



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 222 887 A1

4(51) C 08 J 3/12
C 08 J 3/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 J / 257 605 5

(22) 07.12.83

(44) 29.05.85

(71) AdW, Institut für Polymerenchemie, 1530 Teltow-Seehof, Kantstraße 55, DD

(72) Fanter, Carola, Dr.; Loth, Fritz, Dr.; Philipp, Burkart, Prof. Dr.; Steege, Hans-Henning, Dr.; George, Jürgen, Dr.; Heger Adolf, Dr., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Cellulose mit verbesserter Vermahlbarkeit

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigem Cellulosematerial durch Behandlung und Mahlung von faserförmiger Cellulose. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, faserförmige Cellulose auf technisch einfachen und ökonomisch günstigem Wege durch geeignete Behandlung so zu verspröden, daß dadurch eine verbesserte Mahlbarkeit resultiert und damit Cellulosepulver mit vergrößertem Feinanteil und erhöhter Schüttdichte erhalten werden. Die Versprödung erfolgt erfindungsgemäß durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung in Größenordnungen zwischen 10 und 200 kGy an faserförmigen Cellulosen unterschiedlicher Feuchte zwischen 0,5 bis 25%. Desweiteren können auch enzymatisch vorhydrolysierte faserförmige Cellulosen mittels Bestrahlung versprödet werden. Die durch die verbesserte Mahlbarkeit hergestellten Cellulosepulver können vorzugsweise im Bereich der Zellstoff- und Papierindustrie, der plastleistenden Industrie, insbesondere als Filtrationsmaterialien und Katalysatorträger eingesetzt werden.

Erfinder

Dr. Carola Fanter
Dr. Fritz Loth
Prof. Dr. Burkhardt Philipp
Dr. Hans-Henning Steege
Dr. Jürgen George
Dr. Adolf Heger

Teltow, den 23. 11. 1983

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Cellulose mit verbesserter
Vermahlbarkeit

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cellulose mit verbesserter Vermahlbarkeit für die Gewinnung pulverförmiger Produkte; das Endprodukt kann auf dem Gebiet der Plastwerkstoffherstellung und -verarbeitung sowie in der Getränkeindustrie als Filterhilfsmittel und in der Lebensmittelindustrie eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Wie aus der Literatur bekannt ist, führt eine Behandlung der Cellulose, z.B. mit Formaldehyd höherer Konzentrationen zur Bildung von Querverbindungen zwischen den Celluloseketten; diese Reaktion setzt die Elastizität der Cellulose stark herab, sie wird spröde und läßt sich in dieser Form in mahlenden Einrichtungen leicht zu einem Pulver zerkleinern (Text. Res. J. 26(1956) 745).

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Vermahlbarkeit der Cellulose besteht im Kalandrieren der faserförmigen Cellulose. Wie in einigen amerikanischen und BRD-Patenten aufgezeigt, wird durch Pressen der Cellulose auf Walzen bei erhöhten Temperaturen eine Versprödung derselben erreicht, die eine leichtere Vermahlbarkeit ermöglicht (US-PS 2651077, US-PS 2709045, DE-OS 1411892).

Eine Mahlung von unbehandelter Cellulose in konventionellen Mühlen (Schlagwerk-, Kugel- und Schneidmühlen) führt nicht zu pulverförmigen Produkten.

