärke dort maximale Werte aufweist. Außerdem wird die spiralförmige Fluglinie des Jets bei Annäherung an das Template durch Coulomb'sche Wechselwirkung zwischen ihm und dem gegenteilig geladenen bzw. geerdeten Template nur auf den Gittermasten innerhalb des Templates streng eingeschränkt. In den Zwischenbereichen der Gittermasten innerhalb des Templates, in denen sich kein leitfähiges Material befindet (wie in den Löchern eines Siebes), werden kaum oder keine Fasern abgelagert.

Somit lässt sich die Kontrollierung der Ablagerungsposition mit der gleichzeitigen Musterbildung von Jets ermöglichen.

In einer Ausführungsform der Erfindung wird das Template direkt als Kollektor verwendet, sodass die Ablagerung des Jets sich auf die leitfähigen Bereiche der Gittermasten innerhalb des Templates streng einschränkt. Dadurch wird vorteilhafterweise eine Ablagerung nur im Bereich der Gittermasten und nicht im Zwischenbereich realisiert.

Ist das Template auf der gesamten Breite wenigstens einfach von der Nanofaser bedeckt, kann der Spinnvorgang unterbrochen werden. Anschließend wird die Ablagerungsschicht von elektrogesponnenen Faser zur Gewinnung des freistehenden Vlieses, dessen Struktur der des Template entspricht, aus dem Template sorgfältig abgetrennt. Das dabei entstehende Vlies steht einer Verwendung oder eventuellen Nachbehandlung zu Verfügung. Nach Entnahme des Vlieses ist das Template sofort für weitere Elektrospleinn-Vorgänge einsetzbar.

Erfindungsgemäß erfolgt je nach vorstrukturiertem Template die Anordnung der Nanofasern als hoch orientierte Faserbündel in eine oder zwei Richtungen in einem einzigen Arbeitsschritt mit einem sehr großen Ordnungsgrad der Fasern ohne weitere Modifizierung bzw. Umkonstruktion zum Aufbau des Elektrospleinn-Verfahrens.

Sind sich die Fasern auf dem Template überreichend aufeinander abgeschieden, werden die übrigbleibende Ladungen auf der abgelagerten Fasern akkumuliert, wobei die weiteren versponnenen Fasern, wie bei einer kontinuierlichen Platte im üblichen Elektrospleinn-Verfahren, ohne Einschränkung auf der gesamten Fläche der Sammelelektrode abgelagert werden. Somit können also die Fasern regellos, d.h., ohne bevorzugte Orientierung, zwischen den Gittersträngen mit geringerer Dichte im Vergleich zur Fläche außerhalb des Templates abgelagert werden.

Beim erfindungsgemäßen Elektrospleinn-Verfahren werden die Nanofasern durch

wiederholte An- und Aufeinanderlegung in Form eines dreidimensionalen Vlieses (Nonwoven Mat) verschlungen. Die Größe und Form der Hohlräume zwischen den Fasern in solchen Vliesen können leicht kontrolliert werden, so dass Anwendungen als Filterwerkstoff, als Schutzkleidung, als Verpackungsmaterial bzw. im Erosionsschutz und als Trägermatrize in biomedizinischen Anwendungen sowie der Transport und die gezielte Freisetzung von pharmazeutischen Präparaten denkbar sind.

Gegenstand dieser Erfindung ist auch die Herstellung der mikro- und nanoporösen strukturierten robusten Vliese aus elektrogewebenen, in orientierten Faserbündeln angeordneten Nanofasern mittels eines Templates.

- Die Vielfalt der resultierenden morphologischen Merkmale der Vliese, die auf der Variationsbreite der Struktur der Template, der eingesetzten polymeren Werkstoffen sowie der Modifizierungsmöglichkeiten der freistehenden Vliese beruht, eröffnet dem erfindungsgemäßen Verfahren ein großes Anwendungspotential.

- Im Vergleich zu den bisher bekannten Verfahren weist das erfindungsgemäße Verfahren folgende Vorteile auf:

Der Aufbau des Elektroweb-Verfahrens ist gegenüber konventionellen Anlagen unverändert geblieben, mit Ausnahme des zusätzlichen Templates, welches auf einer konventionellen Sammelelektrode (Gegenelektrode) angeordnet ist.

- Das Template kann für die speziellen Anwendungen leicht und schnell vorstrukturiert und angefertigt werden.

Das gebildete Muster aus elektrogewebenen Nanofasern entspricht dem des verwendeten Template.

Die Dimension der Vliese ist frei skalierbar.

Dadurch ist das „Up-Scaling“ nicht durch die Dimensionierung des Vlieses begrenzt.

- Zur Gewinnung der freistehenden Vliesen können die strukturierten Ablagerungsschichten leicht von dem Template abgetrennt.

Die so erhaltenen Vliese können zur Konstruktion von hoch komplizierten Strukturen weiter verwendet werden.

- Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich neben seiner Einfachheit, Bequemlichkeit und hohen Wirksamkeit zudem dadurch aus, dass die erzeugten freistehenden Vliese gut

transportierbar sind und dadurch für viele Anwendungen genutzt werden können.

Die erfindungsgemäßen strukturierten Vliese zeichnen sich u.a. durch folgende speziellen morphologischen und mechanischen Eigenschaften auf:

Die Vliese sind in hohem Maße gleichzeitig mikro- und nanoporös.

- 5 Die Vliese können beliebig je nach Anwendungen individuell mit größeren Komplexitäten hergestellt werden.

In den resultierenden Vliesen sind die Fasern durch Adhäsionskräfte miteinander verbunden, wodurch die Vliese zusammen mit der Orientierung der Fasern in den Vliesen sowie der Orientierung der Mikrokristallite, Makromoleküle, Nanoteilchen etc. innerhalb
10 der Fasern selbst verstärkende Eigenschaften haben, die die Handhabung der Vliese bei der Weiterverarbeitung entscheidend verbessert.

Eine äußerst bemerkenswerte Eigenschaft bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist dass diese Technik die Erzeugung und die Ausrichtung von versponnenen Fasern während des Elektrospinn-Vorganges in situ bzw. simultan erlaubt. Dadurch lässt sich die
15 Herstellung von auf Nanofasern basierenden Geräten bzw. Komponenten vereinfachen.

Erfindungsgemäß kann das Template aus allen leitfähigen Werkstoffen bestehen, die z.B. in Form von Drähten und Drahtsieben oder perforierten Metallgittern etc. aus metallische Werkstoffen oder Halbleitern bzw. in Form von aus Natur- oder Chemiefasern bestehenden Geweben, die zu Erhöhung ihrer Leitfähigkeit mit einem leitfähigen Mittel
20 durchtränkt wurden, vorliegen. Der Strukturvielfalt der mittels konventioneller Mikrofabrikationstechniken hergestellten Templates ist dabei keinerlei Grenzen gesetzt.

In einer Ausführungsform der Erfindung in Fig. 6 weisen die Gittermasten des Templates, welche beispielsweise als Drähten, Drahtsiebe oder perforierten Metallgittern ausgeführt sind, ein Verhältnis der Breite (b) der Gittermasten zu deren Dicke (d) von > 1 auf. Dies
25 bedeutet, dass die Gittermasten breiter als dick sind. Die Breite (b) der Gittermasten kennzeichnet hierbei die Ausdehnung in x und/oder y-Richtung, während die Dicke (d) der Gittermasten sich hierbei auf die Materialstärke der Gittermasten in z-Richtung bezieht. Ein ist dabei insbesondere vorteilhaft, wenn das Material in z-Richtung wesentlich kleiner ist als in x-und/oder y-Richtung.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht hoch geordneten Nanofaservliesen anwendungsspezifisch nach Wünschen von Kunden herzustellen, um ihre Einsatz besser einzufassen.

Erfindungsgemäß wird zur Herstellung der strukturierten Vliese aus Nanofasern eine Polymerlösung oder –schmelze verwendet, wobei als geeignete Polymere alle bekannten natürlichen und synthetischen Polymere, Mischungen von Polymeren untereinander (Polymerblends) sowie Copolymere bestehend aus mindestens zwei verschiedenen Monomeren herangezogen werden, soweit sie schmelzbar und/oder zumindest in einem Lösungsmittel lösbar sind.

Das erfindungsgemäß einsetzbare Polymer ist nach dem Fachmann bekannten Verfahren herstellbar oder kommerziell erhältlich.

Bevorzugt sind dabei Polymere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyestern, Polyamiden, Polyimiden, Polyethern, Polyolefinen, Polycarbonaten, Polyurethanen, natürlichen Polymeren, Polysacchariden, Polylactiden, Polyglykosiden, Poly-(alkyl)-methylstyrol, Polymethacrylaten, Polyacrylnitrilen, Latices, Polyalkylenoxiden aus Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Mischungen davon.

Besonders bevorzugt sind die Polymere oder Copolymere ausgewählt aus der Gruppe bestehend Poly-(p-xylylen); Polyvinylidenhalogenide, Polyester wie Polyethylenterephthalate, Polybutylenterephthalat; Polyether; Polyolefine wie Polyethylen, Polypropylen, Poly(Ethylen/Propylen) (EPDM); Polycarbonate; Polyurethane; natürliche Polymere, z.B. Kautschuk; Polycarbonsäuren; Polysulfonsäuren; sulfatierte Polysaccharide; Polylactide; Polyglycoside; Polyamide; Homo- und Copolymerisate von aromatischen Vinylverbindungen wie Poly(alkyl)styrole), z.B. Polystyrole, Poly-alpha-methylstyrole; Polyacrylnitrile, Polymethacrylnitrile; Polyacrylamide; Polyimide; Polyphenylene; Polysilane; Polysiloxane; Polybenzimidazole; Polybenzothiazole; Polyoxazole; Polysulfide; Polyesteramide; Polyarylen- vinylene; Polyetherketone; Polyurethane, Polysulfone, anorganisch-organische Hybridpolymere wie ORMOCER® der Fraunhofer Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. München; Silicone; vollaromatische Copolyester; Poly(alkyl)acrylate; Poly(alkyl)methacrylate; Polyhydroxyethylmethacrylate; Poly-vinylacetate, Polyvinylbutyrate; Polyisopren; synthetische Kautschuke wie Chlorbutadien-Kautschuke, z.B. Neopren® von DuPont; Nitril-Butadien-Kautschuke, z.B. Buna N®; Polybutadien; Polytetrafluorethylen; modifizierte und nicht modifizierte Cellulosen, Homo- und Copolymerisate von alpha-Olefinen und Copolymeren aufgebaut aus zwei oder mehr die vorstehend genannten Polymere bildenden Monomereinheiten; Polyvinylalkohole, Polyalkylenoxide, z.B. Polyethylenoxide; Poly-N-vinylpyrrolidon; Hydroxymethylcellulosen; Maleinsäuren; Alginate; Polysaccharide wie Chitosane, etc.; Proteine wie Collagene, Gelatine deren Homo- oder Copolymerisate und Mischungen davon.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zur Herstellung von Nanofasern eine Lösung der oben genannten Polymere eingesetzt, wobei diese Lösung alle Lösungsmittel oder Mischungen von Lösungsmitteln enthalten kann. Im Allgemeinen wird ein Lösungsmittel eingesetzt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus chlorierten

5 Lösungsmitteln, beispielsweise Dichlormethan oder Chloroform, Aceton, Ether, beispielsweise Diethylether, Methyl-tert.-butyl-ether, Kohlenwasserstoffe mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise n-Pentan, n-Hexan, cyclo-Hexan, Heptan, Oktan, Dimethylsulfoxid (DMSO), N-Methylpyrrolidinon (NMP), Dimethylformamid (DMF), Ameisensäure, Wasser, flüssiges Schwefeldioxid, flüssiger Ammoniak und Mischungen
10 davon. Bevorzugt wird als Lösungsmittel eines ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dichlormethan, Aceton, Ameisensäure und Mischungen davon eingesetzt.

In einer Ausführungsform erfolgt das Mischen für die verspinnbaren Polymerlösungen unter Rühren, unter der Einwirkung von Ultraschall oder unter der Einwirkung von Hitze durchgeführt werden. Die Konzentration des wenigstens einen Polymers in der Lösung
15 beträgt im Allgemeinen wenigstens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%.

Im Sinne der Erfindung sind neben den Polymerlösungen auch entsprechende Polymerschmelzen verwendbar, soweit diese in flüssiger Form vorliegen. Nachfolgend wird der Begriff der Polymerlösung gleichermaßen synonym für Polymere verwendet, die
20 in Lösungsmitteln gelöst oder durch Schmelzen in flüssige Form überführt worden sind.

Ein großes Hindernis bei der Herstellung der Geräte bzw. Komponenten mit Hilfe von Nanotechnologie ist eine „Up-Scaling“ der hoch geordneten Struktureinheit. Die Bewegung bzw. Verschiebung des Template in x-y-Richtung macht sowohl die Homogenisierung der Schichtdicke von Vlies als auch das Expandieren seiner Dimension
25 in großen Maß möglich. Die Dicke der Vliese kann durch die Ablagerungszeit und die Form der Vliese durch die Struktur der Template sehr genau eingestellt werden.

Des Weiteren ist es leicht möglich, auf ein sich noch auf dem Template befindliches Vlies beliebig viele weitere, aus unterschiedlichen polymeren Werkstoffen bestehende Schichten mittels Elektrosplein-Verfahren aufzubringen, wodurch die Erzeugung
30 dreidimensional strukturierter Multischicht-Vliese ermöglicht wird.

Die minimal erzeugbaren Strukturgrößen der Vliese entsprechen dem Durchmesser der Nanofasern, die je nach Polymer und den Prozessbedingungen des Elektrosplein-Verfahrens im Bereich von wenigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern liegen.

Der Abdeckungs- bzw. Abscheidungsgrad der Nanofasern liegt beim erfindungsgemäßen Verfahren werkstoff- und templateabhängig im Bereich zwischen 60 und 100 %, was eine erhöhte mechanischer Belastbarkeit der Vliese bewirkt.

Die Vielfalt der möglichen Kombinationen und Funktionalisierungen von Materialien, die Manipulationsmöglichkeiten bei den Faserstrukturen, die anwendungsspezifische Modifizierung mit Farbpigmenten, Katalysatoren oder Nanopartikeln aus Metallen, Halbleitern oder Keramiken als auch die Ausrüstung mit wundheilenden Arzneimitteln, Enzymen oder antiviralen bzw. antibakteriellen Wirkstoffen, biologische Botenstoffe (wie DNA, RNA und Proteine) und die damit einstellbaren Eigenschaftskombinationen erlauben eine faszinierende Fülle von Anwendungsmöglichkeiten, die mit herkömmlichen Verfahren nicht erreichbar sind.

In einer Ausführungsform der Erfindung können vor dem Verspinnen in die Polymerlösungen oder -schmelzen alle bekannten Nanopartikel mit unterschiedlichen Dimensionalitäten leicht eingemischt werden und anschließend zusammen mit dem Polymer als Nanokomposit-Nanofasern auf das Template aufgebracht werden. Durch die Einbringung von Nanopartikeln können die Vorteile der Vliesstrukturierung und Faserorientierung innerhalb der Vliese mit den maßgeschneiderten Funktionalitäten der Nanopartikel kombiniert werden, wodurch sich zahlreiche Applikationsfelder ergeben.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können Metalle und/oder Halbleiter als Nanopartikeln vor dem Verspinnen in die Polymerlösungen oder -schmelzen mit unterschiedlichen Dimensionalitäten leicht eingemischt werden und anschließend zusammen mit dem Polymer auf das Template aufgebracht werden. Dadurch können leitfähige Nanofasern bzw. Nanofaserstrukturen erzeugt werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können pharmazeutische Wirkstoffe als Nanopartikeln vor dem Verspinnen in die Polymerlösungen oder -schmelzen mit unterschiedlichen Dimensionalitäten leicht eingemischt werden und anschließend zusammen mit dem Polymer auf das Template aufgebracht werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, von den Templates abgelösten (freistehenden) Vliese lassen sich mittels unterschiedlicher chemischer und/oder physikalischer Verfahren entsprechend dem jeweiligen Anwendungsfall gezielt modifizieren (Bestrahlung mit UV- bzw. Gamma-Strahlen, Plasmabehandlung, Imprägnieren z.B. mit pharmazeutischen Wirkstoffen oder katalytischen Präkursoren, etc.).

