

# DE 102005056491 A1

Anmeldeland: DE  
Anmeldenummer: 102005056491  
Anmeldedatum: 18.11.2005  
Veröffentlichungsdatum: 31.05.2007  
Hauptklasse: D01F 9/08(2006.01,A)  
Nebeklasse: D01F 1/08(2006.01,A)  
MCD-Hauptklasse: D01F 9/08(2006.01,A)  
MCD-Nebeklasse: D01F 1/08(2006.01,A)  
CPC: D01F 1/08  
CPC: B01D 67/0041  
CPC: B01D 67/0074  
CPC: B01D 69/06  
CPC: B01D 69/08  
CPC: B01D 71/02  
CPC: B01D 2325/022  
CPC: B01D 2325/023  
CPC: B82Y 30/00  
CPC: D01F 8/02  
CPC: D01F 9/08  
CPC: H01M 8/1016  
CPC: Y02E 60/50  
ECLA: B01D 67/00 M10  
ECLA: B01D 67/00 M28  
ECLA: B01D 69/06  
ECLA: B01D 69/08  
ECLA: B01D 71/02  
ECLA: B82Y 30/00  
ECLA: D01F 1/08  
ECLA: D01F 8/02  
ECLA: D01F 9/08  
ECLA: H01M 8/10 E  
ECLA: Y02E 60/52 B2  
Entgegenhaltung (PL): DE 000002952927 C2  
Entgegenhaltung (PL): DE 000010023456 A1  
Entgegenhaltung (PL): WO 002004022505 A1  
Erfinder: Rennebeck, Klaus, Dr., 73240 Wendlingen, DE  
Anmelder: Rennebeck, Klaus, Dr., 73240 Wendlingen, DE

**[DE]Verfahren zur Herstellung von Elementen, insbesondere mit mindestens einer Dimension im Mikro- oder Nanobereich, und entsprechend hergestelltes Element, insbesondere Mikro- oder Nanohohlfaser**

**[EN]Producing micro- or nano-scale elements such as film or hollow fibre for use as separating membranes in fuel cells, involves making materials with nano-particles of different size and combining them, e.g. by co-extrusion**

**[DE]**Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Elements mit geringer Abmessung in mindestens einer Dimension, insbesondere im Mikro- oder Nanobereich, wobei das Element Bereiche mit unterschiedlichen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei gießfähige und/oder spritzfähige und/oder extrudierfähige und/oder spinnfähige Massen mit Nanopartikeln hergestellt werden, wobei die Massen aus den gleichen Ausgangsmaterialien bestehen und sich in ihrer Zusammensetzung dadurch unterscheiden, dass die mittlere Größe der Nanopartikel mindestens eines Ausgangsmaterials der einen Masse im Mittel größer als die entsprechende mittlere Größe der Nanopartikel der anderen Masse ist, sowie ein entsprechend hergestelltes Element.

**[EN]**A method for producing elements with small dimension(s), especially in the micro or nano range, showing zones with different physical and/or chemical properties, involves making at least two castable, injectable, extrudable and/or spinnable materials (M1, M2) with nano-particles, consisting of the same starting materials (SM) and differing in composition in such a way that the average size of the nano-particles of at least one SM in M1 is on average greater than the corresponding average size in M2. An independent claim is included for an element containing zones with different physical and/or chemical properties, obtained by this method.

---

Seite 1 --- ()

Seite 2 --- ()

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung Elementen, insbesondere mit mindestens einer Dimension im Mikro- oder Nanobereich, gemäß dem Oberbegriff des Anspruches 1 und ein entsprechend hergestelltes Element.

**[0002]** Bei der Herstellung sehr dünner Elemente oder Elementen mit dünnen Wänden, wie insbesondere Hohlfasern, die verschiedene Eigenschaften in einzelnen Schichten oder Bereichen aufweisen sollen, treten häufig Probleme auf. So erfordern - im Falle eines Extrudierens (Spinnens) einer Hohlfaser mit mindestens zwei unterschiedlichen Wandschichten, die im fertigen Zustand der Hohlfaser unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, in einem Arbeitsgang - die unterschiedlichen Massen für die einzelnen Schichten häufig unterschiedliche

Verarbeitungstemperaturen, so dass bei der Herstellung komplizierte, sehr teure Spinn­düsen mit unterschiedlichen Temperaturzonen für die einzelnen Massen eingesetzt oder Kompromisse bei der verwendeten Temperatur eingegangen werden müssen, welche die Qualität der Hohl­faser beeinträchtigen. Entsprechendes gilt auch für die Herstellung von anderen Geometrien und/oder andere Herstellungsverfahren, welche ein beheiztes Werkzeug erfordern.

**[0003]** Ein weiteres Problem kann darin auftreten, dass zwei Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften, bspw. in Hinblick auf die elektrische Leitfähigkeit, welche in direktem Zusammenhang mit der Wärmeleitfähigkeit steht, und/oder der Permeabilität (dicht, semipermeabel oder permeabel), nur unter Schwierigkeiten miteinander verbindbar sind, so dass die Gefahr besteht, dass sich die einzelnen Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften wieder zumindest bereichsweise voneinander trennen.

**[0004]** Aus der DE 100 23 456 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Hohl­fasern mit einem Innendurchmesser von 10 nm bis 50 µm bekannt. Dabei wird eine Faser aus einem ersten, abbaubaren Material mit mindestens einer Beschichtung aus mindestens einem weiteren Material versehen, bspw. mittels eines CVD- oder PVD-Verfahrens, und anschließend das erste Material wieder abgebaut, bspw. mittels eines thermischen, chemischen, photochemischen, biologischen, strahleninduzierten Verfahrens oder durch Plasma, Ultraschall, Hydrolyse oder Extraktion mit einem Lösungsmittel. Dabei können die Wände auch aus mehreren unterschiedlichen Schichten bestehen.

