

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 824/2011
(22) Anmeldetag: 01.06.2011
(45) Veröffentlicht am: 15.12.2012

(51) Int. Cl. : **B01D 69/00** (2006.01)

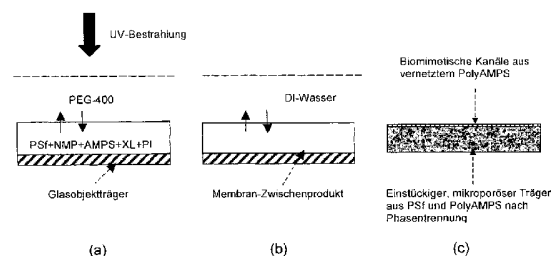
(56) Entgegenhaltungen:
US 6497752 B1
US 2003159985 A1
US 2003213744 A1
US 2005145107 A1

(73) Patentinhaber:
TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
1040 WIEN (AT)

(72) Erfinder:
RADOVANOVIC PHILIP DR.
WIEN (AT)
MATOVIC JOVAN DR.
WIEN (AT)
LISKA ROBERT DR.
SCHLEINBACH (AT)
KELLNER MICHAEL DIPL.ING.
WIEN (AT)

(54) HERSTELLUNG ASYMMETRISCHER MEMBRANEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer asymmetrischen Membran aus einem interpenetrierenden Polymernetzwerk, das die folgenden Schritte umfasst: Vorlegen einer homogenen polymerisierbaren Lösung, umfassend zumindest ein mittels Strahlung polymerisierbares Monomer und/oder Oligomer, zumindest ein gegenüber Strahlung nicht reaktives Polymer und ein gemeinsames Lösungsmittel dafür; Formen der Lösung zu einem Formkörper; In-Kontakt-Bringen einer Seite des Formkörpers mit einem flüssigen Medium, das ein geringeres Lösungsvermögen für manche oder alle Komponenten der Lösung aufweist als das Lösungsmittel, so dass im Bereich der Kontaktfläche zwischen Formkörper und flüssigem Medium durch Vermischung derselben eine Mischschicht ausgebildet wird, wobei in der Mischschicht manche oder alle Komponenten der Lösung in niedrigerer Konzentration vorliegen als im Rest des Formkörpers, wodurch ein asymmetrischer Formkörper gebildet wird; Bestrahlen des asymmetrischen Formkörpers, um das Mono- und/oder Oligomer zu einem Polymerisationsprodukt polymerisieren, das mit dem Polymer ein interpenetrierendes Polymernetzwerk bildet; und Reinigen des so erzeugten Polymernetzwerks.



Figur 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung asymmetrischer Membranen aus interpenetrierenden Polymernetzwerken.

[0002] Semipermeable Membranen werden für Trennvorgänge auf zahlreichen Anwendungsgebieten eingesetzt, wie z.B. Mikro- oder Ultrafiltration und Umkehrosmose, aber auch in Brennstoffzellen. Letztere enthalten üblicherweise gelgefüllte ionenleitende Elektrolyt- oder protonenleitende Ionomermembranen zur Trennung der Elektroden bzw. Reaktanten und werden daher auch als Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen ("proton-exchange membrane fuel cells", PEMFC) bezeichnet, unter denen zuletzt speziell Direktmethanol-Brennstoffzellen ("direct methanol fuel cells", DMFC) an Bedeutung gewonnen haben. Der Protonentransfer von einer Seite der Membran zur anderen erfolgt über Ionomergruppen, wie z.B. Sulfon- oder Carbonsäuregruppen, in flüssigkeits- oder gelgefüllten protonenleitenden Kanälen innerhalb der Membran (z.B. Nafion[®] von DuPont, ein Polytetrafluorethylen mit sulfonierten Seitenketten). In den letzten Jahren wurden neue Erkenntnisse aus der Bionik bzw. Biomimetik erhalten, also durch Nachahmung von in der Natur beobachteten Verhältnissen ("biomimetische Membranen").

[0003] Zur Verringerung der (Brennstoff-)Permeabilität solcher Membranen und Beschleunigung des Stoffdurchtritts (z.B. von Protonen) hat es sich bewährt, sie "asymmetrisch" zu gestalten, z.B. indem eine Membranoberfläche mit einem Film überzogen wurde (Verbundmembran) oder eine Membran mit einem Dichte- oder Porositäts-Gradienten in Dickenrichtung erzeugt wurde. Bei Verbundmembranen können zwar beide Schichten individuell in Bezug auf Selektivität, Permeabilität und Stabilität optimiert werden, dafür ist jedoch das Herstellungsverfahren sehr komplex und dementsprechend aufwändig. Integral-asymmetrische Membranen sind hingegen vergleichsweise einfach herstellbar, sobald das jeweilige Verfahren bezüglich der gewünschten Produkteigenschaften optimiert wurde.

[0004] Asymmetrische Membranen werden in der Regel durch einen Phasentrennungsvorgang einer Polymerlösung erhalten, so dass an den Oberflächen des fertigen Produkts unterschiedliche Polymerkonzentrationen herrschen. Die Phasentrennung wird nach dem Stand der Technik durch teilweises Abdampfen des Lösungsmittels einer polymerisierbaren Lösung erzielt.

[0005] In US 2005/011826 A1 (veröffentlicht am 20. Januar 2005) wird eine Membran aus einem mikroporösem Substrat offenbart, in deren Poren ein vernetztes Gel enthalten ist, das eine zumindest im Wesentlichen kontinuierliche Schicht bildet und dessen Dichte in der Nähe einer Oberfläche der Membran höher ist als in der Nähe der anderen. Die Herstellung erfolgt durch Füllen der Poren des Substrats mit einer Lösung eines Polymers (bzw. polymerisierbaren Monomers) und eines Vernetzers; Verdampfen eines Teils des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs; und anschließende Vernetzung (bzw. Polymerisation und Vernetzung). Mitunter kann das Substrat bereits zu Beginn einen Porengrößengradienten in Dickenrichtung aufweisen.

