

(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
27. August 2009 (27.08.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/103681 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08J 5/18 (2006.01) *C08K 5/21* (2006.01)
C08B 1/00 (2006.01) *C08L 1/02* (2006.01)
C08B 16/00 (2006.01) *C09K 8/60* (2006.01)
C08J 3/09 (2006.01) *C09D 101/02* (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01) *C09J 101/02* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/051792

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Februar 2009 (16.02.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08101891.3 22. Februar 2008 (22.02.2008) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **CHAMP, Simon** [GB/
DE]; Luitpoldstr. 114 b, 67063 Ludwigshafen (DE).
CHAPMAN, Robert [GB/AU]; 152 Old Castle Hill Rd,
Castle Hill, New South Wales 2154 (AU).

(74) Anwalt: **FITZNER, Uwe**; Hauser Ring 10, 40878 Ratingen (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (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, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SOLID MATERIALS ON THE BASIS OF SYNTHETIC POLYMERS AND/OR BIOPOLYMERS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG FESTER MATERIALIEN AUF DER BASIS VON SYNTHETISCHEN POLYMEREN UND/ODER BIOPOLYMEREN UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing solid materials on the basis of synthetic polymers and biopolymers (A) by: (1) the solubilisation of (A) or of (A) and an additive (B) in a non-aqueous chaotropic liquid (C), (2) contacting of the solution or dispersion obtained (AC) or (ABC) with a liquid (D1), which is miscible with (C), in which however (A) is insoluble, to produce a phase (E) containing (A), (C) and (D1) and optionally (B) and a liquid phase (F) containing (C) and (D1), (3) optional separation of (E) from (F), (4) removal of (C) from (E) with the aid of (D1), to produce a gel (G) on the basis of (A), (5) impregnation of (G) with a liquid (D2) which is miscible with (C) and (D1) and in which at least (A) is insoluble and has a higher volatility than (D1), and (6) removal of (D1) and (D2) from (G) by evaporation. The invention also relates to the use of said materials.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung fester Materialien auf der Basis von synthetischen Polymeren und Biopolymeren (A) durch: (1) Solubilisierung von (A) oder von (A) und einem Zusatzstoff (B) in einer wasserfreien chaotropen Flüssigkeit (C), (2) Kontaktieren der erhaltenen Lösung oder Dispersion (AC) oder (ABC) mit einer Flüssigkeit (D1), die mit (C) mischbar ist, worin jedoch (A) unlöslich ist, wodurch eine Phase (E), die (A), (C) und (D1) sowie gegebenenfalls (B) enthält, und eine flüssige Phase (F), die (C) und (D1) enthält, resultieren, (3) gegebenenfalls Abtrennung von (E) von (F), (4) Entfernen von (C) aus (E) mithilfe von (D1), wodurch ein Gel (G) auf der Basis von (A) resultiert, (5) Tränken von (G) mit einer Flüssigkeit (D2), die mit (C) und (D1) mischbar ist, worin jedoch zumindest (A) unlöslich ist, und die eine höhere Flüchtigkeit als (D1) aufweist, und (6) Entfernen von (D1) und (D2) aus (G) durch Verdampfen; sowie deren Verwendung.

WO 2009/103681 A1

Verfahren zur Herstellung fester Materialien auf der Basis von synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren und ihre Verwendung

Gebiet der Erfindung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung fester Materialien auf der Basis von synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der nach dem neuen Verfahren hergestellten festen Materialien auf der Basis von synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren.

10

Stand der Technik

Die Herstellung fester Materialien auf der Basis von Polysacchariden, die gegebenenfalls noch Zusatzstoffe enthalten, mithilfe chaotroper Flüssigkeiten, insbesondere ionische
15 Flüssigkeiten, ist aus den internationalen und US-Patentanmeldungen sowie den US-Patenten WO03/029329 A2, US 2003/0157351 A1, WO 2004/084627 A2, US 2004/0038031 A1, US 6,824,599, US 6,808,557, US 2004/0006774 A1, WO 2007/057235 A2 und WO 2007/085624 A1 bekannt.

20 Bei diesen bekannten Verfahren wird ein Polysaccharid, insbesondere Cellulose, gegebenenfalls zusammen mit Zusatzstoffen in einer ionischen Flüssigkeit aufgelöst. Anschließend wird die Lösung in ein flüssiges Medium eingebracht, das mit der ionischen Flüssigkeit mischbar ist, das aber das Polysaccharid nicht zu lösen vermag. Dadurch wird das Polysaccharid wieder regeneriert. Geeignete flüssige Medien enthalten Wasser,
25 Alkohole, Nitrile, Ether oder Ketone oder bestehen aus hieraus. Vorzugsweise wird Wasser verwendet, weil dann auf die Verwendung leichtflüchtiger organischer Lösemittel verzichtet werden kann. Üblicherweise fällt das regenerierte Polysaccharid in der Form eines Gels an. Bei der Trocknung schrumpft aber das regenerierte Polysaccharid-Gel sehr stark, was insbesondere bei der Herstellung von Filmen ein schwer wiegender Nachteil
30 ist.

Diese Nachteile treten aber nicht nur bei der Herstellung von Filmen, sondern auch bei der Herstellung von regeneriertem Polysaccharid in anderen dreidimensionalen Formen auf. So erschweren sie die gezielte und reproduzierbare Herstellung von Pulverpartikeln
35 auf der Basis von regeneriertem Polysaccharid, so dass die Pulverpartikel für zahlreiche Anwendungen aus technischen und wirtschaftlichen Gründen nicht in Betracht kommen.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2004/083286 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Filmen aus Cellulose und dem wasserlöslichen Polysaccharid Xylan bekannt. Die Filme werden nur unter Verwendung von Wasser hergestellt. Die Filme
5 können Weichmacher wie Wasser, Zucker, Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Glycerin oder Harnstoff enthalten. Aus der internationalen Patentanmeldung gehen keine Anregungen oder Hinweise darauf hervor, wie die Nachteile der bekannten Verfahren, bei denen ionische Flüssigkeiten eingesetzt werden, vermieden werden könnten.

10 Aus der amerikanischen Patentanmeldung US 2006/0151170 A1 geht ein Verfahren zur Stimulierung von Erdöl- und Erdgasquellen hervor. Bei diesem Verfahren wird ein verdicktes flüssiges Medium, das deformierbare Partikel in der Form von Kugeln, Zylindern, Würfeln, Stäben, Kegeln oder unregelmäßigen Formen eines
15 Teilchendurchmessers von 850 µm enthält, unter Druck in ein Bohrloch eingepresst. Hierbei werden neue Risse und Spalten in der Erdöl- oder Erdgasformation gebildet, durch die das Erdöl oder Erdgas wieder leichter zum Bohrloch gelangt. Dieses Verfahren zur Bohrlochstimulierung wird in der Erdgas- und Erdölfördertechnik auch als »Fracturing« bezeichnet. Die deformierbaren Partikel dienen als Stützpartikel oder Stützstoffe, die verhindern, dass die neu gebildeten Risse und Spalten durch den Druck des
20 überlagernden Gesteins wieder geschlossen werden. Diese Stützpartikel oder Stützmaterialien werden in der Erdgas- und Erdölfördertechnik auch als »Proppants« bezeichnet. Die Deformierbarkeit der Proppants verhindert bis zu einem gewissen Grad die Bildung von feinteiligem Material durch Abrieb von Gesteinsmaterial, und/oder durch Zerschneiden der Proppants, wie dies bei der Verwendung von harten Proppants wie
25 Fracturing-Sand häufig vorkommt. Die deformierbaren Proppants haben somit gewissermaßen die Wirkung von Stützkissen.

Bei dem bekannten Fracturing-Verfahren werden deformierbare Proppants aus zerkleinerten Naturstoffen, wie z.B. geschitzelte, gemahlene oder gebrochene
30 Nussschalen, Fruchtsamen, Pflanzenschalen oder Holzteile, verwendet. Diese müssen allerdings mit einer Schutzschicht versehen werden, um den Elastizitätsmodul der Proppants den jeweiligen Erfordernissen anzupassen. Darüber hinaus weisen die bekannten deformierbaren Proppants den Nachteil auf, dass ihre chemischen Zusammensetzungen und ihre mechanischen Eigenschaften stark variieren, so dass
35 aufwändige Tests erforderlich sind, um zu überprüfen, ob eine gelieferte Charge für eine gegebene Erdöl- oder Erdgasformation geeignet ist.

Aufgabe

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, ein neues Verfahren zur
5 Herstellung von festen Materialien auf der Basis von synthetischen Polymeren und/oder
Biopolymeren bereitzustellen, bei dem man die synthetischen Polymeren und/oder
Biopolymeren gegebenenfalls zusammen mit Zusatzstoffen in ionischen Flüssigkeiten
auflöst oder dispergiert, die synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren regeneriert,
10 Berührung bringt, die mit der ionischen Flüssigkeit mischbar ist, die aber die
synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren nicht zu lösen vermag, und die
resultierenden regenerierten Gele der synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren
von den ionischen Flüssigkeiten und der weiteren Flüssigkeit befreit, wodurch die festen
Materialien auf der Basis von synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren
15 resultieren. Das neue Verfahren soll die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr
länger aufweisen, sondern soll bewirken, dass die regenerierten Gele der synthetischen
Polymeren und/oder Biopolymeren nicht mehr oder nur noch wenig schrumpfen, wenn sie
von der weiteren Flüssigkeit befreit werden, so dass die festen Materialien auf der Basis
von synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren gezielt und sehr gut reproduzierbar
20 hergestellt werden können.

In dieser Weise sollen auch die anwendungstechnischen Eigenschaften von insbesondere
filmförmigen und pulverförmigen festen Materialien auf der Basis von synthetischen
Polymeren und/oder Biopolymeren, insbesondere von Polysacchariden, wie Homogenität,
25 mechanische Stabilität, Flexibilität, Festigkeit, Sperrwirkung gegenüber Gasen und
Flüssigkeiten, insbesondere Sauerstoff und Wasser, sowie die Druckfestigkeit weiter
verbessert werden.

Außerdem sollen die nach dem neuen Verfahren hergestellten festen Materialien auf der
30 Basis von synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren besonders breit,
insbesondere in der synthetischen und analytischen Chemie, der Biochemie und
Gentechnologie, Biologie, Pharmakologie, medizinischen Diagnostik, Kosmetik, Erdgas-
und Erdölfördertechnik, Prozesstechnik, Papiertechnik, Verpackungstechnik,
Elektrotechnik, Magnettechnik, Kommunikationstechnik, Rundfunk- und Fernsehtechnik,
35 Landwirtschaftstechnik, Luftfahrt- und Raumfahrttechnik und Textiltechnik sowie dem

Bauwesen, Land- und Seetransportwesen und Maschinenbau, mit Vorteil verwendbar sein.

