



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 14 370 T2** 2008.02.21

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 468 026 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 14 370.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP03/00755**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 704 467.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/062282**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.01.2003**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **31.07.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.10.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **13.06.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.02.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 6/04** (2006.01)
C08G 85/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

10202591 24.01.2002 DE

(73) Patentinhaber:

Wolf, Bernhard Anton, Prof. Dr., 55127 Mainz, DE

(74) Vertreter:

HOFFMANN & EITLE, 81925 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR

(72) Erfinder:

WOLF, Bernhard Anton, 55127 Mainz, DE; ECKELT, John, 55130 Mainz, DE; EICH, Tanja, 55124 Mainz, DE; LOSKE, Stefan, 12031-740 Taubate-SP, BR

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR TECHNISCHEN FRAKTIONIERUNG VON OLIGOMEREN UND POLYMEREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur technischen Fraktionierung von Polymeren unter Verwendung von Spinddüsen und Lösungsmittel/Fällungsmittel-Kombinationen sowie Vorrichtungen zur Durchführung dieses Verfahrens.

[0002] Das Fraktionieren von Polymeren aus überwiegend hoch verdünnten Lösungen ist bereits hinlänglich in der Literatur beschrieben. Hierbei wird eine Auftrennung nach dem Molekulargewicht und/oder der chemischen Zusammensetzung der Polymeren mit Hilfe von Phasengleichgewichten erreicht. Durch mehrmalige Wiederholung und geeignete Wiedervereinigung von Zwischenfraktionen lassen sich meist gute Trennerfolge erzielen. Einer wirtschaftlichen Verwendung dieses Verfahrens steht jedoch im Falle von Fraktionsmengen, die den Grammaßstab deutlich übersteigen, ein sehr hoher Aufwand an Arbeitszeit und Lösungsmitteln entgegen.

[0003] Ein Verfahren, das größere Substanzmengen zugänglich macht, wurde bereits in der Literatur (Wolf, B. A., "Continuous Polymer Fractionation" In Encyclopedia of Advanced Materials; Bloor, D.; Brook, R. J., Flemings, M. C.; Mahajan, S., Hrsg.; Pergamon Press: Oxford, New York, Seoul, Tokio, 1994; S. 881-885) offenbart. Bei diesem bekannten Verfahren wird vorteilhaft der Effekt ausgenutzt, dass man aus Proben mit großer molekularer und/oder chemischer Uneinheitlichkeit Produkte mit geringer Uneinheitlichkeit durch eine kontinuierliche Gegenstromextraktion herstellen kann. Dazu löst man die Polymeren in einem geeigneten Ein- oder Mehrkomponentenlösungsmittel und verwendet dieses Gemisch als Abgeberphase.

[0004] Im Falle von relativ niedermolekularen Polymeren wurde auch die Möglichkeit zur Fraktionierung mittels Durchflusszentrifuge beschrieben (Cook, M. M.; Rahman, M. D.; Wanat, S. F.; McKenzie, D.; Narasimhan, B.; Fea, R.; Munoz, M. SPIE Proc. 1999, 3678, 1175-1184).

[0005] Als nachteilig ist bei den vorbekannten Verfahren anzusehen, dass sie nur mit niedrigen Polymerkonzentrationen erfolgreich angewendet werden können. In allen bisher beschriebenen Fällen bleibt der Anteil des Polymeren in der zur Fraktionierung benutzten Gesamtmischung weit unter der kritischen Konzentration, welche im Falle hochmolekularer Stoffe je nach deren Molmasse typischerweise im Bereich von 5 bis 15 Gew.-% liegt. Besonders nachteilig ist diese Beschränkung im Falle von Biopolymeren und deren Abkömmlingen.

[0006] Der beschriebene Sachverhalt bedingt den Einsatz von unwirtschaftlich großen Mengen an Lösungsmitteln für die Fraktionierung von Polymeren im technischen Maßstab. Die Gründe für die Beschränkung der bekannten Verfahren auf verdünnte Lösungen liegen in der Viskosität, welche für die Fraktionierung so niedrig gehalten werden muss, dass der Stoffaustausch zwischen den koexistenten Phasen mit hinreichender Geschwindigkeit ablaufen kann. Mit steigendem Polymergehalt und üblicherweise mehr als exponentiell zunehmender Viskosität wird die Fraktioniereffizienz drastisch gesenkt. Außerdem führt sie dazu, dass die im Verlauf der Fraktionierung gebildete hochviskose, polymerreichere Phase die verwendete Vorrichtung häufig verstopft (damming back). Die vorgenannten Fraktionierverfahren sind daher für zahlreiche technische Zwecke unbrauchbar oder zumindest unwirtschaftlich.

[0007] Der Erfindung liegt demzufolge die Aufgabe zugrunde, eine Methode sowie eine Vorrichtung zur technischen Fraktionierung von Polymeren verfügbar zu machen, welche die Realisierung hoher Polymerkonzentrationen am Betriebspunkt (Zusammensetzung des gesamten Inhalts der verwendeten Trennvorrichtung unter stationären Bedingungen) erlauben und es damit ermöglichen, unter wirtschaftlichen Bedingungen Makromoleküle nach unterschiedlichen Kriterien, insbesondere nach Molekulargewicht, chemischer Zusammensetzung von Copolymeren oder Molekülarchitektur im Falle von nicht-linear gebauten Produkten, in technisch relevanten Mengen aufzutrennen.

[0008] Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe überraschenderweise durch den Einsatz von Spinddüsen, durch die die zu fraktionierende Polymerlösung in ein Fällbad gepresst wird, sowie durch eine entsprechend konstruierte Vorrichtung gelöst wird.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Fraktionierung von Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass eine Polymerlösung (Abgeberphase) durch eine Spinddüse oder durch mehrere Spinddüsen, z.B. 2 bis 5 Spinddüsen, in eine Mischzone, die ein intensiv bewegtes Fällbad (Aufnehmerphase) enthält, gepresst wird, wobei ein zweiphasiges Gemisch aus einer Sol-Phase und einer Gel-Phase entsteht, und die Sol-Phase und die Gel-Phase voneinander getrennt werden.