Die erfindungsgemäßen Strukturen können weiterhin einer Oberflächenmodifikation mit Tieftemperaturplasma oder mittels chemischen Reagenzien, z.B. wässriger Hydroxid-Lösung, anorganische Säuren, Acylanhydride, oder Halogenide oder anderen in Abhängigkeit von der Oberflächenfunktionalität mit Silanen, Isocyanaten, organischen Acylhalogenide oder -anhydriden, Alkoholen, Aldehyden oder alkylierenden Chemikalien mit deren korrespondierenden Katalyten unterzogen werden. Durch eine Oberflächenmodifizierung, z.B. durch Beschichten oder Bestrahlung mit energiereicher Strahlung, können die Vliese eine hydrophilere oder hydrophobere Oberfläche erhalten, was bei der Verwendung im biologischen oder biomedizinischen Bereich vorteilhaft ist.

5

10

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden zur Erhöhung der Biokompatibilität die Oberfläche der erfindungsgemäßen Nanofasern oder Vliese durch geeignete Verfahren, wie Beschichtung, Adsorption, Selbststrukturierung, Pfcopolymerisation, etc. modifiziert.

15

In einer Ausführungsform der Erfindung werden keramische Nanofasern mittels des erfindungsgemäßen Elektrosplein-Verfahren aus einer Mischung der Polymerlösung mit einer großen Vielzahl von geeigneten keramischen Präkursoren hergestellt. Bevorzugt sind die keramischen Präkursoren aus der Gruppe bestehend Al_2O_3 , CuO , NiO , TiO_2 , SiO_2 , V_2O_5 , ZnO , Co_3O_4 , Nb_2O_5 , MoO_3 und MgTiO_3 ausgewählt.

20

Eine Übersicht über die bislang bekannten Verfahren zur Herstellung der keramischen Nanofasern und -drahten wird in der Literatur offenbart (R. Ramaseshan et al. Journal of Applied Physics 102, 111101 (2007), Adv. Mater. 2004, 16, Nr. 14, Seiten 1151-1169).

25

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Umhüllung der Fasern beispielsweise durch Gasphasenabscheidung, Sputtern, Spin-Coating, Dip-Coating, Besprühen, Plasmaabscheidung, Sol-Gel-Verfahren oder Atomic Layer Deposition erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Umhüllung durch Gasphasenabscheidung oder Atomic Layer Deposition.

30

In einer weiteren Ausführungsform wird das Polymer nach Umhüllung der Nanofasern entfernt. Geeignete Verfahren zum Entfernen des Polymers sind beispielsweise thermische, chemische, strahleninduzierte, biologische, photochemische Verfahren, sowie Verfahren mittels Plasma, Ultraschall, Hydrolyse oder durch Extraktion mit einem Lösungsmittel. Abhängig vom Polymermaterial erfolgt die Entfernung bevorzugt bei 10-900 °C und 0,001 mbar bis 1 bar. Das Entfernen kann vollständig oder zu einem Anteil von wenigstens 70%, bevorzugt wenigstens 80%, besonders bevorzugt wenigstens 99% erfolgen.

Die hohe spezifische Oberfläche ist mit einer erheblichen Kapazität für die Adhäsion oder Ablösung von funktionellen Gruppen, Ab- oder Adsorption von Molekülen, Ionen, katalytisch wirksamen Substanzen und verschiedenartigen nanoskaligen Partikeln verbunden. Außerdem sind einzelnen Fasern und die sich daraus aufbauenden Fasermatten (Vliese) aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberflächen in Kombination mit dem hohen Aspekt-Ratio, der hohen Flexibilität und Festigkeit besonders gut als Verstärkungskomponenten innerhalb einer Polymermatrix zur Herstellung ultraleichter Polymerkomposite geeignet.

Beim erfindungsgemäßen Elektrosplein-Verfahren werden die Nanofasern durch wiederholte An- und Aufeinanderlegung in Form eines dreidimensionalen Vlieses (Nonwoven Mat) verschlungen. Die Größe und Form der Hohlräume zwischen den Fasern in solchen Vliesen können leicht kontrolliert werden, so dass Anwendungen als Filterwerkstoff, als Schutzkleidung, als Verpackungsmaterial bzw. im Erosionsschutz und als Trägermatrize in biomedizinischen Anwendungen sowie für den Transport und die gezielte Freisetzung von pharmazeutisch aktiven Substanzen denkbar sind.

Das hier vorgestellte erfindungsgemäße Verfahren ist eine bahnbrechende Technologie zur Herstellung von kontrollierbarer „Patterning“ der elektrospleinnten Fasern nur in einem Arbeitsschnitt, wodurch sich die zeitsparende Anwendbarkeit dieses Verfahrens erlauben lässt.

In einer Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen strukturierten Vliese als Trägergerüste (Scaffolds) im Bereich des „Tissue Engineering“ bzw. der „Regenerativen Medizin“ verwendet. Diese Trägergerüste werden bei in-vitro-Verfahren zur Herstellung von Ersatzgeweben und -organen zur Verbesserung bzw. Aufrechterhaltung der Funktion von erkrankten oder zerstörten Gewebe herangezogen. Ziel ist dabei, einen Gewebedefekt nur soweit wie nötig bei der Heilung zu unterstützen, sodass letztlich wieder gesundes und funktionsfähiges körpereigenes Gewebe entsteht.

Die Trägermaterialien müssen hohen Ansprüchen genügen: Sie sollen bioverträglich, steril, je nach Anwendung entweder langzeitstabil oder bioabbaubar und unterschiedlich flexibel sein. Außerdem müssen sie porös sein, damit Zellen hinein wandern können und dabei noch fest genug, um nicht schon bei der ersten mechanischen Belastung zu reißen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in unterschiedlichen Geometrien und Größen hergestellten, hoch geordneten Trägergerüste erfüllen nicht nur die Aufgabe, den Zellen und der extrazellulären Matrix eine dreidimensionale Schablone für ihr Wachstum

zur Verfügung zu stellen, sondern garantieren auch eine ausreichende mechanische Stabilität, um eine zweckmäßige räumliche Organisation des zu züchtenden Gewebes sowie eine ungehinderte Matrixdeposition zu ermöglichen.

Aufgrund der hohen Porosität der erfindungsgemäßen Vliese mit Kavitäten (Inter-Faser Hohlräumen) im Nano- und Mikrometerbereich besiedeln die zu züchtenden Zellen die Vliese in kurzer Zeit und hoher Dichte (kontrollierendes Zellwachstum). Nährstoffe können leicht zu den Zellen transportiert und metabolischen Abfallstoffe abtransportiert werden.

Die bioresorbierbaren Polymere finden auf Grund der unterschiedlichen Abbaumechanismen und der damit verbundenen einstellbaren Abbauezeiten einen verstärkten Einsatz in der Medizin. Wenn die Gerüstmaterialien aus solchen bioresorbierbaren Polymeren bestehen, kann der generierte Zell- oder Gewebeverband mit dem Gerüst zusammen transplantiert werden. Die Polymermaterialien lösen sich aufgrund ihrer Bioabbaubarkeit im Körper langsam auf, wobei das zurückbleibende körpereigene Gewebe schrittweise die Funktion des Gewebes bzw. Organs übernimmt, ohne dass ein erneuter operativer Eingriff notwendig wird.

Außerdem können die Fasern während des Elektrosplein-Verfahrens oder durch anschließende Modifizierung der Vliese mit verschiedenartigen Botenstoffen, z.B. Wachstumsfaktoren (Anlockung von Zellen, Anregung bzw. Beschleunigung des Wachstums der hinzugefügten Zellen), oder Medikamenten, z.B. Antibiotika und Antiseptika bestückt werden, mit dem Ziel der gezielten Freisetzung von pharmazeutischen Präparaten im Organismus nach der Implantation.

Unter dem Begriff des Gewebes ist hierbei eine Ansammlung von Zellen eines Einzelorganismus, die optimal auf die Ausführung einer bestimmten Aufgabe spezialisiert sind, gemeint. Insbesondere bestehen mechanisch robuste, zusammenziehbare Muskeln oder kardiovaskuläre Gewebe aus ausgerichteter Zellmorphologie in höherer Dichte. Zur Züchtung solcher funktionellen Geweben ist es wünschenswert, dass die Trägergerüste nicht nur Wechselwirkung von Zell-zu-Zell unterstützen sondern auch der Ausrichtung der Zelle nachahmend zuchtende Strukturen origineller Gewebe zur Verfügung gestellt werden sollten.

Es wurde gezeigt in der Literatur, dass sich die kultivierten Zellen auf der Trägergerüste, wobei die Fasern eindimensional ausgerichtet sind, bevorzugt in der Faserrichtung proliferieren lassen (C.Y. Xu, *et al.*, Biomaterials 25: 877(2004); C.H. Lee, *et al.*, Biomaterials 26: 1261(2005)).

Die mit dem erfindungsgemäßen hergestellte Vliese erfüllen die Anforderungen für ein- und zweidimensionalen Strukturen zur Herstellung von speziell solchen Gewebetypen. Sie bieten nicht nur nachahmende Grundgerüste für nanoskalige, natürliche Extrazellularmatrices sondern bilden auch eine notwendige definierende Architektur zur Führung von Zellwachstum bzw. -entwicklung. Die so erzielbare Ausrichtung der Zellen in kontrollierten ein-, zwei- und dreidimensionalen Architektur hat eine entscheidende Bedeutung für Differenzierung, Proliferierung und funktionale Langlebigkeit (Lebensdauer) der Zelle.

Die Fähigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens, hochgradig ausgerichtete Fasern in großen Mengen zu erzeugen, gewährt die Möglichkeit von klinischen Untersuchungen des zellulären Verhaltens, wie z.B. Genexpression und Wechselwirkung von Zellen, Gewebetoxikologie, etc., in Abhängigkeit von der Faserausrichtung.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen strukturierten Vliese zur Herstellung von Spezialpflaster zur Blutstillung verwendet.

Ideale Wundauflagen sollten neben ihre Stützfunktion und der Vermeidung des Eindringens und Vermehrens von Mikroorganismen vor allem das feuchte und damit heilungsfördernde physiologische Mikroklima aufrechterhalten. Dazu gehört auch, die Gas- und Wasserdampfdurchlässigkeit zu gewährleisten, da eine ungestörte Epithelisierung eine ausreichende Menge gelösten Sauerstoffs im Wundsekret benötigt. Außerdem soll eine Schorfbildung verhindert werden, die zwar vor äußeren Einflüssen schützt, aber auch gleichzeitig das Sekret bindet und so die Migration der neu gebildeten Zellen behindert. Spezielle Ausführungen mildern dabei auch die Narbenbildung.

Basierend auf dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine neue Generation von Wundpflastern bestehend aus biokompatiblen und -resorbierbaren Nanofasern entwickelt, wodurch die Wundheilung erheblich beschleunigt wird.

Eine Besonderheit von elektrogesponnenen Fasern ist ihre nanoporöse Oberflächenstruktur, deren Nanoporen wie ein Schwamm für das Wundexsudat und schließen damit Keime und Gewebetrümmer wirkungsvoll einwirken. Sie bewirken aber auch die Aufrechterhaltung eines die Heilung fördernden feuchten Wundmilieus.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Nanofasern mit verschiedenartigen pharmazeutischen Stoffen, wie z.B. Wachstumsfaktoren (Anlockung von Hautzellen, Anregung bzw. Beschleunigung des Wachstums der hinzugefügten Hautzellen) oder Medikamenten (Antibiotika, Antiseptika, insbesondere Schmerz- und

Bluthemmungsmedikamente, welche für die topische Applikation geeignet sind, beladen werden, um optimale Voraussetzungen für die schnelle Wundheilung zu schaffen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung baut sich das mit Botenstoffen beladene Wundpflaster während des Heilungsprozesses schrittweise biologisch ab, wodurch der
5 schmerzhaftes Verbandswechsel, der auch neu gebildetes Gewebe vielfach wieder partiell ablöst, entfallen kann. Außerdem kann das Wundpflaster je nach den Anforderungen des Patienten ein oder mehrere Medikamente innerhalb eines bestimmten Zeitraums an die Wundstelle verabreichen.

Mit der erfindungsgemäßen Technologie können die Wundpflaster sowohl
10 patientenspezifisch in verschiedener Größe und Gestalt hergestellt werden als auch ursachenspezifisch (Diabetes, arterielle Verschlusskrankheit, chronisch venöse Insuffizienz, u.a.) mit speziellen Wirkstoffen bestückt werden. Die Wundpflaster ermöglichen also eine zeitsparende, einfach durchzuführende und kosteneffiziente Wundheilungstherapie.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäß
15 hergestellte Vliese aus Nanofasern als Stützrohre für die Regeneration von Blutgefäßen, Ösophagus und Nerven verwendet. Dadurch können beispielsweise Gefäßläsionen oder Aneurysmen, welche bislang mittels Coiling (Endovaskuläre Aneurysma-Okklusion) behandelt wurden, erfolgreich therapiert werden. Auch der Einsatz der
20 erfindungsgemäßen Stützrohre als Stents ist vorgesehen. In einer Weiterbildung dieser Ausführungsform ist durch Beladung der erfindungsgemäßen Stützrohre mit pharmazeutisch aktiven Substanzen eine verbesserte Heilung durch deren Freisetzung in situ möglich. Dadurch könnten zudem die erforderlichen Dosen der applizierten Substanzen durch Vermeidung einer systemischen Applikation verringert werden.

In einer weiteren Ausführungsform sind die erfindungsgemäß hergestellten Stützrohre aus
25 bioabbaubaren Substanzen hergestellt. Dadurch erfolgt nur eine zeitweise Fremdkörperinkorporation in dem entsprechenden Gewebeabschnitt, wodurch mögliche resultierende Abstoßungsreaktionen vermieden werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die bioabbaubaren
30 erfindungsgemäßen Stützrohre mit pharmazeutisch aktiven Substanzen beladen. Aufgrund der Bioabbaubarkeit erfüllen derartige Konstruktionen eine Depotfunktion, wobei die Wirkstoffe über die Zeit an das umliegende Gewebe abgegeben wird und gleichzeitig das Depot selbst einem Abbau unterliegt. Dadurch lassen sich durch minimal invasive Techniken Wirkstoffdepots herstellen die gezielt am Wirkort eingesetzt werden können,

ohne einer nachträglichen Entfernung notwendig zu machen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäß hergestellten Vliese aus Nanofasern zur Oberflächenmodifikation von Implantaten verwendet. Durch entsprechende Funktionalisierung der Oberfläche kann die Immunantwort und die damit bestehende Gefahr der Implantatabstoßung reduziert bzw. minimiert werden. Durch geeignete Beschichtung mit Proteinen, wie Extrazellulärmatrixproteinen, Signalproteinen, Cytokinen, etc., ist eine Ansiedlung von körpereigenen Zellen auf dem Implantat möglich.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt eine antimikrobielle Beschichtung der Implantate durch das Aufbringen von biokompatiblen und biofunktionellen elektrogesponnenen Nanofasern auf das Implantat. Dadurch werden mögliche Entzündungen durch Keime unterbunden. Typische Beispiele dafür sind die mit TiO_2 eingebetteten Vliese als photokatalytische Beschichtung für die Anwendungen von Selbst-Sterilisierung und Biofiltration. Zum anderen ist Einsatz von MgO und ZnO Nanopartikeln als effektive Desinfektionsmittel in Farbstoffe für Innerwände.

