



**Ausschlusspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

**202 295**

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 08 B 37/16

**AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 08 B/ 2400 556  
(31) 1188-81

(22) 05.05.82  
(32) 06.05.81

(44) 07.09.83  
(33) HU

- (71) siehe (73)  
(72) SZEJTLI, JÓZSEF, DR. DIPL.-ING.; FENYVESI, ÉVA, DR.; DÓSA, ÉVA B., DR. DIPL.-ING.; ZSADON, BÉLA, DR. DIPL.-ING.; HU;  
(73) CHINOIN GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA RT; BUDAPEST, HU  
(74) PAB (PATENTANWALTSBUERO BERLIN) 1505158 1130 BERLIN FRANKFURTER ALLEE 286

**(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CYCLODEXTRIN-SCHAUMPOLYMEREN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuartigen, schnell quellenden Cyclodextrin-Schaumpolymeren mit fester Schaumstruktur und großer spezifischer Oberfläche. Erfindungsgemäß werden die Cyclodextrine in einem Schritt oder in zwei Schritten in Gegenwart eines Alkalihydroxyds und Wasser oder in Gegenwart einer Säure und Wasser mit Raumvernetzern und schaubildenden Treibmitteln umgesetzt. Gegebenenfalls kann das Reaktionsgemisch noch die Blasenbildung begünstigende Nukleatoren, wie feines Quarzpulver oder Porzellanerde, und oberflächenaktive Substanzen enthalten. Als Treibmittel können durch Säure- beziehungsweise Laugeneinwirkung sich unter Gasbildung zersetzende Substanzen, ferner niedrig siedende organische Flüssigkeiten, z. B. Dichlorsäure oder Chloroform, verwendet werden, jedoch ist es auch möglich, Gase, wie Luft oder Distickstoffoxyd in das polymerisierte Gemisch einzudispersieren. Die erfindungsgemäß erhaltenen Schaumpolymeren haben eine große spezifische Oberfläche und zeichnen sich durch ein hohes Wasseraufnahmevermögen und eine gute Quellfähigkeit aus.

Verfahren zur Herstellung von Cyclodextrin-  
Schaumpolymeren

---

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuartigen, schnell quellenden Cyclodextrin-Schaumpolymeren mit fester Schaumstruktur und großer spezifischer Oberfläche.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Es ist bekannt, daß aus Cyclodextrinen durch Raumvernetzungs- polymerisation wasserunlösliche Produkte hohen Molekulargewichts erhalten werden können. Als Raumvernetzungs- mittel ist jede beliebige zwei- oder polyfunktionelle Ver- bindung geeignet, die fähig ist, mit alkoholischen OH-Grup- pen zu reagieren und diese miteinander zu verknüpfen (US-PS 3 472 835). Besonders geeignet sind für diesen Zweck die Epoxyverbindungen (NL-PS 6 505 361). Für spezielle Zwecke können auch Cyclodextrin-Polymere in Perlform hergestellt werden (GB-PS 1 244 990), deren mechanische Eigenschaften durch den Zusatz eines hydrophilen Polymers bedeutend ver- bessert werden können (HU-PA CI-1845).

Diese Polymere werden vor allem dort zur Lösung von Reinigungs- und Trennaufgaben eingesetzt, wo einzelne Komponenten aus Lösungen abgetrennt und aufkonzentriert werden müssen. Auch sind einige selektive analytische Methoden bekannt, bei denen die genannten Polymeren als stehende Phase in der Chromatographie verwendet werden.

