



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2006 010 831 A1 2007.09.13

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2006 010 831.0

(22) Anmeldetag: 07.03.2006

(43) Offenlegungstag: 13.09.2007

(51) Int Cl.⁸: **C08J 5/22** (2006.01)
B01D 39/14 (2006.01)

(71) Anmelder:

Goedel, Werner Andreas, 89081 Ulm, DE

(72) Erfinder:

Goedel, Werner Andreas, 89081 Ulm, DE; Greiser, Claudia, 09111 Chemnitz, DE; Kaufmann, Sabine, 09217 Burgstädt, DE; Marczewski, Dawid, 09113 Chemnitz, DE

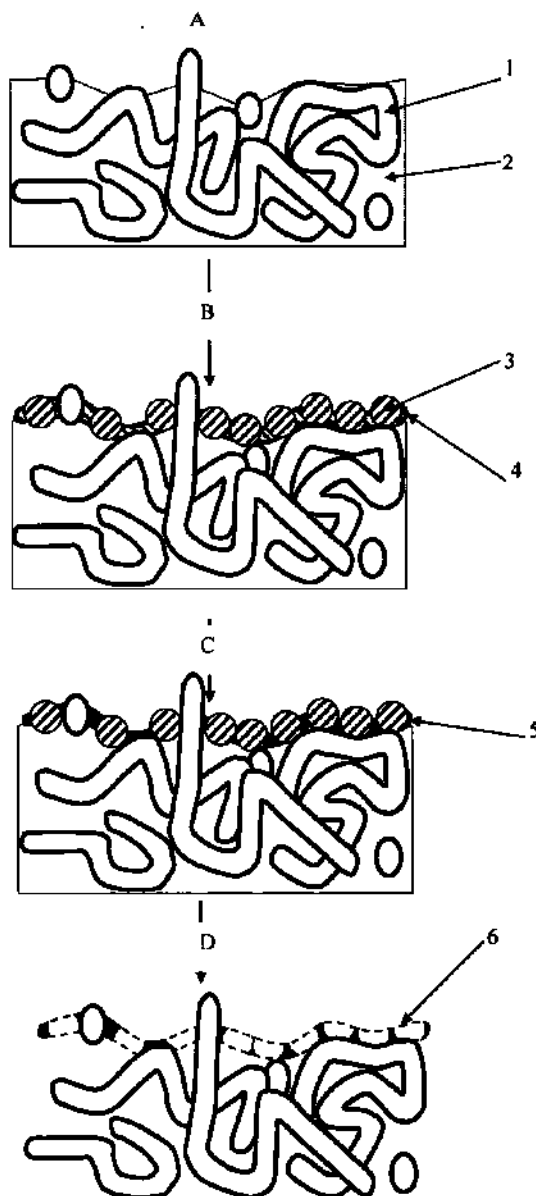
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Filtermembranen aus einem Verbund einer porösen Schicht und einem Träger und Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Poröse Membranen mit einer Membrandicke in der Größenordnung der Porengröße weisen eine unzureichende mechanische Stabilität auf. Werden solche Membranen auf eine poröse Stützstruktur aufgebracht ohne dass eine Anpassung an die Geometrie der Stützstruktur möglich ist, ergibt sich i.d.R. nur eine unbefriedigende Adhäsion der porösen Membran an der Stützstruktur.

Die Verbundmembran besteht aus einem innigen Verbund aus einer feinporigen porösen Schicht und einer grobporigen Stützstruktur. Die Verbundmembran wird hergestellt, indem eine poröse Stützstruktur teilweise mit einem weiteren Medium gefüllt und eine Mischung aus einer Flüssigkeit und Partikeln so auf diese Struktur aufgebracht wird, dass sie eine geschlossene Schicht bildet und die Stützstruktur in diese Schicht hineinragt bzw. durch sie hindurchragt. Die Flüssigkeit in dieser Schicht wird ausgehärtet und anschließend werden die Partikel entfernt.

