

(19) DANMARK



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 166028 B

(21) Patentansøgning nr.: 2933/79

(51) Int.Cl.5

C 08 G 83/00
C 08 B 37/16

(22) Indleveringsdag: 12 jul 1979

(41) Alm. tilgængelig: 14 jan 1980

(44) Fremlagt: 01 mar 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 13 jul 1978 HU CI 1845

(71) Ansøger: *CHINOIN GYOGYSZER ES VEGYESZETI TERMEKEK GYARA R.T.; 1-5; To utca; 1045 Budapest, HU

(72) Opfinder: Jozsef *Szejdi; HU, Eva *Fenyvesi; HU, Bela *Zsador; HU, Ferenc *Tuedos; HU, Sandor *Zoltan; HU

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

(54) Cyclodextrin-polyvinylalkohol-polymere og fremgangsmåde til deres fremstilling

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammen drag:

2933-79

Hidtil ukendte cyclodextrin-polyvinylalkohol-polymere, der er i stand til at danne inklusionskomplekser, fremstilles ved tværbinding af et cyclodextrin, en blanding af cyclodextriner eller carbonhydratblandinger indeholdende cyclodextriner i nærværelse af polyvinylalkohol, polyvinylacetat eller en polyvinylalkohol-polyvinylacetat-copolymer med en polyfunktional koblingsreaktant, der er i stand til at reagere med cyclodextrinerne og med de polymere, der er til stede.

Disse cyclodextrin-polyvinylalkohol-polymere kan fremstilles i form af perler, folier, fibre eller blokke, er godt kvældedygtige i vandige opløsninger, faste i kvældet tilstand, elastiske, bevarer deres oprindelige egenskaber ved gentagen anvendelse, rensning og tørring og er modstandsdygtige over for mikroorganismer. De kan danne inklusionskomplekser med komponenter fra opløsninger, gasser og dampe og er f.eks. egnede til rensning af industrispildevand og ved inklusionschromatografi.

DK 166028 B

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte cyclodextrin-polyvinylalkohol-polymere ud fra cyclodextrin, polyvinylalkohol, polyvinylacetat eller en polyvinylalkohol-acetat-copolymer (partielt hydrolyseret polyvinylacetat).

5 Sådanne polymere er i stand til at danne inklusionskomplekser, og de kan fremstilles i form af folier, fibre eller perle- og blokpolymerisater.

Cyclodextriner er ikke-reducerende, cycliske dextriner, som har en veldefineret indvendig diameter, og som er
10 i stand til at danne inklusionskomplekser. De er opbygget af D-glucoseenheder, der er forbundet med hinanden via α -1,4-bindinger. α -Cyclodextrin består af 6, β -cyclodextrin af 7 og γ -cyclodextrin af 8 α -D-glucoseenheder.

Ved omsætning med hensigtsmæssige, polyfunktionelle
15 forbindelser kan cyclodextriner omdannes til makromolekylære forbindelser, der på gunstig måde kombinerer cyclodextriners evne til kompleksdannelse med polymere forbindelsers egenskaber.

I US-patentskrift nr. 3.472.835 er der beskrevet
20 fremstilling af vanduopløselige blokcopolymerisater, idet der gås ud fra en blanding af cyclodextriner og andre bifunktionelle carbonhydrater.

I GB-patentskrift nr. 1.244.990 er der beskrevet fremstilling af cyclodextrinkondensationsprodukter ved kon-
25 densation af cyclodextrin og bifunktionelle forbindelser, såsom epichlorhydrin og bisepoxyethere. De lavmolekylære kondensationsprodukter er vandopløselige, de højmolekylære er vanduopløselige.

I NL-offentliggørelsesskrift nr. 65.05.361 er der
30 beskrevet fremstilling af inklusionsharpikser ved sammenæltning af cyclodextrin og en vanduopløselig matrix af syntetiske polymere, f.eks. polyamid, polyvinylacetat og nitrocellulose. Herved dannes der en dispersion af cyclodextrinet i matrixen; men cyclodextrinet er ikke bundet kemisk.