#### Ziel der Erfindung:

Bei Untersuchungen mit Cyclodextrin-Polymeren wurde nun festgestellt, daß in den gemäß der obigen Literatur hergestellten Polymeren ein Teil der Cyclodextrinringe für die zu bindenden Gastmoleküle nicht zugänglich ist. Aus diesem Grund ist die Kapazität zum Binden der Gastmoleküle in vielen Fällen geringer als die berechnete der Erfindung, es ist daher Cyclodextrin-Polymere herzustellen, die eine große spezifische Oberfläche und daher eine große Kapazität zum Binden von Gastmolekülen haben.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß dieses Ziel erreicht werden kann, wenn man die Cyclodextrin-Polymeren beziehungsweise deren Derivate mit an sich bekannten Methoden, jedoch in aufgeschäumter Form herstellt. Auf diese Weise wird ein neuartiges Produkt mit spezieller Struktur und großer spezifischer Oberfläche erhalten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte zeichnen sich nicht nur durch eine große spezifische Oberfläche, geringe Dichte und poröse (geschlossen-zellige) Struktur aus, sondern überraschenderweise auch dadurch, daß sie sehr schnell quellen und diese Eigenschaft auch dann bewahren, wenn durch Zerkleinern (Zerstören der Poren) die Schaumstruktur vernichtet wird und die Dichte infolgedessen ansteigt.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die schnell quellenden Cyclodextrin-Schaumpolymeren großer spezifischer Oberfläche hergestellt, indem man Cyclodextrine oder deren durch polare Gruppen (zum Beispiel Carboxyl, Amino, Hydroxypropyl usw.) substituierten Derivate in einer in einem Schritt oder in zwei Schritten ausgeführten Raumvernetzungsreaktion polymerisiert, gegebenenfalls gleichzeitig mit der Polymerisation auch hydrophilisierende Gruppen in das Cyclodextrinmolekül einbaut und das System gleichzeitig aufschäumt. Das Aufschäumen kann mittels jeder beliebigen bekannten, an die Bedingungen der Polymerisation angepaßten Methode erfolgen, wesentlich ist lediglich, daß Polymerisation und Schaumbildung gleichzeitig erfolgen, da die entstehende poröse Struktur von der Raumvernetzungsreaktion fixiert werden muß. Das ist nur möglich, wenn zwischen dem Anstieg der Viskosität und der Bildung der Gasblasen ein Gleichgewicht besteht. Dieser Bedingung kann auf zweierlei Weise entsprochen werden: entweder setzt man das Treibmittel erst dann zu, wenn durch Vorpolymerisation die Viskosität bereits etwas angestiegen ist, oder aber man setzt das Treibmittel gleich zu Beginn zu und erhöht die Reaktionstemperatur auf die Wirkungstemperatur des Treibmittels, wenn die Viskosität schon genügend hoch ist und die bei der Schaumbildung entstehenden dünnen Flüssigkeitslamellen schnell erhärten.

Als Treibmittel werden dem Polymerisationsmedium Stoffe zugemischt, die bei der Temperatur der Reaktion gasförmig sind und auf diese Weise das Reaktionsgemisch aufschäumen.

Bevorzugt werden als Treibmittel niedrig siedende Flüssigkeiten (zum Beispiel chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe) verwendet, die bei höheren Temperaturen verdampfen und auf diese Weise Schaum erzeugen. Als Treibmittel können ferner Stoffe verwendet werden, die durch

Wärme und durch Einwirkung von im Reaktionsgemisch anwesender Säure oder Lauge unter Gasbildung zersetzt werden, zum Beispiel Carbonate, wie Natriumcarbonat und Ammoniumcarbonat, ferner Hydrogencarbonate, Borhydride oder sich bei Wärmeeinwirkung zersetzende organische Substanzen, zum Beispiel Azoverbindungen, Hydrazide, Azide, Nitrosoverbindungen. Die Lösung kann ferner auch aufgeschäumt werden, indem man von vornherein Gas, zum Beispiel Luft oder Stickstoffoxyd, einmischt. Das kann zum Beispiel erfolgen, indem man das Reaktionsmedium unter Druck setzt und mit Gas sättigt. Bei Druckminderung dehnt sich das Gas aus und bildet Blasen.

Zur Ausbildung einer gleichmäßigen Schaumstruktur ist es zweckmäßig, als weitere Hilfsstoffe einen Nukleator (Initiatorpunkt zur Bildung von Gasblasen) und gegebenenfalls ein oberflächenaktives Mittel zu verwenden. Als Nukleator werden im allgemeinen pulverförmige, nicht lösliche, nicht quellende Stoffe, zum Beispiel Quarz, Diatomeenerde, Calciumsilikat, Ton oder Aktivkohle, verwendet. Der Nukleator wird im Reaktionsgemisch verteilt, und an der Oberfläche der feinverteilten Partikel bilden sich Gasblasen. Ein Nukleator ist um so wirksamer, je kleiner die Gasblasen sind und je gleichmäßiger sie sich im System verteilen.

Oberflächenaktive Stoffe (zum Beispiel Polysiloxane) verhindern durch Herabsetzung der Grenzflächenspannung, daß die die Blasen umgebende Membran zu dünn wird und bricht. Außerdem wird durch Verminderung der Grenzflächenspannung die zur Blasenbildung erforderliche Arbeit kleiner, weshalb die Schaumbildung bereits bei niedrigeren Temperaturen beginnt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem Schritt oder in zwei Schritten ausgeführt werden.

