



(19)

REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 412 404 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 71/2003
(22) Anmeldetag: 20.01.2003
(42) Beginn der Patentdauer: 15.07.2004
(45) Ausgabetag: 25.02.2005

(51) Int. Cl.⁷: **D01F 2/02**
C08B 16/00, C08J 3/14

(56) Entgegenhaltungen:
DE 10102334A1 DE 19755353C1
US 5169687A

(73) Patentinhaber:
LENZING AKTIENGESELLSCHAFT
A-4860 LENZING, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES PORÖSEN CELLULOSISCHEN KÖRPERS

AT 412 404 B

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines porösen cellulosischen Körpers, umfassend die Schritte

- Herstellen eines Körpers aus einer Celluloselösung in einem tertiären Aminoxid
- Auswaschen von tertiärem Aminoxid aus dem Körper mittels eines wässrigen Mediums oder einem anderen flüssigen Medium bzw. gegebenenfalls Austausch des wässrigen Mediums mit dem anderen flüssigen Medium
- Behandlung des mit dem anderen flüssigen Medium feuchten Körper mit einem überkritischen, mit dem anderen flüssigen Medium mischbaren Lösungsmittel.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines porösen cellulosischen Körpers, einen porösen cellulosischen Körper und dessen Verwendung sowie einen durch Pyrolyse aus dem cellulosischen Körper herstellbaren porösen Kohlenstoffkörper und dessen Verwendung.

5 Die erfindungsgemäßen porösen Körper sind sogenannte Aerogele.

Nach Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2002 Electronic Release sind Aerogele hoch poröse Festkörper mit sehr niedriger Dichte. In einer engeren Definition sind Aerogele Materialien, in denen die Poren- und Netzwerkstruktur völlig oder weitgehend erhalten bleibt, wenn die Porenflüssigkeit eines Gels durch Luft ersetzt wird.

10 Ein Gel besteht aus einem schwammartigen, dreidimensionalen Netzwerk, dessen Poren mit einer Flüssigkeit gefüllt sind. Im Gegensatz zu Aerogelen, bei denen beim Trocknen die Netzwerkstruktur im wesentlichen unverändert bleibt, werden durch konventionelle Trocknung (Erhöhung der Temperatur und/oder Verringerung des Drucks) stark geschrumpfte Körper erhalten, die Xerogele genannt werden. Die Schrumpfung des Gels wird verursacht durch die Kapillarkräfte an der

15 Grenzfläche flüssig/gasförmig der verdampfenden Porenflüssigkeit.
Die Art der Trocknung des Gels ist somit der entscheidende Schritt für die Herstellung hoch poröser Aerogele. Angewandt werden die Technologien:

- überkritische Trocknung
 - in organischen Lösungsmitteln
 - 20 - in Kohlendioxid (im folgenden wird der Begriff „überkritisches Lösungsmittel“ sowohl für überkritische organische Lösungsmittel als auch für überkritisches Kohlendioxid verwendet)
- Gefriertrocknung
- Trocknung bei Normaldruck - dies ist aber nur bei besonders stabilen Netzwerken möglich.

25 Die einzigartigen optischen, thermischen, akustischen und mechanischen Eigenschaften von Aerogelen werden durch die Kombination einer festen Matrix mit luftgefüllten Poren im Nanometerbereich hervorgerufen.

Die Hauptmenge industriell hergestellter Aerogele ist anorganischer Natur und besteht aus Kieselsäure und Metalloxiden. Es sind jedoch auch organische Aerogele bekannt (z.B. U.S. Department of Energy, US 4 873 218).

30 Für Cellulose sind hochporöse Formkörper bekannt, die Patentliteratur beschreibt jedoch mit wenigen Ausnahmen nur die Herstellung im nassen Zustand, in diesen Fällen handelt es sich somit nicht um Aerogele.

Es wird im allgemeinen von einer Cellulosexanthogenatlösung oder von Celluloseacetat, welches hydrolysiert wird, ausgegangen.