35 Det er velkendt, at polymere indeholdende cyclodextriner (α -, β - og γ -cyclodextriner) danner inklusionskomplek-

ser med molekyler med en hensigtsmæssig størrelse og form. Disse inklusionskomplekser fremstilles almindeligvis ud fra vandige opløsninger. På grund af deres kompleksdannelse-egenskab kan vanduopløselige cyclodextrin-polymere på fordelagtig og økonomisk måde anvendes til f.eks. ekstraktion og koncentreret af forskellige forbindelser ud fra vandige opløsninger, til stabilisering af forbindelser, der er tilbøjelige til sønderdeling, i form af inklusionskomplekser, til anvendelse ved inklusionschromatografi, til røgfiltrering samt som katalysatorer til accelerering af forskellige reaktioner. Komplekser, der er dannet med cyclodextrin-polymere, kan skilles fra deres opløsninger ved konventionel teknik, såsom filtrering eller sedimentation, og de polymere kan let regenereres og recirkuleres.

Bedst egnet til anvendelse i praksis er de let frafiltrerbare, i vand godt kvældedygtige polymermaterialer med løs struktur, eftersom hastigheden for kompleksdannelsen først og fremmest bestemmes af tilgængeligheden af de cyclodextrinringe, der er indbygget i den polymere. På den anden side bør de opkvældede materialer være faste og elastiske og have en god formbestandighed. De kendte, godt kvældedygtige cyclodextrin-polymere, der er fremstillet ved kendte metoder, har kun en ringe elasticitet og styrke, hvilket begrænser deres anvendelsesområde stærkt. Disse kendte polymere er f.eks. ikke egnede til fremstilling af folier og fibre.

Den foreliggende opfindelse har til formål at tilvejebringe cyclodextrin-polyvinylalkohol-polymere, som ikke har de omtalte ulemper, som kan fremstilles i form af folier, fibre, perle- eller blokpolymerisater, som er godt kvældedygtige i vandige opløsninger, men som også i opkvældet tilstand er faste, elastiske og har en god formbestandighed, som er kemisk stabile og bevarer deres oprindelige egenskaber efter gentagen anvendelse, rensning og tørring, som er modstandsdygtige over for mikroorganismer, og som på grund af ovenstående egenskaber kan anvendes mere fordelagtigt til

inklusionskompleksdannelse end kendte cyclodextrin-polymere.

Ifølge opfindelsen er dette formål opnået med de her omhandlede cyclodextrin-polyvinylalkohol-polymere ud fra cyclodextrin, polyvinylalkohol, polyvinylacetat eller en
5 polyvinylalkohol-acetat-copolymer (partielt hydrolyseret polyvinylacetat), hvilke polymere er ejendommelige ved, at cyclodextrinkomponenten er forbundet med de andre polymere ved hjælp af en bifunktionel epoxyforbindelse som tværbindingsmiddel.

10 De her omhandlede cyclodextrin-polyvinylalkohol-polymere har den til dannelse af inklusionskomplekser nødvendige, gode kvæledeevne, og de har tillige en så høj styrke og er så elastiske, at de også kan anvendes i form af folier eller fibre, hvilket udvider deres anvendelsesområde ved dannelse
15 af inklusionskomplekser.

Denne overraskende forøgelse af styrkeegenskaberne hos de her omhandlede cyclodextrin-polyvinylalkohol-polymere tilskrives, at polyvinylalkoholmolekylet bygges ind i den af cyclodextrin og en bifunktionel epoxyforbindelse dannede
20 cyclodextrinpolymer. Det karakteristiske træk ved de her omhandlede cyclodextrinpolymere består i, at cyclodextrinringene er bundet til et polyvinylalkoholskelet via oxalkylkæder.