Erfindungsgemäße Lösung

5

Demgemäß wurde das neue Verfahren zur Herstellung fester Materialien auf der Basis von synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren (A) gefunden, das die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

- 10 (1) Solubilisierung mindestens eines synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren (A) oder mindestens eines synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren (A) und mindestens eines Zusatzstoffs (B) in mindestens einer im Wesentlichen oder völlig wasserfreien chaotropen Flüssigkeit (C),
- 15 (2) Kontaktieren der im Verfahrensschritt (1) erhaltenen Lösung oder Dispersion (AC) oder (ABC) mit einer Flüssigkeit (D1), die mit der chaotropen Flüssigkeit (C) mischbar ist, worin jedoch zumindest das synthetische Polymer und das Biopolymer (A) im Wesentlichen oder völlig unlöslich sind, wodurch eine Phase (E), die festes synthetisches Polymer und/oder Biopolymer (A), chaotrope
- 20 Flüssigkeit (C) und Flüssigkeit (D1) sowie gegebenenfalls den mindestens einen Zusatzstoff (B) enthält oder hieraus besteht, und eine flüssige Phase (F), die chaotrope Flüssigkeit (C) und Flüssigkeit (D1) enthält oder hieraus besteht, resultieren,
- 25 (3) gegebenenfalls Abtrennung der Phase (E) von der Phase (F),
- (4) Entfernen der chaotropen Flüssigkeit (C) aus der Phase (E) mithilfe der Flüssigkeit (D1), wodurch ein Gel (G) auf der Basis von synthetischem Polymer und/oder Biopolymer (A) resultiert,
- 30 (5) Tränken des Gels (G) mit einer Flüssigkeit (D2), das sowohl mit der chaotropen Flüssigkeit (C) als auch mit der Flüssigkeit (D1) mischbar ist, worin jedoch zumindest das synthetischen Polymer und Biopolymer (A) im Wesentlichen oder völlig unlöslich sind, und die eine höhere Flüchtigkeit als die Flüssigkeit (D1)
- 35 aufweist, und

(6) Entfernen der beiden Flüssigkeiten (D1) und (D2) aus dem Gel (G) durch Verdampfen, wodurch ein festes Material auf der Basis von synthetischem Polymer und/oder Biopolymer (A) entsteht.

5 Im Folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung fester Materialien auf der Basis von synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren (A) als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

Außerdem wurde die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren
10 hergestellten festen Materialien auf der Basis von synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren (A) in der synthetischen und analytischen Chemie, der Biochemie und Gentechnologie, Biologie, Pharmakologie, medizinischen Diagnostik, Kosmetik, Erdgas- und Erdölfördertechnik, Prozesstechnik, Papiertechnik, Elektrotechnik, Magnettechnik, Kommunikationstechnik, Rundfunk- und Fernsehtechnik, Landwirtschaftstechnik,
15 Luftfahrt- und Raumfahrttechnik und Textiltechnik sowie dem Bauwesen, Land- und Seetransportwesen und Maschinenbau gefunden, was im Folgenden zusammenfassend als »erfindungsgemäße Verwendung« bezeichnet wird.

Vorteile der Erfindung

20

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zu Grunde lag, mithilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Verwendung gelöst werden konnte.

25

Insbesondere war es überraschend, dass das erfindungsgemäße Verfahren nicht mehr länger die Nachteile des Standes der Technik aufwies, sondern bewirkte, dass die während des Verfahrens als Zwischenprodukte erzeugten regenerierten Gele die synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren nicht mehr oder nur noch wenig
30 schrumpften, wenn sie von Flüssigkeit befreit wurden.

Dadurch konnten auch die anwendungstechnischen Eigenschaften der mithilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen festen Materialien auf der Basis von Polysacchariden, wie Homogenität, mechanische Stabilität, Flexibilität, Festigkeit,
35 Sperrwirkung gegenüber Gasen und Flüssigkeiten, insbesondere Sauerstoff und Wasser,

sowie Druckfestigkeit sehr genau und leicht reproduzierbar eingestellt und weiter verbessert werden.

Deshalb konnten auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten festen
5 Materialien auf der Basis von synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren besonders
breit, insbesondere in der synthetischen und analytischen Chemie, der Biochemie und
Gentechnologie, Biologie, Pharmakologie, medizinischen Diagnostik, Kosmetik, Erdgas-
und Erdölfördertechnik Prozesstechnik, Papiertechnik, Verpackungstechnik,
Elektrotechnik, Magnettechnik, Kommunikationstechnik, Rundfunk- und Fernsehetechnik,
10 Landwirtschaftstechnik, Luftfahrt- und Raumfahrttechnik und Textiltechnik sowie dem
Bauwesen, Land- und Seetransportwesen und Maschinenbau, mit großem Vorteil
verwendet werden.

Insbesondere eigneten sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten
15 pulverförmigen festen Materialien auf der Basis von synthetischen Polymeren und/oder
Biopolymeren hervorragend als abriebfeste, druckfeste, deformierbare Proppants in
flüssigen Medien für das Fracturing zum Zweck einer hochwirksamen und besonders lang
anhaltenden Bohrlochstimulierung bei der Förderung von Erdgas und Erdöl. Dadurch
konnten die Fördermengen signifikant gesteigert werden.

20

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren dient der Herstellung fester Materialien auf der Basis
von synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren (A).

25

Die festen Materialien können die unterschiedlichsten dreidimensionalen Formen, Größen
und Morphologien aufweisen.

So können sie pulverförmig sein, wobei die Pulverpartikel die Form von Platten, Kugeln,
30 Tropfen, Stäben, Zylindern, Nadeln, Flocken oder unregelmäßig geformten Partikeln,
insbesondere Kugeln, aufweisen können. Dabei können diese Körper mehr oder weniger
kompakt oder hoch porös sein und eine hohe innere Oberfläche aufweisen. Ihre
Partikelgröße kann sehr breit variieren. Sie kann im Bereich von wenigen Nanometern bis
hin zu 1 mm liegen. Die Partikelgrößenverteilungen können monomodal oder multimodal
35 sein und von sehr breiten bis sehr engen, vorzugsweise sehr engen, Verteilungen
reichen.

Die festen Materialien können aber auch makroskopische Teilchen sein, d.h. Teilchen mit einem größten Durchmesser >1 mm. Dabei können sie im Wesentlichen dieselben Formen wie die Pulverpartikel haben.

5

Die Pulverpartikel und die makroskopischen Teilchen werden nachfolgend zusammenfassend als »Pulver« bezeichnet.

10 Darüber hinaus können die festen Materialien die Form von Fäden haben. Diese können unterschiedliche Längen, beispielsweise von etwa 5 mm bis "endlos", und unterschiedliche Stärken, von beispielsweise 1 μm bis 1 mm, aufweisen. Die Fäden können außerdem zu Geweben verspinnbar sein.

15 Nicht zuletzt können die festen Materialien die Form von Filmen haben. Diese können unterschiedliche Stärken, beispielsweise zwischen 500 nm bis 1 mm, aufweisen. Die Filme können im Wesentlichen kompakt, nanoporös, mikroporös, makroporös oder schwammförmig sein. Vorzugsweise sind die Filme im Wesentlichen kompakt.

20 Insbesondere sind die festen Materialien Pulver. Vorzugsweise weisen die Pulverpartikel eine durch Sedimentation in einem Schwerfeld gemessene mittlere Teilchengröße von 100 μm bis 3 mm, bevorzugt 200 μm bis 2,5 mm und insbesondere 300 μm bis 2 mm auf.

25 Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im Grunde alle synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren (A) geeignet, sofern sie in einer der nachstehend beschriebenen chaotropen Flüssigkeiten (C) löslich und in den nachstehend beschriebenen Flüssigkeiten (D1) und (D2) unlöslich sind.

Nachfolgend werden das synthetische Polymer und/oder Biopolymer auch zusammenfassend als »Polymer (A)« oder »Polymere (A)« bezeichnet.

30

Vorzugsweise werden die synthetischen Polymere (A) aus der Gruppe, bestehend aus statistisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammartig aufgebauten, oligomeren und polymeren (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren, Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen (vgl. 35 Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457: »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, Seiten 463 und

464: »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze«), ausgewählt. Bevorzugt werden (Meth)Acrylat(co)polymerisate, Polyurethane und Polyester, besonders bevorzugt Polyester, verwendet.

5 Vorzugsweise werden die Biopolymere (A) aus der Gruppe, bestehend aus Nukleinsäuren, die im Wesentlichen oder ausschließlich aus Nukleotiden aufgebaut sind, Proteinen, die im Wesentlichen oder ausschließlich aus Aminosäuren aufgebaut sind und Polysacchariden, die im Wesentlichen oder ausschließlich aus Monosacchariden aufgebaut sind, ausgewählt. Hierbei bedeutet »im Wesentlichen«, dass die betreffenden
10 Biopolymere (A) noch andere Struktureinheiten oder Bausteine als die genannten enthalten können, dass jedoch die Strukturen und die wesentlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften der betreffenden Biopolymere (A) von den Nukleinsäuren, den Aminosäuren oder den Monosacchariden bestimmt werden (vgl. Thieme Römpp Online 2008, »Biopolymere«)

15

Die synthetischen Polymere und Biopolymere (A) können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens in situ in der nachstehend beschriebenen chaotropen Flüssigkeit (C) hergestellt werden.

20 Bevorzugt werden Polysaccharide (A) verwendet. Dabei umfassen die Polysaccharide (A) Homopolysaccharide oder Heteropolysaccharide sowie Proteoglycane, worin der Polysaccharidanteil den Proteinanteil überwiegt.

Insbesondere werden Struktur-Polysaccharide (A) verwendet. Sie zeichnen sich durch
25 weitgehend gestreckte, unverzweigte und daher gut kristallisationsfähige Ketten aus, die die mechanische Festigkeit sicherstellen. Beispiele geeigneter Struktur-Polysaccharide (A) sind Cellulose, Lignocellulose, Chitin, Chitosan, Glucosaminoglycane, insbesondere Chondroitinsulfate und Keratansulfate, sowie Alginsäure und Alginate. Insbesondere wird Cellulose verwendet.

30

Im ersten Verfahrensschritt wird mindestens eines, insbesondere eines, der vorstehend beschriebenen synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren (A) gegebenenfalls in der Gegenwart mindestens eines der nachstehend beschriebenen Zusatzstoffe (B) in mindestens einer, insbesondere einer, im Wesentlichen oder völlig wasserfreien
35 chaotropen Flüssigkeit (C) solubilisiert.

Das Verb »solubiliziert« oder der Begriff »Solubilisierung« bedeuten im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass das Polysaccharid (A) in der chaotropen Flüssigkeit (C) molekulardispers gelöst oder zumindest so feinteilig und homogen wie möglich dispergiert wird. Gleiches gilt für die Zusatzstoffe (B), wenn sie mitverwendet werden.

5

Unter »chaotrop« ist die Eigenschaft von Substanzen, insbesondere von Flüssigkeiten, zu verstehen, supermolekulare Assoziate von Makromolekülen durch Störung oder Beeinflussung der intermolekularen Wechselwirkungen, wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen, aufzulösen, ohne dabei die intramolekularen kovalenten Bindungen zu beeinflussen (vgl. a. Römpp Online 2007, »Chaotrop«).

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten chaotropen Flüssigkeiten (C) sind im Wesentlichen oder völlig wasserfrei. »Im Wesentlichen wasserfrei« bedeutet, dass der Wassergehalt der chaotropen Flüssigkeiten (C) < 5 Gew.-%, vorzugsweise < 2 Gew.-%, 15 bevorzugt < 1 Gew.-% und insbesondere < 0,1 Gew.-% ist. »Völlig wasserfrei« bedeutet, dass der Wassergehalt unterhalb der Nachweisgrenzen der üblichen und bekannten Methoden zur quantitativen Bestimmung von Wasser liegt.

