



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 19 958 T2 2006.05.04

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 232 009 B1

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B01J 47/00** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 19 958.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/31748**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 978 805.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/037995**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.11.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **31.05.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.08.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **04.05.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.05.2006**

(30) Unionspriorität:

**447654 23.11.1999 US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:

**Porex Corp., Fairburn, Ga., US**

(72) Erfinder:

**YAO, Li, Peachtree City, US; GREEN, W., George, Peachtree City, US; ARTHUR, G., Michael, Douglasville, US**

(74) Vertreter:

**Jones, Day und Kollegen, 80538 München**

(54) Bezeichnung: **IMMOBILISIERTE IONENAUSTAUSCHMATERIALEN UND VERFAHREN ZUR IHRER HERSTELLUNG**

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 eingelebt, 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**

## 1. Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die Erfindung betrifft Verfahren zur Immobilisierung von Ionenaustauscherpartikeln in porösen Materialien und die Produkte aus diesen Verfahren.

## 2. Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Der Austausch von Ionen in Lösung durch jene, die an einen unlöslichen Feststoff gebunden sind – ein Verfahren, das als „Ionenaustausch“ bezeichnet wird – hat zahlreiche Anwendungen in Industrie, Forschung und Medizin. Beispiele für Anwendungen beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, die Enthärtung von Wasser, die Chromatografie, die Reinigung von Naturprodukten, die Wiedergewinnung von Metallen und die Filtration von Blut. Die unlöslichen Feststoffe, welche typischerweise bei Ionenaustauscheranwendungen verwendet werden, bestehen, umfassen oder werden aus Ionenaustauscherharzen hergestellt, welche typischerweise funktionalisierte poröse polymere Materialien sind. Die funktionellen Gruppen, die auf den Oberflächen und im Inneren dieser Materialien gebunden sind, sind oder enthalten eine ionische Einheit, die mit einem solvatisierten Ion austauschen kann, mit welchem es in Kontakt kommt.

**[0003]** Die chemische Zusammensetzung, die Form und die Größe eines unlöslichen Feststoffes, der für den Ionenaustausch verwendet wird, hängt von der speziellen Ionenaustauscheranwendung ab. Beispielsweise offenbaren die US-Patente 5,080,646 und 5,147,296 poröse Membranen, die aus Ethylvinylacetat (EVA) und dem Ionenaustauscherharz hergestellt werden. Die Membranen, die angeblich in einigen Anwendungen zur Zuführung von Arzneimitteln verwendbar sind, werden unter Verwendung von Schmelzverfahren oder durch Solvent Casting hergestellt. Das US-Patent 5,169,383 offenbart eine Ionenaustauschermembran, die gleichfalls unter Verwendung von Schmelzverfahren oder durch Solvent Casting hergestellt wird.

**[0004]** Eine Anzahl weiterer Ionenaustauschermembranen ist bereits offenbart worden. Beispielsweise offenbart das US-Patent 5,346,924 eine Membran, die durch Erhitzen von Körnchen oder Pellets des Ionenaustauscherharzes und eines Bindemittels unter Druck hergestellt werden. Das Bindemittel ist entweder lineares Polyethylen mit niedriger Dichte oder Polyethylen mit hohem Molekulargewicht. Das US-Patent 5,531,899 offenbart ebenfalls eine Ionenaustauschermembran, die aus Polyethylen hohen Molekulargewichts und Ionenaustauscherpartikeln (d. h. Teilchen des Ionenaustauscherharzes) hergestellt wird. Die Membran wird durch Mischen des Polyethylen mit einem Porogen (Verdünnungsmittel), Erhitzen

zen der Mischung, Zufügen der Ionenaustauscherpartikeln und durch Bildung, Formgebung und Quenching des Endprodukts gebildet.

**[0005]** Die EP-A-659482 betrifft eine Kombination eines porösen thermoplastischen Harzes und eines Ionenaustauscherharzes, welche gesintert werden, wobei eine feste Einzelvorrichtung zur Filterung und zum Ionenaustausch bereitgestellt wird.

**[0006]** Die US-A-5260066 betrifft einen Verband, welcher kontrolliert therapeutische Wirkstoffe freisetzt, welche in einem Polyvinylalkohol-Kryogel enthalten sind. Der Verband kann besondere Absorbentien wie z. B. Ionenaustauscherharze und hydrophobe Teilchen enthalten, um weiter die kontrollierte und konstante Freisetzung von therapeutischen Wirkstoffen zu gewährleisten.

**[0007]** Die US-A-3248339 betrifft die Herstellung von Körpern, die aus porösen Grobpartikeln gebildet werden, welche Ionenaustauscher enthalten, wobei der Ionenaustauscher mit einem Bindemittel geformt und gehärtet wird, ohne dass die Oberfläche des Ionenaustauschers verstopft wird.

**[0008]** Die GB-A-1060802 betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines porös ausgeformten Körpers, welcher ein synthetisches Ionenaustauscherharz enthält, bei dem ein thermoplastisches synthetisches Material verwendet wird.

**[0009]** Ionenaustauscherharze sind auch bereits in Materialien, die keine Membran darstellen, eingebaut worden. Beispielsweise wurde berichtet, dass ein Ionenaustauscherharz aus Epoxyharz auf eine Schicht von EVA auf einem Siliziumoxid-Substrat angeheftet wurde (Chanda, M. und Rempel, G. L., Chem. Engin. Sci. 54:3723–3733 (1999)). Bei den meisten Anwendungen wird jedoch das Ionenaustauscherharz einfach in eine Säule gegossen, durch die Lösungen hindurch geleitet werden können. Obwohl einfach, kann ein solcher Versuch ineffizient sein. Eine Quelle der Ineffizienz besteht in der Bildung von Kanälen durch das Harz oder entlang der Säulenwandung.

**[0010]** Wenn einmal solche Kanäle gebildet worden sind, werden die Lösungen, die durch die Säule geleitet werden, nicht mit dem Großteil des Harzes in Kontakt kommen. Es ist deshalb wünschenswert, Ionenaustauscherharzpartikeln in einem porösen Feststoff zu immobilisieren, durch welchen Lösungen geleitet werden können.

**[0011]** Bis zu dieser Erfindung wurde das Bedürfnis nach einem Verfahren, welches Ionenaustauscherharz immobilisieren kann, nicht gebührend erfüllt. Insbesondere erlauben Verfahren, wie jene, die dazu verwendet werden, um typische Ionenaustauschermembranen herzustellen, nur eine geringe Kontrolle

der Porosität, der Ionenaustauschwirksamkeit und der Festigkeit des resultierenden Ionenaustauschermaterials. Beispielsweise können Verfahren, welche Schmelzverfahren umfassen, einzelne Teilchen oder sogar große Brocken des Ionenaustauscherharzes vollständig beschichtet mit den Polymeren hinterlassen, die dazu verwendet werden, diese Teilchen zu immobilisieren, wodurch diese Harzstücke unbrauchbar gemacht werden. Konventionelle Verfahren, die zur Immobilisierung von Ionenaustauscherharzteilchen verwendet werden, erlauben ferner nicht die einfache Immobilisierung von Harzen, die sich bei höheren Temperaturen zersetzen. Folglich ist es wünschenswert, neue Verfahren zur Immobilisierung von Ionenaustauscherteilchen zur Verfügung zu stellen, genauso wie die Produkte aus jenen Verfahren.

### 3. Zusammenfassung der Erfindung

**[0012]** Eine erste Ausführungsform der Erfindung umfasst ein Verfahren zur Immobilisierung von Ionenaustauscherteilchen in einer Polyolefinmatrix. Dieses Verfahren umfasst das Sintern einer Mischung, welche Ionenaustauscher- und Polyolefinteilchen umfasst, wobei die Polyolefinteilchen im Wesentlichen sphärisch sind. Vorzugsweise zersetzt sich ein wesentlicher Anteil der Ionenaustauscherteilchen während des Sinterns nicht.

**[0013]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Durchschnittsgröße der Polyolefinteilchen ungefähr die gleiche wie die Durchschnittsgröße der Ionenaustauscherteilchen.

**[0014]** In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Polyolefinteilchen thermisch bearbeitet. In einer weiteren Ausführungsform werden die Polyolefinteilchen durch Unterwasser-Pelletierung gebildet.

**[0015]** In einer weiteren Ausführungsform umfasst die Mischung der Teilchen ungefähr zwischen 90 bis ungefähr 30 Gewichtsprozent, mehr bevorzugt ungefähr 70 bis ungefähr 40 Gewichtsprozent und am meisten bevorzugt ungefähr 60 bis ungefähr 50 Gewichtsprozent Ionenaustauscherteilchen.

**[0016]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform hat das Polyolefin eine Schmelztemperatur, welche niedriger ist als die Zersetzungstemperatur des Ionenaustauscherharzes. In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Polyolefin eine Schmelztemperatur von weniger als ungefähr 125 °C, mehr bevorzugt von weniger als ungefähr 115 °C und am meisten bevorzugt von weniger als ungefähr 105 °C.

**[0017]** In einer weiteren Ausführungsform hat das Polyolefin einen Schmelzindex von ungefähr 10 bis ungefähr 0,5, mehr bevorzugt von ungefähr 8 bis ungefähr 0,5 und am meisten bevorzugt von ungefähr 3 bis ungefähr 1.