Die Verbesserung der Vermahlbarkeit von Cellulosepulver ist auch auf anderen Wegen möglich; so kann z.B. durch den Zusatz von Aminoharzvorkondensaten zur Cellulose, anschließende Trocknung und Aushärtung des Gemisches eine Versprödung und damit verbunden, die bessere Vermahlbarkeit der Cellulose erreicht werden (DD-PS 201451). Auch durch säurehydrolytischen Abbau von Cellulose und nachfolgender Mahlung ist die Gewinnung von Cellulosepulver möglich (DE-AS 1470825). Während im Falle der Harzversprödung ein für die Lebensmittel- und Getränkeindustrie ungeeignetes Produkt, bedingt durch den Fremdstoffanteil, erhalten wird, führt die Herstellung von Cellulosepulver durch säurehydrolytischen Abbau zwar zu für diese Einsatzgebiete geeigneten Produkten, die jedoch in der Herstellung, bedingt durch die Naßverarbeitung, Trocknung, Lösungsmittelrückgewinnung, u.ä. verfahrenstechnisch aufwendig sind.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisch günstigeres Verfahren zur Herstellung einer Cellulose mit besserer Vermahlbarkeit zu erarbeiten, welches die Nachteile der nach dem bekannten Verfahren hergestellten, wie z.B. einen starken Abfall des Durchschnittspolymerisationsgrades, nicht aufweist und außerdem frei von Fremdstoffen ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Aufgabenstellung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Mahlbarkeit von faserförmiger Cellulose durch eine geeignete Vorbehandlung, die zur Versprödung der Cellulosefasern führt, zu verbessern, ohne das dies mit einer Derivatisierung oder dem Zusatz von Fremdstoffen verbunden ist. Ebenso soll die Bildung von zusätzlichen löslichen Anteilen vermieden werden.

- Merkmale der Erfindung

Die genannte Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man das faserförmige Cellulosematerial auf Wassergehalte von 0,5 bis 25 % konditioniert und die Produkte einer begrenzten Dosis an energiereicher Strahlung wie Elektronen-, Röntgen-, γ -, UV-, IR- und/oder Laserstrahlung aussetzt. Im Nachgang besteht dann die Möglichkeit das versprödete Produkt durch Mahlung z.B. in einer konventionellen Mühle zu einem Pulver zu zerkleinern. Als faserförmige Cellulosematerialien können Laub- und Nadelholz Zellstoffe, Baumwollcellulose, Linters oder auch cellulosehaltige Abfallstoffe in Blatt- bzw. Flokkenform eingesetzt werden.

Als zweckmäßig erweisen sich Strahlendosen zwischen 5 und 200 kGy, wobei zwischen 10 bis 100 kGy und 5 bis 10 % Wassergehalt der geringste Kettenlängenabbau eintritt. Der Wassergehalt der Cellulose läßt sich durch übliche Methoden, wie z.B. Lagerung bei geeigneter Feuchte, ohne zusätzlichen Aufwand einstellen.

Eine mögliche Variante des Verfahrens zur Versprödung der Cellulose ist eine Kombination von enzymatischer Partialhydrolyse und Strahlenbehandlung vor der Mahlung, wodurch schon mit geringer Dosisleistung eine verbesserte Vermahlbarkeit erzielt wird.

Die so vorbehandelte Cellulose kann ebenfalls leicht in konventionellen Mühlen zu feinpartikularen Produkten vermahlen bzw. beim Zusatz zu anderen Substanzen zerkleinert werden.

Eine Verkürzung der Mahldauer von 90 % in Kugelmühlen wird mit den erfindungsgemäß behandelten Produkten erreicht.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel I)

50 g faserförmiger Buchenzellstoff wurden in einer modifizierten Schlagkreuzmühle 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.

Das erhaltene Produkt trägt faserigen Charakter, hat einen Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) von 730, der dem DP des ungemahlten Materials entspricht, eine Schüttdichte von 30 g/l und eine mittlere Faserlänge von 562 μ m.

Beispiel 2

50 g faserförmiger Buchenzellstoff mit einem Wassergehalt von 4 % wird mit einer Elektronenstrahlendosis von 5 kGy behandelt und anschließend einer Mahlung wie im Vergleichsbeispiel I unterworfen.

Das erhaltene Produkt zeigt wesentlich geringeren Fasercharakter als das Vergleichsprodukt, hat einen DP von 493, eine Schüttdichte von 53 g/l und eine mittlere Faserlänge von 79 μ m.

Beispiel 3

50 g faserförmiger Buchenzellstoff mit einem Wassergehalt von 0,5 % wurde mit einer Elektronenstrahlendosis von 10 kGy behandelt und anschließend einer Mahlung wie im Vergleichsbeispiel I unterworfen.

Das erhaltene Produkt weist pulvrigen Charakter auf, hat einen DP von 596, eine Schüttdichte von 42 g/l und eine mittlere Faserlänge von 100,um.