In einer Ausführungsform der Erfindung werden verschiedene Metall-enhaltene anorganische Materialien als antibakterielle Mittel in den Fasern eingesetzt; wie z.B. Silber, Kupfer, Zink und andere antibakterielle Metalle als anorganische Desinfektionsmittel. Die Freisetzung der antibakteriellen Mittel aus den mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Vliesen an die Umgebung erfolgt kontinuierlich über einen längeren Zeitraum. Im Vergleich zu anderen herkömmlichen Verabreichungsmethoden ist die Freisetzung von Desinfektionsmittel mittels des mit erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Vlieses höherwertiger im Hinblick auf Sicherheit, Haltbarkeit und Hitzebeständigkeit.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäß hergestellten Vliese aus Nanofasern als poröse Membranen hergestellt und als temporärer Hautersatz verwendet. Dabei ist es vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäßen Vliese aus bioabbaubaren Substanzen erstellt sind.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäß hergestellten Vliese als Stützrohre in der Regeneration von Nerven verwendet. Dabei werden die erfindungsgemäßen Vliese mit geeigneten Signalstoffen beschichtet, wodurch die Proliferation der Nervenzellen entlang des Vlieses gefördert wird. Diese beschichteten Vliese werden anschließend im Bereich der unterbrochenen Nervenverbindung eingesetzt. Durch die auf dem Vlies aufgetragenen Signalstoffe werden die angrenzenden

Nervenzellen zur Proliferation in Richtung des Vlieses angeregt. Dadurch kommt es in der Folge zur Knüpfung neuer neuronaler Verbindungen, wodurch die unterbrochene Nervenleitung wieder verbunden wird.

5 In einer Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäß strukturierten Vliese zur Herstellung ultraleichter Polymerkomposite verwendet.

Die erfindungsgemäßen strukturierten Vliese sind aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberflächen in Kombination mit dem hohen Aspekt-Ratio, der hohen Flexibilität und Festigkeit der Fasern, besonders gut als Verstärkungskomponenten innerhalb einer Polymermatrix zur Herstellung ultraleichter Polymerkomposite geeignet.

10 In einem Ausführungsbeispiel der Erfindung werden zur Herstellung von Polymernanokompositen die erfindungsgemäß strukturierten Vliese mittels eines „Hot-Compaction“-Prozesses bei definierten Prozessbedingungen (Druck, Temperatur) kompaktiert, ohne die Vliesstrukturierung und die Orientierung zu zerstören.

15 Die mit erfindungsgemäßem Verfahren hergestellten Vliesen verstärkten Polymerkomposite ermöglichen es, die Werkstoffeigenschaften nach Maß zu kombinieren; einerseits eine ausreichende Spannungsübertragung über die Matrix-Faser-Grenzfläche gewährleistet ist, andererseits aber die Schadenstoleranz erhöht wird (Rissstopp, Rissumleitung).

20 Variationsmöglichkeiten der Eigenschaften ergeben sich dabei durch eine Veränderung der Vliesmorphologie, also der Dicke, Verteilung und Orientierung der Fasern.

Aufgrund der Größe der Fasern zeigen die kompaktierten Vliese eine stärkere Polymer-Faser-Wechselwirkung in der Grenzschicht der Fasern zur Matrix. Mit solchen Oberflächenverfestigungen können die Korrosionsbeständigkeit, die Dauerfestigkeit sowie die Schlagzähigkeit, also wesentliche Eigenschaften für den Einsatz der Schichten, verbessert werden. Eine erhöhte Mikro- und Nano-Porosität des Vliesstoffs bietet zudem eine verbesserte Haftung.

30 Im Gegensatz zu Glasfaserverbundwerkstoffen erfüllen diese neuartigen Polymer-Nanofaser-Komposite die Anforderungen eines ausgewogenen Eigenschaftsprofils (z.B. Festigkeit, Steifigkeit und Zähigkeit) bei geringem spezifischen Gewicht und eröffnen damit ein großes Spektrum von Anwendungsmöglichkeiten.

Sehr wesentlich für den Einsatz der erfindungsgemäßen Vliese sind ebenfalls die optischen Eigenschaften der resultierenden Nanokomposite, wie die den unmodifizierten

Matrixmaterialien vergleichbare hohe Transparenz der Komposite. Die Transparenz ist darin begründet, dass der Durchmesser der Nanofasern erheblich kleiner ist als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes.

Die ultradünnen Fasern mit Durchmessern bis zu wenigen Nanometern lassen weiterhin sich problemlos mit unterschiedlichen Nanofüllstoffen, wie z.B. eindimensionale Kohlenstoffnanoröhren, zweidimensionalen Schichtsilikaten und dreidimensionale Nanopartikeln modifizieren. Im Vergleich dazu besteht bei herkömmlichen Verfahren die Herausforderung darin, die Nanopartikel in den Fasern unter Vermeidung von Agglomeraten und damit der Lokalisierung von Spannungskonzentrationen bei Belastung im Matrixmaterial homogen zu dispergieren.

Aufgrund der extrem hohen Scherkraft während des Elektrospinnen-Vorganges werden die ursprünglich regellos angeordneten Nanopartikel mit nahezu paralleler Anordnung in den Nanofasern eingeordnet. Dadurch wird eine Verbesserung bestimmter Eigenschaften (Festigkeit, Diffusionsbarriere, Flammhemmung) ermöglicht.

Üblicherweise liegt der Anteil der Nanopartikel in kompakten Nanokompositen bei 0,1-5 Gew.-% (Gewichtsprozent) und ist damit im Vergleich zu herkömmlichen mineralische Füllstoffen sehr gering. Der Gewichtsanteil der Nanopartikel in Nanofasern liegt oft deutlich unter 0,001 Gew.-%.

In einer Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Vliese mit Nano-Schichtsilikaten modifiziert. Diese mit Nano-Schichtsilikate, z.B. Montmorillonit, Hektorit und Saponit, modifizierte Polymere haben verbesserte Eigenschaften bezüglich der UV- und Wärmebeständigkeit, eine herabgesetzte Entflammbarkeit und Gasdurchlässigkeit und erhöhte Bioabbaubarkeit im Fall bioabbaubarer Polymere.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) in die Polymeren dispergiert. Durch die Dispersion von Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) in Polymeren entstehende Komposite zeichnen sich durch eine höhere mechanische Stärke sowie durch thermische und elektrische Leitfähigkeit aus.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Vliese als Filtermedien eingesetzt.

Im Allgemeinen haben die elektrogesponnenen Vliese die Konsistenz von typischen porösen Membranen, wobei ihre Porosität in der Größenordnung von 60 bis 80% beträgt. Aufgrund der hohen Porendichte bei einstellbarer Porengröße (mikro- und Nanoporosität)

ergeben sich Anwendungen als Filterwerkstoff (Flüssigkeit- und Gas-Filtration, Molekül- und Bakterien-Filtration, Clean-Room-Technologie, Klimaanlage).

Durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren weisen die Membranen besondere Oberflächencharakteristika auf, infolge derer physikalisch und/oder chemisch aktive

- 5 Substanzen innerhalb der faserförmigen Strukturen immobilisiert werden. Um möglichst auch kleine Partikel sicher abscheiden zu können sollten die Poren möglichst klein sein bei geringer Verteilungsbreite des Porendurchmessers. Da der Durchströmungswiderstand so klein wie möglich sein sollte, ist eine große Porosität bzw. eine große Durchströmungsfläche zu bevorzugen.

- 10 Die erfindungsgemäßen Vliese haben aufgrund der großen Oberfläche der Nanofasern eine hohe Aufnahmekapazität für anhaftende Schmutzpartikel bei hoher Durchlässigkeit des zu fixierenden Stoffes. So haben im Vergleich zu konventionellen feinporigen Filtermedien den Vorteil eines deutlich geringeren Gesamtdruckverlusts bei gleicher oder höherer Aufnahmekapazität und verlängern damit die Standzeit des Filters. Die
- 15 Verlängerung der Standzeit ist ein Faktor, der die filterbezogenen Betriebskosten senkt.

- Die Wahrscheinlichkeit für ein Feinstpartikel, in der Luftströmung von einer Nanofaser festgehalten zu werden, steigt dabei gleichzeitig mit der Anzahl an Nanofasern. Bei den erfindungsgemäßen Vliesen hält ein hoher Anteil von Nanofasern bei gleichzeitig sehr hohen Porositäten in den Filtermedien selbst feinste Partikel und Feinstaub nahezu
- 20 vollständig zurück.

Die feine, gewebeähnliche Netzwerkstruktur mit sehr kleinen Faserzwischenräumen ermöglicht bei den erfindungsgemäßen Vliesen, dass Partikel mit einem sehr hohen Abscheidegrad zurückgehalten werden, Flüssigkeiten und/oder Gase jedoch ungehindert passieren können.

- 25 Somit zeichnen sich die erfindungsgemäßen Vliese als Filtermedien durch eine hervorragende Balance zwischen Abscheideleistung, Luftdurchlässigkeit und Standzeit aus.

- Um eine ausreichend lange Standzeit zu gewährleisten, sind für den technischen Einsatz von Nanofasern in Filtern außer der Erfüllung der Abscheidefunktion auch
- 30 unterschiedliche mechanische und physikalische Aspekte wie Elastizitätsmodul, Zugfestigkeit, Grenzbiegespannung, Abriebfestigkeit, Feuchtigkeitsaufnahme, Kaltfluss, Temperaturbeständigkeit, Wärmeleitfähigkeit, elektrischer Widerstand, Lichtbeständigkeit, Gewicht u. a. zu berücksichtigen.

Während die ungeordnet zwischen den hoch geordneten Bereichen der Vliese verteilten Nanofasern für die Filtration kleinster Partikel entscheidend sind, tragen die gitterartig ausgerichteten Nanofasern je nach Belastung zur Zugfestigkeit des Filtermediums bei. Die strukturbildenden Nanofasern vergrößern außerdem den Risswiderstand des

5 Filtermediums.

Auf diese Weise wird hohe Abscheideleistung mit höherer Permeabilität und mit so großer mechanischer Stabilität des Mediums verbunden.

Die erfindungsgemäßen Vliese kommen zum Einsatz bei der anspruchsvollen industriellen Filtration unter schwierigsten Bedingungen sowie in Spezialfiltern für

10 Schwerlastfahrzeuge, bei Anwendungen also, bei denen ein extrem niedriges Filtergewicht mit einer hohen Durchlässigkeit und/oder großen spezifischen Filteroberfläche gefordert wird.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Strukturierung des Vlieses kontrolliert werden, so dass exakt an die Erfordernisse der konkreten Trennprozesse

15 angepasste Vliese konstruiert werden.

Zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften, d.h. zur Veränderung der Benutzungseigenschaften oder der elektrischen Leitfähigkeit, können die Vliese auch mit Appreturen versehen werden, wobei diese Beschichtungen nur eine begrenzte Dauerfestigkeit besitzen.

20 Darüber hinausgehend können verschiedene Vliese miteinander kompaktieren, ohne ihre Struktur zu zerstören. Beispielsweise bietet es sich an, ein mechanisch weniger stabiles Feinstvlies geringer Dicke zur Optimierung der Abscheidung mit einem mechanisch robusten Trägervlies zur Optimierung der Belastbarkeit miteinander zu kombinieren.

Mittels Rückspülung, Bedüsung, Beaufschlagen mit Ultraschall, Auslaugen u. a. kann der

25 Verstopfung eines Filtermediums entgegengewirkt werden. Je einfacher die Porenstruktur des Filtermediums aufgebaut ist, desto leichter lässt sich deren dauerhafte Verstopfung vermeiden.

Der Hauptvorteil dieser Technologie liegt neben dem Preisvorteil darin, kundenspezifische Produkte entwickeln und herstellen zu können, bei dem der Gradient

30 zwischen grober und feiner Porosität in einem weiten Spektrum frei einstellbar ist.

Die Vorteile dieser Technologie sind eine deutlich verbesserte Filtereffizienz, eine deutlich verbesserte Standzeit, ein geringer Herstellaufwand und somit niedrige Kosten, ein

einstellbarer Gradient aus groben Fasern und Nanofasern, Schutz der integrierten Nanofasern vor mechanischer Beschädigung und ein geringer Rohmaterialeinsatz.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäß hergestellten Nanofasern und/oder Vliese zur Beschichtung und/oder als Bestandteil von Textilien verwendet.

Es ist gängige Praxis, spezifische Eigenschaften von synthetischen Fasern unmittelbar durch das Herstellungsverfahren zu erzeugen, da technische Textilien entsprechend ihren verschiedenen Anwendungen speziellen Ansprüchen genügen müssen. Die Eigenschaften der Fasern in den erfindungsgemäßen Vliesen können je nach Anforderung gezielt eingestellt werden.

Die Besonderheit der erfindungsgemäßen Vliese beruht auf ihrer sehr großen Oberfläche. Außerdem weisen sie aufgrund der wohl definierten Ausrichtung von Nanofasern eine erhöhte Zugfestigkeit und eine verminderte Gasdurchlässigkeit auf, wodurch sie sich für sehr unterschiedliche Anwendungen eignen.

Durch Einbringen unterschiedlichster Zusatzstoffe (z.B. mit Farbpigmenten, Latextröpfchen, mit Katalysatoren, Enzymen, Arzneimitteln, Halbleiter oder metallische Nanopartikel, etc.) in den oder auf der Fasern sollen neue Textilausrüstungen entwickelt werden, die zur Generierung neuer Textilprodukte mit wesentlich verbesserten oder bisher nicht darstellbaren Eigenschaften führen bzw. Kombinationen von Funktionen ermöglichen (antibakteriell, selbstreinigend, leitend, antistatisch, Schutz gegen ultraviolette Strahlung (UV), Flammschutz, thermische isolierend und vieles mehr), die auf den Effekten von Nanostrukturen beruhen.

In einer Ausführungsform finden die erfindungsgemäßen Vliese Anwendungen innerhalb der Textilindustrie als Spezialtextilien mit ausgezeichneten

Wärmeisolationseigenschaften, als Schutzkleidung zur Minimierung der Luftimpedanz, textile Materialien mit einer hohen Hafteffizienz für Nanoteilchen und antibiochemische Gase sowie für photo- oder thermochromatische Kleidung durch Einarbeitung von Farbpigmenten in die Nanofasern.

Wenn die Fasern innerhalb eines Textils metallisiert sind bzw. deren Leitfähigkeit gesteigert werden, können etwa Körperfunktionen wie Herzschlag, Temperatur oder Blutdruck gemessen werden. Mit einer nanometerdünnen Metallbeschichtung ist dies gewährleistet -bei gleichzeitig hohem Tragekomfort.

Eine prinzipiell einfache Möglichkeit zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von Nanofasern ist das Einarbeiten von leitfähigen Materialien in Form fein verteilter Partikel in die Polymermatrix.

5 In einer Ausführungsform der Erfindung werden leitfähigen Materialien in Form fein verteilter Partikel in die Polymermatrix zum Schutz vor elektrostatischen Entladungen in Arbeitsschutzbekleidung eingearbeitet. Der Schutz vor elektrostatischen Entladungen ist in vielen Bereichen der Arbeitssicherheit unverzichtbar. Das Ergebnis sind im Prozess abgeschiedene metallische, nanometerdünne Schichten, die die Leitfähigkeit der Polymere um etliche Größenordnungen erhöhen. Als leitfähige Materialien werden Metalle
10 (wie Gold, Silber, Aluminium, Eisen, Kupfer, Nickel), Kohlenstoff (in Form von Ruß, Graphit oder aktuell Kohlenstoffnanoröhrchen) oder leitfähige Polymere (Polyanilin, Polypyrrol, Polyethyldioxythiophen) verwendet. Somit sind Fasern als elektrische Leiter im Bereich der Antistatika einsetzbar.