**[0018]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Polyolefin ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus, die jedoch nicht darauf beschränkt ist: Ethylenvinylacetat; Ethylenmethylacrylat; Polyethylen wie beispielsweise, ohne aber darauf beschränkt zu sein, Polyethylen niedriger Dichte, lineares Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen hoher Dichte und ultrahochmolekulargewichtiges Polyethylen; Polypropylene; Ethylen-Propylen-Kautschuke; Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke; und Mischungen und Derivate davon. In einer Ausführungsform, die mehr bevorzugt ist, ist das Polyolefin Ethylenvinylacetat, welches ungefähr 30 bis ungefähr 2, mehr bevorzugt ungefähr 20 bis ungefähr 5 und am meisten bevorzugt ungefähr 15 bis ungefähr 6 Gewichtsprozent Vinylacetat umfasst.

**[0019]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Polyolefinteilchen Ethylenvinylacetatteilchen und die Mischung wird bei einer Temperatur von ungefähr 120 °C bis ungefähr 75 °C, mehr bevorzugt von ungefähr 110 °C bis ungefähr 80 °C und am meisten bevorzugt von ungefähr 100 °C bis ungefähr 95 °C gesintert. Die Sinterung kann gegebenenfalls unter Druck erfolgen, wobei bevorzugte Drucke von ungefähr 1 psi bis ungefähr 10 psi reichen.

**[0020]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die Mischung, die die Ionenaustauscher- und Polyolefinteilchen umfasst, ferner einen Füllstoff. Besondere Füllstoffe beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, Ruß, Cellulosefaserpulver, Kieselsäurefüllstoffe, Polyethylenfasern und -filamente und Mischungen daraus.

**[0021]** Eine zweite Ausführungsform der Erfindung schließt ein Verfahren zur Immobilisierung von Ionenaustauscherteilchen in einem Hydrogel ein. Dieses Verfahren umfasst die Bildung einer Mischung, die ein Lösemittel, Ionenaustauscherteilchen und ein Material umfasst, welches zur Bildung eines Hydrogels befähigt ist, und das Erhitzen und das Abkühlen der Mischung unter Bedingungen, die ausreichend sind, um ein physikalisch vernetztes Hydrogel zu bilden.

**[0022]** In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Mischung ungefähr 97 bis ungefähr 60 Gewichtsprozent, mehr bevorzugt ungefähr 96 bis ungefähr 80 Gewichtsprozent und am meisten bevorzugt ungefähr 95 bis ungefähr 90 Gewichtsprozent Ionenaustauscherteilchen.

**[0023]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Material, das zur Bildung eines Hydrogels befähigt ist, Polyvinylalkohol. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Lösungsmittel Wasser, mehr bevorzugt entsalztes Wasser.

**[0024]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die Bedingungen, die ausreichend sind, um ein physikalisch vernetztes Hydrogel zu bilden, das ungefähr 1- bis ungefähr 20-malige, mehr bevorzugt ungefähr 5- bis ungefähr 15-malige und am meisten bevorzugt das ungefähr 8- bis ungefähr 12-malige Erhitzen und Abkühlen der Mischung. In besonderen Ausführungsformen der Erfindung wird die Mischung auf eine Temperatur von ungefähr – 60 °C bis ungefähr – 20 °C, mehr bevorzugt von ungefähr – 50 °C bis ungefähr – 25 °C und am meisten bevorzugt von ungefähr – 35 °C bis ungefähr – 30 °C abgekühlt und auf eine Temperatur von ungefähr 25 °C bis ungefähr 60 °C, mehr bevorzugt von ungefähr 25 °C bis ungefähr 45 °C und am meisten bevorzugt von ungefähr 30 °C bis ungefähr 35 °C erhitzt.

**[0025]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die Mischung, die ein Lösungsmittel, Ionenaustauscherteilchen und ein Material umfasst, das zur Bildung eines Hydrogels befähigt ist, ferner einen Füllstoff. Spezielle Füllstoffe beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, Ruß, Cellulosefaserpulver, Kieselsäurefüllstoffe, Polyethylenfasern und -filamente und Mischungen daraus.

**[0026]** Eine dritte Ausführungsform umfasst ein Ionenaustauschermaterial, welches durch eines der erfindungsgemäßen Verfahren gebildet wird.

**[0027]** Eine letzte Ausführungsform schließt ein Verfahren zum Austausch von Ionen in einer ioni- schen Lösung ein, welches das Durchleiten einer ioni- schen Lösung durch ein Ionenaustauschermaterial umfasst, welches erfindungsgemäß hergestellt wurde.

### 3.1. Definitionen

**[0028]** Wie hier verwendet, bedeutet der Begriff „ionenaustauschermaterial“ ein Ionenaustauscherharz, eine Mischung von Ionenaustauscherharzen oder ein Material, welches aus einem Ionenaustauscherharz hergestellt wurde oder wenigstens ein Ionenaustau- scherharz umfasst. Daher kann, wie hier verwendet, der Begriff „Ionenaustauschermaterial“ sowohl die ionenaustauscherharze beinhalten, die durch die Verfahren der Erfindung immobilisiert wurden, wie auch die Produkte aus den erfindungsgemäßen Verfahren.

**[0029]** Wie hier verwendet, bedeutet, um ein Teilchen zu beschreiben, der Begriff „im Wesentlichen sphärisch“, dass das Teilchen sphärisch ist oder dass die Länge seines längsten Radius nicht größer ist als ungefähr 2,0-mal, mehr bevorzugt nicht größer als ungefähr 1,5-mal, sogar noch mehr bevorzugt nicht größer als ungefähr 1,2-mal der Länge seines kürzesten Radius. Wenn der Begriff „im Wesentlichen sphärisch“ dazu verwendet wird, eine Mischung oder eine Ansammlung von Teilchen zu beschreiben, be-

deutet dies, dass ungefähr 50 %, mehr bevorzugt mehr als 75 %, noch mehr bevorzugt mehr als ungefähr 90 % und am meisten bevorzugt mehr als 95 % der Teilchen im Wesentlichen sphärisch sind.

**[0030]** Wie hier verwendet, bedeutet der Begriff „ein wesentlicher Anteil“ mehr als ungefähr 80 %, mehr bevorzugt mehr als ungefähr 90 % und am meisten bevorzugt mehr als ungefähr 95 %.

**[0031]** Wie hier verwendet, bedeuten die Begriffe „Zersetzungstemperatur“ und „Abbautemperatur“ die Temperatur, bei welcher eine bestimmte chemische Einheit (beispielsweise eine ionische Einheit, die durch Ionen der Lösung ausgetauscht werden kann) sich zersetzt. Wie der Fachmann weiß, wird die Zersetzungstemperatur eines bestimmten Materials als Funktion von beispielsweise Druck und der Exposition bezüglich Oxidationsmitteln, Reduktionsmitteln oder anderer reaktiver chemischer Einheiten variiert. Wenn die Begriffe „Zersetzungstemperatur“ und „Abbautemperatur“ dazu verwendet werden, Ionenaustauscherharze oder deren Teilchen zu beschreiben, beziehen sich diese Begriffe auf den Abbau von Einheiten, die an die Harze gebunden sind oder an deren Teilchen, welche durch solvatisierte Ionen ausgetauscht werden können.

**[0032]** Wie hier verwendet, bedeutet der Begriff „wesentlicher Abbau“ den Abbau eines wesentlichen Anteils des beschriebenen Materials.

**[0033]** Wie hier verwendet, bedeutet, um ein Ionenaustauscherharz zu beschreiben, der Begriff „Hochtemperaturstabilität“, dass das Harz keinen wesentlichen Abbau bei den Sintertemperaturen des Polyolefins erleidet.

**[0034]** Wie hier verwendet, bedeutet, um ein Ionenaustauscherharz zu beschreiben, der Begriff „Hochtemperaturinstabilität“, dass das Harz kein Ionenaustauscherharz ist, welches bei hoher Temperatur stabil ist.

**[0035]** Wie hier verwendet, bedeutet, um eine Verbindung oder eine Einheit zu beschreiben, der Begriff „Derivat“ eine Verbindung oder eine Einheit, bei der der Sättigungsgrad wenigstens einer Bindung geändert wurde (beispielsweise wurde eine Einfachbindung in eine Doppel- oder Dreifachbindung geändert), oder wobei wenigstens ein Wasserstoffatom durch ein anderes Atom oder durch eine chemische Einheit ersetzt wurde. Beispiele für andere Atome und chemische Einheiten beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, Alkyl, Aryl, Halogen, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Hydroxy, Methoxy, Alkyl, Amin, Amid, Keton und Aldehyd.

**[0036]** Wie hier verwendet, bedeuten, um Materialteilchen zu beschreiben, die Begriffe „immobilisie-

ren" und „immobilisiert", dass, wenn solche Teilchen mit einer Lösung in Kontakt gebracht werden, ihre Fähigkeit oder ihre Neigung sich von einem physikalischen Ort zu einem anderen zu bewegen (beispielsweise um innerhalb der Säule Kanäle zu bilden) beschränkt ist im Vergleich zu freien Teilchen, die nicht auf der Trägermatrix befestigt sind.

**[0037]** Wie hier verwendet, bedeuten die Begriffe „Matrix" und „Trägermatrix" eine Anordnung von Atomen oder Molekülen, welche fest und porös ist. Eine Matrix oder Trägermatrix braucht keine regelmäßige oder eine sich wiederholende Struktur zu besitzen, und die Kanäle und/oder Poren, welche sie enthalten, brauchen nicht die gleiche Form oder Größe zu besitzen.