Den foreliggende opfindelse angår tillige en frem-
25 gangsmåde til fremstilling af de her omhandlede cyclodextrin-polyvinylalkohol-polymere, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at man i vandigt-alkalisk medium og i nærværelse af polyvinylalkohol, polyvinylacetat eller en polyvinylalkohol-polyvinylacetat-copolymer som polyvinylalkohol-
30 komponent omsætter et cyclodextrin med en bifunktionel epoxy- eller diepoxyforbindelse som tværbindingsmiddel.

Som cyclodextrinkomponent kan der anvendes α -, β - eller γ -cyclodextrin hver for sig eller som en blanding af forskellige cyclodextriner eller i blanding med carbonhydrater,
35 eventuelt som de derudfra fremstillede, vandopløselige polymere.

Foretrukne repræsentanter for de bifunktionelle epoxy- eller diepoxyforbindelser er epichlorhydrin eller ethylenglycoldiepoxyether.

Hvad enten der anvendes epoxy- eller diepoxyforbindelser ved omsætningen i den vandige, alkaliske opløsning, kan epoxygrupperne via de ved hydrolysen dannede hydroxygrupper først reagere med yderligere epichlorhydrin- eller diepoxymolekyler, før de reagerer med cyclodextrin- og/eller polyvinylalkoholmolekyler. Som følge heraf kan også forbindelseskæderne (tværbindingerne) cyclodextrin-cyclodextrin, cyclodextrin-polyvinylalkohol og polyvinylalkohol-polyvinylalkohol have forskellig længde.

Afhængigt af reaktionsparametrene og den anvendte teknik kan de her omhandlede cyclodextrin-polyvinylalkohol-polymere fremstilles som folier, fibre, perle- eller blokpolymerisater. I denne forbindelse er polymerisationsgraden helt indifferent, eftersom tværbindingerne i hver enkelt tilfælde udgår fra et enkelt molekyle.

Perlepolymerisater fremstilles hensigtsmæssigt i suspension, dvs. i et tofasesystem. Som sammenhængende dispergeringsfase kan der anvendes et opløsningsmiddel, der er begrænset blandbart med reaktionsmediet, fortrinsvis et carbonhydrid, såsom toluen, eller en opløsning af et emulgeringsmiddel, fortrinsvis polyvinylacetat (PVAc). Som reaktionsmedium, dvs. den dispergerede fase, anvendes en opløsning i et polært opløsningsmiddel, fortrinsvis vand, af cyclodextrin (α -, β - eller γ -cyclodextrin) eller en ud fra cyclodextrin og et carbonhydrat fremstillet, vandopløselig polymer (GB-patentskrift nr. 1.244.990), hvilken opløsning indeholder 0,1 - 10% polyvinylalkohol eller en polyvinylalkohol-acetat-copolymer og et alkali som katalysator.

Koncentrationen af alkali afhænger af den anvendte tværbindingsreaktant (den bifunktionelle epoxyforbindelse). Hvis der f.eks. anvendes epichlorhydrin, er koncentrationen deraf fortrinsvis 10 - 20%, medens mængden ved anvendelse af ethylenglycoldiepoxypropylether fortrinsvis ligger mellem 2 og 4%.

Ved udøvelse af fremgangsmåden dispergeres reaktionsmiddelopløsningen i dispersionsmediet under omrøring og under sådanne betingelser, at der opnås en suspension med den ønskede dispergerbarhedsgrad. Dernæst sættes den bifunktionelle epoxyforbindelse til systemet på én gang eller gradvis i løbet af et i forvejen fastsat tidsrum, og reaktionen gennemføres under hensigtsmæssige betingelser under stadig omrøring.

