



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 807 698 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.11.2002 Patentblatt 2002/45

(51) Int Cl.7: **D01D 5/40**, D01F 2/28,
D01D 5/18

(21) Anmeldenummer: **97106492.8**

(22) Anmeldetag: **18.04.1997**

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Fibrets aus Zellulosederivaten**

Process and apparatus for the preparation of fibrets from cellulose derivatives

Procédé et dispositif pour la préparation d'une structure fibrillaire à base de dérivés de cellulose

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB LI

(30) Priorität: **23.04.1996 DE 19616010**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.11.1997 Patentblatt 1997/47

(73) Patentinhaber: **SEITZSCHENK FILTERSYSTEMS GmbH**
55543 Bad Kreuznach (DE)

(72) Erfinder:
• **Müller, Heinz-Joachim**
55543 Bad Kreuznach (DE)

• **Leibnitz, Rüdiger**
55545 Bad Kreuznach (DE)
• **Holzki, Udo**
55286 Wörrstadt (DE)

(74) Vertreter: **Fuchs Mehler Weiss & Fritzsche**
Patentanwälte
Abraham-Lincoln-Strasse 7
65189 Wiesbaden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 4 047 862 **US-A- 4 237 081**

EP 0 807 698 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fibrets gemäß dem Oberbegriff von Patentanspruch 1 sowie eine Vorrichtung gemäß dem Oberbegriff von Patentanspruch 21.

[0002] Unter Fibrets werden im folgenden Feinstfasern verstanden, die sich durch sehr feine Faserdurchmesser und somit durch eine sehr hohe massenspezifische Oberfläche auszeichnen. Fibrets werden typischerweise mittels eines Fällprozesses oder durch Extrusion hergestellt, wobei im letzten Fall meist eine Fällung als Teilprozeß integriert ist. Fibrets liegen infolge der Herstellung teilweise im Faserverbund oder Fasernetzwerk vor: Die Durchmesser der Einzelfasern liegen im allgemeinen unter 5 µm, meist unter 1 µm. Die Abmessungen der Fasernetzwerke, die als Agglomerate bezeichnet werden und die durch die Bedingungen bei der Herstellung und durch weitere Aufarbeitungsschritte in großen Bereichen variiert werden können, betragen bis zu 1 mm. Angestrebt werden jedoch Agglomeratgrößen von unter 200 µm. Mit den genannten Abmessungen werden massenspezifische Oberflächen über 20 m²/g erreicht.

[0003] Der Einsatz der Fibrets ist hauptsächlich in Tiefenfiltern zur Flüssigkeitsfiltration vorgesehen, wobei diese Filter auch zum Nachweis der erreichten Qualität der Fibrets genutzt werden. Für den optimalen Betrieb von Tiefenfiltern ist es entscheidend, geringe Porengrößen bei einer hohen Porosität zu realisieren. Damit wird filtrationstechnisch eine hohe Abscheidung bei geringen Differenzdrücken erzielt. Die Einbettung der Fibrets in Fasernetzwerke hat gegenüber partikulärem Material und gekürzten Stapelfasern außerdem den Vorteil, daß die Fasern im Filter sehr fest eingebunden sind und somit Ablösungen während der Filtration weitestgehend ausgeschlossen werden können. Die Faserstruktur im Agglomeratverbund verleiht den Filtern eine hohe Festigkeit bei gleichzeitiger Flexibilität, was für eine Plissierung von Vorteil ist.

[0004] Der Einsatz von Fibrets ist nicht auf Tiefenfilter zur Flüssigkeitsfiltration beschränkt. In Vliesen zur Luftfiltration können Fibrets beispielsweise die Glasfasern ersetzen, deren gesundheitsschädliche Wirkung beim Eintritt in die Lunge bekannt ist. Da die sehr große Oberfläche bei den meisten Polymeren eine intensive Weißfärbung bedingt, können Fibrets als optische Aufheller in der Papierindustrie genutzt werden. Geringe Mengen verbliebenen Lösungsmittels können zu einem Verschmelzen der Fasern während der Trocknung führen, so daß z.B. in Vliesstoffen die Festigkeit wesentlich gesteigert werden kann. Durch die große spezifische Oberfläche, die weitestgehend einem durchströmenden Medium zugänglich ist, können Fibrets vorteilhaft für Adsorptionsprozesse, einschließlich der Chromatographieprozesse, eingesetzt werden. Diese Wirkung kann durch die Einbringung von oberflächenaktiven Substanzen oder durch eine chemische Modifikation des Ausgangsmaterials vor der Fibretherstellung oder im nachfolgenden Produktionsprozeß unterstützt werden.

[0005] Fibrets sind grundsätzlich aus einer Vielzahl von Materialien herstellbar. Die Grenzen werden lediglich durch das Lösungsmittel und die Viskosität der Lösung gesetzt. Infolge ihrer Vorteile bei der Wahl des Lösungsmittels wurden bisher vorwiegend Fibrets aus Zelluloseestern, insbesondere Zelluloseacetat, mit massenspezifischen Oberflächen über 20 m²/g in der Literatur vorgestellt. Für die Anwendung in Tiefenfiltern zur Flüssigkeitsfiltration besitzen Fibrets aus Zelluloseacetat außerdem den Vorteil, daß gemeinsam mit dem ohnehin verwendeten Zellstoffpulp als Matrixmaterial weitgehende Materialhomogenität erreicht wird. Eine problemlose Entsorgung ist damit gegeben. Gegenüber den zur Zeit bevorzugt eingesetzten Kieselguren, Perlit und/oder Metalloxiden sind weiterhin die Vorteile der sehr geringen Ionenabgabe und der vollständigen biologischen Abbaubarkeit hervorzuheben.

[0006] Die Herstellung von Fibrets aus Zelluloseestern mit Lösungsmitteln ist grundsätzlich z.B. aus US 3,342,921, US 3,441,473, US 3,785,918, US 3,842,007, US 3,961,007, US 4,040,856, US 4,047,862, US 4,192,838, US 5,071,599 und US 5,175,276 bekannt. Üblicherweise wird eine Lösung (Dope) aus einem Zelluloseester und einem dafür geeigneten Lösungsmittel hergestellt. Das Nicht-Lösungsmittel für den Zelluloseester, das mit dem Lösungsmittel vollständig mischbar ist, kann in solchen Anteilen vorhanden sein, die das Löseverhalten des Zelluloseesters im Lösungsmittel nicht wesentlich beeinflussen. Diese Lösung wird meist unter Einwirkung von Scherkräften in einem Nicht-Lösungsmittel oder Fällungsmittel für den Zelluloseester ausgefällt, der mit dem Lösungsmittel vollständig mischbar ist.

[0007] Für den Fällprozeß werden Einstoffdüsensysteme, Rührsysteme, Zweistoffdüsensysteme und T-Rohrsysteme verwendet.

[0008] In Einstoffdüsensystemen, wie sie beispielsweise in der US 3,441,473 und US 4,040,856 beschrieben werden, wird der Dope oberhalb des Fällbades versprüht, so daß eine zumindest teilweise Spontanverdampfung des Lösungsmittels einsetzt. Die zur Erzeugung von Fibrets erforderliche Scherwirkung wird bei der spontanen Zustandsänderung, wie Volumenexpansion, Verdampfen des Lösungsmittels und Temperaturabfall, am Düsenaustritt erzielt. Es zeigte sich jedoch, daß mit dieser Prozeßvariante nicht die geforderte Faserfeinheit und Homogenität erreicht werden konnte. Die Faserdurchmesser liegen überwiegend oberhalb von 1 µm.

[0009] Rührsysteme, wie sie in der US 4,047,862 beschrieben werden, weisen eine rotierende Scheibe mit radialen Extrusionsöffnungen auf, durch die der Dope gegen eine beabstandete, ortsfeste Umfangswand in das Fällbad eingeleitet wird. Der Dope tritt aus den Düsen mit einer bestimmten Geschwindigkeit aus und wird auf seinem weiteren Weg nur noch abgebremst. Derartige Systeme haben den Nachteil, daß die Einstellung eines definierten Scherfeldes Schwierigkeiten bereitet. Der Scherspalt muß einerseits gering gewählt werden, um ein intensives Scherfeld zu ge-

währleiten. Andererseits besteht bei geringeren Abständen die Gefahr der Verstopfung der Extrusionsdüsen, was nur durch eine größere Strömungsgeschwindigkeit des Fällungsmittels senkrecht zum Scherfeld verhindert werden kann. Größere Abstände bewirken wiederum einen zu geringen Schergradienten. Ferner dämpfen die entstehenden Fibrets im starken Maße die Turbulenz, da der Abstand der Extrusionsöffnung - Wand von 1,6 mm nur unwesentlich größer ist als die maximale Agglomeratgröße von 1 mm, so daß Feststoffgehalte über 1 Ma% (Δ Gew.-%) nach der Fällung daher nicht überschritten werden können. Da die Turbulenzen in steigendem Maße vom Feststoffgehalt abhängig sind, besitzt die Rühranordnung ein schlechtes Teillastverhalten. Ferner wird die Austrittsgeschwindigkeit des Dope aufgrund der Zentrifugalkräfte beeinflusst, weil die Extrusionsdüsen in der rotierenden Scheibe angeordnet sind. Die Fällbedingungen werden dadurch ebenfalls beeinträchtigt.