**[0038]** Wie hier verwendet, bedeutet der Begriff „ionenaustauschereffizienz" die Effizienz, mit welcher Ionen in einer Lösung durch jene, die an ein Ionenaustauschermaterial gebunden sind, ausgetauscht werden. Beispielsweise kann die Ionenaustauschereffizienz als E/M definiert werden, wobei E der Prozentanteil der Ionen in einer Lösung ist, welche durch die Ionen, die an ein Ionenaustauscherharz gebunden sind, ausgetauscht werden, und wobei M die Masse des Ionenaustauscherharzes ist. Die Ionenaustauschereffizienz kann beispielsweise dadurch bestimmt werden, dass man gleiche Volumina von Wasser, die gleiche Ionenkonzentrationen enthalten, durch das zu messende Ionenaustauschermedium leitet und dann misst, wieviel dieser Ionen ausgetauscht wurden. Der Ionenaustausch kann leicht durch Verfahren bestimmt werden, die dem Fachmann bekannt sind, einschließlich, ohne darauf beschränkt zu sein, UV-Messungen und Absorptionsmessungen im sichtbaren Bereich, Atomabsorptionspektren und durch Titration.

**[0039]** Wie hier verwendet, bedeutet der Begriff „Säule" ein Gefäß oder ein Behältnis, welches wenigstens eine Öffnung besitzt und welches vorzugsweise zwei Öffnungen aufweist. Solch ein Gefäß oder Behältnis kann von beliebiger Gestalt und Größe sein. Deshalb umfasst der Begriff „Säule" wie hier verwendet beispielsweise Rohre, Kolben und Reaktoren von beliebiger Größe und Form, einschließlich, ohne aber darauf beschränkt zu sein, kleine und sogar mikroskopische Gefäße und Behältnisse, wie, ohne aber darauf beschränkt zu sein, Pipettenspitzen.

**[0040]** Wie hier verwendet, bedeutet der Begriff „ionenaustauschersäule" eine Säule, welche ein Ionenaustauschermaterial enthält. Bevorzugte Ionenaustauschersäulen sind Zylinder, welche Öffnungen an gegenüberliegenden Enden aufweisen.

**[0041]** Wie hier verwendet, werden die Begriffe „Gefrier-Auftau-Hydrogel (freeze-thaw-hydrogel)" und

„Gefrier-Auftau-vernetztes Hydrogel (freeze-thaw crosslinked hydrogel)" austauschbar verwendet, um sich auf ein physikalisch vernetztes Hydrogel zu beziehen, welches durch wenigstens einen Erhitzungs- und Abkühlungszyklus verfestigt wurde.

**[0042]** Wie hier verwendet, impliziert der Begriff „Gefriertemperatur" nicht, dass eine Mischung, die bei dieser Temperatur gehalten wird, in einer festen Phase sein muss.

**[0043]** Wie hier verwendet, impliziert der Begriff „Auftautemperatur" nicht, dass eine Mischung, die bei dieser Temperatur gehalten wird, in einer flüssigen Phase sein muss.

#### 4. Detaillierte Beschreibung der Erfindung

**[0044]** Diese Erfindung schließt neue Verfahren zur Immobilisierung von Ionenaustauscherharzen ein, einschließlich Harze, die bei hohen Temperaturen instabil sind (beispielsweise anionische Harze) als auch Harze, die bei hoher Temperatur stabil sind (beispielsweise kationische Harze) und die Produkte dieser Verfahren. In jedem Verfahren der Erfindung wird eine Trägermatrix aus einem Trägermaterial hergestellt. Die Trägermatrix, welche die Ionenaustauscherharzteilchen immobilisiert, ist porös, so dass die ionischen Lösungen durch sie hindurch treten und in Kontakt mit den immobilisierten Teilchen kommen können. Die erfindungsgemäßen Ionenaustauschermaterialien (d. h. Materialien, welche eine Trägermatrix und ein Ionenaustauscherharz umfassen) ermöglichen nützliche und unerwartete mechanische Eigenschaften und Ionenaustauschereigenschaften und können in einer breiten Vielfalt von Anwendungen eingesetzt werden.

**[0045]** In einem ersten erfindungsgemäßen Verfahren werden Teilchen wenigstens eines Ionenaustauscherharzes, welches bei hohen Temperaturen stabil ist, mit Teilchen eines Polyolefins gesintert. In einem zweiten erfindungsgemäßen Verfahren werden Teilchen wenigstens eines Ionenaustauscherharzes (hochtemperaturstabil oder -instabil) in einem Hydrogel immobilisiert.

**[0046]** Die erfindungsgemäßen Verfahren können zur Immobilisierung von Teilchen eines beliebigen Typs von Ionenaustauscherharz verwendet werden, einschließlich jener, die bekannt sind und jener, die noch nicht erfunden worden sind. Beispielsweise können Ionenaustauscherharze kationisch oder anionisch oder Mischungen von kationischen und anionischen Harzen sein, oder sich von biologischen Harzen ableiten. Beispiele für verwendbare Ionenaustauscherharze der Erfindung beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, jene, die aus vernetzten Polyvinylpyrrolidon und Polystyrol hergestellt sind, und jene, welche funktionelle Gruppen zum Ionen-

austausch besitzen, wie beispielsweise, ohne aber darauf beschränkt zu sein, Halogenionen, Sulfonsäuregruppen, Carbonsäuregruppen, Iminodiessigsäuregruppen und tertiäre und quaternäre Amine. Besondere Beispiele von kationischen Ionenaustauscherharzen beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, AMBERJET™ 1200(H); Amberlite® CG-50, IR-120(plus), die Natriumform von IR-120(plus), IRC-50, IRC-50S und IRC-718; Amberlyst® 15, 15(feucht), 36(feucht), A-21, A-26 Borhydrid, Bromid, Chromsäure, Fluorid und Tribromid; und DOWEX® 50WX2-100, 50WX2-200, 50WX2-400, 50WX4-50, 50WX4-100, 50WX4-200, 50WX4-200R, 50WX4-400, HCR-W2, 50WX8-100, 50WX8-200, 50WX8-400, 650C, MARATHON® C, DR-2030, HCR-S, MSC-1, 88, CCR-3, MR-3, MR-3C und Retardion®. Besondere Beispiele von anionischen Ionenaustauscherharzen beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, AMBERJET™ 4200(Cl); Amberlite® IRA-67, IRA-400, IRA-400(Cl), IRA-410, IRA-743, IRA-900, IRP-64, IRP-69, XAD-4, XAD-7 und XAD-16; AMBERSORB® 348F, 563 und 575; DOWEX® 1X2-100, 1X2-200, 1X2-400, 1X4-50, 1X4-100, 1X4-200, 1X4-400, 1X8-50, 1X8-100, 1X8-200, 1X8-400, 21K Cl, 2X8-100, 2X8-200, 2X8-400, 22 Cl, MARATHON® A, MARATHON® A2, MSA-1, MSA-2, 550A, 66, MARATHON® WBA und MARATHON® WGR-2; und Merrifield Peptidharze. Ein besonderes Beispiel gemischter kationischer und anionischer Harze ist Amberlite® MB-3A. Besondere Beispiele biologisch abgeleiteter Harze, welche in den Verfahren und Produkten der Erfindung verwendet werden können, beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, Sephadex® CM C-25, CM C-50, DEAE A-25, DEAE A-50, QAE A-25, QAE A-50, SP C-25 und SP C-50. Diese kationischen, anionischen, gemischt kationischen und anionischen und biologisch abgeleiteten Ionenaustauscherharze sind kommerziell erhältlich, beispielsweise von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, oder von Rohm und Haas, Riverside, NJ. Zusätzliche Beispiele von Ionenaustauscherharzen beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, AG-50W-X12, Bio-Rex® 70 und Chelex® 100, die alle Markennamen von Bio-Rad, Hercules, CA, sind. Die erfindungsgemäßen Verfahren, welche die Immobilisierung von Ionenaustauscherharzen erlauben, wie beispielsweise, ohne aber darauf beschränkt zu sein, jene, die hier vorgetragen werden, werden unten detaillierter beschrieben.

#### 4.1 Polyolefin-gebundene Ionenaustauscherharze

**[0047]** In einem ersten erfindungsgemäßen Verfahren werden Teilchen wenigstens eines Ionenaustauscherharzes innerhalb einer Trägermatrix durch deren Sinterung mit Teilchen wenigstens eines Polyolefins immobilisiert. Um die Ionenaustauschereigenschaften des Materials, das durch das Verfahren gebildet wird, zu maximieren, sind das Polyolefin oder die Polyolefine, welche zur Immobilisierung der Teil-

chen wenigstens eines Ionenaustauscherharzes ausgewählt werden, vorzugsweise bei Temperaturen sinterbar, die niedriger sind als die Zersetzungstemperatur des wenigstens einen Ionenaustauscherharzes. Wie hier detaillierter beschrieben wird, ist es weiter bevorzugt, dass die Polyolefinteilchen im Wesentlichen sphärisch sind, und es ist sogar noch bevorzugter, dass ihre Durchschnittsgröße ungefähr die gleiche ist wie die Durchschnittsgröße der Ionenaustauscherteilchen.