Vorzugsweise sind die chaotropen Flüssigkeiten (C) in einem Temperaturbereich von - 20 100°C bis +150°C, bevorzugt -50°C bis +130°C, insbesondere -20°C bis +100°C flüssig. Das heißt, dass die chaotropen Flüssigkeiten (C) einen Schmelzpunkt von vorzugsweise höchstens 150°C, bevorzugt 130°C und insbesondere höchstens 100°C aufweisen.

Ganz besonders wirksame chaotrope Flüssigkeiten (C) sind die so genannten ionischen 25 Flüssigkeiten. Sie werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.

Ionische Flüssigkeiten bestehen ausschließlich aus Ionen (Kationen und Anionen). Dabei können sie aus organischen Kationen sowie organischen oder anorganischen Anionen oder aus anorganischen Kationen und organischen Anionen bestehen.

30

Prinzipiell sind ionische Flüssigkeiten Salzschnmelzen mit niedrigem Schmelzpunkt. Man rechnet nicht nur die bei der Umgebungstemperatur flüssigen, sondern auch alle Salzverbindungen dazu, die vorzugsweise unter 150°C, bevorzugt unter 130°C und insbesondere unter 100°C schmelzen. Im Gegensatz zu herkömmlichen anorganischen 35 Salzen wie Kochsalz (Schmelzpunkt 808°C) sind bei ionischen Flüssigkeiten durch Ladungsdelokalisierung Gitterenergie und Symmetrie verringert, was zur

Erstarrungspunkten bis zu -80°C und darunter führen kann. Aufgrund der zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten von Anionen und Kationen lassen sich ionische Flüssigkeiten mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften herstellen (vgl. a. Römpp Online 2007, »ionische Flüssigkeiten«).

5

Als organische Kationen kommen alle Kationen in Betracht, wie sie üblicherweise in ionischen Flüssigkeiten verwendet werden. Vorzugsweise handelt es sich um nichtcyclische oder heterocyclische Oniumverbindungen.

10 Bevorzugt werden nichtcyclische und heterocyclische Oniumverbindungen aus der Gruppe, bestehend aus quartären Ammonium-, Oxonium-, Sulfonium- und Phosphonium-Kationen sowie aus Uronium-, Thiuronium- und Guanidinium-Kationen, bei denen die einfach positive Ladung über mehrere Heteroatome delokalisiert ist, verwendet.

15 Besonders bevorzugt werden quartäre Ammonium-Kationen und ganz besonders bevorzugt heterocyclische quartäre Ammonium-Kationen verwendet.

Insbesondere werden die heterocyclischen quartären Ammonium-Kationen aus der Gruppe, bestehend aus Pyrrolium-, Imidazolium-, 1H-Pyrazolium-, 3H-Pyrazolium-, 4H-
20 Pyrazolium-, 1-Pyrazolinium-, 2-Pyrazolinium-, 3-Pyrazolinium-, 2,3-Dihydroimidazolinium-, 4,5-Dihydroimidazolinium-, 2,5-Dihydroimidazolinium-, Pyrrolidinium-, 1,2,4-Triazolium- (quartäres Stickstoffatom in 1-Stellung), 1,2,4-Triazolium- (quartäres Stickstoffatom in 4-Stellung), 1,2,3-Triazolium- (quartäres Stickstoffatom in 1-Stellung), 1,2,3-Triazolium- (quartäres Stickstoffatom in 4-Stellung), Oxazolium-, Isooxazolium-,
25 Thiazolium-, Isothiazolium-, Pyridinium-, Pyridazinium-, Pyrimidinium-, Piperidinium-, Morpholinium-, Pyrazinium-, Indolium-, Chinolinium-, Isochinolinium-, Chinoxalinium- und Indolinium-Kationen, ausgewählt.

Die vorstehend beschriebenen organischen Kationen sind an sich bekannte Spezies, die
30 beispielsweise in den deutschen und internationalen Patentanmeldungen sowie in der amerikanischen Patentanmeldung

- DE 10 2005 055 815 A, Seite 6, Absatz [0033], bis Seite 15, Absatz [0074],

35 - DE 10 2005 035 103 A1, Seite 3, Absatz [0014], bis Seite 10, Absatz [0051], und

- DE 103 25 050 A1, der die Seiten 2 und 3 übergreifende Absatz [0006] in Verbindung mit Seite 3, Absatz [0011], bis Seite 5, Absatz [0020],
- WO 03/029329 A2, Seite 4, letzter Absatz, bis Seite 8, zweiter Absatz,
- 5 - WO 2004/052340 A1, Seite 8, erster Absatz, bis Seite 10, erster Absatz,
- WO 2004/084627 A2, Seite 14, zweiter Absatz, bis Seite 16, erster Absatz, und Seite 17, erster Absatz, bis Seite 19, zweiter Absatz,
- 10 - WO 2005/017252 A1, Seite 11, Zeile 20, bis Seite 12, Zeile 19,
- WO 2005/017001 A1, Seite 7, letzter Absatz, bis Seite 9, viertletzter Absatz,
- 15 - WO 2005/023873 A1, Seite 9, Zeile 7, bis Seite 10, Zeile 20,
- WO 2006/116126 A2, Seite 4, Zeile 1, bis Seite 5, Zeile 24,
- WO 2007/057253 A2, Seite 4, Zeile 24, bis Seite 18, Zeile 38,
- 20 - WO 2007/085624 A1, Seite 14, Zeile 27, bis Seite 18, Zeile 11, und
- US 2007/0006774 A1 Seite 17, Absatz [0157], bis Seite 19, Absatz [0167],

25 im Detail beschrieben werden. Auf die aufgeführten Passagen der Patentanmeldungen wird zu Zwecken der näheren Erläuterung der vorliegenden Erfindung ausdrücklich Bezug genommen.

Von den vorstehend beschriebenen organischen Kationen werden vor allem Imidazolium-
30 Kationen, insbesondere das 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation (EMIM) oder das 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation (BMIM), worin sich der quartäre Stickstoff jeweils in 1-Stellung befindet, verwendet.

Als anorganische Kationen kommen alle Kationen in Betracht, die mit den organischen
35 Anionen der ionischen Flüssigkeiten (C) keine kristallinen Salze bilden, deren

Schmelzpunkt oberhalb 150°C liegt. Beispiele geeigneter anorganischer Kationen sind die Kationen der Lanthanide.

Als anorganische Anionen kommen im Grunde alle Anionen in Betracht, die mit den organischen Kationen der ionischen Flüssigkeiten (C) keine kristallinen Salze bilden, deren Schmelzpunkt oberhalb 150°C liegt, und die auch keine unerwünschten Wechselwirkungen mit den organischen Kationen, wie chemische Reaktionen, eingehen.

Vorzugsweise werden die anorganischen Anionen aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid-, Pseudohalogenid-, Sulfid-, Halometallat-, Cyanometallat-, Carbonylmetallat-, Haloborat-, Halophosphat-, Haloarsenat- und Haloantimonatanionen sowie den Anionen der Sauerstoffsäuren der Halogenide, des Schwefels, des Stickstoffs, des Phosphors, des Kohlenstoffs, des Siliziums, des Bors und der Übergangsmetalle, ausgewählt.

Bevorzugt werden als Halogenidanionen Fluorid-, Chlorid-, Bromid- und/oder Iodidionen, als Pseudohalogenidanionen Cyanid-, Cyanat-, Thiocyanat-, Isothiocyanat- und/oder Azidanionen, als Sulfidanionen Sulfid-, Hydrogensulfid-, Polysulfid- und/oder Hydrogenpolysulfidanionen, als Halometallatanionen Chlor- und/oder Bromaluminat- und/oder -ferrate, als Cyanometallatanionen Hexacyanoferrat(II)- und/oder -(III)-Anionen, als Carbonylmetallatanionen Tetracarbonylferratanionen, als Haloboratanionen Tetrachlor- und/oder Tetrafluorboratanionen, als Halophosphat-, Haloarsenat- und Haloantimonatanionen Hexafluorphosphat-, Hexafluorarsenat-, Hexachlorantimonat- und/oder Hexafluorantimonatanionen sowie als Anionen der Sauerstoffsäuren der Halogenide, des Schwefels, des Stickstoffs, des Phosphors, des Kohlenstoffs, des Siliziums, des Bors und der Übergangsmetalle Chlorat-, Perchlorat-, Bromat-, Iodat-, Sulfat-, Hydrogensulfat-, Sulfit-, Hydrogensulfit-, Thiosulfat-, Nitrit-, Nitrat-, Phosphinat-, Phosphonat-, Phosphat-, Hydrogenphosphat-, Dihydrogenphosphat-, Carbonat-, Hydrogencarbonat-, Glyoxylat-, Oxalat-, Deltaat-, Quadrat-, Krokonat-, Rhodizonat-, Silikat-, Borat-, Chromat- und/oder Permanganatanionen verwendet.

30

In gleicher Weise kommen als organische Anionen kommen im Grunde alle Anionen in Betracht, die mit den organischen oder anorganischen Kationen der ionischen Flüssigkeiten (C) keine kristallinen Salze bilden, deren Schmelzpunkt oberhalb 150°C liegt und die auch keine unerwünschten Wechselwirkungen mit den organischen oder anorganischen Kationen, wie chemische Reaktionen eingehen.

35

Vorzugsweise leiten sich die organischen Anionen von aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Säuren aus der Gruppe, bestehend aus Carbonsäuren, Sulfonsäuren, sauren Sulfateestern, Phosphonsäuren, Phosphinsäuren, sauren Phosphateestern, Hypodiphosphinsäuren, Hypodiphosphonsäuren, sauren Borsäureestern, Boronsäuren, sauren Kieselsäureestern und sauren Silanen, ab oder sie werden aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Thiolat-, Alkoholat-, Phenolat-, Methid-, Bis(carbonyl)imid-, Bis(sulfonyl)imid- und Carbonylsulfonylimidanionen, ausgewählt.

10 Beispiele geeigneter anorganischer und organischer Anionen sind aus den internationalen Patentanmeldungen

- WO 2005/017252 A1, Seite 7, Seite 14, bis Seite 11, Seite 6, und

15 - WO 2007/057235 A2, Seite 19, Zeile 5, bis Seite 23, Seite 23,

bekannt. Ganz besonders bevorzugt werden Acetatanionen verwendet.

Insbesondere wird 1-Ethyl-3-methylimidazolium-acetat (EMIM Ac) als ionische Flüssigkeit
20 (C) verwendet.

Als Zusatzstoffe (B) können im Grunde alle gasförmigen, flüssigen und festen, vorzugsweise flüssigen und festen, Materialien verwendet werden, solange sie nicht in unerwünschter Weise mit den synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren (A), der chaotropen Flüssigkeit (C) und/oder den flüssigen Medien (D1) und/oder (D2) reagieren, wie z.B. Stoffe mit stark positivem Redoxpotential wie etwa Platinhexafluorid oder stark negativem Redoxpotential wie etwa metallisches Kalium, und/oder sich unkontrolliert explosiv zersetzen, wie etwa Schwermetallazide.

30 Vorzugsweise werden die Zusatzstoffe (B) aus der Gruppe, bestehend aus niedermolekularen, oligomeren und polymeren, organischen, anorganischen und metallorganischen Verbindungen, organischen, anorganischen und metallorganischen Nanopartikeln sowie mikroskopischen und makroskopischen Partikeln und Formteilen, Biomolekülen, Zellkompartimenten, Zellen und Zellverbänden, ausgewählt.

