

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 1609/2011
(22) Anmeldetag: 02.11.2011
(45) Veröffentlicht am: 15.02.2014

(51) Int. Cl. : **C08L 1/02** (2012.01)
C08J 3/075 (2012.01)
D21H 11/00 (2012.01)

(30) Priorität:
13.07.2011 AT A 1024/2011 zuerkannt.

(56) Entgegenhaltungen:
WO 0220885 A1 DD 226573 A1
US 6214163 B1 US 6183596 B1
DE 3047351 A1
WO 2010115785 A1
WO 2009036480 A1

(73) Patentinhaber:
LENZING AKTIENGESELLSCHAFT
4860 LENZING (AT)

(54) **CELLULOSE II SUSPENSION, DEREN HERSTELLUNG UND DARAUS GEBILDETE STRUKTUREN**

(57) Die vorliegende Erfindung beschreibt eine neuartige mikro- bzw nanoskalierte Cellulosesuspension vom Strukturtyp Cellulose II. Weiters werden die Herstellung dieser Suspension durch Einsatz eines Direktlöseverfahrens und mögliche Anwendungen beschrieben, beispielsweise die Herstellung von Beschichtungen und Filmen durch Eintrocknen.

Beschreibung

CELLULOSE II SUSPENSION, DEREN HERSTELLUNG UND DARAUS GEBILDETE STRUKTUREN

[0001] Die vorliegende Erfindung beschreibt eine neuartige mikro- bzw. nanoskalierte Cellulosesuspension vom Strukturtyp Cellulose II. Weiters werden die Herstellung dieser Suspension durch Einsatz eines Direktlöseverfahrens und mögliche Anwendungen beschrieben, beispielsweise die Herstellung von Beschichtungen und Filmen durch Eintrocknen.

STAND DER TECHNIK:

[0002] Cellulosepulver sind bereits seit längerer Zeit bekannt und finden auch in den verschiedensten Bereichen Anwendung - es handelt sich hierbei meist um gemahlene Zellstoff oder sogenannte Mikrokristalline Cellulose (MCC). Diese wird durch Behandlung von Cellulose mit Säuren, wodurch der amorphe Anteil aufgelöst wird, hergestellt. Sowohl bei den konventionellen Cellulosepulvern als auch MCC handelt es sich um native Cellulose I. Da Cellulose nicht wasserlöslich ist, sind ihre Anwendungsmöglichkeiten teilweise eingeschränkt. Zur Anwendung in wässrigen Systemen kommen daher oft Cellulosederivate zum Einsatz, die durch chemische Umsetzung aus Cellulose gewonnen werden. Cellulosederivate werden zum Beispiel eingesetzt zur Einstellung der Viskosität oder um Pasten, Gelen oder dergleichen gewünschte Strukturen zu verleihen. Auch sind Lösungen von Cellulosederivaten beim Trocknen zum Teil filmbildend und können daher zur Beschichtung oder ähnlichem verwendet werden. In letzter Zeit gibt es verstärkt Anstrengungen, solches film- und viskositätsbildende Verhalten auch mit reiner Cellulose zu erzielen. Ein Grund dafür ist sicher auch, dass es derzeit einen starken Trend zur Verwendung von nachhaltigen, natürlichen Materialien gibt. So gibt es inzwischen neuartige innovative Cellulosepartikel wie zum Beispiel sphärische Cellulosepulver aus regenerierter Cellulose II. Ein Trend ist auch bei der Aufarbeitung von cellulosischem Material zu sehr feinen Strukturen feststellbar. Durch Kombination aus Säure- oder Enzymbehandlung mit extremen mechanischen Behandlungsverfahren können Cellulosepartikel mit Partikelgrößen an der Grenze zum Nano-Bereich (oder sogar darunter) hergestellt werden. Als Beispiele seien hier stellvertretend Mikrofibrillierte Cellulose (MFC) oder Nanocellulose genannt - Beschreibungen dieser Materialien finden sich z. B. in Turbak et al., J. Appl. Polymer Sci.: Appl. Polymer Symp. 37 (1983) und Bai et al., Cellulose 16 (2009). Aufgrund der geringen Größe der Partikel und der großen Wassermenge, die sie zur Hydratisierung benötigen, bilden diese Materialien bereits bei geringen Cellulosekonzentrationen hochviskose Gele aus. Dass sich solche Suspensionen bzw. Gele auch zu Filmen oder anderen Formkörper weiterverarbeiten lassen, ist aus der Literatur ebenfalls bekannt. Auch wenn sich mit MFC oder ähnlichen Materialien bereits viskose und filmbildende Eigenschaften realisieren lassen, so haben doch alle diese Methoden einige Nachteile. Zum einen ist dies der doch beträchtliche Aufwand der Herstellung. Um tatsächlich die erforderliche Feinheit zu erreichen, ist es notwendig, die vorhandenen Cellulosestrukturen zu separieren. Mechanische Behandlung reicht dazu nicht aus, weshalb andere Behandlungsschritte vorgelagert werden müssen. Diese dienen dazu, den Zusammenhalt zwischen den Celluloseketten zu schwächen und damit eine Zerkleinerung zum gewünschten Maßstab zu ermöglichen. Eine gängige Methode ist hier die Oxidation mittels TEMPO-Radikal wie zum Beispiel beschrieben in Besbes et al., Carbohydrate Polymers 84 (2011). Eine weitere Methode beschreibt US 2011/0036522 A1, nämlich die Behandlung des cellulosischen Ausgangsmaterials mit amphoterischen Cellulosederivaten. Hier soll der Vollständigkeit halber auch noch Bakteriencellulose (BC) erwähnt werden. Diese lässt sich bereits als Hydrogel züchten, doch auch dieses Verfahren ist keineswegs einfach und kostengünstig. Neben der aufwändigen Herstellung ist ein weiterer Nachteil, dass bei der Bildung von Filmen aus solchen Cellulosesuspensionen bzw. -gelen teilweise brüchige, spröde Filme entstehen, was deren Anwendung wiederum einschränkt. Auch hierfür sind in der Literatur wieder bereits Lösungsansätze zu finden. So beschreibt DE 10 2008 034 281 A1 die Zugabe von Weichmachern zum Cellulosegel, um somit auch den daraus entstehenden Film flexibler zu machen. Wie der Name schon andeutet, liegt

mikrofibrillierte Cellulose, aber auch alle anderen Arten an Nanocellulose, in faseriger Form vor. Die Herstellung erfolgt dadurch, dass von den bestehenden Fasern Anteile abgeschält werden, nachdem die Bindungen zwischen den Molekülen zuvor geschwächt wurden. Diese faserige Struktur wird in der gesamten Literatur beschrieben und auch aus solchen Cellulose Suspensionen gebildete Formkörper weisen noch eine faserige Feinstruktur auf.

[0003] Cellulose II wurde bereits weiter oben erwähnt. Dabei handelt es um jenen Cellulose Typ, der sich beim Auflösen und erneuten Ausfällen von Cellulose bildet. Der Unterschied zwischen Cellulose I und II liegt in der Kristallstruktur (= Anordnung der Makromoleküle), wobei Cellulose II die thermodynamisch stabilere Struktur ist. Der Vorteil beim Lösen und nachfolgenden Ausfällen von Cellulose liegt darin, dass sich dadurch verschiedene Möglichkeiten zur Formgebung und Modifikation ergeben. Besonders vorteilhaft sind dabei sogenannte Direktlöseverfahren, bei denen die Cellulose ohne vorhergehende chemische Derivatisierung in geeigneten Lösemitteln gelöst wird. Das bekannteste Direktlöseverfahren ist das Lyocell-Verfahren, das wässriges NMMO als Lösungsmittel benutzt. Dieses Verfahren wird auch großtechnisch zur Herstellung von Fasern verwendet. Dem Fachmann sind darüber hinaus noch viele weitere Lösemittel-Systeme bekannt, die sich hierfür eignen, wie zum Beispiel LiCl-DMAc.