[0006] US 5.236.588 A (veröffentlicht am 17. August 1993) beschreibt die Herstellung eines solchen, bezüglich der Porengröße asymmetrischen Substrats durch Bereitstellen einer homogenen Lösung eines polymerisierbaren Monomers oder Oligomers in einem Lösungsmittel für das Monomer oder Oligomer, das jedoch das Polymerisationsprodukt nicht löst oder quellen lässt; Formen einer Schicht aus der homogenen Lösung; Abdampfen eines Teils des Lösungsmittels aus der Schicht; und Bestrahlen der Schicht, um Polymerisation herbeizuführen; gegebenenfalls unter Einwirkung eines Temperaturgradienten während der Polymerisation und gegebenenfalls unter Verwendung eines zweiten Lösungsmittels, das das erhaltene Polymer sehr wohl löst oder quellen lässt. Das Gewichtsverhältnis zwischen dem Lösungsmittel und dem Nicht-Lösungsmittel kann zwischen 0,1 und 4,0 liegen. Das Abdampfen eines Teils des Lösungsmittels kann mittels Leiten eines Gases (Luft, Stickstoff, Inertgas) über die Lösung oder über die geformte Schicht, oder aber mittels Bestrahlung mit Infrarotlicht erfolgen.

[0007] In jüngster Zeit wurden Verfahren entwickelt, durch die protonenleitende Membranen

aus interpenetrierenden Polymernetzwerken (IPN) hergestellt werden können, worunter auch semi-interpenetrierende Netzwerke (Semi-IPN) fallen, bei denen nicht beide, sondern nur eines der beiden Polymere vernetzt ist. Hierzu werden üblicherweise ein Polyelektrolyt mit einem hydrophoben Polymer kombiniert, wobei letzteres die Quellung beschränkt und damit die Stabilität der Membran erhöht. Diese Wirkung wird durch die Vernetzung weiter verstärkt. Die Herstellung solcher (Semi-)IPN erfolgt entweder durch In-Situ- oder sequenzielle Synthese und beruht oftmals auf Nafion® als Standard-Ausgangsmaterial.

[0008] Die Asymmetrie solcher Membranen kann wiederum durch graduelles Abdampfen von Lösungsmittel aus einer Lösung des IPN erzielt werden. Darüber hinaus kann eine aus einer Lösung des IPN bestehende Schicht mit einem Nicht-Lösungsmittel für das IPN kontaktiert werden, wodurch es an der Oberfläche der Schicht zu einer spinodalen Entmischung kommt, so dass sich eine "Hautschicht" mit einer anderen Polymerkonzentration als im Rest der Schicht ausbildet. Als Alternative kann anstelle des Nicht-Lösungsmittels auch ein Gelierungsmittel eingesetzt werden, das eine oberflächliche Gelierung des IPN bewirkt und so die Hautschicht bildet. Siehe hierzu z.B. einen Überblick von Kim et al. (J. Membr. Sci. 161, 229-238 (1999)).

[0009] Die Nachteile solcher Membranen, z.B. jener auf Basis von Nafion®, bestehen vor allem darin, dass bei Verwendung für DMFC ihre Methanol-Durchlässigkeit zu hoch ist, so dass aufgrund von übermäßiger Quellbarkeit des Materials bis zu 40 % des Methanols verloren gehen können. Zur Lösung dieses Problems wurde versucht, Nafion® mit verschiedenen anderen Polymeren zu kombinieren, wobei jedoch diverse andere Probleme, z.B. aufgrund von Unverträglichkeiten und damit einhergehender Zweiphasigkeit, verringertem Protonentransport und/oder reduzierter Stabilität, auftraten. Siehe hierzu beispielsweise den Überblick von Chikh et al. (J. Membr. Sci. 368(1-2), 1-17 (2011)).

[0010] Ziel der Erfindung war daher ein neues Verfahren zur Herstellung von asymmetrischen Membranen aus (Semi-)IPN, insbesondere von protonenleitenden Membranen für Brennstoffzellen, durch das Membranen mit verbesserten Eigenschaften, vor allem mit verringerter Methanol-Permeabilität für die Verwendung in DMFC, erhältlich sind.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0011] Dieses Ziel erreicht die Erfindung durch Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer asymmetrischen Membran aus einem interpenetrierenden Polymernetzwerk, das einen Zusammensetzungsgradienten in Dickenrichtung aufweist, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge:

[0012] a) Herstellen einer Lösung einer oder mehrerer polymerisierbarer Komponenten,

[0013] b) Formen der Lösung zu einem Formkörper,

[0014] c) Erzeugen eines Zusammensetzungsgradienten in Dickenrichtung des Formkörpers,

[0015] d) Polymerisieren der polymerisierbaren Komponenten und

[0016] e) Reinigen des so erzeugten Polymernetzwerks,

[0017] wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass:

[0018] - in Schritt a) eine homogene polymerisierbare Lösung hergestellt wird, die folgende Komponenten umfasst:

- i) zumindest ein mittels Strahlung polymerisierbares Monomer und/oder Oligomer;
- ii) zumindest ein gegenüber Strahlung nicht reaktives Polymer; und
- iii) ein gemeinsames Lösungsmittel für die Komponenten i) und ii);

[0019] - in Schritt c) eine Seite des Formkörpers mit einem flüssigen Medium in Kontakt gebracht wird, das ein geringeres Lösungsvermögen für manche oder alle Komponenten der Lösung aufweist als das Lösungsmittel, so dass durch Vermischung von Lösungsmittel und flüssigem Medium im Bereich der Kontaktfläche zwischen Formkörper und flüssigem Medium eine Mischschicht in diesem Bereich ausgebildet wird,

wobei in der Mischschicht manche oder alle Komponenten der Lösung in niedrigerer Konzentration vorliegen als im Rest des Formkörpers, wodurch ein asymmetrischer Formkörper gebildet wird; und

[0020] - in Schritt d) der asymmetrische Formkörper bestrahlt wird, um Komponente i) zu einem Polymerisationsprodukt polymerisieren, das mit Komponente ii) ein interpenetrierendes Polymernetzwerk bildet.

[0021] Auf diese Weise können asymmetrische Membranen aus IPN oder Semi-IPN (die der Einfachheit halber nachstehend beide als IPN bezeichnet werden, sofern nicht ausdrücklich ein Semi-IPN erwähnt wird) auf relativ einfache und wirtschaftliche Weise hergestellt werden, unter anderem, weil der energieintensive Verdampfungsschritt nach dem Stand der Technik entfallen kann. Die vorliegende Erfindung ist jedoch keine einfache Kombination von bekannten Verfahren, also etwa eines Verfahrens unter Erzeugung der Asymmetrie eines de novo synthetisierten Polymers durch Abdampfen eines Teils des Lösungsmittels vor der Polymerisation, bei dem der Verdampfungsschritt durch Quellung eines (Semi-)IPN ersetzt wird. Zum einen wird gemäß vorliegender Erfindung ein IPN de novo erzeugt und nicht ein bereits fertiges IPN quellen gelassen, und zum anderen tritt im erfindungsgemäßen Verfahren in Schritt c) keine spinodale Entmischung auf. Das bedeutet, dass zwar bei geringer Mischbarkeit von Lösungsmittel und flüssigem Medium mitunter zwei flüssige Phasen in der Mischschicht vorliegen können, nicht aber eine feste Phase wie im Stand der Technik.