- Bei der Herstellung nach dem Viskoseverfahren nach US 4,055,510 wird
- Viskose (Lösung von Cellulosexanthogenat in verdünnter Natronlauge) in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel, wie Chlorbenzol, dispergiert,
 - die dispergierte Viskose mittels eines thermisch induzierten Sol-Gel-Überganges verfestigt
 - 40 (Erwärmen der Mischung auf 90°C),
 - es werden Celluloseperlen abgetrennt,
 - mit Säure im wäßrigen Medium regeneriert und
 - gewaschen.

45 Die so erhaltenen cellulosischen Körper weisen Porositäten (Volumanteil Wasser) von 90% auf. Das Wasser kann (nach: J. Stamberg et al., Acta Polymerica 30 (1979) Heft 12, 734-739) durch verschiedenste organische Lösungsmittel ersetzt werden, und der Porositätsgrad bleibt dabei fast unverändert.

Nach der Trocknung werden Produkte mit Porositätswerten von 0% bis 70% erhalten, je nachdem, welches Lösungsmittel vor der Trocknung mit Cellulose zuletzt in Kontakt war. Es ist jedoch

50 daraus zu entnehmen, daß selbst unter den schonendsten Trocknungsbedingungen ein erheblicher Verlust an Porosität eintritt.

Als höchster der Anmelderin bekannter Porositätswert eines getrockneten Cellulosekörpers ist ein Wert von 83,6% anzusehen, der in Peska et al., Cell. Chem. Techn. 21 (1978) S. 419-428 mitgeteilt wurde.

55 Weitere Beispiele zur Herstellung von cellulosischen Körpern sind beschrieben in:

- Stamberg, J. „Bead Cellulose“, Separation and Purification Methods 17(2) (1988) 155-183
- US 2,543,928
- DE 1,792,230 entspricht US 3,597,350
- DD 118,887 entspricht US 4,055,510
- 5 • GB 1,575,700
- US 4,312,980
- US 4,946,953
- WO 91/00142
- WO 91/09878 entspricht US 5,527,902
- 10 • US 5,328,603
- EP 850,979

Die DD 118,887 enthält die Aussage, daß nur Cellulosekugeln mit dem niedrigen Porenvolumen von unter 30% formstabil sind und ohne spezielle Maßnahmen zur Beibehaltung der Porosität getrocknet werden können.

15 In der GB 1,575,700 wird ein hydrolysierbares Cellulosederivat wie z.B. Celluloseacetat in einem wassermischbaren organischen Lösungsmittel gelöst, die Lösung zu Tropfen zerteilt und in ein Fällbad (z.B. Wasser) eingetragen, die Perlen abgetrennt, gewaschen, das Cellulosederivat zu Cellulose hydrolysiert und noch einmal gewaschen. Es wird somit ein nasses Produkt beansprucht, die in Beispiel 1 erwähnte Trocknung mit überkritischem Kohlendioxid dient ausschließlich zur

20 Präparation eines für die Charakterisierung mittels Elektronenmikroskopie geeigneten Musters.
Nachteilig an vielen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren sind ökologische Probleme, wie der Einsatz von chlorierten organischen Lösungsmitteln, die Emission von toxischen Schwefelverbindungen beim Viskoseverfahren oder die Verwendung kupferhaltiger Lösungsmittel für die Cellulose. Verfahren, die alternative Celluloselösungsmittel, wie die Kombination Dimethylacetamid/Lithiumchlorid, einsetzen, sind bisher den Beweis einer industriell realisierbaren Rückgewinnungsmöglichkeit des Lösungsmittels schuldig geblieben.

Verfahren ausgehend von Viskose oder auch Natriumhydroxid sind eingeschränkt auf das Lösen von Cellulose niedrigen Polymerisationsgrades.

30 Die WO 99/31141 enthält neben einer Übersicht über bisher eingesetzte Prozesse zur Herstellung von Celluloseperlen die Beschreibung eines Verfahrens mit den folgenden Schritten:

- Herstellung einer Celluloselösung (Polymerisationsgrad 150 bis 2000, Cellulosekonzentration 0,5 bis Gew. 25%)
- Feinzerteilen der Celluloselösung und Dispersion mit einem nicht mit der Lösung mischbaren Dispersionsmittel
- 35 - Verfestigung der Lösungsteilchen durch a) Abkühlen der Dispersion unter die Schmelztemperatur der Celluloselösung und Abtrennung der erstarrten Teilchen vom Dispersionsmittel oder b) mittels Ausfällen der Teilchen mit einem mit dem Dispersionsmittel mischbaren Fällungsmittel
- Abtrennen der Perlteilchen von der Flüssigkeit.

