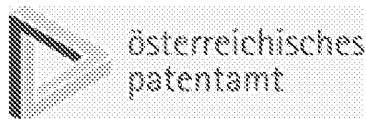


(19)



(10)

AT 514472 B1 2016-03-15

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 526/2013
(22) Anmeldetag: 19.06.2013
(45) Veröffentlicht am: 15.03.2016

(51) Int. Cl.: **C08J 9/00** (2006.01)
C08L 5/00 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
Pingyi Zhang et al., "Effects of urea and sodium hydroxide on the molecular weight and conformation of α -(1 \rightarrow 3)-D-glucan from Lentinus edodes in aqueous solution", Carbohydrate Research 327 (2000) 431 – 438
DE 2842855 C2

(73) Patentinhaber:
LENZING AKIENGESELLSCHAFT
4860 LENZING (AT)

(74) Vertreter:
Hanemann Otto Dr.
4860 Lenzing (AT)

(54) **Neues umweltschonendes Verfahren zur Herstellung von Schwämmen und Schwammtüchern aus Polysacchariden**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Direktlöseverfahren in Natronlauge zur Herstellung von porösen Formkörpern, die als strukturbildende Substanz α (1 \rightarrow 3)-Glucan enthalten sowie die daraus hergestellten porösen Formkörper.

AT 514472 B1 2016-03-15

Beschreibung

NEUES UMWELTSCHONENDES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHWÄMMEN UND SCHWAMMTÜCHERN AUS POLYSACCHARIDEN

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schwammartigen Formkörpern, die mithilfe eines Direktlöseverfahrens in Natronlauge aus $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan hergestellt werden.

STAND DER TECHNIK

[0002] Die Herstellung von Schwammstrukturen nach dem Viskoseverfahren ist seit Jahrzehnten bekannt. Als Ausgangsmaterial werden aus nachwachsenden Rohstoffen gewinnbare Polysaccharide, vor allem Cellulose, eingesetzt. Alternative Polysaccharide, wie das in der JP2007197649 (A) beschriebene (deacetylierte) Chitin, spielen nur eine äußerst untergeordnete Rolle.

[0003] Aus sicherheitstechnischer Betrachtung ist das Viskoseverfahren vor allem aufgrund der Verwendung großer Mengen an leicht entzündlichem, toxischem Schwefelkohlenstoff, die eingesetzt werden, um Cellulose in alkalilösliches Xanthogenat überzuführen, problematisch. Im Zuge der Regeneration der Cellulose kommt es zur Bildung schwefelhaltiger Reaktions- und Nebenprodukte, darunter H_2S und CS_2 , zu deren Abtrennung und Rückgewinnung technologisch und apparativ aufwendige Anlagenaggregate nötig sind. Für sensible Anwendungen, beispielsweise für den Kontakt mit Lebensmitteln, sind zusätzliche Maßnahmen zur Reduktion des Gesamtschwefelgehaltes der cellulosischen Schwammstruktur, beispielsweise wie eine in der EP1693407 (A2) beschriebene, unmittelbar an den Herstellungsprozess anschließende Oxidationsbehandlung, erforderlich.

[0004] Ungeachtet der oben beschriebenen Nachteile ist das Viskoseverfahren bis heute das einzige kommerziell genutzte Verfahren zur Herstellung von künstlichen Celluloseschwämmen. Alternative Verfahren wie das Aminoxidverfahren (CN101569757 (A), AT502363 (A1), US7189667 (B1), JPH11279323 (A)) oder Verfahren unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Direktlösemittel für Cellulose (CN101792538 (A), WO2008087026 (A1)) haben, soweit der Anmelderin bekannt, trotz intensiver Forschungs- und Entwicklungsarbeiten bis heute keine großtechnische Umsetzung erfahren.