[0022] Die Dicke der Mischschicht hängt dabei maßgeblich von der Viskosität und Mischbarkeit von Lösungsmittel und flüssigem Medium, somit auch von der Konzentration von darin gelösten Stoffen, und vor allem von der Einwirkdauer ab, d.h. der Zeitspanne, die zwischen dem In-Kontakt-Bringen des Formkörpers mit dem flüssigen Medium und der anschließenden Bestrahlung verstreichen gelassen wird.

[0023] Ob gemäß vorliegender Erfindung ein IPN oder ein Semi-IPN erzeugt wird, hängt von der Art und Anzahl an polymerisierbaren Komponenten in der polymerisierbaren Lösung und von der Art des Polymers ab. Beispielsweise kann das Polymer bereits (wenn auch schwach) vernetzt sein, so dass sich bei der Polymerisation der Monomere bzw. Oligomere (die nachstehend der Einfachheit halber kollektiv als Monomere bezeichnet werden) ein echtes IPN ausbilden kann. Vorzugsweise ist das ursprüngliche Polymer in der polymerisierbaren Lösung aber linear, d.h. unvernetzt, um seine Löslichkeit zu erhöhen. Zur Ausbildung eines IPN ist oder umfasst daher Komponente i) vorzugsweise zumindest ein multifunktionelles Monomer, das während der Polymerisation in Schritt e) als Vernetzer dient und eine Vernetzungsreaktion von Komponente i) bewirkt.

[0024] In der Lösung können aber auch mehrere Monomere enthalten sein, deren Reaktionsmechanismen oder Reaktionsgeschwindigkeiten sich (so stark) voneinander unterscheiden, dass bei der Polymerisation - neben dem von Beginn an enthaltenen Polymer - zwei verschiedene Polymere de novo gebildet werden, die miteinander ein IPN bilden, welches das ursprüngliche Polymer miteinschließt. Zu diesem Zweck können z.B. unterschiedliche Initiatoren oder Arten von Initiatoren enthalten sein. Beispielsweise können ein radikalischer Photoinitiator für ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monomere und ein ionischer Initiator für ein oder mehrere entsprechende zusätzliche Monomere enthalten sein, so dass neben der (raschen) radikalischen Polymerisation noch eine (relativ langsame) ionische Polymerisation abläuft. Der ionische Initiator kann dabei ebenfalls ein Photoinitiator sein, z.B. ein Photosäurebildner, beispielsweise einer, der bei einer anderen Wellenlänge absorbiert als der radikalische Photoinitiator, und die Bestrahlung kann zweistufig bei unterschiedlichen Wellenlängen erfolgen. Oder es kann ein thermischer radikalischer Initiator mit einem Photosäurebildner oder dergleichen kombiniert werden usw.

[0025] Falls zumindest eines der Monomere selbst Initiatoreigenschaften aufweist, braucht jedoch in der polymerisierbaren Lösung überhaupt kein Initiator enthalten zu sein.

[0026] Besonders bevorzugt wird gemäß vorliegender Erfindung während der Polymerisation in

Schritt d) eine Phasentrennung zwischen dem Polymerisationsprodukt und dem Polymer als Komponente ii) induziert, was die Ausbildung eines IPN begünstigt. Diese Induktion einer Phasentrennung erfolgt vorwiegend durch geeignete Auswahl der Komponenten der polymerisierbaren Zusammensetzung sowie des flüssigen Mediums.

[0027] Die Art des Lösungsmittels und der flüssigen Mediums ist nicht speziell eingeschränkt, solange die oben festgelegten Anforderungen an die Löslichkeiten von Monomer(en) und Polymer(en) erfüllt sind und die Polymerisation und Ausbildung eines IPN nicht behindert werden. In bevorzugten Ausführungsformen ist das flüssige Medium jedoch mit dem Lösungsmittel gut mischbar, wodurch in Schritt c) eine homogene Mischschicht ausgebildet wird. Diese Homogenität ermöglicht eine exaktere Steuerung der Konzentrationsverhältnisse einzelner oder aller Komponenten in der Mischschicht und im Rest des Formkörpers.

[0028] Dabei kann das flüssige Medium etwa ein geringeres Lösungsvermögen für Komponente i) der Lösung aufweisen als das Lösungsmittel, wodurch die Mischschicht im Verlauf von Schritt d) an Komponente ii) angereichert wird. Auf diese Weise wird bei Verwendung eines Vernetzers für das zumindest eine Monomer beispielsweise während der Polymerisation eine geringere Vernetzungsdichte in der Mischschicht erzeugt als im Rest des Formkörpers. Bei einem höheren Lösungsvermögen des flüssigen Mediums für Komponente i) der Lösung wäre die Vernetzungsdichte in der Mischschicht hingegen höher.

[0029] In bevorzugten Ausführungsformen wird in Schritt e) der bestrahlte Formkörper mit einem zweiten flüssigen Medium in Kontakt gebracht, das ein gutes Lösungsmittel für Komponente i) ist, um nicht polymerisierte Anteile der Komponente i), gegebenenfalls zusammen mit anderen, im zweiten flüssigen Medium löslichen Komponenten, aus dem Polymernetzwerk zu extrahieren. Auf diese Weise wird der Gehalt an Restmonomeren wirksam minimiert und die Effizienz der asymmetrischen Membran gesteigert.

[0030] Komponente i) ist zwar nicht speziell eingeschränkt, vorzugsweise handelt es sich dabei jedoch um ein polymerisierbares Ionomer, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Monomeren. Auf diese Weise kann den asymmetrischen Membranen Protonenleitfähigkeit verliehen werden, die unter anderem in DMFC einsetzbar sind. Zu diesem Zweck weist zumindest ein Monomer vorzugsweise Sulfonsäure-, Carbonsäure- oder Phosphonsäuregruppen oder andere anionogene Gruppierungen auf. Ein Standard-Ionomer zur Herstellung von protonenleitenden Membranen ist 2-Acryl-amido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS), das zur Illustration der Wirkungsweise der Erfindung auch durchwegs in den Beispielen zum Einsatz kommt. Es versteht sich jedoch, dass gemäß vorliegender Erfindung auch beliebige andere Monomere, vorzugsweise polymerisierbare Ionomere, Verwendung finden können. Zusätzlich oder alternativ dazu kann Komponente i) und/oder Komponente ii) funktionelle Gruppen mit protonenleitenden Eigenschaften aufweisen.