Der Spannbreite der geeigneten Zusatzstoffen (B) ist daher kaum Grenzen gesetzt. Deshalb kann auch das erfindungsgemäße Verfahren und damit auch die mit seiner Hilfe hergestellten festen Materialien auf der Basis von Polymeren (A), insbesondere von Polysacchariden (A), nahezu beliebig in gewünschter Weise variiert werden, was ein ganz
5 besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist.

Die Auswahl des Zusatzstoffs (B) oder der Zusatzstoffe (B) richtet sich in erster Linie danach, welche technischen, sensorischen und/oder ästhetischen Effekte man damit in oder mit den festen Materialien auf der Basis von Polymeren (A) erzielen will.

10

So können die Zusatzstoffe (B) die physikalischen oder strukturellen Eigenschaften, wie die Dichte, die Festigkeit, die Flexibilität, die Nanoporosität, die Mikroporosität, die Makroporosität, die Absorptionsfähigkeit, die Adsorptionsfähigkeit und/oder die Barriewirkung gegenüber Gasen und Flüssigkeiten, der festen Materialien als solchen,
15 insbesondere in der Form von Filmen, beeinflussen und in geeigneter Weise variieren. So können beispielsweise mithilfe von Weichmachern, wie z.B. Struktur-Proteine wie Keratin, Harnstoff, Monosaccharide wie Glucose, Polysaccharide wie Polyosen oder Cyclodextrine, die Flexibilität und die Permeabilität von Filmen auf der Basis von Polymeren (A), insbesondere auf der Basis von Polysacchariden (A), variiert werden.

20

Die Zusatzstoffe (B) können aber auch den festen Materialien, die sie enthalten, Eigenschaften aufprägen, die die Zusatzstoffe (B) als solche aufweisen. So können die Zusatzstoffe (B) Farbstoffe, Katalysatoren, farbgebende, fluoreszierende, phosphoreszierende, elektrisch leitfähige, magnetische oder Mikrowellenstrahlung
25 absorbierende Pigmente, Lichtschutzmittel, Vitamine, Provitamine, Antioxidantien, Peroxidzersetzer, Repellentwirkstoffe, radioaktive und nicht radioaktive Nichtmetall- und/oder Metallionen enthaltende Verbindungen, Verbindungen die solche Ionen absorbieren, Flammenschutzmittel, Hormone, Diagnostika, Pharmazeutika, Biozide, Insektizide, Fungizide, Akarizide, Duftstoffe, Aromastoffe, Geschmacksstoffe, Inhaltsstoffe
30 von Nahrungsmitteln, technische Kunststoffe, enzymatisch oder nicht enzymatisch wirksame Proteine, Strukturproteine, Antikörper, Antikörperfragmente, Nukleinsäuren, Gene, Zellkerne, Mitochondrien, Zellmembranmaterialien, Ribosomen, Chloroplaste, Zellen oder Blastocysten sein.

Beispiele von Zusatzstoffen (B) sind aus der internationalen Patentanmeldung WO 2004/084627 A2 oder der amerikanischen Patentanmeldung US 2007/0006774 A1 bekannt.

- 5 Die Menge an Zusatzstoff (B) oder Zusatzstoffen (B), die im ersten Verfahrensschritt gegebenenfalls zugesetzt werden, kann sehr breit variieren und richtet sich hauptsächlich nach ihren physikalischen, chemischen und strukturellen Eigenschaften einerseits und nach den technischen, sensorischen und/oder ästhetischen Effekten, die man einstellen will. Der Fachmann kann daher im Einzelfall geeignete Mengenverhältnisse in einfacher
- 10 Weise anhand seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einiger weniger orientierender Versuche einstellen.

Die Temperatur, bei der die vorstehend beschriebenen Polymeren (A) sowie gegebenenfalls die vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe (B) in der chaotropen

15 Flüssigkeit (C) solubilisiert werden, richtet sich in erster Linie nach dem Temperaturbereich, in dem die chaotrope Flüssigkeit (C) flüssig ist, nach der thermischen Stabilität und chemischen Reaktivität der zu solubilisierenden Stoffe (A) und (B) sowie nach der Geschwindigkeit der Solubilisierung. So soll die Temperatur nicht so hoch gewählt werden, dass es bei der Solubilisierung zu einer thermischen Zersetzung der

20 Stoffe (A) und (B) und/oder unerwünschten Reaktionen zwischen ihnen kommt. Andererseits soll die Temperatur nicht so niedrig gewählt werden, dass die Geschwindigkeit der Solubilisierung für praktische Bedürfnisse zu niedrig wird. Vorzugsweise wird die Solubilisierung bei Temperaturen von 0 bis 100°C, bevorzugt 10 bis 70°C, besonders bevorzugt 15 bis 50°C und insbesondere 20 bis 30°C durchgeführt.

25 Methodisch gesehen, weist die Solubilisierung im ersten Verfahrensschritt keine Besonderheiten auf, sondern kann mithilfe der üblichen und bekannten Mischaggregate, wie Rührkessel, Ultraturrax, Inline-Dissolver, Homogenisierungsaggregate wie Homogenisierungsdüsen, Knetter oder Extruder, kontinuierlich oder diskontinuierlich in

30 Batch-Fahrweise durchgeführt werden.

Der Gehalt der im ersten Verfahrensschritt resultierenden Lösung oder Dispersion (AC) oder (ABC) an Polymeren (A) kann ebenfalls breit variieren. Im Allgemeinen wird die Obergrenze des Gehalts im Einzelfall dadurch festgelegt, dass die Viskosität der

35 betreffenden Lösung oder Dispersion (AC) oder (ABC) nicht so hoch werden darf, dass sie nicht mehr verarbeitet werden kann. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 0,1 bis 10

Gew.-%, bevorzugt 0,25 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf (AC) oder (ABC).

Im weiteren Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im zweiten Verfahrensschritt
5 die im ersten Verfahrensschritt erhaltene Lösung oder Dispersion (AC) oder (ABC) mit einer Flüssigkeit (D1) kontaktiert.

Die Flüssigkeit (D1) ist mit der vorstehend beschriebenen chaotropen Flüssigkeit (C), vorzugsweise ohne Mischungslücke, das heißt in jedem Mengenverhältnis, mischbar.
10 Dagegen ist das Polymer (A) in (D1) im Wesentlichen oder völlig unlöslich. Die gegebenenfalls vorhandenen Zusatzstoffe (B) können in (D1) löslich oder unlöslich sein.

Als Flüssigkeit (D1) kommen protisch polare anorganische Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, und stark protisch und aprotisch polare organische Flüssigkeiten in Betracht.

15

Vorzugsweise werden die stark protisch und aprotisch polaren organischen Lösemittel (D1) aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Nitrilen, Ethern, Aldehyden, Ketonen, Sulfoxiden und Amiden, ausgewählt.

20 Bevorzugt wird als Alkohol (D1) Methanol, Ethanol, Propanol Butanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Propoxyethanol und/oder 2-Butoxyethanol, als Nitril (D1) Acetonitril und/oder Propionitril, als Ether Diethylether, Dipropylether, Tetrahydrofuran und/oder Dioxan, als Keton (D1) Aceton und/oder Methylethylketon, als Aldehyd (D1) Acetaldehyd und/oder Propionaldehyd, als
25 Sulfoxid (D1) Dimethylsulfoxid und als Amid (D1) Dimethylformamid, Acetamid und/oder Hexamethylphosphorsäuretriamid verwendet.

Besonders bevorzugt werden stark protisch und aprotisch polare organische Flüssigkeiten, die unter 100°C bereits einen vergleichsweise hohen Dampfdruck oder
30 ihren Siedepunkt aufweisen, als Flüssigkeit (D1) verwendet.

Ganz besonders bevorzugt werden Ethanol und/oder Wasser, insbesondere aber Wasser, als Flüssigkeit (D1) verwendet.

35 Die Lösung oder Dispersion (AC) oder (ABC) kann in unterschiedlicher Weise mit (D1) in Berührung gebracht werden, beispielsweise indem man die Lösung oder Dispersion (AC)

oder (ABC) in die Flüssigkeit (D1) eingießt, eintropft oder extrudiert oder in der Form eines Films mit Flüssigkeit (D1) oder ihrem Dampf (D1) in Berührung bringt. Dies kann kontinuierlich oder diskontinuierlich in Batch-Fahrweise durchgeführt werden

- 5 Dabei kann das Mengenverhältnis von Lösung oder Dispersion (AC) oder (ABC) zu Flüssigkeit (D1) von Fall zu Fall breit variieren. Wesentlich ist, dass das Mengenverhältnis so gewählt wird, dass das Polymer (A) quantitativ ausgefällt oder regeneriert wird. Der Fachmann kann daher das erforderliche Mengenverhältnis anhand seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einiger weniger orientierender Versuche
10 leicht ermitteln.

Die Temperatur, bei der der zweite Verfahrensschritt durchgeführt wird, kann ebenfalls breit variieren. In erster Linie richtet sich die Temperatur danach, in welchem Temperaturbereich die Flüssigkeit (D1) flüssig ist. Auch sollte die Lösung oder Dispersion
15 (AC) oder (ABC) beim Kontakt mit (D1) keine zu hohe Temperaturen aufweisen, weil es ansonsten zu einem schlagartigen Verdampfen und/oder zu einer Zersetzung der Flüssigkeit (D1) kommen kann. Vorzugsweise wird der zweite Verfahrensschritt ebenfalls bei Temperaturen von 0 bis 100°C, bevorzugt 10 bis 70°C, besonders bevorzugt 15 bis 50°C und insbesondere 20 bis 30°C durchgeführt.

20

Im zweiten Verfahrensschritt resultiert eine Phase (E), die festes Polymer (A), chaotrope Flüssigkeit (C) und Flüssigkeit (D1) sowie gegebenenfalls den mindestens einen Zusatzstoff (B) enthält oder hieraus besteht, sowie eine flüssige Phase (F), die chaotrope Flüssigkeit (C) und Flüssigkeit (D1) enthält oder hieraus besteht.

25

Gegebenenfalls wird im dritten Verfahrensschritt die Phase (E) von der Phase (F) abgetrennt. Dies kann in unterschiedlicher Art und Weise, beispielsweise durch Dekantieren, Zentrifugieren und/oder Filtrieren, erfolgen. Auch dieser Verfahrensschritt kann kontinuierlich oder diskontinuierlich in Batch-Fahrweise durchgeführt werden.

30

Im weiteren Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im vierten Verfahrensschritt die chaotrope Flüssigkeit (C) aus der Phase (E) mithilfe der Flüssigkeit (D1) entfernt, wodurch ein Gel (G) auf der Basis des Polymers (A) resultiert. Vorzugsweise wird die chaotrope Flüssigkeit (C) entfernt, indem man die Phase (E) mindestens einmal mit der
35 Flüssigkeit (D1) auswäscht, wonach man die Waschflüssigkeit (D1) von der Phase (E) abtrennt. Dabei können die vorstehend beschriebenen kontinuierlichen oder

diskontinuierlichen Methoden angewandt werden. Vorzugsweise wird das Auswaschen und Abtrennen so lange fortgesetzt, bis sich in dem Gel (G) und/oder in der Waschflüssigkeit (D1) keine chaotrope Flüssigkeit (C) mehr nachweisen lässt.

- 5 Vorzugsweise wird der vierte Verfahrensschritt bei Temperaturen durchgeführt, bei denen das resultierende Gel (G) nicht thermisch geschädigt wird, insbesondere nicht rasch altert. Vorzugsweise werden Temperaturen von 0 bis 100°C, bevorzugt 10 bis 70°C, besonders bevorzugt 15 bis 50°C und insbesondere 20 bis 30°C angewandt.
- 10 Vorzugsweise weist das resultierende Gel (G) bereits im Wesentlichen die dreidimensionale Form wie das hieraus herzustellende feste Material auf der Basis von Polymeren (A) auf.