[0004] US 2009/0308552 beschreibt auch bereits mikrofibrillierte Cellulose vom Strukturtyp II. Allerdings wurde hier bereits konventionell hergestellte MFC mittels Behandlung mit Natronlauge zu Cellulose II umgesetzt, wodurch natürlich auch die Faserstruktur der suspendierten Partikel erhalten bleibt. WO2009/036480 A1 beschreibt beispielsweise die Herstellung von sphärischen Cellulosepartikeln ausgehend von Cellulose/NMMO-Lösungen. Diese Pulver liegen allerdings trocken vor und ergeben auch beim erneuten Suspendieren in Wasser nur eingeschränkt Gele. Vor allem führt ein Eintrocknen solcher Suspensionen nicht zum gewünschten geschlossenen Film, sondern zu brüchigen körnigen Schichten.

AUFGABENSTELLUNG:

[0005] Gegenüber diesem Stand der Technik bestand die Aufgabe, neuartige Cellulosesuspensionen bzw. -gele mit neuartigen Eigenschaften zu entwickeln, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung zur Verfügung zu stellen, das sich im Vergleich zu bereits bestehenden Verfahren durch einen vereinfachten Herstellungsprozess auszeichnet. Gleichzeitig sollten sich aber die Eigenschaften des Gels bzw. der Cellulosesuspension über weite Bereiche variieren lassen und es sollten sich daraus Filme bzw. Beschichtungen mit verbesserten Eigenschaften, wie etwa höherer Flexibilität, herstellen lassen. Auch sollten die Suspensionen für verschiedene Anwendungen geeignet sein.

LÖSUNG:

[0006] Die erfindungsgemäße Lösung der oben angeführten Fragestellung wurde erreicht durch Auflösen von Cellulose in einem Direktlösemittel, nachfolgendes Wiederausfällen der Cellulose und anschließende entsprechende Aufarbeitung. Diese Aufarbeitung ist bevorzugt so gewählt, dass sie in einem einzigen Schritt mit einfachen Aggregaten erfolgen kann. Durch Variation der Prozessparameter können die Eigenschaften der Suspension bzw. des Gels an unterschiedliche Anforderungen angepasst werden. Die entstehende Cellulosesuspension unterscheidet sich von den bereits bekannten Materialien (wie etwa MFC) dadurch, dass die darin enthaltenen Cellulosepartikel keine rein faserige Form aufweisen, sondern großteils isotrop sind. Außerdem sind diese (isotropen) Partikel hochgradig porös und gequollen und bilden ein loses Netzwerk aus. Im Folgenden sind das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionen und die Weiterverarbeitung der erhaltenen Materialien (z.B. zu Filmen) im Detail und anhand von Beispielen beschrieben.

[0007] Gegenstand der Erfindung ist eine neuartige Cellulosesuspension, worin die Cellulosepartikel im Strukturtyp II vorliegen. Entgegen dem bekannten Stand der Technik liegt die Cellulose nicht nur in Form von feinsten Fasern vor, sondern als großteils isotrope Partikel mit nur geringem L/D-Verhältnis. Weiters sind die in der Suspension enthaltenen Partikel hochporös

und stark gequollen. Die feinen Primärpartikel bilden untereinander netzwerkartige Strukturen aus. Durch die hohe Wasserbindungskapazität der Cellulosepartikel ist die Suspension bereits bei geringem Feststoffgehalt hochviskos und bildet ein homogenes Gel.

[0008] Insbesondere ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Cellulosesuspension, enthaltend 0,01 bis 20 Gew. %, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew. % Cellulose, wobei das cellulose Material während seiner Herstellung niemals getrocknet wurde.

[0009] Das cellulose Material kann 1 bis 200 Gew.%, bezogen auf die Cellulosemenge, inkorporierte Zusatzstoffe, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Pigmente, Titanoxide, insbesondere unterstöchiometrisches Titandioxid, Bariumsulfat, Ionenaustauscher, Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Aktivkohle, polymere Superabsorber, Cellulosederivate, andere Biopolymere (wie Chitosan oder Stärke) und Flammenschutzmittel enthalten.

[0010] In einer weiteren Ausführung kann das cellulose Material auch über 200 Gew. % bis zu 1000 Gew. % Zusatzstoffe enthalten. Das cellulose Material wirkt in einer solchen Ausführungsform als Bindemittel oder Trägersubstanz.

[0011] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Material, gebildet aus dem erfindungsgemäßen Cellulosegel und Zusatzstoffen in einer Menge von 200 bis 1000 Gew.% bezogen auf die Cellulosemenge, wobei die Cellulose als Bindemittel oder Trägersubstanz wirkt.

[0012] Die Erfindung besteht weiters in einem Verfahren zur Herstellung der bereits beschriebenen Cellulosesuspension ausgehend von einer Lösung von underivatisierter Cellulose mittels Direktlöseverfahren. Die Cellulosekonzentration in der Lösung wird dabei so gewählt, dass der Zusammenhalt zwischen den Celluloseketten so sehr geschwächt ist, dass die nachfolgende Zerkleinerung mit wenig Aufwand vorgenommen werden kann.

[0013] Bevorzugt enthält das verwendete Lösemittel(system) eine organische Substanz, hier wiederum bevorzugt gewählt aus der Gruppe Aminoxide, insbesondere N-Methylmorpholin-N-Oxid. Ebenfalls bevorzugt enthält das Lösemittelsystem einen bestimmten Anteil Wasser. Solche Zusammensetzungen sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt.

[0014] Dazu wird eine Cellulose mit niedriger Cellulosekonzentration in einem geeigneten Lösemittel gelöst, Die Cellulosekonzentration soll dabei deutlich unter der (vom jeweiligen Lösemittelsystem abhängigen) maximal löslichen Konzentration liegen. Damit wird gewährleistet, dass die Cellulosemoleküle genügend separiert sind, um später zum erfindungsgemäßen Gel verarbeitet werden zu können. Bereits in die Celluloselösung können geeignete Additive (siehe oben) eingebracht werden. Die Celluloselösung wird nun regeneriert durch Einbringen in ein geeignetes Regenerationsmedium - bei NMMO z. B. Wasser oder ein Wasser/NMMO Gemisch. Dabei wird die Cellulose bereits grob zerkleinert, entweder einfach durch ein Rührwerk oder durch geeignete Aggregate (z. B. Granulator). Mittels geeigneter Waschschriffe wird das Lösungsmittel entfernt. Dies kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen. Nach diesem Schritt liegt die Cellulose in der Form von feuchtem „Granulat“ in Wasser vor.

[0015] Eine andere Möglichkeit, um zu diesem Vorläufer für die erfindungsgemäße Cellulosesuspension zu gelangen, besteht darin, die Lösung frei fließend unter ihre Erstarrungstemperatur abzukühlen und die erstarrte Celluloselösung zu einem Granulat zu zerkleinern. Anschließend wird das Lösungsmittel ausgewaschen und man erhält wieder ein hoch gequollenes Cellulosegranulat in Wasser.

[0016] Wichtig ist, dass das ausgewaschene, niemals getrocknete Granulat ab dieser Stufe nicht zu stark getrocknet wird, was ein Kollabieren der Struktur zu Folge hätte und somit keine erfindungsgemäße Suspension mehr ergibt. Zu einfacheren Handhabung kann zwar ein Teil des Wassers entfernt werden, aber das cellulose Material soll stets eine Feuchte von mindestens 50 %, bevorzugt von mindestens 100 % und besonders bevorzugt von mindestens 150 % aufweisen.

[0017] Das feuchte Cellulosegranulat wird in einem Zerkleinerungsschritt, bevorzugt einer Nassmahlung, zu einer Suspension vermahlen. Diese Suspension, sowie die Vorgängermaterialien (erstarrte Celluloselösung, das Granulat vor und nach dem Auswaschen) sollen für die Zwecke der vorliegenden Erfindung auch als „cellulosches Material“ bezeichnet werden.