Die Membran eignet sich aufgrund ihrer erhöhten mechanischen Stabilität zum Einsatz in Filtration, Ultrafiltration, Sterilfiltration, anderen Verfahren zum Trennen oder Separieren und zum Einsatz in Membranreaktoren.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Verbundmembran zum Einsatz in Filtration, Ultrafiltration, Sterilfiltration, und anderen Verfahren zum Trennen oder Separieren, und zum Einsatz in Membranreaktoren sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Stand der Technik:

[0002] Poröse Membranen können durch Verweben, Verkleben, Versintern oder Verfilzen von Fasern, durch kontrollierte Fällung eines Feststoffes aus einer Lösung [K. H. Maier, E. A. Scheuermann, Kolloid-Z. 1960, 171, 122], mechanische Deformation/Verstrecken einer zunächst nicht porösen Folie [Barbe AM. Hogan PA. Johnson RA, J. Membr. Sci. 2000, 172, 149], selektives Herauslösen von Komponenten eines phasenseparierten Materials [Liu, Ding, Hashimoto, Kimishima, Winnik, Nigam Chem. Mater. 1999, 11, 2233-2240], Einbringen von Partikeln in eine Matrix und deren anschließendes Entfernen [S. H. Park, Y. N. Xia, Chem. Mater. 10, 1745 (1998)], Beschießen von Membranen mit Schwerionen und anschließendes Ätzen [Berndt, M. G. Siegmund R. Beaujean, W. Enge, Nuclear tracks and radiation Measurement 1983, 8, 5891/R. Spohr, "Ion tracks and microtechnology: principles & applications" Vieweg, Braunschweig, 1990], Anodische Oxidation von Metalloberflächen [R.C. Furneaux, W. R. Rigby, D. A. Davidson, Nature, 1989, 337, 1471], photolithographische Strukturierung einer homogenen Fläche [vanRijn, Veldhuis, Kuiper Nanotechnology 1998, 9, 343/Sharma, Johnson, Desai, Langmuir 2004, 20, 348] und Abformen einer entsprechend strukturierten Matrize [Vogelaar, Barsema, vanRijn, Nijdam, Wessling Adv. Mater. 2003, 15, 1385] hergestellt werden. Hierbei führen die erstgenannten Verfahren i.d.R. zu solchen Materialien in denen unregelmäßige Poren einen mehr oder minder verworrenen Pfad durch die Membran nehmen und zum Teil Sackgassen bilden, während die letztgenannten Verfahren zu solche Materialien führen, in denen die Poren aus Kanälen mit regelmäßigem Querschnitt aufgebaut sind und die Membran glatt durchqueren. Der erstgenannte Fall führt zu einem vergleichsweise hohen Strömungswiderstand, und zum Substanzverlust, da ein Teil des Filtrates in den Sackgassen gefangen wird. Von ganz besonderem Vorteil sind so genannte Mikrosiebe, in denen die Membrandicke unter der Porenweite liegt. In solchen Membranen sind der Strömungswiderstand und die Möglichkeiten einer ungünstigen Wechselwirkung zwischen Filtrationslösung und Membranmaterial minimiert.

[0003] Ein besonderes Verfahren zur Herstellung einer solchen siebartigen Membran wurde in DE 100 58 258 B4 offen gelegt. In diesem Verfahren wird eine Mischung aus Partikeln und einer aushärtbaren Flüssigkeit so auf eine Oberfläche aufgebracht, dass die