**[0005]** In der DE 29 52 927 C2 ist die Herstellung von Hohl­fasern aus einer Polymerlösung, die anorganisches Material enthält, insbesondere von Metallhohl­fasern, beschrieben, wobei die Hohl­fasern mindestens eine im Wesentlichen nicht poröse, kompakte Schicht aufweisen können. Die Abmessungen der fertigen Hohl­fasern liegen in den folgenden Bereichen: Außendurchmesser bis 600 µm, Innendurchmesser von 100 bis 400 µm und Dicke der kompakten Schicht 4 bis 50 µm. Das Gewichtsverhältnis in der als Ausgangsmaterial dienenden Polymerlösung von anorganischem Material und Polymeren liegt hierbei im Bereich von 3,5 bis 15. Die Polymerlösung wird bei Temperaturen von 15°C bis 100°C durch Spinn­düsen extrudiert. Danach erfolgt eine Koagulation, bspw. in einem Koagulierbad. Sofern erforderlich, erfolgt nach der Koagulation ein Recken und/oder Tempern. Anschließend erfolgt ein Trocknen, bei dem die organischen Polymere entfernt werden, und nachfolgend erfolgt ein Sintern. Dabei kann die fertige Hohl­faser eine kompakte, im Wesentlichen nicht poröse Schicht an der Faseraußen­fläche, der Faserinnen­fläche oder innerhalb der Wandstruktur aufweisen. Die Wandstruktur kann durch die Pumpgeschwindigkeit bei einer vorgegebenen Aufwickelgeschwindigkeit, durch die in die Bohrungen eingespritzte Menge an fließendem Medium, durch den Reckungsgrad geändert werden. Eine kompakte Schicht an der Außen­fläche der Faserwand kann durch Verwendung eines sehr milden Koaguliermittels oder einer sehr niedrigen Konzentration in dem Koagulierbad erhalten werden. Eine kompakte Schicht an der Innen­fläche der Faserwand kann durch Verwendung eines sehr milden Koaguliermittels (oder einer niedrigen Konzentration) in dem in die Bohrung der Düse eingespritzten fließenden Medium erhalten werden. Eine kompakte Schicht im Inneren der Faserwand kann durch Verwenden eines sehr leistungsfähigen Koaguliermittels sowohl in dem Koagulierbad als auch in dem in die Bohrung eingespritzten, fließenden Medium erhalten werden. Die so hergestellten Hohl­fasern können bspw. für eine Wasserstoffdiffusionszelle oder eine Brennstoffzelle verwendet werden.

**[0006]** Ausgehend von diesem bekannten Stand der Technik, liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung eines entsprechenden Elements zur Verfügung zu stellen.

**[0007]** Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruches 1. Vorteilhafte Ausführungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

**[0008]** Erfindungsgemäß ist ein Verfahren zur Herstellung eines Elements mit geringer Abmessung in mindestens einer Dimension, insbesondere im Mikro- oder Nanobereich, vorgesehen, wobei das Element Bereiche mit unterschiedliche physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften aufweist, und für die Herstellung mindestens zwei gießfähige und/oder spritzfähige und/oder extrudierfähige und/oder spinnfähige Massen mit Nanopartikeln her

### Seite 3 --- ()

gestellt werden, wobei die Massen aus den gleichen Ausgangsmaterialien bestehen und sich in ihrer Zusammensetzung dadurch unterscheiden, dass die mittlere Größe der Nanopartikel mindestens eines Ausgangsmaterials der einen Masse im Mittel größer als die entsprechende mittlere Größe der Nanopartikel der anderen Masse ist.

**[0009]** Für die Herstellung des Elements wird vorzugsweise ein Bindemittel, insbesondere in sehr reiner Form (ultrarein), verwendet, welches Partikel enthält, deren mittlere Abmessungen maximal gleich groß sind, wie die der Nanopartikel, welche den Hauptbestandteil des Elements ausmachen. In Verbindung mit dem Bindemittel und ggf. sonstiger Zusätze, die vorzugsweise ebenfalls maximal gleich groß sind, wie die der Nanopartikel, welche den Hauptbestandteil des Elements ausmachen, werden Gieß-, Spritz-, Extrusions- und/oder Spinnmassen hergestellt, wie bspw. Trocken-Schmelz-Spinnmassen, Granulat Thermoplast-Spritz- oder -Spinnmassen. Hierbei sind die Massen bevorzugt hautbildend.

**[0010]** Durch die Verwendung nanoskaliger Partikel kann der Energiebedarf gesenkt werden. So sind Energieeinsparungen beim Plastifizieren in Folge einer Herabsetzung des Schmelzpunktes von 10 bis 25% möglich. Ferner ist für die Entfernung des Bindemittels weniger Energie erforderliche (15 bis 30%). Auch bei einem nachfolgenden Sintervorgang kann durch die Verwendung nanoskaliger Partikel Energie eingespart werden (10 bis 25%). Die Absenkung des Schmelzpunktes bewirkt zudem eine geringere thermische Belastung der Formwerkzeuge, wie bspw. Spinn­düsen, und verlängert dadurch deren Standzeit. Ebenfalls können die Verweilzeiten bei den einzelnen Schritten, in welchen eine thermische Behandlung erfolgt, und somit die Durchsatzzeiten verringert werden, so dass die Produktivität erhöht wird.

**[0011]** Liegen die Partikel eines oder mehrere der verwendeten Materialien als Agglomerate vor, so werden diese Agglomerate vor der Verarbeitung, vorzugsweise mittels Ultraschall, aufgelöst.

**[0012]** Bei den Nanopartikeln handelt es sich vorzugsweise um anorganische Partikel, vorzugsweise um Metalle, Metallverbindungen, Metallhydride, Oxide, Nichtoxide, Sulfide, Sulphone, Hydride, Nitride, Carbide und/oder Carbonate, insbesondere bevorzugt aus SiO<sub>2</sub>, wie insbesondere in Form von pyrogener Kieselsäure und/oder Kieselgur, Silicea, TiO<sub>2</sub>, wie insbesondere in der Form von Anatas, Rutil und/oder Brookit, ZrO<sub>2</sub> und/oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, insbesondere in der Form von Korund (&agr;-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Rubin und/oder Saphir, Speckstein (Magnesium-Silikat (Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>)), Knochenasche, Aktivkohle, Diamant, insbesondere dotiert mit Bor, Eisenoxid, insbesondere in der Form von Magnetit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und/oder Hämatit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und/oder Zeolith. Bei den Nanopartikeln, welche einen wesentlichen Bestandteil des Elements bilden, handelt es sich besonders bevorzugt um Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>) und/oder Zirkondioxid (ZrO<sub>2</sub>).

**[0013]** Die Partikelgröße der Nanopartikel liegt im Nanobereich, d.h. der größte vorkommende Partikel ist kleiner als 1 µm, andernfalls ist er eine unerwünschte Verunreinigung. Dabei liegen die Partikel in hochreiner Form vor, d.h. im Pulver sind (nahezu) keine Verunreinigung vorhanden (Reinheit > 99,9%) und selbst die stoffliche Zusammensetzung der einzelnen Partikel weist möglichst keine eingeschlossenen Verunreinigungen auf (Reinheit > 99,9%). Die mittlere Partikelgröße, wie auch die Partikelgrößenverteilung (Streubreite der Partikelgrößen um die gewünschte mittlere Partikelgröße) sind im Wesentlichen abhängig von den zu erzielenden Eigenschaften des fertigen Elements.

