

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
01. Juli 2021 (01.07.2021)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2021/130323 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08B 16/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/087783

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Dezember 2020 (23.12.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2019 135 776.4
23. Dezember 2019 (23.12.2019) DE
10 2020 103 195.5
07. Februar 2020 (07.02.2020) DE

(71) Anmelder: **UNIVERSITÄT ROSTOCK** [DE/DE]; Uni-
versitätsplatz 1, 18055 Rostock (DE).

(72) Erfinder: **HOLLMANN, Dirk**; Mollistr. 21, 18209
Bad Doberan (DE). **NGUYEN, Mai Ngoc**; Albert-Ein-
stein-Straße 28, 18059 Rostock (DE). **KRAGL, Udo**; Sie-
bensternweg 17, 18198 Kritzmow (DE).

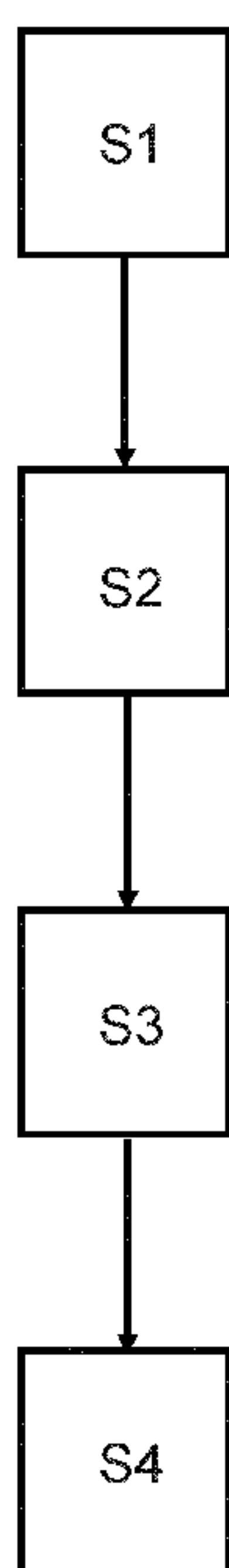
(74) Anwalt: **PATERIS PATENTANWÄLTE, PARTMBB**,
Postfach 33 07 11, 80067 München (DE).

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

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

(54) Title: PREPARATION OF REGENERATED POLYSACCHARIDES

(54) Bezeichnung: HERSTELLEN VON REGENERIERTEN POLYSACCHARIDEN



(57) Abstract: The invention relates to method for preparing a high-purity regenerated polysaccharide by precipitating a dissolved polysaccharide due to a reaction of the solvent with an organic carbonate, which is much more health-friendly, environmentally friendly and safer than conventional methods. Materials from the produced regenerated polysaccharide are also provided.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zum Herstellen eines hochreinen regenerierten Polysaccharids bereitgestellt, bei dem ein gelöstes Polysaccharid durch eine Reaktion des Lösungsmittels mit einem organischen Carbonat ausgefällt wird, das wesentlich gesundheitsfreundlicher, umweltfreundlicher und sicherer als herkömmliche Verfahren ist. Es werden weiterhin Materialien aus dem hergestellten regenerierten Polysaccharid bereitgestellt.

Fig. 1

WO 2021/130323 A1

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Herstellen von regenerierten Polysacchariden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines regenerierten Polysaccharids, ein durch das Verfahren hergestelltes regeneriertes Polysaccharid sowie ein Produkt aus dem regenerierten Polysaccharid.

Polysaccharide sind Kohlenhydrat-Polymere aus mindestens elf Monosacchariden, die über eine glycosidische Bindung verbunden sind. Das in der Natur häufigste Polysaccharid ist Cellulose. Cellulose wird als Rohstoff in der Papierindustrie sowie in der Bau-, Textil- und chemischen Industrie verwendet. Weiterhin werden Cellulose und ihre Derivate seit Jahrzehnten in zahlreichen Bereichen wie Umwelttechnologie, Filtration und medizinischen Anwendungen eingesetzt.

Cellulose ist ein Biopolymer, das von Pflanzen synthetisiert wird. Natürliche, kristalline Cellulose wird zum Verarbeiten bzw. Herstellen von Produkten häufig in künstliche, regenerierte Cellulose umgewandelt. Als regenerierte Cellulose wird hier Cellulose verstanden, welche gelöst und wieder ausgefällt wurde. Dabei wird durch Quellungs- und Lösungsvorgänge das Kristallgitter der natürlichen Cellulose verändert, wobei die molekulare Struktur der Cellulose nicht verändert wird. Diese Umwandlung ist irreversibel, da die regenerierte Cellulose die thermodynamisch stabilste Form von Cellulose ist. Darüber hinaus kann Cellulose auch chemisch synthetisiert werden.

Die Verarbeitung von Cellulose zum Herstellen von regenerierten Cellulosefasern und -filmen wird seit mehr als einem Jahrhundert von dem Viskoseweg (Cellophan-Cellulose) und Cuprammoniumweg (Cuprophane-Cellulose) dominiert. Diese Verfahren sind jedoch mit einer erheblichen Umweltverschmutzung verbunden, die mit einer Reihe von wirtschaftlichen Problemen einhergehen. Es besteht daher der Wunsch nach umweltfreundlicheren, einfacheren und energiesparenden Verfahren.

In den letzten Jahren wurden verschiedene industrielle und nicht-industrielle Verfahren für die Herstellung von regenerierter Cellulose entwickelt. Als Lö-

sungsmittel wurden u.a. nichtderivatisierende Lösungsmittel wie Lithiumchlorid/Dimethylacetamid (DMAc), N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMO, Lyocell-Verfahren), Alkali/Harnstoff oder Thioharnstoff verwendet. Neben ionischen Flüssigkeiten, welche kein Wasser tolerieren, werden weiterhin wasserhaltige
5 Lösungsmittelgemische eingesetzt, z.B. Natriumhydroxid (NaOH) zusammen mit hochtoxischem Kohlenstoffdisulfid (CS₂). Die meisten Lösungsmittel weisen jedoch nachteilige Eigenschaften wie hohe Toxizität oder hohe Flüchtigkeit auf und/oder sind kostspielig. Vorteilhafter sind dagegen Elektrolytlösungen, z.B. von quaternären Oniumhydroxiden wie Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) oder Tetrabutylphosphoniumhydroxid (TBPH), welche eine geringe Toxizität und damit bessere Umweltfreundlichkeit aufweisen und ein unproblematisches Handling ermöglichen.

Membranen werden standardmäßig über ein Einbringen von Cellulosefilmen in Anti-Lösungsmittel oder durch Verdampfen des Lösungsmittels hergestellt.
15 Mit Ammonium-basierten Elektrolyten wie TBAH können Cellulosefilme durch „Altern“ (während einer bestimmten längeren Zeitperiode) auf einer PTFE-Oberfläche erhalten werden. Auf anderen Oberflächen (z.B. Glas) können diese Filme nicht abgelöst werden.

Ein Verfahren zum Herstellen von regenerierter Cellulose mittels phosphonium-basierten Elektrolyten wie TBPH wird in der US 2014/0212670 A1 offenbart. Darin wird Cellulose in der Form von „flakes“ oder Fiber, Film, Granulat oder Partikeln durch Verwenden von Lösungsmitteln ausgefällt, die leichter flüchtig sind als das beim Lösen verwendete Lösungsmittel. Dabei werden Wasser und TBPH verdrängt. In der Praxis entstehen nach Untersuchungen der Anmelder jedoch nur feine Pulver aus regenerierter Cellulose.
25 Es besteht die Aufgabe, ein zuverlässiges Verfahren zum Bereitstellen von regenerierten Polysacchariden in verschiedenen Formen und Produkten zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen gemäß Anspruch 1 gelöst. Weitere vorteilhafte Ausführungsformen und Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Neben- und Unteransprüchen, den
30

Figuren und den Ausführungsbeispielen. Die Ausführungsformen der Erfindung können in vorteilhafter Weise miteinander kombiniert werden.

Ein erster Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines festen regenerierten Polysaccharids, umfassend die Schritte:

- 5 - S1) Bereitstellen eines Polysaccharids,
- S2) Lösen des Polysaccharids in mindestens einem elektrolytischen Lösungsmittel, wobei als elektrolytisches Lösungsmittel ein quaternäres Oniumhydroxid in einem Gehalt von etwa 40 – 80 Gew.% in Wasser verwendet wird,
- 10 - S3) Ausfällen des Polysaccharids in gelierter Form durch Kontaktieren der Polysaccharid-Lösung mit einem elektrophilen Reagenz, wobei als elektrophiles Reagenz mindestens ein organisches Carbonat, oder eine Mischung aus verschiedenen organischen Carbonaten, oder mindestens ein Polymer eines organischen Carbonats,
- 15 oder eine Mischung aus verschiedenen Polymeren organischer Carbonate, oder eine Mischung aus mindestens einem organischen Carbonat und mindestens einem Polymer eines organischen Carbonats eingesetzt werden,
- S4) Waschen des regenerierten Polysaccharids.
- 20

Der Begriff "regeneriertes Polysaccharid" bezeichnet ein Polysaccharid, welche gelöst und wieder ausgefällt wurde. Dabei wird durch Quellungs- und Lösungsvorgänge das Kristallgitter des natürlichen Polysaccharids verändert, wobei die molekulare Struktur des Polysaccharids nicht verändert wird.

- 25 Unter dem Begriff "gelierte Form" wird im Sinne dieser Erfindung eine erstarrte Form, auch als verfestigte Form bezeichnet, verstanden. In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in Schritt S3 in Feststoff gebildet.

- 30 In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zur Ausfällung vorteilhaft ein elektrophiles Reagenz verwendet. Dabei wird jedoch nicht das Lösungsmittel ausgetauscht (wie es standardmäßig in den industriellen Prozesse oder in

US 2014/ 212 670 A1 erfolgt), sondern das Polysaccharid wird durch eine Reaktion des elektrophilen Reagenzes mit den Hydroxid-Ionen des Lösungsmittels unmittelbar ausgefällt. Beim Lösen des Polysaccharids werden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Polysaccharid und, im Falle
5 der Verwendung von TBPH als Lösungsmittel, den Ionen $[TBP]^+$ und $[OH]^-$ gebildet, die bei Kontakt mit dem elektrophilen Reagenz durch Reaktion mit den Hydroxidgruppen wieder aufgelöst werden. Es erfolgt keine Reaktion des Reagenzes mit dem Polysaccharid. Das Verfahren ermöglicht vorteilhaft eine einfache und sekundenschnelle Herstellung von Pulvern und Filmen, ohne
10 dass toxische Chemikalien verwendet werden. Damit ist das Verfahren zeit- und materialökonomisch und zudem umweltfreundlich. Die durch das Verfahren hergestellten regenerierten Polysaccharide sind von hoher Reinheit. Damit wird ein einfach und schnell auszuführendes Verfahren bereitgestellt, in dem ungiftige, recycelbare und wasser-tolerante Chemikalien verwendet
15 werden, um regenerierte Polysaccharide herzustellen.

