



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 B / 306 373 0	(22)	26.08.87	(44)	18.01.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemische Fabrik Finowtal, PSF 209, Eberswalde-Finow, 1300, DD
(72)	Klose, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Spottke, Heinz, Dipl.-Chem.; Wimmers, Dieter, Dipl.-Chem.; Gawin, Peter, Dipl.-Chem.; Madeja, Johannes, Dipl.-Ing.; Krause, Dietrich; Hoppe, Klaus, DD

(54)	Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Carboxymethylcellulose aus Alkalicellulose
------	---

(55) Carboxymethylcellulose, Herstellungsverfahren, kontinuierlich, ohne Diffusionshilfsmittel, in kontinuierlichen Knetern, intensive Druck- und Scherbelastung, geringer Umsetzungsgrad

(57) Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung des Celluloseethers Carboxymethylcellulose (CMC) aus Alkalicellulose (AC) und Monochloressigsäure (MCE) oder deren Natriumsalz, bevorzugt in Form von Veretherungslösung, ohne zusätzlichen Einsatz von organischen Lösungsmitteln als Diffusionshilfsmittel in kontinuierlich arbeitenden Knetern. Dazu werden beide Komponenten, AC und MCE, in einem gewählten, jeweils konstanten Verhältnis, vorzugsweise direkt in den Einzugsbereich kontinuierlich arbeitender Knetter spezieller Bauart eindosiert und unter intensiver Druck- und Scherbelastung innig vermischt. Der Produktraum wird unter Kühlung bei niedrigen Produkttemperaturen und kurzen Verweilzeiten durchlaufen, wodurch ein anteilig geringer Umsetzungsgrad eingestellt wird. Der Hauptteil der Veretherung wird in an sich bekannter Weise in gesonderten Geräten bei geringer Bewegung zu Ende geführt.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Carboxymethylcellulose aus Alkalicellulose mit an sich bekannten Veretherungsmitteln, vorzugsweise Veretherungslösung, **dadurch gekennzeichnet**, daß beide Einsatzkomponenten in einem gewählten, jeweils konstanten Verhältnis, ohne Zusatz an sich bekannter organischer Lösungsmittel als Diffusionshilfsmittel, vorzugsweise direkt in den Einzugsbereich kontinuierlich arbeitender Kneten an sich bekannter Bauart eindosiert und unter Kühlung und intensiver Druck- und Scherbelastung innig vermischt werden, dabei den Produktraum bei niedrigen Produkttemperaturen und kurzen Verweilzeiten durchlaufen, wodurch ein anteilig geringer Umsetzungsgrad eingestellt und anschließend in einem an sich bekannten gesonderten Gerät bei geringer Produktbewegung unter Temperierung in an sich bekannter Weise der Hauptteil der Veretherung vorgenommen und zu Ende geführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Verweilzeiten der Mischung in dem Kneten unter 15 Minuten, vorzugsweise zwischen 1 und 5 Minuten, eingestellt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Produkttemperaturen unter 40°C eingestellt werden durch Abführung der Reaktions- und Reibungswärme mittels Mantel- und Wellenkühlung des Kneters bei gering dimensioniertem Produktraum sowie Begrenzung der Verweilzeit.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Umsetzungsgrade kleiner 50%, vorzugsweise zwischen 10 und 30%, nach Durchgang durch den Kneten eingestellt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Hauptteil der Veretherungsreaktion in einem nachfolgenden gesonderten Gerät bei Temperaturen von 35°C bis 105°C, vorzugsweise 45°C bis 75°C, in einem Zeitraum von 2 bis 8 Stunden, je nach Temperaturwahl, vorgenommen und beendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Carboxymethylcellulose (CMC) aus Alkalicellulose (AC) mit Monochloressigsäure (MCE) oder deren Natriumsalz ohne zusätzlichen Einsatz organischer Lösungsmittel als Diffusionshilfsmittel. Carboxymethylcellulose ist das Natriumsalz der Celluloseglycolsäure und findet auf Grund seiner guten Wasserlöslichkeit breite Anwendung, z. B. als Verdicker, Suspensionsstabilisator und Klebstoff in Industrie, Gewerbe und Haushalt.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zur Herstellung von CMC werden überwiegend diskontinuierliche Verfahren mit und ohne organische Lösungsmittel als Diffusionshilfsmittel angewandt.