Partikel eine Monoschicht bilden und in einem dünnen Film der Flüssigkeit so eingebettet sind, dass sie aus der oberen und unteren Grenzfläche dieses Films herausragen. Aushärten der Flüssigkeit, Entfernen der Partikel und Ablösen von der Oberfläche führt zu einer porösen, siebartigen Membran. Die nach dem Zersetzen der Partikel verbleibenden Poren entsprechen in ihrer Größe und Verteilung der Größe und Verteilung der Partikel. Partikel können in Größenbereichen von 80 nm bis zu mehreren hundert Mikrometern Durchmesser nahezu monodispers hergestellt werden. Somit können auch Membranen mit einer nahezu einheitlichen Porengröße hergestellt werden. Die Porendichte der Membran entspricht der Oberflächenkonzentration der Partikel in der Monoschicht und ist lediglich durch den Abstand der nebeneinander befindlichen Partikel begrenzt. Das Ablösen von der Oberfläche gestaltet sich in diesem Verfahren besonders günstig, wenn der Vorgang auf einer Flüssigkeitsoberfläche, vorzugsweise auf einer Wasseroberfläche ausgeführt wird. Der besondere Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass die Membrandicke geringer als der Porendurchmesser ist und im Prinzip quadratmetergroße Membranflächen hergestellt werden können. Allerdings ist verfahrensimmanent die mechanische Stabilität dieser Membranen aufgrund der – erwünschten – geringen Membrandicke begrenzt. Insbesondere bei Membranen mit submikroskopischen Poren ist es daher notwendig, die Membran von der Oberfläche auf eine (makroporöse) Stützstruktur wie z.B. Lochbleche, Drahtgitternetze, Gewebe oder Vliese zu übertragen. Hierbei ist jedoch die Anhaftung der Membran an der Stützstruktur ein kaum zu lösendes Problem. Die ausgehärtete Membran hat nur eine geringe Anhaftung an planaren Substraten. Diese geringe Anhaftung wird noch weiter vermindert, wenn die planare Membran auf eine kostengünstige, aber raue Stützstruktur, wie z.B. ein Vlies oder ein Gewebe aufgebracht werden soll. Aufgrund der Rauigkeit der Stützstruktur ist der Kontakt zwischen der planaren Membran und der Stützstruktur minimiert. Verkleben oder Versintern der Membran mit der Stützstruktur führt i.d.R. zum Verschluss eines großen Teiles der Poren der feinporigen Schicht mit dem Kleber, bzw. zu einer Auflösung oder Verformung der Poren.

[0004] Es stellte sich somit die Aufgabe eine poröse Schicht so zu erzeugen, dass sie eine innige Verbindung mit einer Stützstruktur eingeht, vorzugsweise auch den Konturen einer rauen Stützstruktur folgen kann und dabei immer noch eine einheitliche Porengröße und eine möglichst geringe Schichtdicke aufweist.

[0005] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass eine Mischung aus Partikeln und einer aushärtbaren Flüssigkeit auf (in) eine Stützstruktur auf(ein)gebracht wird, die partiell mit einer weiteren Flüssigkeit, z.B. Wasser getränkt ist oder partiell mit

einer weiteren Komponente gefüllt ist, die sich selektiv entfernen lässt, und dass das Aushärten der Flüssigkeit in Gegenwart der partiell gefüllten Stützstruktur erfolgt.

[0006] Erfindungsgemäß wird die Membran in folgenden Schritten hergestellt:

- a) Herstellen einer Dispersion von Partikeln in einer aushärtbaren Flüssigkeit (Flüssigkeit-A), evtl. unter Zusatz weiterer Komponenten
- b) Auftragen der Dispersion auf eine poröse Stützstruktur (bestehend aus Feststoff-A), die partiell mit einer zweiten Flüssigkeit (Flüssigkeit-B) getränkt bzw. mit einer festen Substanz (Feststoff-B) auf eine solche Weise gefüllt oder beschichtet ist, dass Teile der Stützstruktur aus der Flüssigkeit-B bzw. dem Feststoff-B herausragen. Das Auftragen erfolgt vorzugsweise so, dass sich eine Schicht aus Partikeln ausbildet, in deren Zwischenräumen sich Flüssigkeit-A befindet. Hierzu werden u.U. die o.g. weiteren Komponenten entfernt.
- c) Aushärten der Flüssigkeit-A
- d) Entfernen der Flüssigkeit-B bzw. des Feststoff-B
- e) Bildung von Poren durch Entfernen der Partikel.