**[0014]** Beim Bindemittel handelt es sich vorzugsweise um ein oder mehrere Biopolymere, bspw. Blut und/oder Blutprodukte, Proteine, Peptide, Cellulose, Stärke, Cutin, Acetate, Glycerine, Alkoholate, Harze, Wachse, Agar-Agar, Kollagene, Talge, Fette, Cysteine, Gelatinen, Knochenleime, Knorpelleime, Hauteime, Hasenleime, Fischleime, Harnstoffe und/oder Kaseine, und/oder Copolymere und/oder Polymere, insbesondere Polyvinylalkohol und/oder Polyethylene und/oder Polypropylen und/oder Polyvinylester und/oder Polyvinylacetat und/oder Polyamine und/oder Polyacryle und/oder Polyester und/oder Polyamide und/oder Polyimide und/oder Polysulfide und/oder Polysulfide und/oder Polystyrole und/oder Cellulose-Polymere. Das Bindemittel kann in fester Form zugegeben werden, sofern es aufschmelzbar ist, oder in nanoskaliger Pulverform, wenn es anschließend mit einem geeigneten aufschmelzbaren Bindemittel, insbesondere bevorzugt mit einem Harz, Wachs, Harnstoff, Polyvinylalkohol, und/

oder einem geeigneten Lösungsmittel, homogenisiert wird. Ansonsten ist das Vorliegen eines ausreichend flüssigen, d.h. gieß-, spritz-, extrudier- und/oder spinnfähigen, Zustands des Bindemittels erforderlich, mit welchem die Nanopartikel, insbesondere bevorzugt  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und/oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , vermischt werden, wobei die genannten Nanopartikel bevorzugt auch in Verbindung mit wieder aufschmelzbaren Bindemitteln verwendet werden. Die Bindemittel, insbesondere bevorzugt Knochenleim und Gelatine, weisen vorzugsweise eine Gelierfähigkeit von 160 Bloom auf. Die Bindemittel liegen vorzugsweise in gelöster Form als verarbeitungsbereite Massen vor.

**[0015]** Statt oder in Verbindung mit einem Bindemittel kann ein Solgel, bspw. in Form von Salzverbindungen, verwendet werden, mit welchem die Nanopartikel vermischt werden oder welches per se die Nanopartikel enthält.

**[0016]** Besonders bevorzugt handelt es sich beim

#### Seite 4 --- ()

Bindemittel um ein Biopolymer, das aus Schlachtabfällen gewonnen wird, wie insbesondere Gelatine, Knochenleim oder Fett. Diese Ausgangsmaterialien sind insbesondere in Folge der BSE-Krise und der damit verbundenen Veränderung der Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Gelatine und Fett, die zum Essen und für den medizinischen Bereich vorgesehen sind, in großen Mengen und kostengünstig zu erhalten.

**[0017]** Die Massen können - sofern erforderlich - mindestens ein Lösungsmittel enthalten, wobei als Lösungsmittel vorzugsweise Wasser, schweflige Säuren, Alkoholate, Methylchlorid, Aceton und/oder Kohlenschwefel ( $\text{CS}_2$ ) vorgesehen ist. Andere Lösungsmittel sind jedoch auch möglich.

**[0018]** Die mittlere Größe der Nanopartikel der beiden (oder mehr) Ausgangsmaterialien unterscheidet sich vorzugsweise um mindestens 50%, insbesondere bevorzugt um mindestens 100%.

**[0019]** Bevorzugt werden die Massen bei der gleichen Verarbeitungstemperatur verarbeitet, d.h. das Werkzeug, bspw. ein Spinnkopf, vereinfacht sich, da keine unterschiedlichen Temperaturzonen erforderlich sind. Ebenso vereinfacht sich der Bereich, in welchem die zu verarbeitenden Massen dem Spinnkopf zugeführt werden, da auch in diesem Bereich die gleiche Temperatur herrschen kann. Damit können relativ kostengünstige Werkzeuge verwendet werden.

**[0020]** Die Verarbeitungstemperaturen liegen vorzugsweise im Bereich von 35 bis 300°C, bevorzugt von 42 bis 230°C, insbesondere von 50 bis 110°C und besonders bevorzugt unter 100°C.

**[0021]** Die beiden Massen werden vorzugsweise in einem Arbeitsgang und/oder in zwei zeitlich direkt aufeinander folgenden Arbeitsgängen, die zeitlich maximal so lange voneinander beabstandet sind, dass eine Ausbildung einer Hautschicht auf der Oberfläche der zuerst verarbeiteten Masse ausgeschlossen ist, verarbeitet, d.h. das Vorsehen des zweiten Bereichs kann nicht als Angießen oder Beschichten bezeichnet werden, da der erste Bereich noch keine Hautschicht aufweist oder diese so dünn ausgebildet ist, dass sie bei der weiteren Herstellung, d.h. dem in Kontakt kommen mit der zweiten Masse, sofort wieder aufgelöst oder zerstört wird.

**[0022]** Vorzugsweise werden die Massen mit einem Spinnkopf, der eine getrennte Zuführung der Massen vorsieht, in einem Arbeitsgang extrudiert. Die Massen können bspw. jedoch auch direkt nacheinander gegossen werden, wobei die Massen zumindest während des Gießens die gleiche Verarbeitungstemperatur aufweisen.

**[0023]** Das fertig ausgeformte Element besteht nach dem Entfernen des Bindemittels bevorzugt zu mindestens 30 Gew.-%, insbesondere zu 50 Gew.-%, aus dem Material der Nanopartikel, wobei es sich auch um Nanopartikel aus unterschiedlichen Materialien handeln kann, bspw. verschiedene Oxide.

**[0024]** Für die Herstellung weisen die Massen vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% hochreine Nanopartikel auf.

**[0025]** Die Massen für die Herstellung weisen vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% Solgel auf, welches hochreine Nanopartikel enthält.

**[0026]** Der Bindemittelanteil der Massen beträgt vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-%, wobei das Bindemittel, wie auch die Nanopartikel, hochrein ist.