Når forholdet mellem cyclodextrin og bifunktionel epoxyforbindelse varieres mellem 1:3 og 1:10, kan der fremstilles et produkt, der har den ønskede styrke, formbestandighed og en regelmæssig kugleform. Når reaktionen slutter, sætter produktet sig som et bundfald. Det vaskes dernæst hensigtsmæssigt med opløsningsmidler og tørres dernæst. Hvis den sammenhængende dispersionsfase indeholder polyvinylacetat, indbygges der polyvinylalkohol i produktet, også selv om reaktionsmediet ikke indeholder nogen polyvinylalkohol. Dette kan forklares ved det forhold, at polyvinylacetat hydrolyseres under reaktionsbetingelserne, og hydrolyseproduktet opløses i den polære fase. Cyclodextrinkoncentrationen i det cyclodextrin-polyvinylalkohol-perlepolymerisat, der er fremstillet på ovenstående måde, kan være så høj som 50-70%, og dets vandoptagelsesevne kan varieres mellem 1 og 5 g vand pr. g harpiks.

Det således fremstillede perlepolymerisat ifølge opfindelsen er især egnet til dannelse af inklusionskomplekser med egnede komponenter i opløsninger, gasser eller dampe, til rensning af industrispildevand og til anvendelse ved inklusionschromatografi.

Perlepolymerisatet ifølge opfindelsen kan anvendes som filterindsats i filtercigaretter eller som søjlefyld til adskillelse af aminosyrer, desuden til fjernelse af spor af benzen og chloroform fra vandige opløsninger og især til fjernelse af p-cresol og O,O-dimethyl-1-hydroxy-2,2,2-trichlorethylphosphat fra spildevand.

Når de her omhandlede cyclodextrin-polyvinylalkohol-

polymere skal fremstilles i form af en folie, er det hensigtsmæssigt, at en sådan mængde cyclodextrinkomponent (α -, β - eller γ -cyclodextrin eller en blanding af cyclodextrin-homologe eller ud fra en cyclodextrin-carbonhydratblanding fremstillet, vandopløselig polymer (GB-patentskrift nr. 1.244.990)) opløses i et polært opløsningsmiddel indeholdende 5 - 15% polyvinylalkohol, fortrinsvis i en alkalisk-vandig opløsning, at der opnås en cyclodextrinkoncentration på 30-40%.

10 Til den fremkomne opløsning sættes et ringe overskud af den bifunktionelt epoxyforbindelse, og blandingen får lov at henstå til initiering af reaktionen. Hvis opløsningen hældes ud på en flad overflade til fuldstændig reaktion, opnås som slutprodukt en folie, som dernæst vaskes og tørres.

15 De cyclodextrin-polyvinylalkoholfolier, der er fremstillet på denne måde, kvælder op i polære opløsningsmidler, især i vand, er elastiske i opkvældet tilstand, er bøjelige og knækker ikke. Sådanne cyclodextrin-polyvinylalkohol-folier kan endog indeholde op til 40 - 50% cyclodextrin, og de

20 danner let inklusionskomplekser i opløsninger.

I form af fibre kan de her omhandlede cyclodextrin-polyvinylalkohol-polymere fremstilles på to måder, nemlig som angivet i den kendetegnende del af krav 6.

Ved den første af disse metoder følges den fremgangsmåde, der er beskrevet for fremstillingen af folier, dog med den forskel, at den viskose opløsning ikke udstøbes til en folie på en flad overflade, men i stedet indføres i et fældebad, hvor fibrene trækkes. Som fældebad anvendes en mættet opløsning af natriumsulfat. Ved den anden metode

25 indføres en opløsning indeholdende polyvinylalkohol og den bifunktionelle epoxyforbindelse i et fældebad, der også indeholder cyclodextrinkomponenten (α -, β - eller γ -cyclodextrin eller en blanding af cyclodextrin-homologe eller en ud fra en cyclodextrin-carbonhydratblanding fremstillet, vand-

30 opløselig polymer (GB-patentskrift nr. 1.244.990)).