[0007] Anstelle des Aufbringens einer Mischung, die Partikel und Flüssigkeit-A enthält, können Schritt a) und b) auch durch zwei zeitlich nacheinander erfolgende Applikationen der Partikel und der Flüssigkeit-A ersetzt werden. Diese beiden Applikationsschritte können auch in ihrer Reihenfolge vertauscht werden.

[0008] Schritte d) und e) können ebenfalls in der Reihenfolge vertauscht sein oder gleichzeitig ablaufen.

[0009] Die Abmessungen der Poren bzw. Hohlräume der Stützstruktur sind wesentlich größer als die der Partikel. Erstaunlicherweise wurde gefunden, dass sich bei einem solchen Größenverhältnis die Dispersion bei dieser Vorgehensweise über die herausragenden Teile der Stützstruktur und der dazwischen liegenden Flüssigkeit-B bzw. dem Feststoff-B verteilt. Die aus Flüssigkeit-B bzw. Feststoff-B herausragenden Teile der Stützstruktur können hierbei von der Mischung aus Flüssigkeit-A und Partikeln umschlossen oder bedeckt werden.

[0010] Durch das Verfahren sind erstmals, großflächige, gut handhabbare Kompositfilter mit kleinen, in der Größe einstellbaren Poren, hoher Gleichmäßigkeit in der Porengröße, großer Porendichte und einer feinporigen Schicht mit einer Schichtdicke, die unterhalb des Porendurchmessers liegen kann, zugänglich.

[0011] Der besondere Vorteil des Verfahrens liegt

darin, dass die Mischung aus Partikeln und Flüssigkeit-A sowohl vor, als auch nach der Aushärtung die Kontur der Stützstruktur nachzeichnet – selbst wenn die Stützstruktur eine raue oder komplexe Beschaffenheit aufweist. D.h. als Stützstrukturen können nicht nur glatte Substrate, wie Lochbleche oder -folien, sondern auch Gewirke, Gewebe, Vliese oder poröse Keramiken (z. B. Glasfritten) verwendet werden. Durch den intensiven flächigen Kontakt zwischen Membran und Stützstruktur entsteht ein fester, mechanisch belastbarer Verbund.

[0012] Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass die Festigkeit dieses Verbundes noch weiter gesteigert werden kann, wenn die Stützstruktur mit funktionellen Gruppen beschichtet ist (z.B. durch vorhergehende Umsetzung mit 3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat) oder niedermolekulare Verbindungen in ihr gelöst sind (z.B. durch Behandlung mit einer Lösung eines Photoinitiators), die zu einer chemischen, vorzugsweise kovalenten Verbindung zwischen Stützstruktur und des aus Flüssigkeit-A gebildeten Feststoffes führen.

[0013] Anhand von **Fig. 1** und dem Ausführungsbeispiel soll das erfindungsgemäße Verfahren anhand weiterer Merkmale und Vorzüge erläutert werden, ohne diese dadurch einzuschränken. **Fig. 1** erläutert Ausführungsbeispiel 1, kann aber auch sinngemäß als Illustration der anderen hier geschilderten Varianten dienen: A: eine poröse Stützstruktur (1) [z.B. ein Vlies aus Polyesterfasern] wird teilweise mit der Substanz-B [z.B. Wasser] so gefüllt, dass Teile der Stützstruktur aus Substanz-B herausragen. B: Auf diese teilgefüllte Stützstruktur wird eine Mischung aus Partikeln [z.B. hydrophobisierte Kieselgelpartikel] und der aushärtbaren Flüssigkeit-A [z.B. Trimethylolpropantrimethacrylat] so aufgebracht, dass sie eine Schicht bildet, die sowohl mit der Stützstruktur, als auch mit der Substanz-B Kontakt hat. Hierbei kann die Stützstruktur von dieser Schicht vollständig bedeckt sein, als auch partiell durch sie hindurchragen. C: Die Flüssigkeit-A wird z.B. durch Photopolymerisation ausgehärtet. D: Partikel und Substanz-B werden entfernt [z.B. durch Ätzen mit Flusssäure und Trocknen in einem Luftstrom]