15 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wirken die auf den Nanofasern abgeschiedenen Silberbeschichtungen bzw. eingearbeiteten Silbernanopartikel antibakteriell. Silberummantelte Fasern in Spezialwäsche für Neurodermitiserkrankte sorgen z. B. für eine Verbesserung des Krankheitsbildes. Die mit Silber versetzten Vliese können weiterhin im Gesundheitswesen eingesetzt werden, um gegen die Verbreitung antibiotikaresistenter Bakterienstämme anzukämpfen. Operationstücher und andere textile
20 Utensilien verhindern dank einer Silberausrüstung die Verbreitung von Infektionen, da sie die Bakterien innerhalb einer Stunde abtöten.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Textilien für medizinische Anwendungen und im Freizeitbereich/Wellness mit Wirk- bzw. Duftstoffe (Cyclodextrine oder Oiodosobenzoesäure und verschiedenartige Deodorante)
25 versponnen. Nanoskalige Depotstrukturen sind in der Lage, Geruchsmoleküle zu binden und diese bei der nächsten Wäsche wieder freizusetzen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann die Beseitigung von Bakterien kann auch zur Bekämpfung von Schweißgeruch in Sportbekleidung genutzt werden, da der Schweißgeruch durch die Bakterien entsteht. Da die Poren in einem erfindungsgemäßen
30 Vlies wesentlich kleiner als ein Wassertröpfchen, ist das Vlies sehr dicht gegen Wasser und Wind. Dabei wird Körperfeuchtigkeit jedoch als Wasserdampf durchgelassen. Die erfindungsgemäßen Vliese sind also atmungsaktiv und lassen damit den Abtransport (Diffusion) des verdunsteten Schweißes zu, was für die Temperaturregulierung des Körpers enorm wichtig ist. Schwitzen Sportler übermäßig bei hohen Belastungen,

verspüren sie danach eine als unangenehm empfundene Abkühlung des Körpers. Dieser so genannte "post exercise chill-Effekt" lässt sich durch Nanostrukturierung der Fasern verhindern, denn deren Kapillarwirkung sorgt für einen schnellen Abtransport des Schweißes.

- 5 Die erfindungsgemäßen Textilien ermöglichen eine Regulierung der Temperatur und des Mikroklima, das sich zwischen der Hautoberfläche und den der Haut am nächsten liegenden Bekleidungsschichten bilden. Diesem Mikroklima kommt die größte Bedeutung im Zusammenhang mit dem Tragkomfort zu.

- 10 Weiterhin weist das erfindungsgemäße Textil vorteilhafterweise auch das Prinzip der Selbsteinigung, analog zum Blatt der Lotus Pflanze und vielen Insektenarten, auf. Anhand der hohen Porendichte in die Vliesstruktur kann kein Wasser und/oder Verschmutzung in die Textilien penetrieren. Infolge der Nanostrukturierung bleiben sowohl Wasser als auch Verschmutzungen auf der Oberfläche des Vlieses. Die erfindungsgemäßen Vliese schützen daher ausgezeichnet die Textilien vor Verschmutzung. Daneben zeichnen sich
15 die erfindungsgemäßen Textilien durch hochwirksame, langfristige Wasserdichte, bei gleichzeitiger Atmungsaktivität aus.

- Wichtige durch das erfindungsgemäße Verfahren realisierbare Produkteigenschaften sind z. B. „easy to clean“-Eigenschaften, Schutzschichten (Barrierschichten, Gleitschichten etc.), der gezielte Aufbau schaltbarer Nanoschichten bzw. -strukturen, elektrische
20 Leitfähigkeit, katalytische Wirksamkeit, katalytische Selbstreinigung, elektromagnetische Abschirmung, stoffspezifische Filtrations- und Bindungseigenschaften, gesteuerte Wirkstoffabgabe sowie verbesserte Flammfestigkeit, Elastizität und Verarbeitbarkeit.

- In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Textilien in Bezügen von Autositzen, in Luftfiltern von Klimaanlage, in Form von Markisen und
25 Stoffbespannungen an Gebäuden oder als Abdeckungen von Operationstischen in Kliniken eingesetzt.

- Entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich vorteilhafte Polymermischungen herstellen, welche zu einem komplexen Material versponnen werden können, in dem zwei oder mehr verschiedenen und strukturell zueinander passende
30 Vliesstoffe kombiniert werden, um strukturelle oder funktionelle Eigenschaften zu erzeugen, welche die einzelnen Komponenten allein nicht besitzen.

In einer Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Vliese Träger für Katalysatoren eingesetzt, wodurch sie für katalytische Prozesse nutzbar sind.

Die erfindungsgemäßen Vliese bestehend aus Nanofasern besitzen ausgezeichnete Eigenschaften, insbesondere eine große spezifische Oberfläche sowie eine hohe Durchlässigkeit für Flüssigkeiten und Gasen. Außerdem bildet Strukturierung der Fasern in Mikro- und Nanobereichen ein stabiles Vlies und erlaubt eine leichte Handhabung.

- 5 Die Immobilisierung des Katalysators ausschließlich in den Nanofasern wird durch Elektrospinnen einer Mischung von Polymermatrix mit Katalysator oder Präkursor eines Katalysators erfolgt. In den resultierenden Nanofasern sind die Katalysatoren innerhalb der Nanofasern eingekapselt, wobei das Vlies als semipermeable Membran fungiert. Diese Immobilisierung ermöglicht kurze Diffusionswege und damit eine verringerte
- 10 Stofftransportlimitierung. Somit zeigen die mit Katalysator immobilisierten Nanofasern kürzere Reaktionszeiten als herkömmliche Filme, dafür aber auch geringere Empfindlichkeiten wegen des niedrigeren Kontaktwiderstands, und was damit einhergehend zu einer erhöhten Aktivität des immobilisierten Katalysators (eine schnelle Ansprechzeit) führt.
- 15 Im Vergleich zu herkömmlichen dünnen Filmen lässt sich außerdem die Katalysatorkonzentration durch eine molekulare Dispergierung in der Verbindung mit der Nanostrukturierung des Vlieses erheblich verringern. Auf diese Weise kann die Restkonzentration in den finalen Produkten gering gehalten.
- 20 Bei den Anwendungen in der Medizin, der Pharmazie, der Elektronik und der Optoelektronik müssen vor allem die synthetisierten Produkte in großer Reinheit vorliegen. Das heißt, dass der Katalysator leicht vom Produkt im größeren Maßstab abtrennbar sein sollte. Die Immobilisierung innerhalb der Nanofasern erlaubt eine solche Wiedergewinnung des Katalysators von Reaktionsmedium zu einem sehr hohen Prozentsatz.
- 25 Das Spektrum der einsetzbaren Katalysatoren für den erfindungsgemäßen Vliesen ist sehr breit, angefangen bei Metallen, darunter Gold, Silber, Osmium, Ruthenium, Palladium und Platin, über anorganische Verbindungen, wie z.B. Halbleiter (Bleisulfid, Cadmiumsulfid, Titandioxid, Zinkoxid und mehr) und Zeolithe, bis hin zu Biomolekülen bzw. Enzymen.
- 30 Diese neuartigen Katalysatoren vereinen einfache Handhabung, allgemeine Verwendbarkeit und hohe Aktivität. Die mit verschiedenen Katalysatoren funktionalisierten Vliese können in der chemischen Synthese eingesetzt werden.

Zur Verwendung in nanoelektronischen Schaltungen und Bauelementen können

Katalysatoren und elektronisch aktive Materialien mit Hilfe von PVD-Prozessen oder Sol-Gel-Beschichtungsverfahren auf die erfindungsgemäßen Nanofasern abgeschieden werden.

5 Durch die erfindungsgemäß erzielte feinere Strukturierung der Nanofasern bei den erfindungsgemäßen Vliesen werden verbesserte Sensoreigenschaften erzielt. Neben einer deutlich schnelleren Ansprechzeit basierenden auf den kurzen Wegen zwischen Katalysator und Reaktionsmedium können die erfindungsgemäßen Vliese als Sensormaterialien Dämpfe und Metallionen um zwei bis drei Größenordnungen empfindlicher gegenüber Dünnschichtsensoren nachweisen. Dadurch können die
10 erfindungsgemäßen Nanofasern für die Entwicklung von Gasdetektoren genutzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden durch Zusatz von Enzymen beim Elektrospinnen neuartige hochaktive Biokatalysatoren für Reaktionen in organischen Lösungsmitteln gewonnen. Aufgrund ihrer hohen Porosität sind die erfindungsgemäßen Vliese zum Einsatz in Biosensoren und Biobrennstoffzellen vorgesehen.

15 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Nanofasern als Bestandteil optoelektronischer Bauteile verwendet. Es wurde gezeigt, dass die elektrogesponnenen Nanofasern bestehend aus konjugierten Polymeren die herausragende Photo- und Elektrolumineszenz als auch die Eigenschaften von Photovoltaik und der nichtlineare Optik besitzen. So können die Nanofasern als die
20 zukunftssträchtige Werkstoffe für optoelektrische Bauteile Betracht werden.

Konjugierte Polymere sind aufgrund ihrer Halbleiter-Eigenschaften eine wichtige Klasse von Werkstoffen. Formal ähnlich wie bei anorganischen Halbleitern können durch Dotieren sehr hohe elektrische Leitfähigkeiten erreicht werden, weshalb sie auch als „Synthetische Metalle“ bezeichnet werden.

25 Die Palette der Anwendungen der erfindungsgemäßen Materialien reicht dabei von Materialien für organische Leuchtdioden, die nichtlineare Optik und organische Polymerlaser über Polymere für Photovoltaikanwendungen (Solarzellen) bis zu Halbleiterpolymeren für die Polymerelektronik (Feldeffekttransistoren), Computer-Chips und die Bildschirm-Technik.

30 Im Vergleich zu den herkömmlichen Halbleitern sind vor allem bei der Entwicklung von kostengünstig großflächigen und gleichzeitig biegsamen bzw. einrollbaren Bildschirmen die polymeren elektrolumineszierenden Materialien eine echte Alternative zu den herkömmlichen Kathodenstrahlröhren-Bildschirmen und Flüssigkristallanzeigen (LCDs).

Des Weiterem können diese zur Entwicklung sehr leuchtkräftiger Monochrom- und Farbd Displays, beispielsweise für Handys oder Computerbildschirme, führen, die im Gegensatz zur bisher verwendeten LCD-Technologie über einige deutliche Vorteile verfügen, wie den geringeren Stromverbrauch bei gleichzeitig höherer Leuchtkraft und besserem Kontrast oder die Unabhängigkeit vom Blickwinkel.

Konjugierte Polymere sind besonders vielseitig, da eine Feinabstimmung ihrer Eigenschaften (Farbe, Quantenausbeute) durch Änderung der Struktur leicht möglich ist. Dabei beanspruchen nanostrukturierte Polymermaterialien für sich ein ständig wachsendes Interesse als aktive bzw. passive Komponente in elektronischen Bauelementen.

Eindimensionale Nanofasern aus konjugierten Polymeren stellen neuartige, preiswerte und flexible Bausteine dar, die elektronische, optische und mechanische Eigenschaften kombinieren, die sich potentiell zum Einsatz in den funktionellen optischen und elektronischen nanoskaligen Bauelementen eignen.

In einer Ausführungsform der Erfindung besteht eine Leuchtdiode aus halbleitenden polymeren Nanofasern. Dadurch ergibt sich eine vielversprechende, günstige und winzig kleine leistungsfähige Lichtquelle.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Vliese auf Basis von elektrolumineszierenden Nanofasern in Lasern, Flachbildschirmen und Beleuchtungen verwendet.

Die Farbtuning der erfindungsgemäßen Vliese, z.B. rot, gelb und grün, kann durch Verwendung der geeigneten polymeren Halbleiter eingestellt werden. Durch Einarbeiten von aktiven Molekülen (Chromophoren) lässt sich zusätzlich die Emission der elektrogenesponnenen Fasern von sichtbarer bis zu nahinfraroter Wellenlänge (NIR) leicht abstimmen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die nahinfraroten Licht emittierenden Nanofasern für Anwendungen in Kommunikationsnetzwerken, Biosensorik und Diagnostik basierend von photonischen Technologien eingesetzt.

Wegen der Fasergröße wird Emission von den lichtemittierenden elektrogenesponnenen Nanofasern auf den Nanoskalen eingeschränkt. Dies führt jedoch aufgrund der erhöhten Ladungsmobilität und des ultraschnellen Verhältnisses zwischen Ladung und Entladung in den Nanofasern zu einer attraktiven Eigenschaft für Anwendungen im Bereich von

Sensoren, in denen die hoch lokalisierte Erregung der Moleküle erforderlich ist, z.B. für Abtasten von DNA und Protein.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Nanofasern aufgrund ihrer extrem hohen intrinsischen spezifischen Oberfläche für
5 Sensorsysteme (Chemieresistor) mit höherer Empfindlichkeit und Selektivität verwendet.

Säuren, Basen, oxidierende Substanzen, Anionen, Kationen, anorganische und organische Gase können die elektrische Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Vliese beeinflussen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen
10 Nanofasern bestehend aus konjugierten Polymeren in Feldeffekttransistoren verwendet. Technologisch sind Feldeffekttransistoren die wichtigen weiteren konjugierte Polymere basierenden Bauteile, da sie den Grundbaustein in den logischen Schaltkreisen und den Schaltern für Bildschirme bildet.

Die erfindungsgemäßen Vliese öffnen daher die Möglichkeit des hohen Durchsatzes und
15 kosteneffektive Produktion völlig organischer photonischer Systeme basierend auf kohärenten Emittern.

In einer weiteren Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Vliese in Solarzellen eingesetzt. In den Solarzellen kommen die erfindungsgemäßen Vliese, die als eine Lösung der halbleitenden Polymeren mit den Akzeptormolekülen, z.B. Fullerene (C60),
20 elektrogesponnenen sind, zum Einsatz. Auf diese Weise entsteht ein erfindungsgemäßes, lichtabsorbierendes Vlies, in der die Grenzfläche zwischen Polymer und der elektronenleitenden Akzeptorphase über das Volumen der Schicht verteilt ist, wobei die durch Licht erzeugten Elektronen schnell vom Polymer auf das Akzeptormolekül übergehen und die für den Abtransport der Ladungen erforderliche Strecke zur Elektrode
25 möglichst schnell überwunden werden.

Die grundsätzlichen Vorteile einer Solarzelle auf Basis der erfindungsgemäßen Vliese gegenüber von herkömmlichen sind geringe Herstellungskosten aufgrund billiger Produktionstechnologien, hohe Stromausbeuten durch Vergrößerung der spezifischen Oberfläche sowie Flexibilität und einfache Handhabung.

30 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind die auf Basis der erfindungsgemäßen Vliese hergestellten organischen Photovoltaik-Systeme aufrollbar ausgestaltet.

In einer weiteren Ausführungsform der vorbeschriebenen Erfindung werden die auf Basis der erfindungsgemäßen Vliese hergestellten organischen Photovoltaik-Systeme in Chipkarten und Textilien integriert.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Vliese, bestehenden aus polymeren Halbleitern, als elektrostatischer Entladungsschutz, Korrosionsschutz und Abschirmung gegen elektromagnetische Interferenzen verwendet.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden magnetische Nanopartikel vor dem Verspinnen der Polymerlösung/-schmelze zugesetzt. Magnetische Nanopartikel sind aufgrund ihrer zahlreichen außergewöhnlichen Eigenschaften von großem Interesse für die unterschiedlichsten Anwendungen von der ultra-hohen Datenspeicherung und der Katalyse bis zur Biotechnologie/Biomedizin; z. B. für die elektrochemische Biosensoren, Bioseparatoren, die Erkennung von DNA, RNA, Zelle und Proteine, kontrollierte Transport- bzw. Freisetzungssysteme von Medikamente und Gene, die Bildgebung durch magnetische Kernresonanz als Kontrastmittel, hyperthermische Behandlung für Tumor bzw. Krebszellen.