Uafhængigt af den anvendte metode er polyvinylalkohol-

koncentrationen i opløsningen fortrinsvis 15 - 17%. Det fremkomne produkt vaskes og underkastes dernæst varmebehandling. Der opnås fleksible, godt kvældedygtige fibre, der indeholder 5 - 15% cyclodextrin og er i stand til at danne
5 inklusionskomplekser ud fra opløsninger.

Til fremstilling af blokpolymerisater kan der gås ud fra forskellige opløsninger, som indeholder polyvinylalkoholkomponenten, cyclodextrinkomponenten (α -, β - eller γ -cyclodextrin, en blanding af cyclodextriner eller en ud fra en
10 blanding af cyclodextrin og carbonhydrater fremstillet, vandopløselig polymer (GB-patentskrift nr. 1.244.990)) samt en bifunktionel epoxyforbindelse. Det fremkomne slutprodukt vaskes, tørres og pulveriseres til sidst. Derved fås et pulver, hvis opkvældningsgrad kan varieres inden for vide
15 grænser i afhængighed af forholdet mellem de omtalte komponenter, som har en høj specifik overflade og en god filterbarhed, og som er let at håndtere. Dette pulver er egnet til dannelse af inklusionskomplekser ud fra opløsninger, gasser eller dampe.

20 Yderligere detaljer ved opfindelsen illustreres ved hjælp af nedenstående eksempler.

Eksempel 1

I en reaktor, hvis temperatur holdes på 80°C ved
25 hjælp af en termostat, fyldes 25 ml af en 6%'s opløsning af polyvinylacetat i toluen. 4 g (0,0035 mol) β -cyclodextrin opløses i 6 ml 1 N natriumhydroxidopløsning, og den fremkomne opløsning sættes til toluenfasen under kraftig omrøring. Omrøringen fortsættes i ca. 30 minutter, hvorefter 4 ml
30 (4,5 g, 0,026 mol) ethylenglycoldiepoxypropylether tilsættes. Omrøringen fortsættes i yderligere 3,5 time ved 80°C, hvorefter blandingen afkøles til stuetemperatur, fortyndes med 50 ml toluen og henstår i reaktoren. Toluenfasen dekanteres fra de sedimenterede korn, som suspenderes i endnu en portion
35 toluen og får lov at bundfældes. Toluenet fradekanteres. Dernæst vaskes produktet med acetone tre på hinanden følgende

gange efterfulgt af vask til neutral reaktion med vand.

Det fremkomne perlepolymerisat dehydratiseres dernæst med en blanding af acetone og vand af voksende styrke, og den får lov at henstå i acetone i mindst 2 timer. Dernæst
5 tørres den i en ekssikator ved 105°C i 3 timer. Der opnås 6 g polymert produkt indeholdende 45% cyclodextrin og 0,8% polyvinylalkohol. Vandoptagelsen (kvældeevnen) af produktet er 2 g vand pr. g tør gel. Den kvældede gels specifikke volumen er 6 ml/g.

10 Produktet karakteriseres ved analytiske metoder, der er specielt udviklet til karakteriseringen af cyclodextrin-polyvinylalkohol-polymere, først og fremmest en mikroskopisk undersøgelse, kvantitativ analyse af henholdsvis cyclodextrin- og polyvinylalkoholindholdet, måling af vandoptagelse-
15 sesevnen og det specifikke volumen af den opkvældede gel.