Ausführungsbeispiel 1:

[0014] Ein PolyesterVLies [Faserdurchmesser 15 µm, **Fig. 2Am**] wird vollständig in Ethanol eingetaucht. Das mit Ethanol getränkte Vlies wird in einer Petrischale von 5,5 cm Durchmesser vollständig mit Wasser bedeckt, so dass es sich 5 Millimeter unter der Wasseroberfläche befindet. Nach Literaturvorschrift [Philipse & Vrij, J. Coll. Interf. Sci., 1989, 128, 121] werden Kieselgelpartikel mit einem Durchmesser von ca. 500 nm synthetisiert und durch Umsatz mit 3-methacryloxypropyltrimethoxysilan weiter modifiziert. Diese Kieselgelpartikel werden durch mehr-

faches Zentrifugieren und Wiederaufnehmen in Ethanol überführt. Durch Zusatz der entsprechenden Substanzen zu dieser ethanolischen Suspension wird eine Mischung hergestellt, die 0,0671 g Ethanol, 0,36 g Chloroform, 0,1063 g Trimethylolpropantrimethacrylat und 0,051 g Lucirin, TPO-L (BASF) enthält. Von dieser Mischung wird 253,05 g/m² auf die sich über dem Polyestervlies befindende Wasseroberfläche gegeben. Nach einer Wartezeit von 30 Minuten wird durch eine direkt auf das Vlies aufgesetzte Pipette so viel Wasser aufgesaugt, dass sich die Wasseroberfläche in das Vlies hinein senkt und teilweise vom Vlies durchbrochen wird. Anschließend wird mit UV-Licht bestrahlt [Dauer 40 Minuten, Abstand 2 cm, Hersteller der Lampe BENDA, Laborgeräte u. Ultraviolettrahler, D- 69168 Wiesloch]. Nach der Bestrahlung wird das Vlies mit Ethanol gewaschen, bei Raumtemperatur getrocknet und Flusssäuredämpfen (fluorwassertstoffhaltige Luft im Austausch mit einer 40%igen wässrigen Flusssäurelösung) ausgesetzt. Es entsteht ein Verbund aus dem Vlies und einer porösen Schicht aus polymerisiertem/vernetztem Trimethylolpropantrimethacrylat, in der die Poren durch die Kieselgelpartikel vorgegeben sind. (Fig. 2B und Fig. 2C).

Bezugszeichenliste

- 1 poröse Stützstruktur
- 2 Medium zum Füllen der Stützstruktur (z.B. Wasser)
- 3 Partikel
- 4 aushärtbare Flüssigkeit
- 5 ausgehärtete Flüssigkeit
- 6 Poröse Schicht, mit der Stützstruktur verbunden
- A teilweises Füllen der Stützstruktur
- B Aufbringen einer Mischung aus Partikeln und aushärtbarer Flüssigkeit
- C Aushärten der Flüssigkeit
- D Entfernen der Partikel

Patentansprüche

1. Kompositmembranen bestehend aus einer porösen Schicht eines ausgehärteten Materials, in der Poren nach dem Zersetzen von ursprünglich von dem ausgehärteten Schichtmaterial umschlossenen Partikeln verblieben sind, und einer porösen Stützstruktur mit durchgängigen Öffnungen bzw. Hohlräumen, deren Abmessungen im Mittel wesentlich größer als die der Poren in der ausgehärteten Schicht sind, **dadurch gekennzeichnet**, dass Teile der Stützstruktur in die ausgehärtete Schicht hinein bzw. durch sie hindurch ragen.

2. Kompositmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der porösen Schicht deutlich geringer ist, als die Dicke der Stützstruktur.

3. Kompositmembran nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der porösen Schicht im Mittel weniger als das Fünffache der Größe Ihrer Poren beträgt.

4. Kompositmembran nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der porösen Schicht im Mittel weniger als das Doppelte der Größe Ihrer Poren beträgt.