[0010] Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich, eine Fraktionierung von Polymeren (und Oligomeren) so zu gestalten, dass ein großer Teil der sonst zur Auftrennung benötigten Lösungs- und Fällungsmittel eingespart wird. Durch die Verwendung von Spinddüsen kann eine konzentrierte Polymerlösung, zweckmäßigerweise mit Hilfe einer Pumpe, in ein heftig bewegtes, z.B. gerührtes, Fällbad gepresst werden. Auf diese Weise entstehen sehr dünne Fäden der Ausgangslösung, welche kurz nach ihrem Austritt aus der Spinddüse in eine Reihe winziger Tröpfchen mit hohem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis zerfallen. Aufgrund ihrer großen Oberfläche und wegen der geringen Transportwege werden aus dieser Abgeberphase die leichter löslichen Polymeren trotz ihrer hohen Viskositäten selektiv in die Aufnehmerphase überführt. Auf diese Weise entsteht aus der Lösung des Ausgangspolymeren eine höher konzentrierte Gel-Phase, in der sich die schwerer löslichen Bestandteile anreichern, und eine weniger konzentrierte Sol-Phase, welche die leichter löslichen Bestandteile enthält. Die technisch mögliche Obergrenze der Polymerkonzentration in der Ausgangslösung richtet sich einzig nach der Fließfähigkeit der Lösungen, da diese in der Regel gepumpt werden müssen.

[0011] Im Gegensatz zur kontinuierlichen Polymerfraktionierung (Continuous Polymer Fractionation = CPF) ist es möglich, auch bei überkritischen Betriebspunkten (am kritischen Punkt verschwinden die Unterschiede zwischen den koexistenten Phasen) mit einem sehr guten Trennergebnis zu fraktionieren. Die überkritische Fraktionierung bietet in mancherlei Hinsicht große Vorteile. Zum einen wirkt sich die Reduktion der Lösungsmittelmenge kostengünstig und umweltschonend aus, zum anderen wird der Polymerumsatz pro Zeiteinheit deutlich gesteigert.

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren und die nachstehend beschriebene erfindungsgemäße Vorrichtung eignen sich sowohl für die technische Fraktionierung von Homopolymeren mit unterschiedlicher molekularer Architektur, z.B. linearer, zyklischer, sternförmiger, bürstenartiger, verzweigter, hypervverzweigter oder vernetzter Struktur gemäß dem Molekulargewicht, sowie für die technische Fraktionierung von Copolymeren mit unterschiedlicher molekularer Struktur gemäß ihrer chemischen Zusammensetzung.

[0013] Zweckmäßigerweise presst man eine konzentrierte, homogene Lösung der Ausgangspolymerenmischung durch ein, zwei oder mehrere Spinddüsen in ein heftig gerührtes, thermodynamisch schlechteres, aus einer oder aus mehreren Komponenten bestehendes Lösungsmittel, das so ausgewählt wird, dass es bevorzugt die leichterlöslichen Bestandteile des zu fraktionierenden Polymeren aufnehmen kann.

[0014] Die Aufnehmerphase kann auch ein anderes Polymer enthalten (Hilfspolymer), z.B. ein Homopolymer vom Typ A, wenn ein Copolymer vom Typ AB aufgetrennt werden soll.

[0015] Die Beschränkungen der vorbekannten Verfahren bezüglich des Polymergehalts der Ausgangslösung entfallen hier, da die Viskosität der Abgeberphase infolge ihrer hohen Zerteilung für die Überführung der leichter löslichen Bestandteile in die Aufnehmerphase ihre limitierende Rolle verliert. Außerdem vermeidet man infolge der speziellen Versuchsführung einen Rückstau der Abgeberphase, der sich bei einer kontinuierlichen Gegenstromextraktion oft nicht verhindern lässt.

[0016] Bei der Auftrennung gemäß dem Molekulargewicht sammeln sich die höhermolekularen Bestandteile bei gegebener molekularer Architektur in der polymerreicheren Phase. Bei Fraktionierung gemäß der chemischen Zusammensetzung enthält die polymerreichere Phase bevorzugt diejenigen Makromoleküle, die mehr von der Monomersorte enthalten, die die Löslichkeit verringert.

[0017] Falls sich die Polymermoleküle einer Ausgangsprobe nicht nur durch ihr Molekulargewicht, sondern auch durch ihre geometrische Struktur und/oder ihre chemische Zusammensetzung unterscheiden, müssen die Lösungsmittel der speziellen Zielsetzung entsprechend gewählt werden. Durch eine geeignete Wahl des Fällbades lässt sich steuern, ob die Fraktionierung bevorzugt gemäß der Molmasse oder gemäß der chemischen Zusammensetzung erfolgt. Zur Abtrennung von hoch verzweigten Copolymeren mit großem Anteil an Comonomeren eines Typs A muss sich die Löslichkeit der einzelnen Bestandteile des Ausgangspolymeren mit steigendem Verzweigungsgrad und zunehmendem A-Gehalt deutlich und gleichsinnig ändern. Steigt die Löslichkeit, so reichern sich diese Komponenten in der polymerärmeren Phase an, sinkt sie, so verbleiben sie in der polymerreicheren Phase. Geeignete Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische lassen sich durch bekannte Verfahren, vorzugsweise durch Trübungstitration und/oder Analyse der im Gleichgewichtsfall koexistierenden Phasen, ermitteln.

[0018] In vorteilhafter Weise wird die Fraktionierung kontinuierlich durchgeführt, wobei die Betriebspunkte durch die Flüsse der Lösung des Ausgangspolymeren und des polymerfreien (Misch) Lösungsmittels realisiert werden.

[0019] Alle löslichen Polymeren, für die eine Flüssig/Flüssig-Entmischung realisiert werden kann, lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren fraktionieren. Beispiele für solche Polymere, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft fraktioniert werden können, sind:

Cellulose und Cellulosederivate, wie z.B. Celluloseacetat, Nitrocellulose, Trimethylsilylcellulose; Stärke und Stärkederivate, wie z.B. Hydroxyethylstärke; Acrylate und Methacrylate, wie z.B. Polyacrylsäure, Polymethylmethacrylat; Novolake; Polyolefine, wie z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol; Copolymere, wie Styrol-Acrylnitril-Copolymere, sowie Siliconpolymere.