Kornstørrelsesfordelingen af det perlepolymerisat, der er fremstillet som ovenfor beskrevet bestemmes i tør tilstand. Den gennemsnitlige størrelse på basis af antallet
20 af partikler er 53 μm , medens gennemsnitsstørrelsen på basis af kornvoluminet er 67 μm . Produktet får lov at kvælde op i 1 dag. I opkvældet tilstand er den gennemsnitlige kornstørrelse på basis af antallet af korn 85 μm , medens den er 107 μm på basis af kornvoluminet. Polymerprøven tørres dernæst
25 flere gange efter hverandre og får lov at kvælde op flere på hinanden følgende gange, og den gennemsnitlige kornstørrelse bestemmes efter hver tørring/opkvældning. Kornstørrelsesfordelingen har ikke ændret sig efter den 10. tørring/opkvældning, hvor den gennemsnitlige kornstørrelse på basis
30 af antallet af korn er 53 μm for et tørt produkt og 84 μm for et opkvældet produkt, medens de tilsvarende værdier på basis af partikelvoluminet beløber sig til 56 μm for den tørre polymer og til 107 μm for den opkvældede polymer.

Ud fra ovenstående forsøg kan den konklusion drages,
35 at de her omhandlede cyclodextrin-polyvinylalkohol-polymere kan anvendes og regenereres gentagne gange, kornene smuldrer

ikke og deformeres ikke, end ikke efter en langvarig belastning.

Eksempel 2

- 5 På den i eksempel 1 beskrevne måde, dog med den forskel, at der i reaktoren fyldes 18 ml toluen indeholdende 2% polyvinylacetat, og at tværbindingen gennemføres med 3 ml (3,5 g, 0,038 mol) epichlorhydrin i 6 ml af en 25%'s natriumhydroxidopløsning, fremstilles et perlepolymerisat, 10 der indeholder 50% cyclodextrin og 2% polyvinylalkohol, og som har en vandoptagelsesevne på 3 g vand pr. g gel. Det specifikke volumen af den opkvældede gel er 8 ml/g.

Eksempel 3

- 15 På den i eksempel 1 beskrevne måde, dog med den forskel, at der anvendes 1 g (0,0009 mol) β -cyclodextrin opløst i 5 ml 1 N natriumhydroxidopløsning, som desuden indeholder 0,25 g polyvinylalkohol, og at 1,5 ml (1,69 g, 0,010 mol) ethylenglycoldiepoxypropylether sættes til blandingen. Derved 20 fås et produkt indeholdende 40% cyclodextrin og 15% polyvinylalkohol. Produktets vandoptagelsesevne er 5 g vand pr. g gel, og den opkvældede gels volumen er 20 ml/g.

Eksempel 4

- 25 På den i eksempel 1 beskrevne måde, dog med den forskel, at der anvendes 4 g (0,0031 mol) γ -cyclodextrin, fås et perlepolymerisat indeholdende 50% γ -cyclodextrin og 0,5% polyvinylalkohol. Produktets vandoptagelsesevne beløber sig til 2,5 g vand/g gel, og den opkvældede gels specifikke 30 volumen er 7 ml/g.

Eksempel 5

- 1 g (0,0009 mol) β -cyclodextrin opløses i 2 ml 1 N natriumhydroxidopløsning ved 80°C under omrøring, denne 35 opløsning blandes med 5 ml af en 10%'s vandig polyvinylalkoholopløsning, og til denne opløsning sættes 1 ml (1,12 g,

0,0064 mol) ethylenglycoldiepoxypropylether. Blandingen hældes ud på en flad overflade, før den størkner. Den får lov at henstå ved stuetemperatur 1 dag, og den fremkomne folie skylles i vand flere på hinanden følgende gange og lufttørres. Det fremkomne produkt indeholder 40% β -cyclodextrin, og dets vandoptagelsesevne er 4 g vand pr. g tør polymer.

Eksempel 6

10 Under omrøring og opvarmning opløses 15 g polyvinylalkohol og 3 g β -cyclodextrin og 3 g ethylenglycoldiepoxypropylether i 100 ml 1 N natriumhydroxidopløsning, den fremkomne reaktionsblanding opvarmes til 80°C, og før blandingen gelatinerer, ledes den til et fældebad indeholdende 20% natriumsulfat, hvorfra der trækkes fibre. Produktet indeholder 6% cyclodextrin.