[0031] In manchen bevorzugten Ausführungsformen enthält das flüssige Medium einen oder mehrere gelöste Stoffe, die beim Vermischen in Schritt d) in die Mischschicht eingebracht werden. Auf diese Weise können die Eigenschaften der Mischschicht unabhängig von jenen im Rest des Formkörpers gesteuert werden. Diese gelösten Stoffe sind ebenso wenig speziell eingeschränkt wie optionale zusätzliche Bestandteile der polymerisierbaren Lösung und können beliebige, in der Polymerchemie übliche monomere oder auch polymere Additive umfassen beispielsweise (zusätzliche) Ionomere, Weichmacher, rheologische Additive, Stabilisatoren, Benetzungsmittel, Verlaufshilfsmittel, Dispergatoren, Füllstoffe, Treibmittel usw.

[0032] Vorzugsweise ist jedoch zumindest einer der gelösten Stoffe ein mittels Strahlung polymerisierbares Monomer, insbesondere ein anderes Monomer als in der polymerisierbaren Lösung, was eine deutlich unterschiedliche Zusammensetzung der Mischschicht als im Rest des Formkörpers bewirkt. Beispielsweise kann zumindest einer der gelösten Stoffe ein multifunktionelles polymerisierbares Monomer sein, das als Vernetzer dient, wodurch in Schritt d) in der Mischschicht eine höhere Vernetzungsdichte erzeugt werden kann als im Rest des Formkörpers.

[0033] Wie bereits erwähnt, ist die Auswahl der einzelnen Komponenten der polymerisierbaren Lösung und des flüssigen Mediums nicht speziell eingeschränkt, solange durch das erfindungsgemäße Verfahren eine asymmetrische, vorzugsweise protonenleitende, Membran erhältlich ist. Durch geeignete Auswahl lassen sich jedoch zahlreiche Eigenschaften, sowohl der Mischschicht als auch des übrigen Formkörpers, der auch als "Träger" bezeichnet werden kann, innerhalb weiter Grenzen steuern.

[0034] Nachstehend wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen anhand von Ausführungsbeispielen und Vergleichsbeispielen näher beschrieben, wiewohl die Erfindung keineswegs auf diese Ausführungsformen beschränkt sein soll.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0035] Fig. 1 zeigt schematisch eine Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung zur Herstellung einer asymmetrischen protonenleitenden Membran.

[0036] Fig. 2 sind zwei REM-Aufnahmen der Oberseite (Fig. 2a) und Unterseite (Fig. 2b) einer erfindungsgemäßen asymmetrischen protonenleitenden Membran.

BEISPIELE

MATERIALIEN

[0037] Polysulfon (M_w 35.000, M_n 16.000) und Polyetherimid (Schmelzindex 9 g/10 min bei 337 °C/6,6 kg) wurden von Sigma-Aldrich erhalten. 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure (99 % Reinheit) und Polyethylenglykol-700-diacrylat wurden von Sigma-Aldrich erhalten. Ethoxyliertes (20) Trimethylolpropantriacyrylat (SR415) wurde von der Sartomer Company erhalten. Irgacure® 2959-Photoinitiator stammte von Ciba. Polyethylenglykol-400 und N-Methyl-2-pyrrolidon (99 % Reinheit) wurden Fluka bzw. Sigma-Aldrich erhalten. In sämtlichen Versuchen wurde im abschließenden Extraktionsbad entionisiertes Wasser eingesetzt, um die asymmetrischen protonenleitenden Membranen herzustellen.

[0038] Der Jeffamin-Vernetzer wurde im Labor nach folgendem Verfahren hergestellt. 8 g Jeffamin-Polyetheramin (M_w 1.000; von Huntsman bezogen) wurden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Die vollständige Synthese erfolgte unter Inertgasatmosphäre und Lichtausschluss. 3 g Methacrylsäureanhydrid wurden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und langsam zum Reaktionsgefäß zugegeben, wobei die Temperatur unter 5 °C gehalten wurde. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h lang bei 0-5 °C und 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Methacrylsäure wurde durch Extraktion mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung entfernt. Anschließend wurden 1.000 ppm 4-Methoxyphenol zur organischen Phase zugesetzt, und das Lösungsmittel wurde abgedampft.

[0039] Hierin werden die folgenden, dem einschlägigen Fachmann geläufigen Abkürzungen gebraucht:

AMPS:	2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, negativ geladenes Monomer
DI-Wasser:	entionisiertes Wasser
NMP:	N-Methyl-2-pyrrolidon
PEG-400:	Polyethylenglykol-400
PEG-700:	Polyethylenglykol-700
PEI:	Polyetherimid
PSf:	Polysulfon
PI:	Photoinitiator
XL:	Vernetzer

ALLGEMEINES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG ASYMMETRISCHER PROTONENLEITENDER MEMBRANEN

[0040] Konzentrierte Lösungen des Polymers in einem Lösungsmittel wurden durch Vermischen der Komponenten auf einer Heizplatte über Nacht hergestellt. Lösungen von Monomer, Vernetzer und Photoinitiator in dem Lösungsmittel wurden durch Vermischen in eisgekühlten Behältern frisch zubereitet. Bestimmte Mengen dieser Lösungen wurden mit einer vorgegebenen Menge Polymerlösung vermischt, um die gewünschten Konzentrationen zu erhalten. Die Polymerkonzentration ist als Gewichtsprozentsatz des Polymers bezogen auf 100 g Polymer + Lösungsmittel angegeben. Die Monomerkonzentration ist in Milliäquivalenten (mval) Sulfonsäuregruppen pro 1 g der fertigen, trockenen Membran bei 100 % d.Th. Reaktantenumsatz angegeben.

[0041] Die zubereiteten Lösungen wurden auf Glasobjektträgern oder -platten unter Verwendung eines Schmalfilmapplicators mit einem Spalt von 120 μm (Erichsen Quadruple Applicator, Modell 360) oder einem Breitfilmapplicator mit einem Spalt von 127 μm (BYK-Gardner) gegossen, in ein Bad des Nicht-Lösungsmittels eingetaucht und rasch in eine Kammer einer "Intel-Ray 600"-UV-B-Lampe hoher Intensität übergeführt und darin 60 s lang bei 90 % Intensität belichtet.