Die zu regenerierenden Polysaccharide können in mikrokristalliner Form, aber auch in jeder anderen Form, z.B. künstlich, amorph oder aus Biomasse hergestellt, bereitgestellt werden.

Das Polysaccharid kann beispielsweise Cellulose, Stärke, Chitin, Chitosan
20 oder Glykogen sein.

Besonders bevorzugt wird in dem Verfahren als Polysaccharid Cellulose verwendet. Cellulose und ihre Derivate können vielseitig eingesetzt werden. Das Verfahren ermöglicht vorteilhaft ein Herstellen von regenerierter Cellulose von hoher Qualität. Mit dem Verfahren hergestellte Filme zeigen eine ext-
25 rem hohe Homogenität innerhalb des Films sowie an der Oberfläche, die sehr glatt ist. Beides deutet auf ein gleichmäßiges und schnelles Durchdringen der gelösten Cellulose durch das organische Carbonat hin.

Die zu regenerierende Cellulose kann in mikrokristalliner Form, aber auch in jeder anderen Form von Cellulose, z.B. künstlich, amorph oder aus Biomasse hergestellt, bereitgestellt werden.
30

In dem Verfahren wird als elektrolytisches Lösungsmittel ein quaternäres Oniumhydroxid in einem Gehalt von etwa 40 – 80 Gew.% (Gewichtsprozent) in Wasser verwendet. Bevorzugt wird dabei mindestens ein phosphoniumhaltiges und/oder ein ammoniumhaltiges Oniumhydroxid verwendet. Besonders
5 bevorzugt wird dabei TBPH verwendet. Es kann auch TBAH verwendet werden, wobei die Menge des gelösten Polysaccharids geringer ist und das Lösen länger dauert als bei TBPH.

Das quaternäre Oniumhydroxid kann beispielsweise ein quaternäres Oniumhydroxid, wie es in der US 2014/ 212 670 A1 beschrieben ist, sein.

10 Das quaternäre Oniumhydroxid kann beispielsweise ein Tetraalkylphosphoniumhydroxid, dessen Alkylanteile 2 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen, wie beispielsweise Tetraethylphosphoniumhydroxid, Tetrapropylphosphoniumhydroxid, Tetrabutylphosphoniumhydroxid, Tetrapentylphosphoniumhydroxid oder Tetrahexylphosphoniumhydroxid sein. Das quaternäre Oniumhydroxid
15 kann beispielsweise Tetraphenylphosphoniumhydroxid sein. Das quaternäre Oniumhydroxid kann beispielsweise ein substituiertes oder unsubstituiertes Alkyltriphenylphosphoniumhydroxid wie beispielsweise Ethyltriphenylphosphoniumhydroxid, Butyltriphenylphosphoniumhydroxid, Pentyltriphenylphosphoniumhydroxid, 2-Dimethylaminoethyltriphenylphosphoniumhydroxid oder
20 Methoxymethyltriphenylphosphoniumhydroxid sein.

Das quaternäre Oniumhydroxid kann beispielsweise ein Tetraalkylammoniumhydroxid, dessen Alkylanteile 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, wie beispielsweise Tetraethylammoniumhydroxid, Tetrapropylammoniumhydroxid, Tetrabutylammoniumhydroxid oder Tetrapentylammoniumhydroxid sein.

25 Das quaternäre Oniumhydroxid wird beispielsweise in einem Gehalt von 50 Gew.% in Wasser verwendet.

Das Polysaccharid kann in der Lösung beispielsweise einen Anteil von 20 Gew.% aufweisen.

Zum Lösen des Polysaccharids kann die Polysaccharid-Lösung beispielsweise für etwa 30 min bei Raumtemperatur (23°C) gerührt werden.

Vorzugsweise wird in Schritt S2 ein zusätzliches Lösungsmittel verwendet. Das besagte Lösungsmittel kann also zusätzlich zu dem mindestens einen elektrolytischen Lösungsmittel eingesetzt werden. Das zusätzliche Lösungsmittel kann dabei vor dem Lösen des Polysaccharids, gleichzeitig mit dem elektrolytischen Lösungsmittel oder nach dem Lösen des Polysaccharids hinzugefügt werden. Das Verhältnis des zusätzlichen Lösungsmittels zu dem elektrolytischen Lösungsmittel kann beispielsweise 1:1 sein. Besonders bevorzugt wird Dimethylsulfoxid (DMSO) als zusätzliches Lösungsmittel verwendet. Die Zugabe von DMSO verringert die Viskosität der regenerierten Polysaccharidlösung und verbessert die Streichfähigkeit der Polysaccharidlösung beim Herstellen von Filmen. Auch wird die Koagulation beschleunigt. Die unter Verwenden von DMSO hergestellten Filme sind flexibler als ohne DMSO und zudem transparent.

In dem Verfahren wird als elektrophiles Reagenz (i) mindestens ein organisches Carbonat, oder (ii) eine Mischung aus verschiedenen organischen Carbonaten, oder (iii) mindestens ein Polymer eines organischen Carbonats, oder (iv) eine Mischung aus verschiedenen Polymeren organischer Carbonate, oder (v) eine Mischung aus mindestens einem organischen Carbonat und mindestens einem Polymer eines organischen Carbonats eingesetzt. Organische Carbonate sind im Sinne der Erfindung besonders effektiv. Organische Carbonate bewirken ein unmittelbares Erstarren der Polysaccharidlösung, ohne die übergreifende Struktur zu zerstören. Wenn die Polysaccharidlösung mit dem organischen Carbonat in Verbindung kommt, kommt es zu einer chemischen Reaktion zwischen dem Hydroxid anion des Lösungsmittels und dem organischen Carbonat unter Freisetzung eines Diols sowie von Kohlendioxid, das z.T. in Form von Carbonat gelöst ist. Das Lösungsmittel und das Diol können theoretisch in nachfolgenden Schritten recycelt und wiederverwendet werden. Es erfolgt keine Reaktion mit dem Polysaccharid. Es bildet sich ein regeneriertes Polysaccharid aus.

Das organische Carbonat kann beispielsweise Propylencarbonat, Vinylethylencarbonat, Butylcarbonat oder Ethylencarbonat sein.

Das organische Carbonat kann ein zyklisches oder ein nicht-zyklisches organisches Carbonat sein. Das zyklische organische Carbonat kann beispielsweise Propylencarbonat, Vinylethylencarbonat, Butylcarbonat, Ethylencarbonat oder Vinylcarbonat sein. Das nicht-zyklische organische Carbonat kann beispielsweise Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dibutylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibenzylcarbonat, Diphenylcarbonat oder tert-Butylphenylcarbonat sein.

10 Vorzugsweise wird in dem Verfahren als organisches Carbonat Propylencarbonat verwendet. Propylencarbonat ist besonders vorteilhaft, weil es ein bei Raumtemperatur flüssiges, nachhaltig aus Biomasse herstellbares und daher einfach verwendbares Carbonat ist. Propylencarbonat ist zudem günstig.

Das Polymer eines organischen Carbonats kann beispielsweise 2-1000000 Monomere aufweisen.

Das Polymer eines organischen Carbonats kann beispielsweise Polypropylencarbonat sein.

Die Mischung aus mindestens einem organischen Carbonat und mindestens einem Polymer eines organischen Carbonats kann beispielsweise eine Mischung aus Propylencarbonat und Polypropylencarbonat sein.

Feste organische Carbonate werden vorzugsweise vor ihrer Verwendung in dem Verfahren gelöst, beispielsweise in DMSO. DMSO ist hier besonders geeignet. Dies gilt auch für die Polymere organischer Carbonate. Die Polymere sind bei Raumtemperatur fest.

25 Vorzugsweise wird in dem Verfahren mindestens ein organisches Carbonat oder eine Mischung aus verschiedenen organischen Carbonaten eingesetzt.

Das elektrophile Reagenz wird in Schritt S3 in einer Konzentration von 10 – 100%, insbesondere in einer Konzentration von 80 – 100% eingesetzt.

Schritt S3 wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 0 – 100°C für 0,01 – 100 Stunden durchgeführt, insbesondere bevorzugt bei 23°C für 0,01 – 10 min, weiter bevorzugt bei 23°C für 0,01 – 6 min. Damit funktioniert das Verfahren vorteilhaft bei Raumtemperatur. Das Verfahren ist zudem sehr
5 schnell.

Die in Schritt S4 stattfindende Reinigung des regenerierten Polysaccharids, die vorzugsweise mit Wasser erfolgt, ermöglicht die effektive Entfernung von Verunreinigungen, insbesondere von wasserlöslichen Verunreinigungen, sowie von gebildeten organischen Verbindungen (Propylenglycol) und von Lö-
10 sungsmittel. Dabei wird vorteilhaft eine besonders hohe Reinheit sowie eine sehr gleichmäßige homogene Struktur des regenerierten Polysaccharids erreicht.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird das regenerierte Polysaccharid als Film (auch als Folie bezeichnet) hergestellt, indem die Po-
15 lysaccharidlösung nach Schritt S2 in einem zusätzlichen Schritt S2a auf einer Fläche mit einem Ausstreichmittel definierter Höhe, z.B. einem Rakel, ausgestrichen wird. Dabei wird eine Polysaccharid-Lösungsmittel-Schicht mit einer definierten und gleichmäßigen Schichtdicke erhalten. Nach dem Kontakt mit dem organischen Carbonat wie beispielsweise Propylencarbonat in Schritt
20 S3, z.B. durch Eintauchen in ein Propylencarbonat-Bad, erfolgt eine Umwandlung der Schicht in einen Film. Dabei werden nichttransparente, weißliche Filme erhalten. Wie oben beschrieben, können durch Zugabe von DMSO transparente Filme hergestellt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die mittels des Verfahrens hergestellte Filme
25 ein Oberflächenpotential (Zeta-Potential) in einem Bereich von pH 5,0 – 9,0 von im Durchschnitt -20 mV aufweisen.

Durch das Einbringen des elektrophilen Reagenz und das Herauslösen von Lösungsmittel aus der Polysaccharidlösung bildet sich in mit dem Verfahren hergestellten Filmen aus regeneriertem Polysaccharid eine durchlässige (po-
30 röse), mikrofibrillierte Struktur aus. Es konnte gezeigt werden, dass die Ei-

genschaften dieser Filme mit herkömmlich hergestellten Membranen vergleichbar sind.

Die Filme können in neutralen, leicht basischen oder leicht azidischen Medien gelagert werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Druckstabilität der
5 Filme bei derartiger Lagerung erhalten bleibt. Dazu wurde die Druckstabilität der Filme zwischen 1 und 3 bar in einem Durchflussreaktor überprüft.