Folgende technisch-technologische Verfahrenslösungen zur kontinuierlichen CMC-Herstellung, speziell zur Veretherung, sind bekannt:

Ein kontinuierliches Verfahren durch Befeuchtung eines Cellulosebandes mit 30–80%iger Monochloressigsäure, anschließend mit 30–50%iger Natronlauge und nachgeschalteten Abpreßrollen beschreibt US-PS 2278612. Die erforderliche Nachreaktion des zerkleinerten Produktes erfolgt auf einem an sich langsam bewegenden Förderband bei 25°C über 4 Stunden.

In einer weiteren Beschreibung in US-PS 2524024 wird die apparative Technik nach US-PS 2278612 prinzipiell beibehalten mit der Modifizierung, daß die Behandlung mit Natronlauge und MCE-Lösung streng getrennt werden und die Nachreaktion im Rollenfaß bei 0–80°C erfolgt.

Diese Technologie erfordert den Einsatz von getrocknetem Rollenzellstoff. Diese Verfahren genügen nicht, anspruchsvolle CMC-Qualitäten für bestimmte Einsatzgebiete herzustellen. Eine kontinuierliche Wirbelschichtveretherung beschreibt die US-PS 2982765. Dabei wird feinstzerkleinerte Alkalicellulose in einer Reaktionskammer in der Wirbelschicht mit feinstverteilterm Natriummonochloracetat vermischt.

In einem Verfahren nach DE-AS 1054442 wird eine kontinuierliche Veretherung von in Zahnscheibenmühlen fein zerkleinerter AC und Veretherungsmittel in einer Wirbelschicht im Zeitraum von 20 bis 200 s mit anschließender Nachveretherung beschrieben. Dabei ändern die Partikel des Gemisches ständig zueinander ihre Lage und werden scherenden Kräften ausgesetzt.

Das Verfahren laut US-PS 2510355 und US-PS 2542215 arbeitet in der Weise, daß in einem Drehrohr die Alkalisierung von feinstgemahlener Cellulose vorgenommen und die gebildete AC im zweiten Drittel des Reaktors mit 78%iger wäßriger MCE besprüht wird. Im letzten Drittel erfolgt dann eine Vervollkommenung der Reaktion bis zum Austrag. Nachteile des Verfahrens sind die Voraussetzung einer pulverförmigen, frei fließenden Cellulose und die geringe Durchsatzleistung, bezogen auf die Gerätegröße, bei Reaktionszeiten von 2,5 bis 3 Stunden in dem Drehrohrreaktor.

Die kontinuierliche Veretherung von AC unter Verwendung von Schneckenpressen der Bauart Maprè wird in DE 1543114 beschrieben. Dabei wird mit einer vorgelagerten Vormischung von AC und Veretherungsmittel gearbeitet, die in die Doppelschneckenpresse mit Rechteckgangprofil kontinuierlich eingegeben wird. Bei Reaktionszeit von 15 min und einer

Temperatur von 60°C im Produktraum beträgt die Durchsatzleistung 23 kg/h. Eine entsprechende Nachreaktion bei 60°C schließt sich an. Es wird herausgestellt, daß gegenüber herkömmlichen Intensivknetern deutlich verbesserte Viskositäten und Löslichkeiten des Celluloseethers erreicht werden. Nachteile des Verfahrens sind zum einen die notwendige Vormischung, zum anderen die durch die Verweilzeit von 15 min sich ergebende geringe Durchsatzleistung sowie die offensichtlich erforderliche Produkttemperatur von 60°C und den damit verbundenen bekannten Nachteilen auf den gesamten Reaktionsverlauf in der Schneckenpresse.