[0042] Nach der UV-Härtung wurden Proben der Membranen in DI-Wasser eingelegt, um den Austausch zwischen Lösungsmittel und Nicht-Lösungsmittel zu vervollständigen, und über Nacht in einem Behälter mit DI-Wasser aufbewahrt, um eine vollständige Extraktion von Rückständen zu gewährleisten.

[0043] Für die Vergleichsbeispiele erfolgte kein Eintauchen in das Nicht-Lösungsmittel-Bad, sondern die gegossenen Filme wurden direkt in die UV-Härtungskammer übergeführt.

[0044] Fig. 1 zeigt schematisch eine Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung einer asymmetrischen und in diesem Fall protonenleitenden Membran, ausgehend von den nachstehend angeführten Ausgangsmaterialien. Eine Lösung eines Membranvorläufers wird auf einen Glasobjektträger gegossen, daraus ein Film gebildet und in ein Bad eines Nicht-Lösungsmittels eingetaucht. Das Lösungsmittel diffundiert aus dem Film heraus, während das Nicht-Lösungsmittel in den Film eindiffundiert. Kurz darauf erfolgt die Bestrahlung mit UV-Licht, um Polymerisation und Vernetzung des Monomers herbeizuführen - Schritt a) in Fig. 1.

[0045] Ohne sich auf eine bestimmte Theorie beschränken zu wollen, wird angenommen, dass sich während dieses Schritts in der mit dem Nicht-Lösungsmittel in Kontakt stehenden Oberflächenschicht in einem durch Polymerisation dort gebildeten protonenleitenden Gel aufgrund eines Austauschs zwischen Lösungsmittel und Nicht-Lösungsmittel in normal auf den Membranvorläufer stehender Richtung vertikale Nanokanäle ausbilden.

[0046] Nach der Polymerisation wird in Schritt b) das Membran-Zwischenprodukt in ein Wasserbad eingetaucht, um Rückstände zu extrahieren. Die fertige asymmetrische protonenleitende Membran besteht aus einer dünnen Hautschicht mit biomimetischen Kanälen aus protonenleitendem Gel, das auf einem gröberen Träger aus interpenetrierenden Phasen aus einem glasierten Polymer und einem protonenleitenden Gel vorliegt; siehe Schritt c) in Fig. 1.

MEMBRANCHARAKTERISIERUNG

[0047] Die in den folgenden Beispielen erhaltenen protonenleitenden Membranen wurden wie folgt charakterisiert. Vor den Messungen wurden Proben der Membranen nach 24-stündiger Extraktion mit DI-Wasser in DI-Wasser äquilibriert. Die gemessenen ohmschen Widerstände und die Membrandicken wurden in elektrische Leitfähigkeitswerte umgerechnet, die unter den Messbedingungen der Protonenleitfähigkeit entsprechen sollten.

[0048] Die Protonenleitfähigkeit wurde in der Ebene der Membranproben unter Anwendung eines Vierpunkt-Verfahrens gemessen: Der Gleichstrom zwischen zwei goldplattierten inneren Elektroden in einem Abstand von 1 cm wurde gemessen, während die Potentialdifferenz zwischen zwei goldplattierten äußeren Elektroden konstant auf 100 mV gehalten wurde.

[0049] Die Methanoldurchlässigkeitsmessungen erfolgten unter Verwendung einer Diaphragma-Diffusionszelle. Ein Kompartiment der Zelle wurde mit 50 ml einer 50%igen Lösung von Methanol in Wasser gefüllt, während das andere Kompartiment 50 ml DI-Wasser enthielt. Die beiden Kompartimente waren durch eine Membran mit einer für den Transport wirksamen Fläche von 5 cm² getrennt. Die Methanolkonzentration im zweiten Kompartiment wurde durch Messen des Brechungsindex der Lösung als Funktion der Zeit verfolgt. Die Methanolpermeabilität wurde aus der folgenden Gleichung bestimmt:

$$P = (dC_B/dt) (V_B L) / (A C_B) \quad (1)$$

worin dC_B/dt die Änderung der Methanolkonzentration als Funktion der Zeit, V_B das Volumen der Lösung im zweiten Kompartiment, L die Membrandicke, A die wirksame Membranfläche und C_B die durchschnittliche Methanolkonzentration im ersten Kompartiment darstellen.

[0050] Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der oberen und unteren Oberflächen der Membranen wurden mit einem FEI Quanta 200F EDAX in einem Environmental-SEM- (ESEM-) Modus jeweils bei derselben 20.000fachen Vergrößerung und einem Druck von 0,60 mbar aufgenommen, um potenzielle morphologische Veränderungen aufgrund von Austrocknung der Membranen zu minimieren.

BEISPIEL 1

[0051] Eine 25 gew.-%ige Lösung von Polyetherimid in NMP wurde durch Vermischen auf einer Heizplatte (80 °C) über Nacht erhalten. Eine Lösung von Monomer, Vernetzer und Photoinitiator in demselben Lösungsmittel wurde durch Vermischen von 0,59 g 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 0,34 g Polyethylenglykol-700-diacrylat, 0,01 g Irgacure[®] 2959 und 1,15 g NMP in einer eisgekühlten Epruvette frisch zubereitet.

[0052] Diese Lösung wurde mit 5 g der Polyetherimid-Lösung vermischt, um eine Zusammensetzung zu erhalten, die einer 18 gew.-%igen Lösung des Polyetherimids, bezogen nur auf PEI und Lösungsmittel, 1,4 mval Sulfonsäuregruppen pro 1 g der fertigen, trockenen Membran (bei 100 % d. Th. Reaktantenumsatz) und 10 Mol-% Vernetzer, bezogen auf das Monomer, entsprach.

[0053] Die Mischlösung war transparent, was vollständige Mischbarkeit aller Komponenten anzeigte. Aus dieser Lösung wurde auf einer Glasplatte unter Verwendung des obigen Breitfilmapplikators (Spalt: 127 µm; BYK-Gardner) ein Film gegossen, die Platte daraufhin in ein Bad aus Polyethylenglykol-400 als Nicht-Lösungsmittel eingetaucht und rasch unter die IntelliRay-UV-B-Lampe gelegt und 60 s lang bei 90 % Intensität belichtet. Nach der Belichtung war die Membranprobe trüb, was zeigte, dass während der vorhergehenden Schritte eine Phasentrennung aufgetreten war.