Im weiteren Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Gel (G) im fünften
15 Verfahrensschritt mit einer Flüssigkeit (D2), die sowohl mit der chaotropen Flüssigkeit (C) als auch mit der Flüssigkeit (D1) mischbar ist, worin aber zumindest das Polymer (A) im Wesentlichen oder völlig unlöslich ist, getränkt. Als Flüssigkeit (D2) kommen die vorstehend beschriebenen Flüssigkeiten (D1) in Betracht. Wesentlich ist hierbei aber, dass die Flüssigkeit (D2) eine höhere Flüchtigkeit als die Flüssigkeit (D1) hat.

20

Wird beispielsweise - was erfindungsgemäßen besonders bevorzugt ist - Wasser als Flüssigkeit (D1) verwendet, können alle der vorstehend beschriebenen stark protisch und aprotisch polaren organischen Flüssigkeiten (D1), die bei Normaldruck unter 100°C einen höheren Dampfdruck als Wasser oder ihren Siedepunkt aufweisen, als Flüssigkeiten (D2)
25 verwendet werden. Beispiele geeigneter Flüssigkeiten (D2) sind in diesem Falle Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Acetonitril, Propionitril, Diethylether, Dipropylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton, Methylethylketon, Acetaldehyd und Propionaldehyd, insbesondere Aceton. Wird eine andere Flüssigkeit (D1) als Wasser verwendet, kann der Fachmann die entsprechende geeignete Flüssigkeit (D2) aufgrund seines allgemeinen
30 Fachwissens leicht auswählen.

Im weiteren Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im sechsten Verfahrensschritt die beiden Flüssigkeiten (D1) und (D2) aus dem Gel (G) durch Verdampfen entfernt. Vorzugsweise erfolgt das Verdampfen vergleichsweise langsam
35 unter schonenden Bedingungen bei Normaldruck oder einem leichten Unterdruck zwischen 50 und 100 kPa. Bevorzugt werden Temperaturen zwischen 20 und 50°C

angewandt. Insbesondere erfolgt das Verdampfen bei Raumtemperatur und unter Normaldruck.

Bis auf den sechsten Verfahrensschritt kann mindestens einer der Verfahrensschritte des erfindungsgemäßen Verfahrens bei einem Druck größer als 100 kPa durchgeführt werden. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren insgesamt bei Normaldruck durchgeführt.

Es ist ein ganz besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass im sechsten Verfahrensschritt die Gele (G) - wenn überhaupt - nur noch in einem sehr geringen Ausmaß schrumpfen, so dass feste Materialien auf der Basis von synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren (A), insbesondere von Polysacchariden (A), in den unterschiedlichsten vorgegebenen dreidimensionalen Formen, wie z.B. die vorstehend beschriebenen Formen, zielgerichtet und sehr gut reproduzierbar hergestellt werden können.

Aufgrund der genauen Einstellbarkeit ihrer Dimensionen können die resultierenden festen Materialien auf der Basis von synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren (A), insbesondere von Polysacchariden (A), sicher und zuverlässig zu noch komplexeren dreidimensionalen Formteilen zusammengefügt werden.

Durch die vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe (B) können die resultierenden festen Materialien auf der Basis von synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren, insbesondere von Polysacchariden (A), für die erfindungsgemäße Verwendung in vielfältigster Weise modifiziert werden.

Die Zusatzstoffe (B) können in der Polymer-(A)-Matrix der mithilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten festen Materialien mehr oder weniger homogen verteilt vorliegen. Beispielsweise kann es von Vorteil sein, wenn faserförmige Zusatzstoffe (B) eine inhomogene Verteilung aufweisen, um mechanische Eigenschaften in gewünschter Weise zu variieren. Ähnliches gilt für katalytisch wirksame Zusatzstoffe (B), deren Zugänglichkeit in der Polymer-(A)-Matrix durch eine inhomogene Verteilung verbessert werden kann. In den vielen Fällen ist dagegen eine möglichst homogene Verteilung in der Polymer-(A)-Matrix von Vorteil, etwa wenn weichmachende Zusatzstoffe (B) verwendet werden.

Die Zusatzstoffe (B) können mit der Polymer-(A)-Matrix der mithilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten festen Materialien mehr oder weniger fest verbunden sein. So können insbesondere polymere oder partikuläre Zusatzstoffe (B) auf Dauer mit der Polymer-(A)-Matrix verbunden sein. Dagegen kann es insbesondere bei
5 den niedermolekularen Zusatzstoffen (B) von Vorteil sein, wenn sie nicht auf Dauer mit der Polymer-(A)-Matrix verbunden sind, sondern im Sinne eines "slow release" oder "controlled release" wieder freigesetzt werden.

Die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellten festen Materialien auf der Basis
10 von synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren (A), insbesondere von Polysacchariden (A), können daher im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung auf den unterschiedlichsten technischen Gebieten mit Vorteil eingesetzt werden. So können sie in der synthetischen und analytischen Chemie, der Biochemie und Gentechnologie, Biologie, Pharmakologie, medizinischen Diagnostik, Kosmetik, Erdgas- und
15 Erdölfördertechnik, Prozesstechnik, Papiertechnik, Verpackungstechnik, Elektrotechnik, Magnettechnik, Kommunikationstechnik, Rundfunk- und Fernsehetechnik, Landwirtschaftstechnik, Luftfahrt- und Raumfahrttechnik und Textiltechnik sowie dem Bauwesen, Land- und Seetransportwesen und Maschinenbau, insbesondere als Konstruktionsmaterialien, Isolierungen, Gewebe, Absorbentien, Adsorbentien, Membrane,
20 Trennmaterialien, Barrierschichten, Controlled-Release-Materialien, Katalysatoren, Kultivierungsmedien, Katalysatoren sowie farbgebende, fluoreszierende, phosphoreszierende, elektrisch leitende, magnetische, Mikrowellenstrahlung absorbierende und flammhemmende Materialien oder zu deren Herstellung verwendet werden.

25

Insbesondere werden die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellten festen Materialien auf der Basis von synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren (A) in der Erdgas- und Erdölfördertechnik eingesetzt.

30 Im Rahmen dieser erfindungsgemäßen Verwendung werden die festen Materialien vorzugsweise als Pulver eingesetzt. Bevorzugt werden sie als deformierbare, druckfeste Stützpartikel, Stützmaterialien oder Proppants in flüssigen Medien für das Fracturing oder die Bohrlochstimulierung verwendet. Dabei können flüssige Medien auf der Basis von Wasser oder Öl verwendet werden. Diese flüssige Medien für das Fracturing - kurz:
35 »Fracturing-Medien« - können neben den erfindungsgemäß zu verwendenden Proppants noch weitere übliche und bekannte Bestandteile, wie z.B. die in der amerikanischen

Patentanmeldung US 2006/0151170 A1 beschriebenen Proppants, Schutzschichten, Stoffe zur Gewichtsmodifizierung, Gelierungsmittel, Vernetzungsmittel, gelbrechenden Mittel, härtbaren Harze, Härtungsmittel, oberflächenaktiven Verbindungen, Schaummittel, Mittel zum Auftrennen von Emulsionen, Tonstabilisatoren und/oder Säuren enthalten.

5

Das Fracturing-Medium mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Proppants wird zum Aufbrechen des Gesteins unter Druck in den Förderhorizont gepumpt. Übersteigt der hydrostatische Druck des Fracturing-Mediums den Fracturing-Gradienten des Förderhorizonts, reißt dieser an Fehlstellen auf, und das Fracturing-Medium dringt in die aufreißenden oder bereits aufgerissenen Spalten, Risse und Kanäle ein. Nach der Reduzierung des hydrostatischen Drucks des Fracturing-Mediums verhindern die erfindungsgemäß zu verwendenden Proppants wirkungsvoll und für lange Zeit das Verschließen der gebildeten Spalten, Risse und Kanäle durch das überlagernde Gestein. Es kommt auch zu keiner oder nur zu einer sehr geringen Bildung von feinteiligem Abrieb von Gestein und/oder Krümeln von Proppants. Insgesamt resultiert eine langfristig bessere Ausbeutung des Förderhorizonts.

Dies alles untermauert die außerordentliche Vorteilhaftigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens und der hiermit hergestellten festen Materialien auf der Basis von synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren (A), insbesondere von Polysacchariden (A).

Beispiel und Vergleichsversuche

25 Vergleichsversuch V1

Die Herstellung von Filmen auf der Basis von Cellulose (A) mithilfe einer ionischen Flüssigkeit (C) und Flüssigkeit (D)

30 Für den Vergleichsversuch V1 wurde eine 1-Gew.-%-ige Lösung von gebleichtem Kiefernzellstoff (A) in 1-Ethyl-3-methylimidazolium-acetat (EMIMAc) (C) verwendet. Die Celluloselösung (AC) wurde durch Extrusion in ein Wasserbad (D) oder alternativ durch Aufrakeln auf Siebe, Glas, Aluminiumfolie oder Paraffinwachs oder durch Ausgießen in Petrischalen und anschließendem Kontaktieren der flüssigen Filme mit Wasserdampf (D) bei Raumtemperatur während 48 Stunden zu filmförmigen Gelen (G) verarbeitet. Die filmförmigen Gele (G) wurden so lange mit Wasser gewaschen, bis kein EMIMAc in ihnen

mehr nachgewiesen werden konnte. Anschließend wurden die filmförmigen Gele (G) bei Normaldruck und Raumtemperatur zu den entsprechenden festen Filmen (V1) getrocknet. Dabei schrumpften die filmförmigen Gele (G) um mehr als 50% ihres ursprünglichen Volumens, wodurch sich die festen Filme (V1) kräuselten und rissen. Dies konnte auch
5 nicht durch die Verwendung unterschiedlicher Substrate verhindert werden.

Beispiele 1 bis 9

**Die Herstellung von festen Filmen 1 bis 9 auf der Basis von Cellulose (A) mithilfe
10 einer ionischen Flüssigkeit (C) und einer Flüssigkeit (D1) und einer Flüssigkeit (D2)
und ihre mechanischen Eigenschaften**

Für die Beispiele 1 bis 9 wurden EMIMAc als ionischen Flüssigkeit (C) und Aceton als Flüssigkeit (D2) verwendet.

15

Für die Beispiele 1 bis 4 und 7 bis 9 wurde Wasser als Flüssigkeit (D1) verwendet.

Für die Beispiele 5 und 6 wurde Ethanol als Flüssigkeit (D1) verwendet.