Eksempel 7

15 15 g polyvinylalkohol opløses i 80 ml vand ved 70°C, 5 g ethylenglycoldiepoxypropylether blandes med den derved fremkomne opløsning, og den derved fremkomne reaktionsblanding ledes til et fældebad ved 30°C. Badet indeholder 200 g natriumsulfat, 100 g vandopløselig β -cyclodextrinpolymer og 20 g natriumhydroxid opløst i 670 ml vand. Fiberen får lov at henstå i badet i 5 minutter, hvorefter den varmebehandles ved 105°C, vaskes og tørres. Det fremkomne fiberprodukt indeholder 13% cyclodextrin.

Eksempel 8

30 Til 4 g vandig opløsning indeholdende 13,2% polyvinylalkohol sættes 15 ml 1 N (0,015 mol) natriumhydroxidopløsning, og i den fremkomne reaktionsblanding opløses 11,5 g (0,010 mol) β -cyclodextrin. Blandingen opvarmes dernæst til 80°C, og 10 ml (11,2 g, 0,064 mol) ethylenglycoldiepoxypropylether tilsættes under omrøring. Reaktionsblandingen holdes ved 80°C i yderligere 20 minutter, afkøles til stuetemperatur

og får lov at henstå i 3 timer. Dernæst suspenderes reaktionsblandingen i 100 ml vand, suspensionen tritureres, og vandet afdekanteres. Den polymere vaskes med to 100 ml portioner vand. Dehydratisering gennemføres som beskrevet i eksempel 1 under anvendelse af blandinger af acetone og vand med stigende koncentration. Produktet tørres ved 105°C. Der fås 21 g produkt, der indeholder 47% cyclodextrin og 4,5% polyvinylalkohol. Produktets vandoptagelsesevne er 2,2 g vand pr. g tør polymer, og det opkvældede produkts specifikke volumen er 5,2 ml pr. g.

Anvendelseseksempel 1

I cigaretrør, der er forsynet med et filter fyldt med de perlepolymerisater, der er fremstillet ifølge eksempel 1 eller 4, absorberes de skadelige komponenter i røgen i stor udstrækning. Dette er påvist ved en chloroformekstraktion af filteret, hvorefter der i ekstrakten kan påvises en signifikant mængde nicotin og andre skadelige komponenter fra cigaretrøg.

20

Anvendelseseksempel 2

En kolonne på 1,6 x 40 cm fyldes med det perlepolymerisat, der er fremstillet ifølge eksempel 1, og en blanding af 3 mg alanin, 0,2 mg tyrosin·HCl og 0,3 mg tryptophan ledes derigennem. Der gennemføres eluering med en fortyndet saltsyreopløsning i en mængde på 40 ml/time. For aminosyrerne opnås følgende tilbageholdelsesværdier:

$[V_e/V_t]$: tryptophan = 2,00, tyrosin·HCl = 1,20, alanin = 0,73.

30

Anvendelseseksempel 3

Ved hjælp af den i anvendelseseksempel 2 beskrevne søjle underkastes en blanding af 3 mg af en aminosyreblending (glycin, alanin, valin, leucin, isoleucin, serin, threonin, cystein, methionin, asparaginsyre, glutaminsyre, lysin, arginin, histidin, prolin og hydroxyprolin), 0,1 mg phenyl-

amin og 0,3 mg tryptophan søjlechromatografi. Elueringen gennemføres med destilleret vand i en mængde på 40 ml/time. For aminosyrerne opnås følgende tilbageholdelsesværdier: $[V_e/V_t]$: tryptophan = 2,40, phenylalanin = 1,10, blanding af aliphatiske aminosyrer = 0,73.