Ebenfalls mit Vormischungen und unter Anwendung von Knetern wird im Verfahren nach US-PS 3088943 gearbeitet. Diese Vormischung wird auch benötigt für das Zusammengeben von alkoholfuchter AC und alkoholischer MCE vor der Veretherung zu CMC. Der eigentliche Einarbeitungs- und Knetprozeß erfolgt in einem kontinuierlichen Kneter und Mischer nach US-PS 2805125, der auch als „Schrauben-Mischer“ bezeichnet wird. Dieser Mischer arbeitet neben der Drehbewegung der Wellen zusätzlich mit einer Bewegung des Gehäuses in axialer Richtung.

Dieses Verfahren arbeitet mit Einsatz von Diffusionshilfsmitteln. Es werden Mengen von 1 bis 2,5 Teilen verschiedener Alkohole (Ethanol, Isopropanol, tert.-Butanol) pro 1 Teil Cellulose eingesetzt. Die Produkttemperaturen im Kneter liegen bei der Veretherung im Bereich zwischen 50–70°C, meist bei 60°C. Die Nachveretherung wird über 2 Stunden bei 60–65°C durchgeführt.

Nachteile des Verfahrens sind in erster Linie die Notwendigkeit einer Vormischung sowie der kostenintensive Einsatz von Diffusionshilfsmitteln (Notwendigkeit der Alkoholrückgewinnung, Alkoholverluste und zusätzliche sicherheitstechnische Einrichtungen an der Anlage).

Die mit vorgenannten Verfahren durch kontinuierliche Veretherung hergestellten Carboxymethylcellulosen sind qualitativ nur ungenügend charakterisiert. Gemeinsamer Nachteil ist jedoch, daß der apparative Gesamtaufwand der Verfahren, entweder bedingt durch hohen Aufbereitungsaufwand der Cellulose bzw. AC oder durch hohe Verweilzeiten in den jeweiligen Veretherungsgeräten und schließlich auch durch den Einsatz von Diffusionshilfsmitteln, hoch bis sehr hoch ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Carboxymethylcellulose aus Alkalicellulose zu entwickeln, das in der Lage ist, anspruchsvolle Qualitäten ohne Zusatz von Diffusionshilfsmitteln bei hohen Raum-Zeit-Ausbeuten zu ergeben und sich demzufolge durch eine hohe Arbeitsproduktivität bei hoher Rohstoffausnutzung auszeichnet. Das heißt, Reaktionsbedingungen zu erarbeiten und apparative Realisierungsbedingungen zu entwickeln oder zu finden, die es gestatten, den Veretherungsprozeß bei kurzen Reaktionszeiten und hohen Durchsätzen in Relation zum maschinentechnischen Aufwand durchzuführen und dabei dem internationalen Stand entsprechende CMC-Qualitäten zu erzeugen.

Wesen der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, aus Alkalicellulose im kontinuierlichen Durchsatz bei gleichzeitig hoher Qualitätsflexibilität CMC-Qualitäten zu erreichen, die den Anforderungen der verschiedenen Einsatzgebiete entsprechen, ohne auf die bekannte Wirkung des Einsatzes von organischen Lösungsmitteln als Diffusionshilfsmittel angewiesen zu sein.

Erfindungsgemäß wurde die Aufgabe unter Anwendung eines kontinuierlich arbeitenden, einwelligen Schneckenkneters spezieller Bauart so gelöst, daß zerkleinerte oder krümelige Alkalicellulose mit einem Alkaligehalt von 15–30% NaOH, vorzugsweise 18–27% NaOH und einer Partikelgröße, die ein Mühlensieb von maximal 10 mm passieren kann, mit Veretherungsmittel kontinuierlich über an sich bekannte Dosiervorrichtungen in den Einzugsbereich des Kneters eingegeben werden und das Veretherungsmittel unter Kühlung im Temperaturbereich von 10 bis 40°C in die Alkalicellulose eingearbeitet wird.