[0020] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine für die erfindungsgemäße Betriebsweise geeignete Vorrichtung.

[0021] Sie zeichnet sich durch eine oder mehrere Spinndüsen (S) aus, durch die die Abgeberphase (Feed FD) mit Hilfe einer Fördervorrichtung, z.B. einer Pumpe (P) in eine Mischzone (M) mit Mischvorrichtung, z.B. einem Rührer (R), eingebracht wird, in der zu Anfang reine Aufnehmerphase (Extraktionsagens EA) vorliegt, die ebenfalls über eine Fördervorrichtung, z.B. einer weiteren Pumpe (P) eingebracht werden kann ([Fig. 1](#)).

[0022] Eine solche Vorrichtung ist zur kontinuierlichen Fraktionierung von Novolak besonders bevorzugt.

[0023] In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ([Fig. 2](#)) mündet das untere Ende der Mischzone in eine Ruhezone (RZ), wo die Sol-Phase und die Gel-Phase makroskopisch separieren und kontinuierlich entnommen werden können. Mischzone und Ruhezone werden vorzugsweise thermostatisiert. Die Fraktionierungswirkung kann gesteigert werden, indem man den Bereich der Sol-Entnahme auf eine andere Temperatur (T_2) als den Rest der Vorrichtung (T_1) einstellt. In den Fällen, in denen die Löslichkeit der Polymeren in den verwendeten Lösungsmitteln mit fallender Temperatur sinkt, gilt $T_2 < T_1$; sinkt die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur, muss $T_2 > T_1$ gewählt werden. Die beschriebene Maßnahme dient der Überführung von schwerer löslichen Polymeren aus der polymerärmeren koexistenten Phase (Sol) in die polymerreichere Phase (Gel). Statt in einer Ruhezone können die beiden Phasen auch in einer Durchflusszentrifuge voneinander getrennt werden.

[0024] Die verwendeten Spinndüsen bestehen aus einem chemisch resistenten Material, vorzugsweise Edelmetall/Legierung (Gold/Platin oder Tantal) und weisen Öffnungen mit Durchmesser im Bereich von 20 bis 150 μm auf. Als besonders geeignet erweisen sich solche mit Öffnungen von 70 bis 100 μm . Die optimale Zahl der Öffnungen pro Fläche hängt von den besonderen Bedingungen ab. Als besonders zweckmäßig haben sich Werte zwischen 150 und 1500 Öffnungen pro Quadratzentimeter erwiesen.

Beispiele

Vergleich von Spinnverfahren und CPF

[0025] Infolge der Beschränkung der CPF auf vergleichsweise niederviskose Abgeber ist eine Gegenüberstellung der Verfahren auf mäßige Polymerkonzentrationen in der Einspeisung beschränkt. Die Beispiele betreffen Celluloseacetat (CA) und Hydroxyethylstärke (HES).

[0026] In beiden Fällen wird die Zweiphasigkeit durch die Zugabe von 2-Propanol (2-POH) zu Lösungen von CA in Methylacetat (MeAc) erreicht. Die Viskosität des entstehenden Gels ist so hoch, dass der Stoffaustausch in der CPF nur während einer kurzen Phase nach der Zugabe von Einspeisung zum EA möglich ist. Die Vorteile des chromatografischen Verfahrens der CPF kommen nicht zum Tragen, da der Stofftransport über die Phasengrenzfläche zu langsam verläuft und auch durch starkes Rühren keine Verbesserung erzielt werden kann. Die Anzahl der theoretischen Böden (äquivalente Zahl von Gleichgewichtseinstellungen), die normalerweise bei 3-4 liegt, wird dadurch aufwändiger als eins reduziert.

[0027] Im erfindungsgemäßen Beispiel besteht die Spinndüse aus einer Gold-Platin-Legierung und einer Düsenöffnung von 70 μm und 1200 Öffnungen pro cm^2 . Das entstandene Gel sedimentiert aufgrund der höheren Dichte und wird unten kontinuierlich entnommen, während das Sol aus dem oberen Teil der Ruhezone frei abfließt ([Fig. 2](#)).

[0028] Die Betriebsbedingungen sowohl für die CPF- als auch die Spinn-Fraktionierung sind der folgenden Tabelle 1a zu entnehmen:

Tabelle 1a: Betriebsbedingungen für CPF und Spinn-Fraktionierung

Einspeisung $\frac{W_{Me-AC}}{W_{2-POH}}/W_{CA}$	EA W_{MeAc}/W_{2-POH}	Pumprate FD/ml min ⁻¹	Pumprate EA/ml min ⁻¹	T ₁ /°C	T ₂ /°C
0,55/0,39/0,06	0,51/0,49	0,6	0,6	25	20

[0029] [Fig. 3a](#) und [Fig. 3b](#) zeigen die Ergebnisse der Fraktionierung von Celluloseacetat. Information bezüglich der Heterogenität der Fraktionen ist in Tabelle 2 zu finden. Es ist ersichtlich, dass der Schnitt durch die Molekulargewichtsverteilung der Ausgangspolymeren signifikant schärfer im Fall der Spinn-Fraktionierung im Vergleich mit der CPF ist. Die Heterogenitäten der Fraktionen sind mittels des Spinnverfahrens signifikant reduziert.

[0030] [Fig. 3a](#) zeigt die GPC-Ergebnisse (Polystyrol-Eichung) für die Fraktionierung von CA mittels CPF. W_{1gM^*} ist die normalisierte Gewichtsfraktion des Polymer mit dem Molekulargewicht M^* .

[0031] [Fig. 3b](#) zeigt die Molekulargewichtsverteilung aus der GPC (Polystyrol-Eichung) für die Fraktionierung von CA mittels Spinn-Fraktionierung. Der Maßstab auf der Ordinate ist willkürlich gewählt (arbitrary unit = a.u.), und zwar so, dass das Maximum der Verteilungskurve den Wert 1 annimmt.