**[0048]** Das spezielle Polyolefin oder die spezielle Mischung von Polyolefinen, welche ausgewählt werden, um die Teilchen eines Ionenaustauscherharzes oder einer Mischung von Ionenaustauscherharzen zu immobilisieren, sind von der Zersetzungstemperatur des Ionenaustauscherharzes oder der Ionenaustauscherharze abhängig. Zersetzungstemperaturen spezieller Harze sind wohlbekannt. Beispielsweise neigen tertiäre Amine als funktionelle Gruppen eines typischen anionischen Austauscherharzes dazu, sich bei ungefähr 100 °C bis ungefähr 110 °C zu zersetzen, während die Chloride als funktionelle Gruppe typischer kationischer Austauscherharze dazu neigen, sich bei Temperaturen von ungefähr 130 °C bis ungefähr 140 °C zu zersetzen. Die Zersetzungstemperaturen können auch leicht durch Routineexperimente ermittelt werden. Beispielsweise kann ein Harz auf eine spezifische Temperatur erhitzt werden, wobei danach seine Ionenaustauschereffizienz gemessen werden kann. Zusätzlich können vielfältige thermische Analysemethoden verwendet werden, wie beispielsweise, ohne aber darauf beschränkt zu sein, die thermische Gravimetrie und Differential-Scanning-Kalorimetrie.

**[0049]** Sobald einmal die Zersetzungstemperatur eines Ionenaustauscherharzes bekannt ist, wird ein Polyolefin oder eine Mischung von Polyolefinen, die für dessen Immobilisierung verwendet werden können, ausgewählt. Das Polyolefin/die Polyolefine muss/müssen zunächst dazu fähig sein, sintern zu können. Falls dies für ein spezielles Polyolefin noch nicht bekannt ist, kann dies durch Bestimmung seines Schmelzindexes (MFI) ermittelt werden. Die Schmelzindizes einzelner Polyolefine sind bekannt oder können leicht durch Methoden bestimmt werden, wie sie dem Fachmann wohlbekannt sind. Beispielsweise kann das Extrusionsplastometer, das von Tinius Olsen Testing Machine Company, Willow Grove, PA, hergestellt wird, verwendet werden. Die Sintertemperatur des Polyolefins oder der Polyolefinmischung muss gleichfalls bestimmt werden. Die Sintertemperaturen einer breiten Vielfalt von Polyolefinen sind wohlbekannt oder können leicht durch Routineversuche ermittelt werden, wie beispielsweise, ohne aber darauf beschränkt zu sein, durch thermische mechanische Analyse und durch dynamisch-mechanische thermische Analyse.

**[0050]** Beispiele für Polyolefine, die für die Erfindung geeignet sind, beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, Ethylenvinylacetat (EVA); Ethylen-methylacrylat (EMA); Polyethylen, wie beispielsweise, ohne aber darauf beschränkt zu sein, Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), Polyethylen hoher Dichte (HDPE) und ultrahochmolekulargewichtiges Polyethylen (UHMWPE); Polypropylene; Ethylen-Propylen-Kautschuke, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke; und deren Mischungen und deren Derivate. Spezielle EVA-Materialien beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, jene der Microthene MU®- und Microthene FE®-Reihen, die von Equistar, Houston, TX, hergestellt werden, beispielsweise wie Microthene MU® 763-00 (9 % Vinylacetat) und Microthene FE® 532-00 (9 % Vinylacetat). Spezielle EMA-Materialien beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, jene der Optema TC®-Reihe, hergestellt von Exxon Chemical Company, Baton Rouge, LA, wie beispielsweise Optema TC-110 (21,5 % Methylacrylat). Spezielle Polyethylenmaterialien beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, jene der Exact®-Reihe, hergestellt von Exxon Chemical Company, beispielsweise wie Exact SLX-9090, Exact 3024, Exact 3030, Exact 3033, Exact 4011, Exact 4041, Exact SLP-9053, Exact SLP-9072 und Exact SLP 9095. Spezielle Beispiele von LDPE beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, jene der 20iger Reihen, hergestellt von DuPont Chemical Company, Wilmington, DE, wie beispielsweise die 20iger Reihe 20, die 20iger Reihe 20-6064, die 20iger Reihe 2005, die 20iger Reihe 2010 und die 20iger Reihe 2020T. Spezifische Beispiele von LLDPE beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, jene in der Exact®-Reihe, die von Exxon Chemical Company hergestellt wird, wie beispielsweise Exact 3022 und Exact 4006. Spezielle Beispiele von HDPE beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, jene in der Escorene HX®-Reihe, wie sie von Exxon Chemical Company hergestellt wird, wie beispielsweise Escorene HX-0358.

**[0051]** Ultrahochmolekulare Polyethylen, die für die Anwendung in der Erfindung verwendbar sind, beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, UHMWPE mit einem Molekulargewicht größer als ungefähr einer Million. Typischerweise zeigt UHMWPE keine messbare Fließgeschwindigkeit unter normalen Testbedingungen (vgl. US-Patent 3,954,927). Ultrahochmolekulare Polyethylen neigen auch dazu, verbesserte mechanische Eigenschaften im Vergleich zu anderen Polyethylenen aufzuweisen, einschließlich, aber nicht beschränkt auf, des Abriebwiderstandes, der Schlagfestigkeit und der Zähigkeit. Polyethylen, welche durchschnittliche Molekulargewichte von einer Million oder höher aufweisen und welche von der Klasse, die als UHMWPE bezeichnet wird, beinhaltet sind, weisen typischerweise eine intrinsische Viskosität im Bereich von ungefähr 8 oder

mehr auf. Spezielle Beispiele von UHMWPE beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, Hostalen GUR®, das von Ticona Inc., League City, TX, verkauft wird.

**[0052]** Polypropylene, die zur erfindungsgemäßen Verwendung geeignet sind, beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, die Polyfort®-Reihe, die von A Shulman Co., Akron, OH, hergestellt wird, wie beispielsweise FPP 2320E, 2321E, 2322E, 2345E, PP2130 und PP2258; die Acctu®-Reihe, hergestellt von BP Amoco Corporation, Atlanta, GA, wie beispielsweise Acctuf 3045, Amoco 6014 und Amoco 6015; die Aristech®-Reihe, hergestellt von Aristech Chemical Corp., Pittsburgh, PA, wie beispielsweise D-007-2, LP-230-5 und TI-4007-A; die Borealis®-Reihe, hergestellt von BASF Plastic Materials, Saint Paul, MN, wie beispielsweise BA101E, BA110E, BA122B, BA204E, BA202E und BA124B; die Polypro®-Reihe, hergestellt von Chisso America Inc., Schaumburg, IL, wie beispielsweise F1177 und F3020; die Noblen®-Reihe, hergestellt von Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd., Tokyo, Japan, wie beispielsweise MA8; die Astryn®-Reihe, hergestellt von Montell USA Inc., Wilmington, DE, wie beispielsweise 68F4-4 und PD451; die Moplen®-Reihe, hergestellt von Montell USA Inc., wie beispielsweise D SOS, D 60P und D 78PJ; und die Pro-Fax®-Reihe, hergestellt von Montell USA Inc., wie beispielsweise 6723, 6823 und 6824.

**[0053]** Ungeachtet des speziell verwendeten Polyolefins oder der verwendeten Polyolefine ist es bevorzugt, dass die Polyolefinteilchen ungefähr die gleiche Größe wie die Ionenaustauscherharzteilchen aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der durchschnittliche Durchmesser der Polyolefinteilchen ungefähr 20 µm bis ungefähr 1000 µm, mehr bevorzugt ungefähr 50 µm bis ungefähr 500 µm und am meisten bevorzugt ungefähr 100 µm bis ungefähr 300 µm. Es ist gleichfalls bevorzugt, dass die Größenverteilung der Polyolefinteilchen eng ist (beispielsweise wie durch Verwendung kommerziell erhältlicher Analysenmethoden bestimmt) oder ungefähr die gleiche ist, wie die der Ionenaustauscherteilchen. Es ist herausgefunden worden, dass es substanzell günstige Effekte bringt, wenn die Größen der Polyolefin- und Ionenaustauscherteilchen übereinstimmen. Beispielsweise resultiert dies in einer gleichmäßigeren Packung des Materials in der Form, in welcher die Mischung aus Polyolefin und Ionenaustauscherharz gesintert wird. Dies ermöglicht eine bessere Kontrolle der Verteilung der Porengrößen im Material, das durch das Verfahren erzeugt wird, welches wiederum ermöglicht, dass die ioni-schen Lösungen gleichmäßig durch das Material fließen. Tatsächlich können, wenn die Größen der Ionenaustauscherteilchen und der Polyolefinteilchen sich signifikant voneinander unterscheiden, kleine Teilchen in Zwischenräumen gelegene Plätze inner-

halb der Trägermatrix ausfüllen und den freien Fluss von ionischen Lösungen durch das Ionenaustauschermaterial behindern. Eine gleichmäßige Porosität kann ferner ermöglichen, dass sich keine strukturell schwachen Gebiete innerhalb des Ionenaustauschermaterials befinden. Bezuglich dieser Vorteile wird ein Polyolefin, wenn es kommerziell in Pulverform (d. h. partikulär) erhältlich ist, vorzugsweise vor seiner Verwendung analysiert, um sich der erwünschten durchschnittlichen Größen und der Größenverteilung zu versichern. Die meisten Polyolefine sind jedoch nicht in Pulverform erhältlich. Solche Polyolefine können durch Methoden in Pulverform überführt werden, wie sie dem Fachmann wohlbekannt sind, wie beispielsweise, ohne aber darauf beschränkt zu sein, durch kryogenes Mahlen und Unterwasser-Pelletierung.