Die Filme können beispielsweise in Wasser, Ethanol oder Aceton gelagert werden. Vorzugsweise werden die Filme in Wasser gelagert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird das
10 regenerierte Polysaccharid in granulierter Form hergestellt, indem es nach Schritt S4 in einem zusätzlichen Schritt S4a mechanisch zerkleinert wird. Durch Zerkleinern des nach Kontaktieren der Polysaccharidlösung mit dem organischen Carbonat wie beispielsweise Propylencarbonat entstehenden Feststoffes aus regeneriertem Polysaccharid mit nachfolgendem Waschvor-
15 gang kann hochreines Polysaccharid-Material als Granulat, z.B. in Pulverform, erhalten werden.

Ein zweiter Aspekt der Erfindung betrifft ein regeneriertes Polysaccharid, das durch das erfindungsgemäße Verfahren gemäß der oben beschriebenen Ausführungsformen hergestellt wurde. Das regenerierte Polysaccharid ist
20 vorzugsweise regenerierte Cellulose.

Bevorzugt wird das regenerierte Polysaccharid als Film bereitgestellt. Vorzugsweise wird ein Film aus regenerierter Cellulose bereitgestellt. Die Filme zeigen eine hohe Homogenität innerhalb des Films und an der Oberfläche. Die Oberfläche ist sehr glatt. Die Abstände (Poren) zwischen den Fibrillen
25 (Fasern) sind sehr klein, bevorzugt 10-100 nm, und entsprechend selektiv für bestimmte Partikelgrößen. Die erfindungsgemäßen Filme können beispielsweise als Folien oder als Membranen für die selektive Aufreinigung von Trinkwasser genutzt werden. Darüber hinaus können selektiv negativ geladene Ionen von positiv geladenen Ionen getrennt werden. Weiterhin können
30 die Filme zum Herstellen von Lagen und Nanoröhren verwendet werden.

Ebenfalls bevorzugt wird das regenerierte Polysaccharid als Granulat bereitgestellt. Granulate, z.B. in Pulverform, können beispielsweise als Zusatz in Ernährungs- oder medizinischen Präparaten verwendet werden, in der bau-chemischen Industrie oder keramischen Anwendungen.

- 5 Die erfindungsgemäß hergestellten Filme und Granulate aus regenerierter Cellulose wurden durch Verfahren wie Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie, Kernspinresonanzspektroskopie, Röntgendiffraktion, thermische Analyse, Rasterkraftmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie, UV/VIS-Spektroskopie und Größen-
- 10 ausschluss-Chromatografie charakterisiert.

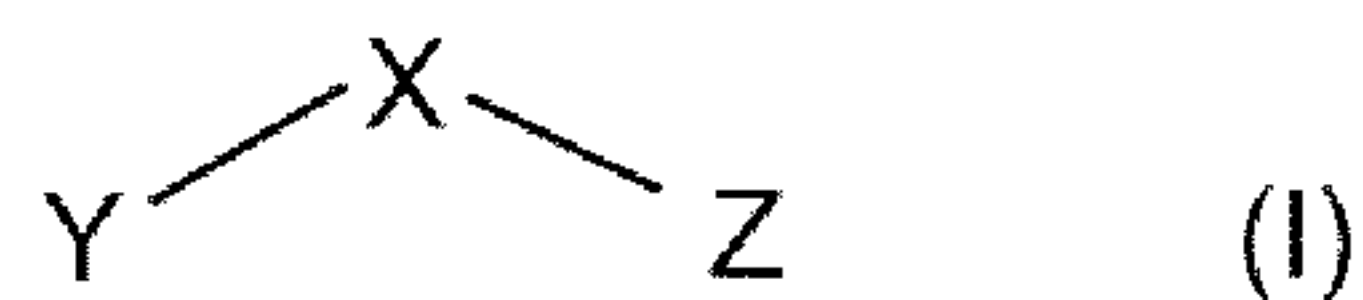
Ein dritter Aspekt der Erfindung betrifft ein Produkt aus einem erfindungsgemäß regenerierten Polysaccharid. Besagte Produkte sind beispielsweise Membranen, Folien, Lagen oder Nanoröhren oder Verbindungen mit anderen Materialien.

- 15 Die Vorteile des durch das Verfahren hergestellten regenerierten Polysaccharids und des Produkts aus dem regenerierten Polysaccharid entsprechen den Vorteilen des Verfahrens, soweit sie nicht auf rein verfahrenstechnische Aspekt beschränkt sind.

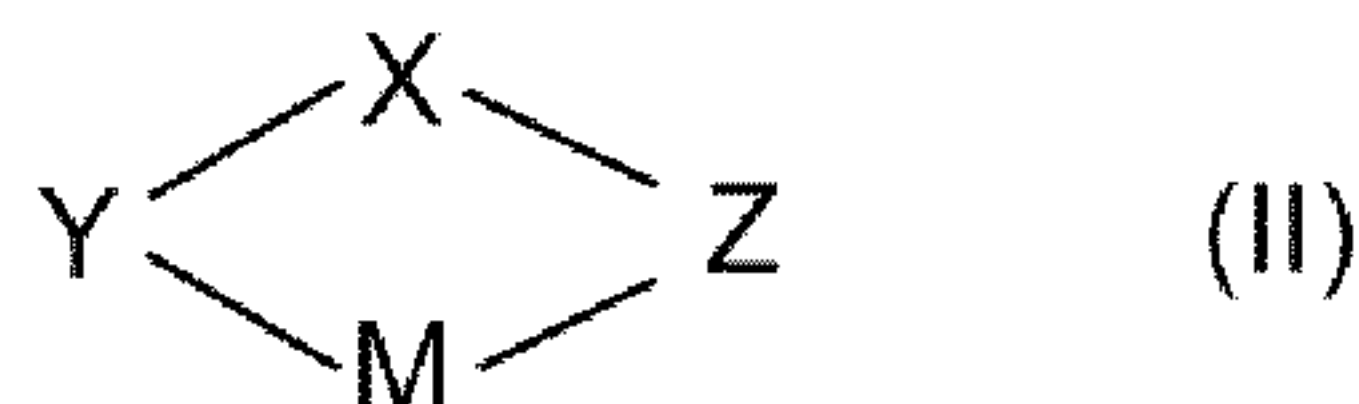
Offenbart sind die folgenden Ziffern:

1. Verfahren zum Herstellen eines festen regenerierten Polysaccharids, umfassend die Schritte:

- 5
- S1) Bereitstellen eines Polysaccharids,
 - S2) Lösen des Polysaccharids in mindestens einem elektrolytischen Lösungsmittel,
 - S3) Ausfällen des Polysaccharids in gelierter Form durch Kontaktieren der Polysaccharid-Lösung mit einem elektrophilen Reagenz
- 10 mit der Formel



oder der Formel



15

oder mit einer Mischung aus elektrophilen Reagenzien mit den Formeln I und/oder II,

wobei X eine C=O, C=S, C=NR Funktionalität ist und Y und Z gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander ausgewählt sind und aus O, NH, NR, S, CR Gruppen bestehen, wobei R Wasserstoff und/oder ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest ist, und M eine Brücke bestehend aus 0-20 Kohlenstoffatomen und linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffresten ist,

20

- S4) Waschen des regenerierten Polysaccharids.

25

2. Verfahren nach Ziffer 1, wobei als Polysaccharid Cellulose verwendet wird.
3. Verfahren nach Ziffer 1 oder 2, wobei als elektrolytisches Lösungsmittel ein quaternäres Oniumhydroxid in einem Gehalt von etwa 40 – 80 Gew.% in Wasser verwendet wird.
4. Verfahren nach Ziffer 3, wobei mindestens ein phosphoniumhaltiges und/oder mindestens ein ammoniumhaltiges Oniumhydroxid verwendet wird.
5. Verfahren nach Ziffer 4, wobei Tetrabutylphosphoniumhydroxid verwendet wird.
6. Verfahren nach einer der vorherigen Ziffern, wobei in Schritt S2 ein zusätzliches Lösungsmittel verwendet wird.
7. Verfahren nach Ziffer 6, wobei Dimethylsulfoxid als zusätzliches Lösungsmittel verwendet wird.
8. Verfahren nach einer der vorherigen Ziffern, wobei das elektrophile Reagenz in einer Konzentration von 80 – 100% eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einer der vorherigen Ziffern, wobei in Schritt S3 als elektrophiles Reagenz mindestens ein organisches Carbonat oder eine Mischung aus verschiedenen organischen Carbonaten eingesetzt werden.
10. Verfahren nach Ziffer 9, wobei in Schritt S3 Propylencarbonat als organisches Carbonat verwendet wird.
11. Verfahren nach einer der Ziffern 1-8, wobei in Schritt S3 als elektrophiles Reagenz mindestens ein Polymer eines organischen Carbonats

oder eine Mischung aus verschiedenen Polymeren organischer Carbonate oder eine Mischung aus mindestens einem organischen Carbonat und mindestens einem Polymer eines organischen Carbonats eingesetzt werden.

5

12. Verfahren nach einer der vorherigen Ziffern, wobei das regenerierte Polysaccharid als Folie hergestellt wird, indem die Polysaccharidlösung nach Schritt S2 in einem zusätzlichen Schritt S2a auf einer Fläche ausgestrichen wird.

10

13. Verfahren nach einer der Ziffern 1 – 12, wobei das regenerierte Polysaccharid in Pulver- oder granulierter Form hergestellt wird, indem es nach Schritt S4 in einem zusätzlichen Schritt S4a mechanisch zerkleinert wird.

15

14. Regeneriertes Polysaccharid, hergestellt durch ein Verfahren gemäß einer der Ziffern 1 – 13.

15. Regeneriertes Polysaccharid nach Ziffer 14, das als Folie bereitgestellt wird.

20

16. Regeneriertes Polysaccharid nach Ziffer 14, das als Granulat bereitgestellt wird.

17. Produkt aus einem regenerierten Polysaccharid gemäß einer der Ziffern 14 – 16.

25

Die für das erfindungsgemäße Verfahren zum Herstellen eines regenerierten Polysaccharids, das erfindungsgemäße durch das Verfahren hergestellte regenerierte Polysaccharid sowie das erfindungsgemäße Produkt aus dem regenerierten Polysaccharid beschriebenen Merkmale und Beispiele gelten

30

für die entsprechenden Merkmale der offenbarten Ziffern gleichermaßen, sofern nicht anders angegeben.

Der unter R subsumierte substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffrest ist insbesondere ein Alkyl- oder Arylrest, z.B. ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise ist R ein Methyl-, Ethyl- oder n-Propylrest.