Bei der Herstellung in einem Schritt fügt man zu  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Cyclodextrin oder deren Gemischen und/oder deren durch polare Gruppen (zum Beispiel Carboxyl, Amino, Hydroxypropyl, Thiopropyl) modifizierten Derivaten das Raumvernetzungsmittel und das Treibmittel zu und schäumt das Gemisch während der Polymerisationsreaktion auf. Gegebenenfalls können während der Reaktion durch Zugabe weiterer Reagentien weitere polare Gruppen eingeführt werden.

Im allgemeinen wird jedoch das zweistufige Verfahren bevorzugt. In der ersten Stufe wird das Cyclodextrin und/oder sein durch polare Gruppen modifiziertes Derivat zu einem wasserlöslichen Polymerisat umgesetzt (zum Beispiel auf das aus der HU-P& 1961/80 bekannte Verfahren). Zu der Lösung des Vorpolymeren werden dann das Treibmittel und die übrigen Hilfsstoffe gegeben. Das Gemisch wird durch Rühren homogenisiert (dies ist besonders wichtig, wenn als Treibmittel eine mit der wäßrigen Polymerlösung nicht mischbare, niedrig siedende Flüssigkeit verwendet wird; diese muß gut in der wäßrigen Phase emulgiert werden), dann wird das Raumvernetzungsmittel zugesetzt und während des Polymerisationsprozesses das Gemisch gleichzeitig aufgeschäumt. Im ersten oder zweiten Schritt der Polymerisationsreaktion könne durch Zusatz entsprechender Reagentien weitere polare Gruppen in das Polymer eingebracht werden.

Nach jedem der oben beschriebenen Verfahren wird ein weißer oder gelber Stoff erhalten, den man nach dem Aufschäumen noch 10-30 Minuten auf der jeweiligen Temperatur hält und dann abkühlt. Der schwammartige Stoff wird einige Stunden lang in verdünnter Säure eingeweicht und dann mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Dann wird das Material durch Behandeln mit einem Aceton-Wasser-Gradienten steigenden Acetongehaltes entwässert, bei 105°C getrocknet und dann auf die gewünschte Teilchengröße zerkleinert.

Bevorzugt geht man von konzentrierten (20-50 %igen) Cyclodextrinlösungen aus und setzt im Interesse eines schnellen Reaktionsverlaufes einen großen (5-40 molaren) Überschuß an Vernetzungsmittel ein.

Der pH-Wert des Reaktionsgemisches wird in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Raumvernetzers gewählt. Bei der Verwendung von Epoxyverbindungen ist zum Beispiel ein alkalisches Reaktionsmedium erforderlich, während im Falle von Dialdehyden im sauren Bereich gearbeitet wird. Im letzteren Fall ist die Vorpolymerisation unbedingt erforderlich, weil sich im sauren Bereich die Cyclodextrine außerordentlich schlecht, ihre löslichen Polymeren jedoch außerordentlich gut lösen.

Von den Treibmitteln können die unterschiedlichen Gase (Luft, Distickstoffoxyd) und die niedrig siedenden Flüssigkeiten (Chloroform, Dichloräthan) bei jedem beliebigen pH-Wert verwendet werden. Die Borhydride werden sowohl von Säuren wie auch von Laugen zersetzt, und die Carbonate und Hydrogencarbonate können in Gegenwart von Säuren verwendet werden. Zur Erzeugung der entsprechenden Schaumstruktur sind folgende Treibmittelmengen erforderlich: von den niedrig siedenden Flüssigkeiten 0,2-2,5 ml/g Cyclodextrin, von den Carbonaten und Hydrogencarbonaten 0,0001-0,1 g/g Cyclodextrin.

Als Nukleator werden verschiedene Silikate, zum Beispiel Porzellanpulver oder Ton, ferner auch Aktivkohle in einer Konzentration von 0,01-0,1 Gew.-% verwendet.

Als oberflächenaktive Stoffe finden bevorzugt zum Beispiel Natriumstearat, Natriumoleat oder Natriumlaurylsulfat in einer Menge von 0,005-0,05 g/g Cyclodextrin Verwendung.

Die Temperatur der Schaumbildung wird von den Eigenschaften des verwendeten Treibmittels bestimmt (im Falle einer niedrig siedenden Flüssigkeit deren Siedpunkt). Es ist zweckmäßig, eine höhere (60-80°C) Reaktionstemperatur zu wählen, bei der die Raumvernetzung schnell abläuft und die Schaumstruktur bald stabil wird.

Die erfindungsgemäß hergestellten Cyclodextrin-Schaumpolymeren können unter Vakuum, atmosphärischem Druck oder einigen Atmosphären Überdruck hergestellt werden.