**[0054]** Kryogenes Mahlen kann dazu verwendet werden, um Polyolefinteilchen mit einer Vielfalt an verschiedenen Größen herzustellen. In der vorliegenden Erfindung ist es jedoch bevorzugt, Polyolefinteilchen mit einer relativ kleinen Größe herzustellen (beispielsweise weniger als 36 µm im Durchmesser). Da jedoch kryogenes Mahlen nur eine geringe Kontrolle über die hergestellten Teilchengrößen ermöglicht, ist es bevorzugt, dass Pulver die durch diesen Mahlprozess gebildet werden, analysiert werden, um sich zu versichern, dass die Teilchen, welche im erfundungsgemäßen Verfahren verwendet werden, die gewünschte Größe und die gewünschte Größenverteilung aufweisen.

**[0055]** Falls der durchschnittliche Durchmesser der Ionenaustauscherteilchen, die immobilisiert werden sollen, größer als ungefähr 36 µm ist, ist es bevorzugt, dass die Polyolefinteilchen durch Unterwasser-Pelletierung gebildet werden. Die Unterwasser-Pelletierung bietet mehrere Vorteile. Erstens ermöglicht sie eine genaue Kontrolle der durchschnittlichen Größe der erzeugten Polyolefinteilchen. Dies erlaubt ein genaues und gleichmäßiges Übereinstimmen der Teilchengrößen des Polyolefins mit dem Ionenaustauscherharz, und in vielen Fällen wird der Bedarf eines zusätzlichen Analysenschritts eliminiert und die Menge des Abfallmaterials erniedrigt. Ein zweiter Vorteil der Unterwasser-Pelletierung, der hier näher diskutiert wird, ist der, dass die Unterwasser-Pelletierung eine signifikante Kontrolle über die Gestalt der Teilchen erlaubt.

**[0056]** Die Unterwasser-Pelletierung wird beispielsweise in der US-Patentanmeldung 09/064,786, eingereicht am 23. April 1998, und der vorläufigen US-Patentanmeldung 60/044,238, die am 24. April 1999 eingereicht wurde, beschrieben. Die Bildung von Polyolefinteilchen unter Verwendung der Unterwasser-Pelletierung erfordert typischerweise einen Extruder oder eine Schmelzpumpe, einen Unterwasser-Pelletierer und einen Trockner. Das Polyolefin-

harz wird in den Extruder oder in die Schmelzpumpe eingeführt und erhitzt, bis es halb geschmolzen ist. Das halb geschmolzene Material wird dann durch ein Mundstück gepresst. Wenn das Material aus dem Mundstück austritt, schneidet es wenigstens ein rotierendes Messer in Teilchen. Die Extrusionsgeschwindigkeit und die Geschwindigkeit des rotierenden Messers oder der rotierenden Messer bestimmt die Gestalt der Teilchen, während der Durchmesser der Mundstücklöcher die durchschnittliche Größe des Teilchen bestimmt. Wasser, welches über das Schneidmesser oder die Schneidmesser und durch die Schneidkammer fließt, bewirkt, dass das geschnittene Material zu Teilchen koaguliert, die dann vom Wasser getrennt, getrocknet und in einen Aufnahmebehälter ausgestoßen werden.

**[0057]** Die durchschnittlichen Teilchengrößen, welche durch die Unterwasser-Pelletierung erzeugt werden, können genau gesteuert werden und können von ungefähr 0,014 Inches (35,6 µm) bis ungefähr 0,125 Inches (318 µm) im Durchmesser reichen, abhängig vom Polyolefin. Die durchschnittliche Teilchengröße kann dann einfach durch Wechsel der Mundstücke eingestellt werden, wobei größer aufgebohrte Mundstücke proportional dazu größere Teilchen ergeben. Die durchschnittliche Gestalt der Teilchen kann durch Manipulation der Extrusionsgeschwindigkeit und der Temperatur des im Verfahren verwendeten Wassers optimiert werden.

**[0058]** Die Gestalt der Polyolefinteilchen kann die mechanischen und die Ionenaustauscheigenschaften der Materialien beeinflussen, aus denen sie hergestellt werden. Folglich sind in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung die Polyolefinteilchen im Wesentlichen sphärisch. Diese Gestalt ermöglicht spezielle Vorteile. Erstens erlaubt sie die effiziente Packung der Polyolefin- und Ionenaustauscherteilchen, welche gleichfalls dazu neigen, sphärisch zu sein. Die effiziente Packung kann mit einem Minimum an Ionenaustauscherharz ein Endprodukt mit den gewünschten Ionenaustauschereigenschaften ergeben. Zweitens neigen im Wesentlichen sphärische Polyolefinteilchen und insbesondere solche mit gleichmäßigen Kanten dazu, gleichmäßig über einen gut definierten Temperaturbereich zu sintern, wobei ein Endprodukt mit den gewünschten mechanischen Eigenschaften bereitgestellt wird.

**[0059]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Polyolefinteilchen im Wesentlichen sphärisch und weisen ungefähr die gleiche Größe wie die Ionenaustauscherteilchen auf, und sind frei von groben Kanten. Folglich werden die Polyolefinteilchen, wenn sie kommerziell zur Anwendung in dieser bevorzugten Methode zugekauft werden, thermisch geglättet, um glatte Kanten zu gewährleisten, und werden dann ausgesiebt, um die passende Teilchengröße und die Größenverteilung zu

gewährleisten. Thermisches Glätten, welches dem Fachmann wohlbekannt ist, ist ein Verfahren, bei dem die Teilchen schnell gemischt und gegebenenfalls erhitzt werden, so dass ihre rauen Kanten glatt werden. Mischer, die für das thermische Glätten geeignet sind, beinhalten die W-Reihe mit Mischern hoher Intensität, die von Littleford Day, Inc., Florence, KY, erhältlich sind.

**[0060]** Polyolefinteilchen, die durch kryogenes Mahlen hergestellt werden, werden ähnlich vorzugsweise geplättet, um glatte Kanten zu gewährleisten, und werden dann gesiebt, um die richtige Durchschnittsgröße und die richtige Größenverteilung zu gewährleisten. Jedoch braucht hier vorteilhafterweise, falls die Teilchen unter Verwendung der Unterwasser-Pelletierung hergestellt werden, welche eine genaue Steuerung der Partikelgröße ermöglicht und welche typischerweise glatte, im Wesentlichen sphärische Teilchen liefert, ein anschließendes thermisches Glätten und Sieben nicht ausgeführt werden.

**[0061]** Wenn das polyolefinische Trägermaterial einmal, soweit es notwendig ist, weiterverarbeitet wurde, um Teilchen einer gewünschten durchschnittlichen Größe und/oder Form zu liefern, wird es mit den Ionenaustauscherteilchen, die immobilisiert werden sollen, kombiniert. Die relativen Mengen an Träger- und Ionenaustauscherkomponenten können gemäß der gewünschten mechanischen Eigenschaften und Ionenaustauschereigenschaften des Endmaterials variiert werden. Im Allgemeinen nehmen die Festigkeit und/oder Steifheit der Ionenaustauschermaterialien, die erfindungsgemäß gebildet werden, mit steigendem Prozentsatz an Trägermaterial zu, während die Ionenaustauschereigenschaften (beispielsweise die Anzahl der Ionen, die für den Austausch verfügbar sind) des Endprodukts sich mit dem Prozentsatz an Ionenaustauscherharz verbessern. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst die Mischung an Träger- und Ionenaustauscherteilchen ungefähr 5 bis ungefähr 75, mehr bevorzugt ungefähr 7 bis ungefähr 50 und am meisten bevorzugt ungefähr 10 bis ungefähr 20 Gewichtsprozent Trägermaterial.

**[0062]** Zusätzliche Materialien wie beispielsweise Füllstoffe können gleichfalls der Mischung aus Träger- und Ionenaustauscherkomponenten zugesetzt werden. Beispiele für Füllstoffe beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, Ruß, Cellulosefaserpulver, Kieselsäurefüllstoffe, Polyethylenfasern und -filamente, und Mischungen daraus. Spezielle Polyethylenfasern und -filamente beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, jene, die in den US-Patenten 5,093,197 und 5,126,219 offenbart werden.

**[0063]** Nachdem die Polyolefin- und Ionenaustauscherteilchen und gegebenenfalls zusätzliches Material oder zusätzliche Materialien gemischt worden

sind, um eine gleichmäßige Mischung zu gewährleisten, wird die Mischung gesintert. Abhängig von der gewünschten Größe und der Form des Endprodukts (beispielsweise als Block, Röhre, Kegel, Zylinder, Blatt oder Membran) kann dies durch Verwendung einer Form, einer Bandanordnung, wie jener, wie sie im US-Patent 3,405,206 offenbart ist, oder durch Verwendung anderer Techniken, wie sie dem Fachmann bekannt sind, bewerkstelligt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Mischung in einer Form gesintert. Geeignete Formen sind kommerziell erhältlich und dem Fachmann wohlbekannt. Eine Form kann auch so ausgestaltet werden, dass sie oder ein Teil davon als Säule verwendet werden kann, in welcher das endgültige Ionenaustauschermaterial während der Anwendung verbleibt. In solchen Fällen wird die Größe der Form und des Materials, aus dem sie gemacht ist, durch die Formbedingungen wie auch durch die Anwendung bestimmt, in welcher das umhüllte Ionenaustauschermaterial angewendet ist. Spezielle Beispiele von Formen beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, flache Bleche mit einer Dicke im Bereich von ungefähr 3,18 mm (1/8 Inch) bis ungefähr 12,7 mm (0,5 Inch), runde Zylinder mit unterschiedlichen Höhen und Durchmessern und kleine konische Teile, die so geformt sind, dass sie bequem in eine Pipetten spitze passen. Geeignete Formmaterialien beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, Metalle und Legierungen, wie beispielsweise Aluminium und Edelstahl, Hochtemperaturthermoplaste und weitere Materialien, wie sie beide beim Stand der Technik bekannt sind, und wie sie dort offenbart werden.