[0010] Zweistoffdüsensysteme, wie sie in der US 4,192,838, US 5,071,599 und US 5,175,276 beschrieben werden, sowie die T-Rohrsysteme, die z.B. in der US 3,961,007 erläutert werden, verwirklichen ein ähnliches Prinzip. Die Fällung wird bezüglich der Strömungsrichtungen von Dope und Fällmedium bei Zweistoffdüsen im Gleichstrom, bei T-Rohrsystemen dagegen im Gegenstrom verwirklicht. Bei den Zweistoffdüsen muß der Düsendurchmesser - meist > 2,5 mm - so groß ausgelegt werden, um ein Ausfällen der Lösung an der Düsenöffnung zu vermeiden. Der Düsendurchmesser ist damit 20000 mal größer als der geforderte Faserdurchmesser. Auch bei einer turbulenten Strömung des Fällmediums in der Verengung der Ventildüse entstehen Turbulenz- und Konzentrationsgradienten, die neben feinen Fasern die Entstehung größerer Fasern bedingen. Dies ist um so eher zu beobachten, je höher der Feststoffgehalt nach der Fällung liegt. Feststoffgehalte über 1 Ma% können bei Gewährleistung der geforderten Faserfeinheit nicht überschritten werden.

[0011] Das Gegenstromverfahren bei den T-Rohrsystemen ist bezüglich der Wirbelbildung und damit der Scherfeldausbildung die effektivere Variante. Allerdings wird der Fällbadfluß hierbei sehr stark abgebremst, so daß die Fällbedingungen im großen Maße variieren. Neben sehr feinen Fasern, die den vorgenannten Anforderungen genügen, ist die Entstehung gröberer Fasern, insbesondere bei Feststoffgehalten nach der Fällung von ca. 1 Ma%, nicht zu vermeiden. Diese Abmessungen können durch Aufarbeitungsschritte nach der Fällung im Gegensatz zur Agglomeratgröße nur noch geringfügig beeinflusst werden. Das Teillast- und Verstopfungsverhalten der Gegenstromvariante ist ebenfalls negativ zu bewerten.

[0012] Nachteilig bei dem bekannten Herstellungsverfahren ist, daß große Mengen Lösungsmittel im Kreislauf gefahren werden müssen. So werden beispielsweise in der US 5,071,599 und der US 5,175,276 für die Herstellung von 1 kg Fibrets 8 kg Lösungsmittel, beispielsweise Aceton, genannt. In der US 3,842,007 und der US 3,961,007 werden beispielsweise für 1 kg Fibrets zwischen 20 und 80 kg bzw. 33 kg Lösungsmittel, wie Aceton, 1,4-Dioxan oder Methylacetat benötigt.

[0013] Da die Fibrets für die meisten Anwendungsfälle lösungsmittelfrei oder lösungsmittelarm zur Verfügung gestellt werden müssen, ist ein Prozeß zur Abtrennung des Lösungsmittels von den Fibrets erforderlich. Zunächst bietet sich dafür eine Filtration an, bei der eine Lösung aus Lösungsmittel und Nicht-Lösungsmittel für das Zelluloseester von den Fibrets abgetrennt wird. Wegen der sehr großen Oberfläche der Fibrets entsteht ein sehr poröser Filterkuchen mit geringem Feststoffgehalt. Üblicherweise wird für Fibrets mit einer spezifischen Oberfläche > 20 m²/g bei einem Filtrationsdifferenzdruck von bis zu 1 bar ein maximaler Feststoffgehalt von ca. 12 Ma% erreicht. Bei Drücken von über 1 bar oder im Zentrifugalkraftfeld liegt der Feststoffgehalt bei bis zu 20 Ma%. Die in den Fibrets verbliebene Lösungsmittelmenge ist für die Weiterverarbeitung in den meisten Anwendungsfällen zu hoch. Hinzu kommt, daß die Fibreroberfläche infolge des in der Lösung enthaltenen Lösungsmittels nicht voll ausgehärtet ist. Unter Druckanwendung geht die Netzwerkstruktur teilweise verloren, was zur Klumpenbildung bei hohen Drücken führt. Darum wird meist unter Scherkraftwirkung filtriert, wobei Feststoffgehalte von maximal 4 Ma% bei spezifischen Oberflächen von über 20 m²/g erreicht werden. Im günstigsten Fall von 8 kg Lösungsmittel für 1 kg Fibrets stehen nach der Filtration Fibrets zu Lösungsmittel im Verhältnis von ca. 1 : 1, anderenfalls überwiegt das Lösungsmittel.

[0014] Aus den genannten Gründen müßte sich ein Waschprozeß, der z.T. auch mehrstufig sein kann, der Filtration anschließen, wie dies beispielsweise in der US 3,961,007 beschrieben wird. Im Verlauf dieser Prozesse wird die Konzentration des Lösungsmittels im Filtrat jedoch sehr gering. Eine geringe Konzentration des Lösungsmittels und die großen Mengen zu verarbeitender Lösung, lassen die Kosten für die Aufarbeitung der Lösung jedoch exponentiell ansteigen. Die Aufarbeitung wird erforderlich, da das Lösungsmittel zur wirtschaftlichen Gestaltung des Gesamtprozesses und aus Gründen des Umweltschutzes wieder in den Prozeß der Fibrerherstellung zurückgeführt werden sollte. Anderenfalls müßten die Kosten der mindestens achtfachen Lösungsmittelmenge vollständig auf die Fibrerkosten umgelegt werden und außerdem würden Entsorgungskosten anfallen. Hohe Volumina aufzuarbeitender Lösung mit geringer Konzentration des zu gewinnenden Lösungsmittels lassen die Aufarbeitungskosten ebenfalls stark ansteigen. Der Prozeß der Fibrerherstellung wird daher in beiden Fällen für die meisten Anwendungen wirtschaftlich uninteressant.

[0015] Hinzu kommt, daß allein eine Filtration zur Entfernung des Lösungsmittels von den Fibrets in den meisten Fällen nicht ausreicht. Nach der Fällung ist im Material der Fibrets noch Lösungsmittel enthalten, das durch Diffusion in die Flüssigkeit gelangt und von dort abgetrennt werden kann. Daher wird häufig eine Destillation zur Acetonentfernung angewendet. Die Kosten für diese Destillation sind stark von der Konzentration der Lösungsmittel und vom Vo-

lumen der Fibretsuspension abhängig. Beide Größen schlagen sich auch im Destillationsvolumen und in der Konzentration des Lösungsmittels im Destillat nieder, wodurch die Kosten für die Aufarbeitung des Destillates beeinflusst werden. Wiederum entscheiden diese Kosten über wirtschaftliche Einsatzmöglichkeiten der Fibrets in Folgeprodukten.

[0016] Aus der US 4,237,081 ist eine Vorrichtung zur Herstellung von Fibrillen aus Olefinen bekannt, die nach dem Rotor-Stator-Prinzip arbeitet. Die Polymerlösung wird auf Temperaturen über 100°C erhitzt und zentral der Dispersionsvorrichtung zugeführt. Die Faserherstellung erfolgt durch Abkühlung der Polymerlösung in einem Scherfeld, wozu ein Kühlmittel außermittig an mehreren Stellen zwischen den Zahnkränzen zugeführt wird.

[0017] Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren und eine Vorrichtung bereitzustellen, die eine wirtschaftliche Herstellung der Fibrets aus Zellulosederivaten bei besserer Qualität erlaubt.

[0018] Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren gemäß den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Die Vorrichtung ist Gegenstand des Patentanspruchs 21.

[0019] Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß eine Aufarbeitung der von den Fibrets abgetrennten Bestandteile des Fällbades nur dann sinnvoll und wirtschaftlich ist, wenn das für das Fällbad verwendete Fällungsmittel einen möglichst hohen Anteil an Lösungsmittel aufweisen darf und wenn man gleichzeitig zuläßt, daß der abgetrennte Lösungsmittelanteil, der für den Ansatz des Dope wiederverwendet wird, noch einen Nicht-Lösungsmittelanteil aufweisen kann. Je "unreiner" die Einzelkomponenten nach der Aufarbeitung vorliegen dürfen, desto geringer ist der Aufwand. Die Verunreinigung des Lösungsmittels durch das Nicht-Lösungsmittel und umgekehrt, hat dort seine Grenze, wo der mit dem aufbereiteten Lösungsmittel angesetzte Dope nicht mehr verarbeitbar ist. Ein zu hoher Anteil an Nicht-Lösungsmittel kann einerseits zu einer vorzeitigen Ausfällung und andererseits zu einer zu hohen Viskosität des Dope führen.