Die neuen Cyclodextrin-Schaumpolymeren haben im Vergleich zu den mit den gleichen Reagentienverhältnissen ohne Schaumbildung hergestellten Blockpolymeren eine 5-15mal so große spezifische Oberfläche. Infolge ihrer porösen, schwammartigen Struktur sind die in ihnen enthaltenen Cyclodextrinringe besser zugänglich, und deshalb ist die Bindekapazität der Schaumpolymeren für Fremdmoleküle größer. Sie quellen in Wasser auch in zerkleinertem Zustand 3-5 mal so schnell wie die Blockpolymeren, ihre Quellung, d.h. ihr Volumenzuwachs ist 1,2-2 mal so groß wie der der Blockpolymeren.

Ein besonders günstiges Quellverhalten zeigen die verschiedenen chemisch modifizierten Derivate, zum Beispiel die Carboxyl-, Amino- oder Hydroxypropylgruppen enthaltenden Schaumpolymeren.

Die neuen Cyclodextrin-Schaumpolymeren können wegen ihrer größeren spezifischen Oberfläche, ihren besseren Quelleigenschaften und ihrer schnelleren Komplexbildung vorteilhafter verwendet werden als die bisher bekannten Cyclodextrin-Polymeren.

Ausführungsbeispiele:

Die Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert, ist jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt.

Beispiel 1

Herstellung von  $\beta$ -Cyclodextrin-Schaumpolymer in einem Schritt; Vernetzungsmittel: Epichlorhydrin, Treibmittel: Dichloräthan

25 g (0,022 Mol)  $\beta$ -Cyclodextrin werden bei 60°C in einem Gemisch aus 6,5 g (0,16 Mol) Natriumhydroxyd in 25 ml Wasser gelöst. Zu der Lösung werden 40 ml (0,5 Mol) Dichloräthan und 0,4 g Porzellanpulver gegeben. Das Gemisch wird bei 60°C eine Stunde lang gerührt und dann bei 75°C mit 12,5 ml (14,8 g, 0,16 Mol) Epichlorhydrin umgesetzt. Der entstandene Schaum hat ein Volumen von 500 ml. Er wird durch Einweichen in 0,01 n Salzsäure neutralisiert, dann mit destilliertem Wasser salzfrei gewaschen, mit einem Aceton-Wasser-Gemisch steigenden Acetongehaltes entwässert und schließlich getrocknet. 36 g eines weißen Pulvers werden erhalten, das zu 65 % aus Cyclodextrin besteht.

Das Produkt wird durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 2 mm passiert, dann wird in einem Pyknometer mit Äthanol die scheinbare Dichte bestimmt; 0,7 g/cm<sup>3</sup>.

Die Ätherdampf-Adsorptionsisotherme des Produktes wurde zur Berechnung der spezifischen Oberfläche nach Langmuir herangezogen. Es ergab sich eine spezifische Oberfläche von 200m<sup>2</sup>/g. Die Poren haben, unter dem Mikroskop gemessen, einen Durchmesser von 100-200  $\mu$ m.

Bei Zerkleinerung auf eine Teilchengröße von weniger als 100  $\mu$ m zerbrechen die Poren, und im Pyknometer kann die

tatsächliche Dichte des Materials bestimmt werden, die  $1,4 \text{ g/cm}^3$  beträgt. Aus den beiden Dichteangaben ergibt sich die Porosität zu 50 % und das Porenvolumen zu  $0,75 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Nach der Methode von Ensslin wurde die Wasseraufnahme des nach dem Zerkleinern erhaltenen weißen Pulvers gemessen. Bei einem Druck von  $9,8 \times 10^4 \text{ Pa}$  ( $1 \text{ kg/cm}^2$ ) wird innerhalb von 4 Minuten die maximale Wassermenge ( $4,7 \text{ ml/g}$ ) aufgenommen, wobei das Volumen auf das 3,2-fache ansteigt. Aus dem weißen Pulver werden Tabletten gepreßt (Preßdruck  $9,8 \times 10^8 \text{ Pa} = 10^4 \text{ kg/cm}^2$ ); diese nehmen innerhalb von 10 Minuten die maximale Wassermenge ( $4,4 \text{ ml/g}$ ) auf und quellen dabei auf das 5,5-fache.

#### Beispiel 2

Herstellung von  $\beta$ -Cyclodextrin-Schaumpolymer in zwei Stufen; Vernetzungsmittel: Epichlorhydrin, Treibmittel: Chloroform.