**[0064]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine Verdichtungsform verwendet, um das gesinterte Material bereitzustellen. In dieser Ausführungsform wird die Form, welche die Mischung aus Ionenaustauscherharz und Trägermaterial enthält, bis zur Sintertemperatur des Trägermaterials erhitzt. Wenn das Trägermaterial beispielsweise EVA ist, beträgt diese Temperatur ungefähr 100 °C. Nach den wenigen Minuten, die typischerweise dazu erforderlich sind, dass sich die Temperatur der Mischung, die sich innerhalb der Form befindet, im Gleichgewicht befindet, wird ein ausreichender Druck auf die Form ausgeübt, um die Ionenaustauscherteilchen innerhalb der gebildeten elastischen Matrix einzubetten. Dieser Druck liegt typischerweise im Bereich von ungefähr  $6894,8 \text{ Nm}^{-2}$  (1 psi) bis ungefähr  $68948 \text{ Nm}^{-2}$  (10 psi), abhängig von der Zusammensetzung der Mischung und der gewünschten Porosität des Endprodukts. Im Allgemeinen ist, je größer der auf die Form beaufschlagte Druck ist, desto kleiner die durchschnittliche Porengröße und desto größer die mechanische Festigkeit des Endprodukts. Der Druck kann beliebig lang für eine Zeit beaufschlagt werden, die ausreichend ist, die Ionenaustauscherteilchen in der elastischen Matrix einzubetten. Diese Dauer, die in Abhängigkeit von der gewünsch-

ten Porosität des Endprodukts variieren kann, liegt typischerweise im Bereich von ungefähr 2 bis ungefähr 10, noch typischer im Bereich von ungefähr 4 bis 6 Minuten.

**[0065]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Mischung aus Ionenaustauscherharz und Trägermaterial in einer Form gesintert, ohne dass Druck angewendet wird. In dieser Ausführungsform umfasst die gesinterte Mischung vorzugsweise ungefähr 20 bis ungefähr 70 Gewichtsprozent, mehr bevorzugt ungefähr 30 bis ungefähr 60 Gewichtsprozent und am meisten bevorzugt ungefähr 50 Gewichtsprozent polyolefinisches Trägermaterial. Höhere Gewichtsprozente an Trägermaterial werden typischerweise gewünscht, um ein Endprodukt mit der geforderten mechanischen Festigkeit für einige Anwendungen zu erhalten.

**[0066]** Sobald einmal das gesinterte Produkt gebildet wurde, wird die Form abgekühlt. Falls Druck auf die Form beaufschlagt wurde, kann das Abkühlen noch unter Druck oder drucklos erfolgen. Sofern nicht die Form oder ein Teil der Form als eine Säule oder als Träger für das endgültige Ionenaustauschermaterial verwendet werden soll, wird das Endmaterial aus der Form entfernt und gegebenenfalls weiterverarbeitet. Beispiele für gegebenenfalls Weiterverarbeiten beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, die Sterilisierung, das Schneiden, das Mahlen, das Abschleifen, das Verkapseln und das Beschichten.

#### 4.2. Hydrogel-gebundene Ionenaustauscherharze

**[0067]** In einem zweiten erfindungsgemäßen Verfahren werden die Ionenaustauscherteilchen innerhalb eines Hydrogels immobilisiert. Die so gebildeten Ionenaustauschermaterialien – hier als „Ionenaustauscherhydrogele“ bezeichnet – können sehr hohe Ionenaustauschwirksamkeiten aufweisen, neigen aber dazu, mechanisch schwächer zu sein als Polyolefin-gebundene Ionenaustauschermaterialien.

**[0068]** Hydrogele sind polymere Materialien, welche in Wasser aufschwellen und einen signifikanten Anteil von Wasser innerhalb ihrer Strukturen zurückhalten, ohne sich aufzulösen. In unerwarteter Weise wurde herausgefunden, dass Ionenaustauscherharze in Hydrogele eingearbeitet werden können, wobei hochwirksame Ionenaustauschermaterialien zur Verfügung gestellt werden. Es wird angenommen, dass die Wirksamkeit dieser Materialien teilweise auf der hydrophilen Natur der Trägermatrix beruht. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein wird angenommen, dass hydrophobe Trägermaterialien, die dazu verwendet werden, Ionenaustauscherteilchen innerhalb einer Matrix zu immobilisieren, die Fähigkeit wässriger ionischer Lösungen, die durch die Matrix geleitet werden, zum Kontaktieren der Teilchen nachteilig beeinflussen können. Daher kann durch die Bereitstel-

lung einer hydrophilen Trägermatrix der Kontakt zwischen einer wässrigen Lösung und den immobilisierten Ionenaustauscherteilchen verbessert werden.

**[0069]** Wie hier ausführlich beschrieben, umfasst dieses Verfahren die Bildung einer Mischung umfassend ein Ionenaustauscherharz, ein Lösungsmittel und ein Trägermaterial. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung umfasst die Mischung weiter zusätzliche Materialien, wie beispielsweise Füllstoffe. Spezielle Füllstoffe beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, Ruß, Cellulosefaserpulver, Kieselsäurefüllstoffe, Polyethylenfasern und-filamente, und Mischungen daraus. Sobald einmal die Mischung gebildet ist, wird sie zumindest einem Gefrier- und Auftauzyklus unterworfen. Das „Gefrier-Auftau“-Verfahren hilft, das endgültige Ionenaustauscherhydrogel zu bilden.

**[0070]** In einem ersten Schritt dieses Verfahrens wird ein Trägermaterial, aus dem ein Hydrogel gebildet werden kann, ausgewählt. Solche Materialien sind den Fachleuten wohlbekannt und beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, Polyvinylalkohol (PVA).

**[0071]** Polyvinylalkohol wird typischerweise als ein kristallines oder amorphes Pulver erhalten und kann im durchschnittlichen Molekulargewicht, dem Polymerisationsgrad und dem Verseifungsgrad (d. h. dem Hydrolysegrad) variieren. PVA hat vorzugsweise ein durchschnittliches Molekulargewicht von ungefähr 50.000 bis ungefähr 500.000, mehr bevorzugt von ungefähr 85.000 bis ungefähr 200.000 und am meisten bevorzugt von ungefähr 125.000 bis ungefähr 190.000. Vorzugsweise hat der Polyvinylalkohol einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von ungefähr 1.150 bis ungefähr 3.500, mehr bevorzugt von ungefähr 2.000 bis ungefähr 3.500 und am meisten bevorzugt von ungefähr 2.700 bis ungefähr 3.500. Weiterhin hat der Polyvinylalkohol vorzugsweise einen Verseifungsgrad von größer als 80 %, mehr bevorzugt von größer als 97 % und am meisten bevorzugt von größer als 99 %. Polyvinylalkohol ist aus einer Vielzahl von Quellen kommerziell erhältlich. Ein Beispiel eines Polyvinylalkohols, der erfindungsgemäß verwendet werden kann, ist MOWIOL 20-98, der von Clariant, Charlotte, NC, verkauft wird.

**[0072]** Nachdem das Trägermaterial ausgewählt worden ist, wird es mit einem Lösungsmittel (beispielsweise Wasser) kombiniert, wobei eine Mischung gebildet wird, die hier als eine "Hydrogelmischung" bezeichnet wird. Das besondere Lösungsmittel, welches verwendet wird, kann von der gewünschten Konzentration des Trägermaterials in der Hydrogelmischung abhängen, da ein Trägermaterial in einem Lösungsmittel besser löslich sein kann als in einem anderen. Im Allgemeinen ermöglicht eine höhere Konzentration des Trägermaterials in der Hydro-

gelmischung ein stärkeres und weniger durchlässiges Hydrogel.

**[0073]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Trägermaterial Polyvinylalkohol und das Lösungsmittel ist deionisiertes Wasser. In einer bevorzugteren Ausführungsform umfasst die Hydrogelmischung Polyvinylalkohol und Wasser in einem Verhältnis von ungefähr 1:10 bis ungefähr 6:10, mehr bevorzugt von ungefähr 2:10 bis ungefähr 4:10 und am meisten bevorzugt ungefähr 2:10 Gramm Polyvinylalkohol zu ml Wasser.