[0018] Die Zerkleinerung des Ausgangsmaterials zur finalen Suspension erfolgt bevorzugt im Kreislauf, wobei der Cellulosegehalt im Bereich zwischen 0,1w% und 20w% liegt. Auch während der Zerkleinerung können der Cellulosesuspension noch Zusatzstoffe zugesetzt werden. Die Zerkleinerung erfolgt mit geeigneten Aggregaten wie Konusmühlen, Refinern oder auch Mahlkörpermühlen.

[0019] Dieser finale Zerkleinerungsschritt eignet sich ebenfalls zum Einbringen von Zusatzstoffen. Hier können auch solche Additive eingebracht werden, die beispielsweise in der zu Beginn vorliegenden Celluloselösung nicht stabil sind. Die Zusatzstoffe können einfach in den Zerkleinerungsprozess eingebracht werden und werden so homogen in der Suspension verteilt.

[0020] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der Cellulosesuspension zur Herstellung von Celluloseschichten.

[0021] Die Celluloseschichten sind in einer bevorzugten Ausführungsform Folien oder Beschichtungen anderer Körper.

[0022] Die Beschichtungen können geschlossene, beispielsweise Verpackungsfolien oder Lebensmittelbeschichtungen oder lückenhafte Beschichtungen, beispielsweise Bindemittel für Nonwovens oder andere Materialien sein, wobei die Haftwirkung durch Eintrocknen und Ausbildung von Wasserstoffbrücken erzielt wird.

[0023] Bevorzugt liegt bei einer solchen Verwendung der erfindungsgemäßen Cellulosesuspension das andere Material in einem Anteil von 200 bis 1000 Gew.-%, bezogen auf die Cellulosemenge, vor.

[0024] Speziell bei Nonwovens oder ähnlichen offenen Strukturen kann die erfindungsgemäße Cellulosesuspension so appliziert werden, dass die gesamte Struktur von der Cellulosesuspension durchdrungen und nicht nur oberflächlich beschichtet wird. Dadurch kommt es nochmals zu einer deutlichen Steigerung der Festigkeit des entstehenden Verbundmaterials gegenüber der ursprünglichen Struktur.

[0025] Wenn mit der erfindungsgemäßen Cellulosesuspension geschlossene Schichten gebildet werden, so wirken diese aufgrund ihrer dichten, geschlossenen Struktur als Barrierschichten. Beispielsweise ist allgemein bekannt, dass Cellulosefilme nur eine sehr geringe Durchlässigkeit gegenüber Sauerstoff aufweisen. Die Celluloseschichten können durch Sprühen, Rakeln oder Streichen und/oder durch Verdampfen der wässrigen Phase und/oder noch zusätzliche Operationen, wie Erhitzen oder Pressen, insbesondere zur Filmbildung, gebildet werden.

[0026] Neben der Herstellung von Filmen bzw. Beschichtungen ist auch die Herstellung von anderen Formkörpern aus der erfindungsgemäßen Cellulosesuspension möglich, etwa durch Extrusion oder auch durch die Verwendung von geeigneten Formen. Hierzu ist es von Vorteil, die Cellulosesuspension möglichst hochkonzentriert zu verwenden bzw. ihr geeignete Additive zuzusetzen.

[0027] Die Cellulosesuspension kann auch als Viskositätsmodifizier eingesetzt werden. Die hochgequollenen Cellulosepartikel binden eine große Menge Flüssigkeit und wirken somit verdickend. In Abhängigkeit von den Herstellungsparametern lässt sich die gebundene Wassermenge und somit der Verdickungseffekt einstellen.

[0028] Durch Zugabe von Zusatzstoffen während den unterschiedlichen Stufen der Herstellung können noch weitere Funktionalitäten in die Cellulosesuspension eingebracht werden. Es lassen sich so auch Hybridmaterialien herstellen.

[0029] Ebenso kann die Cellulosesuspension als Ausgangsmaterial zur Herstellung von getrocknetem Cellulosepulver verwendet werden.

[0030] Je nach Lösemittel bzw. Lösemittel-System variiert die Menge an Cellulose, die dabei aufgelöst werden kann. Auch andere Parameter der Verfahrensführung wie Temperatur oder auch die eingesetzte Cellulose selbst (Reinheit oder Polymerisationsgrad) beeinflussen diesen Wert. Normalerweise wird in großtechnologischen Verfahren aus Gründen der Wirtschaftlichkeit versucht, möglichst viel Cellulose zu lösen. Die gelöste Cellulose kann nun wieder gefällt und dabei in verschiedene Formen wie etwa Fasern oder Folien gebracht werden.

[0031] Für die vorliegende Erfindung wird die Cellulose allerdings möglichst ohne Verzug oder Scherung gefällt, damit sich keine oder nur wenige faserige Strukturen ausbilden können. Wie das genau geht, ist in WO2009/036480 A1 beschrieben. Die Cellulose wird zerkleinert und von Lösungsmittel gereinigt und liegt danach als Granulat vor. Wichtig dabei ist, dass das Cellulosegranulat nicht getrocknet wird, sondern stets mit genügend Wasser umgeben ist, also in sogenannter „niemals getrockneter“ Form vorliegt. Das Lösen und anschließende Ausfällen der Cellulose stellen die ersten Schritte zur Herstellung der erfindungsgemäßen Cellulosesuspension dar.

[0032] Der nächste Schritt ist die Zerkleinerung des niemals getrockneten Granulats in einem geeigneten Nassverfahren. Geeignete, handelsübliche Zerkleinerungsaggregate sind zum Beispiel Refiner, Konusmühlen oder Ultra-Turrax, aber auch andere Geräte oder Verfahren sind grundsätzlich möglich. So können auch Aggregate mit sehr hohem Energieeintrag wie Rührwerkskugelmühlen oder Hochdruckhomogenisatoren verwendet werden. Um das cellulosische Material mit diesen Geräten verarbeiten zu können, ist aber normalerweise eine Vorzerkleinerung notwendig. Gegebenenfalls kann die Zerkleinerung der Cellulose auch durch eine entsprechende Vorbehandlung beschleunigt werden - z.B. enzymatisch oder chemisch (Säure, etc.). Die Zerkleinerung kann entweder in einem kontinuierlichen Durchlaufschritt erfolgen oder auch, indem das entsprechende Aggregat für eine geeignete Zeitdauer im Kreislauf betrieben wird. Im Verlauf dieses Aufarbeitungsschritts wird das Cellulosegranulat zerkleinert, wodurch die Suspension eindickt und eine gelartige Masse entsteht.

[0033] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass die Struktur einer Cellulosesuspension deutlich von der Beschaffenheit des verwendeten Ausgangsmaterials (Cellulosegranulat), und diese wiederum von der Cellulosekonzentration in der Lösung vor dem Bilden des Granulates abhängt. Bei einer Cellulosekonzentration oberhalb einer „Übergangskonzentration“ in der Lösung vor dem Regenerieren erhält man durch das erfindungsgemäße Verfahren eine Suspension, die aus in einem Lichtmikroskop makroskopisch feststellbaren Partikeln besteht. Diese Suspension ist auch dadurch gekennzeichnet, dass sie im Vergleich zu einer Suspension, die aus einer Lösung unterhalb der „Übergangskonzentration“ gebildet wurde, ein deutlich geringeres Wasserrückhaltevermögen aufweist. Auch ist sie nicht so viskos und sedimentiert bei geringeren Konzentrationen. Bei einer Cellulosekonzentration unterhalb der „Übergangskonzentration“ erhält man durch das erfindungsgemäße Verfahren dagegen eine Suspension, in der makroskopisch keine Partikel mehr feststellbar sind. Das bedeutet, dass die Struktur der Einzelpartikel in einem Lichtmikroskop nicht mehr ausreichend aufgelöst werden kann - die Suspension erscheint als großteils homogen. Lichtstreuung eignet sich hingegen nicht zur Bestimmung der Partikelgröße. Da die Primärpartikel auch netzwerkartige Strukturen ausbilden, werden bei Lichtstremessungen deutlich größere Partikel vorgetäuscht, die aber unter dem Mikroskop nicht gefunden werden. Solche Suspensionen sind sehr gleichmäßig und fühlen sich z. B. beim Zerreiben zwischen den Fingern „glatt“ an und es findet auch bei geringen Cellulosekonzentrationen keine Sedimentation statt.