Tabelle 1b: Vergleich der Fraktionierungsverfahren

	M_n^* [kg/mol]	M_w^* [kg/mol]	U
Einspeisung	60	148	1,5
CPF – Sol	45	97	1,2
CPF – Gel	140	270	0,9
Spinn-Frakt.-Sol	25	49	0,9
Spinn-Frakt.-Gel	87	159	0,8

Heterogenität $U = M_w/M_n - 1$

Beispiel 2: Fraktionierung von Hydroxyethylstärke (HES)

[0032] Anhand dieses Beispiels wird der Vorteil der Realisierung zweier Zonen unterschiedlicher Temperatur dargelegt.

Tabelle 2a: Betriebsbedingungen für CPF und Spinn-Fraktionierung

Einspeisung $\frac{W_{Wasser}}{W_{HES}}/W_{Aceton}$	EA W_{Wasser}/W_{Aceton}	Pumprate FD/ml min ⁻¹	Pumprate EA/ml min ⁻¹	T ₁ /°C	T ₂ /°C
0,47/0,23/0,30	0,48/0,52	2	10	20	30

[0033] [Fig. 4](#) zeigt die GPC-Ergebnisse (Dextran-Eichung) für die Fraktionierung von HES. Die Kurven sind bezüglich ihrer Höhe normalisiert. Die Gelfraktion ist ganz klar einheitlicher im Fall des Spinnverfahrens im Vergleich mit der CPF. Die folgende Tabelle enthält einen quantitativen Vergleich beider Verfahren.

Tabelle 2b: Vergleich der CPF-Fractionen mit den Spinnfraktionen (erhalten unter ähnlichen Betriebsbedingungen), GPC-Ergebnisse (Dextran-Eichung)

	M_n^* [kg/mol]	M_w^* [kg/mol]	U
CPF – Sol	4,8	10,6	1,2
CPF – Gel	14,0	58,0	3,1
Spinn-Frakt.-Sol	5,7	13,2	1,3
Spinn-Frakt.-Gel	20,0	73,0	2,6

Beispiel 3: Fraktionierung von hypervverzweigten Polymeren

[0034] Dieses Beispiel belegt, dass auch Makromoleküle mit nichtlinearer Struktur erfolgreich mit Hilfe der Spinn-Fraktionierung im präparativen Maßstab nach der Molmasse aufgetrennt werden können. Für diese Zwecke wird hypervverzweigtes Polymethylmethacrylat (PMMA) mit dem diskontinuierlichen Spinnverfahren fraktioniert und mittels GPC (Lichtstreu- und Viskositätsdetektor) charakterisiert. Die Kombination des Lösungsmittels Aceton mit dem Fällungsmittel Methanol bei 30°C erwies sich als besonders geeignet.

[0035] [Fig. 5a](#) zeigt das Fraktionierungsschema für hypervverzweigtes PMMA, M_w und U aus GPC (Viskositäts-LS-Kupplung), die Prozentsätze beziehen sich jeweils auf die Ausbeuten (pro Fraktionierungsstufe bzw. Gesamtfraktionierung).

[0036] [Fig. 5b](#) und [Fig. 5c](#) zeigen die Molekulargewichtsverteilung von Einspeisung, Sol und Gel der beiden Endfraktionierungsstufen. [Fig. 5b](#) zeigt die Fraktionierung von Sol 1 und [Fig. 5c](#) zeigt die Fraktionierung von Gel 1.

Beispiel 4: Diskontinuierliche Fraktionierung von Novolak

[0037] Der zur Fraktionierung verwendete Novolak wurde durch Umsetzung von m- und p-Cresol sowie Xylenolen mit Formaldehyd unter sauren Bedingungen hergestellt. Die Viskosität des Novolaks beträgt 17,9 mm²/s (gemessen als 26,0%-ige Lösung des Novolaks in Propylenglykoldimethyletheracetat bei 25,0°C, Ubbelohde-Kapillaren). Es können natürlich auch Novolake dieses Typs mit anderen Viskositäten verwendet werden – der übliche Bereich liegt von 13 mm²/s bis 40 mm²/s – oder auch Novolake, hergestellt aus anderen Monomer-Gemischen, zur Fraktionierung eingesetzt werden.

[0038] Zwei Systeme haben sich als besonders geeignet als Mischlösungsmittel im diskontinuierlichen Versuch erwiesen (Tabelle 4a und 4b): Propylenglykoldimethyletheracetat (PGMA) mit Heptan bzw. PGMA und Cyclohexan (CH). Für beide Systeme wurden die Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen im unter- sowie im über-kritischen Polymerkonzentrationsbereich durchgeführt.

Tabelle 4a: Mischlösungsmittel: PGMA/Heptan, Betriebsbedingungen; T = 25°C

	W_{SPN}	W_{PGMA}	W_{Heptan}	Masse [g]
Einspeisung	0,428	0,572	–	13,19
Extraktionsagens	–	0,400	0,600	15,04
Betriebspunkt	0,200	0,481	0,319	

Tabelle 4b: Mischlösungsmittel: PGMA/CH, Betriebsbedingungen; T = 50°C

	W_{SPN}	W_{PGMA}	W_{CH}	Masse [g]
Einspeisung	0,431	0,569	–	14,95
Extraktionsagens	–	–	1,000	15,04
Betriebspunkt	0,231	0,305	0,464	

Tabelle 4c: Betriebsbedingungen; T = 25°C (kontinuierliche Fraktionierung)

	W_{SPN}	W_{PGMA}	W_{Heptan}	Flussrate [ml/min]
Einspeisung	0,428	0,572	–	2
Extraktionsagens	–	0,200	0,800	19,1
Betriebspunkt	0,059	0,251	0,690	

[0039] [Fig. 6](#) zeigt die GPC-Ergebnisse; Elutionsdiagramm von Einspeisung, Sol und Gel

Beispiel 5: Fraktionierung von Polyacrylsäure (PAA)

[0040] Polyacrylsäure lässt sich mit diesem Verfahren sowohl direkt als auch in neutralisierter Form fraktionieren. In neutralisierter Form eignen sich als Lösungsmittel Wasser, Ester und Ketone, während Diethylether, 2-Propanol sowie anorganische Salze (z.B. MgCl_2 , KCl , NH_4Cl und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) Fällungsmittel sind. Durch Verwendung der Spinnvorrichtung gelingt eine überkritische Fraktionierung, bei der die PAA-Konzentration am Betriebspunkt deutlich über der kritischen Konzentration liegt. Für PAA mit einem M_w von 6 kg/mol beträgt die kritische PAA-Konzentration für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2$ PAA 26 Gew.-%, am Betriebspunkt liegt sie dagegen mit 40 Gew.-% deutlich höher.