**[0027]** Noch nicht ausgehärtete, grüne Elemente, insbesondere Folien oder Filme, lassen sich Formen, insbesondere zu Hohlfasern wickeln oder tiefziehen oder wellen, so dass eine strukturierte Folie entsteht. Auch lassen sich einzelne Elemente zusammensetzen, bspw. im Rahmen eines Wickelns die Ränder einander gegenüberliegender Seiten, bspw. im Rahmen einer Schichtfolge zur Herstellung eines kartonähnlichen Elements, wobei die äußeren Folien flach und die mittlere Folie gewellt ist, oder im Rahmen einer Ausgestaltung einer bienenwabenartigen Gestalt, bei der einzelne Bereiche einer Mehrzahl benachbarter Folien miteinander verbunden sind, die Folien so flexibel sind, dass nach dem Verbinden die bienenwabenartige Struktur durch Auseinanderziehen gebildet wird.

**[0028]** Bevorzugt erfolgt nach erfolgter Formgebung, ggf. auch nach erfolgtem Sintern, bspw. mittels Ätzen oder mechanischem Abtragen, so dass die unteren Schichten einzelner Bereiche gezielt freigelegt werden, eine Beschichtung oder eine chemische Bearbeitung der Oberfläche, wie bspw. eine Sulphonierung, welche die Oberfläche ionen-/protonenleitend macht. Mindestens eine Fläche des Elements kann auch derart chemisch behandelt sein, dass die Verarbeitbarkeit verbessert wird. Durch die chemische Behandlung, bspw. in Form einer Beschichtung, kann insbesondere die Gleitfähigkeit verbessert werden, so dass bspw. Fasern und Hohlfasern einfacher versponnen werden können.

**[0029]** Beim erfindungsgemäßen Element handelt es sich vorzugsweise um ein Element mit geringer Abmessung in mindestens einer Dimension, insbesondere im Mikro- oder Nanobereich, wobei das Element Bereiche mit unterschiedliche physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften aufweist, das Element aus Nanopartikeln mit oder ohne einem im Element verbliebenen Bindemittel gebildet ist, und die mittlere Partikelgröße zumindest der Nanopartikel

#### Seite 5 --- ()

aus einem Stoff in einzelnen Bereichen mit den unterschiedliche physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften unterschiedlich groß ist. Unter "Dimension" werden im Folgenden Richtungen in einem kartesischen Koordinaten- oder einem Zylinderkoordinatensystem verstanden, wobei im Falle der Zylinderkoordinaten die Dimension unterschiedlicher Eigenschaften bevorzugt die radiale Richtung ist. Dadurch, dass das Element im Wesentlichen aus Nanopartikeln gleichen Materials besteht, treten bei einer Herstellung unter den gleichen Temperaturbedingungen keine Probleme auf, so dass die einzelnen Bereiche, insbesondere vorzugsweise gebildet durch Schichten, fest, sicher und dauerhaft miteinander verbunden sind.

**[0030]** Beim Element handelt es sich vorzugsweise um eine Faser, eine Hohlfaser, eine Folie oder einen Film, jedoch sind prinzipiell auch andere Gestalten möglich. Bevorzugt schwanken die Abmessungen in Richtung der einen Dimension nur gering, vorzugsweise maximal um +/- 10%, insbesondere um +/- 6%, d.h. beispielsweise im Falle einer Hohlfaser schwankt die Wandstärke kaum und ist somit im Wesentlichen gradientenfrei.

**[0031]** Das Element besteht vorzugsweise zumindest zu 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zu 50 Gew.-%, aus Nanopartikeln eines Materials. Als Materialien für die Nanopartikel kommen insbesondere anorganische Materialien in Frage, vorzugsweise Metalle, Oxide, Nitride, Carbide und/oder Carbonate. Beim Material kann es sich um einen reinen Stoff, wie bspw. Eisen oder Siliziumdioxid ohne jegliche Verunreinigung (ultrarein), handeln, jedoch sind auch Mischungen möglich, wobei jeder Bereich die (stofflich) gleiche (gew.-%ige) Zusammensetzung aufweist, sich jedoch in der mittleren Partikelgröße unterscheidet, wodurch die unterschiedlichen Eigenschaften der Bereiche bewirkt werden.

**[0032]** Die Bereiche des Element mit unterschiedliche physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften werden vorzugsweise durch einzelne Schichten gebildet, die direkt miteinander verbunden sind.

**[0033]** Das Element weist vorzugsweise sich in Richtung der Dimension der geringen Abmessung ändernde Materialeigenschaften auf. Hierbei handelt es sich bspw. im Falle von Folien oder Filmen um die Dicke der Folie (kartesisches Koordinatensystem), d.h. die Folie wird durch mindestens zwei, vorzugsweise durch genau drei Schichten gebildet. Im Falle von Fasern, insbesondere bei Hohlfasern, handelt es sich um den Radius (Zylinderkoordinatensystem), wobei die Faser oder Hohlfaser ebenfalls vorzugsweise durch genau drei Schichten gebildet wird.

**[0034]** Bei der sich ändernden Materialeigenschaft handelt es sich vorzugsweise um die Permeabilität, d.h. eine dichte Schicht ist benachbart einer semipermeablen oder gar permeablen Schicht angeordnet, und/oder die elektrische Leitfähigkeit und/oder die Temperaturleitfähigkeit. Auf diese Weise lassen sich Elemente herstellen, die bspw. eine mittlere, dichte Schicht und zwei äußere, durchlässige Schichten aufweisen.

**[0035]** Ferner kann bspw. die mittlere Schicht elektrisch leitfähig ausgebildet sein, während die äußeren Schichten als Isolatoren dienen.

**[0036]** Bevorzugt sind mindestens zwei, insbesondere bevorzugt genau drei, differenzierbare Schichten mit unterschiedlichen Partikelgrößen des Ausgangsmaterials. Dabei entsprechen sich vorzugsweise die äußeren Schichten zumindest in Bezug auf die mittlere Partikelgröße des Ausgangsmaterials.

**[0037]** Die mittleren Partikelabmessungen zweier unterschiedlicher Bereiche mit unterschiedliche physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften betragen im einen Bereich vorzugsweise von 8 bis 50 nm und im anderen Bereich von 50 bis 100 nm.

**[0038]** Bevorzugt sind die Schichten symmetrisch aufgebaut, d.h. beidseitig einer mittleren Schicht sind Schichten aus einander entsprechenden Materialien und mit entsprechenden Materialeigenschaften vorgesehen.

**[0039]** Die Erstreckung des Elements in besagter Dimension beträgt vorzugsweise maximal 1 mm, insbesondere maximal 500 µm, insbesondere bevorzugt maximal 50 µm und ganz besonders bevorzugt maximal 5 µm oder gar maximal 500 nm. Die Schichtdicken, d.h. die jeweils geringste Dimension eines der Bereiche mit unterschiedlichen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften, beträgt vorzugsweise zwischen 500 nm und 1 µm.