25 g (0,022 Mol)  $\beta$ -Cyclodextrin werden bei  $60^\circ\text{C}$  in einem Gemisch aus 8,8 g (0,22 Mol) Natriumhydroxyd und 60 ml Wasser aufgelöst. Unter ständigem Rühren werden zu der Lösung tropfenweise 17 ml (20,1 g, 0,22 Mol) Epichlorhydrin gegeben, wobei die Dosiergeschwindigkeit  $0,2 \text{ ml/min}$  beträgt. Man läßt das Gemisch auf  $40^\circ\text{C}$  abkühlen und versetzt es dann mit 0,4 g Porzellanpulver und 40 ml (0,5 Mol) Chloroform. Dann wird das Gemisch bei  $40^\circ\text{C}$  eine Stunde lang gerührt. Als Produkt der Vorpolymerisation wird eine milchähnliche Suspension erhalten. Zu dieser gibt man weitere 40 ml (47,2 g, 0,51 Mol) Epichlorhydrin sowie eine Lösung von 20 g (0,5 Mol) Natriumhydroxyd in 16 ml Wasser und erwärmt dann das Gemisch unter ständigem Rühren innerhalb von 2-3 Minuten auf  $55^\circ\text{C}$ . Der entstandene Schaum hat ein Volumen von 800 ml. Nachdem die Schaumstruktur fest

geworden ist, wird das Chloroform durch Destillation entfernt. Dann wird das Produkt auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise gewaschen, getrocknet und zerkleinert. 45 g einer gelblich-weißen Substanz werden erhalten, die zu 43 % aus Cyclodextrin besteht.

Die nach Ensslin gemessene Wasseraufnahme der Substanz beträgt bei  $9,8 \times 10^4$  Pa Druck in 50 Sekunden 3,0 ml/g, wobei das Volumen auf das 2,5-fache ansteigt. Die aus dem Pulver mit einem Druck von  $9,8 \times 10^6$  Pa gepreßten Tabletten nehmen in 90 Sekunden 2,7 ml/g Wasser auf, wodurch ihr Volumen auf das 3,3fache ansteigt. Das Produkt wurde mit Äther extrahiert, in dem Äther ließ sich gaschromatographisch kein Restchloroform mehr nachweisen.

### Beispiel 3

Herstellung von carboxylgruppensubstituiertem  $\beta$ -Cyclodextrin-Schaumpolymer in zwei Stufen;  
Vernetzungsmittel: Epichlorhydrin, Treibmittel:  
Dichloräthan.

25 g (0,022 Mol)  $\beta$ -Cyclodextrin werden nach der im Beispiel 2 beschriebenen Weise copolymerisiert mit dem Unterschied, daß man zu dem Gemisch noch 3,0 g (0,032 Mol) Monochloressigsäure gibt. Diese bildet aus dem  $\beta$ -Cyclodextrin das Carboxyderivat. Ein  $\beta$ -Cyclodextrinmolekül enthält im Durchschnitt 1-2 Carboxylgruppen. Im Gegensatz zum Beispiel 2 läßt man das Reaktionsgemisch nicht abkühlen, sondern man setzt das Porzellanpulver und das Dichloräthan bei  $60^\circ\text{C}$  zu, woraufhin man eine Stunde lang rührt. Dann gibt man zu dem Vorpolymerisat 40 ml (47,2 g, 0,51 Mol) Epichlorhydrin und 20 g Natriumhydroxyd in 16 ml Wasser und erhitzt das Gemisch schnell (innerhalb von 2-3 Minuten) auf  $75^\circ\text{C}$ . Etwa 600 ml Schaum werden erhalten, der auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise gereinigt, ge-

trocknet und gemahlen wird. 47 g Produkt werden erhalten, das 43 % Cyclodextrin enthält.

Die nach Ensslin gemessene Wasseraufnahme beträgt bei  $9,8 \times 10^4$  Pa Druck in 30 Sekunden 4,0 ml/g, wobei das Volumen auf das 2,7fache wächst. Eine aus dem Produkt mit einem Druck von  $9,8 \times 10^8$  Pa gepreßte Tablette nimmt in 90 Sekunden 3,7 ml Wasser auf, ihr Volumen steigt auf das 4,2 fache.

#### Beispiel 4

Herstellung von  $\alpha$ -Cyclodextrin-Schaumpolymer in zwei Stufen; Vernetzungsmittel: Epichlorhydrin, Treibmittel: n-Heptan im Vakuum.

25 g (0,026 Mol)  $\alpha$ -Cyclodextrin werden nach der im Beispiel 2 beschriebenen Weise vorpolymerisiert, mit dem Unterschied, daß nicht auf  $40^\circ\text{C}$  abgekühlt wird, sondern 0,2 g feiner Quarzstaub und 40 ml (0,27 Mol) n-Heptan bei  $60^\circ\text{C}$  zugegeben werden. Das Gemisch wird bei  $60^\circ\text{C}$  eine Stunde lang gerührt, dann mit 40 ml (47,2 g, 0,51 Mol) Epichlorhydrin und 20 g (0,5 Mol) Natriumhydroxyd in 16 ml Wasser versetzt und innerhalb von 2-3 Minuten auf  $70^\circ\text{C}$  erwärmt.