5. Kompositmembran nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der porösen Schicht im Mittel geringer als die Größe ihrer Poren ist.

6. Kompositmembran nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Standardabweichung der Porengröße weniger als 50% der mittleren Porengröße beträgt.

7. Kompositmembran nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Standardabweichung der Porengröße weniger als 25 der mittleren Porengröße beträgt.

8. Kompositmembran nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Standardabweichung der Porengröße weniger als 10% der mittleren Porengröße beträgt.

9. Kompositmembran nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine chemische Bindung zwischen der ausgehärteten Schicht und der Stützstruktur besteht.

10. Kompositmembran nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine kovalente Bindung zwischen der ausgehärteten Schicht und der Stützstruktur besteht.

11. Kompositmembran nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Stützstruktur ein Fasermaterial ist.

12. Kompositmembran nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Stützstruktur ein Gewirke ist.

13. Kompositmembran nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Stützstruktur ein Gewebe ist.

14. Kompositmembran nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Stützstruktur ein Vlies ist.

15. Kompositmembran nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Stützstruktur aus Papier besteht.

16. Kompositmembran nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Stützstruktur aus miteinander verbundenen bzw. einander berührenden Partikeln besteht.

17. Kompositmembran nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Stützstruktur aus einem Lochblech, einer Lochfolie oder einer anderen siebartigen Struktur besteht.

18. Verfahren zur Herstellung einer Membran mit kleinen, vorwiegend submikroskopischen Poren mit folgenden Verfahrensschritten:

- a) Herstellen einer Dispersion von Partikeln in einer aushärtbaren Flüssigkeit (Flüssigkeit-A), evtl. unter Zusatz weiterer Komponenten,
 - b) Auftragen der Dispersion auf eine poröse Stützstruktur (bestehend aus Feststoff-A), die partiell mit einer zweiten Flüssigkeit (Flüssigkeit-B) getränkt bzw. mit einer festen Substanz (Feststoff-B) auf eine solche Weise gefüllt oder beschichtet ist, dass Teile der Stützstruktur aus der Flüssigkeit-B bzw. dem Feststoff-B herausragen. Das Auftragen erfolgt vorzugsweise so, dass sich eine Schicht aus Partikeln ausbildet, in deren Zwischenräumen sich Flüssigkeit-A befindet. Hierzu werden u.U. die o.g. weiteren Komponenten entfernt.
 - c) Aushärten der Flüssigkeit-A
 - d) Entfernen der Flüssigkeit-B bzw. des Feststoffes-B
 - e) Bildung von Poren durch Entfernen der Partikel.
- Anstelle des Aufbringens einer Mischung, die Partikel und Flüssigkeit-A enthält, können Schritt a) und b) auch durch zwei zeitlich nacheinander erfolgende Applikationen der Partikel und der Flüssigkeit-A, u.U. unter Zusatz weitere evtl. flüchtiger Komponenten, ersetzt werden. Diese beiden Applikationsschritte können auch in ihrer Reihenfolge vertauscht werden. Schritt d) und e) können auch in der Reihenfolge vertauscht sein oder gleichzeitig ablaufen.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus Partikeln eine Dicke von zehn Partikeln oder darunter aufweist.

20. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel eine Monoschicht bilden.

21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 18-20, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus Partikeln und aushärtbarer Flüssigkeit eine weitere Komponente enthält, die einen deutlich höheren Dampfdruck als die aushärtbare Flüssigkeit aufweist und nach dem Auftragen bzw. vor dem Aushärten verdunstet oder verdampft.

22. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 18-21, dadurch gekennzeichnet, dass die

Mischung aus Partikeln und aushärtbarer Flüssigkeit eine weitere Komponente enthält, die eine deutlich höhere Löslichkeit in Flüssigkeit-B oder Feststoff-B aufweist und nach dem Auftragen bzw. vor dem Aushärten durch Lösen in Flüssigkeit-B oder Feststoff-B entfernt wird.