**[0040]** Das Element ist vorzugsweise eine Hohlfaser, die einen hydraulisch gleichwertigen Innendurchmesser von maximal 10 mm, insbesondere maximal 1 mm, insbesondere maximal 500 µm, insbesondere maximal 50 µm, insbesondere bevorzugt maximal 5 µm oder gar maximal 500 nm, aufweist.

**[0041]** Natürlich können in Verbindung mit bspw. zwei unterschiedlichen Massen basierend auf unterschiedlichen mittleren Nano-Partikelgrößen auch eine oder mehrere andere Massen, bspw. eine dritte Masse verarbeitet werden, insbesondere bevorzugt in einem einzigen Spinnkopf. Hierbei kann die zweite Masse, welche im fertig gespritzten Zustand zwischen der ersten und dritten Masse angeordnet ist, eine Ausgleichsfunktion aufweisen, d.h. sie ist in ihren physikalischen und/oder chemischen Eigen

## Seite 6 --- ()

schaften an die dritte Masse besser angepasst als die erste Masse, so dass sie die Verbindung von erster und dritter Masse verbessert oder gar erst ermöglicht. Selbstverständlich können auch mehrere Ausgleichsschichten vorgesehen sein, so dass ein langsamer Übergang möglich ist. Bei allen Massen handelt es sich jedoch vorzugsweise um hochreine Massen, die eine mittlere Partikelgröße im Nanobereich aufweisen. Ferner sind die Massen vorzugsweise bei der gleichen Temperatur verarbeitbar, insbesondere spinn-, spritz-, extrudier- und/oder gießbar.

**[0042]** Als Verwendungszweck derartiger Elemente kommen beispielsweise Trennmembranen, bspw. bei Brennstoffzellen oder zur Elektrophorese. Derartige Elemente können auch als feuerfeste und/oder hochfeste Fasern, bspw. als Fasern für Textilien, verwendet werden. Ferner können die Fasern für Armierungen, als Isolierung, als Wärmedämmstoffe, bspw. im Bauwesen verwendet werden.

**[0043]** Die Elemente selbst können beispielsweise beschichtet werden. Ferner ist insbesondere nach erfolgter Herstellung eine Einlagerung von Stoffen, wie bspw. Kohlenstoff, in den außenliegenden porösen Bereichen möglich. Die Kohlenstoffeinlagerung kann bspw. im Rahmen eines Besprühens oder Tauchens in durch Salze am Gerinnen gehemmten Blut, Einspülen und anschließendem Temporn oder Pyrolysieren erfolgen. Ist die mittlere Schicht dicht, so kann sie bei geeigneter Materialwahl einen isolierenden Feststoffelektrolyten bilden, während die äußeren Schichten die Anode und Kathode, die vom Feststoffelektrolyten getrennt und getragen werden, bilden. Das entsprechende Element kann sowohl als dünne Platte (Folie) als auch als Hohlfaser ausgebildet sein, so dass entsprechend eine bipolare Platte oder Hohlfaser herstellbar ist.

**[0044]** Ebenfalls ist das Einlagern von Perowskiten, Aktivkohle mit Magnetit und Hämatit, mit Bor dotiertem Diamant, Gold, insbesondere in der Form von Nanopartikeln, in porösen Außenschichten möglich. Insbesondere die Einlagerung von Perowskiten beseitigt die bisherigen Probleme bei Beschichtungen mit Perowskiten, welche in der Regel keine ausreichende Haltbarkeit haben.

**[0045]** Die Erfindung wird im Folgenden anhand von mehreren Ausführungsbeispielen, teilweise unter Bezugnahme auf die Zeichnung, näher erläutert. Hierbei zeigt

**[0046]** Fig. 1 einen stark vergrößerten, schematisch dargestellten, ausschnittweisen Schnitt durch eine Folie gemäß dem ersten Ausführungsbeispiel,

**[0047]** Fig. 2 einen vergrößerten Schnitt durch eine aus der Folie von Fig. 1 gewickelte Hohlfaser mit schematisch angedeuteten Schichten, und

**[0048]** Fig. 3 eine vergrößerte, schematische Darstellung einer wendelartig gewickelten Hohlfaser.

**[0049]** Eine Folie 1 gemäß dem ersten Ausführungsbeispiel weist drei stoffgleich ausgebildete Schichten 2, 3 und 4 auf, wobei sich die durchschnittliche Partikelgröße der die Schichten 2, 3 und 4 bildenden Materialien unterscheiden. Hauptbestandteil der (fertigen) Schichten 2, 3 und 4 ist jeweils nanoskaliges SiO<sub>2</sub>, in Fig. 1 durch schwarze Punkte angedeutet. Vorliegend bestehen die äußeren Schichten 2 und 4 aus einem Material mit einander entsprechender mittlerer Partikelgröße, die mittlere Schicht 3 aus einem Material mit einer deutlich kleineren mittleren Partikelgröße. In Folge der deutlich kleineren mittleren Partikelgröße der mittleren Schicht 3 weist diese Schicht eine größere Dichte auf.

**[0050]** Die Folie 1 wird mittels Extrudierens zweier Massen mittels eines speziellen Spinnkopfs (Spinndüsen) hergestellt, welcher die gleichmäßige Verteilung der beiden Massen auf drei Schichten ermöglicht. Die Herstellung, wie auch die Vorbereitung der Massen, die aus hochreinen Ausgangsmaterialien hergestellt werden, erfolgt in einem hochreinen Raum, so dass jegliche Verunreinigung ausgeschlossen und eine hochreine Folie hergestellt werden kann.

**[0051]** Die eine Masse, welche später die mittlere Schicht 3 bildet, weist insgesamt eine kleinere mittlere Partikelgröße als die zweite Masse, welche die späteren äußeren Schichten 2 und 4 bildet, auf. Die Partikelgröße der SiO<sub>2</sub>-Partikel der ersten Masse beträgt durchschnittlich 5 nm, wobei die Partikelgröße zu etwa 99% zwischen 1 und 10 nm liegt, die der zweiten Masse 50 nm, wobei die Partikelgröße zu etwa 99% zwischen 10 nm und 100 nm liegt. Die für die Herstellung verwendeten SiO<sub>2</sub>-Partikel haben einen Reinheitsgrad von mindestens 99,9% und zwar in Bezug auf das Pulver als auch auf die stoffliche Zusammensetzung der einzelnen Nanopartikel.

**[0052]** Für die Herstellung der jeweiligen Spinnmasse werden nanoskalige SiO<sub>2</sub>-Partikel mit entsprechender Größenzusammensetzung in Pulverform bereitgestellt, und mit hochreinem, ebenfalls in nanoskaliger Pulverform vorliegendem Polyvinylalkohol (PVA) gleichmäßig vermischt werden. Anschließend wird das Pulvergemisch unter hochreinen Bedingungen in getrennte Behälter gefüllt, bei einer Temperatur von jeweils 60°C aufgeschmolzen (das als Bindemittel dienende PVA), wodurch sich eine zähflüssige Masse bildet, die ständig umgerührt wird. Die Masse wird anschließend etwas weiter erwärmt und durch den gleichmäßig auf 70°C erhitzten Spinnkopf extrudiert. Die Verarbeitung kann kontinuierlich erfolgen, d.h. die Herstellung einer in einer Richtung endlosen Folie ist möglich.

## Seite 7 --- ()

**[0053]** Nach dem Extrudieren bildet sich innerhalb kürzester Zeit jeweils eine dünne Hautschicht auf den Außenseiten der Rohfolie, die ein Ankleben verhindert und die Transportierbarkeit und Weiterverarbeitbarkeit der Rohfolie erleichtert. Im Anschluss an das Extrudieren kann die grüne Folie, behandelt werden, wie in der DE 29 52 927 C2 offenbart, deren gesamter Offenbarungsgehalt ausdrücklich mit einbezogen wird, also beispielsweise ein Koagulierbad durchlaufen, gestreckt oder in sonstiger Weise umgeformt werden, so dass insbesondere die Dicke verringert werden kann. Die Folie 1 weist vorliegend Dickenschwankungen von maximal 6% auf, d.h. sie ist im Wesentlichen gradientenfrei ausgebildet. Die Dicke der Folie 1 beträgt gemäß dem ersten Ausführungsbeispiel 500 µm, wobei die äußeren Schichten jeweils ca. 100 µm und die mittlere Schicht ca. 300 µm dick ist.

**[0054]** Nach der Herstellung und ggf. Formung einer sogenannten grünen Folie 1 kann dieselbe gebrannt werden, d.h. es entsteht unter Entfernung des Bindemittels und Sintern der Folie ein sogenannter Bräunling. In Folge der unterschiedlichen Partikelgrößen der einzelnen Schichten, erfolgt bei einer Temperatur ein Dichtbrennen der mittleren Schicht 3, in welcher die kleineren Partikel angeordnet sind, während die beiden äußeren Schichten 2 und 4, in welchen die größeren Partikel angeordnet sind, semipermeabel bleiben. Zudem ist die mittlere Schicht 3 elektrisch leitend, während die äußeren Schichten 2 und 4 nicht elektrisch leitend sind, also als Isolation dienen, so dass durch ein einziges Material, nämlich SiO<sub>2</sub>, eine Folie 1 mit unterschiedlichen Schichten und unterschiedlichen Eigenschaften der Schichten hergestellt werden kann.

**[0055]** Alternativ oder zusätzlich zum Brennen kann eine andere Behandlung der Folie 1 erfolgen, bspw. können die Oberflächen oder eine der Oberflächen beschichtet werden. So kann auf der Oberfläche ein anderes insbesondere bevorzugt nanoskaliges haftfähiges Gleit- und Trennmittel, wie insbesondere Knochenasche, Speckstein, Silizium, Kohlenstoff, Polyvinylalkohol, Teflon und/oder Silikonöle aufgebracht werden. Dies verbessert die Verarbeitbarkeit.

**[0056]** Für die Herstellung von Hohlfasern kann die Folie 1, insbesondere im grünen Zustand, in Streifen geschnitten und zu Hohlfasern gewickelt werden, wobei die Streifenseiten mit den benachbarten Streifenseiten verbunden werden, wofür bspw. ein Bindemittel, insbesondere das gleiche, das auch für die Herstellung der Folie 1 verwendet wurde, verwendet werden kann, um die Oberfläche der Streifenseite anzulösen, so dass ein Verkleben möglich ist und eine - möglichst später nicht erkennbare - Naht 5 entsteht, wie in Fig. 2 angedeutet. Die Naht 5 kann bei einem Zusammenrollen entlang der Längsachse des Streifens parallel zur Längsachse der Hohlfaser verlaufen (vgl. Fig. 2).

**[0057]** Die Folie kann auch in schmale Streifen geschnitten werden, welche anschließend auf sonstige Weise weiterverarbeitet, bspw. zu Fäden versponnen und anschließend verstrickt werden können.

**[0058]** In Fig. 2 sind die einzelnen Schichten 2, 3 und 4 einer Hohlfaser 1' durch konzentrisch angeordnete Kreise verdeutlicht. In Realität erfolgt der Übergang von einer Schicht zur benachbarten Schicht jedoch nicht in Form einer ganz exakt definierbaren, ebenen Fläche, sondern das feinere Material füllt Unebenheiten des größeren Materials aus, so dass insgesamt ein enger Kontaktbereich, besteht, wobei die reale Kontaktfläche der benachbarten Schichten deutlich größer als die theoretische, ebene Kontaktfläche ist. Dies gilt für sämtliche hier im Folgenden beschriebenen Ausführungsbeispiele, auch wenn an den entsprechenden Stellen nicht näher darauf eingegangen wird.

**[0059]** Auf die zuvor beschriebene Weise lassen sich auch mehrere nebeneinander liegende Streifen zu einer Hohlfaser größeren Durchmessers wickeln. Es ist jedoch eine wendelartige Anordnung eines oder auch mehrerer Streifen möglich, wie in Fig. 3 schematisch dargestellt, so dass sich die Naht bzw. Nähte wendelartig um die Längsachse der Hohlfaser erstrecken.

**[0060]** In allen Fällen können endlose Hohlfasern durch Ansetzen einzelner Streifen gebildet werden. Sind über den Umfang mehrere Streifen vorgesehen, so sollten die einzelnen Stoßstellen der angesetzten Streifen in Längsrichtung versetzt zueinander angeordnet sein. Nach der Herstellung der Hohlfasern können dieselben - entsprechend der grünen Folie - zu Bräunlingen gebrannt werden.

**[0061]** Auch in diesem Fall kann die Oberfläche, vorzugsweise nach erfolgter Herstellung der Hohlfasern, beschichtet werden. So kann auf der Oberfläche ein anderes insbesondere bevorzugt nanoskaliges haftfähiges Gleit- und Trennmittel, wie insbesondere Knochenasche, Speckstein, Silizium, Kohlenstoff, Polyvinylalkohol, Teflon und/oder Silikonöle aufgebracht werden. Dies verbessert die Verarbeitbarkeit, insbesondere die Spinnbarkeit der Hohlfasern.