[0020] Es hat sich herausgestellt, daß die Fällung in einer herkömmlichen Dispergiereinrichtung nach dem Rotor/Stator-Prinzip durchgeführt werden kann, wenn Dope und Fällungsmittel zentral in die Dispergiereinrichtung zugeführt werden. Derartige Dispergiereinrichtungen werden z.B. von der Firma Ystral unter der Bezeichnung "Dispergiemaschine" und von der Firma IKA Maschinenbau unter dem Namen "Dispax-Reaktor" vertrieben. Diese Vorrichtungen enthalten üblicherweise zwei bis sechs Scherkränze, die bevorzugt wechselweise als Statoren und Rotoren ausgeführt sind. Die Rotoren erreichen Drehzahlen bis zu 12000 Umdrehungen pro Minute, so daß im Fällbad Grundströmungsgeschwindigkeiten bis vorzugsweise 100 m/sec erzielt werden können. Diese bekannten Dispergiereinrichtungen mit ihren hohen Peripheriegeschwindigkeiten werden üblicherweise zum Emulgieren, Suspendieren, Homogenisieren und Lösen von Dispersion eingesetzt. Obwohl auch der Einsatz diskontinuierlicher Dispergiersysteme im Rahmen der Erfindung möglich ist, liegen die Vorteile der kontinuierlichen Dispergiersysteme in der sicheren Gewährleistung einer einheitlichen Produktqualität.

[0021] Da die aus Dope und Fällungsmittel gebildete Suspension im Scherfeld mindestens einmal, vorzugsweise mindestens zweimal abwechselnd beschleunigt und verzögert wird, wird über eine lange Strecke ein hoher mittlerer Turbulenzgrad aufrechterhalten, so daß ein Dope mit hoher Viskosität verarbeitet werden kann. Die Suspension wird hierbei abwechselnd vorzugsweise einer Radial- und Querströmung unterworfen.

[0022] Vorzugsweise wird der Dope durch ortsfeste Düsen in das Fällungsmittel eingeleitet, vor deren Austrittsöffnungen Mittel zum Erzeugen einer Strömung vorbeibewegt werden.

[0023] Beim Durchlaufen mehrerer Beschleunigungs- und Verzögerungsfelder wird der aus den Düsen austretende Dope sehr schnell erfaßt und abgezogen, so daß auch bei höheren Viskositäten keine Düsenverstopfung auftreten kann. Ferner werden die Fibrets durch das abwechselnde Beschleunigen und Verzögern bereits weitgehend homogenisiert, so daß u.U. auf eine nachgeschaltete Homogenisierungsbehandlung verzichtet werden kann. Dies ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß über eine lange Strecke eine hohe mittlere Turbulenz aufrechterhalten werden kann, und zwar während der gesamten Verweilzeit in der Dispergiereinrichtung, die üblicherweise zwischen 0,03 und 0,5 sec liegt. Die Turbulenzen selbst werden durch die sich bildenden Fibrets nur gering gedämpft, da die Turbulenzen durch rotierende Maschinenteile erzeugt werden und nicht durch ein turbulent strömendes Medium. Dies hat den weiteren Vorteil, daß das Teillastverhalten der gesamten Anordnung sehr gut ist. Dies bedeutet, daß in großen Bereichen die Fibretqualität vom Gesamtdurchsatz des Fällbades und des Dopes sowie von deren Verhältnis zueinander unabhängig ist.

[0024] Vorzugsweise wird der Dope mit Zelluloseester oder Zelluloseether angesetzt. Bevorzugt sind Zellulosediacetat, Zellulosetriacetat, Zelluloseacetat-butyrat, Zelluloseacetat-propionat, Benzylzellulose oder Ethylzellulose sowie andere geeignete Zellulosederivate oder Mischungen dieser Materialien. Bevorzugt wird ein Zellulosediacetat mit einem Acetylwert zwischen 54 und 56% eingesetzt. Der Anteil der Zellulosederivate im Dope beträgt vorzugsweise 3 - 20 Ma%. Geringere Konzentrationen sind wirtschaftlich meist nicht attraktiv, größere Anteile bedingen eine zu hohe Viskosität. Je nach dem Anteil der Zellulosederivate im Dope muß auch der Lösungsmittelanteil angepaßt werden. Als Lösungsmittel können Aceton, Essigsäure, Methylacetat, Methyl-Ethyl-Keton, 1,4-Dioxan, Acetaldehyd, Ethylacetat, Tetrahydrofuran oder Methyl-Isopropyl-Keton oder Mischungen der genannten Lösungsmittel eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist das Lösungsmittel Aceton.

[0025] Da es nur unter großem Aufwand möglich ist, aus dem Fällbad vollständig reines Lösungsmittel zu entfernen,

das wiederum zum Ansetzen des Dope verwendet werden soll, ist es unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten wünschenswert, wenn im Lösungsmittel noch Nicht-Lösungsmittel enthalten sein kann, das den Hauptbestandteil des Fällbades ausmacht.

[0026] Als Nicht-Lösungsmittel für das Zelluloseester sind Wasser, Ethanol oder Methanol bevorzugt, deren Anteil im Dope bis zu 40 Ma% betragen kann.

[0027] Der maximale Gehalt an Nicht-Lösungsmitteln bezogen auf das Verhältnis Lösungsmittel zu Zellulosederivat richtet sich nach dem Fällungspunkt. Der Fällungspunkt wird umso schneller erreicht, je höher der Gehalt an Nicht-Lösungsmittel im Dope ist. Der maximale Gehalt wird durch den Fällungspunkt, der u.a. temperaturabhängig ist, bestimmt. Bevorzugt wird ein Gehalt des Nicht-Lösungsmittels von 2 - 20 Ma% unterhalb der Konzentration des Nicht-Lösungsmittels am jeweiligen Fällungspunkt. Im Gegensatz dazu werden in der US 5,071,599 und US 5,175,276, die Zweistoffdüsenysteme beschreiben, nur bis zu 20 Ma% Nicht-Lösungsmittel im Dope zugelassen, so daß dieser Anteil beim System Celluloseacetat, Aceton und Wasser zwischen 8,5% und 21% unterhalb des Fällungspunktes liegt.

[0028] Unabhängig von der Einstellung des Dopes nahe des Fällungspunktes soll auch das Verhältnis Lösungsmittel zu Zellulosederivat minimiert werden. Nach dem Stand der Technik, wie er aus der US 4,192,838, US 5,071,599 und US 5,175,276 bekannt ist, kann das Verhältnis minimal 4,4 betragen. Geringere Verhältnisse verursachen zumeist eine zu hohe Viskosität des Dopes, die sich bei den bekannten Verfahren negativ auf die Fibretfeinheit auswirken. Löst man beispielsweise Zellosediacetat in Aceton in einem Masseverhältnis von 1:3, so erhält man eine gelartige Konsistenz. Die Viskosität kann allerdings durch die Zugabe von Wasser als Nicht-Lösungsmittel verringert werden. In dieser Hinsicht ist es wünschenswert, eine Wasserzugabe bis kurz unterhalb des Fällungspunktes zu realisieren. Dieses Verhalten ist jedoch nur bei hohen Gehalten von Zellulosederivat im Dope und/oder bei geringen Verhältnissen Lösungsmittel : Zellulosederivat zu beobachten. Bei geringen Gehalten an Zelluloseester im Dope, wie es beispielsweise in der US 4,192,838, US 5,071,599 und US 5,175 276 der Fall ist, wirkt Wasser wegen der geringen Viskosität von Aceton zumeist viskositätssteigernd.

[0029] Die Verfahren nach dem Stand zur Technik sind zur Herstellung von Fibrets bei einem Masseverhältnis Aceton : Wasser von beispielsweise 2,8 und einem Gehalt an Nicht-Lösungsmittel bis 2 Ma% unterhalb des Fällungspunktes im Dope nicht in der Lage. Die Viskosität ist trotz der Wasserzugabe dann noch zu hoch. Infolge der sehr hohen Turbulenz gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt der wesentliche Vorteil darin, daß höhere Viskositäten des Dopes mit befriedigenden Ergebnissen verarbeitet werden können.