20 Die Filme 1 bis 9 der Beispiele 1 bis 9 wurden in folgender Weise hergestellt:

Jeweils 10 g 2-Gew.-%-ige Lösungen (AC) und (ABC), entsprechend jeweils 0,2 g trockenen festen Materials, von

- 25 - Cellulose (Beispiel 1),
 - Cellulose/Keratin im Gewichtsverhältnis 70 : 30 (Beispiel 2),
 - Cellulose/Harnstoff im Gewichtsverhältnis 70 : 30 (Beispiel 3),
 - Cellulose/Glucose im Gewichtsverhältnis 70 : 30 (Beispiel 4),
 - Cellulose/Xylan im Gewichtsverhältnis 97 : 3 (Beispiel 5),
 30 - Cellulose/Xylan im Gewichtsverhältnis 97 : 3 plus 4,5 Gew.-% Harnstoff (Beispiel 6),
 - Cellulose/alpha-Cyclodextrin im Gewichtsverhältnis 99 : 1 (Beispiel 7),
 - Cellulose/alpha-Cyclodextrin im Gewichtsverhältnis 90 : 10 (Beispiel 8) und
 - Cellulose/beta-Cyclodextrin im Gewichtsverhältnis 90 : 10 (Beispiel 9),

35

in EMIMAc wurden in Petrischalen einer Grundfläche von 70 cm² ausgegossen. Die resultierenden filmförmigen Lösungen wurden bei Raumtemperatur während 48 Stunden einer Wasserdampf enthaltenden Atmosphäre (Beispiele 1 bis 4 und 7 bis 9) oder einer Ethanol-Dampf enthaltenden Atmosphäre (Beispiele 5 und 6) ausgesetzt. Die resultierenden Phasen (E) wurden so lange mit Wasser (Beispiel 1 bis 4 und 7 bis 9) oder Ethanol (Beispiel 5 und 6) gewaschen, bis kein EMIMAc mehr nachweisbar war. Die resultierenden Gele (G) der Beispiele 1 bis 9 wurden mit Aceton getränkt. Anschließend ließ man Aceton und Wasser (Beispiele 1 bis 4 und 7 bis 9) beziehungsweise Aceton und Ethanol (Beispiele 5 und 6) langsam aus den Gelen (G) bei Raumtemperatur und Normaldruck verdampfen, wodurch die trocken festen Filme 1 bis 9 resultierten.

Die Filme 1 bis 9 waren kompakt und wiesen keine Risse oder Kräuselungen auf.

Die mechanischen Eigenschaften der Filme 1 bis 9 wurden durch den qualitativen Vergleich der Filme untereinander beurteilt. Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Ergebnisse.

Tabelle 1: Die mechanischen Eigenschaften der Filme 1 bis 9 der Beispiele 1 bis 9

Beispiel/ Film Nr.	Zusammenhalt des Films	Flexibilität
1	stark	nicht flexibel - spröde
2	schwächer	flexibel
3	stark	flexibel
4	stark	flexibel
5	stark	flexibel
6	stark	flexibel

7	stark	flexibel
8	stark	flexibel - aber weniger als 7
5 9	stark	flexibel - aber weniger als 7

Die Ergebnisse der Tabelle 1 zeigen, dass die Zusatzstoffe (B) der Beispiele 3 bis 9 Harnstoff, Glucose, Xylan, alpha-Cyclodextrin und beta-Cyclodextrin den starken
10 Zusammenhalt der Filme 3 bis 9 im Vergleich zu dem Film 1 aus reiner Cellulose nicht veränderten. Lediglich das Keratin des Beispiels 2 bewirkte eine gewisse Schwächung des Zusammenhalts des Films 2 im Vergleich zu dem Film 1 aus reiner Cellulose.

Alle Zusatzstoffe (B) der Beispiele 2 bis 9 wirkten aber weichmachend und erhöhten die
15 Flexibilität der Filme 2 bis 9 im Vergleich zu dem spröden Film 1 aus reiner Cellulose signifikant.

Beispiele 10 bis 18

20 **Die Herstellung von festen Filmen 10 bis 18 auf der Basis von Cellulose (A) mithilfe einer ionischen Flüssigkeit (C) und einer Flüssigkeit (D1) und einer Flüssigkeit (D2) und ihre Permeabilität**

Die Beispiele 1 bis 9 wurden wiederholt, nur dass anstelle der 2-Gew.-%-igen Lösungen
25 1-Gew.-%-ige Lösungen verwendet wurden. Dabei korrelierten die Beispiele wie folgt:

Beispiel 1 - Beispiel 10,
Beispiel 2 - Beispiel 11,
Beispiel 3 - Beispiel 12,
30 Beispiel 4 - Beispiel 13,
Beispiel 5 - Beispiel 14,
Beispiel 6 - Beispiel 15,
Beispiel 7 - Beispiel 16,
Beispiel 8 - Beispiel 17 und
35 Beispiel 9 - Beispiel 18.

Die Permeabilität der resultierenden Filme 10 bis 18 der Beispiele 10 bis 18 gegenüber Sauerstoff wurde nach ASTM D 3985 bei 23°C und einer relativen Luftfeuchte von 60% ermittelt. Die Permeabilität der resultierenden Filme 10 bis 18 der Beispiele 10 bis 18 gegenüber Wasser wurde nach ASTM F 1249 ermittelt. Die Ergebnisse finden sich in den 5 Tabellen 2 und 3.

Tabelle 2: Permeabilität der Filme 10 bis 18 der Beispiele 10 bis 18 gegenüber Sauerstoff nach ASTM D 3985 bei 23°C und einer relativen Luftfeuchte von 60%

10

Beispiel Nr.	Filmstärke/ µm	Durchlassgeschwindigkeit/ cm ³ /m ² .d	Permeabilität/ cm ³ .1µm/m ² .d.kPa
15 10	37,2	2,9 x 10 ³	788
11	37,8	1,1 x 10 ⁴	421
12	25,6	4,05 x 10 ⁴	10.050
20 13	33,6	1,47 x 10 ⁴	5.000
14	46,8	7,86 x 10 ³	3.730
25 15	38	1,15 x 10 ³	443
16	36,2	3,75 x 10 ²	138
17	34,6	3,45 x 10 ²	121
30 18	53,4	2,38 x 10 ²	129

Die Ergebnisse der Tabelle 2 untermauern, dass die Sauerstoffpermeabilität von Filmen 35 auf der Basis von Cellulose durch Zusatzstoffe (B) breit variiert werden kann.

Tabelle 3: Permeabilität der resultierenden Filme 10 bis 18 der Beispiele 10 bis 18 gegenüber Wasser nach ASTM F 1249 bei 23°C

5	Beispiel Nr.	Fs ^{a)} / µm	Lf ^{b)} / %	Durchlassgeschwindigkeit/ g/m ² .d		Permeabilität/ g.1µm/m ² .d.kPa
				gemessen	berechnet ^{c)}	
10	10	37,2	81,3	7,24 x 10 ²	7,05 x 10 ²	189
	11	37,8	78,9	2,87 x 10 ³	3,09 x 10 ³	1.170
	12	25,6	83,1	1,64 x 10 ³	1,68 x 10 ³	430
15	13	33,6	83,5	1,7 x 10 ³	1,73 x 10 ³	581
	14	46,8	76,3	2,34 x 10 ³	2,61 x 10 ³	1.220
	15	38	78,3	2,51 x 10 ³	2,73 x 10 ³	1.040
20	16	36,1	81	1,8 x 10 ³	1,89 x 10 ³	683
	17	34,6	77,6	1,91 x 10 ³	2,1 x 10 ³	725
25	18	53,4	84,8	8,61 x 10 ²	8,62 x 10 ²	460

a) Filmstärke;

b) relative Luftfeuchte;

30 c) berechnet für eine relative Luftfeuchte von 85%

Die Ergebnisse der Tabelle 3 untermauern, dass auch die Wasserpermeabilität von Filmen auf der Basis von Cellulose durch Zusatzstoffe (B) breit variiert werden kann.

35 Beispiele 19 und 20 und Vergleichsversuch V2

Verwendung der Filme 10 und 12 der Beispiele 10 und 12 zur Leimung von Papier (Beispiele 19 und 20) und Vergleich mit ungeleimtem Papier (Vergleichsversuch V2)Beispiel 19:

- 5 Die Oberfläche eines nassen ungeleimten Papiers eines Wassergehalts von 20 Gew.-% wurde mit einem trockenen Film 12 gemäß Beispiel 12 bedeckt, so dass eine Beschichtung resultierte. Das Laminat wurde während 10 Minuten bei 100°C getrocknet. Die Wasseraufnahme des Laminats wurde nach dem Cobb-Test gemäß ISO 535 (TAPPI T 441) bestimmt. Es resultierte innerhalb 60 s eine Wasseraufnahme von 44 g/m².
- 10

Beispiel 20:

- Die Oberfläche eines trockenen ungeleimten Papiers wurde mit einem feuchten Film 10 gemäß Beispiel 10 (Wassergehalt: 20 Gew.-%) bedeckt, so dass eine Beschichtung resultierte. Das Laminat wurde während 10 Minuten bei 100°C getrocknet. Die
- 15 Wasseraufnahme des Laminats wurde nach dem Cobb-Test gemäß ISO 535 (TAPPI T 441) bestimmt. Es resultierte innerhalb 60 s eine Wasseraufnahme von 42 g/m².

Vergleichsversuch V2:

- Der Cobb-Test wurde mit dem trockenen ungeleimten Papier durchgeführt. Es resultierte
- 20 innerhalb 60 s eine Wasseraufnahme von 105 g/m².

- Die Beispiele 19 und 20 unter Vergleichsversuch V2 untermauern, dass die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Filme auf der Basis von Cellulose eine gute Barriewirkung gegenüber Wasser haben und daher als Papierleimungsmittel eingesetzt
- 25 werden können.

Beispiel 21 und Vergleichsversuche V3 und V4

- Die Herstellung eines Pulvers auf der Basis von Cellulose (A) mithilfe einer**
- 30 **ionischen Flüssigkeit (C) und einer Flüssigkeit (D1) und einer Flüssigkeit (D2) und seine anwendungstechnischen Eigenschaften**

- Es wurden Filme gemäß Beispiel 1 hergestellt und zerkleinert, so dass ein Pulver mit sphärischen Partikeln mit Teilchengrößen von 800 µm bis 1,6 mm resultierte.
- 35 Anschließend wurden anwendungstechnische Eigenschaften, die für die Verwendung als Proppant wesentlich sind, gemessen (Beispiel 21). Zu Zwecken des Vergleichs wurden

die entsprechenden anwendungstechnischen Eigenschaften von handelsüblichen Proppants gemessen. Dabei wurde bei dem Vergleichsversuch V3 gesinterter Bauxit (hochdruckfestes, keramisches Material) und bei dem Vergleichsversuch V4 ein unbeschichteter Fracturing-Sand verwendet. Es wurden die folgenden Ergebnisse
5 erhalten.

Druckfestigkeit:

Die Druckfestigkeit der Pulverpartikel wurde nach ISO 13502-2 bestimmt. Dazu wurden
10 jeweils 40 g der Proppants in eine Stahlzelle mit 2 inch (5,02 cm) Durchmesser eingefüllt und mit dem in der Tabelle 1 angegebenen Druck belastet. Anschließend wurde die Menge der entstandenen Feinanteile bestimmt.

Tabelle 1: Messung der Druckfestigkeit

15

	Vergleichsversuch V3	Vergleichsversuch V4	Beispiel 21
Ausgeübter Druck/psi	Feinanteile/%	Feinanteile/%	Feinanteile/%
3.000 (20.684,3 kPa)	Nicht gemessen	3,6	0
7.500 (51.710,68 kPa)	Nicht gemessen	Nicht gemessen	0,08
10.000 (68.947,57 kPa)	0,7	Nicht gemessen	0,25

Die Ergebnisse der Tabelle 1 untermauerten, dass das Pulver auf der Basis von Cellulose (A) hinsichtlich der Druckfestigkeit den handelsüblichen Proppants eindeutig überlegen war.