Anvendelseseksempel 4

Til 50 ml af en mættet vandig opløsning af henholdsvis chloroform og benzen sættes 1 g af det β -cyclodextrin-polyvinylalkohol-perlepolymerisat, der er fremstillet ifølge eksempel 1. Fra de fortyndede vandige opløsninger absorberer polymerisatet 50% af det tilstedeværende benzen og 60% af det tilstedeværende chloroform på 1 time ved stuetemperatur. Dette viser, at polymerisatet er egnet til fjernelse af spor af chloroform og benzen fra vandige opløsninger.

Anvendelseseksempel 5

En kolonne på 1,2 x 20 cm fyldes med et perlepolymerisat, der er fremstillet ifølge eksempel 1, og 50 ml vand, der indeholder 0,07% benzen, ledes igennem den i en mængde på 40 ml/time. Det vand, der forlader kolonnen, er benzenfrit. Det benzen, der er bundet i komplekset, fjernes ved opvarmning. Den polymere kan regenereres og anvendes gentagne gange.

25

Anvendelseseksempel 6

Gennem en kolonne ifølge anvendelseseksempel 5 ledes 50 ml 0,3%'s vandig p-cresolopløsning. Det vand, der forlader kolonnen, indeholder ikke p-cresol.

30

Anvendelseseksempel 7

Når der gås frem på den i anvendelseseksempel 5 beskrevne måde, idet der dog gennem kolonnen ledes 25 ml vand, som indeholder 0,0-dimethyl-1-hydroxy-2,2,2-trichlorethylphosphonat som urenhed, kan vandet renses for ovennævnte urenhed i et enkelt trin.

35

P A T E N T K R A V.

1. Cyclodextrin-polyvinylalkohol-polymere ud fra cyclodextrin, polyvinylalkohol, polyvinylacetat eller en polyvinylalkohol-acetat-copolymer (partielt hydrolyseret polyvinylacetat), k e n d e t e g n e t ved, at at cyclo-
5 dextrinkomponenten er forbundet med de andre polymere ved hjælp af en bifunktionel epoxyforbindelse som tværbindingsmiddel.

2. Fremgangsmåde til fremstilling af cyclodextrin-
10 -polyvinylalkohol-polymere ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man i vandigt-alkalisk medium og i nærværelse af polyvinylalkohol, polyvinylacetat eller en polyvinylalkohol-polyvinylacetat-copolymer som polyvinylalkoholkomponent omsætter et cyclodextrin med en bifunktionel epoxy- eller
15 diepoxyforbindelse som tværbindingsmiddel.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at man som cyclodextrinkomponent anvender α -, β - eller γ -cyclodextrin, en blanding af cyclodextriner, en cyclodextrinholdig carbonhydratblanding eller derudfra frem-
20 stillede, vandopløselige polymere.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 2 eller 3, k e n d e t e g n e t ved, at man som bifunktionel epoxyforbindelse anvender epichlorhydrin eller ethylenglycoldiepoxypropyl-
ether.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 3 eller 4, k e n d e t e g n e t ved, at man til fremstilling af cyclodextrin-
-polyvinylalkohol-polymerisatet i form af et perlepolymerisat som polyvinylalkoholkomponent anvender polyvinylacetat eller
partielt hydrolyseret polyvinylacetat opløst i et med vand
30 begrænset blandbart opløsningsmiddel, og at man gennemfører tværbindingsreaktionen i et tofasesystem.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 3 eller 4, k e n d e t e g n e t ved, at man til fremstilling af cyclodextrin-
-polyvinylalkohol-polymerisatet i form af fibre enten

35 a) i et fældebad af mættet natriumsulfatopløsning overfører en alkalisk-vandig opløsning, som indeholder cyclo-

dextrinkomponenten, polyvinylalkoholkomponenten og den bifunktionelle epoxyforbindelse, i en fiber, eller

b) i et fældebad, som indeholder natriumsulfat og cyclodextrinkomponenten, overfører en opløsning, som indeholder polyvinylalkoholkomponenten, og den bifunktionelle epoxyforbindelse, i en fiber.