Beispiel 4

50 g faserförmiger Buchenzellstoff mit einem Wassergehalt von 8 % wurde mit einer Elektronenstrahlendosis von 10 kGy behandelt und anschließend einer Mahlung wie im Vergleichsbeispiel I unterworfen.

Das erhaltene Produkt weist pulvrigen Charakter auf, hat einen DP von 685, eine Schüttdichte von 39 g/l und eine mittlere Faserlänge von 115,um.

Beispiel 5

50 g faserförmiger Buchenzellstoff mit einem Wassergehalt von 4 % wurde 48 h bei 40 °C mit einem Acetatpuffer von pH 5 im ruhenden System behandelt, mit Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Die Probe wurde geteilt und ein Teil mit einer Elektronenstrahlendosis von 10 kGy, der zweite mit einer Dosis von 100 kGy behandelt. Die beiden Proben wurden anschließend einer Mahlung wie im Beispiel 1 unterworfen.

Beide Proben weisen eine verbesserte Vermahlbarkeit auf.

Das nach Bestrahlung mit 10 kGy erhaltene Produkt weist einen DP von 710, eine Schüttdichte von 67 g/l und eine mittlere Faserlänge von 119,um, das nach Bestrahlung mit 100 kGy erhaltene Produkt einen DP von 360, eine Schüttdichte von 67 g/l und eine mittlere Faserlänge von 124,um auf.

Beispiel 6

50 g faserförmiger Buchenzellstoff wurde 48 h bei 40 °C mit einem Kulturfiltrat von *Glyocladium spec.* bei 1 % Stoffdichte und pH 5 im ruhenden System behandelt, mit dest.

Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Die Probe wurde geteilt und ein Teil der Probe einer Elektronenstrahlendosis von 10 kGy, der andere einer Elektronenstrahlendo-

sis von 100 kGy ausgesetzt. Anschließend wurden die Proben wie im Vergleichsbeispiel I gemahlen. Sie wiesen beide eine verbesserte Mahlbarkeit im Vergleich zum unbehandelten Zellstoff auf.

Das nach Bestrahlung mit 10 kGy erhaltene Produkt hat einen DP von 580, eine Schüttdichte von 66 g/l und eine mittlere Faserlänge von 131, μm , das nach Bestrahlung mit 100 kGy erhaltene zeigt einen DP von 350, eine Schüttdichte von 54 g/l und eine mittlere Faserlänge von 78, μm .

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel II)

50 g faserförmiger Buchenzellstoff wurde einer Mahlung in einer 2 l-Kugelmühle mit Porzellankugeln unterworfen. Nach einer Mahldauer von 72 h wurde ein pulvriges Produkt erhalten, welches eine Schüttdichte von 77 g/l, eine mittlere Faserlänge von 126, μm und einen DP von 594 aufwies.

Beispiel 8

50 g faserförmiger Buchenzellstoff wurde einer Elektronenstrahlung von 10 kGy ausgesetzt und anschließend in einer Kugelmühle wie im Vergleichsbeispiel II gemahlen. Nach 8 h Mahldauer wurde ein Pulver mit einer Schüttdichte von 333 g/l, einer mittleren Faserlänge von 25, μm und einem DP von 450 erhalten.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Cellulose mit verbesserter Vermahlbarkeit durch Versprödung von faserförmiger Cellulose, gekennzeichnet dadurch, daß die Versprödung der faserförmigen Cellulose gegebenenfalls durch enzymatische Behandlung und nachfolgender Konditionierung derselben auf Wassergehalte von 0,5 bis 25 % sowie durch Behandlung mit energiereicher Strahlung in Dosen zwischen 10 und 200 kGy erfolgt und diese dann in bekannter Weise in konventionellen Mühlen vermahlen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die energiereiche Strahlung eine Elektronenstrahlung ist.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die faserförmige Cellulose vor der Bestrahlung und Konditionierung einem partiellen enzymatischen Abbau, vorzugsweise mit einem Kulturfiltrat eines cellulolytischen Enzymsystems, unterworfen wird.