20

Rundheit und Sphärizität:

Bekanntermaßen füllen die Proppants die in das Gestein eingebrachten Kanäle aus. Wichtig ist hierbei, dass die Permeabilität der Kanäle erhalten bleibt und so wenig wie
25 möglich durch die Proppants herabgesetzt wird. Dies wird vor allem dadurch erreicht, dass möglichst runde, sphärische Partikel verwendet werden. Deshalb wurden Rundheit und Sphärizität der Proppants nach ISO 13502-2 bestimmt.

Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 2. Die Ergebnisse untermauerten, dass das Pulver auf der Basis von Cellulose (A) (Beispiel 21) eine signifikant bessere Sphärizität und eine signifikant bessere Rundheit als der handelsübliche Fracturing-Sand (Vergleichsversuch V4) aufwies und in dieser Hinsicht dem gesinterter Bauxit (Vergleichsversuch V3) ebenbürtig war.

Tabelle 2: Messung der Sphärizität und Rundheit

	Vergleichsversuch V3	Vergleichsversuch V4	Beispiel 21
Sphärizität	0,9	0,75	0,9
Rundheit	0,9	0,57	0,9

10 Scheinbare spezifische Dichte und Schüttdichte:

Für die Effektivität der eingesetzten Proppants sind auch die scheinbare spezifische Dichte und die Schüttdichte wesentlich. Eine geringe Dichte verhindert das Absetzen der Proppants, sobald das Fracturing-Medium in den gebildeten Gesteinskanal eindringt.

15 Dringt das Material nicht tief genug in den Kanal oder Spalt ein, kann er sich in den Bereichen, in denen kein Proppant vorhanden ist, wieder schließen. Eine niedrige scheinbare spezifische Dichte ist deshalb von Vorteil. Deshalb wurden die scheinbare spezifische Dichte und die Schüttdichte nach API (American Petroleum Institute) RP 60, Section 9, »Bulk density and specific gravity« gemessen.

20

Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 3. Sie untermauerten, dass das Pulver auf der Basis von Cellulose (A) den handelsüblichen Proppants in dieser Hinsicht eindeutig überlegen war.

25 **Tabelle 3: Messung der Schüttdichte und der scheinbaren spezifischen Dichte**

	Vergleichsversuch V3	Vergleichsversuch V4	Beispiel 21
Schüttdichte g/cm³	2	1,62	0,92
Scheinbare spezifische Dichte	3,56	2,61	1,54

Leitfähigkeit und Permeabilität:

Letztlich ist es für die Verwendung des Pulvers auf der Basis von Cellulose (A) des Beispiels 21 als Proppant entscheidend, ob die Leitfähigkeit und die Permeabilität der Gesteinsspalten über einen längeren Zeitraum erhalten bleiben. Deshalb wurden die Leitfähigkeit und die Permeabilität eines Modellspalts in Ohio-Sandstein bei einer Beladung von 2 lb/ft² (95,76 Pa) mit einer zweiprozentigen Kaliumschloridlösung nach API RP 61 bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 4. Sie untermauerten, dass bei moderaten Drücken und Temperaturen auch nach 10 Stunden noch eine signifikante Restleitfähigkeit verblieb, was bedeutete, dass das Pulver des Beispiels 21 als Proppant geeignet war.

Tabelle 4: Messung der Leitfähigkeit und der Permeabilität (Beispiel 21)

Zeit/h (nach Ver- schluss; Closure)	Druck/psi (Verschluss; Closure)	Temperatur/°F	Leitfähigkeit/mdarcy/ft (10 ⁻¹⁴ m)	Permeabilität/darcy (10 ⁻¹² m ²)
0	200 (1.378,95 kPa)	75 (23,9°C)	770 (2.493,21)	19 (19)
0	500 (3.447,38 kPa)	75	274 (887,19)	7 (7)
5	500	75	87 (281,7)	2 (2)
10	500	75	84 (271,9)	2
0	1.000 (6.894,76 kPa)	75	18 (58,283)	1 (1)
0	1.500 (10.342,12 kPa)	75	11 (35,617)	1 (1)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung fester Materialien auf der Basis von synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren (A), gekennzeichnet durch die folgenden
5 Verfahrensschritte:
- (1) Solubilisierung mindestens eines synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren (A) oder mindestens eines synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren (A) und mindestens eines Zusatzstoffs (B) in
10 mindestens einer im Wesentlichen oder völlig wasserfreien chaotropen Flüssigkeit (C),
- (2) Kontaktieren der im Verfahrensschritt (1) erhaltenen Lösung oder Dispersion (AC) oder (ABC) mit einer Flüssigkeit (D1), die mit der chaotropen Flüssigkeit (C) mischbar ist, worin jedoch zumindest das synthetische Polymer und das Biopolymer (A) im Wesentlichen oder völlig unlöslich sind, wodurch eine Phase (E), die festes synthetisches Polymer und/oder Biopolymer (A), chaotrope Flüssigkeit (C) und Flüssigkeit (D1) sowie gegebenenfalls den mindestens einen Zusatzstoff (B) enthält oder hieraus
15 besteht, und eine flüssige Phase (F), die chaotrope Flüssigkeit (C) und Flüssigkeit (D1) enthält oder hieraus besteht, resultieren,
- (3) gegebenenfalls Abtrennung der Phase (E) von der Phase (F),
- (4) Entfernen der chaotropen Flüssigkeit (C) aus der Phase (E) mithilfe der Flüssigkeit (D1), wodurch ein Gel (G) auf der Basis von synthetischem Polymer und/oder Biopolymer (A) resultiert,
20
- (5) Tränken des Gels (G) mit einer Flüssigkeit (D2), das sowohl mit der chaotropen Flüssigkeit (C) als auch mit der Flüssigkeit (D1) mischbar ist, worin jedoch zumindest das synthetischen Polymer und Biopolymer (A) im Wesentlichen oder völlig unlöslich sind, und die eine höhere Flüchtigkeit als die Flüssigkeit (D1) aufweist, und
30

- (6) Entfernen der beiden Flüssigkeiten (D1) und (D2) aus dem Gel (G) durch Verdampfen, wodurch ein festes Material auf der Basis von synthetischem Polymer und/oder Biopolymer (A) entsteht.
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die synthetischen Polymere (A) aus der Gruppe, bestehend aus statistisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammartig aufgebauten, oligomeren und polymeren (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren, Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen, ausgewählt sind und dass die Biopolymere (A) aus der Gruppe, bestehend aus Nukleinsäuren, die aus im Wesentlichen oder ausschließlich aus Nukleotiden aufgebaut sind, Proteinen, die im Wesentlichen oder ausschließlich aus Aminosäuren aufgebaut sind und Polysacchariden, die im Wesentlichen oder ausschließlich aus Monosacchariden aufgebaut sind, ausgewählt werden.
- 10
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Polysaccharide (A) verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Polysaccharid (A) ein Struktur-Polysaccharid verwendet wird.
- 20
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Struktur-Polysaccharid (A) aus der Gruppe, bestehend aus Cellulose, Chitin und Chitosan, Glucosaminoglycanen, Alginsäure und Alginaten, ausgewählt wird.
- 25
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass Cellulose (A) verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff (B) aus der Gruppe, bestehend aus niedermolekularen, oligomeren und polymeren, organischen, anorganischen und metallorganischen Verbindungen, organischen, anorganischen und metallorganischen Nanopartikeln sowie mikroskopischen und makroskopischen Partikeln und Formteilen, Biomolekülen, Zellkompartimenten, Zellen und Zellverbänden, ausgewählt wird.
- 30
- 35

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff (B) weichmachende Wirkung hat.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die chaotrope Flüssigkeit (C) in einem Temperaturbereich von -100°C bis $+150^{\circ}\text{C}$ flüssig ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die chaotrope Flüssigkeit (C) einen Schmelzpunkt von höchstens 150°C aufweist.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die chaotrope Flüssigkeit (C) eine ionische Flüssigkeit ist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die ionischen Flüssigkeit (C) ausschließlich aus organischen Kationen und organischen oder anorganischen Anionen oder aus anorganischen Kationen und organischen Anionen besteht.
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Kationen aus der Gruppe der nicht cyclischen oder heterocyclischen Oniumverbindungen und die anorganischen Kationen aus der Gruppe der Lanthanidionen ausgewählt werden.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtcyclischen und heterocyclischen Oniumverbindungen aus der Gruppe, bestehend aus quartären Ammonium-, Oxonium-, Sulfonium- und Phosphonium-Kationen sowie aus Uronium-, Thiouronium- und Guanidinium-Kationen, bei denen die einfach positive Ladung über mehrere Heteroatome delokalisiert ist, ausgewählt werden.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die chaotrope Flüssigkeit (C) einen Wassergehalt < 5 Gew.-% hat.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt der Lösung oder Dispersion (AC) oder (ABC) an synthetischem Polymer und/oder Biopolymer (A) 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf (AC) oder (ABC), beträgt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit (D1) und die Flüssigkeit (D2) aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, Alkoholen, Nitrilen, Ethern, Aldehyden, Ketonen, Sulfoxiden und Amiden, ausgewählt werden.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol Methanol, Ethanol, Propanol Butanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Propoxyethanol und/oder 2-Butoxyethanol, als Nitril Acetonitril und/oder Propionitril, als Ether Diethylether, Dipropylether, Tetrahydrofuran und/oder Dioxan, als Keton Aceton und/oder Methylethylketon, als Aldehyd Acetaldehyd und/oder Propionaldehyd, als Sulfoxid Dimethylsulfoxid und als Amid Dimethylformamid, Acetamid und/oder Hexamethylphosphoramid verwendet werden.
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass als Flüssigkeit (D1) Wasser und/oder Ethanol verwendet wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass als Flüssigkeit (D2) Aceton verwendet wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass man im Verfahrensschritt (2) die in Verfahrensschritt (1) erhaltene Lösung oder Dispersion (AC) oder (ABC) mit der Flüssigkeit (D1) kontaktiert, indem man die Lösung oder Dispersion (AC) oder (ABC) in die Flüssigkeit (D1) eingießt, eintropft oder extrudiert oder in der Form eines Films mit der Flüssigkeit (D1) oder ihrem Dampf (D1) in Berührung bringt.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass man im Verfahrensschritt (3) die Phase (E) vor der Phase (F) durch Dekantieren, Zentrifugieren und/oder Filtrieren abtrennt.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man im Verfahrensschritt (4) die Phase (E) mindestens einmal mit der Flüssigkeit (D1) auswäscht, wonach man die Waschflüssigkeit von der Phase (E) abtrennt und das resultierende Gel (G) isoliert.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass man im Verfahrensschritt (6) die Flüssigkeiten (D1) und (D2) aus dem Gel (G) durch Verdampfen bei 10 bis 50°C entfernt.
- 5
25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Raumtemperatur verdampft.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass das feste Material auf der Basis von synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren (A) die Form von Pulvern, Fäden oder Filmen hat.
- 10
27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver eine durch Sedimentation in einem Schwerfeld gemessene mittlere Teilchengröße von 100 µm bis 3 mm hat.
- 15
28. Verwendung der mithilfe des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 27 hergestellten festen Materialien auf der Basis von synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren (A) in der synthetischen und analytischen Chemie, der Biochemie und Gentechnologie, Biologie, Pharmakologie, medizinischen Diagnostik, Kosmetik, Erdgas- und Erdölfördertechnik, Prozesstechnik, Papiertechnik, Verpackungstechnik, Elektrotechnik, Magnettechnik, Kommunikationstechnik, Rundfunk- und Fernsehtechnik, Landwirtschaftstechnik, Luftfahrt- und Raumfahrttechnik und Textiltechnik sowie dem Bauwesen, Land- und Seetransportwesen und Maschinenbau.
- 20
29. Verwendung nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die festen Materialien auf der Basis von synthetischen Polymeren und/oder Biopolymeren (A) als Stützpartikel, Stützmaterialien oder Proppants, Konstruktionsmaterialien, Isolierungen, Gewebe, Absorbentien, Adsorbentien, Membrane, Trennmaterialien, Barrierschichten, Controlled-Release-Materialien, Katalysatoren, Kultivierungsmedien, Katalysatoren sowie farbgebende, fluoreszierende, phosphoreszierende, elektrisch leitende, magnetische, Mikrowellenstrahlung absorbierende und flammhemmende Materialien oder zu deren Herstellung verwendet werden.
- 25
- 30
- 35