Der Kneter arbeitet nach dem Ko-Kneter-Prinzip, wobei zusätzlich zur verdichtenden Rotationsbewegung der Schneckenwelle noch eine oszillierende axiale Bewegung erfolgt, die der Rotationsbewegung überlagert ist. Die Schneckenwelle ist pro Umgang durch drei Lücken unterbrochen, so daß einzelne Schneckenflügel bestehen. Im Gehäuse an der Wandung des Mischraumes sind zusätzlich Knetzähne eingebracht. Durch diese Anordnung wird gewährleistet, daß die Reaktionspartner einer äußerst intensiven Knet-, Misch- und Scherwirkung unterzogen werden.

Das Gehäuse und die Schneckenwelle sind kühlbar, so daß eine gute Abführung der Reaktions- und Reibungswärme bei er gen Produkträumen gewährleistet wird.

Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß das Veretherungsmittel, im vorliegenden Fall Monochloressigsäure oder ggf. deren Natriumsalz, vorzugsweise in Form von Veretherungslösungen bekannter Herstellungsart, ohne Vormischung mit der AC ebenfalls direkt in den Einzugsbereich des Kneters kontinuierlich über eine Dosiervorrichtung, im vorliegenden Fall eine Dosierpumpe, eingegeben wird.

Es werden solch günstige Scher- und Verdichtungsverhältnisse eingestellt, daß eine Umverteilung der Reaktanden im Cellulosematerial stattfindet und damit eine hohe Vergleichmäßigung der Mischung eintritt, so daß für die Erzielung vergleichbarer Qualitäten auf den Einsatz von Diffusionshilfsmitteln bekannter Art verzichtet werden kann.

Die Anwendung einer Vormischung aus AC und Veretherungsmittel in bekannter Weise, wie sie für bisherige Veretherungsverfahren mit Mischern und Kneter in der Literatur beschrieben ist, kann im Rahmen des vorliegenden Verfahrens ebenfalls erfolgen.

Durch die geschilderte intensive Einarbeitung des Veretherungsmittels in die AC wird nur eine Verweilzeit von 60 bis 300 Sekunden benötigt. Das gestattet die Einstellung von Temperaturen von weniger als 40°C im Produkt, wodurch eine unerwünschte Temperaturbelastung in dieser ersten Reaktionsphase, die zu Qualitätsminderungen führt, ausgeschlossen wird.

Durch die äußerst intensive Mischwirkung des Kneters bei kleinem Produktraum in Verbindung mit den geringen Verweilzeiten werden hohe Durchsätze erzielt.

Bei einem Kneter mit Durchmesser 100 mm und Länge 700 mm wurden z. B. variabel Durchsätze zwischen 30 und 100 kg/h

eingestellt. Der Umsatz von Monochloressigsäure während des Knet- und Mischprozesses wird dabei so gesteuert, daß er 50% des Gesamtumsatzes nicht übersteigt und vorzugsweise im Bereich von 10 bis 30% liegt. Der Abschluß der Reaktion nach Passieren des Kneters erfolgt in dafür üblichen und bekannten Ausrüstungen, z. B. beheizbaren Drehrohren, je nach Temperaturwahl (zwischen 45°C und 75°C) im Zeitraum von 2 bis 8 Stunden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Für ein Endprodukt mit einem höheren Substitutionsgrad ($DS > 0,9$) wurde eine in bekannter Weise hergestellte AC verwendet, wobei die Molverhältnisse dieser AC

Cellulose:NaOH:H₂O
1:3,3:12,2 betragen.

Diese AC wurde mittels einer Dosiervorrichtung kontinuierlich in einen Schneckenknetter vorstehend beschriebener Bauart (BUSS Ko-Knetter PR 100 mit Durchmesser 100 mm und Länge 700 mm) eingetragen. Die Umdrehungszahl der Schneckenwelle wurde mit 25 U/min eingestellt. Gleichzeitig mit der AC-Zugabe wurde seitlich in den Einzugsbereich des Kneters durch eine Bohrung Veretherungslösung mittels Dosierpumpe eindosiert, so daß sich Molverhältnisse der Mischung von

Cellulose:MCE:NaOH:H₂O
1:1,7:3,63:15 einstellten.

Die Verweilzeit im Knetter betrug 86 s bei einer Produkttemperatur von 25°C, wobei Gehäuse und Welle des Kneters mit Wasser gekühlt werden.