[0005] Sowohl aus ökologischer, als auch aus ökonomischer Sicht für die Herstellung künstlicher Cellulose schwämme besonders geeignet ist das Direktlöseverfahren unter Verwendung von wässriger Natronlauge als Lösungsmittel. Herkömmliche cellulosische Ausgangsmaterialien wie z. B. Chemiezellstoffe sind aufgrund ihres relativ hohen Polymerisationsgrades in Natronlauge nur partiell löslich. Durch Vorschalten entsprechender strukturverändernder Aktivierungsschritte, wie beispielsweise der Dampfexplosion (EP147634 (A2)) oder der hydrothermischen (WO2002022924 (A1), EP918101 (A1)) oder enzymatischen (WO2001096402 (A1), FI980008 (A)) Vorbehandlung, kann die Löslichkeit des eingesetzten cellulosischen Materials verbessert werden. Andere Möglichkeiten sind die Zugabe löslichkeitsverbessernder Additive, wie Harnstoff, Thioharnstoff oder Zinkoxid, im Löseprozess. So beschreibt die CN102504327 (A) die Herstellung eines Celluloseschwamms durch Lösen vorbehandelter Sisalhanfabfälle in wässriger, harnstoffhaltiger Natronlauge bei Temperaturen von -12 bis -20 °C. Nach dem Zusatz von Baumwolle und Natriumsulfat als Porenbildner wird die Cellulose gereift und durch Einbringung in ein koagulierendes Bad, das neben Schwefelsäure auch Natriumsulfat enthält, bei ca. 60 °C regeneriert. Gemäß CN101143941 (A) können Verbundschwämme aus Cellulose und Sojabohnenprotein durch Gefriertrocknung entsprechender, beispielsweise mit Glutaraldehyd vernetzter Lösungen in wässrigen Harnstoff-NaOH-Systemen und anschließender Neutralisation mit Essigsäure hergestellt werden.

[0006] Die US6129867 (A) beschäftigt sich sehr ausführlich mit der Herstellung von Schwämmen aus in wässriger Natronlauge gelöster Cellulose. Zur Verbesserung der Löslichkeit kann

das cellulosische Ausgangsmaterial einer Vorbehandlung, insbesondere einer Dampfexplosion oder Mikrofibrillierung, unterzogen werden. Erfindungsgemäß ist die vollständige Lösung der eingesetzten Cellulose aber nicht Bedingung. Bei Vorhandensein ausreichender Anteile an ungelöster Cellulose kann gemäß der US6129867 (A) auf den Zusatz natürlicher oder synthetischer Fasern zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der cellulosischen Schwämme verzichtet werden. In weiterer Folge wird die Celluloselösung mit mindestens einem Porenbildner versetzt. Als mögliche porenbildende Substanzen angeführt sind Feststoffe, die unter den Fällungsbedingungen schmelzen, sublimieren oder sich lösen (z. B. Eis oder Salzhydrate wie das Natriumsulfat-Decahydrat, auch Glaubersalz genannt, mit Schmelzpunkten unter 90 °C), weiters Feststoffe oder Flüssigkeiten, die ein Gas freisetzen, Polyelektrolyte oder Schaum entwickelnde Quellungsmittel. Optional ist der Zusatz von Additiven, darunter Pigmente zur Farbgebung, Biozide oder Fungizide, um den Celluloseschwämmen zusätzliche, funktionelle Eigenschaften zu verleihen.