40 Zur Herstellung von Teilchen mit einem Teilchengrößenbereich von 50 µm bis 1000 µm wird die Lösung zu einem Strahl mit einem Durchmesser im Bereich von 40 µm bis 1000 µm verformt und der Strahl mit Hilfe rotierender Schneidstrahlen in Segmente zerteilt.

Erhalten werden Teilchen mit einem Porenvolumen von 5% bis 95% im nassen Zustand. Die Möglichkeit einer Trocknung der Celluloseperlen wird erwähnt, ohne weitere Angaben in der WO 99/31141 ist jedoch auf Grund der oben erwähnten Literatur anzunehmen, daß dabei nur ein

45 Produkt geringer Porosität entsteht. Als Lösungsmittel für Cellulose wird in den Beispielen N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMO) eingesetzt.
Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von porösen Celluloseperlen ist in der WO 02/057319 beschrieben. Auch dieses Dokument enthält keine näheren Angaben über die mögliche Trocknung der hergestellten Celluloseperlen.

50 In einem Beispiel (Beispiel 2) werden Perlen mit einem mittleren Durchmesser von 2,2 mm erhalten. Nach Pyrolyse der Perlen, welche auch einen Anteil an Al₂O₃ enthalten, und anschließender Sinterung haben die Perlen einen Durchmesser von 1,1 mm. In einem weiteren Beispiel (Beispiel 4) haben die nicht getrockneten Perlen einen Durchmesser von durchschnittlich 3,13 mm. Nach einer (nicht näher beschriebenen Trocknung) beträgt der Durchmesser nur mehr 0,8 mm. Es

55 ist daher davon auszugehen, daß sich die Porosität dieser Perlen bei der Trocknung drastisch

reduziert hat.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von porösen cellulosischen Körpern umfaßt die Schritte

- 5 - Herstellen einer Celluloselösung in einem tertiären Aminoxid, insbesondere N-Methylmorpholin-N-Oxid,
 - wobei die eingesetzte Cellulose einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 150 bis 2000 hat und wobei
 - die Lösung eine Cellulosekonzentration von 0,1 bis 5 Gew.% aufweist,
- 10 - Herstellen eines Körpers aus der Celluloselösung
 - Ausfällen des Körpers in einem Fällungsmittel, wodurch ein ausgefällter cellulosischer Körper erhalten wird,
 - wobei das Fällungsmittel ein wässriges Medium oder ein Cellulose fällendes, mit Wasser mischbares nicht-wässriges Medium ist, welches nicht-wässrige Medium das tertiäre Aminoxid lösen kann und mit einem überkritischen Lösungsmittel mischbar ist
- 15 und ist dadurch gekennzeichnet, daß
 - im Falle der Verwendung eines wässrigen Mediums als Fällungsmittel
 - im ausgefällten cellulosischen Körper enthaltenes tertiäres Aminoxid mit dem wässrigen Medium ausgewaschen wird
 - das wässrige Medium gegen ein mit einem überkritischen Lösungsmittel mischbares flüssiges Austauschmedium ausgetauscht wird
 - 20 - der mit dem Austauschmedium feuchte cellulosische Körper mit dem überkritischen Lösungsmittel behandelt wird, wodurch der poröse cellulosische Körper erhalten wird
 - bzw. daß im Falle der Verwendung eines nicht-wässrigen Mediums als Fällungsmittel
 - im ausgefällten cellulosischen Körper enthaltenes tertiäres Aminoxid mit dem nicht-wässrigen Medium ausgewaschen wird
 - 25 - der mit dem nicht-wässrigen Medium feuchte cellulosische Körper mit dem überkritischen Lösungsmittel behandelt wird, wodurch der poröse cellulosische Körper erhalten wird.

Unter dem Begriff „cellulosisch“ sind für die Zwecke der vorliegenden Erfindung Cellulose, in tertiären Aminoxiden lösliche Cellulosederivate sowie Mischungen aus Cellulose und/oder löslichen Cellulosederivaten und anderen in NMMO löslichen Polymeren, wie z.B. Polyamiden zu verstehen.