In den erfindungsgemäßen Verfahren kommen magnetische Nanopartikel mit einer Vielzahl unterschiedlicher Zusammensetzungen und Phasen zum Einsatz; beispielsweise mit Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, reinen Metallen wie Fe, Ni und Co, spinellartigen Ferromagneten wie MFe_2O_4 (wobei M ein Metall wie Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Cd etc. bezeichnet) sowie Legierungen wie CoPt_3 und FePt, und magnetische Nanokristalle wie Cr_2O_3 , MnO , Co_3O_4 und NiO .

Ungeachtet der Anwendung der magnetischen Nanopartikel in den Nanofasern stellt die Aufrechterhaltung der Partikelstabilität über einen längeren Zeitraum ohne Agglomeration oder Fällung eine erhöhte Schwierigkeit dar.

Mittels des erfindungsgemäßen Elektrosplein-Verfahren lässt sich eine solche Stabilität durch Immobilisierung bzw. Verkapselung der Nanopartikeln innerhalb der Nanofasern einfach erzielen. Bei den erfindungsgemäßen Vliesen dient die Polymermatrix als eine Schutzschale nicht nur zum Schutz der magnetischer Nanoteilchen gegen Oxidation und Erosion bzw. Zersetzung, sondern auch zur weiteren Funktionalisierung, z. B. mit katalytisch aktiven Spezies, Wirkstoffen, spezifischen Bindungsstellen oder anderen funktionellen Gruppen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die magnetischen Nanopartikel in der Katalyse und bei der Trennung biologischer Spezies verwendet.

Ferromagnetische Nanopartikel, deren Größe unterhalb eines kritischen Wertes liegt, typischerweise etwa mit einem Durchmesser von ca. 10 nm, zeigen superparamagnetisches Verhalten, was bedeutet, dass sie mit einem äußeren Magnetfeld magnetisiert und nach Entfernen des Magneten sofort redispergiert werden können.

- 5 Diese Eigenschaften machen superparamagnetische Nanopartikel sehr interessant für ein breites Spektrum biomedizinischer Anwendungen, da das Risiko der Agglomeratbildung bei Raumtemperatur zu vernachlässigen ist.

Ein derartiges magnetisches Verhalten in Form einer simplen Ein/Aus-Schaltung ist ein besonderer Vorteil der magnetischen Separation.

- 10 Besonders bei katalytischen Reaktionen in flüssiger Phase haben solche kleinen, multifunktionellen, magnetisch trennbaren Teilchen ein großes Potential, da die erfindungsgemäßen Vliese die Vorteile einer großen Dispersion, einer hohen Reaktivität und einer leichten Trennbarkeit in sich vereinen.

- 15 Die erfindungsgemäßen Vliese enthalten mit solchen magnetischen Nanopartikel können als magnetisch schaltbare bioelektrokatalytische Systeme für die effiziente, schnelle, einfache Abtrennung und zuverlässigen Einfangen von Katalysatoren, radioaktivem Abfall, biochemischen Produkten, Genen, Proteinen und Zellen geeignet sein.

- 20 Die Sammlung und anschließende Trennung von Biomolekülen mit geringer Konzentration, wie z.B. DNA/mRNA-Zielmoleküle mit den erfindungsgemäßen Vliesen ist von großem Interesse für die Diagnostik von Krankheiten, bei Genexpressionsuntersuchungen und der Untersuchung von Genprofilen.

- 25 In einer Ausführungsform der Erfindung bestehen die erfindungsgemäßen Vliese aus biokompatiblen Polymeren mit magnetischen Nanopartikeln, an die pharmazeutisch aktive Wirkstoffe gebunden sind. Diese werden als Magnetfeld-gesteuerte Arzneistoffe (Magnetic-Drug-Targeting) verwendet.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden neben den pharmazeutisch aktiven Wirkstoffen gleichzeitig Nanopartikel als Kontrastmittel verwendet. Dadurch ergibt neben der gerichteten Magnetfeld-gesteuerte Wirkstoffapplikation zudem eine Echtzeit-Kontrollmöglichkeit mittels Kernspintomographie.

- 30 Die erfindungsgemäßen Vliese können eine hohe Dosis des Wirkstoffs transportieren und so in-situ eine hohe lokale Wirkstoffkonzentration herbeiführen. Toxizität und andere Nebenwirkungen durch eine hohe systemische Wirkstoffdosierung in anderen Teilen des

Organismus werden so vermieden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die magnetischen Nanopartikel in der hyperthermischen Behandlung verwendet. Diese wird als Ergänzung zu Chemotherapie, Radiotherapie und chirurgischen Eingriffen in der Krebstherapie betrachtet. Die Idee der Verwendung magnetischer Induktionshyperthermie basiert auf der Tatsache, dass aufgrund von magnetischem Hystereseverlust Wärme produziert wird (Neel- und Brown-Relaxation), wenn magnetische Nanopartikel einem magnetischen Wechselfeld ausgesetzt werden.

Wird ein erfindungsgemäßes Vlies einem alternierenden Magnetfeld ausgesetzt, werden diese eingebrachten superparamagnetischen Teilchen zu starken Wärmequellen, die die Tumorzellen zerstören, da diese Zellen gegen Temperaturen anfälliger sind als gesunde Zellen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden rein magnetische Fasern durch Verspinnen von Polymeren mit geeigneten Präkursoren und anschließender thermischer Behandlung der gesponnenen Fasern hergestellt. Die erfindungsgemäßen, aus magnetischen Fasern bestehenden Vliese werden zum Einsatz für Speichermedien mit hoher Datendichte, magnetische logische Verbindungen (magnetic logic junctions), spintronische Geräte, magnetische Sensoren und magnetische Komposite verwendet.

In einer weiteren Ausführungsform werden metallische, keramische und ihre Hybrid-Nanofasern mittels Elektrosplein-Verfahren entweder direkt aus den entsprechenden Präkursorenmaterialien oder falls diese sich nicht elektrosplein lassen -einer ausreichend viskosen, die Präkursorenmaterialien enthaltende Polymerlösung, wobei das Polymer als Träger fungiert - hergestellt.

Die resultierenden organisch-anorganischen Präcursor-Nanofasern lassen sich erfindungsgemäß mit Hilfe eines geeigneten Templates strukturieren bzw. ausrichten. Die aus diesen Fasern bestehenden Vliese werden anschließend thermisch behandelt (z.B. in einem Ofen bei einer Temperatur, welche zur Degradation des Matrixpolymers führt, um den polymerischen Bestandteil direkt und problemlos pyrolytisch zu entfernen bzw. sublimieren). Durch die damit verbundene Pyrolyse des Matrixpolymers werden die polymeren Bestandteile wirkungsvoll entfernt, sodass rein anorganisch, aus Metallen, Keramiken oder Metall/Keramik-Hybridwerkstoffen bestehende Nanofasern erhalten werden.

Auf diese Weise werden die erfindungsgemäßen Vliese bestehenden aus zahlreichen

Nanofasern, wie z.B. Metalle; Cu, Fe, Ni, Co Pd und Fe_3O_4 , etc., Keramiken; ZnO , TiO_2 , NiO , CuO , MgO , Al_2O_3 und hergestellt. Des Weiteren können die Fasern auch aus Kobaltnitrat und Kobaltdinitrat, Eisennitrat und Eisentrinitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), Nickel(II)-acetattetrahydrat oder Palladiumacetat, etc. bestehen. Auf diesem Prinzip beruhend
5 können auch Kohlenstoff-Nanofaser-Vliese aus elektrogesponnenen Polyacrylonitril-Nanofasern als erzeugt werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden aufgrund ihrer sehr großen spezifischen Oberfläche bei ausgezeichneter mechanischer Stabilität eröffnen die erfindungsgemäßen nanostrukturierten keramischen Vliese in der Heißgas-Filtration und
10 in der Elektrizitätserzeugung aus Maschinenabgasen verwendet.

In einer weiteren Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen nanostrukturierten keramischen Vliese in allen Anwendungen eingesetzt, in denen bisher konventionelle keramische Werkstoffe verwendet wurden. Beispielweise werden die erfindungsgemäßen nanostrukturierten keramischen Vliese in der Katalyse, in Brennstoffzellen, in Solarzellen,
15 in Membranen, in Wasserstoff-Speicherbatterien, in strukturellen Anwendungen, welche eine hohe mechanische Steifigkeit erfordern, für biomedizinische Anwendungen, wie Gewebezüchtung/Gewebetechnik(Tissue Engineering), Biosensoren, etc. verwendet.

In einer Ausführungsform der Erfindung finden nanostrukturierte keramische Oxide zudem aufgrund ihrer besonderen elektronischen Eigenschaften Anwendungen im Bereich der
20 Nanoelektronik, Sensorik, Resonatoren sowie in opto- und magnetoelektronische Geräten.

Durch erhöhte spezifische Oberfläche der erfindungsgemäßen Vliese lässt sich die Auffangleistung der Submikrometer-Partikel steigern, sodass eine neue Generation für Gas-Sensoren in den Klima- und medizinischen Anwendungen generiert werden kann.

25 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen polymeren Vliese als Template zur Herstellung von den freistehenden großflächigen nanostrukturierten Vliese bestehend aus Nanoröhrchen verwendet, wobei diese Vliese zumindest eine anorganische Komponente aufweisen.

Dabei wird zunächst das erfindungsgemäße Vlies mit einem sogenannten Mantelmaterial beschichtet. Abhängig von dem eingesetzten Werkstoff bieten sich verschiedene
30 Techniken an, das Mantelmaterial auf den Fasern aufzubringen. Beispielhaft sind Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition - CVD), Sputtern, Spin-Coating, Sol-Gel-Verfahren, Dip-Coating, Besprühen, Plasma-Abscheidung oder

Atomlagenabscheidung (engl. atomic layer deposition, ALD) genannt.

In einer Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Abscheidungen bevorzugt aus der Gasphase. Dadurch wird nicht nur eine sehr gleichmäßige dicke Schicht um die Fasern und eine sehr genaue Reproduzierbarkeit der Oberflächentopologie der Templatefasern erreicht, sondern auch Verunreinigungen, z.B. durch Lösungsmittel vermieden.

Besonders geeignet ist die ALD, bei der im Gegensatz zu CVD das Schichtwachstum in einer zyklischen Weise stattfindet. Durch den selbstkontrollierenden Wachstumsmechanismus bei der ALD wird die Steuerung der Filmdicke und der Zusammensetzung auf atomarer Ebene erleichtert, was eine Abscheidung auf großen und komplexen Oberflächen ermöglicht. Nach Abscheidung der anorganischen Phase auf den Nanofasern wird die Polymermatrix pyrolytisch entfernt.

Auf diese Weise können komplexe strukturierte Vliese einfach und schnell mit anorganischen Materialien repliziert werden. Abhängig von den verfügbaren Präkursorenmaterialien lassen sich die freistehenden Vliese bestehend aus Metallen, Keramiken und den Hybriden Nanoröhrchen herstellen. Generell bietet die Röhrchengeometrie erhebliche Vorteile, da Nanoröhrchen sowohl als Leitungen als auch als Mikrokavitäten oder Mikrokapseln einsetzbar sind.

Die erfindungsgemäßen Vliese mit genau definierten nanoskaligen Wänden bilden einfach handhabbare nanostrukturierte Systeme mit extrem großer Oberfläche, die – verglichen mit Systemen aus konventionellen Vliesen -beispielsweise in der Katalyse oder in Sensoren vorteilhaft einsetzbar sind.

Die Eigenschaften der aus Nanoröhrchen bestehenden Vliese aus zumindest einem anorganischen Bestandteil können durch Funktionalisierung der Wände der Nanoröhrchen dem jeweiligen Anwendungsfall maßgeschneidert angepasst werden.

Die Oberflächenmorphologie der Nanofasern, die sich durch Phasenübergänge oder Phasenseparationsprozesse gezielt einstellen lässt, äußert sich in einer Nanorauigkeit oder Nanoporosität der Röhrchenwände. Dadurch wird die Oberfläche der Röhrchenwand nochmals vergrößert, was für viele Anwendungen, z. B. in der Katalyse, Stofftrennung oder Sensorik, vorteilhaft ist.

In einer Ausführungsform der Erfindung lassen sich die zusätzliche Nanoporen als Container für den Transport von Molekülen, Botenstoffen und Wirkstoffen nutzen.

Die sukzessive Beschichtung mit verschiedenen Wandmaterialien erweitert das Spektrum

auf Multischichtnanoröhrchen und auch Mehrkomponentensysteme und Komposite mit einer definierten Zusammensetzung, welche sich zu Nanoröhrchen formen lassen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung lassen sich die erfindungsgemäßen Nanofasern durch zusätzliche Beschichtung mit einem oder mehreren

- 5 Präkursor materialien zu Hybrid-Nanoröhrchen mit einer Kern-Schale-Morphologie formen.

Die erfindungsgemäßen Nanoröhrchen bzw. den aus den Nanoröhrchen bestehenden Vliese sind vielseitig einsetzbar.

- 10 In einer Ausführungsform der Erfindung werden die Nanoröhrchen bzw. die aus den Nanoröhrchen bestehenden Vliese im medizinischen und pharmazeutischen Bereich (Gewebe-Engineering, Galenik, Antifouling), Transport und Separation, in der Sensorik (Gas-, Feuchte- und Biosensoren), Stoffspeicherung (Brennstoffzellen), Mikroelektronik (Interlayer-Dielektrika), Elektronik (Nanoschaltkreise, Nanokabel, Nanokondensatoren) und in der Optik (Lichtleitung, Nanoglasröhrchen für die optische Nahfeldmikroskopie)
- 15 verwendet.

Erfindungsgemäß wird die Polymerlösung aus einer Applikationsvorrichtung, beispielsweise einer Spinnkapillare, unter Druck freigesetzt. Beispielsweise kann die Polymerlösung aus einer Spritze mittels einer Spritzpumpe händig freigesetzt werden.

- 20 In einer Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Freisetzung der Polymerlösung mittels einer Spritzpumpe durch hydraulische, mechanische oder pneumatische Mittel.

In einer Weiterbildung der vorbeschriebenen Ausführungsform kann die Freisetzung der Polymerlösung automatisiert erfolgen. Dazu kann die mit hydraulischen, mechanischen oder pneumatischen Mitteln angetriebene Spritzpumpe rechentechnisch gesteuert.

- 25 In einer weiteren Ausführungsform ist die Spritze beweglich angeordnet und kann in x-y-z-Richtung bewegt werden.

In einer Weiterbildung der vorbeschriebenen Ausführungsform ist die Relativbewegung der Spritze rechentechnisch gesteuert.

In einer weiteren Ausführungsform ist das Template beweglich angeordnet und kann in x-y-z-Richtung bewegt werden.

- 30 In einer Weiterbildung der vorbeschriebenen Ausführungsform ist die Relativbewegung

des Templates rechentechnisch gesteuert.

In einer weiteren Ausführungsform sind sowohl die Spritze als auch das Template beweglich angeordnet und können in x-y-z-Richtung bewegt werden.

In einer Weiterbildung der vorbeschriebenen Ausführungsform sind die Relativbewegung
5 der Spritze und des Templates rechentechnisch gesteuert.

Durch die rechentechnische Steuerung der Relativbewegung der Spritze und/oder des Templates kann die Ablagerung der Nanofasern reproduzierbar erfolgen, was insbesondere im Bereich der Massenproduktion mit hohen Qualitätsansprüchen notwendig ist.