[0034] Gemeinsam ist den gebildeten Cellulosesuspensionen, dass sie hochviskos sind und ein gelartiges Erscheinungsbild haben. Die aus höher konzentrierter Lösung hergestellten Suspensionen benötigen jedoch einen höheren Feststoffanteil, um tatsächlich zu einer gelartigen Struktur zu kommen. Bei geringerem Feststoffanteil kommt es noch zu einer Sedimentation der Cellulosepartikel und es bildet sich ein Überstand an Wasser. Erst wenn genügend Wasser durch die Partikel gebunden ist (ab ~10% Cellulose), bildet sich eine einheitliche Suspension, die auch nicht mehr sedimentiert. Im Gegensatz dazu genügt bei Suspensionen aus verdünnter Lösung bereits ein deutlich geringerer Feststoffgehalt, um ein hochviskoses Gel zu erhalten

Bereits bei Feststoffgehalten unter 2 Gew.% kommt es zu keiner Auftrennung mehr, da der Wasserbedarf der feinen Cellulosestrukturen entsprechend hoch ist.

[0035] Je nach Anwendung kann nun der Einsatz von unterschiedlich gestalteten Cellulosesuspensionen von Vorteil sein. Allgemein eignen sie sich zur Strukturbildung bzw. Einstellen der Viskosität in wässrigen Systemen, wobei je nach System mehr oder weniger Cellulose im System vorhanden ist. Solche Struktur- bzw. Viskositätseinstellungen bei gleichzeitiger Rückhaltung von größeren Mengen Wasser sind zum Beispiel im Bereich Lebensmittel oder auch Kosmetik von Interesse. Auch können hier zusätzliche Substanzen über die Cellulosegele als Träger eingebracht werden. Ein weiteres Gebiet, in dem die hohe Wasserrückhaltefähigkeit in Kombination mit dem Viskositätseffekt Vorteile bringen kann, findet sich im Bereich der Bauanwendungen. So sollen manche Mörteltypen, wie beispielsweise Dünnbettmörtel oder Putzmörtel, die Feuchtigkeit nicht zu schnell an die Umgebung abgeben, um ein rissfreies Aushärten des Mörtels zu ermöglichen. Weiters ist für diese Mörtel wichtig, dass sie aufgrund ihrer rheologischen Beschaffenheit ein optimales, gleichmäßiges Aufstreichverhalten zeigen.

[0036] Weitere mögliche Einsatzgebiete für die Cellulosesuspensionen sind solche als Bindemittel wie aus Fig. 3 gut ersichtlich. Die Suspensionen können so eingestellt werden, dass sie sich noch gut applizieren lassen (wie etwa durch Sprühen) - z. B. flüssig genug, um auch in Zwischenräume einzudringen. Beim Trocknen bilden sich zwischen den feinen Cellulosestrukturen und dem geeigneten Substrat vermutlich Wasserstoffbrückenbindungen aus und sorgen so für einen gewissen Zusammenhalt. Durch diese „Klebewirkung“ kann auch die Festigkeit von Materialien wie zum Beispiel Karton oder Papier erhöht werden. Gleichzeitig wird die Dichte gesteigert und somit die Durchlässigkeit gesenkt. Es entsteht eine Barrierefunktionalität. Je nach Art der Applikation lassen sich diese Effekte gezielt steuern wie in Beispiel 3 verdeutlicht. Neben Karton oder Papier können beispielsweise auch Vliese oder andere Nonwovens verfestigt werden.

[0037] Da die Cellulose sehr fein verteilt vorliegt, neigen die Suspensionen beim Eintrocknen zur Filmbildung. Dieses Verhalten wurde bereits bei der im obigen Beispiel beschriebenen Beschichtung eines Zellstoffblattes genutzt. In diesem Fall ist die Beschichtung fest mit der (chemisch gleichartigen) Unterlage verbunden. Durch geeignete Verfahren lassen sich die Filme aber auch derart herstellen, dass sie separiert vorliegen. Das wird anhand des Beispiels 4 verdeutlicht.

[0038] Wie ausgeführt lassen sich aus den erfindungsgemäßen Cellulosesuspensionen Filme und Beschichtungen bilden, die ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung sind. Die Filme unterscheiden sich deutlich voneinander, je nachdem aus welcher Suspension sie gebildet werden. So sind die Filme aus einer Suspension aus höher konzentrierter Spinnmasse nicht transparent und weisen noch eine deutlich erkennbare Strukturierung auf. Aber im Vergleich zu Strukturen, die aus faserigen Cellulosematerialien vergleichbarer Größe gebildet werden, sind diese Filme eher folienartig und nicht papierartig.

[0039] Dieser folienartige Charakter ist bei Filmen aus Suspensionen aus verdünnter Spinnmasse noch deutlich stärker ausgeprägt. Bereits einfaches Eintrocknen ohne Zusatz von Additiven führt hier zu transparenten Filmen, die auch leichter mechanischer Beanspruchung standhalten, da sie nicht zu spröde sind. Wie in Beispiel 4 gezeigt, sind diese Filme sehr gleichmäßig und kompakt. Es entsteht also eine Cellulosefolie, die teilweise mit bekannten, extrudierten Cellulosefolien vergleichbar ist. Durch Zugabe von Additiven zur Cellulosesuspension in unterschiedlichen Stufen der Herstellung wie bereits beschrieben lassen sich natürlich auch die Eigenschaften der gebildeten Filme beeinflussen. Speziell zum Zweck der Filmbildung können den Cellulosesuspensionen noch Nassfestmittel oder Weichmacher zugeben werden; auch eine Vernetzung der Cellulosemoleküle im Film ist möglich. Dadurch, dass sich dieser Film aber aus Suspension bildet und somit etwa über Sprühen oder Streichen aufgebracht werden kann, ergeben sich etliche neue Anwendungsgebiete - so sind zum Beispiel „Lacke“ oder ähnliche Beschichtungen verschiedener Materialien auf Basis Cellulose als Binder möglich.

[0040] Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Cellulosesuspensionen ist die Möglichkeit, sie zu Schichten zu versprühen. Anwendungen für solche gesprühte Schichten sind zum Beispiel Folien für die Landwirtschaft, die nach Verwendung einfach in den Boden eingearbeitet werden können. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit wäre der Einsatz als Sprühpflaster oder -Verband. Hierzu würde sich auch eine Kombination aus Cellulose und Chitosan (für eine verbesserte Wundheilung) gut eignen.

[0041] Die Suspension lässt sich auch auf Lebensmittel wie Obst und Gemüse aufbringen, wobei der Film, der sich direkt auf der Oberfläche bildet, wie eine Frischhaltefolie wirkt. Wasserdampf kann nämlich durch den Cellulosefilm diffundieren, während er für Sauerstoff eine Barriere darstellt. In ähnlicher Weise lassen sich beispielsweise die Schnittflächen von geeigneten Lebensmitteln behandeln.