Dann wird der Druck im Reaktionsgefäß durch Anschluß einer Wasserstrahlpumpe auf 1700-2000 Pa vermindert, bis das Gemisch zu schäumen anfängt. 500 ml Polymerschaum werden erhalten, der wie im Beispiel 1 gereinigt, getrocknet und gemahlen wird, 47,5 g Produkt werden erhalten, das 45 % Cyclodextrin enthält.

Die nach Ensslin gemessene Wasseraufnahme beträgt bei  $9,8 \times 10^4$  Pa Druck 4,1 ml/g in 20 Sekunden, wobei das Volumen auf das 2,5fache ansteigt. Eine aus dem gemahlenden Schaumpolymer mit einem Druck von  $9,8 \times 10^8$  Pa gepreßte

Tablette nimmt in 40 Sekunden 3,6 ml/g Wasser auf, wobei der Volumenzuwachs das 3,1fache beträgt.

#### Beispiel 5

Herstellung von  $\alpha$ -Cyclodextrin-Schaumpolymer in zwei Stufen, Vernetzungsmittel: Epichlorhydrin, Treibmittel: Distickstoffoxyd.

25 g (0,019 Mol)  $\alpha$ -Cyclodextrin werden auf die im Beispiel 2 beschriebene Weise vorpolymerisiert. Zu dem Vorpolymer werden 40 ml (47,2 g, 0,51 Mol) Epichlorhydrin und 20 g (0,5 Mol) Natriumhydroxyd in 16 ml Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wird kalt in einen druckfesten Behälter gefüllt (Volumen 2 Liter). In den Behälter werden unter einem Druck von etwa  $4 \times 10^5$  Pa 13 g (2 Liter, 0,3 Mol) Distickstoffoxyd eingepreßt. Durch Schütteln wird die Absorption des Gases in der Flüssigkeit gefördert. Das sich bei Druckverminderung ausdehnende Gas schäumt die Lösung auf. Das Gemisch wird für 5 Minuten in einen auf  $105^\circ\text{C}$  aufgeheizten Trockenschrank gestellt, wo durch die höhere Temperatur das Schaumvolumen weiter wächst. 800 ml Schaumpolymer werden gewonnen, aus dem nach dem Waschen und Trocknen 50 g Produkt mit einem Cyclodextringehalt von 41 % erhalten werden.

Das Produkt nimmt unter einem Druck von  $9,8 \times 10^4$  Pa innerhalb von 15 Sekunden 4,3 ml/g Wasser auf, wobei sein Volumen auf das 2,8fache ansteigt. Eine aus ihm bei einem Druck von  $9,8 \times 10^8$  Pa gepreßte Tablette nimmt innerhalb von 35 Sekunden 3,9 ml/g Wasser auf und quillt dabei auf das 3,8fache ihres Volumens.

Beispiel 6

Herstellung von aminosubstituiertem  $\beta$ -Cyclodextrin-Schaumpolymer in zwei Stufen; Vernetzungsmittel: Epichlorhydrin, Treibmittel : Luft.

25 g (0,022 Mol)  $\beta$ -Cyclodextrin werden wie im Beispiel 2 vorpolymerisiert mit dem Unterschied, daß man dem Gemisch noch 3,0 g (0,037 Mol) Dimethylammoniumhydrochlorid zusetzt. Dieses bildet aus dem  $\beta$ -Cyclodextrin das Aminoderivat, wobei 1 Molekül Cyclodextrin durchschnittlich 1-2 Aminogruppen enthält. Zu dem Vorpolymer gibt man 40 ml (47,2 g, 0,51 Mol) Epichlorhydrin und 20 g (0,5 Mol) Natriumhydroxyd in 16 ml Wasser und schließlich noch 0,2 g (0,007 Mol) Natriumlaurylsulfat. Das Reaktionsgemisch wird in einem Labormischer bei Raumtemperatur 15 Minuten lang zu einem Schaum gerührt und dann 5 Minuten lang in einen auf 105°C ausgeheizten Trockenschrank gestellt. 400 ml Schaumpolymer werden erhalten, aus dem 40 g eines weißen, 44 % Cyclodextrin enthaltenden Produktes gewonnen werden.