**[0074]** Sobald die Hydrogelmischung einmal gebildet wurde (typischerweise unter leichtem Erwärmen), wird sie durch eine von zwei Methoden mit dem Ionenaustauscherharz und beliebigen optionalen zusätzlichen Material oder Materialien kombiniert. Bei der einen Methode wird das Ionenaustauscherharz und gegebenenfalls zusätzliches Material oder zusätzliche Materialien mit der Hydrogelmischung kombiniert, wobei danach das Trägermaterial in Lösung gezwungen wird. Bei einem bevorzugten Verfahren wird das Trägermaterial zuerst in Lösung gebracht, wobei eine viskose Hydrogelmischung bereitgestellt wird, die dann mit dem Ionenaustauscherharz und gegebenenfalls zusätzlichem Material oder Materialien kombiniert wird, wobei eine "Ionenaustauscherpaste" resultiert. Daher wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung die Hydrogelmischung in einem verschlossenen Behältnis vorgelegt und gegebenenfalls unter Druck erwärmt, bis sich das Trägermaterial vollständig aufgelöst hat. Die spezifischen Bedingungen, die dafür notwendig sind, variieren mit dem Lösungsmittel, dem Trägermaterial und seiner Konzentration. Diese Bedingungen, die den Fachleuten wohlbekannt sind, können leicht bestimmt werden. Beispielsweise kann ein Autoklav verwendet werden um die Hydrogelmischung auf eine Temperatur von ungefähr 90 °C bis ungefähr 160 °C, mehr bevorzugt von ungefähr 100 °C bis ungefähr 150 °C und am meisten bevorzugt von ungefähr 110 °C bis ungefähr 140 °C zu erhitzten. Falls notwendig kann auch Druck angewendet werden, um das Trägermaterial in Lösung zu zwingen. Bevorzugte Drücke reichen von ungefähr 20 lb/in<sup>2</sup> bis ungefähr 45 lb/in<sup>2</sup>, mehr bevorzugt von ungefähr 25 lb/in<sup>2</sup> bis ungefähr 40 lb/in<sup>2</sup> und am meisten bevorzugt von ungefähr 30 lb/in<sup>2</sup> bis ungefähr 35 lb/in<sup>2</sup>. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist jedoch die Anwendung von Druck nicht notwendig und das Trägermaterial wird im Lösungsmittel durch einfaches Erhitzen der Hydrogelmischung auf eine Temperatur von ungefähr 100 °C bis ungefähr 130 °C für eine Zeitdauer von ungefähr 30 bis ungefähr 60 Minuten erhitzt.

**[0075]** Nachdem sich das Trägermaterial vollständig aufgelöst hat, ist die resultierende Hydrogelmischung viskos und besitzt typischerweise die Konsis-

tenz von dickem Sirup, wenn es ihr gestattet wird, auf unter 100 °C abzukühlen. Die heiße Hydrogelmischung wird dann mit einer bekannten Menge eines getrockneten Ionenaustauscherharzes (und, wenn gewünscht, gegebenenfalls zusätzlichem Material oder zusätzlichen Materialien) gemischt, bis das Harz gleichmäßig in der Hydrogelmischung inkorporiert ist. Die resultierende Ionenaustauscherpaste wird vorzugsweise so lange gerührt, bis sie eine dicke, leimartige Masse bildet, wobei sie dann an diesem Punkt in eine Form injiziert, gegossen oder anderweitig überführt wird.

**[0076]** Da die Ionenaustauscherpaste typischerweise hohe Konzentrationen an PVA, Ionenaustauscherharz und/oder gegebenenfalls zusätzlichem Material oder zusätzlichen Materialien enthält, ist sie hochviskos, sogar während sie heiß ist. Eine bevorzugte Methode zur Überführung in eine Form ist daher das Spritzgießen. Das Spritzgießen ermöglicht die Überführung von hochviskosen Mischungen, wobei die Einschleppung von Blasen in die Paste minimiert wird. Es können konventionelle Techniken des Spritzgießens verwendet werden. Ein bevorzugtes Verfahren des Spritzgießens ist vertikales Spritzgießen, wobei die Hydrogelmischung in das untere Ende einer geeigneten Form gespritzt wird. In einem bevorzugten Verfahren des Spritzgießens wird ein Injektionszylinder durch komprimierte Luft angetrieben.

**[0077]** Formen, wie sie in den erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden, können eine beliebige Größe und Gestalt aufweisen und werden üblicherweise von der Endverwendung des Ionenaustauschermaterials abhängen. Darüber hinaus kann eine Form selbst nach dem Formverfahren in anderen Funktionen verwendbar sein. Beispielsweise kann ein Zylinder als eine Form während des Formverfahrens verwendet werden und danach als die Säule, die das Ionenaustauschermaterial während seiner Verwendung hält. Diese und andere Faktoren beeinflussen die Form, Gestalt und die Materialien der Formen, die in der Erfindung verwendet werden.

**[0078]** Formen, die zur Verwendung in dieser Ausführungsform der Erfindung geeignet sind, können aus jedem Material hergestellt werden, welches nicht mit der Ionenaustauscherpaste reagiert, welches seine Unversehrtheit über einen Temperaturbereich beibehält, der die Gefrier- und Auftautemperaturen, wie sie hierin beschrieben sind, umfasst, und welches es, falls notwendig, gestattet, das Ionenaustauscherhydrogel ohne Beschädigung zu entfernen. Geeignete Materialien, aus denen eine Form hergestellt werden kann, beinhalten, ohne aber darauf beschränkt zu sein, natürliche und synthetische Harze, einschließlich duroplastische Epoxy- oder Polyesterharze und Kompositharze; natürliche und synthetische Polymere, wie beispielsweise duroplastisches Polyethylen und Polymere, die auf Polycarbonaten, Acrylaten und

Methacrylaten basieren, chemisch vernetzter PVA; Glas; Stahl; Aluminium; Messing; und Kupfer. Verträgliche und elastische Formen ergeben oft Ionenaustauscherhydrogele mit besseren physikalischen Eigenschaften als Formen, welche steif sind, da die letzteren übersprudeln und während des Gefrier- und Auftau-Verfahrens brechen können. Ringförmige Formen können aus Edelstahl- oder aus Tygon- oder aus Silikonröhren gestaltet werden. Bevorzugte ringförmige Formen werden aus verträglichen, nicht-toxischen Röhren gestaltet, die mit einem Mantel aus Edelstahl umhüllt sind.

**[0079]** Das Ionenaustauscherhydrogel wird durch ein Gefrier-Auftau-Verfahren verfestigt, während es sich in der Form befindet. Dieses Verfahren, das als „physikalisches Vernetzen“ bezeichnet wird, erhöht die Kristallinität des Hydrogels, wobei die Steifheit und seine Festigkeit erhöht werden. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung umfasst wenigstens einen Gefrier-Auftau-Zyklus, wobei die Temperatur der Form bis auf eine Gefriertemperatur erniedrigt, für eine festgelegte Zeitdauer (hier als Gefriedauer bezeichnet) gehalten und dann auf eine Auftautemperatur erhitzt wird, bei der sie für eine weitere festgelegte Zeitdauer gehalten wird (hierin als Auftauzeit bezeichnet). Dieses Verfahren wird dann, falls gewünscht, wiederholt, bis ein Hydrogel mit der gewünschten Steifheit erhalten wird. Da die Porosität (d. h. die durchschnittliche Porengröße und Porendichte) des Hydrogels durch die Dotiersubstanz beeinflusst wird, darf die Zahl der Gefrier-Auftau-Zyklen nicht durch diesen Faktor bestimmt werden. Die Anzahl der Gefrier-Auftau-Zyklen beträgt vorzugsweise ungefähr 1 bis ungefähr 20, mehr bevorzugt ungefähr 5 bis ungefähr 15 und am meisten bevorzugt ungefähr 8 bis ungefähr 12.

**[0080]** Die Gefrier- und Auftautemperaturen hängen von einer Anzahl von Faktoren ab, wie beispielsweise der Trägerkonzentration (beispielsweise PVA-Konzentration), der Ionenaustauscherharzkonzentration, der Konzentration optionaler zusätzlicher Materialien (beispielsweise Füllstoffe), vom Typ des Ionenaustauscherharzes und von den Gefrier- und Auftauzeiten. Vorzugsweise beträgt die Gefriertemperatur ungefähr  $-60^{\circ}\text{C}$  bis ungefähr  $-20^{\circ}\text{C}$ , mehr bevorzugt ungefähr  $-50^{\circ}\text{C}$  bis ungefähr  $-35^{\circ}\text{C}$  und am meisten bevorzugt ungefähr  $-35^{\circ}\text{C}$  bis ungefähr  $-30^{\circ}\text{C}$ . Vorzugsweise beträgt die Gefriedauer ungefähr 2 Stunden bis ungefähr 12 Stunden, mehr bevorzugt ungefähr 3 Stunden bis ungefähr 8 Stunden und am meisten bevorzugt ungefähr 4 Stunden bis ungefähr 5 Stunden.

**[0081]** Vorzugsweise beträgt die Auftautemperatur ungefähr  $25^{\circ}\text{C}$  bis ungefähr  $60^{\circ}\text{C}$ , mehr bevorzugt ungefähr  $25^{\circ}\text{C}$  bis ungefähr  $45^{\circ}\text{C}$  und am meisten bevorzugt ungefähr  $30^{\circ}\text{C}$  bis ungefähr  $35^{\circ}\text{C}$ . Vorzugsweise beträgt die Auftauzeit ungefähr 1 Stunde

bis ungefähr 6 Stunden, mehr bevorzugt ungefähr 2 Stunden bis ungefähr 5 Stunden und am meisten bevorzugt ungefähr 3 Stunden bis ungefähr 4 Stunden.