[0030] Da höherviskose Dopes verarbeitet werden können, können Verhältnisse Lösungsmittel : Zellulosederivat zwischen 4,4 : 1 und 2,8 : 1 verwirklicht werden, ohne daß sich die Qualität der Fibrets verschlechterte. Besonders gute Ergebnisse konnten erzielt werden, wenn das Lösungsmittel Aceton, als Zelluloseester Zelluloseediacetat und als Nicht-Lösungsmittel Wasser verwendet wurden. Eine Verringerung des Verhältnisses Aceton : Zelluloseediacetat von 4,4 : 1 auf 2,8 : 1 bedeutet, daß für die Herstellung einer vorgegebenen Menge Fibrets 36 Ma% weniger Lösungsmittel verwendet werden muß, was die Herstellungskosten der Fibrets erheblich senkt.

[0031] Die Temperatur des Dopes ist für den Prozeß weitgehend unkritisch. Es wurden gute Ergebnisse bei Raumtemperatur erzielt. Zur Verringerung der Viskosität der Lösung kann eine höhere Temperatur gewählt werden, bis hin zur Fällung bei Überdruck und Temperaturen über 100°C. bevorzugt wird jedoch die Umgebungstemperatur als die wirtschaftlichste Variante.

[0032] Die zwei oder drei Bestandteile des Dopes werden in geeigneter Weise gemischt, bis eine homogene Lösung entsteht. Diese Lösung wird dann ggf. über einen Filter der Dispergiereinrichtung zugeführt.

[0033] Der Volumenstrom des Fällungsmittels im Fällbad wird vorzugsweise so eingestellt, daß der Fibretanteil im Fällbad zwischen 0,1 und 2,5 Ma% beträgt. Unterschiede in der Fibretqualität konnten auch bei hohem Fibretanteil nicht festgestellt werden. Bei Konzentrationen zwischen 2,5 und 3,5 Ma% wird zwar noch eine Fällung ohne Verstopfungen der Extrusionsdüsen realisiert, es sind jedoch Abstriche an der Fibretfeinheit und Fibrethomogenität hinzunehmen. Aus wirtschaftlichen Gründen wird ein Bereich von 1 - 2,5 Ma% bevorzugt. Damit ist das erfindungsgemäße Verfahren deutlich besser als die Verfahren nach dem Stand der Technik, wonach die Fällungen nur bei Konzentrationen zwischen 0,1 und 1 Ma% möglich sind. Die Bedeutung dieser Änderung ist daher wesentlich, weil bei einer Fällung bei 2,5 Ma% gegenüber einer Fällung von 1 Ma% nur 40% der Suspensionsmenge anfällt. Dies bedeutet u.a., daß die Anlage um 60% kleiner ausgelegt werden kann, was entsprechende Einsparungen der Investitionskosten mit sich bringt. Im weiteren Verlauf sind dann 60% weniger Lösung Wasser/Aceton von den Fibrets abzutrennen und aufzuarbeiten, was wiederum Einsparungen bei den Energiekosten mit sich bringt. Ferner kann ein der Fällung folgender Prozeß der Filtration vor der vollständigen Lösungsmittelentfernung vorzugsweise entfallen. Dies hat den Vorteil, daß die bei der Filtration vor der vollständigen Lösungsmittelabtrennung auftretende Schädigung der Morphologie der Fibrets vermieden wird, weil die Struktur der Fibrets infolge des noch vorhandenen Lösungsmittels nicht vollständig fixiert ist.

[0034] Die Verfahren nach dem Stand der Technik müssen insbesondere bei höheren Viskositäten des Dopes mit einem hohen Überschuß des Fällmediums gegenüber dem Dope arbeiten, um ausreichende Turbulenzen zu erzeugen. Mit den Zweistoffdüsenystemen gemäß der US 4,192,838 und der US 5,071,599 sowie US 5,175,276 ist ein minimales

Verhältnis Fällbad : Dope von 11:1 verwirklicht worden. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung von Fibrets bei Verhältnissen Fällbad : Dope von 10:1 bis zu 2,5:1. Dies hat folgende Vorteile: Die Konzentration des Zellulosederivats im Dope kann gering gewählt werden. Dies kann zur Einstellung geringerer Viskositäten vorzugsweise dann sinnvoll sein, wenn Fibrets nicht aus dem System Zellulosediacetat - Aceton - Wasser hergestellt werden sollen. Sind im Dope 5 Ma% des Zelluloseesters enthalten, so besteht nach der Fällung bei einem Masseverhältnis Fällbad : Dope von 2,5:1, die Suspension aus 1,43 Ma% Fibrets. Die Vorteile hoher Fibretkonzentrationen sind somit auch bei potentiell hohen Dope-Viskositäten nutzbar. Ferner beeinflussen Schwankungen in den Volumenströmen von Fällbad und/oder Dope in weiten Bereichen nicht die Fibretqualität und das Teillastverhalten ist ausgezeichnet. Die Ursache für diese Vorteile liegt in der weitgehenden Entkopplung der Größen Volumenstrom und Turbulenz.

[0035] Schließlich besteht ein weiterer Vorteil des Verfahrens darin, daß im Fällbad höhere Lösungsmittelkonzentrationen als nach dem Stand der Technik vorliegen können. Nach der US 5,071,599 darf der Acetongehalt für das System Aceton-Zellulosediacetat-Wasser im Fällbad maximal 15 Ma% betragen. Oberhalb dieses Wertes führt das in der Suspension vorhandene Aceton dazu, daß sich die Erstarrung der Fasern über eine längere Zeit erstreckt. Die noch nicht vollständig erstarrten Oberflächen der Fibrets können verkleben und Klumpen ohne poröse Fibretstruktur bilden. Beim Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Scherwirkung jedoch hoch genug, um solche Klumpen bis zum vollständigen Erstarren der Fasern zu trennen. Die längere Erstarrungszeit der Fibrets trägt zudem zu einer feineren Fibrillierung und damit verbunden zu einer höheren Oberfläche bei, weil während der gesamten Erstarrungszeit Scherkräfte angreifen, die die Fibrillierung intensivieren. Beispielsweise beim System Zellulosediacetat - Wasser - Aceton sind Acetongehalte im Fällbad bis zu 25 Ma% möglich.

[0036] Höhere Konzentrationen an Lösungsmittel im Dope sind hinsichtlich der weiteren Aufarbeitung günstig. Je höher der Lösungsmittelgehalt in der Suspension ist, worunter das Fällbad nach der Fällung verstanden wird, umso höher ist er auch im Destillat (abgetrenntes Lösungsmittel plus restliches Nicht-Lösungsmittel), so daß entsprechend weniger Aufarbeitungsstufen des Destillats notwendig sind. Nachteile bezüglich des Explosionsschutzes entstehen durch diese Vorgehensweise nicht, da in praktisch allen Varianten die untere Explosionsgrenze von 2,5 Vol.-% Aceton für eine wirtschaftliche Gestaltung des Prozesses überschritten wird.

[0037] Die Vorrichtung zur Herstellung der Fibrets sieht vor, daß die Zuführleitung für das Fällungsmittel zentral in die Dispergiereinrichtung mündet, und daß die Zuführleitung für den Dope mindestens eine Düse innerhalb der Dispergiereinrichtung aufweist.

[0038] Fällbad und Dope werden zur Verwirklichung der Fällung in der Dispergiereinrichtung vereinigt. Dazu fließt das Fällbad, wie von Homogenisierung Dispergieraufgaben bekannt ist, durch die Dispergiermaschine. Die Zuführleitung für das Fällungsmittel umschließt vorzugsweise die Zuleitung für den Dope.

[0039] Die Düse ist vorzugsweise radial nach außen auf den innersten Zahnkranz ausgerichtet. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der in Strömungsrichtung des Fällbades erste Zahnkranz Bestandteil des Rotors, worauf ein Zahnkranz eines Stators folgt, usw.. Der Abstand Zahnkranz - Düse ist gering zu wählen, um die eigentliche Fällung in der Zone des Scherfeldes erfolgen zu lassen, die durch die vor der Düsenöffnung vorbeibewegten Zähne erzeugt wird. Der Abstand kann zwischen 0,01 und 5 mm betragen, bevorzugt werden 0,01 - 0,1 mm. Es ist auch möglich, den in Strömungsrichtung des Fällbades ersten Zahnkranz mit Düsen zur Zugabe des Dopes auszurüsten.