Das Auflösen von Cellulose in tertiären Aminoxiden, wie z.B. NMMO, ist aus dem Stand der Technik bekannt, wobei üblicherweise aus einer Suspension von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid, vorzugsweise N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO), durch Abdampfen von überschüssigem Wasser eine Lösung von Cellulose gebildet wird.

35 Als überkritisches Lösungsmittel wird im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt Kohlendioxid eingesetzt.

Die Behandlung von Cellulose mit überkritischem Kohlendioxid wird beschrieben in:

- 40 - EP-A 1,205,598 (Extraktion von Harz aus Zellstoff zur Verbesserung der Absorptionsfähigkeit)
- PCT WO 2000/015668 (Aufschluß cellulosischer Materialien mittels Dampfexplosion).

Bei beiden Patenten wird von trockener Cellulose ausgegangen, es handelt sich somit nicht um die Konservierung eines hochporösen nassen Gelnetzwerkes.

Organische Lösungsmittel, die für die Zwecke der vorliegenden Erfindung als Fällungsmittel geeignet sind, sind wassermischbar, wirken gegenüber Cellulose in Aminoxidlösungen als Fällungsmittel, sind in der Lage, NMMO zu lösen, sollten eine möglichst hohe primäre Gelquellung der Cellulose bewirken und sollten mit überkritischem Kohlendioxid gut mischbar sein. Besonders geeignet sind Alkohole mit 1 - 4 C-Atomen, wie z.B. Ethanol. Als nicht-wässriges Medium bzw. als flüssiges Austauschmedium kann auch Aceton eingesetzt werden.

Das wässrige Medium, das als Fällungsmittel eingesetzt werden kann, kann aus Wasser oder 50 aus Mischungen von Wasser mit anderen Lösungsmitteln (sofern eine die Cellulose ausfällende Wirkung beibehalten wird) bestehen.

Das Fällungsmittel (wässriges Medium oder nicht-wässriges Medium) kann zusätzlich weitere Komponenten, wie z.B. Anteile an Lösungsmittel (Aminoxid), enthalten.

Bei der Behandlung mit dem überkritischen Lösungsmittel findet eine sogenannte überkritische 55 Trocknung statt. Bei der überkritischen Trocknung verschwindet die Phasengrenzfläche

flüssig/gasförmig in den Poren.

Im bevorzugten Fall einer überkritischen Trocknung mit Kohlendioxid wird beispielsweise ein Alkohol- oder Aceton-feuchtes Gel in einem Autoklaven mit überschüssigem Alkohol/Aceton bedeckt (um vorzeitige Trocknung zu verhindern), dann werden die Temperatur und der CO₂-Druck langsam erhöht und einige Zeit auf Werten oberhalb des kritischen Punktes von CO₂ (31,1°C/73,8 bar) gehalten, bis das im Cellulosekörper befindliche Lösungsmittel quantitativ entfernt ist. Anschließend werden Druck und Temperatur so eingestellt, daß das CO₂ in gasförmigem Zustand langsam entfernt wird.

Allgemeines zur Technik der überkritischen Trocknung mit CO₂ siehe P. H. Tewari, A. J. Hunt, K. D. Lofftus in: J. Fricke (ed.): Aerogels (Springer Proc. Phys. 6), Springer, Berlin 1986, p. 31.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Celluloselösung in an sich bekannter Weise, z.B. durch Extrusion durch ein Formwerkzeug oder durch Gießen in eine entsprechende Form, zu einem Formkörper geformt.

Der Formkörper kann beispielsweise eine Faser, eine Folie, ein Block oder eine Platte sein.

Aus der Celluloselösung können aber auch durch Tropfenlassen der Lösung oder beispielsweise auch durch die in der WO 99/31141 beschriebene Technologie kugel- oder perlförmige Teilchen hergestellt werden. Weiters können aus der Lösung Teilchen mittels der Jet-Cutter-Technologie (Fa. Genialab) sowie mittels Vibrationsdüsen hergestellt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann auch ein Pulver aus einer Vielzahl von porösen Celluloseteilchen hergestellt werden.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß der cellulosische Körper vor der Behandlung mit dem überkritischen Lösungsmittel einer Behandlung mit einem Vernetzungsmittel, wie z.B. in der WO 91/09878 beschrieben, unterzogen wird.

Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte, poröse cellulosische Körper kann weiters einer Pyrolyse unterzogen werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es erstmals möglich, einen porösen cellulosischen Körper mit einer Porosität in trockenem Zustand von 85% und mehr zur Verfügung zu stellen. Der durch die Behandlung mit dem überkritischen Lösemittel erhaltene Körper ist somit ein hochporöses Aerogel. Der erfindungsgemäße cellulosische Körper hat bevorzugt eine Porosität von 90% und mehr, besonders bevorzugt von 95% und mehr.

Die Porosität wird für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wie folgt definiert: Der erhaltene cellulosische Körper wird im Mikroskop vermessen und daraus das Volumen berechnet. Der cellulosische Körper wird abgewogen, woraus sich die Dichte des Körpers (Masse/Volumen) ergibt. Aus der gemessenen Dichte des cellulosischen Körpers ergibt sich nach der Formel $(1 - \text{Dichte des Körpers}/1,6) * 100$ die Porosität des Körpers, d.h. der prozentuelle Anteil an Hohlräumen im Körper. Bei einer Vielzahl von Körpern (z.B. Perlen) wird der Durchschnitt aus mehreren Messungen genommen.

Die Erfindung betrifft weiters einen porösen cellulosischen Körper, der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich ist. Dieser Körper unterscheidet sich von bekannten nach dem Aminoxidverfahren hergestellten porösen cellulosischen Körpern, wie z.B. in der WO 99/31141 bzw. der WO 02/057319 beschrieben, dadurch, daß die Porosität in trockenem Zustand deutlich höher liegt.

Erfindungsgemäße cellulosische Körper können aufgrund ihrer niedrigen Dichte insbesondere als Isolationsmaterial, wie z.B. in der thermischen oder akustischen Isolation, eingesetzt werden. Weiters können die erfindungsgemäßen cellulosischen Körper als Dielektrikum in der Elektro- und Elektronikindustrie, zur Impedanzanpassung in akustischen Anwendungen, als Mittel zur Absorption und Reinigung von Gasen, als Träger für Katalysatoren und/oder als Mittel zur Speicherung von Energieträgern, wie z.B. Wasserstoff, eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft weiters einen porösen Kohlenstoffkörper, der aus dem erfindungsgemäßen cellulosischen Körper mittels Pyrolyse erhältlich ist.

Für diese Kohlenstoffkörper eröffnen sich besonders interessante Einsatzgebiete. Das nach Pyrolyse des Celluloseanteils resultierende Kohlenstoff-Aerogel ist als Elektrodenmaterial für Batterien, Akkumulatoren, Kondensatoren und Brennstoffzellen sowie zur Hochtemperaturisolierung geeignet. Gleichzeitig stellen solche Kohlenstoff-Aerogele in Analogie zu Kohlenstoff-Nanoröhren effiziente Wasserstoffspeicher dar.

Beispiel:

Es wurde auf an sich bekannte Weise eine Celluloselösung mit 1 Gew.% Cellulose (Zellstoff Solucell mit einer Viskosität nach SCAN CM 15:88 500) / 82 Gew.% NMMO / 17% Gew.H₂O hergestellt. Diese Lösung wurde in Wasser als Fällungsmittel tropfen gelassen, das Lösungsmittel mit Wasser ausgewaschen und anschließend das Wasser gegen Ethanol ausgetauscht.

Die Ethanol-feuchten Körper (Kugeln mit ca. 3 mm Durchmesser) wurden in einen Autoklaven gegeben, mit zusätzlichem Ethanol bedeckt, auf 50°C aufgeheizt und während 2,5 Stunden 130 bar CO₂ aufgegeben. Das CO₂ wurde im Kreislauf gefahren, wobei im Kreislauf der Druck in zwei Stufen mit jeweils einem Flüssigkeitsabscheider auf 60 bzw. 40 bar reduziert wurde, anschließend wurde das CO₂ wieder auf 130 bar komprimiert. Nach den genannten zweieinhalb Stunden wurde bei 50°C dann das CO₂ abgelassen.