[0041] Im Fall der Fraktionierung von nicht-neutralisierter PAA eignen sich Alkohole und Wasser als Lösungsmittel; Ester, Ketone und Dioxane stellen Fällungsmittel dar.

[0042] Durch Zugabe eines zweiten sogenannten Hilfspolymeren (z.B. Dextran, Pullulan oder Polyethylenoxid) zu einer wässrigen PAA-Lösung bilden sich ebenfalls zwei Phasen aus. Das Molekulargewicht des Hilfspolymeren soll zweckmäßigerweise deutlich höher als das vom PAA sein, z.B. Dextran 500 kg/mol. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit lassen sich beide Polymere nach erfolgreicher Fraktionierung wieder voneinander trennen.

Beispiel 6: Fraktionierung von Polyethylen (PE)

[0043] Bei der Fraktionierung von Polyethylen mit Hilfe einer gepulsten CPF kommt es schon im Falle mäßiger Polymerkonzentrationen in der Abgeberphase zu ausgeprägtem Gelstau in der Säule (damming back). Außerdem führt schon ein geringfügiges Absinken der Temperatur unter die Betriebsbedingungen, welche zwischen 127 und 133°C liegen, um Auskristallisieren des PE. Die Verwendung der Spinnvorrichtung schließt eine Bildung von Gelstau aus und ermöglicht eine bessere Kontrolle der Betriebsbedingungen, so dass die Abscheidung von festem PE unterbunden werden kann.

[0044] Für das System Tetralin (T)/Triethylenglykol (TEG)/PE wird bei einer Temperatur von 135°C gearbeitet. Der FD hat folgende Zusammensetzung (Gewichtsteile): 0,80 T/0,09 TEG/0,11 PE; das EA setzt sich aus 0,82 T und 0,18 TEG zusammen. Während der Spinn-Fraktionierung wird am Betriebspunkt eine überkritische PE-Konzentration von 7 Gew.-% realisiert. Durch den erfindungsgemäßen Versuchsaufbau kann die Arbeitstemperatur zu jeder Stelle der Vorrichtung völlig konstant gehalten werden, so dass es zu keiner Abscheidung von festem PE kommt.

Beispiel 7: Fraktionierung von Copolymeren

[0045] Ein Copolymer (z.B. statistisches Copolymer aus Styrol und Acrylnitril (SAN)) wird mit Hilfe eines geeigneten Homopolymeren (z.B. Polystyrol (PS)) als Fällungsmittel in einem gemeinsamen Lösungsmittel/z.B. Dimethylacetamid (DMAc)) gemäß der chemischen Zusammensetzung fraktioniert.

[0046] Im Falle des SAN wurde eine SAN-Lösung in DMAc mittels einer Spindüse in eine Lösung von hochmolekularem PS eingebracht. Aufgrund der Unverträglichkeit der beiden Polymeren werden 2 Phasen gebildet. In der Phase mit der höheren Dichte reichern sich das PS und der Teil des SAN, der den höheren Styrolanteil aufweist, an. Das PS kann aufgrund seiner geringen Löslichkeit in verschiedenen Fällungsmitteln (wie Methanol) vom SAN abgetrennt werden. Mit diesem Verfahren wird SAN mit einem mittleren Acrylnitrilanteil von 26 % (unter Verwendung einer Polystyrolprobe mit $M_w = 600$ kg/mol) in 2 Fraktionen aufgetrennt, wobei

die eine einem Acrylnitrilanteil von 31 % und die andere von 5 % aufweist. Das Molekulargewicht (M_w) beider SAN-Fractionen ändert sich bei dieser Fraktionierung nicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Fraktionierung von Polymeren, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polymerlösung (abgebende Phase) durch eine Spinndüse oder durch mehrere Spinndüsen in eine Mischungszone gepreßt wird, die eine intensiv durchmischte Ausfällungsflüssigkeit (aufnehmende Phase) enthält, wobei eine Zweiphasenmischung einer Sol-Phase und einer Gel-Phase gebildet wird und die Sol-Phase und die Gel-Phase voneinander getrennt werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sol-Phase und die Gel-Phase voneinander in einer auf die Mischungszone folgenden Ruhezone getrennt werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Sol-Phase und die Gel-Phase kontinuierlich aus der Ruhezone entfernt werden.
4. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Bereich der Entnahme von Sol und der Bereich der Entnahme von Gel innerhalb der Ruhezone auf unterschiedliche Temperaturen eingestellt sind.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausfällungsflüssigkeit ein Lösungsmittel oder eine Lösungsmittelmischung ist, die vorzugsweise die Komponenten des zu fraktionierenden Polymers aufnimmt, die besser löslich sind.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die abgebende Phase eine konzentrierte homogene Lösung des zu fraktionierenden Polymers ist.
7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerlösung mit einer Pumpe durch die Spinndüse(n) gepreßt wird.
8. Verfahren gemäß einem der mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die aufnehmende Phase ein Homopolymer als ein Hilfspolymer enthält.
9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Fraktionierung nach dem Molekulargewicht, der Molekulargeometrie und/oder der chemischen Zusammensetzung erfolgt.
10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Cellulose, Cellulosederivate, Stärke, Stärkederivate, Acrylate, Methacrylate, Novolake, Polyolefine, Polystyrole, Copolymere sowie Siliconpolymere fraktioniert werden.
11. Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, das gekennzeichnet ist durch eine oder mehrere Spinndüsen (S), durch die eine abgebende Phase (FD) mittels einer Fördereinrichtung (P) gepreßt werden kann, und eine Mischungszone (M) mit einer Mischvorrichtung (R) zum Aufnehmen der aufnehmenden Phase (EA) und der durch die Spinndüse(n) gepreßten abgebenden Phase.
12. Vorrichtung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß eine Ruhezone (RZ) für die Phasentrennung und eine oder zwei Ablassverbindungen zum Entfernen der leichteren und/oder schwereren Phase am unteren Ende der Mischungsphase vorgesehen sind.
13. Vorrichtung gemäß Anspruch 12, umfassend ein oder zwei Thermostate zum Einstellen unterschiedlicher Temperaturen (T_1 und T_2) innerhalb der Ruhezone.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