[0040] Der Düsendurchmesser ist in großen Bereichen wählbar, weil dieser Parameter im vorgesehenen Bereich nur geringen Einfluß auf die Qualität der Fibrets hat. Bevorzugt wird ein Düsendurchmesser zwischen 5 und 10 mm. Geringere Düsendurchmesser sind hingegen möglich. Da während des Einsatzes der Dispergiereinrichtung keine Verstopfungen der Düsen auftreten, ist auch der Einsatz größerer Düsen, obwohl aus der Sicht der Fibretqualität möglich, nicht erforderlich. Bei geringen Verhältnissen der Volumenströme von Fällungsmittel zu Dope oder bei einem hohen Gesamtvolumenstrom ist die Aufteilung des Dopestroms auf mehrere Düsen sinnvoll. Vorzugsweise sind diese Düsen symmetrisch innerhalb des innersten Zahnkranzes angeordnet. Wenn beispielsweise drei Düsen vorgesehen sind, so sind diese sternförmig angeordnet. Die Zuführleitung zu den Düsen befindet sich in diesem Fall vorzugsweise im Zentrum der Dispergiereinrichtung. Um an allen Düsen gleiche Verhältnisse bezüglich der Strömung des Fällbades vorzufinden, wird auch das Fällungsmittel zentral in die Dispergiereinrichtung eingeleitet. Dies wird dadurch gewährleistet, daß die Zuführleitung des Fällungsmittels vorzugsweise die Zuführleitung des Dopes umschließt.

[0041] Allgemein wird angenommen, daß die Entstehung von Fibrets nach Einleitung des Dopes in das Fällbad sehr schnell erfolgt. Die Entstehungszeit liegt in der Größenordnung von 0,001 - 0.5 sec. Danach soll die Fibretmorphologie festgelegt sein. Es wird jedoch vermutet, daß sich bei der Entstehung der Fibrets zuerst eine äußere Schale bildet, da an den Konzentrationsballen im Scherfeld in den Außenbereichen zunächst die für die Fällung erforderliche Konzentration an Nicht-Lösungsmittel erreicht wird. Durch diese Schale muß das Lösungsmittel nach außen und/oder das Nicht-Lösungsmittel nach innen diffundieren. Bis zur Aushärtung des Kerns vergeht somit noch einmal eine Zeit, die größer als die angegebene Fällungszeit ist. Da sich die äußere Morphologie in diesem Zeitabschnitt bereits ausgebildet hat, wirken die Fasern trotz weichen Innenkerns bei dem Verfahren nach dem Stand der Technik in einem solchen Maß turbulenzhemmend, daß eine Zerteilung der Fasern nicht mehr möglich ist. Durch den Einsatz einer Dispergiereinrichtung ist es möglich, mittels der durch die Rotoren aufgebrachten hohen Scherwirkung Fasern mit weichem

Innenkern zu zerteilen und daher die Feinheit der Fibrets zu erhöhen.

[0042] Die erfindungsgemäße Dispergiereinrichtung wirkt sich außerdem positiv bezüglich der Agglomeratgröße der Fibrets aus. Je nach Wahl der Rotor-Statorgeometrien und der Rotordrehzahl können zwar ebenfalls Agglomeratgrößen bis zu 1 mm erreicht werden. Bevorzugt werden jedoch solche Anordnungen und Drehzahlen, die Agglomeratgrößen unter 200 µm ergeben. Diese Abmessungen werden dadurch erreicht, daß auch im Endbereich des Scherfeldes im Gegensatz zu den Anordnungen nach dem Stand der Technik noch ausreichend Scherkräfte bereitstehen, die die Abmessung der Fibretagglomerate minimieren können.

[0043] Die erfindungsgemäße Vorrichtung besitzt ferner folgende Vorteile:

- Es werden stärkere Scherkräfte erzeugt, weil höhere Differenzen der Grundströmungsgeschwindigkeiten auf engem Raum abgebaut werden. Dadurch wird eine feinere Fibrillierung der Fibrets erreicht, wobei größere Viskositäten des Dopes verarbeitbar sind.
- Es steht ein größerer Scherraum als beim Stand der Technik zur Verfügung, in dem der Auf- und Abbau der Grundströmungsgeschwindigkeiten mehrmals erfolgt. Dadurch wird ebenfalls eine feinere Fibrillierung der Fibrets erzielt, das Teillastverhalten ist besser und die Feinheiten in der Wahl der Prozeßparameter werden größer.
- Im Scherraum gilt das Prinzip der Zwangsförderung, so daß ein Ausweichen von Teilströmungen in Zonen geringer Turbulenz nicht möglich ist.

[0044] Beispielhafte Ausführungsformen werden nachfolgend anhand der Zeichnungen erläutert.

[0045] Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Darstellung der gesamten Anlage zur Herstellung von Fibrets,

Figur 2 einen vertikalen Schnitt durch eine Dispergiereinrichtung und

Figur 3 einen Schnitt längs der Linie III-III durch die in Figur 2 gezeigte Dispergiereinrichtung,

Figur 4 eine graphische Darstellung des Turbulenzgrades in Abhängigkeit vom Düsenabstand und

Figur 5 eine graphische Darstellung der Wasserkonzentration von der CA-Konzentration.

[0046] In der Figur 1 ist die Anlage zur Herstellung von Fibrets dargestellt. Das Rohmaterial, beispielsweise Zellosediacetat, wird über die Zuführleitung 1 einem Dope-Ansatztank 2 zugeführt, dem über die Leitung 31 Lösungsmittel aus der Aufbereitungsanlage 26 zugeführt wird. Über eine Dopeleitung 3 wird der Dope einer Dispergiereinrichtung 40 zugeführt, wo die Fällung durchgeführt wird. Das Fällungsmittel wird in einem Fällbadansatztank 8 angesetzt, in den über die Leitung 27 aus der Aufarbeitungsanlage 26 Nicht-Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser zugeführt wird. Über eine Fällbadzuleitung 9 wird das angesetzte Fällungsmittel in die Dispergiereinrichtung 40 eingeleitet, wo das Fällungsmittel mit dem Dope zusammengeführt wird. Dies wird im Zusammenhang mit der Figur 2 erläutert werden.

[0047] Die Fällbadsuspension mit den erzeugten Fibrets wird über die Fällbadableitung 13 der Destillationsanlage 12 zugeführt. Über eine Dampfzuleitung 15 wird der Destillationsanlage 12 Dampf zugeführt, und über die Lösungsmittelrückführleitung 17 wird das abseparierte Lösungsmittel zunächst über einen Wärmetauscher 16 der Aufbereitungsanlage 26 zugeführt, wo die Aufbereitung des Lösungsmittels in der Weise stattfindet, daß es danach wieder im Dope-Ansatztank 2 bzw. dem Fällbadansatztank 8 verwendet werden kann.

[0048] Nachdem das Lösungsmittel abgetrennt worden ist, werden die Fibrets über die Abführleitung 19 einem Hochdruckhomogenisator 20 zugeführt. Von dort gelangen die Fibrets in einen Stapeltank 22 und weiter in ein Trommelfilter 24, wo die Fibrets auf die gewünschte Endkonzentration aufkonzentriert werden, wobei das Fällbad über die Rückführleitung 25 ebenfalls der Aufbereitungsanlage 26 zugeführt wird. Die so aufbereiteten Fibrets werden über die Fibretableitung 23 einer Weiterverarbeitung zugeführt. Von der Aufbereitungsanlage 26 wird das aufbereitete Lösungsmittel, das einen gewissen Anteil Nicht-Lösungsmittel enthalten kann und das Nicht-Lösungsmittel, das wiederum einen Anteil Lösungsmittel enthalten kann, über die Leitungen 27 bzw. 31 in die Tanks 2 und 8 eingeführt.

[0049] In der Figur 2 ist die Dispergiereinrichtung 40 im Vertikalschnitt dargestellt. Über die gekrümmte Zuführleitung 9 wird das Fällungsmittel in das Innere der Dispergiereinrichtung 40 zugeführt. Die Dopezuleitung 3 befindet sich innerhalb der Zuleitung 9 und wird von dieser umschlossen, so daß sowohl der Dope als auch das Fällungsmittel zentral in die Dispergiereinrichtung 40 eingeleitet werden können. Innerhalb des Gehäuses 41 verzweigt sich die Dopeleitung 3 und geht in die Düsen 46 und 47 über, die zusammen mit den Düsen 48 und 49, die in der Figur 3 dargestellt ist, sternförmig angeordnet sind. Die Düsen erstrecken sich in radialer Richtung nach außen und enden in geringem

Abstand vor dem innersten Zahnkranz 50, der Bestandteil des Rotors 44 ist. Dieser Rotor 44 wird von einer Antriebswelle 65 angetrieben, die sich aus dem Gehäuse 41 nach unten erstreckt und von einem Motor (nicht dargestellt) angetrieben wird. Die Abdichtung zum Gehäuse 41 erfolgt über eine Gleitringdichtung 64. Der Rotor 44, der eine Grundplatte 10 aufweist, umfaßt neben dem ersten Zahnkranz 50 beabstandet dazu einen weiteren Zahnkranz (dritter Zahnkranz) 52. Zwischen den beiden Zahnkränzen 50 und 52 befindet sich der zweite Zahnkranz 51, der zum Stator 43 gehört. Der Stator 43, der eine ringförmige Grundplatte 11 aufweist, ist oberhalb der Düsen 46 - 49 angeordnet, so daß sich der zweite Zahnkranz 51 nach unten erstreckt, und am Gehäuse 41 befestigt ist. Unterhalb des Rotors ist ein weiterer Stator 45 angeordnet, der den äußeren oder vierten Zahnkranz 53 aufweist.