[0054] Die Membranprobe wurde danach in DI-Wasser übergeführt, um die Struktur zu verfestigen, und über Nacht unter DI-Wasser aufbewahrt, um etwaige nichtumgesetzte Rückstände vollständig zu extrahieren.

[0055] Die Membrandicke betrug 36 µm und die Protonenleitfähigkeit 0,004 S/cm. Zum Vergleich: Die Dicke und Leitfähigkeit einer Nafion[®] 115-Membran betragen 142 µm bzw. 0,059 S/cm.

BEISPIELE 2 BIS 7 UND VERGLEICHSBEISPIELE 1 BIS 6

[0056] Eine 30 gew.-%ige Lösung von Polysulfon in NMP wurde durch Vermischen auf einer Heizplatte (80 °C) über Nacht erhalten. Membranvorläufer-Lösungen, die verschiedene Bereiche von Polymerkonzentrationen und Konzentrationen der Sulfonsäuregruppen pro 1 g der fertigen, trockenen Membranen (bei 100 % d. Th. Reaktantenumsatz) abdeckten, wurden wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Als Monomer wurde jeweils AMPS eingesetzt, als Vernetzer jeweils PEG-700-diacrylat in einer Menge von 10 Mol-%, bezogen auf das Monomer, als Photoinitiator Irgacure[®] 2959 in einer Menge von 1 Gew.-%, bezogen auf das kombinierte Gewicht von Monomer und Vernetzer, und NMP wurde durchwegs als Lösungsmittel eingesetzt.

[0057] Alle Vorläuferlösungen waren transparent, was vollständige Mischbarkeit aller Komponenten anzeigte. Die Membranvorläufer-Lösungen wurden unter Verwendung des obigen Schmalfilmapplicators (Spalt: 120 µm; Erichsen Quadruple Applicator, Modell 360) als Filme auf Glas-Objekträger aufgezogen, in ein PEG-400-Bad eingetaucht und rasch unter die IntelliRay-UV-B-Lampe gestellt und 60 s lang bei 90 % Intensität belichtet.

[0058] Die Membranproben wurden nach der UV-Härtung in DI-Wasser übergeführt, um die Struktur zu verfestigen, und über Nacht unter DI-Wasser aufbewahrt, um etwaige nichtumgesetzte Rückstände vollständig zu extrahieren.

[0059] Die Zusammensetzungen der Membranvorläufer-Lösungen, Membrandicken und Protonenleitfähigkeiten sind in Tabelle 1 angegeben.

[0060] Jede der Membranvorläufer-Lösungen wurde auch verwendet, um symmetrische Vergleichsmembranen herzustellen, indem der Eintauchschritt in das Bad aus Nicht-Lösungsmittel weggelassen wurde, sondern die gegossenen Filme direkt in die UV-Härtungskammer übergeführt wurden. Deren Werte sind als Vergleichsbeispiele 1 bis 6 ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel	PSf-Konzentration (Gew.-%)	AMPS-Konzentration (mval/g)	Membran-Dicke (µm)	Protonen-Leitfähigkeit (S/cm)
Beispiel 2	16	1,6	36	0,030
Vergleichsbeispiel 1	16	1,6	52	0,024
Beispiel 3	16	1,8	24	0,028
Vergleichsbeispiel 2	16	1,8	65	0,036
Beispiel 4	18	1,4	40	0,022
Vergleichsbeispiel 3	18	1,4	47	0,031
Beispiel 5	18	1,6	44	0,035
Vergleichsbeispiel 4	18	1,6	46	0,037
Beispiel 6	20	1,2	39	0,008
Vergleichsbeispiel 5	20	1,2	56	0,012
Beispiel 7	20	1,4	41	0,007
Vergleichsbeispiel 6	20	1,4	48	0,027

[0061] Aus obiger Tabelle ist klar zu erkennen, dass die asymmetrischen Membranen der vorliegenden Erfindung durchwegs und zum Teil sogar erheblich dünner sind als die entsprechenden symmetrischen Gegenstücke, aber großteils dennoch ähnliche Protonenleitfähigkeiten aufweisen.

BEISPIEL 8

[0062] Eine 30 gew.-%ige Lösung von Polysulfon in NMP wurde durch Vermischen auf einer Heizplatte (80 °C) über Nacht erhalten. Eine Lösung von Monomer, Vernetzer und Photoinitiator in demselben Lösungsmittel wurde durch Vermischen von 0,79 g AMPS, 0,30 g Polyethylenglykol-700-diacrylat, 0,01 g Irgacure® 2959 und 2,31 g NMP in einer eisgekühlten Epruvette frisch zubereitet.

[0063] Diese Lösung wurde mit 5 g der Polysulfon-Lösung vermischt, um eine Zusammensetzung zu erhalten, die einer 18 gew.-%igen Lösung des Polysulfons, bezogen nur auf PSf und Lösungsmittel, 1,6 mval Sulfonsäuregruppen pro 1 g der fertigen, trockenen Membran (bei

100 % d. Th. Reaktantenumsatz) und 10 Mol-% Vernetzer, bezogen auf das Monomer, entsprach.

[0064] Die Mischlösung war transparent, was vollständige Mischbarkeit aller Komponenten anzeigte. Aus dieser Lösung wurde auf einer Glasplatte unter Verwendung des obigen Breitfilmapplikators (Spalt: 127 μm ; BYK-Gardner) ein Film gegossen, und die Platte wurde daraufhin in ein Bad aus Polyethylenglykol-400 als Nicht-Lösungsmittel eingetaucht. Der Film war weiterhin transparent und wurde rasch unter die IntelliRay-UV-B-Lampe gelegt und 60 s lang bei 90 % Intensität belichtet. Nach der Belichtung war die Membranprobe trüb, was zeigte, dass während des Belichtungsschritts eine Phasentrennung aufgetreten war.

[0065] Die Membranprobe wurde danach in DI-Wasser übergeführt, um die Struktur zu verfestigen, und über Nacht unter DI-Wasser aufbewahrt, um etwaige nichtumgesetzte Rückstände vollständig zu extrahieren.

[0066] Am nächsten Tag wurde die Membranprobe in DI-Wasser erhitzt und vor den nachfolgenden Messungen 10 min lang darin gekocht.

[0067] Die Membrandicke betrug 48 μm und die Protonenleitfähigkeit 0,024 S/cm. Die Methanolpermeabilität wurde mit $2,7 \times 10^{-7}$ cm/s bestimmt, was eine Größenordnung geringer war als jene einer Nafion[®] 115-Membran, die im selben Test $2,0 \times 10^{-6}$ cm/s betrug.