Das Produkt nimmt bei  $9,8 \times 10^4$  Pa Druck in 25 Sekunden 4,1 ml/g Wasser auf und quillt dabei auf das 3,1fache. Eine aus dem pulverisierten Produkt mit einem Druck von  $9,8 \times 10^8$  Pa gepreßte Tablette nimmt in 60 Sekunden 3,4 ml/g Wasser auf, wobei ihr Volumen auf das Vielfache ansteigt.

Beispiel 7

Herstellung von aminosubstituiertem  $\beta$ -Cyclodextrin-Schaumpolymer in zwei Stufen, Raumvernetzungsmittel: Epichlorhydrin, Treibgas: Luft.

25 g (0,022 Mol)  $\beta$ -Cyclodextrin werden nach der im Beispiel 6 beschriebenen Weise zu Schaumpolymer umgesetzt mit dem Unterschied, daß man die chemische Modifizierung, d.h.

die Einführung der Aminogruppen, mittels Dimethylammoniumhydrochlorid in der zweiten Stufe des Verfahrens vornimmt.

Zuerst wird das  $\beta$ -Cyclodextrin auf die im Beispiel 2 beschriebene Weise vorpolymerisiert. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und dann mit 40 ml (47,2 g, 0,51 Mol) Epichlorhydrin, 20 g (0,5 Mol) Natriumhydroxyd in 16 ml Wasser und 3,0 g (0,037 Mol) Dimethylammoniumhydrochlorid versetzt. In das Reaktionsgemisch wird mittels eines Schnellrührers (IKA Ultra Turax T45) Luft eingerührt. Da sich durch das intensive Rühren das Gemisch erwärmt, setzt die Reaktion spontan ein, und die Schaumstruktur wird innerhalb weniger Augenblicke stabil. 800 ml Schaum werden erhalten, der wie bereits beschrieben, gereinigt und getrocknet wird. 37 g eines leicht zerkleinerbaren Produktes werden erhalten.

Das Produkt nimmt bei  $9,8 \times 10^4$  Pa Druck in 45 Sekunden 4,3 ml/g Wasser auf und quillt dabei auf das 2,5fache. Eine aus dem Produkt unter einem Druck von  $9,8 \times 10^8$  Pa gepreßte Tablette nimmt in 150 Sekunden 3,6 ml/g Wasser auf, wobei ihr Volumen auf das Vierfache ansteigt.

### Beispiel 8

Herstellung von carboxylsubstituiertem  $\beta$ -Cyclodextrin-Schaumpolymer in zwei Stufen; Raumvernetzungsmittel: Epichlorhydrin, Treibmittel: Natriumtetrahydroborat.

25 g (0,022 Mol)  $\beta$ -Cyclodextrin werden nach der im Beispiel 3 beschriebenen Weise zu carboxylsubstituiertem  $\beta$ -Cyclodextrin-Schaumpolymer umgesetzt, mit dem Unterschied, daß man dem Vorpolymer statt des Dichloräthans 0,5 g (0,013 Mol) Natriumtetrahydroborat zusetzt. 42 g eines weißen, 46 % Cyclodextrin enthaltenden Produktes werden

gewonnen.

Das Produkt nimmt bei  $9,8 \times 10^4$  Pa Druck in 15 Sekunden 4,5 ml/g Wasser auf und quillt dabei auf das Zweifache seines Volumens. Eine aus dem pulverisierten Schaumpolymer unter einem Druck von  $9,8 \times 10^8$  Pa gepreßte Tablette nimmt in 30 Sekunden 3,6 ml/g Wasser auf und quillt dabei auf das 3,3fache ihres Volumens.

### Beispiel 9

Herstellung von  $\beta$ -Cyclodextrin-Schaumpolymer in zwei Stufen; Vernetzungsmittel: Glutaraldehyd, Treibmittel: Natriumhydrogencarbonat.

25 g (0,022 Mol)  $\beta$ -Cyclodextrin werden wie im Beispiel 2 vorpolymerisiert. Die Lösung des Vorpolymerisates wird durch Zusatz von 10 ml n Schwefelsäure (0,005 Mol) angesäuert und dann mit 15 ml (16 g, 0,16 Mol) Glutaraldehyd und 0,5 g (0,006 Mol) Natriumhydrogencarbonat versetzt. 600 ml Schaum werden erhalten, aus dem 35 g eines 40 % Cyclodextrin enthaltenden Produktes gewonnen werden.