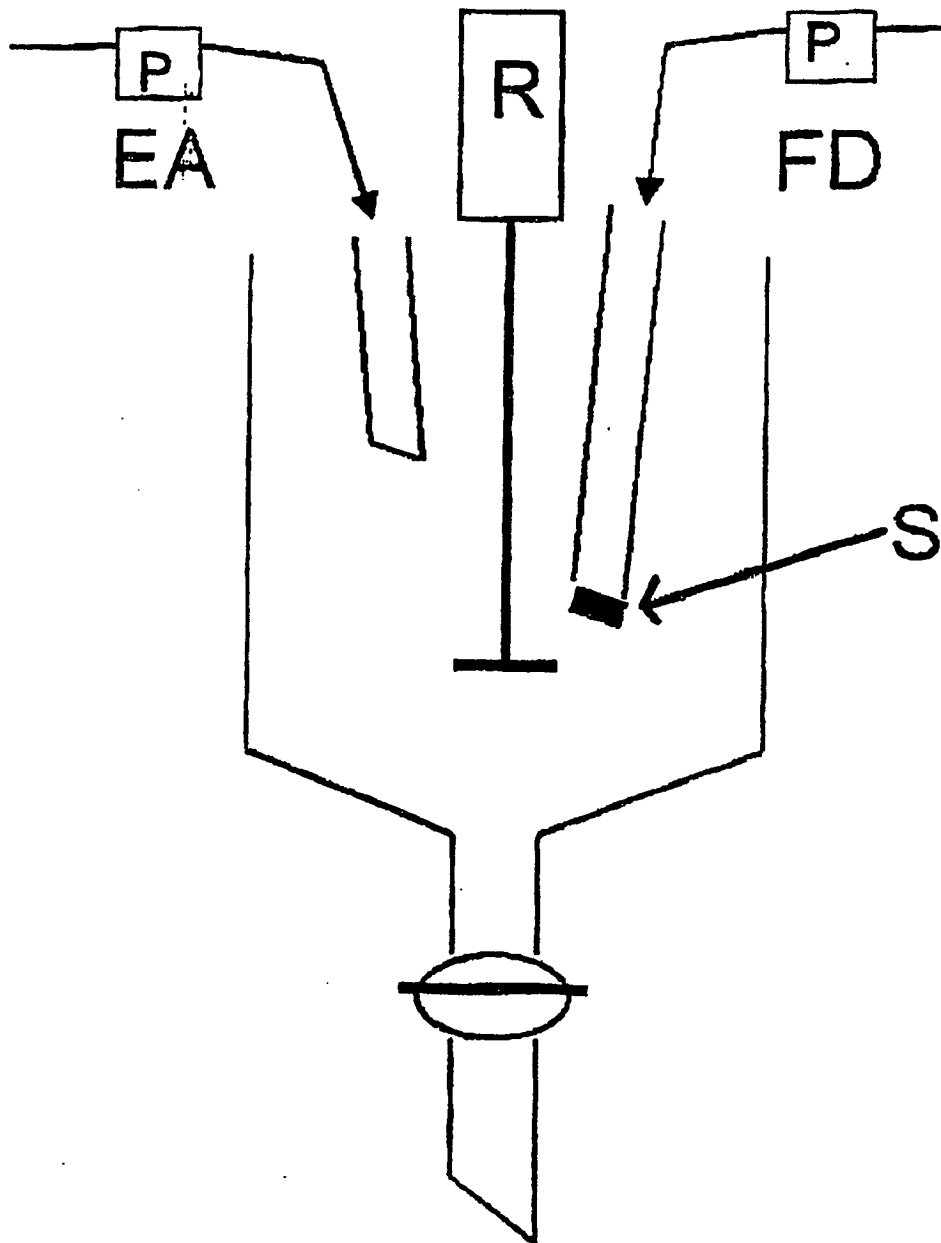


Fig. 2

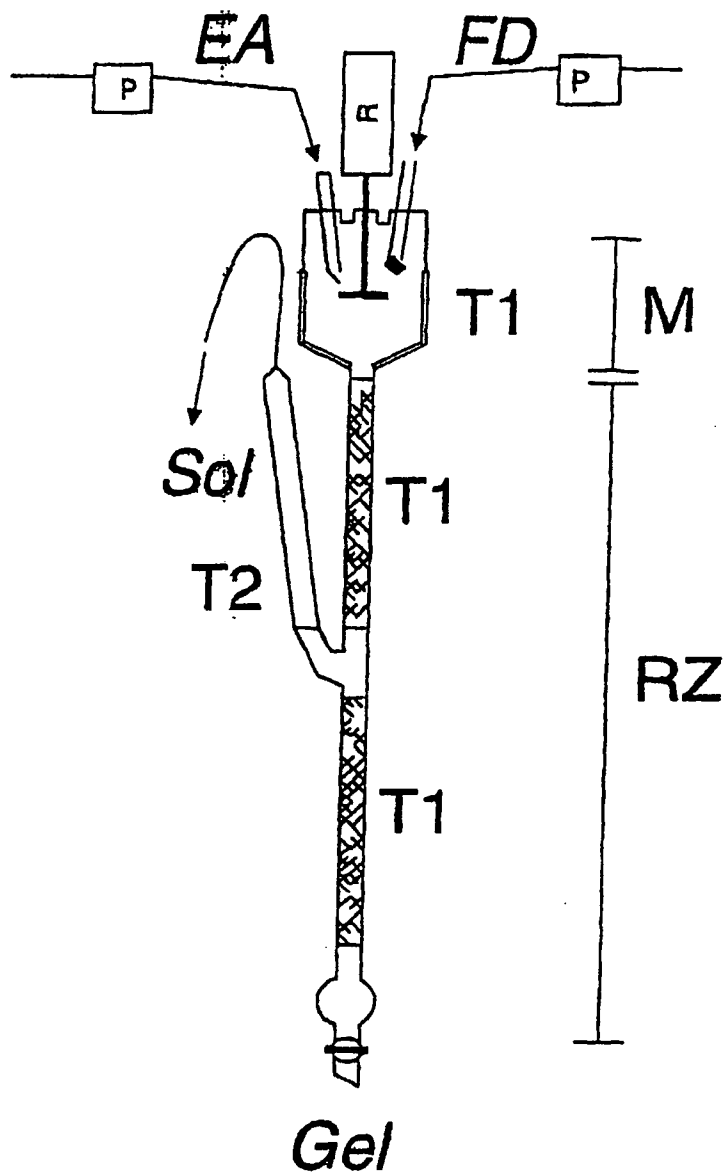


Fig. 3a

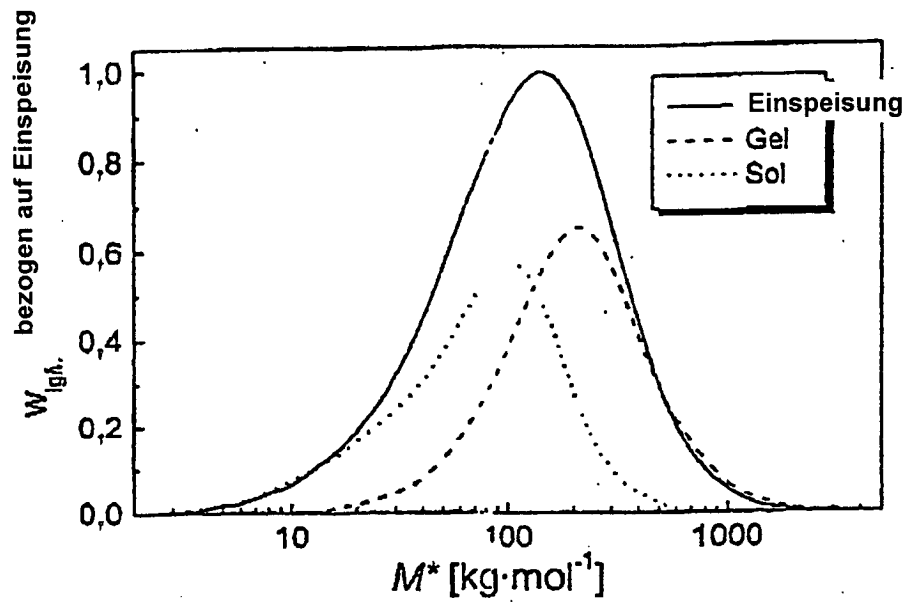