10 Nachfolgend soll die Erfindung anhand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Die zugehörigen Zeichnungen zeigen in

Fig.1 eine schematische Darstellung des Elektrospleinn-Verfahrens herkömmlicher Art, in

Fig.2 eine Darstellung der nach herkömmlicher Art hergestellten Nanofasern, in

Fig.3 eine Darstellung eines nach der herkömmlicher Art verwendeten Templates sowie
15 der damit hergestellten Nanofasern, in

Fig. 4 eine Darstellung eines weiteren nach der herkömmlicher Art verwendeten Templates sowie der damit hergestellten Nanofasern, in

Fig. 5 eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Elektrospleinn-Verfahrens mit Template, in

20 Fig. 6 eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen Templates, in

Fig. 7 eine Darstellung beispielhafter erfindungsgemäßer Templatestrukturen und den damit erhaltenen erfindungsgemäßen Nanofaserstrukturen, und in

Fig.8 eine Darstellung der erfindungsgemäß hergestellten Nanofasern.

Die in Fig. 5 dargestellte zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete
25 Vorrichtung zum Elektrospleinnen umfasst eine Spritze 1 in der sich eine Polymerlösung bzw. -schmelze 2 befindet. An der Spitze der Spritze 1 befindet sich eine Spleinnkapillare 3, welche mit einem Pol der Spannungserzeugungsanordnung (Stromversorgung) 6 gekoppelt ist. Die Polymerlösung bzw. -schmelze wird mittels einer Spleinnpumpe 9 die

Polymerlösung bzw. -schmelze 2 aus der Spritze 1 in Richtung Spinnkapillare 3 transportiert, wo es infolgedessen zu einer Tröpfchenbildung an der Spitze der Spinnkapillare 3 kommt. Durch ein elektrisches Feld zwischen der Spinnkapillare 3 und einer Gegenelektrode 5 wird die Oberflächenspannung des aus der Spinnkapillare 3 austretenden Tropfens der Polymerlösung bzw. -schmelze 2 überwunden und in der Folge wird der aus der Spinnkapillare 3 austretende Tropfen verformt und bei Erreichen eines kritischen elektrischen Potentials zu einem dünnen Faden, dem so genannten Jet, ausgezogen. Dieser elektrisch geladene Jet, der nun kontinuierlich neue Polymerlösung bzw. -schmelze 2 aus der Spinnkapillare 3 herauszieht, wird anschließend im elektrischen Feld in Richtung der Gegenelektrode 5 beschleunigt. Dabei wird er auf eine sehr komplexe Art und Weise einer Biegeinstabilität (dem so genannten Whipping Mode) unterworfen, kräftig gedreht und stark gestreckt. Der Jet verfestigt sich während seines Fluges zur Gegenelektrode 5 durch Verdunstung des Lösungsmittels bzw. durch Abkühlung, so dass innerhalb weniger Sekunden Nanofasern 7 mit typischen Durchmessern von wenigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern erzeugt werden. Diese Nanofasern 7 werden auf dem mit der Gegenelektrode 5 verbundenen Template 8 (Fig. 7 B, D) in Form eines Vlieses, der Nonwoven Mat (Fig. 7 A, C), abgeschieden. Das leitfähige Template 8, was sich auf einer üblichen leitfähigen Gegenelektrode 5 befindet, dient als Kollektor 4 und wird zusammen mit der Gegenelektrode 5 geerdet. Die polymeren Nanofasern 7 werden direkt auf das Template (Schablone) 8 versponnen. Die Nanofasern 7 werden bevorzugt in dem Bereich des strukturierten Templates 8 innerhalb der Gegenelektrode 5 abgelagert, da die elektrische Feldstärke dort maximale Werte aufweist. Außerdem wird die spiralförmige Fluglinie des Jets bei Annäherung an das Template 8 durch Coulomb'sche Wechselwirkung zwischen ihm und dem gegenteilig geladenen bzw. geerdeten Template 8 nur auf den Gittermasten innerhalb des Templates 8 streng eingeschränkt. In den Zwischenbereichen der Gittermasten innerhalb des Templates 8, in denen sich kein leitfähiges Material befindet (wie in den Löchern eines Siebes), werden kaum oder keine Nanofasern 7 abgelagert. Somit lässt sich die Kontrollierung der Ablagerungsposition mit der gleichzeitigen Musterbildung von Jets möglich. Ist das Template 8 auf der gesamten Breite wenigstens einfach von der Nanofaser 7 bedeckt, kann der Spinnvorgang unterbrochen werden. Anschließend wird die Ablagerungsschicht von elektrogewonnenen Faser 7 zur Gewinnung des freistehenden Vlieses, dessen Struktur der des Template 8 entspricht (Fig. 7 A, C), aus dem Template 8 (Fig. 7 B, D) sorgfältig abgetrennt. Das dabei entstehende Vlies steht einer Verwendung oder eventuellen Nachbehandlung zu Verfügung. Nach Entnahme des Vlieses ist das Template 8 sofort für weitere Elektrosplein-Vorgänge einsetzbar.

Die Nanofasern 7 werden durch wiederholte An- und Aufeinanderlegung in Form eines dreidimensionalen Vlieses (Nonwoven Mat) verschlungen (Fig.8). Die Größe und Form der Hohlräume zwischen den Fasern 7 in solchen Vliesen können leicht durch die Wahl des Templates 8 kontrolliert werden.

- 5 In einem Ausführungsbeispiel der Erfindung wird das Template 8 direkt als Kollektor 4 verwendet. Dadurch kann eine Ablagerung der Nanofasern 7 nur im Bereich der Gittermasten auf dem Template 8 erfolgen.

- In einem Ausführungsbeispiel der Erfindung weisen in Fig. 6 die Gittermasten des Templates 8, welche beispielsweise als Drähten, Drahtsiebe oder perforierten
10 Metallgittern ausgeführt sind, ein Verhältnis der Breite (b) der Gittermasten zu deren Dicke (d) von > 1 auf. Dies bedeutet, dass die Gittermasten breiter als dick sind. Die Breite (b) der Gittermasten kennzeichnet hierbei die Ausdehnung in x und/oder y-Richtung, während die Dicke (d) der Gittermasten sich hierbei auf die Materialstärke der Gittermasten des Templates 8 in z-Richtung bezieht. Ein ist dabei insbesondere vorteilhaft, wenn das
15 Material des Templates 8 in z-Richtung wesentlich kleiner ist als in x-und/oder y-Richtung.

In einem Ausführungsbeispiel der Erfindung werden pharmazeutische Wirkstoffe als Nanopartikeln vor dem Verspinnen in die Polymerlösungen oder –schmelzen 2 mit unterschiedlichen Dimensionalitäten eingemischt und anschließend zusammen mit dem Polymer auf das Template 8 aufgebracht.

- 20 In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird die Oberfläche der vorbeschrieben erzeugten Nanofasern 7 mittels Atomic Layer Deposition modifiziert. Dadurch können Nanofasern 7 entsprechend ihrer Anwendung maßgeschneidert erzeugt werden, indem die Oberfläche der Nanofasern 7 modifiziert wird.

- In einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung werden die vorbeschrieben
25 modifizierten Nanofasern 7 einer thermischen Behandlung bei 500 °C in einem Ofen unterzogen. Infolgedessen wird der polymere Anteil der Nanofaser 7 entfernt, wodurch nur noch der anorganischer Anteil der Nanofaser 7 verbleibt.

- In einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung werden keramische Nanofasern 7 durch das vorbeschriebene erfindungsgemäße Elektrosinn-Verfahren. Dazu werden der
30 Polymerlösung bzw. –schmelze 2 keramische Präkursoren aus der Gruppe bestehend Al_2O_3 , CuO , NiO , TiO_2 , SiO_2 , V_2O_5 , ZnO , Co_3O_4 , Nb_2O_5 , MoO_3 und MgTiO_3 zugemischt und anschließend elektroversponnen. Dadurch können keramische Nanofasern 7 erzeugt werden, die beispielsweise Anwendung in Verbundwerkstoffen finden können.

**Template-gestütztes Musterbildungsverfahren von Nanofasern im Elektrosplenn-
Verfahren und deren Anwendungen**

5

Bezugszeichenliste

- 1 Spritze
 - 2 Polymerlösung bzw. -schmelze
 - 3 Spinnkapillare
 - 10 4 Kollektor
 - 5 Gegenelektrode
 - 6 Stromversorgung
 - 7 abgeschiedene Nanofasern
 - 8 Template
 - 15 9 Spritzpumpe
-
- b Breite der Gittermasten des Templates
 - d Dicke der Gittermasten des Templates

Template-gestütztes Musterbildungsverfahren von Nanofasern im Elektrosplein- Verfahren und deren Anwendungen

5

Patentansprüche

10

1. Verfahren zur Herstellung von zwei- und dreidimensional strukturierten, aus Nanofasern bestehenden, mikro- und nanoporösen Vliesen mittels Elektrosplein, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass zur Erzeugung der Vliese in einer beliebigen Form mit einem Abdeckungs- bzw. Abscheidungsgrad der Nanofasern (7) von mehr als 60 % einem vordefinierten leitfähigen Template (8) als Kollektor (4) verwendet wird, wobei die zu erzeugenden Struktur der Vliese durch das Template (8) vorgegeben wird.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass zur Gewinnung des freistehenden Vlieses, dessen Struktur der des Template (8) entspricht, aus dem Template (8) abgetrennt wird, wobei nach Entnahme des Vlieses das Template (8) sofort für weitere Elektrosplein-Vorgänge einsetzbar ist.

20

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass zur Herstellung der strukturierten Vliese aus Nanofasern (7) eine Polymerlösung oder -schmelze (2) verwendet wird, wobei als geeignete Polymere alle bekannten natürlichen und synthetischen Polymere, Mischungen von Polymeren untereinander (Polymerblends) sowie Copolymere, bestehend aus mindestens zwei verschiedenen Monomeren, soweit sie schmelzbar und/oder zumindest in einem Lösungsmittel lösbar sind, verwendet werden.

25

4. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass zur Herstellung der strukturierten Vliese Polymere aus der Gruppe bestehend aus Polyestern, Polyamiden, Polyimiden, Polyethern, Polyolefinen, Polycarbonaten, Polyurethanen, natürlichen Polymeren, Polylactiden, Polyglykosiden, Poly-(alkyl)-methylstyrol, Polymethacrylaten, Polyacrylnitrilen, Latices, Polyalkylenoxiden aus Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Mischungen davon ausgewählt sind.

30

5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 und 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Polymere oder Copolymere ausgewählt aus der Gruppe bestehend Poly-(p-xylylen); Polyvinylidenhalogenide, Polyester wie Polyethylenterephthalate, Polybutylenterephthalat; Polyether; Polyolefine wie Polyethylen, Polypropylen,

Poly(Ethylen/Propylen) (EPDM); Polycarbonate; Polyurethane; natürliche Polymere, z.B. Kautschuk; Polycarbonsäuren; Polysulfonsäuren; sulfatierte Polysaccharide; Polylactide; Polyglycoside; Polyamide; Homo- und Copolymerisate von aromatischen Vinylverbindungen wie Poly(alkyl)styrole), z.B. Polystyrole, Poly-alpha-methylstyrole; Polyacrylnitrile, Polymethacrylnitrile; Polyacrylamide; Polyimide; Polyphenylene; Polysilane; Polysiloxane; Polybenzimidazole; Polybenzothiazole; Polyoxazole; Polysulfide; Polyesteramide; Polyarylen- vinylene; Polyetherketone; Polyurethane, Polysulfone, anorganisch-organische Hybridpolymere; Silicone; vollaromatische Copolyester; Poly(alkyl)acrylate; Poly(alkyl)methacrylate; Polyhydroxyethylmethacrylate; Polyvinylacetate, Polyvinylbutyrate; Polyisopren; synthetische Kautschuke wie Chlorbutadien-Kautschuke; Nitril-Butadien-Kautschuke; Polybutadien; Polytetrafluorethylen; modifizierte und nicht modifizierte Cellulosen, Homo- und Copolymerisate von alpha-Olefinen und Copolymeren aufgebaut aus zwei oder mehr die vorstehend genannten Polymere bildenden Monomereinheiten; Polyvinylalkohole, Polyalkylenoxide, z.B. Polyethylenoxide; Poly-N-vinylpyrrolidon; Hydroxymethylcellulosen; Maleinsäuren; Alginate; Polysaccharide wie Chitosane, etc.; Proteine wie Collagene, Gelatine deren Homo- oder Copolymerisate und Mischungen davon.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass zur Herstellung der Nanofasern (7) eine Polymerlösung oder -schmelze (2) der Polymere gemäß den Ansprüchen 3 und 4 eingesetzt wird, wobei diese Lösung oder Schmelze(2) aus einem Lösungsmittel oder Mischungen von Lösungsmitteln mit den Polymeren besteht.

7. Verfahren nach Anspruch 6, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die eingesetzten Lösungsmittel aus der Gruppe bestehend aus chlorierten Lösungsmitteln, beispielsweise Dichlormethan oder Chloroform; Aceton; Ether, beispielsweise Diethylether, Methyl-tert.-butyl-ether; Kohlenwasserstoffe mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise n-Pentan, n-Hexan, cyclo-Hexan, Heptan, Oktan, Dimethylsulfoxid (DMSO), N-Methylpyrrolidinon (NMP), Dimethylformamid (DMF), Ameisensäure, Wasser, flüssiges Schwefeldioxid, flüssiger Ammoniak und Mischungen davon ausgewählt sind.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 6 und 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das Mischen der verspinnbaren Polymerlösungen oder -schmelzen (2) unter Rühren, unter der Einwirkung von Ultraschall oder unter der Einwirkung von Hitze

durchgeführt wird.

- 5 9. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 8, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die Konzentration des wenigstens einen Polymers in der Lösung oder
Schmelze (2) wenigstens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, besonders
bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% beträgt.
- 10 10. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 9, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass vor dem Verspinnen in die Polymerlösungen oder -schmelzen (2)
Nanopartikel mit unterschiedlichen Dimensionalitäten eingemischt werden und
anschließend zusammen mit dem Polymer als Nanokomposit-Nanofasern auf
das Template (8) aufgebracht werden.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 10, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass
Metalle und/oder Halbleiter, Farbpigmente, Katalysatoren, pharmazeutische
Wirkstoffe, Enzyme, antivirale bzw. antibakterielle Wirkstoffe, biologische
Botenstoffe (wie DNA, RNA und Proteine) als Nanopartikeln vor dem Verspinnen
in die Polymerlösungen oder -schmelzen (2) eingemischt werden und
anschließend zusammen mit dem Polymer auf das Template (8) aufgebracht
werden.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 10, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass
keramische Nanofasern (7) aus einer Mischung der Polymerlösung oder -
schmelze (2) mit keramischen Präkursoren, welche aus der Gruppe bestehend
 Al_2O_3 , CuO , NiO , TiO_2 , SiO_2 , V_2O_5 , ZnO , Co_3O_4 , Nb_2O_5 , MoO_3 und MgTiO_3
ausgewählt sind, vor dem Verspinnen in die Polymerlösungen oder -schmelzen
(2) mit unterschiedlichen Dimensionalitäten eingemischt werden und
anschließend zusammen mit dem Polymer auf das Template (8) aufgebracht
werden.
- 25 13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , dass die Vliese mittels chemischer und/oder
physikalischer Verfahren modifiziert werden.
- 30 14. Verfahren nach Anspruch 13, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass eine
Oberflächenmodifikation der Vliese durch Beschichten oder Bestrahlung mit
energiereicher Strahlung, mit Tieftemperaturplasma oder mittels chemischen
Reagenzien, z.B. wässriger Hydroxid-Lösung, anorganische Säuren,
Acylanhydride, oder Halogenide oder anderen in Abhängigkeit von der

Oberflächenfunktionalität mit Silanen, Isocyanaten, organischen Acylhalogenide oder -anhydriden, Alkoholen, Aldehyden oder alkylierenden Chemikalien mit deren korrespondierenden Katalyten erfolgt.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 13 und 14, d a d u r c h

5 g e k e n n z e i c h n e t , dass eine Modifikation der Nanofasern (7) in den Vliesen durch Umhüllung der Nanofasern (7) durch Gasphasenabscheidung, Sputtern, Spin-Coating, Dip-Coating, Besprühen, Plasmaabscheidung, Sol-Gel-Verfahren oder Atomic Layer Deposition erfolgt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, d a d u r c h

10 g e k e n n z e i c h n e t , dass zur Herstellung der strukturierten Vliese aus Nanofasern (7) eine Polymerlösung oder -schmelze (2) verwendet wird, wobei die Polymerlösung oder -schmelze (2) mit anorganischen Materialien versetzt wird, anschließend elektroversponnen wird und abschließend der polymere Anteil aus der mittels Elektrosplein-Verfahren erzeugten Nanofaser (7) entfernt wird,
15 wodurch die verbleibenden anorganischen Anteile als anorganischen Nanofasern (7) verbleiben.