**[0062]** Gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel, gemäß dem die selben Ausgangsstoffe wie beim ersten Ausführungsbeispiel verwendet werden, wird ein anderer Spinnkopf verwendet, mit welchem direkt mehrschichtige Hohlfasern hergestellt werden können. Hierbei wird über eine entsprechende Anordnung und Anzahl der Kanäle die erste Spinnmasse als innere Schicht, die zweite Spinnmasse als mittlere Schicht und wiederum die erste Spinnmasse als

## Seite 8 --- ()

äußere Schicht ringförmig verteilt angeordnet, entsprechend der Darstellung von Fig. 2, jedoch sind die Übergänge nahtlos, d.h. in Folge der Materialgleichheit - abgesehen von der Variation des mittleren Nanopartikeldurchmessers, wobei in jeder Masse eine gewisse Streubreite vorhanden ist - nicht eindeutig erkennbar. Die Verarbeitungstemperatur entspricht derjenigen des vorliegenden Ausführungsbeispiels.

**[0063]** Durch Einblasen von (hochreiner) Luft über den Spinnkopf in das Lumen der entstehenden Hohlfaser wird ein Verkleben des Innenflächen während der Herstellung verhindert. An Stelle von Luft kann auch ein anderes Gas oder Gasgemisch oder auch - besonders bevorzugt - Dampf verwendet werden. Ferner lassen sich durch die Druckdifferenz zwischen dem im Lumen herrschenden Druck und dem Umgebungsdruck die Abmessungen der Hohlfaser, nämlich der Durchmesser (vergrößern) und die Wandstärke beeinflussen, beeinflussen. Die Wandstärke wie auch der Durchmesser (verkleinern) lassen sich ferner durch Ziehen der Hohlfaser beeinflussen.

**[0064]** Die fertig hergestellte, gebrannte Hohlfaser weist gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel einen Außendurchmesser von 10 µm und einen Innendurchmesser von 5 µm auf. Die einzelnen Schichten haben - im Unterschied zum ersten Ausführungsbeispiel - jeweils eine Dicke von annähernd 1 µm. Die Hohlfaser hat textile Eigenschaften, d.h. sie ist insbesondere mittels textiler Verfahren verarbeitbar und verknotbar. Auch diese Hohlfaser kann entsprechend dem ersten Ausführungsbeispiel beschichtet werden, so dass sie leichter verarbeitbar, insbesondere spinnbar, ist, oder spezielle Eigenschaften erhält.

**[0065]** Um dünne Folien zu erhalten, wird gemäß einem dritten Ausführungsbeispiel, welches soweit nachfolgend nicht näher erwähnt dem zuvor beschriebenen zweiten Ausführungsbeispiel entspricht, über den Spinnkopf hochreine Luft eingeblasen, so dass die extrudierte Hohlfaser aufgeweitet wird, bis die Wandstärke die gewünschte Foliendicke aufweist. Danach wird der so gebildete Folienschlauch geschlitzt und somit eine dreischichtige Folie erzeugt. Auch in diesem Fall kann an Stelle von Luft auch ein Gas oder Gasgemisch oder Dampf verwendet werden.

**[0066]** Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel, das nicht näher in der Zeichnung dargestellt ist, wird als Bindemittel Knochenleim in Verbindung mit Gelatine verwendet. Als Nanopartikel dienen gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel Zirkoniumdioxid-Partikel (wie stabilisiert, welche Zusätze - Einsatz für BZ). Im Folgenden wird auf die Zirkoniumdioxid-Partikel samt Zusätzen als Nanopartikel Bezug genommen. Der mittlere Partikeldurchmesser der Nanopartikel beträgt für die erste Spinnmasse 5 nm, wobei der Partikeldurchmesser zu etwa 99% zwischen 1 und 10 nm liegt, und für die zweite Spinnmasse 10 nm, wobei der Partikeldurchmesser zu etwa 99% zwischen 5 nm und 20 nm liegt.

**[0067]** Der Knochenleim mit der Gelatine werden, um verarbeitbar gemacht zu werden, auf eine Temperatur von 60°C vor Verarbeitung erwärmt. Anschließend werden die entsprechenden Nanopartikel zugegeben und jeweils bei konstanter Temperatur von 60°C gut mit dem Knochenleim vermischt. Wie gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel beschrieben, werden die beiden Massen mit Hilfe eines entsprechenden gleichmäßig auf 60°C erhitzten Spinnkopfs verarbeitet, wobei über eine entsprechende Anordnung und Anzahl der Kanäle die erste Spinnmasse als innere Schicht, die zweite

Spinnmasse als mittlere Schicht und wiederum die erste Spinnmasse als äußere Schicht ringförmig verteilt angeordnet wird. In Folge des relativ großen Überschneidungsbereichs der Streubreite der Partikelabmessungen ergibt sich eine sehr gute und auch extremen Belastungen aussetzbare Verbindung der unterschiedlichen Schichten.

**[0068]** Eine Nachbearbeitung kann erfolgen, ist aber in der Regel nicht erforderlich.

**[0069]** Ebenso kann eine entsprechend hergestellte grüne, in einer Nachbehandlung sulfonierte Hohlfaser für eine Brennstoffzelle verwendet werden.

**[0070]** Eine derartige Hohlfaser kann - insbesondere wenn als Nanopartikel ein oder verschiedene Metalloxide verwendet werden - in einer Brennstoffzelle verwendet werden, wofür die Hohlfasern gebrannt werden.

**[0071]** Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel wird Gelatine in Verbindung mit Kieselgur zu (Voll-)Fasern mit einem Kern (Kerndurchmesser ca. 1 mm) und einer Mantelschicht (Schichtdicke ca. 200 µm) extrudiert, wobei der Kern aus im Mittel größeren Kieselgur-Nanopartikeln gebildet ist. Der mittlere Partikeldurchmesser der Nanopartikel im Kern beträgt 90 nm, wobei 90% der Partikel einen Durchmesser von 80 bis 100 nm aufweisen. Der mittlere Partikeldurchmesser der Nanopartikel der Mantelschicht beträgt 40 nm, wobei 90% einen Partikeldurchmesser von 20 bis 60 nm aufweisen. Die Verarbeitungstemperatur beträgt vorliegend 80°C. Nach dem Auskühlen ist die Faser fest. Die derart hergestellte Faser mit einem vorliegend kreiszylindrischen Querschnitt kann für schwerentflammbare Textilien verwendet werden, wofür sie gesponnen und bspw. anschließend verwebt werden kann.

