



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 147 114

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	147 114	(44)	18.03.81	Int. Cl. ³ 3(51)	C 08 J 3/14 C 08 L 1/02
(21)	WP C 08 J / 216 443	(22)	25.10.79		

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DD

(72) Gensrich, Heinz-Jürgen, Dr. Dipl.-Chem., DD; Gröbe, Volker, Prof. Dr. Dipl.-Chem., DD; Bartsch, Dieter, Dr. Dipl.-Chem., DD; Stamberg, Jiri, Dr., CS; Peška, Jan, Dr., CS; Paul, Dieter, Dr. Dipl.-Chem., DD; Holtz, Manfred, Dr. Dipl.-Chem., DD; Berek, Dušan, Dr. Dipl.-Ing., CS; Novák, Ivan, Dr. Dipl.-Ing., CS

(73) siehe (72)

(74) Siegfried Tolsdorf, Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für Polymerenchemie, Patentbüro, 1530 Seehof Post Teltow, Kantstraße 55

(54) Verfahren zur Herstellung von Cellulosekugeln aus Cellulosexanthogenat-Lösungen

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen Gebilden aus Cellulose beschrieben. Bei diesem Verfahren wird Cellulosexanthogenat-Lösung (Viskose) durch Einspeisungsöffnungen in eine mit Viskose nicht mischbare Flüssigkeit hineingedrückt und in dieser Flüssigkeit thermisch koaguliert. Die entstehenden Cellulosexanthogenat-Kugeln, die anschließend zu Cellulose zersetzt werden, besitzen einen einheitlichen Durchmesser und eine glatte äußere Oberfläche. Der Durchmesser der Kugeln ist durch die Verfahrensbedingungen einstellbar. Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Kugeln mit Durchmessern $> 0,5$ mm.

Dr. Heinz-Jürgen Gensrich
Prof. Dr. Volker Gröbe
Dr. Dieter Bartsch
Dr. Jiri Štamberg
Jan Peška
Dr. Dieter Paul
Dr. Manfred Holtz
Berek

Teltow, den 05. 10. 1979

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Cellulosekugeln aus Cellulosexanthogenat-Lösungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosekugeln aus Cellulosexanthogenat-Lösungen nach dem Naßverformungsverfahren. Diese kugelförmigen Cellulose-Formkörper sind als Adsorptionsmedien geeignet, können aber auch nach einer chemischen Modifizierung, wozu auch die Karbonisierung, ggf. gekoppelt mit einer Aktivierungsbehandlung, gehört, als eine besonders günstige Applikationsform, beispielsweise der Aktivkohle, dort angewandt werden, wo für strömende oder flüssige Medien ein niedriger Strömungswiderstand in der Aktivkohlepackung gefordert wird. Die zu Aktivkohle aufbereiteten kugelförmigen Gebilde weisen eine glatte äußere Oberfläche auf und sind daher sowie auf Grund ihrer Abriebfestigkeit besonders in der Medizin für Behandlungsmethoden geeignet, bei denen Blut oder Blutplasma in Kontakt mit der Aktivkohle gebracht werden müssen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, kugelförmige feste Gebilde aus Cellulose-xanthogenat-Lösungen herzustellen. Die Erzeugung erfolgt derart, daß die Polymerlösung unter starkem Rühren in einer Flüssigkeit dispergiert wird, die mit dem Polymerlösungsmittel nicht mischbar ist. Die Verfestigung der dispergierten Polymerlösungstropfen wird im Falle von Cellulose-xanthogenat-Lösungen durch thermische Koagulation herbeigeführt (CS-PS 3858-74; DE-OS 2 523 893). Die auf diese Weise koagulierten Polymerlösungstropfen werden anschließend mechanisch vom Dispergiermittel abgetrennt. Das anhaftende Dispergiermittel wird dann durch Waschen mit Lösungsmitteln, die mit dem Dispergiermittel mischbar sind, aber das Polymer nicht lösen, entfernt.