[0042] Wie soeben beschrieben bilden die erfindungsgemäßen Cellulosesuspensionen beim Eintrocknen bevorzugt kompakte filmartige Strukturen. Dies geschieht aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den vorliegenden Cellulosestrukturen. Diese Tendenz zur Bildung von kompakten Schichten ist auf Grund der Feinheit dieser Strukturen so stark ausgeprägt, dass eine einfache Trocknung der erfindungsgemäßen Suspensionen bzw. Gele, um separierte Partikel zu erhalten, nicht möglich ist. Es gibt jedoch Methoden, die eine Trocknung solcher Materialien erlauben, wie zum Beispiel Gefriertrocknung oder Sprühtrocknung. Die Sprühtrocknung eignet sich auch, um unterschiedlichste Partikelstrukturen zu erzeugen. So sind neben einzelnen kompakten Partikeln auch Aggregate bzw. Agglomerate möglich. Auch bietet die Sprühtrocknung die Möglichkeit zur Herstellung von Hybridpartikeln. Die Additive können bereits in der Herstellung in die Cellulosesuspension eingebracht werden (wie oben erläutert) oder erst beim Sprühprozess zudosiert werden. Auch ein Austausch der wässrigen Phase gegen ein apolares Lösungsmittel ermöglicht die Trocknung, da hier die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen beim Entfernen des Lösungsmittels verringert wird. Bei Wahl eines geeigneten Lösungsmittels kann anschließend auch mit superkritischem CO₂ getrocknet werden. Dadurch bleiben nicht nur die Partikel separiert, sondern auch die innere Oberfläche bleibt erhalten und es entstehen sogenannte Aerogele.

[0043] Eine weitere Möglichkeit, um redispergierbare Partikel zu erhalten, die erneut Gele bilden, ist die Verwendung von geeigneten Schutzkolloiden beim Trocknen. Es entstehen dabei Agglomerate, die deutlich größer sind als die ursprünglichen Primärpartikel. Da eine zu starke Bindung zwischen den Cellulosepartikeln durch die Schutzkolloide verhindert wird, sind sie wieder redispergierbar. Je nach Anwendung können solche größeren Agglomerate von Vorteil sein - z. B. da sich größere Partikel generell leichter dosieren lassen als sehr feine Partikel.

[0044] Abschließend werden nun noch einige Beispiele für den Einsatz der erfindungsgemäßen Cellulosesuspensionen angeführt. Durch Beschichten bzw. Inkorporation von Textilien bzw. Nonwovens aus synthetischen Fasern mit den Cellulosesuspensionen kann deren Hydrophilie verbessert werden. Im Vergleich zu cellulosischen Fasern (wie Baumwolle oder auch Regeneratfasern) können Kunstfasern kaum oder nur wenig Wasser aufnehmen. Für bestimmte Anwendungen ist eine hydrophile Ausrüstung von Synthefasern daher von Vorteil. Erfolgt diese durch die erfindungsgemäßen Cellulosegele, so ergibt sich zusätzlich ein angenehmerer Griff. In letzter Zeit werden in der Literatur vermehrt Nanomaterialien zur Kunststoffverstärkung beschrieben, darunter auch sehr feine Cellulosepartikel. Ein Beispiel hierfür findet sich in Qu et al., BioResources 5 (2010). Auch dafür eignen sich die erfindungsgemäßen Cellulosesuspensionen. Dabei können sowohl die ursprünglichen Suspensionen als auch die getrockneten Partikel eingesetzt werden.

BEISPIELE:

[0045] Die Erfindung soll nun anhand von Beispielen erläutert werden. Diese sind als mögliche Ausführungsformen der Erfindung zu verstehen. Keineswegs ist die Erfindung auf den Umfang dieser Beispiele eingeschränkt.

[0046] Beispiel 1:

[0047] Aus einer gemäß dem bekannten Stand der Technik hergestellten NMMO-Spinmasse mit einem Cellulosegehalt von 13 Gew.-% wurde ein Cellulosegranulat hergestellt. Das niemals getrocknete Granulat wurde in Wasser suspendiert und mit einer Konusmühle IKA MK 2000/4 (IKA Werke, Staufen) zerkleinert. Die Mahlung erfolgte dabei im Kreislauf mit einer Drehzahl von 12.000rpm bei minimalem Spalt (150µm) für 90 Minuten. Die zu vermahlende Cellulosesuspension enthielt in einem Versuch 4 Gew.-% Cellulose und in einem weiteren Versuch 9 Gew.-% Cellulose. Bis 4 Gew.-% Cellulosegehalt reichte die Eigenpumpleistung der Mühle aus. Darüber hinaus musste zur Aufrechterhaltung des Kreislaufstroms eine externe Pumpe verwendet werden, da die Viskosität der Suspension wesentlich höher war. Während fortschreitender Mahldauer dickte die Suspension ein und bildete eine viskose, gelartige Masse. Beim Verreiben zwischen den Fingern waren jedoch noch deutlich Partikel spürbar. Auch unter einem optischen Mikroskop (Olympus BX 51) waren noch eindeutig Partikel sichtbar - siehe Fig. 1. Eine Partikelgrößenmessung mittels Laserbeugung (Gerät Sympatec Helos) ergab eine mittlere Partikelgröße $x_{50} = 218\mu\text{m}$ ($x_{90} = 594\mu\text{m}$). Zusätzlich wurde das Wasserrückhaltevermögen (WRV) der Cellulosepartikel bestimmt. Dazu wurde eine definierte Menge Suspension in spezielle Zentrifugengläser (mit Ablauf für das Wasser) eingebracht. Danach wurde 15 Minuten bei 3000rpm abgeschleudert und die feuchte Cellulose im Anschluss sofort gewogen. Die feuchte Cellulose wurde 4h lang bei 105°C getrocknet und danach das Trockengewicht bestimmt. Die Berechnung des WRV erfolgte nach folgender Formel:

[0048] $\text{WRV}[\%] = (m_f - m_t) / m_t \cdot 100$ (m_f = Masse feucht, m_t = Masse trocken)

[0049] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

[0050] Beispiel 2:

[0051] Auch hier wurde wieder niemals getrocknetes Cellulosegranulat aus NMMO-Lösungen mittels einer IKA MK 2000/4 Konusmühle vermahlen. Die Vermahlung erfolgte wieder bei kleinstem Mahlspalt (150µm) für 90 Minuten bei 12.000rpm im Kreislauf. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde aber keine Spinnmasse mit 13 Gew.-% als Ausgangsmaterial verwendet, sondern Lösungen mit geringeren Cellulosekonzentrationen. Die verwendeten Cellulosekonzentrationen waren 5 Gew.-%, 3 Gew.-% und 2 Gew.-%. Bei der Verarbeitung von Granulat aus einer 5 Gew.-%igen Lösung war das Ergebnis vergleichbar dem im Beispiel 1 beschriebenen. Die hochviskose Suspension enthielt noch deutlich spürbare Partikel, die unter dem Mikroskop (Olympus BX 51) und mittels Laserbeugung ($x_{50} = 65\mu\text{m}$, $x_{90} = 180\mu\text{m}$) nachweisbar waren. Überraschenderweise wurden bei den Gelen, die durch Mahlung aus 2 Gew.-%iger und 3 Gew.-%iger Lösung hergestellt wurden, keine Partikel mehr gefunden. Unter einem optischen Mikroskop konnten keine Partikel mehr aufgelöst werden. Um einen Eindruck von den vorhandenen Strukturen zu bekommen, wurde ein Tropfen der Suspension aus der 2 Gew.-%igen Celluloselösung auf einen Probenträger für das Elektronenmikroskop gegeben und anschließend in flüssigen Stickstoff eingefroren. Danach wurde die Probe evakuiert und mit Gold bedampft. Die Aufnahme erfolgte mit einem Elektronenmikroskop Hitachi S-4000 bei 10 kV Beschleunigungsspannung, Fig. 2 zeigt eine solche Aufnahme. Auch von diesen Suspensionen wurde das WRV bestimmt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 zu finden.