[0050] Da die Fällbadzuleitung 9 gegen den Stator 43 abgedichtet ist, wird das Fällungsmittel zentral zugeführt und umströmt die Düsen 46 bis 49. Der Dope, der durch die Dopeleitung 3 zugeführt wird, tritt in radialer Richtung aus den Düsen 46 bis 49 aus und in das Scherfeld ein, das sich durch die Zahnkränze 50 - 53 bis in den Außenbereich 14 erstreckt. Dope und Fällungsmittel werden zunächst von dem Zahnkranz 50 erfaßt und beschleunigt. Aufgrund der radialen Strömungsrichtung von Dope und Fällungsmittel, die der Querströmung überlagert ist, verläßt der Dope bzw. die im Entstehen befindlichen Fibrets durch die Lücken 54 zwischen den Zähnen 55 des ersten Zahnkranzes 50 in radialer Richtung die Zone 60, wobei Dope und Fällungsmittel verzögert werden. Anschließend gelangt die Flüssigkeit in eine weitere Zone 61 zwischen dem Zahnkranz 50 und dem Zahnkranz 51, wo die Flüssigkeit wieder beschleunigt wird. Dieser Zahnkranz 51 ist, da er zum Stator gehört, feststehend. Auf dem weiteren Weg gelangen die Fibrets nacheinander in die weiteren Zonen 62 und 63 zwischen den Zahnkränzen 51 und 52 bzw. 52 und 53, wo wiederum Beschleunigungen und Verzögerungen abwechseln. Nachdem auch der vierte Zahnkranz 53 verlassen worden ist, werden die Fibrets zusammen mit dem Fällbad in Form einer Suspension über das Ableitungsrohr 13 abgeführt. Mit dieser Vorrichtung wurden Fibrets hergestellt, die in den nachfolgenden Beispielen beschrieben werden.

[0051] In der Figur 4 ist schematisch der Verlauf des mittleren Turbulenzgrades des Dope/Fällungsmittelgemisches in Abhängigkeit vom Abstand von der Düse gemäß dem Stand der Technik (US 4,047,862 - Kurve I) und nach der Erfindung (Kurve II) dargestellt. Für die Herstellung von Fibrets muß ein minimaler Turbulenzgrad überschritten werden, der durch die Gerade III gekennzeichnet ist. Unterhalb der Kurve III ist die Turbulenz für die Fällung zu gering, so daß die gewünschte Feinheit der Fibrets nicht erreicht wird.

[0052] Die Kurve I beschreibt den Turbulenzgrad zwischen den rotierenden Düsen und der feststehenden Wand, die lediglich einen Abstand von 0,1875 inch (= 4,7625 mm) aufweisen, wobei aber für die Fibretherstellung letztendlich weniger als diese Strecke zur Verfügung steht. Der für die Fibretherstellung erforderliche Turbulenzgrad wird nur kurz hinter den Düsen erreicht, und fällt dann exponentiell ab, so daß nur eine relativ kurze Wegstrecke für die Fibretherstellung zur Verfügung steht.

[0053] Im Gegensatz dazu erstreckt sich das erfindungsgemäße Scherfeld bei einer Dispergiereinrichtung gemäß den Figuren 2 und 3 über ca. 14 mm (Abstand Zahnkranz 50 bis Zahnkranz 53), wobei nach dem Austritt aus der Düse der für die Fibretherstellung erforderliche Mindestturbulenzgrad überschritten wird und konstant bleibt. Die Kurve II fällt erst bei Erreichen des Außenbereiches (s. Figur 2) 14 steil ab. Während gemäß der US 4,047,863 mit Umfangsgeschwindigkeiten von ca. 30 m/sec gearbeitet wird, liegt die Rotationsgeschwindigkeit des Rotors der Dispergiereinrichtung in diesem Beispiel bei 41 m/sec.

Beispiel 1:

[0054] 480 g eines Zellulosdiacetates (CA) der Firma Eastman Chemical Company (Typ CA 398-3) werden in 3840 g Aceton und 480 g Wasser gelöst. Der entstehende Dope enthält somit 10 Ma% CA, 10 Ma% Wasser und 80 Ma% Aceton. Das Verhältnis Aceton zu Wasser beträgt 8. Der Dope wird bei Umgebungstemperatur mit einem Massenstrom von 3 kg/min durch eine Vierstrahldüse, die einen Durchmesser von jeweils 5 mm aufweist und deren Enden sich 0,10 mm vom inneren Rotor entfernt befinden, in das Fällbad geleitet. Als Fällungsmedium dient Wasser ebenfalls bei Umgebungstemperatur, das mit einem Massenstrom von 34,5 kg/min in den Fällungsraum gelangt. Die Massenströme von Fällbad und Dope stehen im Verhältnis 11,5 zu 1. Die Dispergiermaschine ist mit vier Zahnkränzen der Spezifikation "fein" (siehe Tabelle 1) ausgerüstet. Die Fällung erfolgt bei einer Drehzahl von 12 000 min⁻¹. Nach der Fällung liegen CA-Fibrets mit einer Konzentration von 0,8 Ma% vor. Aceton ist mit 6,5 Ma% enthalten. Die genannten Werte sowie die Werte für die folgenden Versuche sind in Tabelle 2 gegenübergestellt. Die Entfernung des Acetons erfolgt durch eine offene Destillation bei Umgebungsdruck. Nach der Acetonentfernung werden die Fibrets mit einem Hochdruckhomogenisator der Firma APV GAULIN, Typ LAB 60, bei einem Druck von 150 bar einstufig homogenisiert. Die Fibrets werden zur Aufbewahrung mit einer Nutsche aufkonzentriert. Es entsteht ein Filterkuchen mit einer Feststoffkonzentration von 8,6 Ma%.

[0055] Diese Variante liegt bezüglich der Konzentrationen im Bereich des Standes der Technik, nur die Fällung wurde mit der Dispergiermaschine entsprechend der Erfindung durchgeführt und auf die Filtration nach der Fällung wurde verzichtet.

EP 0 807 698 B1

Beispiel 2:

[0056] Der Versuch erfolgte analog Versuch 1, nur wurde der Fällbadmassenstrom auf 22 kg/min verringert. Es ergab sich ein Verhältnis der Massenströme Fällbad zu Dope von 7,3 und eine Konzentration der Fibrets nach der Fällung von 1,2 Ma% (bei 9,6 Ma% Aceton). Auf die Hochdruckhomogenisierung wurde verzichtet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1:

Daten zur Rotor/Stator-Geometrie

Größe		1.	2.	3.	4.
		Zahnkranz	Zahnkranz	Zahnkranz	Zahnkranz
		innerer Rotor	innerer Stator	äußerer Rotor	äußerer Stator
Außendurchmesser	mm	52,3	58,1	65,2	74,0
Innendurchmesser	mm	46,3	53,1	58,8	66,0
d.h. Kranzdicke	mm	3,0	2,5	3,2	4,0
Kranzabstand	mm		0,40	0,35	0,40
Feine Version:					
Anzahl der Zähne	—	36	42	36	69
Lückenweite	mm	2,0	1,5	2,0	1,0
Zahnweite außen	mm	2,56	2,85	3,69	2,37
innen	mm	2,04	2,47	3,13	2,01
Lückenvolumen	%	46,5	36,1	37,0	31,4
Grobe Version:					
Anzahl der Zähne	—	20	18	20	36
Lückenweite	mm	4,0	4,0	4,0	2,0
Zahnweite außen	mm	4,22	6,14	6,24	4,46
innen	mm	3,27	5,27	5,24	3,76
Lückenvolumen	%	51,7	41,2	41,1	32,7

Tabelle 2

Daten für Ausführungsbeispiele										
Parameter	Beispiel									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Dopezusammensetzung in g										
CA	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480
Aceton	3840	3840	3840	3840	2400	1680	2400	2400	2400	1680
Wasser	480	480	480	480	550	510	550	550	550	840
Dopezusammensetzung in %										
CA	10	10	10	10	14	18	14	14	14	16
Aceton	80	80	80	80	70	63	70	70	70	56
Wasser	10	10	10	10	16	19	16	16	16	28
Verhältnis Aceton : CA										
	8	8	8	8	5	3,5	5	5	5	3,5
Fällbadzusammensetzung in %										
Wasser	100	100	100	100	100	100	95	90	85	95
Aceton	0	0	0	0	0	0	5	10	15	5
Massenströme in kg/min										
Dope	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Fällbad	34,5	22,0	15,75	12,0	21,7	29,7	21,9	21,6	21,7	29,1
Massenstromverhältnis Fällbad zu Dope										
	11,5	7,3	5,25	4,0	7,2	9,9	7,3	7,2	7,2	9,7
Suspensionzusammensetzung in %										
CA	0,8	1,2	1,6	2,0	1,7	1,65	1,7	1,7	1,7	1,5
Aceton	6,4	9,6	12,8	16,0	8,5	5,80	12,8	17,3	21,7	9,8
Wasser	92,8	89,2	85,6	82,0	89,8	92,55	85,5	81,0	76,6	88,7

EP 0 807 698 B1

Beispiel 3:

5 **[0057]** Der Versuch erfolgte analog Versuch 1, nur wurde der Fällbadmassenstrom auf 15,75 kg/min verringert. Es ergab sich ein Verhältnis der Massenströme Fällbad zu Dope von 5,25 und eine Konzentration der Fibrets nach der Fällung von 1,6 Ma% (bei 12,8 Ma% Aceton). Auf die Hochdruckhomogenisierung wurde verzichtet.