Zur Herstellung von Cellulosekugeln ist weiterhin ein Verfahren beschrieben worden, bei dem Viskose mit hoher Geschwindigkeit durch Düsen geeigneter Größe hindurchgedrückt und in einem Spinnbad üblicher Zusammensetzung gefällt wird (JP-PS 73/21 738; JP-PS 73/60 753). Diese Verfahren weisen den Nachteil auf, daß beim Dispergieren der Polymerlösung im Dispergiermittel hinsichtlich der Tropfengröße eine breite Verteilung entsteht. Deren Maximum ist zwar durch geeignete Wahl der bei der Dispergierung wirkenden Einflußgrößen steuerbar, man erhält aber stets einen Größenbereich von Polymerkugeln, der ggf. durch nachträgliches Sieben des Produktes weiter eingeengt werden muß. Weitere Nachteile dieses Verfahrens sind die Schwierigkeiten bei der kontinuierlichen Gestaltung des Dispergier- und Koagulationsprozesses sowie die Tatsache, daß sich Produkte mit regulärer Kugelform mit Durchmessern von > 1 bis 2 mm nur schwierig erzeugen lassen. Kugeln dieses Durchmessers sind aber erforderlich, wenn die Polymerkugeln zu Aktivkohle, beispielsweise für die Blutreinigung, weiter verarbeitet werden sollen, denn um in Adsorptionssäulen Filtrationseffekte im Hinblick auf Blutkörperchen zu vermeiden, sollte ein Durchmesser der Kohlekugeln von 0,4 bis 0,6 mm nicht unterschritten werden.

Es ist auch vorgeschlagen worden, kugelförmige Polymerkörper dadurch herzustellen, daß man die Polymerlösung durch eine Düse in eine mit der Polymerlösung nicht mischbare Flüssigkeit hineindrückt, in der die flüssigen Kugeln aufsteigen, wobei die Koagulation in einer zweiten Flüssigkeit, mit der die zuerst genannte Flüssigkeit überschichtet ist, erfolgt (US-PS 2.543.928). Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Lösungstropfen in der Grenzfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten längere Zeit verweilen, so daß mit diesem Verfahren nur eine geringe Produktivität erreicht wird.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, aus Cellulosexanthogenat-Lösungen feste, kugelförmige Körper herzustellen. Diese kugelförmigen Körper sollen einen Durchmesser von $> 500 \mu\text{m}$ aufweisen, wobei der Durchmesser der entstehenden Kugeln einheitlich sein soll. Das Verfahren zur Herstellung dieser Kugeln soll apparativ einfach, aufwandsarm und kontinuierlich gestaltbar sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Aufgabenstellung

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von festen, kugelförmigen Körpern durch Verformung von Cellulosexanthogenat-Lösungen ohne durch Rühren bewirkte Dispergierung der Polymerlösung in einem Dispergiermittel zu entwickeln, bei dem außerdem die kugelförmigen Körper einen einheitlichen Durchmesser aufweisen.

- Merkmale der Erfindung

Es wurde gefunden, daß die Aufgabe gelöst werden kann, wenn man eine Cellulosexanthogenat-Lösung durch Einspeisungsöffnungen in eine Flüssigkeit hineindrückt, die mit Viskose eine Phasengrenzfläche ausbildet (Inertflüssigkeit), wobei sich Kugeln bilden, und anschließend die flüssigen Polymerlösungskugeln durch thermische Abspaltung eines Teiles der Xanthogenatgruppen zur Koagulation bringt. Vorzugsweise wird dabei so verfahren, daß der Prozeß der Kugelbildung vertikal von unten nach oben verläuft, die Dichte der Inertflüssigkeit muß dann größer sein, als die Dichte der Cellulosexanthogenat-Lösung. Der Prozeß kann aber auch von oben nach unten verlaufen. In diesem Fall muß die Dichte der Inertflüssigkeit kleiner sein als die Dichte der Cellulosexanthogenat-Lösung.