Es wurden Cellulosekugeln erhalten mit demselben Durchmesser (ca. 3 mm) wie das feuchte Ausgangsprodukt. Die Dichte der Cellulosekugeln betrug 0,042 g/cm³; das bedeutet gemäß obiger Berechnungsformel, daß das Porenvolumen 97,4% beträgt.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung eines porösen cellulosischen Körpers, umfassend die Schritte
 - Herstellen einer Celluloselösung in einem tertiären Aminoxid, insbesondere N-Methylmorpholin-N-Oxid,
 - wobei die eingesetzte Cellulose einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 150 bis 2000 hat und wobei
 - die Lösung eine Cellulosekonzentration von 0,1 bis 5 Gew.% aufweist,
 - Herstellen eines Körpers aus der Celluloselösung
 - Ausfällen des Körpers in einem Fällungsmittel, wodurch ein ausgefällter cellulosischer Körper erhalten wird,
 - wobei das Fällungsmittel ein wässriges Medium oder ein Cellulose fällendes, mit Wasser mischbares nicht-wässriges Medium ist, welches nicht-wässrige Medium das tertiäre Aminoxid lösen kann und mit einem überkritischen Lösungsmittel mischbar ist

dadurch gekennzeichnet, daß

 - im Falle der Verwendung eines wässrigen Mediums als Fällungsmittel
 - im ausgefällten cellulosischen Körper enthaltenes tertiäres Aminoxid mit dem wässrigen Medium ausgewaschen wird
 - das wässrige Medium gegen ein mit einem überkritischen Lösungsmittel mischbares flüssiges Austauschmedium ausgetauscht wird
 - der mit dem Austauschmedium feuchte cellulosische Körper mit dem überkritischen Lösungsmittel behandelt wird, wodurch der poröse cellulosische Körper erhalten wird
 - bzw. daß im Falle der Verwendung eines nicht-wässrigen Mediums als Fällungsmittel
 - im ausgefällten cellulosischen Körper enthaltenes tertiäres Aminoxid mit dem nicht-wässrigen Medium ausgewaschen wird
 - der mit dem nicht-wässrigen Medium feuchte cellulosische Körper mit dem überkritischen Lösungsmittel behandelt wird, wodurch der poröse cellulosische Körper erhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als überkritisches Lösungsmittel Kohlendioxid eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als nicht-wässriges Medium bzw. als flüssiges Austauschmedium ein Alkohol mit 1 - 4 C-Atomen, insbesondere Ethanol, oder Aceton eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Celluloselösung zu einem Formkörper geformt wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Formkörper eine Faser, eine Folie, ein Block oder eine Platte ist.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus der Celluloselösung kugel- oder perlförmige Teilchen hergestellt werden.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Pulver aus einer Vielzahl von Cellulosepartikeln hergestellt wird.
8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der cellulosische Körper vor der Behandlung mit dem überkritischen Lösungsmittel einer Behandlung mit einem Vernetzungsmittel unterzogen wird.
9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der poröse cellulosische Körper einer Pyrolyse unterzogen wird.
10. Poröser cellulosischer Körper mit einer Porosität in trockenem Zustand von 85% und mehr, bevorzugt 90% und mehr, besonders bevorzugt 95% und mehr.
11. Poröser cellulosischer Körper, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
12. Verwendung eines cellulosischen Körpers gemäß einem der Ansprüche 10 und 11 als Isolationsmaterial, wie z.B. in der thermischen oder akustischen Isolation, als Dielektrikum in der Elektro- und Elektronikindustrie, zur Impedanzanpassung in akustischen Anwendungen, als Mittel zur Absorption und Reinigung von Gasen, als Träger für Katalysatoren und/oder als Mittel zur Speicherung von Energieträgern wie z.B. Wasserstoff.
13. Poröser Kohlenstoffkörper, erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 9.
14. Verwendung eines Kohlenstoffkörpers gemäß Anspruch 13 als Elektrodenmaterial für Batterien, Akkumulatoren, Kondensatoren und Brennstoffzellen, zur Hochtemperaturisolierung sowie als Wasserstoffspeicher.

KEINE ZEICHNUNG

25

30

35

40

45

50

55