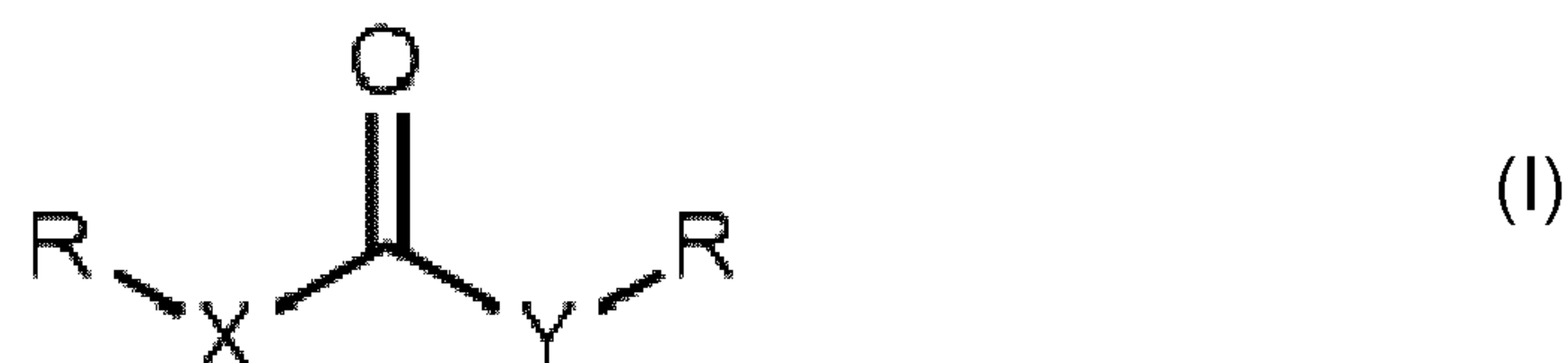
Zur Verwendung als elektrophile Reagenzien ausdrücklich ausgenommen sind Verbindungen, die in der Druckschrift US 2014/ 212 670 A1 zum Ausfällen von regenerierter Cellulose offenbart wurden. Dies betrifft besonders Alkohole mit ein bis vier Kohlenstoffatomen, z.B. Methanol, Ethanol und 2-Propanol sowie Ketone wie Azeton. Mit anderen Worten ist die Verwendung dieser Verbindungen vom Offenbarungsbereich von Ziffer 1 ausgenommen.

Unter einem "elektrolytischen Lösungsmittel" versteht man im Sinne dieser Offenbarung einen gelösten Feststoff aus Ionenkristallen bestehend aus Hydroxid-Ionen als negativ geladenen Anionen und positiv geladenen Kationen. Vorzugsweise wird in dem offenbarten Verfahren als elektrolytisches Lösungsmittel ein quaternäres Oniumhydroxid in einem Gehalt von etwa 40 – 80 Gew.% (Gewichtsprozent) in Wasser verwendet. Weiterhin ist es auch möglich, dass andere protische und aprotische Lösungsmittel toleriert werden, was zu einer Verbesserung der Fließeigenschaft und damit Verarbeitbarkeit führen kann.

Offenbart sind weiterhin die folgenden Ziffern:

1. Verfahren zum Herstellen eines festen regenerierten Polysaccharids, umfassend die Schritte:

- 5
- S1) Bereitstellen eines Polysaccharids,
 - S2) Lösen des Polysaccharids in mindestens einem elektrolytischen Lösungsmittel,
 - S3) Ausfällen des Polysaccharids in gelierter Form durch Kontaktieren der Polysaccharid-Lösung mit einem elektrophilen Reagenz,
- 10 wobei als elektrophiles Reagenz mindestens ein Reagenz mit der Formel



wobei X und Y eine O, S oder NR Funktionalität ist und X und Y gleich
15 oder verschieden sind und unabhängig voneinander ausgewählt sind, wobei R Wasserstoff und/oder ein linearer oder verzweigter, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest ist,

oder mindestens ein Reagenz mit der Formel

20



wobei X und Y eine O, S oder NR Funktionalität ist und X und Y gleich
oder verschieden sind und unabhängig voneinander ausgewählt sind, wobei R Wasserstoff und/oder ein linearer oder verzweigter, substituierter oder un-

substituierter Kohlenwasserstoffrest ist, und B eine Brücke bestehend aus einem linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1-20 Kohlenstoffatomen ist,

5 oder eine Mischung aus Reagenzien mit den Formeln I und/oder II,

oder mindestens ein Polymer mit 2-1000000 Monomeren, wobei die Monomere Reagenzien mit der Formel I und/oder der Formel II entsprechen,

10

oder eine Mischung aus Polymeren mit jeweils 2-1000000 Monomeren, wobei die Monomere Reagenzien mit der Formel I und/oder der Formel II entsprechen,

15

oder eine Mischung aus mindestens einem Reagenz mit der Formel I und/oder der Formel II und mindestens einem Polymer mit 2-1000000 Monomeren, wobei die Monomere Reagenzien mit der Formel I und/oder der Formel II entsprechen,

20

eingesetzt wird,

- S4) Waschen des regenerierten Polysaccharids.

2. Verfahren nach Ziffer 1, wobei als Polysaccharid Cellulose verwendet
25 wird.

3. Verfahren nach Ziffer 1 oder 2, wobei als elektrolytisches Lösungsmittel ein quaternäres Oniumhydroxid in einem Gehalt von etwa 40 – 80 Gew.% in Wasser verwendet wird.

30

4. Verfahren nach Ziffer 3, wobei mindestens ein phosphoniumhaltiges und/oder mindestens ein ammoniumhaltiges Oniumhydroxid verwendet wird.
5. Verfahren nach Ziffer 4, wobei Tetrabutylphosphoniumhydroxid verwendet wird.
6. Verfahren nach einer der vorherigen Ziffern, wobei in Schritt S2 ein zusätzliches Lösungsmittel verwendet wird.
7. Verfahren nach Ziffer 6, wobei Dimethylsulfoxid als zusätzliches Lösungsmittel verwendet wird.
8. Verfahren nach einer der vorherigen Ziffern, wobei das elektrophile Reagenz in einer Konzentration von 80 – 100% eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einer der vorherigen Ziffern, wobei in Schritt S3 als elektrophiles Reagenz mindestens ein organisches Carbonat, oder eine Mischung aus verschiedenen organischen Carbonaten, oder mindestens ein Polymer eines organischen Carbonats, oder eine Mischung aus verschiedenen Polymeren organischer Carbonate, oder eine Mischung aus mindestens einem organischen Carbonat und mindestens einem Polymer eines organischen Carbonats eingesetzt werden.
10. Verfahren nach Ziffer 9, wobei in Schritt S3 ein organisches Carbonat verwendet wird.
11. Verfahren nach Ziffer 10, wobei in Schritt S3 Propylencarbonat als organisches Carbonat verwendet wird.
12. Verfahren nach einer der vorherigen Ziffern, wobei das regenerierte Polysaccharid als Film hergestellt wird, indem die Polysaccharidlö-

sung nach Schritt S2 in einem zusätzlichen Schritt S2a auf einer Fläche ausgestrichen wird.

- 5 13. Verfahren nach einer der Ziffer 1 – 12, wobei das regenerierte Polysaccharid in Pulver- oder granulierter Form hergestellt wird, indem es nach Schritt S4 in einem zusätzlichen Schritt S4a mechanisch zerkleinert wird.
- 10 14. Regeneriertes Polysaccharid, hergestellt durch ein Verfahren gemäß einer der Ziffern 1 – 13.
- 15 15. Regeneriertes Polysaccharid nach Ziffer 14, das als Film bereitgestellt wird.
- 16 16. Regeneriertes Polysaccharid nach Ziffer 14, das als Granulat bereitgestellt wird.
17. Produkt aus einem regenerierten Polysaccharid gemäß einer der Ziffern 14 – 16.

20

Die für das erfindungsgemäße Verfahren zum Herstellen eines regenerierten Polysaccharids, das erfindungsgemäße durch das Verfahren hergestellte regenerierte Polysaccharid sowie das erfindungsgemäße Produkt aus dem regenerierten Polysaccharid beschriebenen Merkmale und Beispiele gelten
25 für die entsprechenden Merkmale der offenbarten Ziffern gleichermaßen, sofern nicht anders angegeben.

Der unter R subsumierte substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffrest ist insbesondere ein Alkyl- oder Arylrest, z.B. ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise ist
30 R ein Methyl-, Ethyl- oder n-Propylrest.

Zur Verwendung als elektrophile Reagenzien ausdrücklich ausgenommen sind Verbindungen, die in der Druckschrift US 2014/ 212 670 A1 zum Ausfällen von regenerierter Cellulose offenbart wurden. Dies betrifft besonders Alkohole mit ein bis vier Kohlenstoffatomen, z.B. Methanol, Ethanol und 2-Propanol sowie Ketone wie Azeton. Mit anderen Worten ist die Verwendung dieser Verbindungen vom Offenbarungsbereich von Ziffer 1 ausgenommen.

Unter einem "elektrolytischen Lösungsmittel" versteht man im Sinne dieser Offenbarung einen gelösten Feststoff aus Ionenkristallen bestehend aus Hydroxid-Ionen als negativ geladenen Anionen und positiv geladenen Kationen. Vorzugsweise wird in dem offenbarten Verfahren als elektrolytisches Lösungsmittel ein quaternäres Oniumhydroxid in einem Gehalt von etwa 40 – 80 Gew.% (Gewichtsprozent) in Wasser verwendet. Weiterhin ist es auch möglich, dass andere protische und aprotische Lösungsmittel toleriert werden, was zu einer Verbesserung der Fließeigenschaft und damit Verarbeitbarkeit führen kann.

Die Erfindung wird anhand der Figuren näher erläutert. Es zeigen

- Figur 1 ein Fließdiagramm einer allgemeinen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Herstellen von regenerierter Cellulose.
- 5 Figur 2 ein Fließdiagramm einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Herstellen eines Films.
- Figur 3 ein Fließdiagramm einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Herstellen eines Granulats.
- Figur 4 ein Diagramm zur Analyse der Permeabilität des gemäß Fig. 2
10 hergestellten regenerierten Cellulose-Films.
- Figur 5 ein Diagramm (^{13}C -Kernspinresonanzspektroskopie) zur Analyse der Qualität und Struktur der regenerierten Cellulose des gemäß Fig. 2 hergestellten Films. K. m. Cell. - Kommerzielle mikrokristalline Cellulose.
- 15 Figur 6 Diagramme zur Analyse der Porengröße des gemäß Fig. 2 hergestellten regenerierten Cellulose-Films.
- Figur 7 Diagramme zur Analyse der Struktur der regenerierten Cellulose des gemäß Fig. 3 hergestellten Granulats mittels A) FT-IR
20 Spektroskopie, B) Röntgenstrahldiffraktion und C) Kernspinresonanzspektroskopie.
- Figur 8 Diagramme zur vergleichenden Analyse der Struktur der regenerierten Cellulose von unter Verwendung von vier verschiedenen organischen Carbonaten gemäß Fig. 3 hergestellten Granulaten mittels A) FT-IR und B) Röntgenstrahldiffraktion.
- 25 Figur 9 eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts eines gemäß Fig. 2 hergestellten regenerierten Cellulose-Films.

Figur 10 eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts eines gemäß Fig. 2 hergestellten regenerierten Cellulose-Films.

In einer allgemeinen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß Fig. 1 wird regenerierte Cellulose hergestellt. Dazu wird in einem ersten Schritt S1 natürliche Cellulose in mikrokristalliner Form bereitgestellt. Alternativ kann aber die Cellulose auch in jeder anderen möglichen Form von Cellulose, z.B. künstlich, amorph oder aus Biomasse hergestellt, bereitgestellt werden. In einem zweiten Schritt S2 werden in einem geeigneten Gefäß 20 Gewichtsprozent (Gew.-%) (200 mg) der mikrokristallinen Cellulose in einer 50%igen wässrigen Lösung von TBPH (1 ml) gelöst. Dabei wird die entstehende Cellulose-Lösung für etwa 30 min bei Raumtemperatur (23°C) gerührt. In einem dritten Schritt S3 wird die Flüssigkeit zur Koagulation mit Propylencarbonat versetzt. Dabei erfolgt eine sofortige Umwandlung der Cellulose-Lösungsmittel-Schicht in regenerierte Cellulose. In einem vierten Schritt S4 wird die regenerierte Cellulose mit Wasser gewaschen, um Lösungsmittel und gebildete organische Verbindungen zu entfernen. Es wird hochreine regenerierte Cellulose erhalten.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von regenerierten Cellulosefilmen/-folien gemäß Fig. 2 wird das Verfahren analog zu Fig. 1 mit dem Unterschied ausgeführt, dass in einem zusätzlichen Schritt S2a die klare Lösung z.B. mittels einer Rakel auf der Glasplatte ausgestrichen wird. Dabei wird eine bestimmte voreingestellte Dicke der Cellulose-Lösungsmittel-Schicht erhalten (z.B. 300 µm). In einem dritten Schritt S3 wird die gegossene Flüssigkeit zur Koagulation in ein Propylencarbonat-Bad getaucht. Dabei erfolgt eine sofortige Umwandlung der Cellulose-Lösungsmittel-Schicht in einen Film aus regenerierter Cellulose. In einem vierten Schritt S4 wurden die regenerierten Cellulosefilme mit Wasser gewaschen, um Lösungsmittel und gebildete organische Verbindungen zu entfernen und einen hochreinen Cellulosefilm zu erhalten. Es erfolgte eine sofortige Ablösung von der Glasplatte. Die Filme werden bis zu einer Verwendung in Wasser gelagert.

Die optischen Eigenschaften ändern sich bei dieser Umwandlung jedoch nicht; die Cellulosefilme sind weißlich und nicht transparent, so dass die Umwandlung der Cellulose-Lösungsmittel-Schicht in einen Cellulosefilm nicht visuell nachvollzogen werden kann. In einer weiteren Ausführungsform des

5 erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Schritt S2 DMSO (bevorzugtes Verhältnis Lösungsmittel : DMSO 1 : 1) als zusätzliches Lösungsmittel der gelösten Cellulose hinzugefügt. Dadurch wird in Schritt S3 ein transparenter Cellulosefilm hergestellt. Die Umwandlung kann ebenfalls nicht visuell erkannt werden. Die Verwendung von DMSO hat auch einen Einfluss auf die Perme-

10 abilität der Filme, wie durch einen Wasserdurchflusstest in als Membranen verwendeten Filmen gemäß Fig. 4 gezeigt werden kann. Der Wasserdurchfluss hängt prinzipiell von der Größe und Verteilung von Poren in der Membran ab. Dabei wurde eine erste Membran ohne DMSO (RC1) und eine zweite Membran mit DMSO (RC2) hergestellt. In dem ersten Film RC1 erhöhte sich

15 die Wasserpermeabilität druckabhängig von 1,6 auf 5,4 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ im Bereich eines Drucks von 0,5 bis 2,1 bar (quadratische Datenmarkierungen). In dem zweiten Film RC2 erhöhte sich die Wasserpermeabilität druckabhängig von 3,7 auf 7,8 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ im Bereich eines Drucks von 0,5 bis 1,1 bar (runde Datenmarkierungen). Die ersichtliche größere Permeabilität zeigt einen offenen

20 sichtlichen verdünnenden Effekt des DMSO auf die regenerierte Cellulose.

In Fig. 5 wird die Aufreinigungswirkung des neuen Prozesses sowie die verbesserte Qualität der hergestellten Filme aufgezeigt. Die Abkürzung a.u. steht für willkürliche Einheiten (englisch "arbitrary units"). Die Verunreinigungen (scharfe Signale) sind in den Filmen nicht enthalten. Weiterhin entspricht

25 die chemische Struktur der Membranen RC2 (Film 2, oberster Graph) und RC1 (Film 1, zweiter Graph von oben) der von kommerzieller mikrokristalliner Cellulose (als K. m. Cell. abgekürzt, zweiter Graph von unten). Der unterste Graph bezieht sich auf das Lösungsmittel (TBPH, 50%).

In Fig. 6 ist die Porenverteilung beider Filme dargestellt. Die Poren haben

30 eine Größe von 10-70 nm und sind damit wesentlich kleiner als die von kommerziell erhältlichen regenerierten Cellulosemembranen (200-500 nm).

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß Fig. 3 wird ein Granulat aus regenerierter Cellulose hergestellt. Dabei werden die Schritte S1 und S2 wie in dem gemäß Fig. 1 beschriebenen Verfahren ausgeführt. Zu der Celluloselösung wird in Schritt S3 direkt Propylencarbonat hinzugefügt (bevorzugt ein 10:1 Überschuss von Propylencarbonat). Es erfolgt ein sofortiges Gelieren bzw. Erstarren der regenerierten Cellulose. Die erstarrte regenerierte Cellulose kann in Schritt S4 mit Wasser gewaschen werden, z.B. durch mehrfaches Dekantieren des Überstands oder Zentrifugieren, nachdem sich die Cellulose am Boden des die Cellulose und das Lösungsmittel enthaltenen Gefäßes absetzt. Die regenerierte Cellulose wird bevorzugt bei 30-100°C getrocknet und bis zur weiteren Verwendung als Granulat gelagert. Optional kann das Granulat in Schritt S4a mechanisch zerkleinert werden, z.B. durch ein Pistill oder einen Mörser. Die Größe der in dem zu Abb. 3 beschriebenen Verfahren entstehenden Granulartpartikel kann variiert werden, so dass ein Pulver oder ein gröberes Granulat hergestellt werden kann. Die Größe des Granulates kann durch entsprechende Zerkleinerungsgeräte und die Intensität der Zerkleinerung (einwirkende Kraft, Dauer der Einwirkung) angepasst werden.

Das hergestellte Granulat wurde strukturell untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die regenerierte Cellulose durch das Propylencarbonat nicht chemisch modifiziert wurde, hier also tatsächlich keine chemische Reaktion der Cellulose mit dem Propylencarbonat stattfindet. Die Analyse durch Fourier-Transformation-Infrarotspektrometrie (FT-IR) zeigt, dass kein Propylencarbonat in die Cellulosestruktur eingebaut wurde (Fig. 7A). Dabei indiziert die obere Linie Propylencarbonat, die mittlere die regenerierte Cellulose und die untere natürliche mikrokristalline Cellulose. Die gelöste Cellulose wird also ohne Änderungen in der chemischen Struktur regeneriert. Eine Analyse des Granulats durch Röntgendiffraktion (*X-Ray diffraction*, XRD) zeigt, dass eine Umwandlung der makroskopischen Struktur aufgetreten ist. Neu auftretende Reflektionen bei 12,1° und 20,6° in dem oberen Graphen (regenerierte Cellulose) im Vergleich zum unteren Graphen (natürliche Cellulose, kristalline Cellulose) deuten auf das Entstehen der Cellulose-II-Struktur (regenerier-

te Cellulose) hin (Fig. 7B). Auch eine Analyse durch Kernspinresonanz (*nuclear magnetic resonance*, NMR) zeigte keine Änderungen in der chemischen Struktur, wie aus dem ähnlichen Verlauf des oberen Graphen (regenerierte Cellulose) im Vergleich zum unteren Graphen (natürliche Cellulose) zu erkennen ist (Fig. 7C). Die Abkürzung a.u. steht jeweils für willkürliche Einheiten (englisch "arbitrary units").

Alternativ zu dem verwendeten Propylencarbonat können auch andere organische Carbonate verwendet werden, um regenerierte Cellulose zu erhalten (Fig. 8). Mittels FT-IR (Fig. 8A) und Röntgendiffraktion (Fig. 8B) wurde gezeigt, dass mit Vinylethylencarbonat (oberster Graph), Butylcarbonat (zweiter Graph von oben) und Ethylencarbonat (zweiter Graph von unten) regenerierte Cellulose mit derselben Struktur erhalten wird wie mit Propylencarbonat (unterster Graph). Die Abkürzung a.u. steht jeweils für willkürliche Einheiten (englisch "arbitrary units").

In Fig. 9 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts eines gemäß Fig. 2 hergestellten Films aus regenerierter Cellulose gezeigt. Die Aufnahme zeigt einen Film (Folie), der ohne DMSO als zusätzliches Lösungsmittel hergestellt wurde (RC1). Die Dicke des Films beträgt 200 µm. Die Aufnahme zeigt die hervorragende Homogenität innerhalb des Films. Die Aufnahme zeigt zudem, dass der Film keine Luftblasen aufweist.

In Fig. 10 ist eine hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (TEM-Aufnahme) eines Querschnitts eines gemäß Fig. 2 hergestellten Films aus regenerierter Cellulose gezeigt. Die Aufnahme zeigt einen Film (Folie), der ohne DMSO als zusätzliches Lösungsmittel hergestellt wurde (RC1). Die mikrofibrillare Struktur wurde mittels Uranylacetat und Bleicitrat sichtbar gemacht.

Die hergestellten Materialien aus regenerierter Cellulose können Anwendungen in der Filtertechnologie finden. Zum Beispiel können die hergestellten Filme als Membranen für die selektive Aufreinigung von Trinkwasser verwendet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines festen regenerierten Polysaccharids,
umfassend die Schritte:
 - 5 - S1) Bereitstellen eines Polysaccharids,
 - S2) Lösen des Polysaccharids in mindestens einem elektrolyti-
 schen Lösungsmittel, wobei als elektrolytisches Lösungsmittel ein
 quaternäres Oniumhydroxid in einem Gehalt von etwa 40 –
 80 Gew.% in Wasser verwendet wird,
 - 10 - S3) Ausfällen des Polysaccharids in gelierter Form durch Kontak-
 tieren der Polysaccharid-Lösung mit einem elektrophilen Reagenz,
 wobei als elektrophiles Reagenz mindestens ein organisches Car-
 bonat, oder eine Mischung aus verschiedenen organischen Carbo-
 naten, oder mindestens ein Polymer eines organischen Carbonats,
15 oder eine Mischung aus verschiedenen Polymeren organischer
 Carbonate, oder eine Mischung aus mindestens einem organi-
 schen Carbonat und mindestens einem Polymer eines organischen
 Carbonats eingesetzt werden,
 - S4) Waschen des regenerierten Polysaccharids.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als Polysaccharid Cellulose ver-
 wendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei mindestens ein phosphoni-
25 umhaltiges und/oder mindestens ein ammoniumhaltiges Oniumhydro-
 xid verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei Tetrabutylphosphoniumhydroxid
 verwendet wird.
- 30 5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei in Schritt S2
 ein zusätzliches Lösungsmittel verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei Dimethylsulfoxid als zusätzliches Lösungsmittel verwendet wird.
- 5 7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das elektrophile Reagenz in einer Konzentration von 80 – 100% eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei in Schritt S3 ein organisches Carbonat eingesetzt wird.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei Propylencarbonat als organisches Carbonat verwendet wird.
- 15 10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das regenerierte Polysaccharid als Film hergestellt wird, indem die Polysaccharidlösung nach Schritt S2 in einem zusätzlichen Schritt S2a auf einer Fläche ausgestrichen wird.
- 20 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 – 10, wobei das regenerierte Polysaccharid in Pulver- oder granulierter Form hergestellt wird, indem es nach Schritt S4 in einem zusätzlichen Schritt S4a mechanisch zerkleinert wird.
- 25 12. Regeneriertes Polysaccharid, hergestellt durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 – 11.
13. Regeneriertes Polysaccharid nach Anspruch 12, das als Film bereitgestellt wird.
- 30 14. Regeneriertes Polysaccharid nach Anspruch 12, das als Granulat bereitgestellt wird.