Fig. 3b

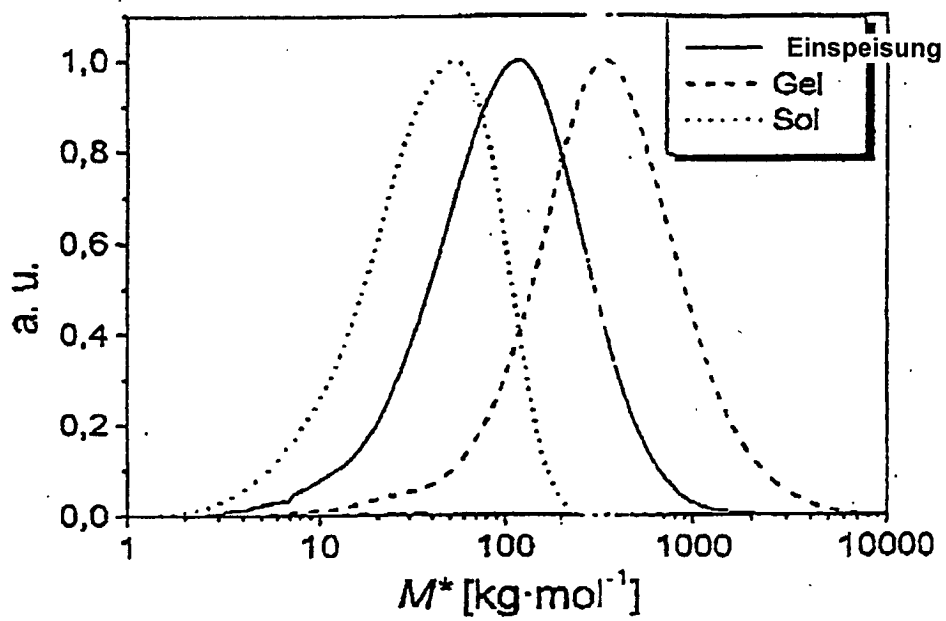


Fig. 4

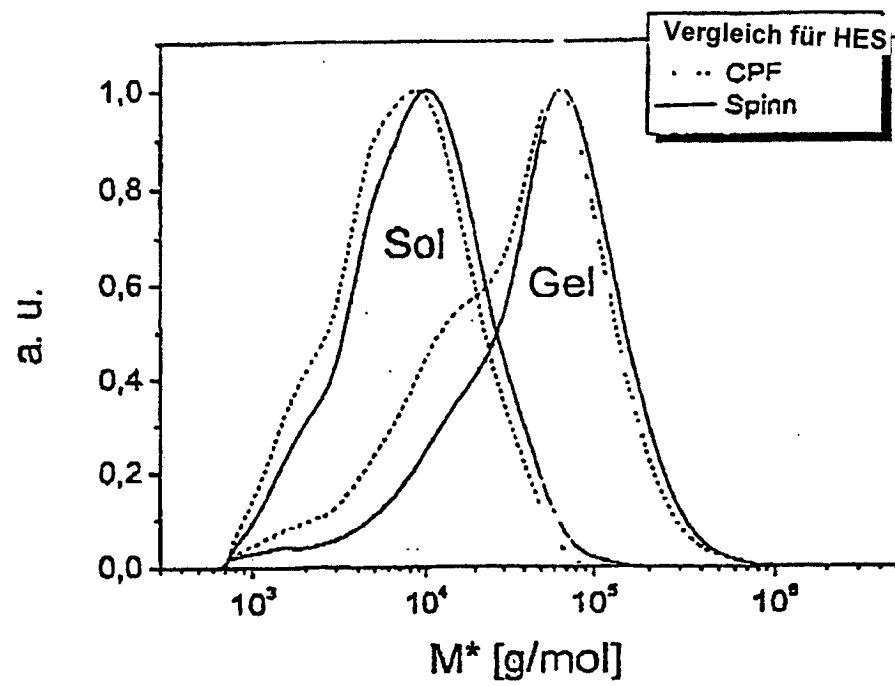


Fig. 5a