[0068] In Fig. 2 sind REM-Aufnahmen der oberen (Fig. 2a) und unteren (Fig. 2b) Oberfläche der in diesem Beispiel hergestellten Membran dargestellt und zeigen eine asymmetrische Struktur mit Nanodomänen aus vernetztem protonenleitfähigem Gel mit einer durchschnittlichen Größe von 200 bis 300 nm an der Oberseite und wesentlich größeren Domänen an der Unterseite.

BEISPIEL 9

[0069] Eine 30 gew.-%ige Lösung von Polysulfon in NMP wurde durch Vermischen auf einer Heizplatte (80 °C) über Nacht erhalten. Eine Lösung von Monomer, Vernetzer und Photoinitiator in demselben Lösungsmittel wurde durch Vermischen von 1,08 g AMPS, 0,28 g ethoxyliertes (20) Trimethylolpropantriacyrlat (SR415), 0,01 g Irgacure[®] 2959 und 1,94 g NMP in einer eisgekühlten Epruvette frisch zubereitet.

[0070] Diese Lösung wurde mit 5 g der Polysulfon-Lösung vermischt, um eine Zusammensetzung zu erhalten, die einer 18 gew.-%igen Lösung des Polysulfons, bezogen nur auf Polymer und Lösungsmittel, 1,6 mval Sulfonsäuregruppen pro 1 g der fertigen, trockenen Membran (bei 100 % d. Th. Reaktantenumsatz) und 5 Mol-% Vernetzer, bezogen auf das Monomer, entsprach.

[0071] Die Mischlösung war transparent, was vollständige Mischbarkeit aller Komponenten anzeigte. Aus dieser Lösung wurde auf einer Glasplatte unter Verwendung des obigen Breitfilmapplikators (Spalt: 127 μm ; BYK-Gardner) ein Film gegossen, und die Platte wurde daraufhin in ein Bad aus Polyethylenglykol-400 als Nicht-Lösungsmittel eingetaucht. Der Film war weiterhin transparent und wurde rasch unter die IntelliRay-UV-B-Lampe gelegt und 60 s lang bei 90 % Intensität belichtet. Nach der Belichtung war die Membranprobe trüb, was zeigte, dass während des Belichtungsschritts eine Phasentrennung aufgetreten war.

[0072] Die Membranprobe wurde danach in DI-Wasser übergeführt, um die Struktur zu verfestigen, und über Nacht unter DI-Wasser aufbewahrt, um etwaige nichtumgesetzte Rückstände vollständig zu extrahieren.

[0073] Am nächsten Tag wurde die Membranprobe in DI-Wasser erhitzt und vor den nachfolgenden Messungen 10 min lang darin gekocht.

[0074] Die Membrandicke betrug 53 μm und die Protonenleitfähigkeit 0,085 S/cm. Zum Vergleich: Die Dicke und Leitfähigkeit einer Nafion[®] 115-Membran betragen 142 μm bzw. 0,059 S/cm. Somit war die Protonenleitfähigkeit der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Membran um 44 % höher als jene von Nafion[®] 115 - und das bei signifikant geringerer Dicke (37 %).

BEISPIEL 10

[0075] Eine 30 gew.-%ige Lösung von Polysulfon in NMP wurde durch Vermischen auf einer Heizplatte (80 °C) über Nacht erhalten. Eine Lösung von Monomer, Vernetzer und Photoinitiator in demselben Lösungsmittel wurde durch Vermischen von 1,08 g AMPS, 0,28 g Jeffamin (wie oben beschrieben hergestellt), 0,01 g Irgacure[®] 2959 und 1,94 g NMP in einer eisgekühlten Epruvette frisch zubereitet.

[0076] Diese Lösung wurde mit 5 g der Polysulfon-Lösung vermischt, um eine Zusammensetzung zu erhalten, die einer 18 gew.-%igen Lösung des Polysulfons, bezogen nur auf Polymer und Lösungsmittel, 1,6 mval Sulfonsäuregruppen pro 1 g der fertigen, trockenen Membran (bei 100 % d. Th. Reaktantenumsatz) und 5 Mol-% Vernetzer, bezogen auf das Monomer, entsprach.

[0077] Die Mischlösung war transparent, was vollständige Mischbarkeit aller Komponenten anzeigte. Aus dieser Lösung wurde auf einer Glasplatte unter Verwendung des obigen Breitfilmapplikators (Spalt: 127 µm; BYK-Gardner) ein Film gegossen, und die Platte wurde daraufhin in ein Bad aus Polyethylenglykol-400 als Nicht-Lösungsmittel eingetaucht. Der Film war weiterhin transparent und wurde rasch unter die IntelliRay-UV-B-Lampe gelegt und 60 s lang bei 90 % Intensität belichtet. Nach der Belichtung war die Membranprobe trüb, was zeigte, dass während des Belichtungsschritts eine Phasentrennung aufgetreten war.

[0078] Die Membranprobe wurde danach in DI-Wasser übergeführt, um die Struktur zu verfestigen, und über Nacht unter DI-Wasser aufbewahrt, um etwaige nichtumgesetzte Rückstände vollständig zu extrahieren.

[0079] Am nächsten Tag wurde die Membranprobe in DI-Wasser erhitzt und vor den nachfolgenden Messungen 10 min lang darin gekocht.

[0080] Die Membrandicke betrug 44 µm und die Protonenleitfähigkeit 0,096 S/cm. Zum Vergleich: Die Dicke und Leitfähigkeit einer Nafion[®] 115-Membran betragen 142 µm bzw. 0,059 S/cm. Somit war die Protonenleitfähigkeit der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Membran um 63 % höher als jene von Nafion[®] 115 - und das bei signifikant geringerer Dicke (31 %).