Beispiel 4:

10 **[0058]** Der Versuch erfolgte analog Versuch 1, nur wurde der Fällbadmassenstrom auf 12 kg/min verringert. Es ergab sich ein Verhältnis der Massenströme Fällbad zu Dope von 4,0 und eine Konzentration der Fibrets nach der Fällung von 2,0 Ma% (bei 16,0 Ma% Aceton). Auf die Hochdruckhomogenisierung wurde verzichtet.

Beispiel 5:

15 **[0059]** Der Versuch erfolgte analog Versuch 1, nur wurde ein Massenverhältnis Aceton zu CA von 5 eingestellt. Bei einem Massenstromverhältnis Fällbad zu Dope von 7,2 liegen nach der Fällung 1,7 Ma% Fibrets bei 8,5 Ma% Aceton vor.

Beispiel 6:

20 **[0060]** Der Versuch erfolgte analog Versuch 1, nur wurde ein Massenverhältnis Aceton zu CA von 3,5 eingestellt. Bei einem Massenstromverhältnis Fällbad zu Dope von 9,9 liegen nach der Fällung 1,65 Ma% Fibrets bei 5,80 Ma% Aceton vor.

25 Beispiel 7:

[0061] Der Versuch erfolgte analog Versuch 5, nur im Fällbad waren in diesem Fall 5 Ma% Aceton enthalten. Nach der Fällung ergab sich dadurch ein Acetongehalt von 12,8 Ma%. Auf eine Hochdruckhomogenisierung wurde verzichtet.

30 Beispiel 8:

[0062] Der Versuch erfolgte analog Versuch 5, nur im Fällbad waren 10 Ma% Aceton enthalten. Nach der Fällung ergab sich dadurch ein Acetongehalt von 17,3 Ma%. Auf eine Hochdruckhomogenisierung wurde verzichtet.

35 Beispiel 9:

[0063] Der Versuch erfolgte analog Versuch 5, nur im Fällbad waren 15 Ma% Aceton enthalten. Nach der Fällung ergab sich dadurch ein Acetongehalt von 21,7 Ma%. Auf eine Hochdruckhomogenisierung wurde verzichtet.

40 Beispiel 10:

[0064] Der Versuch 10 erfolgte analog dem Versuch 6, nur daß dem Dope zusätzlich Wasser bis zu einem Gehalt von 28 Ma% zugegeben wurde. Im Fällbad waren 5 Ma% Aceton vorhanden. Die Fibrets wiesen nach der Fällung eine Konzentration von 1,5 Ma% auf bei einer Acetonkonzentration von 9,8 Ma%.

45

Beispiel 11:

[0065] Die Herstellung erfolgte analog dem Versuch 5, wobei anstatt der Zahnkranzgeometrien "fein" die Zahnkranzgeometrien "grob" eingesetzt wurden.

50

Beispiel 12:

[0066] Die Herstellung erfolgte analog dem Versuch 5, wobei anstatt der Zahnkranzgeometrien "fein" die Rotorkränze mit der Geometrie "grob" und die Statorzahnkränze mit der Geometrie "fein" ausgerüstet wurden.

55

[0067] Jede der Proben wies spezifische Oberflächen über 20 m²/g und Einzelfaserabmessungen bevorzugt unter 1 µm auf. Für die Filtration sind jedoch weitergehende Parameter, wie Homogenität, Zugänglichkeit der Fasernetzwerke für die Strömung usw. entscheidend.

[0068] Die Einschätzung der Qualität der hergestellten Fibrets erfolgte darum über den Einsatz in einer Filterschicht.

EP 0 807 698 B1

Dazu wurde folgende Zusammensetzung für die Filterschicht gewählt:

25 Ma%	CA-Fibrets
35 Ma%	mikrokristalline Zellulose mit einem Modalwert der Partikelgrößenverteilung bei 28 µm
30 Ma%	Langfaserzellstoff, ungemahlen
10 Ma%	Langfaserzellstoff, gemahlen auf 80°SR.

[0069] Bezogen auf den Gesamtfeststoff erfolgte die Zugabe von 0,4 Ma% eines Epichlorhydrinharzes zum Einstellen der Naßfestigkeit. Die Schichten wiesen ein Flächengewicht von 1350 g/m² auf.

[0070] Die Prüfung der Schichten erfolgte mit einer Testsuspension aus 0,5 Ma% gemahlenem Roh-Rohrzucker in Wasser. Die Prüffläche betrug 100 cm². Ermittelt wurde der Durchsatz nach 30 min bei einem Differenzdruck von 1 bar. Nach 15 min Filtrationszeit erfolgte eine Probenahme für die Trübungsmessung zur Ermittlung der Abscheidewirkung. Die Ausgangstrübung für alle Schichten in den parallel durchgeführten Testreihen betrug ca. 2,40 TE/F. Jede der mit den beschriebenen Fibrets hergestellten Filterschichten wurde in drei Läufen getestet. In der Tabelle 3 sind die Mittelwerte angegeben.

Tabelle 3

Ergebnisse der Filtrationsversuche		
Schicht mit Fibrets	Durchsatz in 30 min	Trübung der Probe
Beispiel Nr.:	Liter	TE/F
1	12,1	0,24
2	13,5	0,28
3	13,8	0,29
4	14,2	0,32
5	14,4	0,30
6	15,2	0,36
7	14,1	0,29
8	13,7	0,26
9	13,3	0,24
10	15,7	0,39
11	14,1	0,33
12	14,3	0,29

[0071] Zwischen den Schichten sind durchaus Unterschiede erkennbar. Diese sind jedoch nicht so deutlich, daß die Fibrets nach einem der Ausführungsbeispiele bezüglich des Einsatzes in Filterschichten abgelehnt werden müßten. Zumeist ist eine etwas höhere Trübung mit einem entsprechend höheren Durchsatz verbunden. Da für die Beurteilung des Filtrationsverhaltens eine Relation aus Durchsatz und Abscheidewirkung herangezogen wird, ist dieses Verhalten nicht negativ zu bewerten. Außerdem besteht die Möglichkeit, über Rezepturveränderungen der Filterschicht das Filtrationsverhalten zu ändern.

[0072] Positiv sind die Fibrets der Probe 9 hervorzuheben. Die Zugabe von Aceton zum Fällmedium wirkt sich hier in einer besseren Fibrillierung aus. Dagegen besitzt die eingesetzte Geometrie der Zahnkränze im untersuchten Bereich keinen wesentlichen Einfluß auf die Qualität der Fibrets.

[0073] In Figur 5 ist die Abhängigkeit des maximal möglichen Wassergehaltes von der Konzentration des Celluloseacetates im Dope (beide in Ma%) bei einer Temperatur von 20°C aufgetragen. Der Gehalt an Aceton ergibt sich, indem man von 100 Ma% die jeweiligen CA- und Wasserkonzentrationen subtrahiert.

[0074] Neben der Konzentration am Fällpunkt (Kurve I) sind auch die maximal möglichen Konzentrationen an Wasser gemäß der Erfindung (Kurve II) und nach dem Stand der Technik (US 5,071,599 und US 5,175,376) - Kurve III - aufgetragen. Gemäß dem Stand der Technik können zwischen 5 und 15 Ma% Zelluloseacetat im Dope gelöst sein. Das Zelluloseacetat ist in einer Lösung, die maximal 20 Ma% Wasser enthalten kann, gelöst. Die Angabe für das Wasser bezieht sich somit auf das Zweistoffsystem Aceton + Wasser, während die erfindungsgemäßen Angaben immer für das Dreistoffsystem Aceton + Wasser + Ca gelten. Bei 5 Ma% Zelluloseacetat können gemäß dem Stand der Technik somit nur 20% von 95%, d.h. 19 Ma% Wasser enthalten sein.

[0075] Das Diagramm macht deutlich, daß der größte Unterschied zum Stand der Technik bei 5 Ma% Zelluloseacetat und der geringste bei 15 Ma% Zelluloseacetat besteht.