[0052] Tabelle 1: Eigenschaften der Gele aus Beispiel 1 und 2

Ausgangsmaterial	Cellulosegehalt in der Suspension [Gew.-%]	WRV [%]
Spinnmasse 13 Gew.% Cellulose	4,5	215
Spinnmasse 5 Gew.% Cellulose	3	575
Spinnmasse 3 Gew.% Cellulose	2,3	735
Spinnmasse 2 Gew.% Cellulose	1,8	850

[0053] Beispiel 3

[0054] Es wurde der Einfluss der bereits in den obigen Beispielen beschriebenen Aufarbeitung auf unterschiedliche Substrate untersucht, insbesondere, ob sich auch daraus erfindungsgemäße Suspensionen herstellen lassen. Verwendet wurden folgende Ausgangsmaterialien:

- niemals getrocknetes Cellulosegranulat aus Spinnmasse mit 13% Cellulose
- niemals getrocknetes Cellulosegranulat aus Spinnmasse mit 2% Cellulose
- niemals getrocknete 30dtex Tencel-Bändchenfasern
- Blattzellstoff (Saiccor), in Wasser aufgeschlagen

[0055] Als erstes wurde der Zellstoff mittels IKA MK 2000/10 vermahlen um die Mahlparameter zu ermitteln. Der Cellulosegehalt bei der Vermahlung lag bei 2w% und die Mahldauer wieder bei 60 Minuten. Der Mahlpalt konnte allerdings nicht auf das Minimum eingestellt werden, sondern musste bei 250µm belassen werden. Die restlichen drei Materialien wurden mit den identischen Einstellungen vermahlen.

[0056] Bereits optisch waren die erhaltenen Materialien sehr unterschiedlich. Die Vermahlung der feuchten Cellulosegranulate führte zu den bereits oben beschriebenen Suspensionen. Die Suspensionen aus Fasern und Zellstoff unterschieden sich davon deutlich: Bei beiden waren deutlich faserige Strukturen zu erkennen, die teilweise auch zu Klumpen verknäult waren. Nach der bereits oben beschriebenen Methode wurde das WRV der vier Suspensionen bestimmt - die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

[0057] Tabelle 2: Eigenschaften der Suspensionen aus Beispiel 3

Ausgangsmaterial	WRV [%]
Spinnmasse 13 Gew.% Cellulose	255
Spinnmasse 2 Gew.% Cellulose	860
Bändchenfaser 30dtex	270
Zellstoff Saiccor	180

[0058] Beispiel 4:

[0059] Jeweils 6g eines Langfaserzellstoffes wurden aufgeschlagen und daraus Blätter gebildet. Bei einem Teil dieser Blätter wurden 5 Gew.-% des Zellstoffs durch eine - bezogen auf die enthaltene Cellulose - gleichgroße Menge der aus 2 Gew.-%iger Spinnmasse hergestellte Suspension aus Beispiel 2 ersetzt und daraus ebenfalls Blätter gebildet. Ein weiterer Teil der reinen Zellstoffblätter wurde nach dem Trocknen ebenfalls mit der Cellulosesuspension aus Beispiel 2 durch Aufrakeln beschichtet. An den luftgetrockneten Blättern wurden sowohl die Festigkeit (mittels Zwick Roell 1120) als auch die Luftdurchlässigkeit (nach DIN EN 9237) gemessen. Es wurden hier jeweils 5 Messungen durchgeführt und die Mittelwerte gebildet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Von den Blättern wurden ergänzend Elektronenmikroskopie-Aufnahmen gemacht (Hitachi S-4000 mit 10 kV Beschleunigungsspannung). Fig. 3 zeigt eine Übersicht über das Blatt mit zugegebener Suspension und Fig. 4 das beschichtete Blatt (Übergang von beschichtetem zu unbeschichtetem Bereich).

[0060] Beispiel 5:

[0061] Die Suspension aus Beispiel 2, hergestellt aus 2 Gew.-%iger Spinnmasse, wurde mittels eines Rakels auf verschiedene Untergründe aufgebracht: Glas, PP, PTFE und Papier. Danach wurde die Suspension an Luft trocknen gelassen - es bildeten sich dabei folgende Filme:

- Glas: Hier ergab sich ein transparenter homogener Film über die gesamte Fläche. Allerdings konnte der Film nicht von der Glasoberfläche abgelöst werden ohne ihn vollständig zu zerstören.
- PP: Auch hier entstand beim Eintrocknen ein transparenter homogener Film, der allerdings teilweise am Rand eingerissen und aufgewellt war (dickere Stellen). Ausgehend von diesen Stellen ließen sich kleine Stückchen (einige cm²) des Filmes abziehen. Aber auch hier konnte kein vollständiger separierter Film erhalten werden.
- PTFE: Der Film hatte hier eine vergleichbare Gestalt wie oben beschrieben auf PP. Allerdings ließ sich der Film hier vorsichtig von der Unterlage abziehen und konnte weiter untersucht werden.
- Papier: Hier ergab sich eine durchgängige homogene Beschichtung, die fest mit dem Untergrund verbunden war (wie bereits in Beispiel 3 auf dem Zellstoffblatt). Im Vergleich zum unbeschichteten Papier war das beschichtete glatter und zeigte einen höheren Glanz.

[0062] Mittels optischem Mikroskop (Olympus BX 51 ausgestattet mit einer Digitalkamera) wurde die Dicke des vom PTFE-Untergrund abgezogenen Films mit etwa 13µm bestimmt. Der Film selbst erschien im optischen Mikroskop völlig homogen und es konnten auch keine Strukturen aufgelöst werden. Deshalb wurde der Film zusätzlich mittels Elektronenmikroskop betrachtet (Hitachi S-4000 mit 10 kV Beschleunigungsspannung). Fig. 5 zeigt eine solche Aufnahme. Der Film ist sehr einheitlich und weist nur minimale Unregelmäßigkeiten auf.

[0063] Tabelle 3: Eigenschaften der Schichten aus Beispiel 3 und 4

Probe	Dehnung [%]	Arbeitsaufnahmevermögen [J/m ²]	Reißlänge [m]	Luftdurchlässigkeit [l/m ² s]
Langfaserzellstoff	1,45	8,9	338	26
Langfaserzellstoff + 5 Gew.% Cellulose Gel	1,19	14,1	638	16
Langfaserzellstoff Cellulose Gel aufgerakelt	0,84	7	443	<5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Cellulosegels aus einer Lösung von underivatisierter Cellulose in einer Mischung aus einer organischen Substanz und Wasser, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lösung frei fließend unter ihre Erstarrungstemperatur abgekühlt wird, die erstarrte Celluloselösung zu einem Granulat zerkleinert wird, das Lösungsmittel ausgewaschen wird und das ausgewaschene, niemals getrocknete Granulat in einem zweiten Zerkleinerungsschritt, bevorzugt einer Nassmahlung, zu einer Suspension mit einer Partikelgröße (x_{50}) zwischen 1 und 50 μm vermahlen wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Celluloselösung vor dem Abkühlen eine Cellulosekonzentration aufweist, die unter dem Grenzwert zur Bildung von partikulären Gelen liegt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Celluloselösung vor dem Abkühlen eine Cellulosekonzentration zwischen 0,01 Gew.% und 5 Gew.% aufweist.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Suspension im zweiten Zerkleinerungsschritt einen Cellulosegehalt zwischen 0,5 Gew.-% und 20 Gew.-% aufweist.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Suspension im zweiten Zerkleinerungsschritt im Kreislauf geführt wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das cellulose Material stets eine Feuchte von mindestens 50 %, bevorzugt von mindestens 100 % und besonders bevorzugt von mindestens 150 % aufweist.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei entweder der Celluloselösung vor dem Abkühlen oder dem cellulose Material während eines Zerkleinerungsschrittes 1 bis 200 Gew.-% Zusatzstoffe, bezogen auf die Cellulosemenge, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Pigmente, Titanoxide, insbesondere unterstöchiometrisches Titandioxid, Bariumsulfat, Ionenaustauscher, Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Aktivkohle, polymere Superabsorber und Flammschutzmittel zugegeben werden.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die organische Substanz ein Aminoxid, bevorzugt N-Methylmorpholin-N-Oxid ist.
9. Cellulosegel, hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 8.
10. Cellulosegel, enthaltend 0,01 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% Cellulose, **dadurch gekennzeichnet**, dass das cellulose Material während seiner Herstellung niemals getrocknet wurde.
11. Cellulosegel gemäß Anspruch 10, wobei das cellulose Material 1 bis 200 Gew.-%, bezogen auf die Cellulosemenge, inkorporierte Zusatzstoffe, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Pigmente, Titanoxide, insbesondere unterstöchiometrisches Titandioxid, Bariumsulfat, Ionenaustauscher, Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Aktivkohle, polymere Superabsorber und Flammschutzmittel enthält.
12. Verwendung des Cellulosegels gemäß Anspruch 10 zur Herstellung von Celluloseschichten.
13. Verwendung gemäß Anspruch 12, wobei die Celluloseschichten Folien oder Beschichtungen anderer Körper sind.
14. Verwendung gemäß Anspruch 13, wobei die Beschichtungen geschlossene oder lückenhafte Beschichtungen sind.
15. Verwendung gemäß Anspruch 12, wobei die Celluloseschichten durch Sprühen, Rakeln oder Streichen gebildet werden
16. Verwendung gemäß Anspruch 12, wobei die Celluloseschichten Barriereeigenschaften aufweisen.