15. Produkt aus einem regenerierten Polysaccharid gemäß einem der Ansprüche 12 – 14.

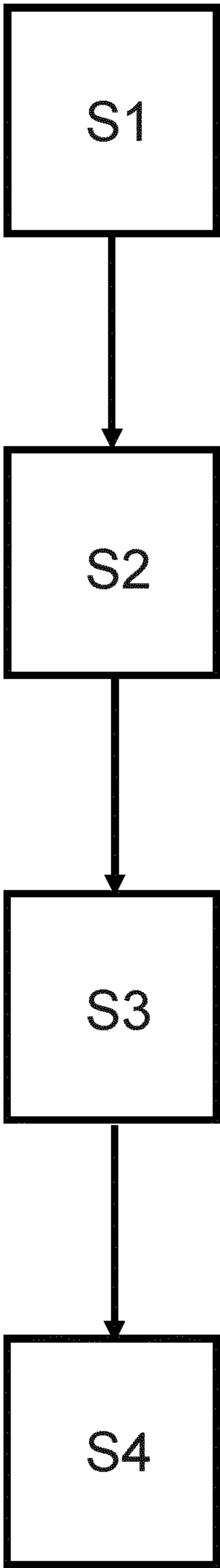


Fig. 1



Fig. 2

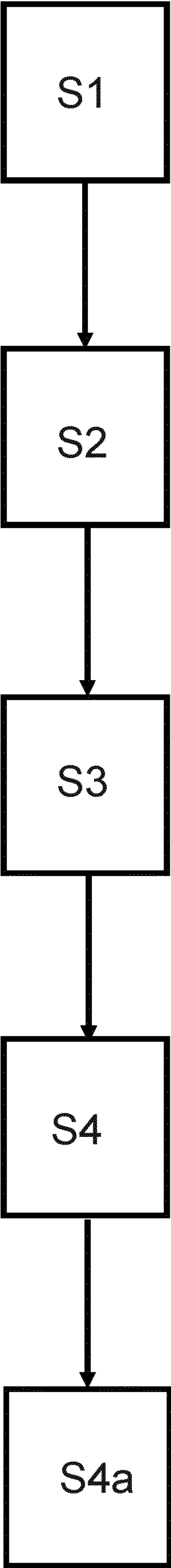


Fig. 3

4/9

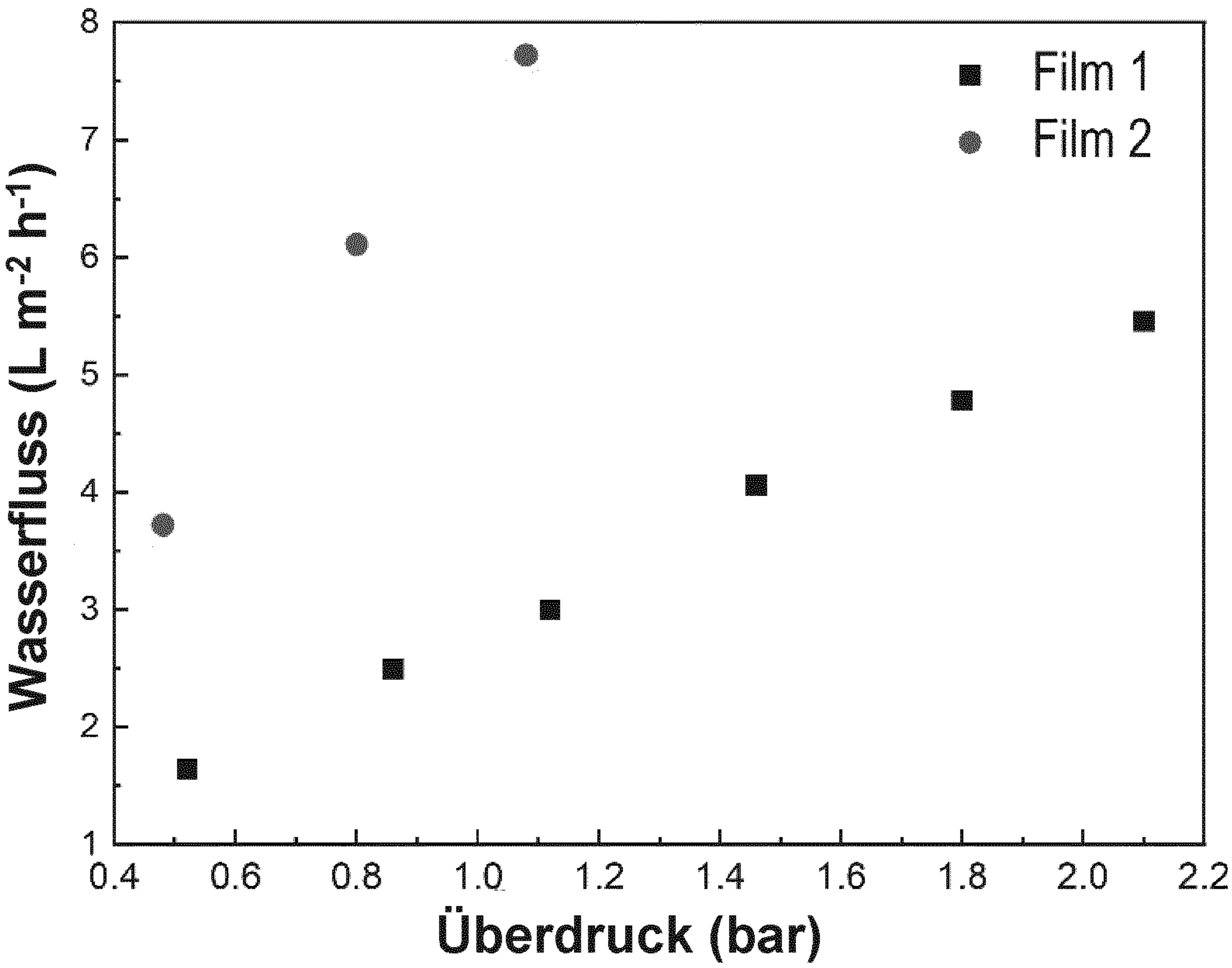


Fig. 4

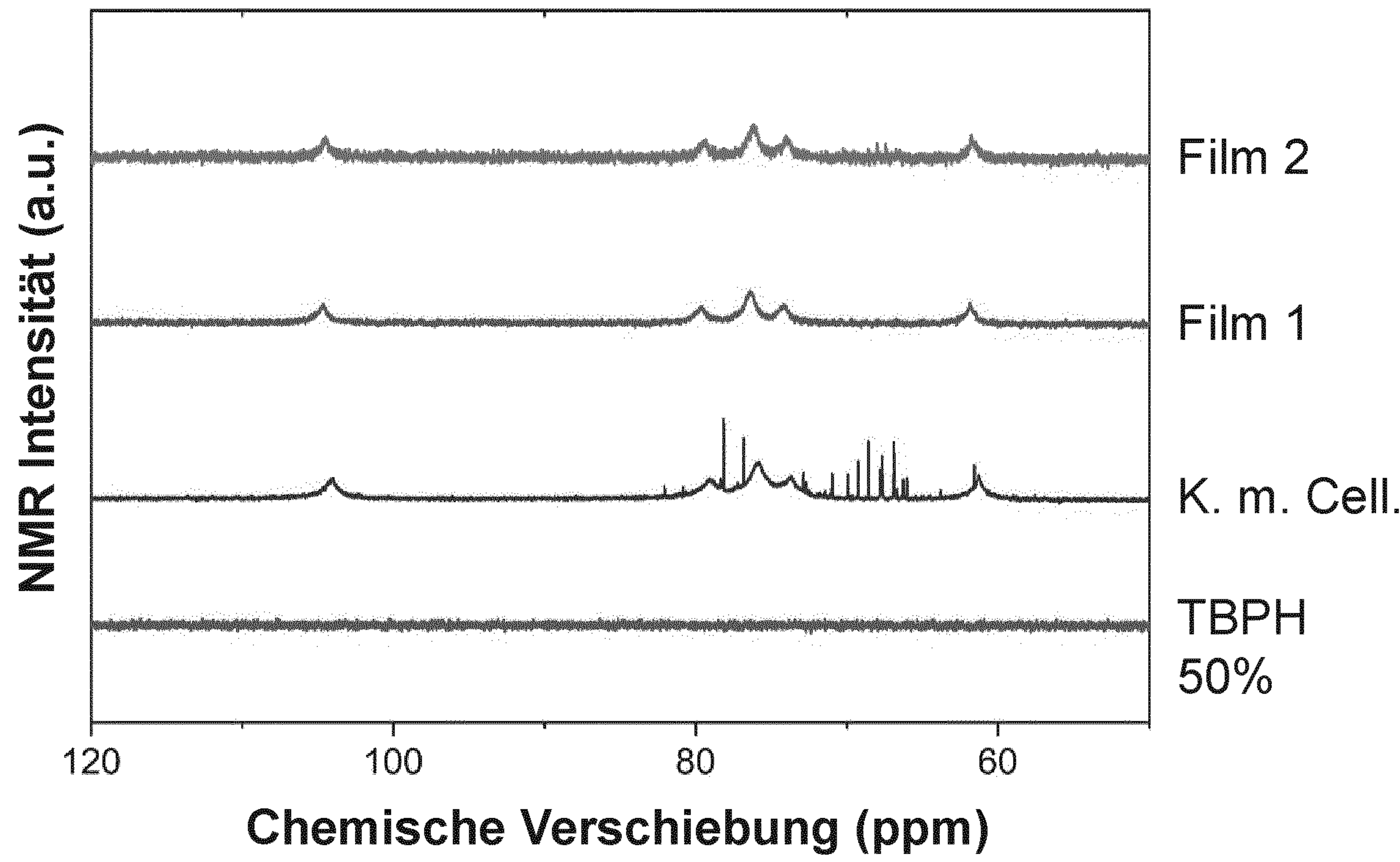


Fig. 5

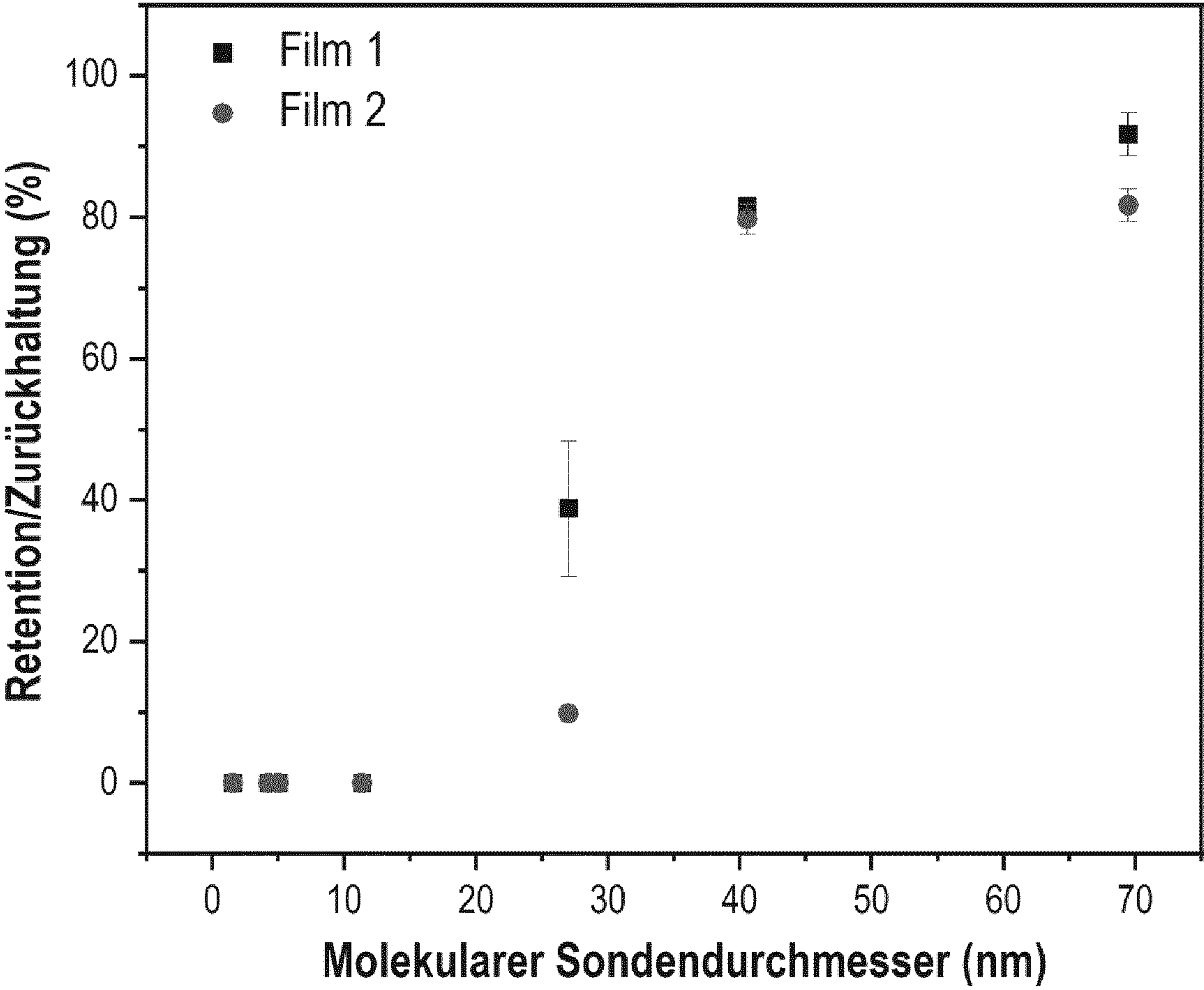


Fig. 6

7/9

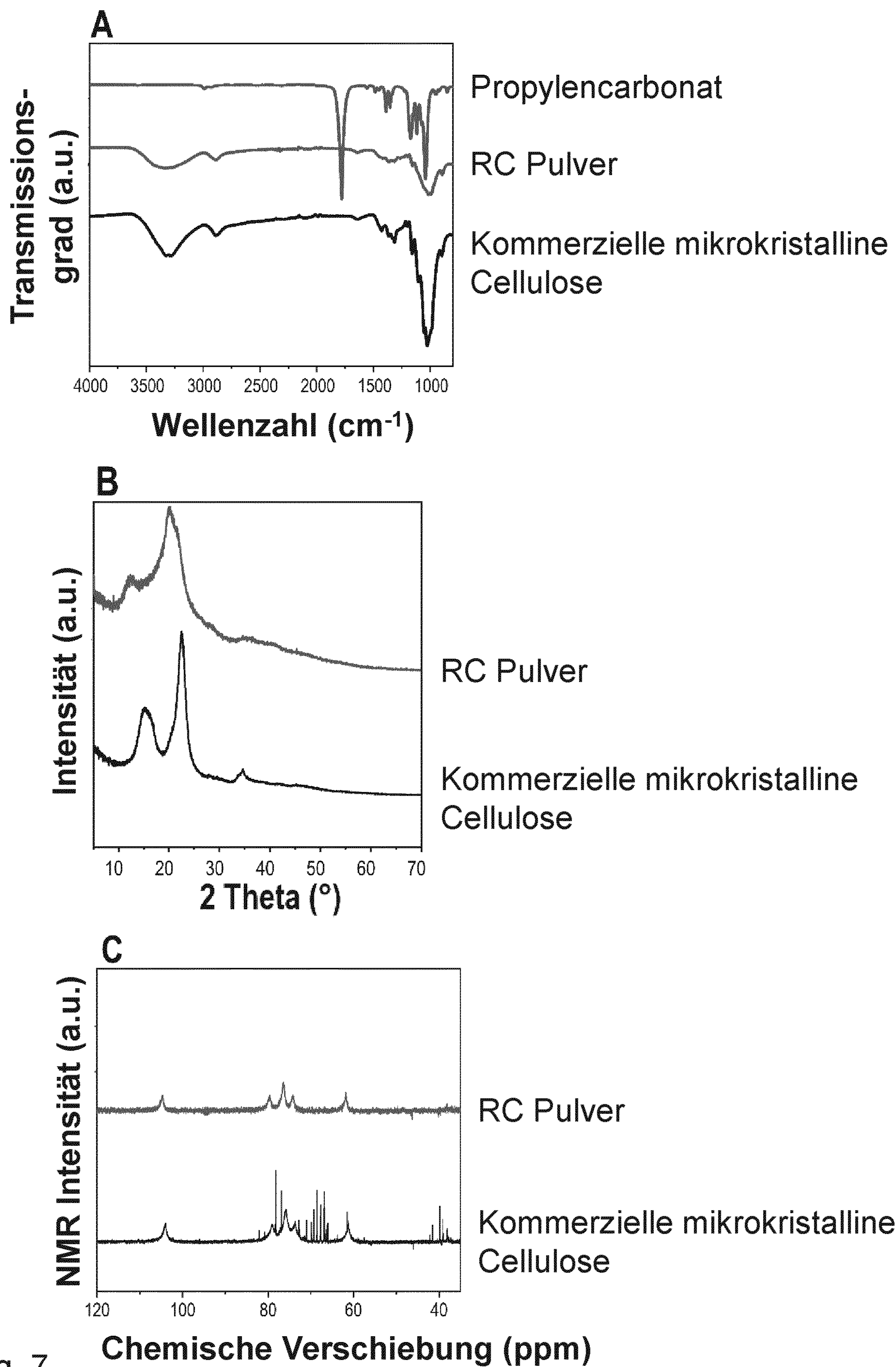


Fig. 7

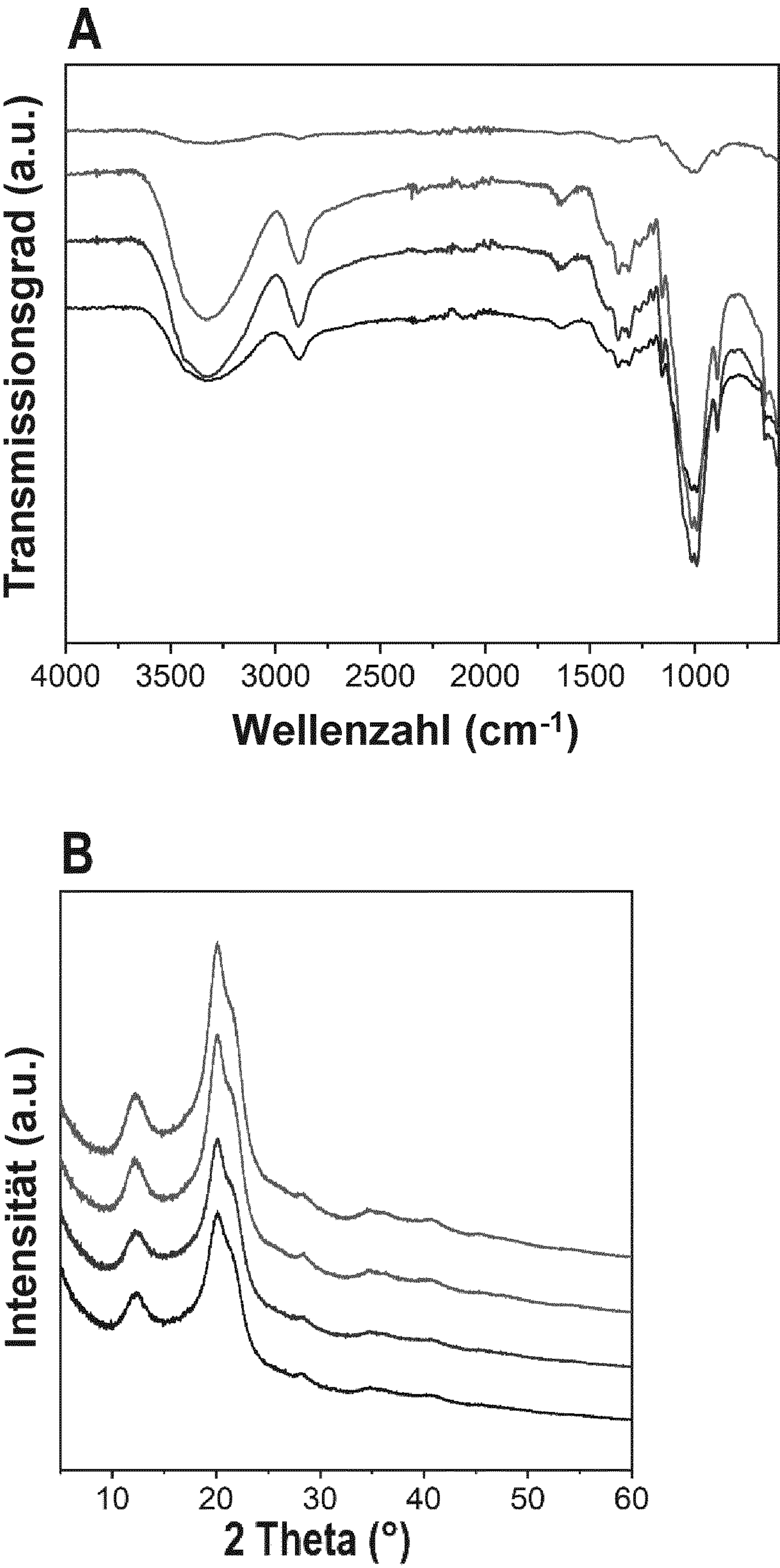


Fig. 8

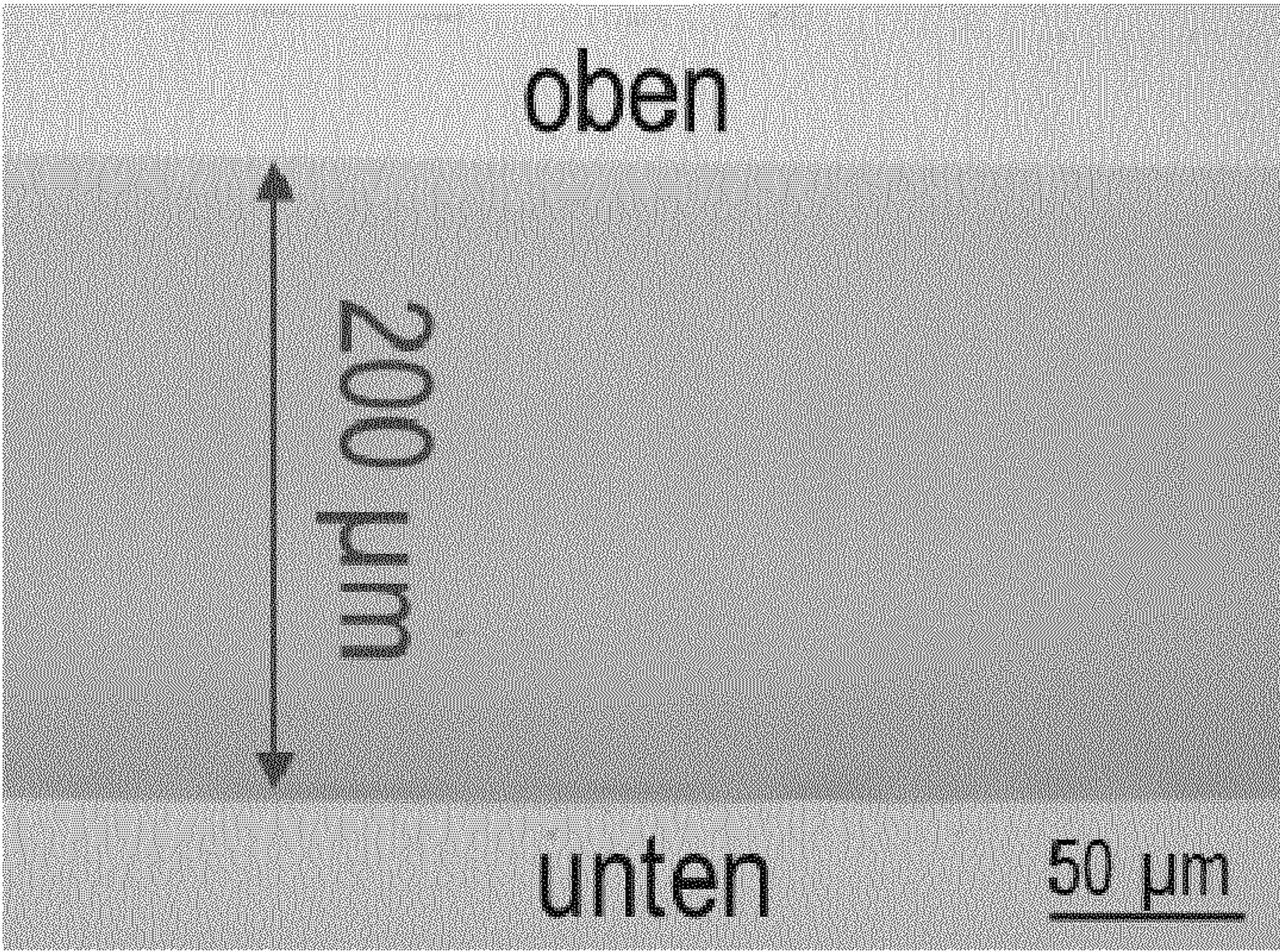


Fig. 9

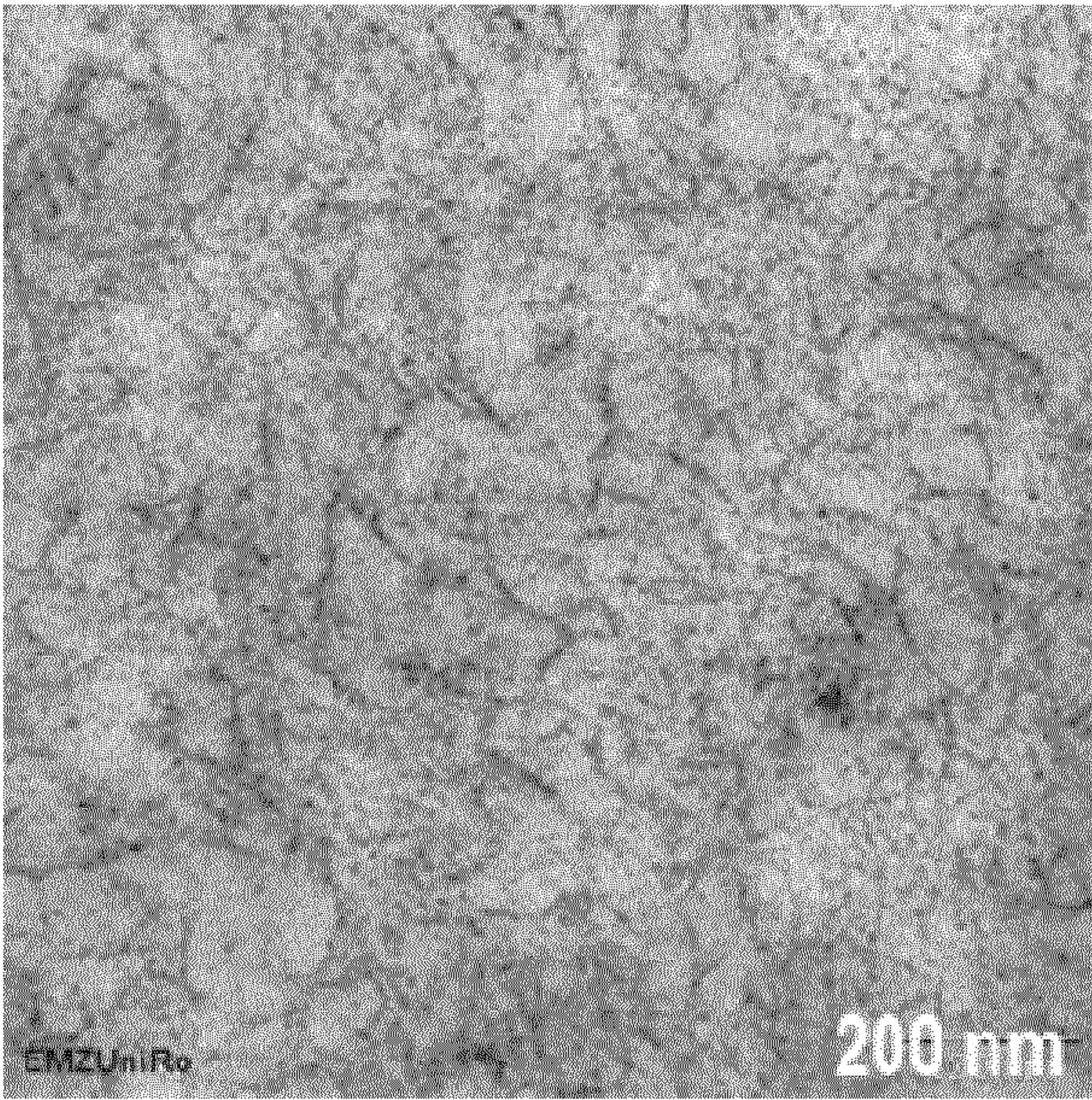


Fig. 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/087783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08B 16/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08B

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

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

EPO-Internal, BIOSIS, EMBASE, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019180321 A1 (HELSINGIN YLIOPISTO [FI]) 26 September 2019 (2019-09-26) paragraph [0007] - paragraph [0008]; example 24	1-15
X	US 5656373 A (SCARPA IOANNIS [US] ET AL) 12 August 1997 (1997-08-12) column 5,; examples 2,3	1-15
X	US 2014212670 A1 (SHIMAMOTO SHU [JP] ET AL) 31 July 2014 (2014-07-31) cited in the application paragraph [0038]; claims 27,28	1-15

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

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

Date of the actual completion of the international search 13 April 2021	Date of mailing of the international search report 06 May 2021
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016	Authorized officer Friedrich, Christof Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2020/087783

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2019180321	A1	26 September 2019	NONE			
US	5656373	A	12 August 1997	NONE			
US	2014212670	A1	31 July 2014	JP	2014144998	A	14 August 2014
				US	2014212670	A1	31 July 2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08B16/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, BIOSIS, EMBASE, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2019/180321 A1 (HELSINGIN YLIOPISTO [FI]) 26. September 2019 (2019-09-26) Absatz [0007] - Absatz [0008]; Beispiel 24 -----	1-15
X	US 5 656 373 A (SCARPA IOANNIS [US] ET AL) 12. August 1997 (1997-08-12) Spalte 5,; Beispiele 2,3 -----	1-15
X	US 2014/212670 A1 (SHIMAMOTO SHU [JP] ET AL) 31. Juli 2014 (2014-07-31) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0038]; Ansprüche 27,28 -----	1-15
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 13. April 2021		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 06/05/2021
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Friedrich, Christof

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/087783

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2019180321 A1	26-09-2019	KEINE	
US 5656373 A	12-08-1997	KEINE	
US 2014212670 A1	31-07-2014	JP 2014144998 A US 2014212670 A1	14-08-2014 31-07-2014