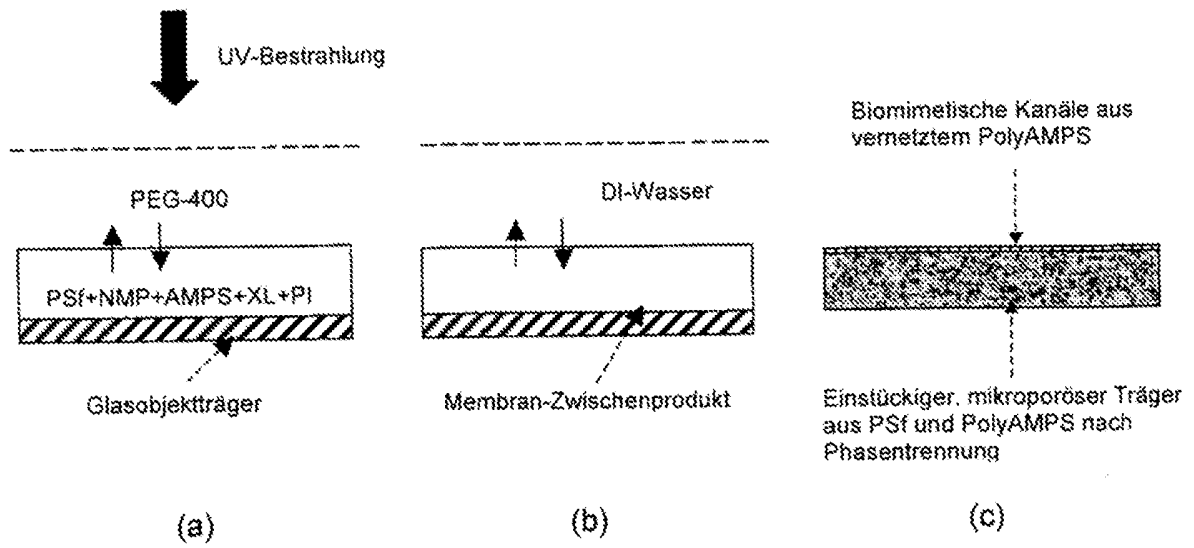
[0081] Somit können nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung asymmetrische Membranen, insbesondere protonenleitfähige asymmetrische Membranen, erhalten werden, die mitunter signifikant bessere Leistungsfähigkeit aufweisen als Membranen nach dem Stand der Technik. Bei Verwendung solcher Membranen in Trennverfahren oder in Brennstoffzellen sind gegenüber dem Stand der Technik deutliche Vorteile erzielbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer asymmetrischen Membran aus einem interpenetrierenden Polymernetzwerk, das einen Zusammensetzungsgradienten in Dickenrichtung aufweist, umfassend die folgenden Schritte in der angegebenen Reihenfolge:
 - a) Herstellen einer Lösung einer oder mehrerer polymerisierbarer Komponenten,
 - b) Formen der Lösung zu einem Formkörper,
 - c) Erzeugen eines Zusammensetzungsgradienten in Dickenrichtung des Formkörpers,
 - d) Polymerisieren der polymerisierbaren Komponenten und
 - e) Reinigen des so erzeugten Polymernetzwerks,**dadurch gekennzeichnet, dass:**
 - in Schritt a) eine homogene polymerisierbare Lösung hergestellt wird, die folgende Komponenten umfasst:
 - i) zumindest ein mittels Strahlung polymerisierbares Monomer und/oder Oligomer;
 - ii) zumindest ein gegenüber Strahlung nicht reaktives Polymer; und
 - iii) ein gemeinsames Lösungsmittel für die Komponenten i) und ii);
 - in Schritt c) eine Seite des Formkörpers mit einem flüssigen Medium in Kontakt gebracht wird, das ein geringeres Lösungsvermögen für manche oder alle Komponenten der Lösung aufweist als das Lösungsmittel, so dass durch Vermischung von Lösungsmittel und flüssi-

- gem Medium im Bereich der Kontaktfläche zwischen Formkörper und flüssigem Medium eine Mischschicht in diesem Bereich ausgebildet wird, wobei in der Mischschicht manche oder alle Komponenten der Lösung in niedrigerer Konzentration vorliegen als im Rest des Formkörpers, wodurch ein asymmetrischer Formkörper gebildet wird; und
- in Schritt d) der asymmetrische Formkörper bestrahlt wird, um Komponente i) zu einem Polymerisationsprodukt polymerisieren, das mit Komponente ii) ein interpenetrierendes Polymernetzwerk bildet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass während der Polymerisation in Schritt d) eine Phasentrennung zwischen dem Polymerisationsprodukt und dem Polymer als Komponente ii) induziert wird.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das flüssige Medium mit dem Lösungsmittel mischbar ist und in Schritt c) eine homogene Mischschicht ausgebildet wird.
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das flüssige Medium ein geringeres Lösungsvermögen für Komponente i) der Lösung aufweist als das Lösungsmittel und die Mischschicht im Verlauf von Schritt d) an Komponente ii) angereichert wird.
 5. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt e) der bestrahlte Formkörper mit einem zweiten flüssigen Medium in Kontakt gebracht wird, das ein gutes Lösungsmittel für Komponente i) ist, um nicht polymerisierte Anteile der Komponente i), gegebenenfalls zusammen mit anderen, im zweiten flüssigen Medium löslichen Komponenten, aus dem Polymernetzwerk zu extrahieren.
 6. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass Komponente i) ein polymerisierbares Ionomer ist oder umfasst.
 7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass Komponente i) zumindest ein multifunktionelles Monomer und/oder Oligomer ist oder umfasst und während der Polymerisation in Schritt d) eine Vernetzungsreaktion von Komponente i) durchgeführt wird.
 8. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass Komponente i) und/oder Komponente ii) funktionelle Gruppen mit protonenleitenden Eigenschaften aufweist.
 9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die funktionellen Gruppen mit protonenleitenden Eigenschaften Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäure-Gruppen sind oder umfassen.
 10. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das flüssige Medium einen oder mehrere gelöste Stoffe enthält, die beim Vermischen in Schritt d) in die Mischschicht eingebracht werden.
 11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest einer der gelösten Stoffe ein mittels Strahlung polymerisierbares Monomer und/oder Oligomer ist.
 12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest einer der gelösten Stoffe ein multifunktionelles polymerisierbares Monomer und/oder Oligomer ist und als Vernetzer dient und in Schritt d) in der Mischschicht eine höhere Vernetzungsdichte erzeugt wird als im Rest des Formkörpers.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen



Figur 1

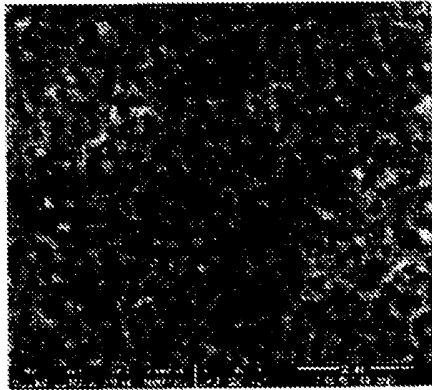


Fig. 2a



Fig. 2b

Figur 2