17. Verwendung der Cellulosegele gemäß Anspruch 10 als Bindemittel für andere Materialien, wobei die Haftwirkung durch Eintrocknen und Ausbildung von Wasserstoffbrücken erzielt wird.
18. Verwendung der Cellulosegele gemäß Anspruch 17, wobei das andere Material eine Non-wovens-Struktur ist, deren Festigkeit dadurch erhöht wird.
19. Verwendung der Cellulosegele gemäß Anspruch 17, wobei das andere Material in einem Anteil von 200 bis 1000 Gew.-%, bezogen auf die Cellulosemenge, vorliegt.
20. Verwendung des Cellulosegels gemäß Anspruch 10 zur Herstellung von getrocknetem Cellulosepulver.
21. Trockenes Cellulosepulver gemäß Anspruch 20 hergestellt durch Sprühtrocknung.

Hierzu 3 Blatt Zeichnungen

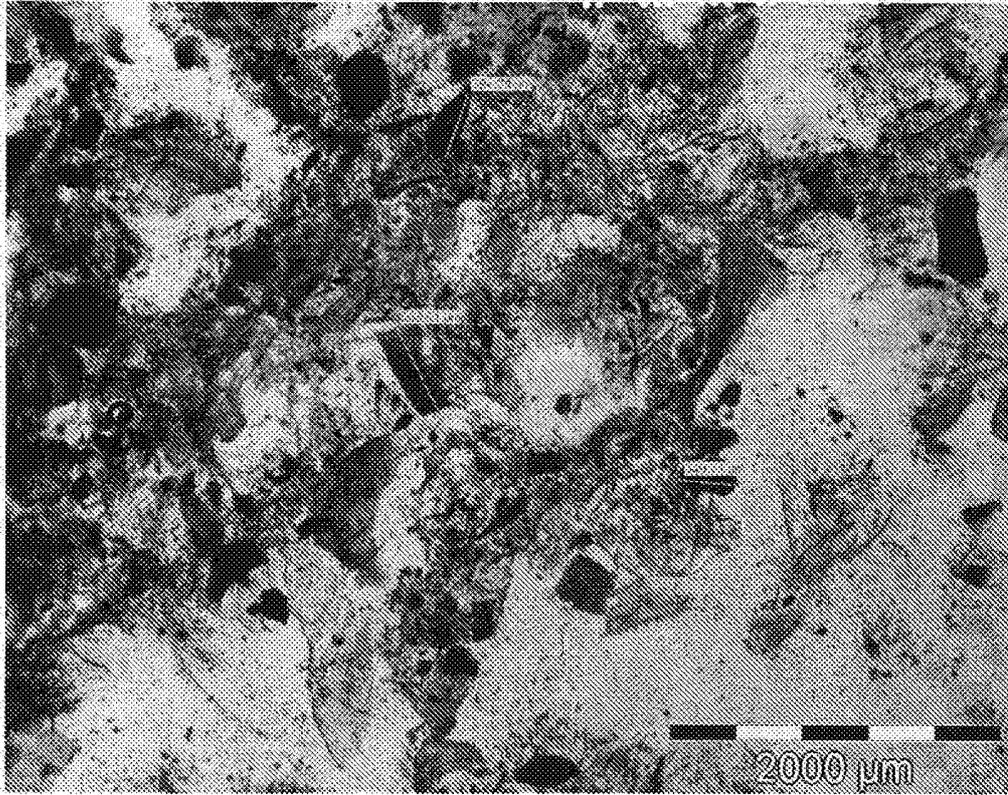


Fig. 1

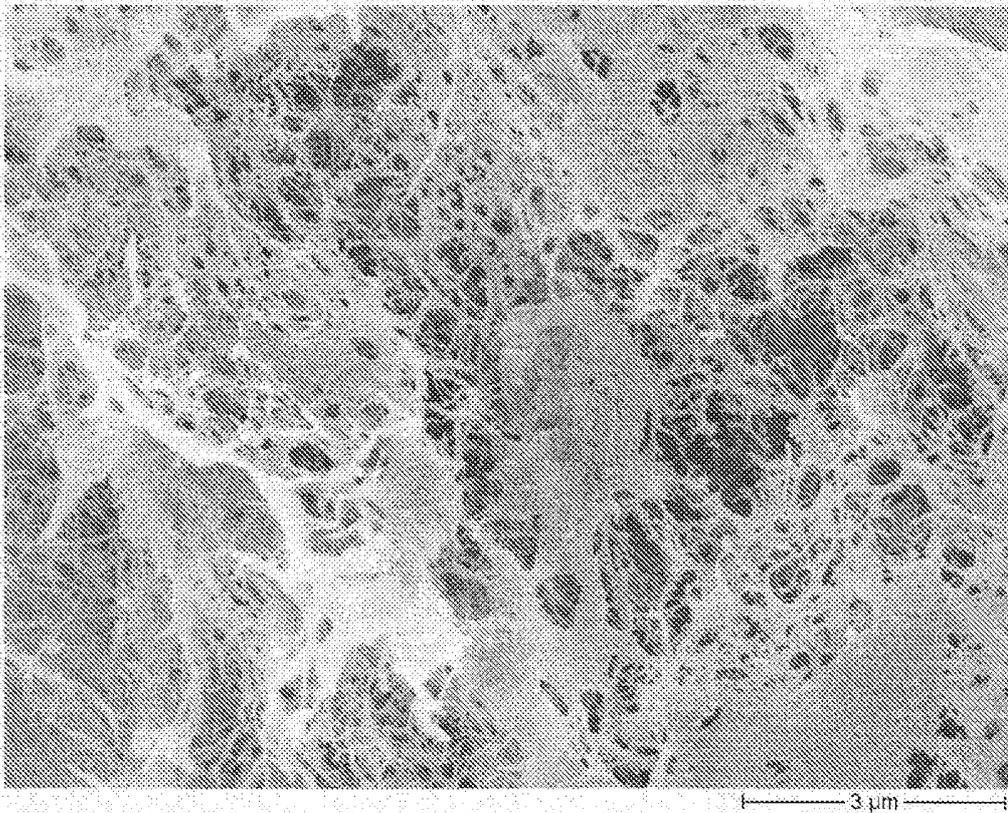
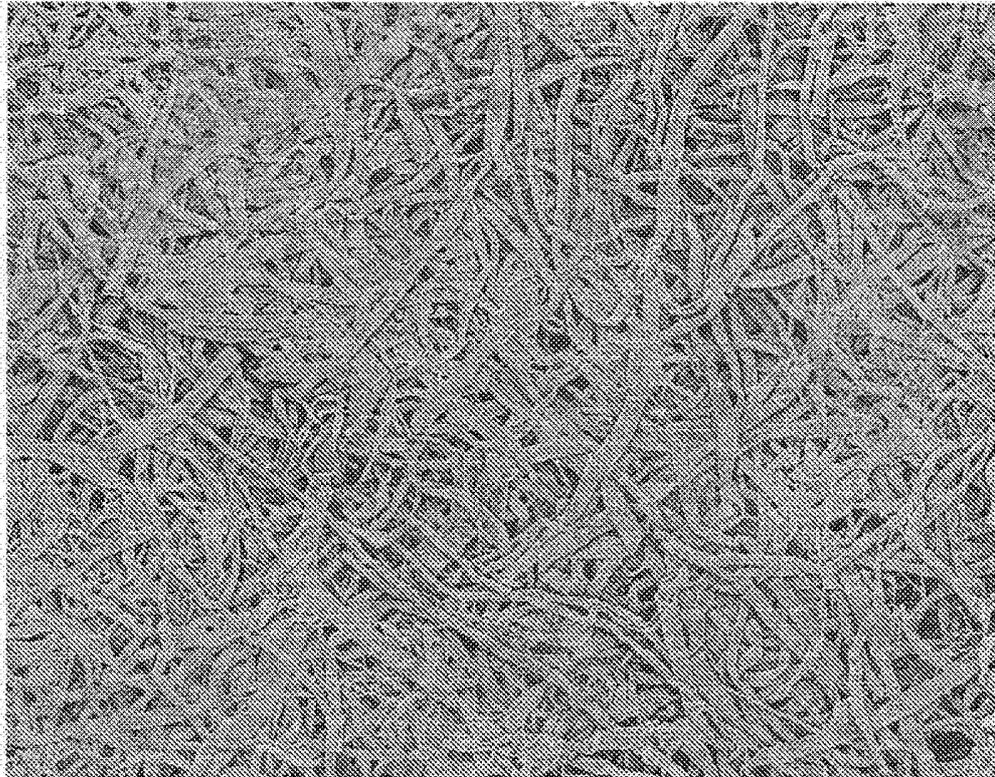