23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 18-22, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus Partikeln und aushärtbarer Flüssigkeit eine weitere Komponente enthält, die durch Extraktion mit einer weiteren Flüssigkeit entfernt wird.

24. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 18-23, dadurch gekennzeichnet, dass das Aushärten der Flüssigkeit-A durch Polymerisation, Polykondensation oder Vernetzen erfolgt.

25. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 18-24, dadurch gekennzeichnet, dass das Aushärten der Flüssigkeit-A durch Phasenseparation erfolgt.

26. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 18-25, dadurch gekennzeichnet, dass das Aushärten der Flüssigkeit-A durch Verglasen erfolgt.

27. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 18-26, dadurch gekennzeichnet, dass das Aushärten der Flüssigkeit-A durch Kristallisation erfolgt.

28. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 18-27, dadurch gekennzeichnet, dass das Aushärten der Flüssigkeit-A durch Temperaturänderung hervorgerufen wird.

29. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 18-28, dadurch gekennzeichnet, dass das Aushärten der Flüssigkeit-A durch Bestrahlung hervorgerufen wird.

30. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 18-29, dadurch gekennzeichnet, dass das Entfernen der Partikel durch Schmelzen, physikalisches Auflösen, Verdunsten oder Verdampfen erfolgt.

31. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 18-30, dadurch gekennzeichnet, dass das Entfernen der Partikel durch mindestens eine chemische Umsetzung erfolgt.

32. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 18-31, dadurch gekennzeichnet, dass die Stützstruktur eine polymerisierbare Komponente enthält oder mit ihr beschichtet ist.

33. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 18-32, dadurch gekennzeichnet, dass die

Stützstruktur einen Polymerisationsinitiator enthält oder mit ihm beschichtet ist.

34. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 18-33, dadurch gekennzeichnet, dass die Stützstruktur einen Kettenüberträger enthält oder mit ihm beschichtet ist.

35. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 18-34, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Komponente der Stützstruktur oder eine auf ihr aufgebrachte Beschichtung mit der aushärtbaren Flüssigkeit-A eine chemische Reaktion eingeht.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