**[0082]** Das Ionenaustauscherhydrogel wird nach Beendigung des Gefrier-Auftau-Verfahrens gebildet und kann dann aus der Form entfernt werden, falls dies gewünscht wird. Das Hydrogel kann bei einer beliebigen Temperatur entfernt werden, aber vorzugsweise bei oder unter Raumtemperatur (beispielsweise ungefähr  $25^{\circ}\text{C}$ ). Das Hydrogel kann dann gewaschen und/oder mit einem Lösungsmittel getränkt werden (beispielsweise mit entsalztem Wasser), um alle anwesenden Verunreinigungen zu entfernen. Falls das Ionenaustauscherhydrogel in medizinischen Anwendungen verwendet werden soll, kann es auch zu diesem Zeitpunkt sterilisiert werden oder zu einem beliebigen Zeitpunkt vor der Anwendung. Geeignete Sterilisationsmethoden sind den Fachleuten wohlbekannt und beinhalten beispielsweise die Verwendung von Strahlen wie beispielsweise Röntgen- und Elektronenstrahlen (vgl. beispielsweise US-Patent 5,012,503).

## 5. Beispiele

**[0083]** Die folgenden Beispiele, die typisch für die neuen Gesichtspunkte der Erfindung stehen, sollen nicht so ausgelegt werden, dass sie in irgendeiner Weise den Umfang der Erfindung einschränken.

### 5.1. Beispiel 1: Herstellung von Polyolefin-Mikropellets

**[0084]** Mikropellets wurden aus H8EFA1 EVA (MFI = 1,5) hergestellt, das von Equistar Chemicals LP, Houston, TX, geliefert wurde, unter Verwendung eines SLC-5-LPU-Unterwasserpelletierers, der von Gala Industries Inc., Winfield, WV, erhältlich ist. Der verwendete Extruder wies drei thermische Zonen auf, die auf  $150^{\circ}\text{C}$ ,  $165^{\circ}\text{C}$  und  $180^{\circ}\text{C}$  eingestellt waren. Der Unterwasserpelletierer war mit einem Mundstück ausgerüstet, in das eine 0,020 Inch große Bohrung hineingebohrt worden war. Das EVA wurde durch dieses Mundstück in das Schneidwerk des Unterwasserpelletierers extrudiert, welches mit einer Drehzahl von 90–100 Umdrehungen pro Minute rotierte, wobei eine Materialausbeute von ungefähr 6,80 kg/h (15 lb/h) von Pellets mit einem Durchmesser von 0,254 mm (0,010 Inch) erzeugt wurde.

### 5.2. Beispiel 2: Herstellung EVA-gebundener Ionenaustauschermaterialien

**[0085]** Ethylenvinylacetat-Mikropellets, die gemäß Beispiel gebildet wurden, werden mit Purlite-Macronet-MN-200-Ionenaustauscherharz in einem 2:3-Gewichtsverhältnis (EVA zu Ionenaustauscherharz) gemischt. Nachdem die Mischung gut gemischt ist, wird sie in eine 6,35 mm (0,25 Inch) flache Form einge-

bracht. Die Form wird 4 Minuten lang auf 140 °C unter Verwendung einer dampfbeheizten Platte erhitzt. Gegebenenfalls wird gegen Ende des Heizzyklus Druck aufgebracht. Die Dicke des Endprodukts wird die Zeitdauer bestimmen, die notwendig ist, um die Form zu erhitzen, und die leicht durch den Fachmann bestimmt werden kann. Nach dem Aufheizen wird die Form abgekühlt und das immobilisierte Ionenaustauschermaterial daraus entfernt.

### 5.3. Beispiel 3: Herstellung einer Hydrogel-Ionenharzpaste

**[0086]** Eine Ionenaustauscherharzpaste wird unter Verwendung einer 20 %igen Lösung von MOWIOL 20-98 PVA (Clariant) durch Auflösen des PVA in deionisiertem Wasser in einem 1:5-Massenverhältnis gebildet. Die Lösung wird durch Verschließen der Mischung aus PVA-deionisiertem Wasser in einem verschlossenen Gefäß und durch 45-minütiges Erhitzen der Mischung 125 °C erzeugt. Die PVA-Lösung wird aus der Hitze entfernt und gerührt, solange sie noch heiß ist, um eine gleichmäßige Konsistenz zu gewährleisten. Die Lösung wird dann sacht 30 bis 60 Minuten lang auf 80 bis 90 °C erhitzt, um Luftblasen zu entfernen, die in der viskosen Lösung eingefangen sind. Eine Ionenaustauscherharzpaste wird hergestellt durch Einmischen des Ionenaustauscherharzes in die 20 %ige PVA-Lösung in einem 25:7-Verhältnis von Ionenaustauscherharz zur PVA-Lösung. Diese Formulierung ergibt eine Zusammensetzung, welche 5 Gewichtsprozent PVA enthält, wobei der Rest aus Ionenaustauscherharz besteht, und die später verarbeitet werden kann.

### 5.4. Beispiel 4: Hydrogel-basierende Ionenaustauschermikrosäulen

**[0087]** Die nach Beispiel 3 hergestellte Ionenaustauscherharzpaste wird in eine Injektionsvorrichtung eingebracht. Diese Injektionsvorrichtung treibt die Ionenaustauscherharzpaste aus einer oder mehreren Öffnungen heraus. Der Mechanismus, den die Injektionsvorrichtung verwenden kann, kann Luftdruck, hydraulischer Druck oder Schneckenextrusion sein. Vorzugsweise hat der Injektor 96 Öffnungen, die in einem Rechteck mit einer Anordnung von 8 mal 12 angebracht sind, welches mit einer Anordnung eines typischen Behältnisses für Pipettenspitzen übereinstimmt. In alle 96 Pipettenspitzen wird gleichzeitig die Ionenaustauscherharzpaste eingespritzt. Die Pipettenspitzen werden dann mit einem Polyethylenfilm versiegelt, der über den oberen Enden der Pipettenspitzen angebracht wird, und erhitzt, bis eine Abdichtung ausgebildet wird. Dies wird das Bindemittel aus PVA-Hydrogel daran hindern, während der Weiterverarbeitung und der Lagerung auszutrocknen. Die abgedichteten Pipettenspitzen werden dann nicht weniger als zwei Gefrier-Auftau-Zyklen unterworfen, die aus einer vierstündigen Gefriedauer bei -30 °C

und einer zweistündigen Auftauzeit bei 30 °C bestehen. Um die Pipettenspitze mit dem Ionenaustauscherharz verwenden zu können, wird der Polyethylenfilm einfach zurückgezogen, wobei eine Reihe von Pipettenspitzen exponiert wird. Eine Pipettierhilfe wird dazu verwendet, um eine gewünschte Menge einer Lösung (beispielsweise eine ionische wässrige Lösung) in die Pipettenspitze einzusaugen.

### 5.5 Beispiel 5: Hydrogel-basierende Ionenaustauschersäulen

**[0088]** Mittelgroße und große Ionenaustauschersäulen können durch Einfüllen der gemäß Beispiel 3 hergestellten Ionenaustauscherharzpaste in eine Injektionsvorrichtung hergestellt werden. Dieser Injektor treibt die Ionenaustauscherharzpaste aus einer oder mehreren Öffnungen heraus. Der Mechanismus, der vom Injektor verwendet wird, kann Luftdruck, hydraulischer Druck oder Schneckenextrusion sein. Die Ionenaustauscherharzpaste wird in eine Form injiziert. Diese Form kann eine Hohlraumform oder ein Containmentbehälter sein, wie beispielsweise ein Glas- oder Plastikzylinder, der als Säule dienen kann. Die Form und die Ionenaustauscherharzpaste werden dann wenigstens zwei Gefrier-Auftau-Zyklen unterworfen, die aus einer vierstündigen Gefriedauer bei -30 °C und einer zweistündigen Auftaudauer bei 30 °C bestehen.

**[0089]** Die oben beschriebenen Ausführungsformen der Erfindung sind nur beispielhaft, und die Fachleute wissen oder sind dazu in der Lage, dass sie unter Verwendung von nichts weiterem als Routineexperimenten zahlreiche Äquivalente der speziellen Materialien, Verfahren und Vorrichtungen, wie sie hier beschrieben sind, ermitteln können. Jedes dieser Äquivalente wird als im Umfang der Erfindung liegend betrachtet und wird durch die beigefügten Ansprüche umfasst.

## Patentansprüche

1. Ionenaustauschermaterial, das mit Polyolefinteilchen zusammengesinterte Ionenaustauscherteilchen umfaßt, wobei die Polyolefinteilchen im wesentlichen sphärisch sind.
2. Material nach Anspruch 1, wobei die Polyolefinteilchen durch Unterwasser-Pelletierung gebildet sind.
3. Material nach Anspruch 1, wobei die mittlere Größe der Polyolefinteilchen etwa die gleiche ist wie die mittlere Größe der Ionenaustauscherteilchen.
4. Material nach Anspruch 1, wobei das Polyolefin Ethylenvinylacetat, Ethylenmethylacrylat, Polyethylen, Polypropylen, Ethylen-Propylen-Kautschuk, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk oder eine Mi-

schung daraus umfaßt.

5. Material nach Anspruch 4, wobei das Polyethylen Polyethylen niedriger Dichte, lineares Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen hoher Dichte oder ein ultrahochmolekulargewichtiges Polyethylen ist.

6. Material nach Anspruch 4, wobei das Polyolefin Ethylenvinylacetat ist.

7. Material nach Anspruch 1, wobei das Material von etwa 90 bis etwa 30 Gew.-% Ionenaustauscherteilchen umfaßt.

8. Material nach Anspruch 1, wobei die Mischung außerdem einen Füllstoff umfaßt.

9. Material nach Anspruch 8, wobei der Füllstoff Ruß, Cellulosefaserpulver, ein Kieselsäurefüllstoff, Polyethylenfaser oder -filament oder eine Mischung daraus ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen