



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

208 159

Int.Cl.³

3(51) C 08 J 3/12

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 J/ 2354 001

(22) 04.12.81

(44) 28.03.84

- (71) ADW INSTITUT FUER POLYMERENCHEMIE, TELTOW-SEEHOF, DD
(72) LOTH, FRITZ, DR. DIPL.-CHEM.; FANTER, CAROLA, DR. DIPL.-CHEM.;
DAUTZENBERG, HORST, DR. DIPL.-CHEM.; DIETRICH, KLAUS, DR. DIPL.-CHEM.; DD;
(73) siehe (72)
(74) INST. F. POLYMEREN CHEMIE 1530 TELTOW-SEEHOF KANTSTRASSE 55

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG PULVERFOERMIGER CELLULOSEKOMPOSITIONEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung pulverförmiger Cellulosekompositionen und bezieht sich auf das Gebiet der Vorbehandlung und Mahlung von Cellulose. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, durch die Vorbehandlung nach einem technisch einfachen und ökonomisch günstigen Verfahren eine Versprödung von faserförmigem Cellulosematerial und damit eine leichtere Mahlbarkeit zu erreichen. Gleichzeitig soll das in der Cellulosekomposition verbleibende Behandlungsmittel dieser im Vergleich zu unbehandelter Cellulose verbesserte Eigenschaften, insbesondere ein erhöhtes Wasserückhaltevermögen verleihen. Erfindungsgemäß erfolgt die Versprödung durch Behandlung des faserförmigen Cellulosematerials mit der wäßrigen Lösung eines hydrophilen Polymers, unter gleichzeitiger mechanischer Beanspruchung, wobei das Masseverhältnis von Cellulose zu hydrophilem Polymer 50:1 bis 2:1, vorzugsweise 20:1 bis 2:1, beträgt, ggf. Ausfällung bzw. Fixieren des hydrophilen Polymers in der Cellulosekomposition. Trocknung der Mischung bei 80 bis 120°C bis zu einem Restwassergehalt < 5 Masse-% und anschließende Vermahlung des Produktes bis zur gewünschten Feinheit. Die Erfindung kann im Bereich der Zellstoff- und Papierindustrie, der Chemiefaserindustrie und der platherstellenden Industriezweige angewendet werden.

235 400 1

Dr. Fritz Loth
Dr. Carola Panter
Dr. Horst Dautzenberg
Dr. Klaus Dietrich

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung pulverförmiger Cellulosekompositionen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung pulverförmiger Cellulosekompositionen und kann im Bereich der Zellstoff- und Papierindustrie sowie der plastherstellenden und verarbeitenden Industrie angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Cellulosefasern lassen sich auf Grund ihrer hohen Elastizität und mechanischen Festigkeit ohne bestimmte Vorbehandlung nur sehr schwer und mit großem Energieaufwand zu kurzen Faserbruchstücken zerkleinern.

Zur Verbesserung der Mahlbarkeit wurde eine Reihe von Vorbehandlungsverfahren entwickelt, von denen die meisten auf einer vorangehenden Faserschädigung durch partiellen hydrolytischen Abbau der Celluloseketten mit verdünnten Mineralsäuren beruhen (DD-PS 103 376; DE-AS 1 470 825). Nachteilig bei diesen Verfahren ist die Verwendung aggressiver Chemi-

kalien und deren Rückgewinnung sowie die Notwendigkeit, die anfallenden Produkte vor der Trocknung einem oder mehreren Waschprozessen zu unterziehen. Die nach der Mahlung erhaltenen Cellulosepulver besitzen auf Grund ihres hohen Kristallinitätsgrades ein für bestimmte Einsatzgebiete unzureichendes Feuchtigkeitsaufnahme- bzw. Wasserrückhaltevermögen. Eine weitere chemische Vorbehandlung, die zur Versprödung von Cellulosefasern führt, ist die Vernetzung, z.B. mittels Formaldehyd (Oltus, E.; Szalai, P.: Papir a cellulosa, Praha 21 (1966) 6, S. 161-166). Auf Grund der erforderlichen hohen Vernetzungsgrade der Cellulosefasern erweisen die durch Mahlung daraus hergestellten Pulver ebenfalls nur noch ein geringes Feuchtigkeitsaufnahme- bzw. Wasserrückhaltevermögen auf.

Bekannt ist auch die oxydative Faserschädigung, um eine leichtere Mahlbarkeit von faserförmigem Cellulosematerial zu erzielen (Araki, T.; Yamauchi, T.; Miura, H.; Kobunshi Kagaku, (Chem. High Polymers) 29 (1972) 329, S. 652-656). Nachteilig ist hierbei, daß die anfallenden Cellulosepulver stark aschehaltig sind und nur unter Einsatz großer Chemikalienmengen hergestellt werden können.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein technisch einfaches und ökonomisch günstiges Verfahren zur Herstellung von leichter zu Pulver vermahlbarem Cellulosematerial zu erarbeiten, welches unter Wahrung der Grundeigenschaften der Cellulose gleichzeitig Produkte mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere mit erhöhtem Wasserrückhaltevermögen, liefert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Aufgabenstellung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Mahlbarkeit

von faserförmigem Cellulosematerial durch eine geeignete Behandlung, die zur Versprödung der Cellulosefasern führt, zu verbessern. Dabei soll das Behandlungsmittel im Cellulosematerial verbleiben und so beschaffen sein, daß die zu Pulver vermahlene Cellulosekomposition modifizierte Eigenschaften, insbesondere ein erhöhtes Wasserrückhaltevermögen, aufweist.

- Merkmale der Erfindung

Die genannte Aufgabe wird nach einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch gelöst, daß man faserförmige Cellulose unter gleichzeitiger mechanischer Beanspruchung, vorzugsweise in einem Knetter mit Zerkleinerergarnitur, mit der wäßrigen Lösung eines ionischen oder nichtionischen hydrophilen Polymers in einem Masseverhältnis von 50:1 bis 2:1, vorzugsweise 20:1 bis 2:1 (bezogen auf den Feststoffgehalt) während einer Zeit von 5 bis 60 min und bei einer Temperatur von 15 bis 60 °C intensiv vermischt, die Mischung nach bekannten Verfahren bei 80 bis 120 °C bis zu einem Restwassergehalt ≤ 5 Masse-% trocknet und anschließend einer ein- oder mehrstufigen Vermahlung bis zur gewünschten Feinheit unterwirft.

Von den wasserlöslichen hydrophilen Polymeren haben sich insbesondere carboxylatgruppenhaltige Polysaccharide, wie z.B. Na-Carboxymethylcellulose, Na-Carboxymethylstärke, Na-Alginat, Na-Cellulosesulfat, als geeignet erwiesen, doch können auch andere ionische Polymere, wie z.B. Na-Polystyrensulfonat, Na-Ligninsulfonat, Polyacrylsäure und deren Derivate, oder nichtionische Polymere, wie z.B. Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Stärke und andere Polysaccharide, eingesetzt werden. Die Polymerkonzentration in der Lösung ist beliebig, wird jedoch vorteilhafterweise so gewählt, daß einerseits eine gute Vermischung mit dem Cellulosematerial gewährleistet, andererseits aber die Menge an zu verdampfendem Wasser möglichst ge-

ring ist. In Abhängigkeit vom jeweiligen Polymerisationsgrad des hydrophilen Polymers und der Lösungsviskosität liegt die günstigste Polymerkonzentration der wässrigen Lösung bei 2 bis 20 Masse-%.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß eine solche modifizierende Behandlung faserförmiger Cellulose unter mechanischer Beanspruchung, verbunden mit der Trocknung, zu deren leichteren Mahlbarkeit führt.

Gleichzeitig bewirkt das eingearbeitete Modifizierungsmittel eine deutliche Erhöhung des Wasserrückhaltevermögens der pulverförmigen Cellulosekomposition im Vergleich zu unbehandelten Cellulosepulvern.

Nach einer zweiten vorteilhaften Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Vermischung der faserförmigen Cellulose mit der wässrigen Lösung eines hydrophilen Polymers entsprechend den Bedingungen für die erste Ausführungsform. Während der Durchführung dieses Verfahrensschrittes wird das hydrophile Polymer jedoch in geeigneter Weise in eine weitgehend wasserunlösliche Form überführt und die erhaltene Cellulosekomposition anschließend wie in der ersten Variante beschrieben, getrocknet und gemahlen.

Bei Verwendung von carboxylat-, sulfat- oder sulfonatgruppenhaltigen ionischen Polymeren als hydrophile Polymere kann die Überführung in den wasserunlöslichen Zustand durch Zusatz von kationischen Polyelektrolyten - wie z.B. Polydimethyldiallylammoniumchlorid, Polyethylenimin, Polyacrylamid, kationischen Tensiden - wie z.B. Dodecylcarbamylmethylbenzyltrimethylammoniumchlorid - oder kationischen Farbstoffen - wie z.B. Methyleneblau - erfolgen.

Carboxylatgruppenhaltige hydrophile Polymere können außerdem mit geeignetem mehrwertigen Metallionen, wie z.B. Ca^{2+} , Al^{3+} oder Fe^{3+} , durch Ausfällung fixiert werden.

Auch eine teilweise oder vollständige Überführung der Carboxylatgruppen in die Säureform - durch Zusatz von Säuren - bewirkt, insbesondere durch Vernetzung beim anschließenden Trocknungsprozeß, eine Überführung des hydrophilen Polymers in den wasserunlöslichen Zustand.

Bei Verwendung hydroxylgruppenhaltiger hydrophiler Polymere ist es in einfacher Weise möglich, diese in die wasserunlösliche Form durch Vernetzung mit Formaldehyd während des Trocknungsprozesses zu überführen. Hierzu werden vorzugsweise 0,01 bis 3,0 Mol Formaldehyd pro Mol hydrophiles Polymer, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Verwendung von Vernetzungskatalysatoren, wie Borsäure, Oxalsäure, u.ä., zugesetzt.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die zweite Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ebenfalls zu einer leichteren Mahlbarkeit der faserförmigen Cellulose führt und dabei Cellulosekompositionspulver mit erhöhtem Wasserrückhaltevermögen liefert, aus denen auch bei nachträglichem einsatzgebietsbedingtem Kontakt mit Wasser oder wäßrigen Lösungen das fixierte hydrophile Polymer nicht nennenswert herausgelöst wird. In Abhängigkeit von den eingesetzten Substanzen und der angewandten Fixierungsvariante für das hydrophile Polymer ist es so möglich, den Mahlbarkeitsgrad der faserförmigen Cellulose und das Wasserrückhaltevermögen des hergestellten Cellulosepulvers in bestimmten Grenzen gezielt zu steuern.

Anhand der nachfolgend aufgeführten Beispiele soll die Erfindung näher erläutert werden, wobei alle Prozentangaben Masse-% bedeuten, unter der Bezeichnung Zerfaserer immer ein Kneter mit Zerfaserergarnitur und unter CMC-Lösung eine Natrium-Carboxymethylcelluloselösung zu verstehen ist. Die Teilchengrößenverteilung wurde in allen Fällen durch Luftstrahlsiebanalyse ermittelt.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

100 g Buchensulfitzellstoff (Flocken) wurden mit 170 ml destilliertem Wasser im Zerfaserer bei Raumtemperatur 30 min vermischt. Anschließend wurde das Produkt 4 h bei 105 °C bis auf einen Restwassergehalt von $\leq 5\%$ getrocknet und nach Abkühlung in einer Schlagkreuzmühle zweistufig gemahlen, wobei in der 1. Mahlstufe ein Sieb mit 1 mm Lochdurchmesser und in der zweiten ein Sieb mit 0,2 mm Lochdurchmesser verwendet wurde.

Teilchengrößenverteilung:

23,6 %	>	100 μ m
18,3 %	>	70 "
17,3 %	>	50 "
6,9 %	>	30 "
33,9 %	<	30 "

Schüttdichte: $77 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

Wasserrückhaltevermögen: 62,7 %

Wasserlöslichkeit: 0,5 %

Beispiel 2:

100 g Buchensulfitzellstoff (Flocken) wurden mit 170 g 4%iger wäßriger CMC-Lösung im Zerfaserer bei Raumtemperatur 30 min vermischt und anschließend wie in Beispiel 1 weiterverfahren.

Teilchengrößenverteilung:

6,8 %	>	100 μ m
21,4 %	>	70 "
17,4 %	>	50 "
9,2 %	>	30 "
45,2 %	<	30 "

235400 17

Schüttdichte: $75 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
 Wasserrückhaltevermögen: 110,5 %
 Wasserlöslichkeit: 5,0 %

Beispiel 3:

100 g Buchensulfitzellstoff (Flocken) wurden mit 150 g 10%iger wäßriger CMC-Lösung im Zerfaserer bei Raumtemperatur 60 min vermischt. Anschließend wurde wie in Beispiel 1 weiterverfahren.

Teilchengrößenverteilung:

9,4 %	>	100 μm
15,2 %	>	70 "
12,7 %	>	50 "
15,5 %	>	30 "
47,2 %	<	30 "

Schüttdichte: $154 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
 Wasserrückhaltevermögen: 300,9 %
 Wasserlöslichkeit: 11,2 %

Beispiel 4:

100 g Buchensulfitzellstoff (Flocken) wurden mit 200 g 4%iger wäßriger CMC-Lösung im Zerfaserer bei Raumtemperatur 10 min vermischt. Anschließend wurde die Mischung mit 3 g Polydimethyldiallylammoniumchlorid, in 20 ml destilliertem Wasser gelöst, versetzt und weitere 30 min im Zerfaserer verknetet. Danach wurde wie in Beispiel 1 weiterverfahren.

Teilchengrößenverteilung:

8,8 %	>	100 μm
7,0 %	>	70 "
7,4 %	>	50 "
9,4 %	>	30 "
67,4 %	<	30 "

235400 1 8

Schüttdichte: $333 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
Wasserrückhaltevermögen: 87,7 %
Wasserlöslichkeit 1,0 %

Beispiel 5:

100 g Buchensulfitzellstoff (Flocken) wurden mit 200 g einer 4%igen wäßrigen CMC-Lösung im Zerfaserer bei Raumtemperatur 10 min vermischt. Anschließend wurde die Mischung mit 3,5 g 50%iger wäßriger Polyethyleniminlösung versetzt und weitere 30 min im Zerfaserer verknetet. Danach wurde wie in Beispiel 1 weiterverfahren.

Teilchengrößenverteilung:

5,4 %	>	100 μm
8,4 %	>	70 "
22,7 %	>	50 "
16,0 %	>	30 "
47,5 %	<	30 "

Schüttdichte: $100 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
Wasserrückhaltevermögen: 84,4 %
Wasserlöslichkeit: 2,6 %

Beispiel 6:

100 g Buchensulfitzellstoff (Flocken) wurden mit 200 g 4%iger wäßriger CMC-Lösung im Zerfaserer bei Raumtemperatur 10 min vermischt. Anschließend wurde die Mischung mit 70 g 6%iger wäßriger Polyacrylamidlösung versetzt und weitere 30 min im Zerfaserer geknetet. Danach wurde wie in Beispiel 1 weiterverfahren.

Teilchengrößenverteilung:

5,0 %	>	100 μm
10,3 %	>	70 "
9,4 %	>	50 "
23,9 %	>	30 "
51,4 %	<	30 "

235400 1 9

Schüttdichte: $105 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

Wasserrückhaltevermögen: 116,7 %

Wasserlöslichkeit: 2,5 %

Beispiel 7:

100 g Buchensulfitzellstoff (Flocken) wurden mit 200 g 4%iger wäßriger CMC-Lösung im Zerfaserer bei Raumtemperatur 10 min vermischt. Anschließend wurde die Mischung mit 30 g einer 50%igen wäßrigen Lösung von Dodecylcarbamyldimethylbenzyltrimethylammoniumchlorid versetzt und weitere 30 min bei Raumtemperatur im Zerfaserer geknetet.

Danach wurde wie in Beispiel 1 weiterverfahren.

Teilchengrößenverteilung:

10,1 %	>	100 μm
9,7 %	>	70 "
23,8 %	>	50 "
14,1 %	>	30 "
42,3 %	<	30 "

Schüttdichte: $95 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

Wasserrückhaltevermögen: 98,1 %

Wasserlöslichkeit: 5,3 %

Beispiel 8:

100 g Buchensulfitzellstoff (Flocken) wurden mit einer Mischung aus 200 g 4%iger wäßriger CMC-Lösung, 30 ml 30%iger Formaldehydlösung und 1,5 g Zinkchlorid versetzt und im Zerfaserer bei Raumtemperatur 30 min vermischt. Anschließend wurde wie in Beispiel 1 weiterverfahren.

Teilchengrößenverteilung:

11,6 %	>	100, μ m
12,1 %	>	70 "
15,1 %	>	50 "
13,7 %	>	30 "
47,5 %	<	30 "

Schüttdichte: $112 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

Wasserrückhaltevermögen: 65,5 %

Wasserlöslichkeit: 0 %

Beispiel 9:

100 g Buchensulfitzellstoff (Flocken) wurden mit 200 g 4%iger wäßriger CMC-Lösung im Zerfaserer bei Raumtemperatur 10 min vermischt. Anschließend wurde die Mischung mit 4,4 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, gelöst in 10 ml destilliertem Wasser, versetzt und weitere 30 min im Zerfaserer bei Raumtemperatur geknetet. Danach wurde wie in Beispiel 1 weiterverfahren.

Teilchengrößenverteilung:

7,1 %	>	100, μ m
11,3 %	>	70 "
17,9 %	>	50 "
11,8 %	>	30 "
51,9 %	<	30 "

Schüttdichte: $105 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

Wasserrückhaltevermögen: 78,2 %

Wasserlöslichkeit: 2,0 %

Beispiel 10:

100 g Buchensulfitzellstoff (Flocken) wurden mit 100 ml 8%iger wäßriger Stärkelösung im Zerfaserer bei Raumtemperatur 30 min vermischt. Anschließend wurde wie im Beispiel 1 weiterverfahren.

Teilchengrößenverteilung:

6,5 %	>	100 μ m
11,8 %	>	70 "
16,4 %	>	50 "
14,0 %	>	30 "
51,3 %	<	30 "

Schüttdichte: $102 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

Wasserrückhaltevermögen: 87,5 %

Wasserlöslichkeit: 8,0 %

Beispiel 11:

100 g Buchensulfitzellstoff (Flocken) wurden mit 16 g Lignosulfonat, gelöst in 100 ml destilliertem Wasser, im Zerfaserer bei Raumtemperatur 30 min vermischt. Anschließend wurde wie in Beispiel 1 weiterverfahren.

Teilchengrößenverteilung:

4,4 %	>	100 μ m
15,6 %	>	70 "
13,2 %	>	50 "
14,6 %	>	30 "
52,2 %	<	30 "

Schüttdichte: $91 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

Wasserrückhaltevermögen: 93,8 %

Wasserlöslichkeit: 12,1 %

Beispiel 12:

100 g Buchensulfitzellstoff wurden mit 350 g 6%iger wäßriger CMC-Lösung im Zerfaserer bei Raumtemperatur 30 min vermischt. Anschließend wurde die Mischung mit 100 g 2,5%iger wäßriger Essigsäurelösung versetzt und weitere 30 min bei Raumtemperatur im Zerfaserer geknetet. Danach wurde wie in Beispiel 1 weiterverfahren.

Teilchengrößenverteilung:

15,4 %	>	100, μ m
15,4 %	>	70 "
9,4 %	>	50 "
18,2 %	>	30 "
41,6 %	<	30 "

Schüttdichte: $67 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

Wasserrückhaltevermögen: 242,2 %

Wasserlöslichkeit: 3,6 %

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung pulverförmiger Cellulosekompositionen unter Versprödung von faserförmigem Cellulosematerial und anschließende Vermahlung, gekennzeichnet dadurch, daß man das faserförmige Cellulosematerial unter gleichzeitiger mechanischer Beanspruchung mit der wäßrigen Lösung eines hydrophilen Polymers in einem auf den Feststoffgehalt bezogenen Masseverhältnis von 50:1 bis 2:1, vorzugsweise 20:1 bis 2:1, während einer Zeit von 5 bis 60 min und bei einer Temperatur von 15 bis 60 °C intensiv vermischt, gegebenenfalls das hydrophile Polymer während des Vermischungsvorgangs durch Polysalzbildung, Ausfällung oder Vernetzung in den faktisch wasserunlöslichen Zustand überführt und so in der Cellulosekomposition fixiert, anschließend die Mischung bei 80 bis 120 °C bis zu einem Restwassergehalt $\leq$ 5 Masse-% trocknet und danach einer ein- oder mehrstufigen Vermahlung unterwirft.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als hydrophile Polymere ionische oder nichtionische, natürliche oder synthetische Polymere verwendet, vorzugsweise Polysaccharide und deren Derivate.