Es wird dabei so verfahren, daß die Inertflüssigkeit eine erhöhte Temperatur, vorzugsweise von 70 bis 100 °C, aufweist. Dabei kann die gesamte Flüssigkeit die gleiche Temperatur haben. Es kann aber auch in dem Fall, bei dem der Prozeß der Kugelbildung von unten nach oben verläuft, so verfahren werden, daß man einen Temperaturgradienten anwendet, und zwar derart, daß die aufsteigenden Kugeln kontinuierlich einer höheren Temperatur ausgesetzt werden. Die zur Koagulation notwendige Verweilzeit der Kugeln in der Inertflüssigkeit hängt insbesondere von der kolloidchemischen Reife der Cellulosexanthogenat-Lösung und von der Temperatur der Inertflüssigkeit ab. Um nicht zu hohe Flüssigkeitssäulen anwenden zu müssen, ist es vorteilhaft, mit einer Cellulosexanthogenat-Lösung niedrigen kolloid-chemischen Reifegrades bis 8 °H zu arbeiten.

Die koagulierten Cellulosexanthogenat-Kugeln werden an dem der Einspeisungsöffnung gegenüberliegenden Ende des Rohres kontinuierlich mit der Flüssigkeit fortgespült.

In einem getrennten Arbeitsgang werden die Xanthogenat-Kugeln von der Inertflüssigkeit getrennt, zur Zersetzung des Cellulosexanthogenats mit Säure behandelt und gewaschen.

Das Produkt kann im feuchten Zustand zur Anwendung gebracht werden oder durch Verdampfen des Wassers oder durch Lösungsmittelaustausch getrocknet werden.

Die wesentlichen Vorteile dieses Verfahrens bestehen darin, daß die Größe der Kugeln sehr einheitlich ist und variiert werden kann und daß im Verlauf des Prozesses der Durchtritt durch eine zwischen zwei Flüssigkeiten bestehende Grenzfläche vermieden wird. Abhängig ist die Größe der kugelförmigen Polymerlösungstropfen vom Durchmesser der Einspeisungsöffnung, von der Fläche des die Einspeisungsöffnung umgebenden Materials, vom Auftrieb - der der Differenz zwischen Dichte der Inertflüssigkeit und Dichte der Cellulosexanthogenat-Lösung proportional ist - von der Viskosität der Polymerlösung sowie von der Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Polymerlösung. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht andererseits darin, daß auch Kugeln kleineren einheitlichen Durchmessers hergestellt werden können, indem man die Einspeisungsöffnung in Vibration versetzt.

Als Einspeisungsöffnung kann im einfachsten Falle ein zu einer Kapillare ausgezogenes Glasrohr benutzt werden. Was die Förderung der Polymerlösung durch die Einspeisungsöffnung anbelangt, so kann auf die in der Chemiefaserindustrie bewährten Zahnradpumpen zurückgegriffen werden. Es eignen sich zum Zwecke der labormäßigen Präparation auch Injektionsspritzen mit Kanülen verschiedenen Durchmessers oder die Förderung der Polymerlösung mittels Druckluft.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die hergestellten festen, kugelförmigen Polymerkörper einen einheitlichen Durchmesser und eine glatte äußere Oberfläche aufweisen und somit besonders geeignet als Ausgangsmaterial für Aktivkohle sind.