[0007] Die cellulosische, mit Porenbildnern beladene Masse ist gemäß der US6129867 (A) durch beliebige Verfahren, etwa durch Befüllen von Formkörpern, durch Extrusion mittels einer Düse oder durch Beschichtung von Stoffen mittels Walzen, verarbeitbar. Im Sinne der Erfindung von besonderer Bedeutung ist die Gelierung der Cellulose nach der Verformung. Dies kann durch Temperaturänderung und/oder durch Zugabe geeigneter Substanzen, wie etwa Cellulosederivaten, bewirkt werden. Die Bedingungen im anschließenden letzten Schritt des beschriebenen Verfahrens müssen so gewählt werden, dass die Cellulose nicht nur gefällt wird, sondern es auch zur Ausbildung der gewünschten Porenstruktur, etwa durch Schmelzen, Sublimation, Lösen oder chemische Zersetzung der porenbildenden Komponente kommt. Bevorzugt umfasst dieser Teilprozess ein Eintauchen der gelierten Masse in Säure, vorzugsweise in Schwefelsäure mit Konzentrationen von 10 bis 100 mg/L Während sich etwaig vorhandene porenbildende Carbonate unter diesen Bedingungen spontan unter Gasentwicklung zersetzen, muss, wenn die Porenbildung durch Schmelzen von Mischungskomponenten erzielt werden soll, auf eine entsprechende Temperierung der Neutralisationsbäder geachtet werden. Der Behandlung mit Säure können weitere Teilschritte, wie etwa das Fällen der Cellulose unter gleichzeitigem Schmelzen des Porenbildners durch Heißwasserbehandlung oder durch Erhitzen ohne direkten Kontakt zu wärmeübertragenden Flüssigkeiten, z. B. im Mikrowellenofen, vorgeschaltet werden. Alternativ dazu ist es beispielsweise auch möglich, die Cellulose vor der Einbringung in das Neutralisationsbad durch Behandlung mit salzhaltigen oder leicht basischen Lösungen oder durch Entfernung des Wassers mittels Gefriertrocknung oder Verdampfung zur Fällung zu bringen.

[0008] Besonders einfach gestaltet sich gemäß der US6129867 (A) der letzte Schritt bei Verwendung von Glaubersalz als Porenbildner. Aus den entsprechenden Formmassen können durch Spülen mit Wasser cellulosische Schwammstrukturen erhalten werden, wobei bevorzugt zuerst heißes und anschließend kaltes Wasser als Waschflüssigkeit verwendet wird.

[0009] Insgesamt offenbart die US6129867 (A) ein günstiges und im Vergleich zum Viskoseverfahren wesentlich umweltverträglicheres Verfahren zur Herstellung von künstlichen Schwammstrukturen aus Cellulose. Nachteilig ist, dass das eingesetzte Cellulosematerial durch die wässrige Natronlauge im Allgemeinen nur unvollständig gelöst wird. Nicht gelöste Anteile beeinträchtigen, insbesondere wenn sie in ungleichmäßiger Verteilung und/oder verschiedener Größe vorliegen, die optische Erscheinungsform des Endprodukts. Bei Vorhandensein größerer Agglomerate sind negative Auswirkungen auf die Festigkeit des Endprodukts wahrscheinlich.

[0010] Die im oben stehenden Stand der Technik skizzierten Verfahren zur Aktivierung des eingesetzten cellulosischen Materials, wie beispielsweise die Dampfexplosion, verteuern nicht nur den Gesamtprozess, sondern gehen in den meisten Fällen auch mit einer Herabsetzung des Polymerisationsgrades der Cellulose einher. Dies spiegelt sich häufig in einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der produzierten Celluloseschwämme wider.

[0011] Die Zugabe löslichkeitsverbessernder Substanzen, wie Harnstoff oder Zinkoxid, bei der Lösungsherstellung erfordert zusätzliche Prozessschritte zur Rückgewinnung dieser Substan-

zen aus den Fällungs-, Neutralisations- und Waschflüssigkeiten.

[0012] Die US 7,000,000 beschreibt Fasern, die durch Verspinnen einer Lösung von Polysacchariden, die im Wesentlichen aus Hexose-Wiederholungseinheiten bestehen, die über $\alpha(1\rightarrow3)$ -glycosidische Bindungen verknüpft sind, erhalten werden. Diese Polysaccharide können hergestellt werden, indem eine wässrige Lösung von Saccharose mit Glucosyltransferase (GtfJ), isoliert aus *Streptococcus salivarius*, in Kontakt gebracht wird (Simpson et al. Microbiology, vol 41, pp 1451-1460 (1995)). „Im Wesentlichen“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass innerhalb der Polysaccharidketten vereinzelt Fehlstellen auftreten können, an denen andere Bindungskonfigurationen auftreten. Diese Polysaccharide sollen für die Zwecke der vorliegenden Erfindung als „ $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan“ bezeichnet werden.

[0013] Gemäß der US 7,000,000 soll das $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan derivatisiert, bevorzugt acetyliert, werden. Das Lösungsmittel ist bevorzugt eine organische Säure, eine organische Halogenverbindung, ein fluorierter Alkohol oder eine Mischung aus solchen Komponenten. Diese Lösungsmittel sind teuer und aufwendig zu regenerieren.

[0014] Zur Löslichkeit von Glucanen offenbart beispielsweise Pingyi Zhang et al., "Effects of urea and sodium hydroxide on the molecular weight and conformation of $\alpha(1\rightarrow3)$ -D-glucan from *Lentinus edodes* in aqueous solution", Carbohydrate Research 327 (2000) 431 - 438, ein aus einem speziellen Pilz gewonnenes α -1,3-D-Glucan, das in Wasser offenbar nicht löslich ist und auch in Natronlauge ohne äquimolaren Harnstoffzusatz zwar teilweise, aber nicht für die Zwecke der Autoren ausreichendem Maß löslich ist. Es wird auch keine konkrete praktische Anwendung des untersuchten Polysaccharids beschrieben.

[0015] DE 2842855 C2 offenbart verschiedene Formkörper, die aus dem α -Glucan Elsinan hergestellt wurden. Dieses spezielle Glucan enthält umgerechnet zwischen 25 und 33 Gew.-% α -1,3-verknüpfte Hexose-Einheiten. In jedem Fall soll dieses Polysaccharid leicht wasserlöslich sein.

AUFGABE

[0016] Die Aufgabe bestand gegenüber diesem Stand der Technik darin, schwammartige, d. h. poröse Formkörper, bestehend aus einem Glucosehaltigen Polysaccharid sowie ein Verfahren zu deren Fierstellung zur Verfügung zu stellen, die nicht die oben genannten Probleme (z.B. Einsatz von großen Mengen Chemikalien zur Verbesserung der Löslichkeit, schlechte Gebrauchswerte, insbesondere schlechte mechanische Eigenschaften) aufweisen.

[0017] Der Polysaccharid-Rohstoff sollte preiswert sein und das Verarbeitungsverfahren sollte wirtschaftlich sowie auf vorhandenen Anlagen ohne fundamentale Umbauten durchführbar sein.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0018] Die Lösung der oben beschriebenen Aufgabe besteht in einem neuen Verfahren zur Herstellung eines porösen Formkörpers, dessen strukturbildende Substanz $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan enthält, das aus folgenden 15 Schritten besteht:

[0019] a. Herstellung einer alkalischen, $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan-haltigen Polysaccharidlösung;

[0020] b. Zugabe von Porenbildern, Farbstoffen und optional weiteren Additiven (z.B. Biozide oder auch Fasern zur Verstärkung),

[0021] c. Formgebung der Masse (z.B. durch Extrusion auf perforierte Endlosbänder oder Befüllen von Formen),

[0022] d. Koagulierung und Regeneration der Masse.

[0023] Dabei besteht das $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan zu mindestens 90 % aus Hexose-Einheiten und mindestens 50 % der Hexose-Einheiten sind durch $\alpha(1\rightarrow3)$ -glycosidische Bindungen verknüpft.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein Direktlöseverfahren in Natronlauge. Damit kann ein Formkörper mit Schwammstruktur hergestellt werden, wobei $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan-haltige Natron-

laugelösung anstatt eines Cellulosexanthogenats verwendet wird.

[0025] Die zur Durchführung dieser Schritte geeigneten Vorrichtungen und allgemeinem Verfahrensbedingungen kann der Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun grundsätzlich aus dem Viscoseverfahren ableiten.