Durch den Knet- und Mischprozeß tritt eine deutliche Verdichtung des Produktes auf.

Der Durchsatz betrug 62 kg/h.

Nach dem Abschluß der Reaktion in einem beheizten Nachreifegerät unter langsamer Bewegung in 300 min bei 50°C und Trocknung besaß das Endprodukt folgende Qualitätsparameter:

Feuchte:	10 %
DS:	0,97
Viskosität:	(3%ig, Höppler-Viskosimeter), 92 mPas (in Abhängigkeit vom eingesetzten Zellstoff)
Aktivgehalt:	57 %
Löslichkeit:	100 %

Vergleichsbeispiel 1a

Die gleiche AC wurde nach einem herkömmlichen Verfahren in einem Werner-Pfleiderer-Knetter diskontinuierlich verethert. Die Veretherungsdauer betrug 90 min bei 45°C Produkttemperatur. Die weitere Behandlung der Mischung erfolgte wie in o.g. kontinuierlichem Beispiel.

Das Endprodukt besaß folgende Qualitätsparameter:

Feuchte:	10 %
DS:	0,96
Viskosität:	(3%ig, Höppler-Viskosimeter) 56 mPas (in Abhängigkeit vom eingesetzten Zellstoff)
Aktivgehalt:	57 %
Löslichkeit:	94 %

Im Vergleich beider Produkte ist die deutlich bessere Löslichkeit sowie die höhere Viskosität der nach dem vorgeschlagenen Verfahren hergestellten CMC ersichtlich.

Beispiel 2

Für eine CMC mit geringerem Substitutionsgrad ($DS > 0,6$) als im Beispiel 1 wurde eine in bekannter Weise hergestellte Alkalicellulose verwendet, wobei die Molverhältnisse dieser AC

Cellulose:NaOH:H₂O
1:1,9:7,4 betragen.

Es kam der gleiche Schneckenknetter wie im Beispiel 1 zum Einsatz. Die AC wurde mittels Dosiervorrichtung kontinuierlich in den Knetter eingetragen. Gleichzeitig mit der AC-Zugabe wurde seitlich in den Einzugsbereich des Kneters durch eine Bohrung Veretherungslösung in zeitlich abgestimmter Menge mittels Dosierpumpe eindosiert, so daß sich Molverhältnisse der Mischung von

Cellulose:MCE:NaOH:H₂O
1:1:2,1:9,0 einstellten.

Die Umdrehungszahl der Knetterwelle wurde auf 60 U/min eingestellt. Daraus resultierte eine Verweilzeit des Produktes im Knetter von 64 s.

Die Temperatur der Mischung im Knetor betrug 24°C. Der Durchsatz betrug 60 kg/h.
Nach dem Abschluß der Reaktion in einem beheizten Nachreifegerät unter langsamer Bewegung in 300 min bei 50°C und Trocknung besaß das Endprodukt folgende Qualitätsparameter:

Feuchte:	10 %
DS:	0,75
Viskosität:	(3%ig, Höppler-Viskosimeter) 337 mPas (in Abhängigkeit vom eingesetzten Zellstoff)
Aktivgehalt:	72 %
Löslichkeit:	92 %

Vergleichsbeispiel 2a

Die Veretherung der gleichen AC im Werner-Pfleiderer-Schauvelknetor nach dem herkömmlichen Verfahren ergab bei gleichem Molverhältnis der Mischung nach Zugabe des Veretherungsmittels, bei einer Reaktionszeit von 90 min, einer Reaktionstemperatur von 45°C und einer weiteren Behandlung über Nachreife und Trocknung wie im kontinuierlichen Beispiel ein Endprodukt (CMC) mit folgenden Qualitätsparametern:

Feuchte:	10 %
DS:	0,72
Viskosität:	(3%ig, Höppler-Viskosimeter) 77 mPas
Aktivgehalt:	68 %
Löslichkeit:	86 %

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden eine deutlich höhere Viskosität, eine bessere Löslichkeit und durch bessere Ausnutzung der MCE ein höherer DS und ein höherer Aktivgehalt erreicht.