Ausführungsbeispiele

1. Eine Lösung von Cellulosexanthogenat in Natronlauge, die 5 % Cellulose und 4 % Alkali enthielt, deren Viskosität 28 Poise und deren Dichte 1,08 betrug, wurde bei einer kolloidchemischen Reife von 5 °Hottenroth durch eine Kapillare bei 95 °C in Nitrobenzol (Dichte: 1,203 bei 20 °C) gedrückt (Prozeßführung von unten nach oben). Die Öffnung der Kapillare wies einen Durchmesser von 0,5 mm auf, die Wandstärke am kapillarseitigen Ende des Glasrohres betrug 0,3 mm. Die Höhe der Flüssigkeitssäule betrug 1200 mm. Es wurden Cellulosexanthogenat-Kugeln mit einem Durchmesser von 1,6 mm erhalten. Nach der Zersetzung des Cellulosexanthogenats mit 1 n Schwefelsäure und dem Waschen mit Wasser betrug der Durchmesser der Cellulosekugeln einheitlich 1,4 mm.
2. Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß die Cellulosexanthogenat-Lösung bei 20 °C in Nitrobenzol gedrückt wurde und daß das Nitrobenzol erst oberhalb der Düse erwärmt wurde, so daß bei einer Höhe der Flüssigkeitssäule von 1400 mm erst in einer Höhe von 400 mm über der Düse eine Temperatur des Nitrobenzols von 95 °C erreicht wurde. Es wurden Cellulosexanthogenat-Kugeln mit einem Durchmesser von 2,4 mm erhalten, nach der Zersetzung des Cellulosexanthogenats und dem Waschen mit Wasser betrug der Durchmesser einheitlich 2,1 mm.
3. Eine Lösung von Cellulosexanthogenat in Natronlauge, die 5 % Cellulose und 4 % Alkali enthielt, deren Viskosität 28 Poise und deren Dichte 1,08 betrug, wurde bei einer kolloidchemischen Reife von 5 °Hottenroth durch eine Kapillare bei 95 °C in n-Oktan (Dichte: 0,703 bei 20 °C) (Prozeßführung von oben nach unten) gedrückt. Die Öffnung der Kapillare wies einen Durchmesser von 0,5 mm auf, die Wandstärke am kapillarseitigen Ende des Glasrohres betrug 0,3 mm.

Die Höhe der Flüssigkeitssäule betrug 1200 mm. Es wurden Cellulosexanthogenat-Kugeln mit einem Durchmesser von 1,9 mm erhalten. Nach der Zersetzung des Cellulosexanthogenats und dem Waschen mit Wasser betrug der Durchmesser der Cellulosekugeln einheitlich 1,7 mm.

4. Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß ein in Gummi gelagertes Kapillarrohr mit Hilfe eines Vibrators in Vibrationen versetzt wurde. Der Durchmesser der Cellulosekugeln betrug nach der Zersetzung und dem Waschen einheitlich 0,4 mm.
5. Es wurde wie in Beispiel 3 verfahren, mit dem Unterschied, daß das Kapillarrohr mit Hilfe eines Vibrators in Vibrationen versetzt wurde. Der Durchmesser der Cellulosekugeln betrug nach der Zersetzung und dem Waschen einheitlich 0,6 mm.

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen Cellulosekörpern, gekennzeichnet dadurch, daß eine Viskose durch Einspeisungsöffnungen in eine Inertflüssigkeit, die mit Viskose eine Phasengrenzfläche ausbildet, hineingedrückt wird und die entstandenen kugelförmigen Gebilde in dieser Flüssigkeit durch thermische Behandlung koaguliert werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der die Einspeisungsöffnungen enthaltende Körper gegebenenfalls in Vibrationen versetzt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß eine Inertflüssigkeit verwendet wird, deren Dichte größer ist als die Dichte der Cellulosexanthogenat-Lösung, wobei der Prozeß der Einspeisung von unten nach oben verläuft.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß eine Inertflüssigkeit verwendet wird, deren Dichte kleiner ist als die Dichte der Cellulosexanthogenat-Lösung, wobei der Prozeß der Einspeisung von oben nach unten verläuft.
5. Verfahren nach Punkt 1 und 3, gekennzeichnet dadurch, daß als Inertflüssigkeit Nitrobenzol verwendet wird.
6. Verfahren nach Punkt 1 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß als Inertflüssigkeit n-Oktan verwendet wird.
7. Verfahren nach Punkt 1 und 6, gekennzeichnet dadurch, daß bei der thermischen Behandlung Temperaturen zwischen 70 °C und 100 °C angewendet werden.