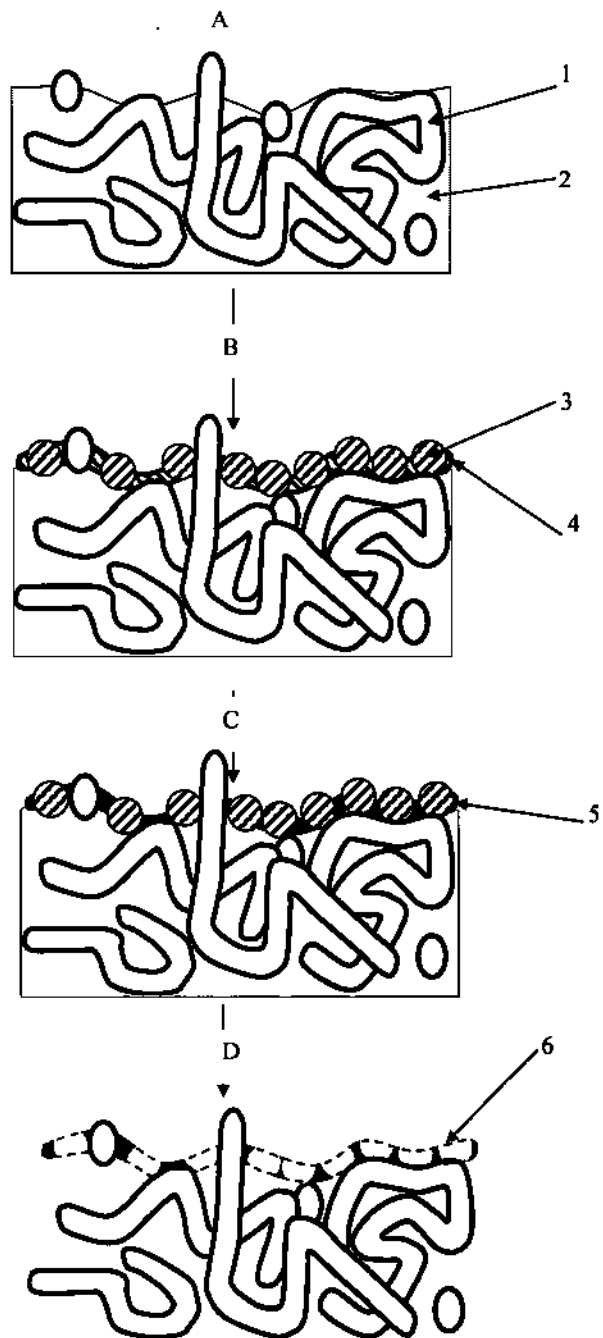


Fig. 1

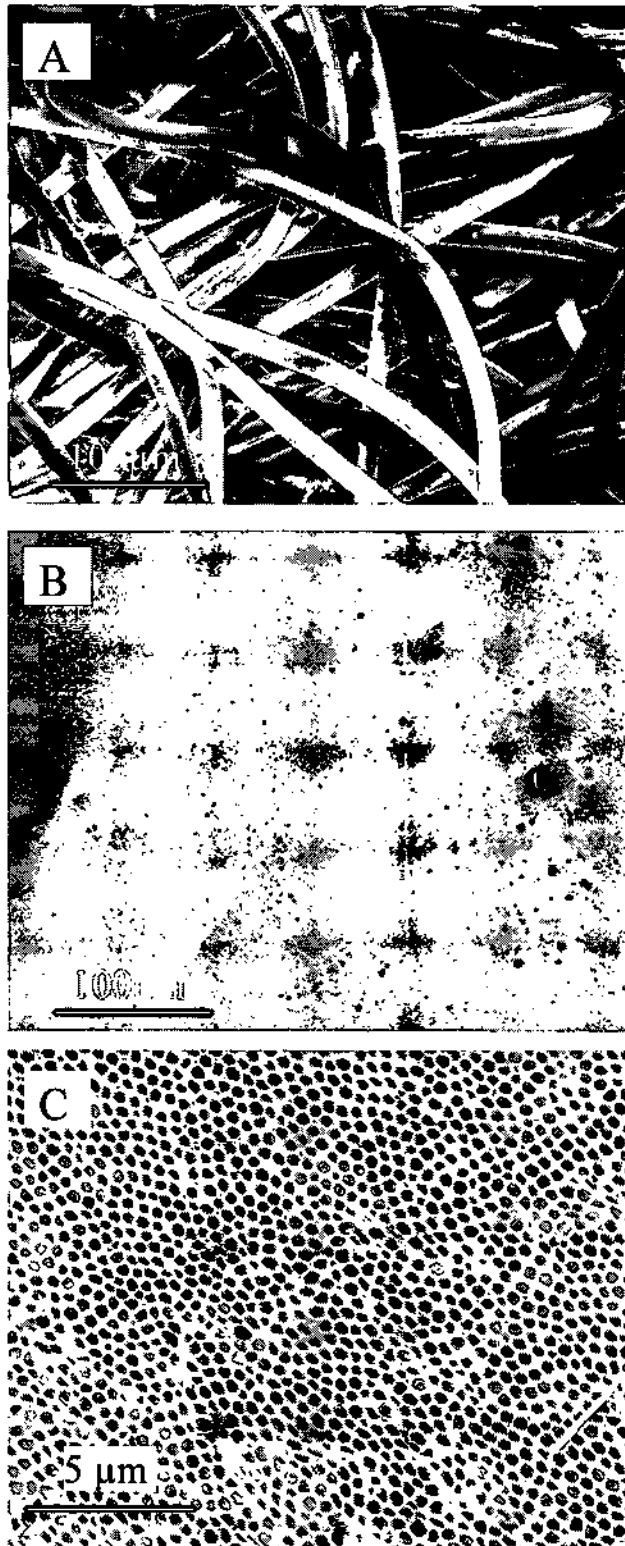


Fig. 2