Die Wasseraufnahme des nach dem Reinigen, Trocknen und Mahlen erhaltenen Pulvers beträgt bei  $9,8 \times 10^4$  Pa Druck in 50 Sekunden 4,5 ml/g und ist mit einem Anstieg des Volumens auf das 3,5-fache verbunden, Eine aus diesem Pulver gepreßte Tablette nimmt die maximale Wassermenge (4,2 ml/g) in 140 Sekunden auf und quillt dabei auf das 4,5-fache ihres Volumens.

E r f i n d u n g s a n s p r u c h :

1. Verfahren zur Herstellung neuartiger, schnell quellender Cyclodextrin-Schaumpolymere mit fester Schaumstruktur und großer spezifischer Oberfläche, gekennzeichnet dadurch, daß man
  - a) Cyclodextrine mit polyfunktionellen Verbindungen, vorzugsweise mit, auf 1 Mol Cyclodextrin bezogen, 5-10 Mol Epichlorhydrin bei 60-75°C umgesetzt und gleichzeitig dem Gemisch, auf 1 Mol Cyclodextrin bezogen; 0,2-23 Mol eines sich durch die Einwirkung von Wärme und Lauge zersetzenden Treibmittels und 5-10 Mol eines Alkalihydroxydes, vorzugsweise Natriumhydroxyd, ferner 1000-1200 cm<sup>3</sup> Wasser und gegebenenfalls 5-20 g eines Nukleators zusetzt, oder
  - b) Cyclodextrine oder deren in situ hergestellte Amino- oder Carboxyderivate mit polyfunktionellen Verbindungen, vorzugsweise mit, auf 1 Mol Cyclodextrin bezogen, 8-12 Mol Epichlorhydrin bei 40-60°C umgesetzt, wobei, auf 1 Mol Cyclodextrin bezogen, 8-12 Mol Alkalihydroxyd, vorzugsweise Natriumhydroxyd, und 2200-3200 cm<sup>3</sup> Wasser sowie 5-20 g Nukleator verwendet werden, und daß man dann zu dem auf diese Weise erhaltenen Vorpolymer, auf ein Mol Cyclodextrin bezogen, 18-28 Mol Epichlorhydrin und gleichzeitig bei 40-75°C in Gegenwart von, auf 1 Mol Cyclodextrin bezogen, 18-28 Mol Alkalihydroxyd, vorzugsweise Natriumhydroxyd, und 600-900 cm<sup>3</sup> Wasser sowie gewünschtenfalls in Anwesenheit von 5-10 g einer oberflächenaktiven Substanz noch 0,2-23 Mol eines sich durch die Einwirkung von Lauge und Wärme zersetzenden Treibmittels gibt, oder aber zu dem Vorpolymer bei 40-75°C in Gegenwart von, auf 1 Mol Cyclodextrin bezogen,

0,2-0,3 Mol Schwefelsäure und 400-500 cm<sup>3</sup> Wasser  
6,5-8 Mol Glutaraldehyd und gleichzeitig 0,2-0,3 Mol  
eines sich durch die Einwirkung von Wärme und Säure  
zersetzenden Treibmittels gibt.

2. Verfahren nach Punkt 1, Variante b, gekennzeichnet dadurch, daß man als Ausgangsstoff  $\alpha$ -Cyclodextrin oder dessen in situ hergestelltes Amino- oder Carboxyderivat verwendet.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Ausgangsstoff  $\beta$ -Cyclodextrin oder dessen in situ hergestelltes Amino- oder Carboxyderivat verwendet.
4. Verfahren nach Punkt 1, Variante b, gekennzeichnet dadurch, daß man als Ausgangsstoff  $\gamma$ -Cyclodextrin oder dessen in situ hergestelltes Amino- oder Carboxyderivat verwendet.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß man als Treibmittel eine niedrig siedende organische Flüssigkeit, vorzugsweise Dichloräthan, Chloroform oder n-Heptan, verwendet.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß man als Treibmittel Gase, vorzugsweise Luft oder Distickstoffoxyd, in das Reaktionsgemisch einführt.
7. Verfahren nach Punkt 1, Variante b, 2, 3 oder 4, gekennzeichnet dadurch, daß man als Treibmittel eine sich durch die Einwirkung von Wärme und Säure zersetzende Substanz, vorzugsweise Natriumhydrogencarbonat, verwendet.
8. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß man als Treibmittel eine sich durch die Einwirkung von Wärme und Lauge unter Gasbildung zersetzende Substanz, vorzugsweise Natriumtetrahydroborat, verwendet.

9. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß man als Nukleator Porzellan oder Quarzpulver verwendet.
10. Verfahren nach Punkt 1, Variante b, 2, 3, 4 oder 6, gekennzeichnet dadurch, daß man als oberflächenaktive Substanz Natriumlaurylsulfat verwendet.