[0026] Im Folgenden kann für Formkörper mit einer porösen Struktur auch der Begriff „Schwamm“ verwendet werden. Eine solche poröse Struktur kann daher auch als „schwammartig“ bezeichnet werden.

[0027] Unter „strukturbildende Substanz“ soll für die Zwecke dieser Erfindung das homogene, die Poren umgebende feste Material des Formkörpers verstanden werden. Dieses homogene, feste Material kann zwar in speziellen Ausführungsformen der Erfindung noch Verstärkungsmaterialien wie Fasern oder textile Flächengebilde enthalten, aber für die Zwecke dieser Erfindung sollen diese Verstärkungsmaterialien nicht der strukturbildenden Substanz zugerechnet werden.

[0028] Das $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan kann hergestellt werden, indem eine wässrige Lösung von Saccharose mit Glucosyltransferase (GtfJ), isoliert aus *Streptococcus salivarius*, in Kontakt gebracht wird (Simpson et al. Microbiology, vol 41, pp 1451-1460 (1995)).

[0029] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht das $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan zu mindestens 90 % aus Hexose-Einheiten und mindestens 50 % der Hexose-Einheiten sind durch $\alpha(1\rightarrow3)$ -glycosidische Bindungen verknüpft.

[0030] Im erfindungsgemäßen Verfahren enthält die strukturbildende Substanz zwischen 20 und 100 Gew.-% $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan. Neben dem $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan kann die in Schritt a. hergestellte Lösung auch noch Cellulose enthalten. Als cellulosischer Rohstoff wird bevorzugt Zellstoff eingesetzt. Aber grundsätzlich ist dafür auch jeder andere, für Direktlöseverfahren in Natronlauge geeignete cellulosischer Rohstoff geeignet.

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die strukturbildende Substanz 100 Gew.-% $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan.

[0032] Die Konzentration der strukturbildenden Substanz in der Polymerlösung kann zwischen 4 und 15 Gew.-% betragen; bevorzugt sind 5,5 bis 12 Gew.-%. Die Konzentration des Natriumhydroxids in der Polymerlösung kann zwischen 2 und 10 Gew.-% betragen; bevorzugt sind 4,0 bis 5,5 Gew.-%.

[0033] Der Polymerisationsgrad des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten $\alpha(1\rightarrow3)$ Glucans, ausgedrückt als Gewichtsmittel DP_w , kann zwischen 200 und 2000 liegen; bevorzugt sind Werte zwischen 800 und 1500.

[0034] Falls erforderlich, kann vor oder nach Schritt b. eine Filtration und/oder Entlüftung der Polysaccharidlösung erfolgen.

[0035] Als Porenbildner können bestimmte Salze wie Glaubersalz, Natrium- oder Kaliumchlorid, Magnesium- oder Natriumsulfat, sonstige leicht lösliche oder schmelzbare Substanzen, darunter wasserlösliche Polymere oder bei erhöhten Temperaturen lösliche, gelförmige Partikeln, beispielsweise aus Gelatine, Treibmittel wie z. B. gasbildende Substanzen wie Aluminiumpulver oder Gase eingesetzt werden. Die erhaltene Porenstruktur und damit letztendlich auch die Dichte der erhaltenen Schwämme hängen wesentlich von der Korngröße und der Korngrößenverteilung der eingesetzten Salze ab. Ein bevorzugter Porenbildner ist Glaubersalz.

[0036] Der erfindungsgemäße poröse Formkörper kann zur Verbesserung seiner Eigenschaften ein Verstärkungsmaterial enthalten. Dieses Verstärkungsmaterial kann beispielsweise aus Fasern, bevorzugt Kurzschnittfasern, bestehen, die der Polysaccharidlösung im erfindungsgemäßen Verfahren zugesetzt werden. Erhalten wird dabei ein Formkörper, in dem die Verstärkungsfasern im gesamten strukturbildenden Material verteilt sind.