**[1]** Verfahren zur Herstellung eines Elements mit geringer Abmessung in mindestens einer Dimension,

## Seite 9 --- ()

insbesondere im Mikro- oder Nanobereich, wobei das Element Bereiche mit unterschiedliche physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei gießfähige und/oder spritzfähige und/oder extrudierfähige und/oder spinnfähige Massen mit Nanopartikeln hergestellt werden, wobei die Massen aus den gleichen Ausgangsmaterialien bestehen und sich in ihrer Zusammensetzung dadurch unterscheiden, dass die mittlere Größe der Nanopartikel mindestens eines Ausgangsmaterials der einen Masse im Mittel größer als die entsprechende mittlere Größe der Nanopartikel der anderen Masse ist.

**[2]** Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sich die mittlere Größe der Nanopartikel der beiden Ausgangsmaterialien um mindestens 50% unterscheiden.

**[3]** Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Massen bei der gleichen Verarbeitungstemperatur verarbeitet werden.

**[4]** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Massen in einem Arbeitsgang und/oder in zwei zeitlich direkt aufeinander folgenden Arbeitsgängen, die zeitlich maximal so lange voneinander beabstandet sind, dass eine Ausbildung einer Hautschicht auf der Oberfläche der zuerst verarbeiteten Masse vermieden wird, verarbeitet werden.

**[5]** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Massen mit einem Spinnkopf, der eine getrennte Zuführung der Massen vorsieht, in einem Arbeitsgang extrudiert werden.

**[6]** Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Massen nacheinander gegossen werden, wobei die Massen zumindest während des Gießens die gleiche Verarbeitungstemperatur aufweisen.

**[7]** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das fertig ausgeformte Element nach dem Entfernen des Bindemittels zu mindestens 30 Gew.-%, insbesondere zu 50 Gew.-%, aus dem Material der Nanopartikel besteht.

**[8]** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Massen 10 bis 60 Gew.-% hochreine Nanopartikel aufweisen.

**[9]** Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Nanopartikel Metalle, Metallverbindungen, Metallhydride, Hydride, Oxide, Nichtoxide, Nitride, Sulfide, Sulphone, Carbide und/oder Carbonate vorgesehen sind.

**[10]** Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Nanopartikel Partikel aus SiO<sub>2</sub>, wie insbesondere in Form von pyrogener Kieselsäure und/oder Kieselgur und/oder Silicea, TiO<sub>2</sub>, wie insbesondere in der Form von Anatas, Rutil und/oder Brookit, ZrO<sub>2</sub> und/oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, insbesondere in der Form von Korund (&agr;-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Rubin und/oder Saphir, Speckstein, Knochenasche, Aktivkohle, Diamant, insbesondere dotiert mit Bor, Eisenoxid, insbesondere in der Form von Magnetit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und/oder Hämatit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und/oder Zeolith, vorgesehen sind.

**[11]** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Massen 15 bis 30 Gew.-% Solgel aufweisen, welches hochreine Nanopartikel enthält.

**[12]** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Massen 10 bis 70 Gew.-% hochreine Bindemittel aufweisen.

**[13]** Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Bindemittel Polymere, insbesondere Polyvinylalkohol, Cellulosen, Acetate, Stärken, Glycerine, Alkoholate, Harze, Wachse, Agar-Agar, Proteine, Kollagene, Talge, Fette, Cysteine, Gelatinen, Knochenleime, Knorpelleime, Hautleime, Hasenleime, Fischleime, Harnstoffe und/oder Kaseine dienen.

**[14]** Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Bindemittel ein aufschmelzbares Bindemittel verwendet wird.

**[15]** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Massen mindestens ein Lösungsmittel enthalten.

**[16]** Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Wasser, schweflige Säuren, Alkoholate, Methylchlorid, Aceton und/oder Kohlenstoffdioxid (CS<sub>2</sub>) vorgesehen ist.

**[17]** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Sulphonierung erfolgt.

**[18]** Element, hergestellt nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 17, wobei das Element Bereiche mit unterschiedliche physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften aufweist.

**[19]** Element nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Element zumindest zu 30 Gew.-%, insbesondere zu 50 Gew.-%, aus Nanopartikeln aus einem Material besteht.

**[20]**

## Seite 10 --- (CL)

Element nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Bereiche des Element mit unterschiedliche physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften einzelne Schichten (2, 3, 4) sind, die direkt miteinander verbunden sind.

**[21]** Element nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Element sich in Richtung der Dimension der geringen Abmessung ändernde Materialeigenschaften aufweist.

**[22]** Element nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die sich ändernde Materialeigenschaft die Permeabilität ist.

**[23]** Element nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass die sich ändernde Materialeigenschaft die elektrische Leitfähigkeit und/oder die Temperaturleitfähigkeit ist.

**[24]** Element nach einem der Ansprüche 19 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel durch Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) und/oder Zirkondioxid ( $\text{ZrO}_2$ ), gebildet sind.

**[25]** Element nach einem der Ansprüche 19 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei, insbesondere genau drei, differenzierbare Schichten (2, 3, 4) mit unterschiedlichen Partikelgrößen eines Materials vorgesehen sind.

**[26]** Element nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass drei Schichten (2, 3, 4) vorgesehen sind, wobei die äußeren Schichten (2, 4) zumindest in Bezug auf die mittlere Partikelgröße des Materials einander entsprechen.

**[27]** Element nach einem der Ansprüche 19 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass das Element eine Faser, Hohlfaser oder eine Folie ist.

**[28]** Element nach einem der Ansprüche 19 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Fläche des Elements chemisch behandelt ist.

**[29]** Element nach einem der Ansprüche 19 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Erstreckung des Elements in der Dimension maximal 1 mm, insbesondere maximal 500  $\mu\text{m}$ , insbesondere maximal 50  $\mu\text{m}$ , insbesondere maximal 5  $\mu\text{m}$ , insbesondere maximal 500 nm, beträgt.

**[30]** Element nach einem der Ansprüche 19 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass das Element eine Hohlfaser ist, die einen hydraulisch gleichwertigen Innendurchmesser von maximal 10 mm, insbesondere maximal 1 mm, insbesondere maximal 500  $\mu\text{m}$ , insbesondere maximal 50  $\mu\text{m}$ , insbesondere maximal 5  $\mu\text{m}$ , insbesondere maximal 500 nm, aufweist.

**Seite 11 --- ()**

**Seite 12 --- ()**