17. Verfahren nach Anspruch 16, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass

- ein zwei und dreidimensional strukturiertes, aus Nanofasern (7) bestehendes, mikro- und nanoporöses Vlies gemäß einem Verfahren nach den Ansprüchen
20 1 bis 15 erzeugt wird,

- eine Modifikation der Nanofasern (7) in den Vliesen durch Umhüllung der Nanofasern (7) durch Gasphasenabscheidung, Sputtern, Spin-Coating, Dip-Coating, Besprühen, Plasmaabscheidung, Sol-Gel-Verfahren oder Atomic Layer Deposition mit einem anorganischen Material erfolgt und

25 - das Polymer nach Umhüllung der Nanofasern (7) durch thermische, chemische, strahleninduzierte, biologische, photochemische Verfahren, sowie Verfahren mittels Plasma, Ultraschall, Hydrolyse oder durch Extraktion mit einem Lösungsmittel entfernt wird.

18. Verfahren nach den Ansprüchen 16 und 17, d a d u r c h

30 g e k e n n z e i c h n e t , dass die Entfernung des Polymermaterials bei 10-900 °C und 0,001 mbar bis 1 bar und vollständig oder zu einem Anteil von wenigstens 70%, bevorzugt wenigstens 80%, besonders bevorzugt wenigstens 99% erfolgt.

19. Nanofaser (7) oder zwei- und dreidimensional strukturiertes, aus Nanofasern (7) bestehendes, mikro- und nanoporöses Vlies, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass dieses Vlies nach einem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 18 hergestellt ist.
- 5 20. Nanofaser (7) oder zwei- und dreidimensional strukturiertes, aus Nanofasern bestehendes, mikro- und nanoporöses Vlies nach Anspruch 19, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Nanofaser (7) aus elektrogesponnenen und orientierten Faserbündeln besteht.
- 10 21. Nanofaser (7) oder zwei- und dreidimensional strukturiertes, aus Nanofasern (7) bestehendes, mikro- und nanoporöses Vlies nach Anspruch 20, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Nanofasern (7) durch Adhäsionskräfte miteinander verbunden sind, wodurch die resultierenden Vliese zusammen mit der Orientierung der Fasern (7) in den Vliesen sowie der Orientierung der Mikrokristallite, Makromoleküle, Nanoteilchen etc. innerhalb der Fasern (7) selbst
- 15 verstärkende Eigenschaften aufweisen.
22. Nanofaser (7) oder zwei- und dreidimensional strukturiertes, aus Nanofasern (7) bestehendes, mikro- und nanoporöses Vlies nach Anspruch 21, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Nanofasern (7) einen Abdeckungs- bzw. Abscheidungsgrad der Nanofasern im Bereich zwischen 60 und 100 %
- 20 aufweisen.
23. Nanofaser (7) oder zwei- und dreidimensional strukturiertes, aus Nanofasern (7) bestehendes, mikro- und nanoporöses Vlies nach den Ansprüchen 19 bis 22, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Nanofasern (7) zumindest aus einem Polymer aufgebaut sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- 25 Polyester, Polyamiden, Polyimiden, Polyethern, Polyolefinen, Polycarbonaten, Polyurethanen, natürlichen Polymeren, Polysacchariden, Polylactiden, Polyglykosiden, Poly-(alkyl)-methylstyrol, Polymethacrylaten, Polyacrylnitrilen, Latices, Polyalkylenoxiden aus Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Mischungen davon.
- 30 24. Nanofaser (7) oder zwei- und dreidimensional strukturiertes, aus Nanofasern (7) bestehendes, mikro- und nanoporöses Vlies nach den Ansprüchen 19 bis 23, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Nanofasern (7) umhüllt mittels Gasphasenabscheidung, Sputtern, Spin-Coating, Dip-Coating, Besprühen, Plasmaabscheidung, Sol-Gel-Verfahren oder Atomic Layer Deposition umhüllt

sind.

25. Nanofaser (7) oder zwei- und dreidimensional strukturiertes, aus Nanofasern (7) bestehendes, mikro- und nanoporöses Vlies nach den Ansprüchen 19 bis 24, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Nanofasern gemäß einem Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 18 hergestellt sind und zumindest einen anorganischen Bestandteil aufweisen.

26. Nanofaser oder zwei- und dreidimensional strukturiertes, aus Nanofasern bestehendes, mikro- und nanoporöses Vlies nach den Ansprüchen 19 bis 25, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Nanofasern (7) Funktionalisierungen mit Nanopartikeln in Form von Pigmenten, Farbstoffen, Chromophoren, Katalysatoren, Botenstoffen, anorganischen Materialien, Metallen, leitfähigen Materialien, keramischen Präkursoren, magnetischen Partikeln, halbleitenden Materialien, pharmazeutisch aktiven Wirkstoffen, Duftstoffen, Botenstoffen, Proteinen, Enzymen, DNA, RNA, mRNA, antibiotisch wirkenden Substanzen, biokompatiblen Materialien oder Mischungen davon aufweisen.

27. Verwendung der Nanofaser oder des zwei- und dreidimensional strukturierten, aus Nanofasern (7) bestehenden, mikro- und nanoporösen Vlies nach einem der Ansprüche 19 bis 26 für den Einsatz in folgenden Anwendungen: Filter- oder Filterteile; elektrische und optoelektrische Anwendungen; in der Mikroelektronik, Elektronik, Photovoltaik, Optik; Photovoltaikanwendungen; Halbleiterpolymere für die Polymerelektronik, in Feldeffekttransistoren, Computer-Chips, Bildschirm-Technik, Abschirmung gegen elektromagnetische Interferenzen, in Kommunikationsnetzwerken, zum Einsatz für Speichermedien mit hoher Datendichte, magnetische logische Verbindungen (magnetic logic junctions), spintronische Geräte; magnetische Sensoren und magnetische Komposite; in der Sensorik; als Bestandteil oder Beschichtung von Textilien für technische, medizinische oder Haushaltstextilien; Bestandteil von Verbundwerkstoffen; als Bestandteil ultraleichter Nanokomposite; in biotechnologischen Anwendungen; Korrosionsschutz; als Halbleiter; im medizinischen und pharmazeutischen Bereich, Transport und Freisetzung von Wirkstoffen, als Stützrohre für die Regeneration von Blutgefäßen, Ösophagus und Nerven, Stützrohre mit pharmazeutisch aktiven Substanzen, zur Oberflächenmodifikation von Implantaten; Transport und Separation, zum Einsatz in der Wundheilung bzw. als Wundauflage, als ursachenspezifisches Wundpflaster mit speziellen Wirkstoffen

für die Behandlung von chronischen Krankheiten, als poröse Membranen und temporärer Hautersatz, in medizinisch- diagnostischen Anwendungen, in der gerichteten Magnetfeld-gesteuerte Wirkstoffapplikation, in der hyperthermischen Behandlung, als magnetisch schaltbare bioelektrokatalytische Systeme; als
5 Träger für Katalysatoren für katalytische Prozesse; Stoffspeicherung; Brennstoffzellen, keramische Werkstoffe.

28. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 18 mit einer Elektrospinnvorrichtung mit einer Spinnkapillare (3) und einem Kollektor (4), der als Gegenelektrode (5) zu der Spinnkapillare (3) ausgebildet ist, und
10 einer elektrischen Spannung zwischen Spinnkapillare (3) und Kollektor (4) erzeugende Spannungserzeugungsanordnung (6), d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass als Kollektor (4) ein vordefiniertes strukturiertes leitfähiges Template (8), welche die der zu erzeugenden Struktur der Nanofasern (7) entspricht, auf der leitfähigen Gegenelektrode (5) lösbar angeordnet ist oder
15 die Gegenelektrode (5) bildet.

29. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach Anspruch 28, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das Template (8) aus einem leitfähigen Werkstoff besteht, der z.B. in Form von Drähten und Drahtsieben oder perforierten Metallgittern etc. aus metallische Werkstoffen oder Halbleitern bzw. in Form von
20 aus Natur- oder Chemiefasern bestehenden Geweben, die zu Erhöhung ihrer Leitfähigkeit mit einem leitfähigen Mittel durchtränkt wurden, vorliegt.

30. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach den Ansprüchen 28 und 29, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das Template (8) mittels konventioneller Mikrofabrikationstechniken hergestellt ist.

1 / 5

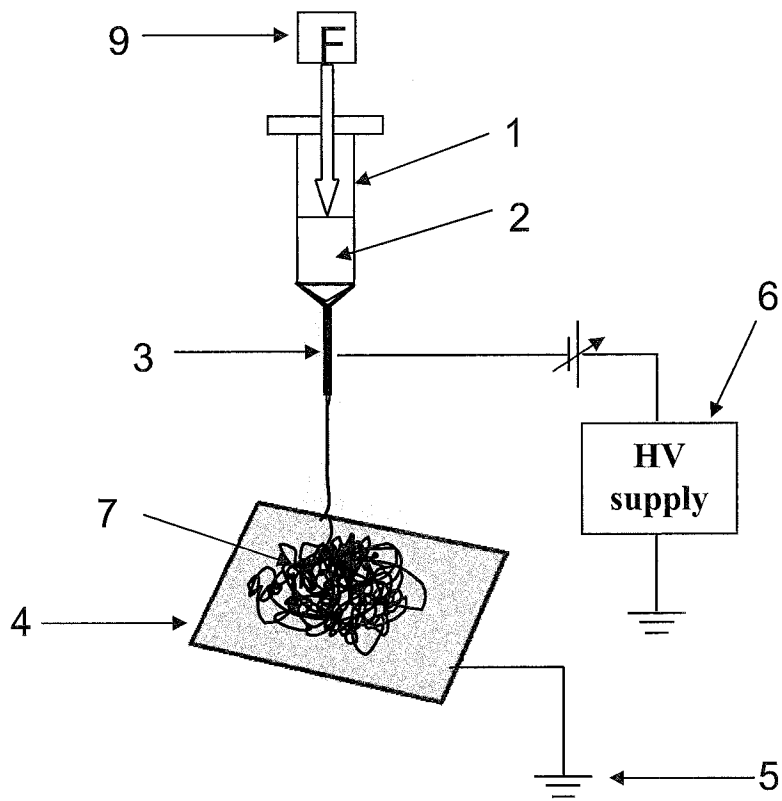


Fig. 1 (Prior Art)

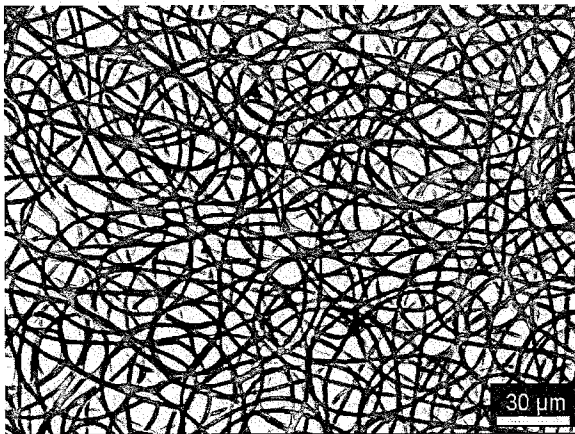


Fig. 2 (Prior Art)

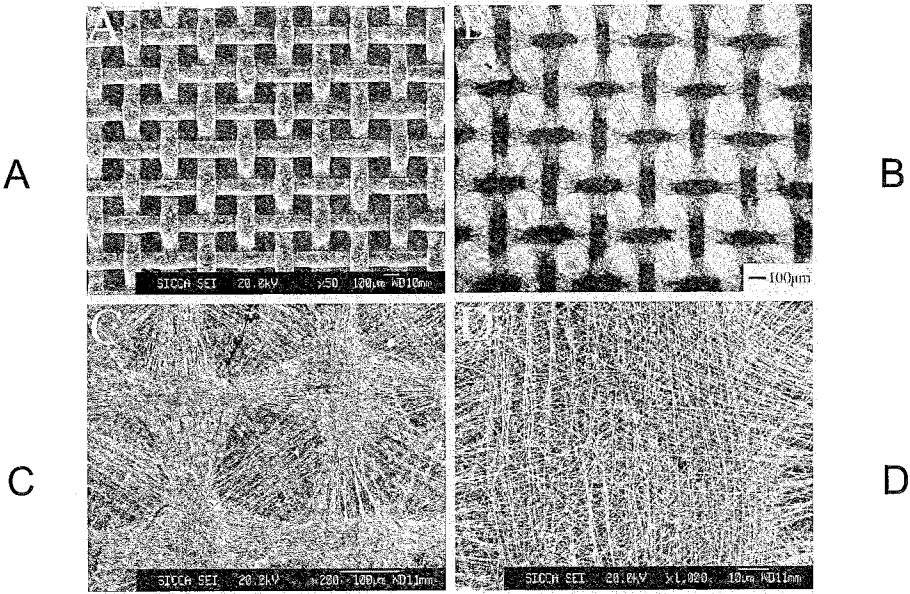


Fig. 3 (Prior Art)

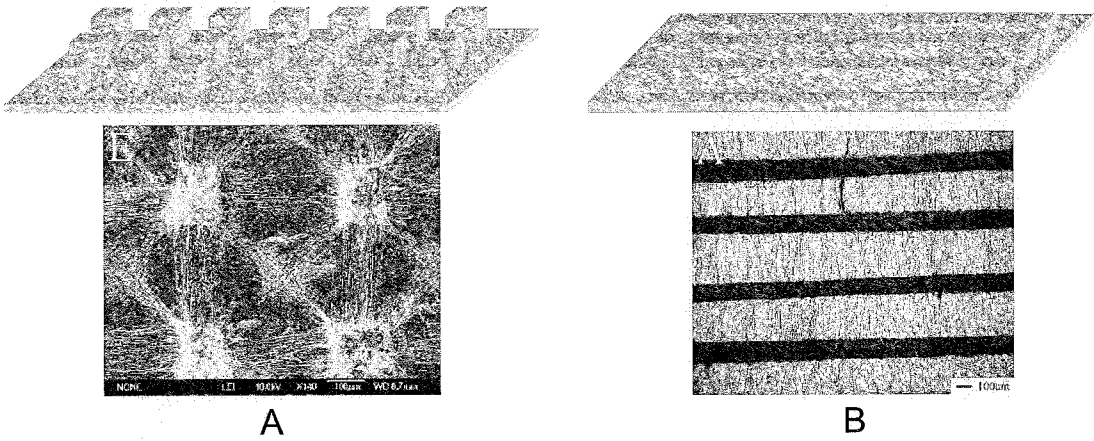


Fig. 4 (Prior Art)