[0037] Eine weitere erfindungsgemäße Ausführungsform besteht darin, die Polysaccharidlösung auf ein flächiges Verstärkungsmaterial, bevorzugt auf ein textiles Flächengebilde, aufzu-

bringen, so dass dieses Verstärkungsmaterial den erfindungsgemäßen porösen Formkörper im Wesentlichen an seiner Außenseite umgibt. Eine Variante dieser Ausführungsform besteht darin, die Polysaccharidlösung so aufzubringen, dass sich das flächige Verstärkungsmaterial im Innern des porösen Formkörpers befindet.

[0038] Das textile Flächengebilde kann beispielsweise ein trocken- oder nass gelegtes Papier oder ein sonstiger Vliesstoff sein, aber auch ein Gewebe, steife Platten aus nahezu beliebigen Materialien als flächiges Verstärkungsmaterial möglich.

[0039] Auch Kombinationen mehrerer der oben genannten Verstärkungsmaterialien im gleichen Formkörper sind möglich und von der Erfindung mit umfasst.

[0040] Gegenstand der Erfindung ist auch ein poröser Formkörper, der als strukturbildende Substanz $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan enthält. Dabei besteht das $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan zu mindestens 90 % aus Hexose-Einheiten und mindestens 50 % der Hexose-Einheiten sind durch $\alpha(1\rightarrow3)$ -glycosidische Bindungen verknüpft.

[0041] Dieser Formkörper kann auch als Schwamm bezeichnet werden.

[0042] Die strukturbildende Substanz enthält zwischen 20 und 100 Gew.-%, bevorzugt 100 Gew.-% $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan.

[0043] In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan zu mindestens 90 % aus Hexose-Einheiten und mindestens 50 % der Hexose-Einheiten sind durch $\alpha(1\rightarrow3)$ -glycosidische Bindungen verknüpft.

[0044] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Formkörper als weitere strukturbildende Substanz Cellulose.

[0045] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Formkörper ein Verstärkungsmaterial, wie weiter oben bereits beschrieben.

[0046] Die erfindungsgemäßen Formkörper können als Schwämme oder Schwammtücher aller Art verwendet werden.

[0047] Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen beschrieben. Die Erfindung ist jedoch ausdrücklich nicht auf diese Beispiele beschränkt, sondern umfasst auch alle anderen Ausführungsformen, die auf dem gleichen erfinderischen Konzept beruhen.

BEISPIELE

[0048] Der Polymerisationsgrad der $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucane wurde mittels GPC in DMAc/LiCl ermittelt. Im Folgenden wird stets das Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades (DP_w) angegeben.

BEISPIEL 1:

[0049] Ein $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan mit einem DP_w von 1000 wurde in Natronlauge gelöst und eine Lösung mit 4,7 Gew.-% NaOH und 9 Gew.-% $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan hergestellt. Dieser Polymerlösung wurden 1100 Gew.-% Glaubersalz, bezogen auf 15 Glucangehalt, zugesetzt und eingemischt. Zusätzlich wurden noch Gew.-% Lyocellfasern, bezogen auf Glucangehalt, mit einer Schnittlänge von 4-5 mm der Lösung zugesetzt.

[0050] Die Schwammrohmasse wurde auf ein feinmaschiges Gitter extrudiert, mit heißem Wasser (97 °C) koaguliert und anschließend mit einem schwefelsauren Bad regeneriert. Während der Koagulation und Regeneration wird das Glaubersalz teilweise aufgeschmolzen und ausgewaschen. Danach wurde die schwammartige Struktur noch gewaschen und getrocknet.

BEISPIEL 2:

[0051] Ein $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan mit einem DP_w von 1000 wurde in Natronlauge gelöst und eine Lösung mit 4,5 Gew.-% NaOH und 8 Gew.-% $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan hergestellt. Dieser Polymerlösung wurden 800 Gew.-% Glaubersalz, bezogen auf Glucangehalt, zugesetzt und eingemischt.