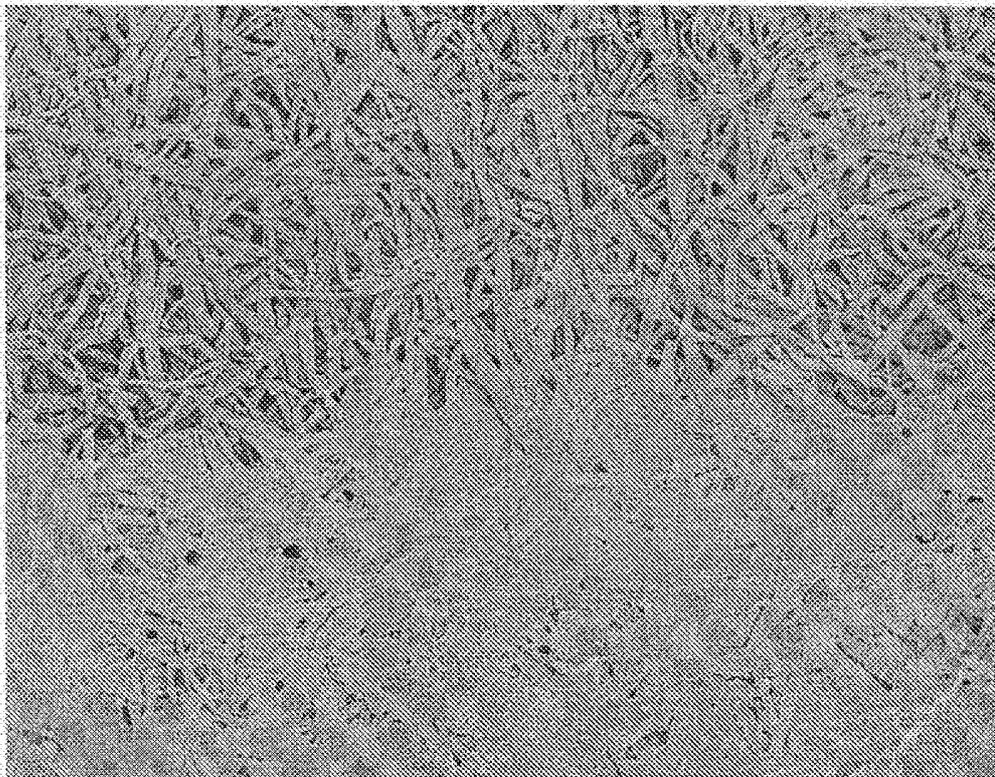
Fig. 2



Zellstoffblatt Gel inkorp. Übersicht 50x

600 µm

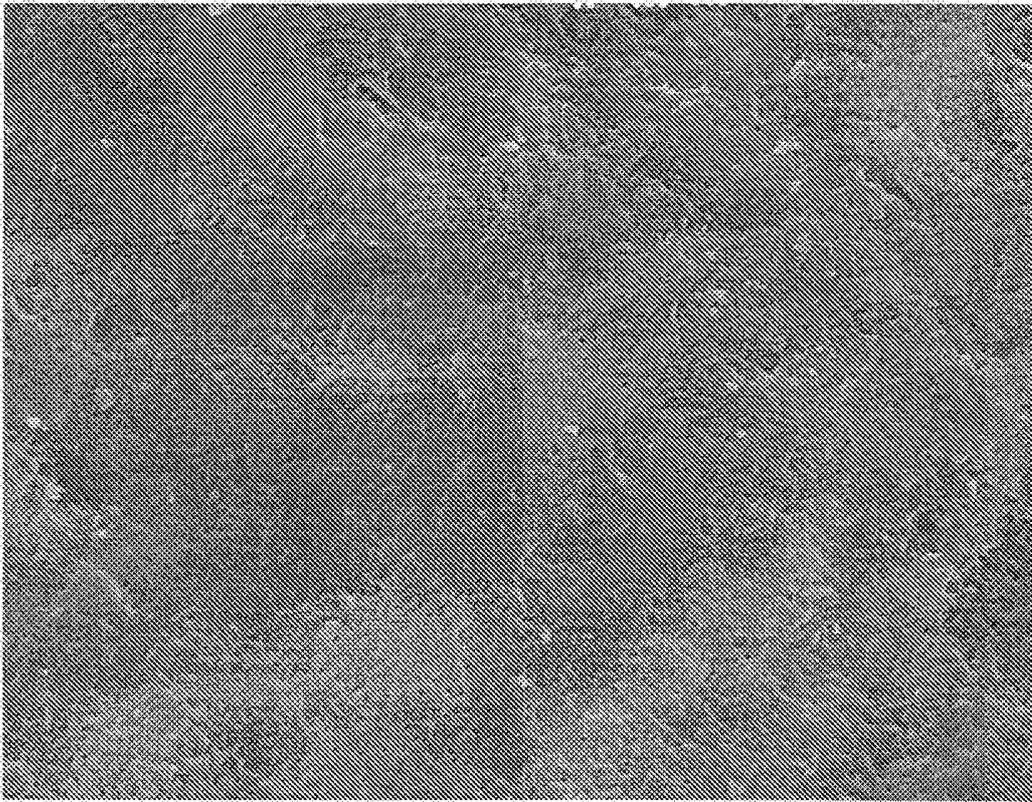
Fig. 3



Zellstoffblatt mit Beschichtung Übergang 40x

600 µm

Fig. 4



Gelfolie 10.000fache Vergrößerung

3 μ m

Fig. 5