30. Verwendung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Stützpartikel, Stützmaterialien oder Proppants in flüssigen Fracturing-Medien zur Bohrlochstimulierung bei der Erdgas- und Erdölförderung verwendet werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/051792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER						
INV. C08J5/18	C08B1/00	C08B16/00	C08J3/09	C08J3/28		
C08K5/21	C08L1/02	C09K8/60	C09D101/02	C09J101/02		
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) C08J B01D C08B C08K C08L C09K C09D C09J						
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 practical, search terms used) EPO-Internal, 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 2005/023873 A (KEMIRA OYJ [FI]; MYLLYMAEKI VESA [FI]; AKSELA REIJO [FI]) 17 March 2005 (2005-03-17) cited in the application examples 7,8			1-30		
X	WO 2007/144282 A (BASF AG [DE]; STEGMANN VEIT [DE]; MASSONNE KLEMENS [DE]; D ANDOLA GIOV) 21 December 2007 (2007-12-21) example 5			1-30		
X	US 1 943 176 A (CHARLES GRAENACHER) 9 January 1934 (1934-01-09) examples 7,12			1-30		
X	US 1 924 238 A (CHARLES GRAENACHER) 29 August 1933 (1933-08-29) examples 7,12			1-30		
----- -/--						
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.						
* Special categories of cited documents : <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document 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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *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. *Z* document member of the same patent family </td> </tr> </table>					*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document 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. *Z* document member of the same patent family
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document 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. *Z* document member of the same patent family					
Date of the actual completion of the international search 28 Mai 2009			Date of mailing of the international search report 08/06/2009			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Authorized officer Lanz, Sandra			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/051792

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/063900 A1 (SAN BALAGANE [TW] ET AL BANUMATHY BALAGANESAN [TW] ET AL) 23 March 2006 (2006-03-23) examples 19-24	1-30
X	REN ET AL: "Acetylation of wheat straw hemicelluloses in ionic liquid using iodine as a catalyst" CARBOHYDRATE POLYMERS, APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, LTD. BARKING, GB, vol. 70, no. 4, 20 September 2007 (2007-09-20), pages 406-414, XP022260137 ISSN: 0144-8617 page 408	1-30
X	BISWAS A ET AL: "Ionic liquids as solvents for biopolymers: Acylation of starch and zein protein" CARBOHYDRATE POLYMERS, APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, LTD. BARKING, GB, vol. 66, no. 4, 23 November 2006 (2006-11-23), pages 546-550, XP025087670 ISSN: 0144-8617 [retrieved on 2006-11-23] page 547	1-30
X	XU ET AL: "An ionic liquid as reaction media in the ring opening graft polymerization of epsilon-caprolactone onto starch granules" CARBOHYDRATE POLYMERS, APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, LTD. BARKING, GB, vol. 72, no. 1, 11 January 2008 (2008-01-11), pages 113-121, XP022418399 ISSN: 0144-8617 page 115	1-30
X	US 4 278 790 A (MCCORMICK CHARLES L) 14 July 1981 (1981-07-14) examples 3,6	1-30
X	RAHN K ET AL: "HOMOGENEOUS SYNTHESIS OF CELLULOSE P-TOLUENESULFONATES IN N,N- DIMETHYLACETAMIDE/LICL SOLVENT SYSTEM" ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE. APPLIED MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, vol. 238, 1 June 1996 (1996-06-01), pages 143-163, XP000593524 ISSN: 0003-3146 page 146 - page 147	1-30

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/051792

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MCCORMICK C L ET AL: "Derivatization of cellulose in lithium chloride and N,N-dimethylacetamide solutions" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 28, no. 13, 1 December 1987 (1987-12-01), pages 2317-2323, XP024119779 ISSN: 0032-3861 [retrieved on 1987-12-01] compounds 15-17	1-30
X	STRLIC M ET AL: "Enthalpic interactions in size exclusion chromatography of pullulan and cellulose in LiCl-N,N-dimethylacetamide" JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, vol. 964, no. 1-2, 26 July 2002 (2002-07-26), pages 47-54; XPO04368687 ISSN: 0021-9673 page 49	1-30
X	BIANCHI E ET AL: "Derivatization of cellulose in homogeneous condition: 1-cellulose propionate" CARBOHYDRATE POLYMERS, APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, LTD. BARKING, GB, vol. 34, no. 1-2, 5 December 1997 (1997-12-05), pages 91-94, XPO04101350 ISSN: 0144-8617 page 92	1-30
P,X	WO 2008/100566 A (EASTMAN CHEM CO [US]) 21 August 2008 (2008-08-21) example 12	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/051792

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005023873 A	17-03-2005	BR P10413432 A	10-10-2006
		CA 2533553 A1	17-03-2005
		EP 1664125 A1	07-06-2006
		FI 20031301 A	12-03-2005
		US 2007073051 A1	29-03-2007
WO 2007144282 A	21-12-2007	AU 2007260114 A1	21-12-2007
		CA 2654107 A1	21-12-2007
		DE 102006028165 A1	20-12-2007
		EP 2035458 A1	18-03-2009
US 1943176 A	09-01-1934	NONE	
US 1924238 A	29-08-1933	NONE	
US 2006063900 A1	23-03-2006	JP 2006089747 A	06-04-2006
US 4278790 A	14-07-1981	NONE	
WO 2008100566 A	21-08-2008	US 2008194808 A1	14-08-2008
		US 2008194834 A1	14-08-2008
		US 2008194807 A1	14-08-2008
		WO 2008100569 A1	21-08-2008
		WO 2008100577 A1	21-08-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/051792

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08J5/18 C08B1/00 C08B16/00 C08J3/09 C08J3/28
 C08K5/21 C08L1/02 C09K8/60 C09D101/02 C09J101/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08J B01D C08B C08K C08L C09K C09D C09J

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, 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 2005/023873 A (KEMIRA OYJ [FI]; MYLLYMAEKI VESA [FI]; AKSELA REIJO [FI]) 17. März 2005 (2005-03-17) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 7,8	1-30
X	WO 2007/144282 A (BASF AG [DE]; STEGMANN VEIT [DE]; MASSONNE KLEMENS [DE]; D ANDOLA GIOV) 21. Dezember 2007 (2007-12-21) Beispiel 5	1-30
X	US 1 943 176 A (CHARLES GRAENACHER) 9. Januar 1934 (1934-01-09) Beispiele 7,12	1-30
X	US 1 924 238 A (CHARLES GRAENACHER) 29. August 1933 (1933-08-29) Beispiele 7,12	1-30

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 älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Mai 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/06/2009

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

Lanz, Sandra

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2006/063900 A1 (SAN BALAGANE [TW] ET AL BANUMATHY BALAGANESAN [TW] ET AL) 23. März 2006 (2006-03-23) Beispiele 19-24	1-30
X	REN ET AL: "Acetylation of wheat straw hemicelluloses in ionic liquid using iodine as a catalyst" CARBOHYDRATE POLYMERS, APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, LTD. BARKING, GB, Bd. 70, Nr. 4, 20. September 2007 (2007-09-20), Seiten 406-414, XP022260137 ISSN: 0144-8617 Seite 408	1-30
X	BISWAS A ET AL: "Ionic liquids as solvents for biopolymers: Acylation of starch and zein protein" CARBOHYDRATE POLYMERS, APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, LTD. BARKING, GB, Bd. 66, Nr. 4, 23. November 2006 (2006-11-23), Seiten 546-550, XP025087670 ISSN: 0144-8617 [gefunden am 2006-11-23] Seite 547	1-30
X	XU ET AL: "An ionic liquid as reaction media in the ring opening graft polymerization of epsilon-caprolactone onto starch granules" CARBOHYDRATE POLYMERS, APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, LTD. BARKING, GB, Bd. 72, Nr. 1, 11. Januar 2008 (2008-01-11), Seiten 113-121, XP022418399 ISSN: 0144-8617 Seite 115	1-30
X	US 4 278 790 A (MCCORMICK CHARLES L) 14. Juli 1981 (1981-07-14) Beispiele 3,6	1-30
X	RAHN K ET AL: "HOMOGENEOUS SYNTHESIS OF CELLULOSE P-TOLUENESULFONATES IN N,N- DIMETHYLACETAMIDE/LICL SOLVENT SYSTEM" ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE. APPLIED MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, Bd. 238, 1. Juni 1996 (1996-06-01), Seiten 143-163, XP000593524 ISSN: 0003-3146 Seite 146 - Seite 147	1-30

-/--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>MCCORMICK C L ET AL: "Derivatization of cellulose in lithium chloride and N,N-dimethylacetamide solutions" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, Bd. 28, Nr. 13, 1. Dezember 1987 (1987-12-01), Seiten 2317-2323, XP024119779 ISSN: 0032-3861 [gefunden am 1987-12-01] Verbindungen 15-17</p>	1-30
X	<p>STRLIC M ET AL: "Enthalpic interactions in size exclusion chromatography of pullulan and cellulose in LiCl-N,N-dimethylacetamide" JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, Bd. 964, Nr. 1-2, 26. Juli 2002 (2002-07-26), Seiten 47-54, XP004368687 ISSN: 0021-9673 Seite 49</p>	1-30
X	<p>BIANCHI E ET AL: "Derivatization of cellulose in homogeneous condition: 1-cellulose propionate" CARBOHYDRATE POLYMERS, APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, LTD. BARKING, GB, Bd. 34, Nr. 1-2, 5. Dezember 1997 (1997-12-05), Seiten 91-94, XP004101350 ISSN: 0144-8617 Seite 92</p>	1-30
P,X	<p>WO 2008/100566 A (EASTMAN CHEM CO [US]) 21. August 2008 (2008-08-21) Beispiel 12</p>	1-30

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 2009/051792

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005023873 A	17-03-2005	BR PI0413432 A	10-10-2006
		CA 2533553 A1	17-03-2005
		EP 1664125 A1	07-06-2006
		FI 20031301 A	12-03-2005
		US 2007073051 A1	29-03-2007
WO 2007144282 A	21-12-2007	AU 2007260114 A1	21-12-2007
		CA 2654107 A1	21-12-2007
		DE 102006028165 A1	20-12-2007
		EP 2035458 A1	18-03-2009
US 1943176 A	09-01-1934	KEINE	
US 1924238 A	29-08-1933	KEINE	
US 2006063900 A1	23-03-2006	JP 2006089747 A	06-04-2006
US 4278790 A	14-07-1981	KEINE	
WO 2008100566 A	21-08-2008	US 2008194808 A1	14-08-2008
		US 2008194834 A1	14-08-2008
		US 2008194807 A1	14-08-2008
		WO 2008100569 A1	21-08-2008
		WO 2008100577 A1	21-08-2008