Zusätzlich wurden noch 15 Gew.-% Lyocellfasern, bezogen auf Glucangehalt, mit einer Schnittlänge von 4-5 mm der Lösung zugesetzt.

[0052] Die Schwammrohmasse wurde in eine Form gegossen, mit einer sauren Natriumsulfatlösung (400 g/l Na₂SO₄) und einer Temperatur > 95 °C koaguliert und regeneriert. Während der Koagulation und Regeneration wird das Glaubersalz teilweise aufgeschmolzen und ausgewaschen. Danach wurde die schwammartige Struktur noch gewaschen und getrocknet.

BEISPIEL 3:

[0053] Ein $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan mit einem DP_w von 1200 wurde in Natronlauge gelöst und eine Lösung mit 4,5 Gew.-% NaOH und 8 Gew.-% $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan hergestellt. Dieser Polymerlösung werden 1000% Gewichtsprozent Glaubersalz, bezogen auf Glucangehalt, zugesetzt und eingemischt. Zusätzlich wurden noch 35 Gew.-% Lyocellfasern, bezogen auf Glucangehalt, mit einer Schnittlänge von 4-5 mm der Lösung zugesetzt.

[0054] Die Schwammrohmasse wurde auf ein feinmaschiges Gitter extrudiert, mit heißem Wasser (97 °C) koaguliert und anschließend mit Eisessig regeneriert. Während der Koagulation und Regeneration bzw. den Waschschritten wird das Glaubersalz teilweise aufgeschmolzen und ausgewaschen. Danach wurde die schwammartige Struktur noch gewaschen und getrocknet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines porösen Formkörpers, dessen strukturbildende Substanz $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan enthält, mit den Schritten:
 - a. Herstellung einer alkalischen, $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan-haltigen Polysaccharidlösung,
 - b. Zugabe von Porenbildern, Farbstoffen und optional weiteren Additiven,
 - c. Formgebung der Masse,
 - d. Koagulierung und Regeneration der Massewobei das $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan zu mindestens 90 % aus Hexose-Einheiten besteht und mindestens 50 % der Hexose-Einheiten durch $\alpha(1\rightarrow3)$ -glycosidische Bindungen verknüpft sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die strukturbildende Substanz zwischen 20 und 100 Gew.-%, bevorzugt 100 Gew.-% $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren ein Direktlöseverfahren in Natronlauge ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Porenbildner Glaubersalz ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Formkörper als weitere strukturbildende Substanz Cellulose enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Polysaccharidlösung Verstärkungsmaterial in Form von Fasern, bevorzugt Kurzschnittfasern, zugesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Polysaccharidlösung auf ein flächiges Verstärkungsmaterial, bevorzugt auf ein textiles Flächengebilde, aufgebracht wird,
8. Poröser Formkörper, **dadurch gekennzeichnet**, dass er als strukturbildende Substanz $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan enthält, wobei das $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan zu mindestens 90 % aus Hexose-Einheiten besteht und mindestens 50 % der Hexose-Einheiten durch $\alpha(1\rightarrow3)$ -glycosidische Bindungen verknüpft sind.
9. Poröser Formkörper nach Anspruch 8, wobei die strukturbildende Substanz zwischen 20 und 100 Gew.-%, bevorzugt 100 Gew.-% $\alpha(1\rightarrow3)$ -Glucan enthält.
10. Poröser Formkörper nach Anspruch 8, wobei der Formkörper als weitere strukturbildende Substanz Cellulose enthält.
11. Poröser Formkörper nach Anspruch 8, wobei der Formkörper ein Verstärkungsmaterial enthält.
12. Poröser Formkörper nach Anspruch 11, wobei das Verstärkungsmaterial aus Fasern, bevorzugt Kurzschnittfasern, und/oder einem textilen Flächengebilde besteht.

Hierzu keine Zeichnungen