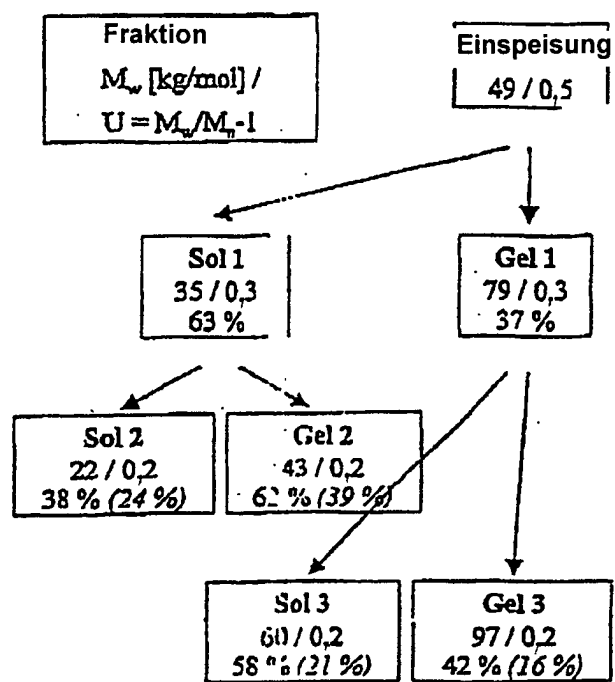


Fig. 5b

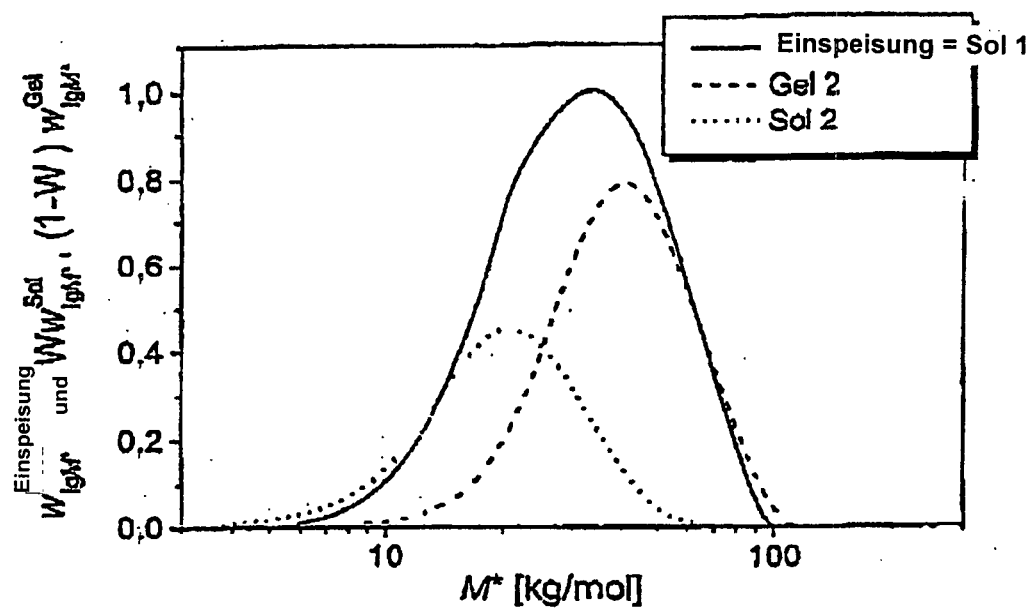


Fig. 5c

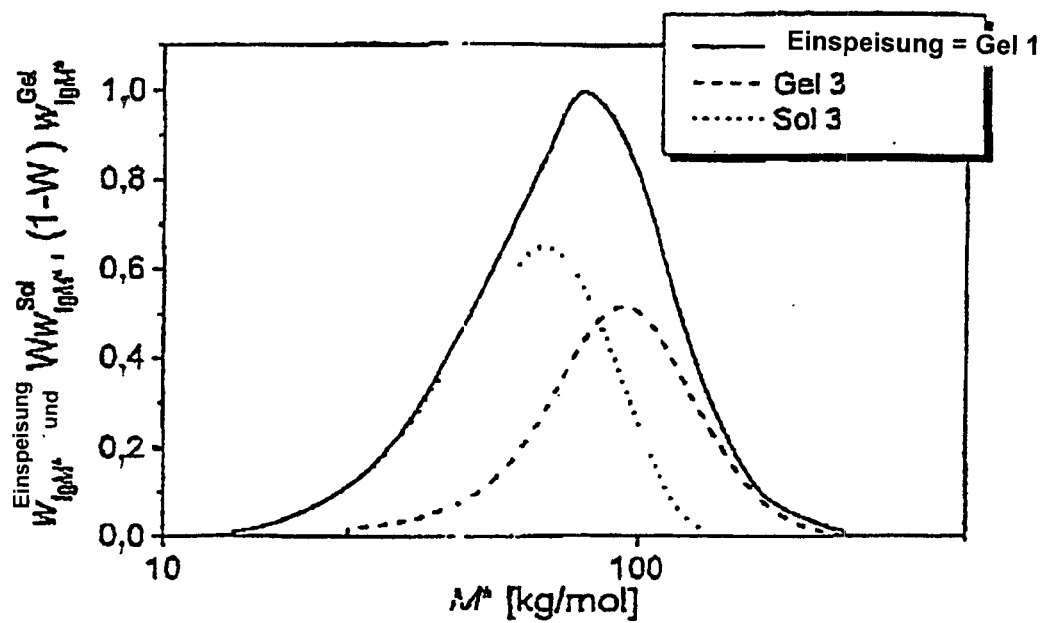


Fig. 6