3 / 5

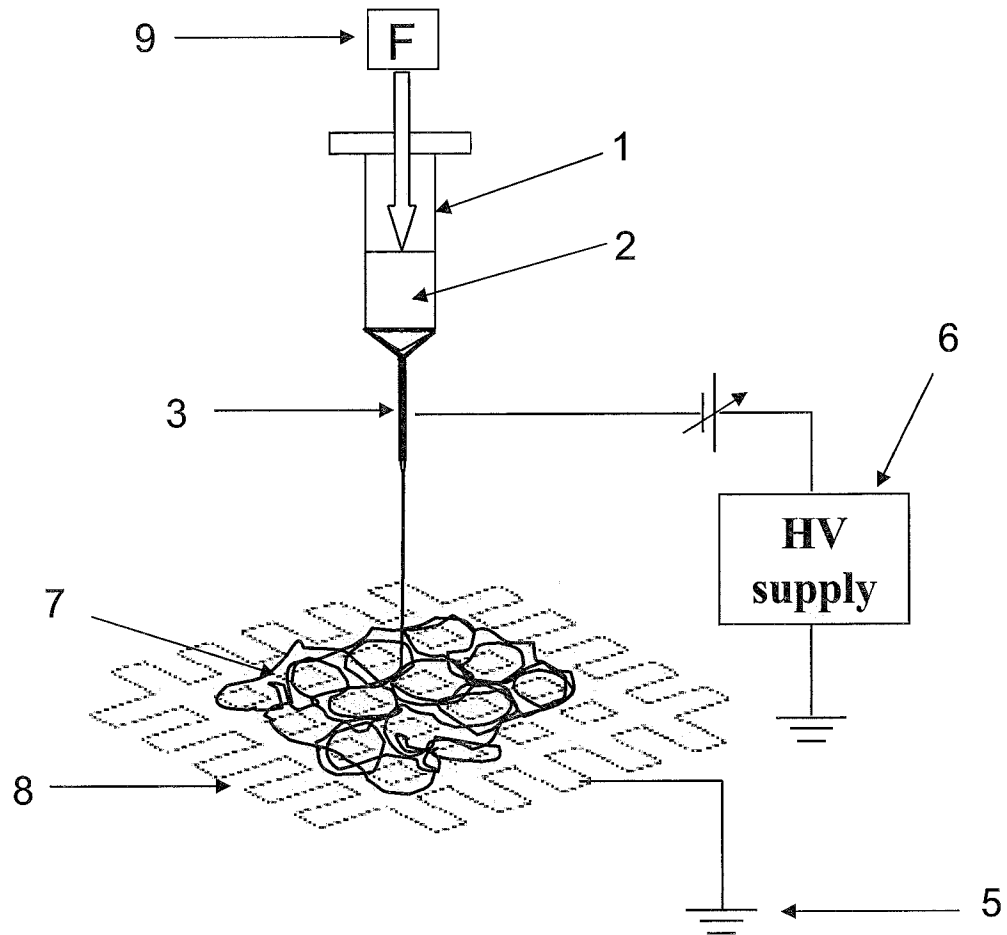


Fig. 5

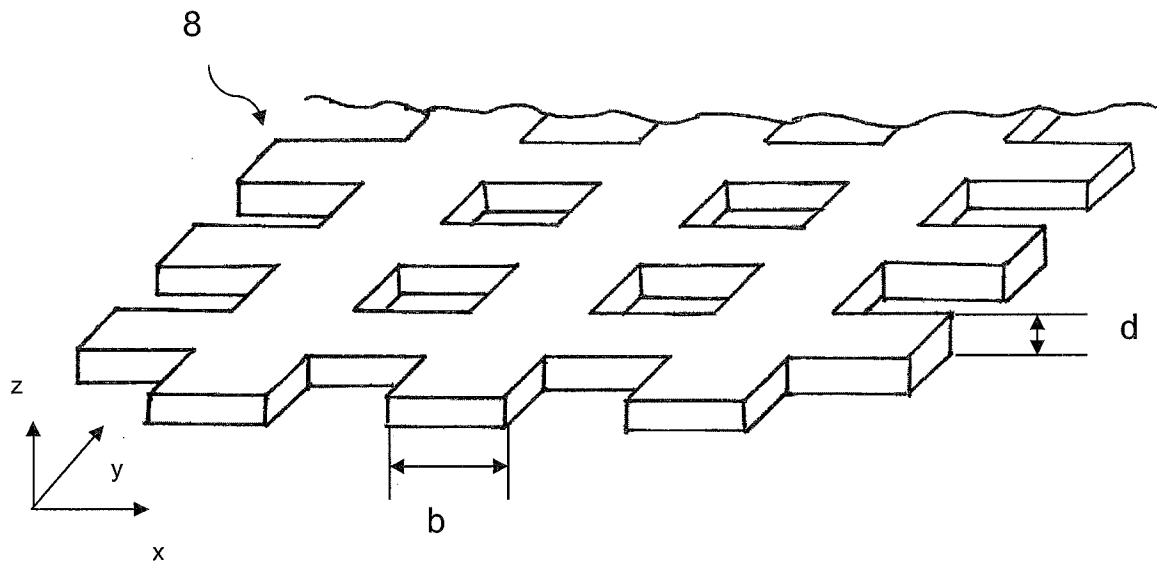


Fig. 6

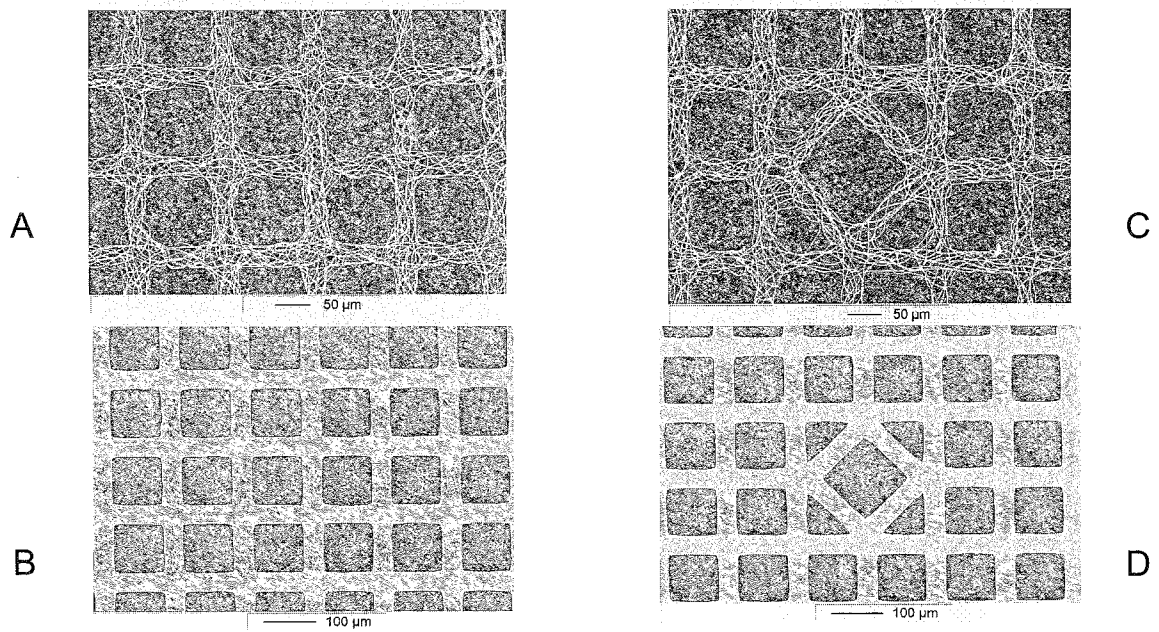


Fig. 7

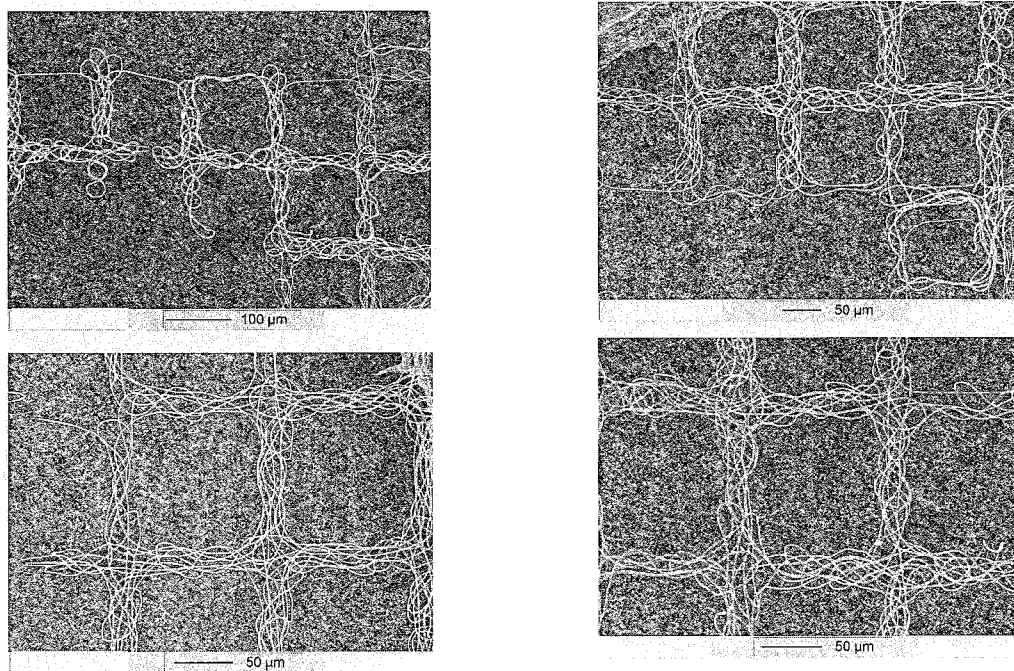


Fig. 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/054350

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. D04H3/05 D01D5/00
ADD.

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)

D04H D01D

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 practical, 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.
X	JP 2006 283241 A (KANAI HIROAKI) 19 October 2006 (2006-10-19) Zusammenfassung paragraphs [0005], [0007], [0025] - [0025]; claim 1; figures 1,6,10,13 -----	1-26,28
X	JP 2007 303021 A (HYOGO PREFECTURE; KANEKA CORP; KOSHIEN KINZOKU KK) 22 November 2007 (2007-11-22) Zusammenfassung paragraphs [0001], [0009], [0015] - [0018], [0025], [0036] - [0044], [0050]; claims 1,5 ----- -/--	1,2, 8-19,24, 27,28



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 document 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

16 June 2010

Date of mailing of the international search report

08/07/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Elsässer, Ralf

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/054350

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/104258 A1 (LENNHOFF JOHN D [US]) 19 May 2005 (2005-05-19) paragraphs [0007], [0008], [0010], [0015], [0031], [0034], [0037], [0039], [0042] - [0043]; claim 1; figures 2,3 -----	1,2, 8-19,24, 28
X	ZHANG, DAMING; CHANG, JIANG: "Patterning of Electrospun Fibers Using Electroconductive Templates" ADVANCED MATERIALS, vol. 19, no. 21, 30 November 2007 (2007-11-30), pages 3664-3667, XP002587420 Weinheim page 3664, column 2, paragraphs 1,3 page 3667, last paragraph; figures a,b page 3664, column 2, paragraph 3 -----	1,2,19, 27-30
X	US 3 280 229 A (SIMONS HAROLD L) 18 October 1966 (1966-10-18) column 3, lines 16-17; claim 1; figures 1.2-5 column 1, line 44 - column 2, line 44 column 3, lines 4-26 column 4, lines 54-68 column 10, lines 55-58 -----	1,2,19, 28-30
A	JP 2006 328562 A (NAT INST FOR MATERIALS SCIENCE) 7 December 2006 (2006-12-07) * abstract -----	1,19
A	EP 1 217 107 A1 (HUMATRO CORP [US] PROCTER & GAMBLE [US]) 26 June 2002 (2002-06-26) claim 14; figures -----	1,19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/054350

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2006283241 A	19-10-2006	NONE	
JP 2007303021 A	22-11-2007	NONE	
US 2005104258 A1	19-05-2005	NONE	
US 3280229 A	18-10-1966	NONE	
JP 2006328562 A	07-12-2006	NONE	
EP 1217107 A1	26-06-2002	AT 294882 T AU 760124 B2 CA 2329289 A1 CZ 20004785 A3 DE 60019944 D1 DE 60019944 T2 ES 2241543 T3 JP 3598313 B2 JP 2002201531 A NO 20006375 A NZ 508818 A RU 2201945 C2 SG 93288 A1 SK 19632000 A3 ZA 200007425 A	15-05-2005 08-05-2003 20-06-2002 16-10-2002 09-06-2005 23-02-2006 01-11-2005 08-12-2004 19-07-2002 17-06-2002 25-10-2002 10-04-2003 17-12-2002 02-07-2002 25-09-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/054350

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. D04H3/05 D01D5/00

ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

D04H D01D

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.
X	JP 2006 283241 A (KANAI HIROAKI) 19. Oktober 2006 (2006-10-19) Zusammenfassung Absätze [0005], [0007], [0025] - [0025]; Anspruch 1; Abbildungen 1,6,10,13	1-26,28
X	JP 2007 303021 A (HYOGO PREFECTURE; KANEKA CORP; KOSHIE KINZOKU KK) 22. November 2007 (2007-11-22) Zusammenfassung Absätze [0001], [0009], [0015] - [0018], [0025], [0036] - [0044], [0050]; Ansprüche 1,5	1,2, 8-19,24, 27,28

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ 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 älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Juni 2010

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/07/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Elsässer, Ralf

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/054350

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2005/104258 A1 (LENNHOFF JOHN D [US]) 19. Mai 2005 (2005-05-19) Absätze [0007], [0008], [0010], [0015], [0031], [0034], [0037], [0039], [0042] - [0043]; Anspruch 1; Abbildungen 2,3 -----	1,2, 8-19,24, 28
X	ZHANG, DAMING; CHANG, JIANG: "Patterning of Electrospun Fibers Using Electroconductive Templates" ADVANCED MATERIALS, Bd. 19, Nr. 21, 30. November 2007 (2007-11-30), Seiten 3664-3667, XP002587420 Weinheim Seite 3664, Spalte 2, Absätze 1,3 Seite 3667, letzter Absatz; Abbildungen a,b Seite 3664, Spalte 2, Absatz 3 -----	1,2,19, 27-30
X	US 3 280 229 A (SIMONS HAROLD L) 18. Oktober 1966 (1966-10-18) Spalte 3, Zeilen 16-17; Anspruch 1; Abbildungen 1.2-5 Spalte 1, Zeile 44 - Spalte 2, Zeile 44 Spalte 3, Zeilen 4-26 Spalte 4, Zeilen 54-68 Spalte 10, Zeilen 55-58 -----	1,2,19, 28-30
A	JP 2006 328562 A (NAT INST FOR MATERIALS SCIENCE) 7. Dezember 2006 (2006-12-07) * Zusammenfassung -----	1,19
A	EP 1 217 107 A1 (HUMATRO CORP [US] PROCTER & GAMBLE [US]) 26. Juni 2002 (2002-06-26) Anspruch 14; Abbildungen -----	1,19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/054350

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 2006283241	A	19-10-2006	KEINE		
JP 2007303021	A	22-11-2007	KEINE		
US 2005104258	A1	19-05-2005	KEINE		
US 3280229	A	18-10-1966	KEINE		
JP 2006328562	A	07-12-2006	KEINE		
EP 1217107	A1	26-06-2002	AT	294882 T	15-05-2005
			AU	760124 B2	08-05-2003
			CA	2329289 A1	20-06-2002
			CZ	20004785 A3	16-10-2002
			DE	60019944 D1	09-06-2005
			DE	60019944 T2	23-02-2006
			ES	2241543 T3	01-11-2005
			JP	3598313 B2	08-12-2004
			JP	2002201531 A	19-07-2002
			NO	20006375 A	17-06-2002
			NZ	508818 A	25-10-2002
			RU	2201945 C2	10-04-2003
			SG	93288 A1	17-12-2002
			SK	19632000 A3	02-07-2002
			ZA	200007425 A	25-09-2002