	5 Ma% Zelluloseacetat:	
5	Fällpunktskonzentration:	5,0 Ma% Zelluloseacetat 39,7 Ma% Wasser 55,3 Ma% Aceton
10	Maximaler Wassergehalt nach der Erfindung	5,0 Ma% Zelluloseacetat 37,7 Ma% Wasser 57,3 Ma% Aceton
15	Maximaler Wassergehalt nach dem Stand der Technik	5,0 Ma% Zelluloseacetat 19,0 Ma% Wasser 76,0 Ma% Aceton
20	Differenz des Wassergehaltes zum Stand der Technik	18,7 Ma% (bezogen auf Dope)
	15 Ma% Zelluloseacetat:	
25	Fällpunktskonzentration:	15,0 Ma% Zelluloseacetat 25,5 Ma% Wasser 59,5 Ma% Aceton
30	Maximaler Wassergehalt nach der Erfindung	15,0 Ma% Zelluloseacetat 23,5 Ma% Wasser 61,5 Ma% Aceton
35	Maximaler Wassergehalt nach dem Stand der Technik	15,0 Ma% Zelluloseacetat 17,0 Ma% Wasser 68,0 Ma% Aceton
	Differenz des Wassergehaltes zum Stand der Technik	6,5 Ma% (bezogen auf Dope)

40 **[0076]** Figur 5 zeigt deutlich die Vorteile der Erfindung, die darin bestehen, daß der Celluloseacetatanteil weitaus größer gewählt werden kann (s. erweiterter Bereich nach der Erfindung) und daß der Wasseranteil deutlich höher sein kann, wodurch sich, wie voranstehend beschrieben, entscheidende Vorteile in der Prozeßführung (Entfallen der Filtrationsstufe) und den Prozeßkosten (Aufbereitung mit geringerem Aufwand) ergeben.

45 Bezugszeichen

[0077]

- 1 Zuführleitung für Zellulosederivat
- 2 Dope-Ansatztank
- 50 3 Dopeleitung
- 8 Fällbadansatztank
- 9 Fällbadzuleitung
- 10 Grundplatte
- 11 ringförmige Grundplatte
- 55 12 Destillationsanlage
- 13 Fällbadableitung
- 14 Außenbereich

	15	Dampfzuleitung
	16	Wärmetauscher
	17	Lösungsmittelrückführleitung
	19	Abführleitung
5	20	Hochdruckhomogenisator
	22	Stapeltank
	23	Fibretableitung
	24	Trommelfilter
	25	Rückführleitung
10	26	Aufbereitungsanlage
	27	Leitung
	31	Leitung
	40	Dispergiereinrichtung
	41	Gehäuse
15	42	Innenraum
	43	innerer Stator
	44	Rotor
	45	äußerer Stator
	46	Düse
20	47	Düse
	48	Düse
	49	Düse
	50	erster Zahnkranz
	51	zweiter Zahnkranz
25	52	dritter Zahnkranz
	53	vierter Zahnkranz
	54	Lücke
	55	Zahn
	60	erste Zone
30	61	zweite Zone
	62	dritte Zone
	63	vierte Zone
	64	Gleitringdichtung
	65	Antriebswelle
35		

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fibrets, bei dem ein Dope zentral einer nach dem Rotor/Stator-Prinzip arbeitenden Dispergiereinrichtung zugeführt und in ein Fällungsmittel eingeleitet wird und die aus Dope und Fällungsmittel gebildete Suspension im Scherfeld der Dispergiereinrichtung mindestens einmal abwechselnd beschleunigt und verzögert wird, wobei der Dope gefällt und die Fibrets gebildet werden, und bei dem anschließend die Fibrets, das Lösungsmittel und das Fällungsmittel absepariert werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** für den Dope ein Zellosederivat, wie ein Zellosseester oder ein Zellosseether, und ein dafür geeignetes Lösungsmittel verwendet wird, und **dass** auch das Fällungsmittel zentral in die Dispergiereinrichtung eingeleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Suspension mindestens zweimal abwechselnd beschleunigt und verzögert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Suspension abwechselnd einer Radial- und einer Querströmung unterworfen wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Dope durch ortsfeste Düsen (46-49) in das Fällungsmittel eingeleitet wird, vor deren Austrittsöffnung Mittel zum Erzeugen einer Strömung vorbeibewegt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** für den Ansatz des Dopes Zellos-

EP 0 807 698 B1

sediacetat, Zellulosetriacetat, Zelluloseacetatbutyrat, Zelluloseacetatpropionat, Benzylzellulose oder Ethylzellulose oder Mischungen dieser Materialien verwendet werden.

- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Zellulosediacetat mit einem Acetylwert zwischen 54 und 56% verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil des Zellulosederivates im Dope 3-20% beträgt.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Verhältnis von Lösungsmittel zum Zellulosederivat im Dope auf 2,8-4,4 eingestellt wird.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Lösungsmittel Aceton, Essigsäure, Methylacetat, Methyl-Ethyl-Keton, 1,4-Dioxan, Acetaldehyd, Ethylacetat, Tetrahydrofuran oder Methyl-Isopropyl-Keton oder Mischungen dieser Lösungsmittel verwendet werden.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** dem Dope zusätzlich ein Nicht-Lösungsmittel zugegeben wird.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Nicht-Lösungsmittel Wasser, Ethanol oder Methanol zugegeben wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Nicht-Lösungsmittelanteil mindestens 2% unter dem Nicht-Lösungsmittelanteil (Fällungspunktanteil) liegt, bei dem für das verwendete Zellulosederivat/Lösungsmittelgemisch die Fällung einsetzt.
- 30 13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Nicht-Lösungsmittelanteil 2 - 20% unter dem Fällungspunktanteil liegt.
- 35 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Nicht-Lösungsmittelanteil im Dope bis zu 40% beträgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** im Fällbad Grundströmungsgeschwindigkeiten bis zu 100 m/sec erzeugt werden.
- 40 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Volumenstrom des Fällungsmittels so eingestellt wird, daß der Fibretanteil im Fällbad zwischen 1 und 2,5 Ma% beträgt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Volumenströme von Fällbad und Dope auf ein Verhältnis zwischen 10:1 und 2,5:1 eingestellt werden.
- 45 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17 **dadurch gekennzeichnet, daß** das Fällbad nach der Fällung bis zu 25 Ma% Lösungsmittel enthält.
- 50 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Lösungsmittelanteil im Fällbad nach der Fällung 15 - 25 Ma% beträgt.
- 55 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19 **dadurch gekennzeichnet, daß** nach der Lösungsmittelentfernung die Fibrets ohne vorherige Filtration homogenisiert werden.
21. Vorrichtung zur Herstellung von Fibrets mit einer Einrichtung zum Ansetzen eines Dopes aus Zellulosederivaten und Lösungsmittel mit einer nach dem Rotor- und Stator-Prinzip arbeitenden Dispergiereinrichtung (40), die mindestens zwei Zahnkränze (50) bis (53) aufweist, von denen mindestens ein Zahnkranz (50) Bestandteil des Rotors (44) der Dispergiereinrichtung (40) ist, und mit einer zentralen Zuführleitung für Dope und einer Zuführleitung für Fällungsmittel und mit einer Einrichtung zum Abtrennen der Fibrets von Lösungsmittel und Fällungsmittel, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Zuführleitung (9) für das Fällungsmittel zentral in die Dispergiereinrichtung (40) mündet, und **daß** die Zuführleitung (3) für den Dope mindestens eine Düse (46 bis 49) innerhalb der Dispergiereinrichtung

(40) aufweist.

- 5
22. Vorrichtung nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Düse (46-49) radial nach außen auf den ersten Zahnkranz (50) ausgerichtet ist.
23. Vorrichtung nach Anspruch 21 oder 22, **dadurch gekennzeichnet, daß** der erste Zahnkranz (50) Bestandteil des Rotors (44) der Dispergiereinrichtung (40) ist.
- 10
24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 21 bis 23, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Abstand Düse-Zahnkranz 0,01-5mm beträgt
25. Vorrichtung nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Abstand Düse-Zahnkranz 0,01-1mm beträgt.
- 15
26. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 21 bis 25, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Düsendurchmesser 5 - 10 mm beträgt.
27. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 21 bis 26, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens zwei Düsen (46, 47, 48, 49) symmetrisch innerhalb des ersten Zahnkranzes (50) angeordnet sind.
- 20
28. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 21 bis 27, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Fällmittelzuleitung (9) für das Fällungsmittel die Dopeleitung (3) umschließt.
- 25
29. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 21 bis 28, **dadurch gekennzeichnet, daß** die mindestens eine Düse (46 - 49) außerhalb der Zahnkränze (50 - 53) der Dispergiereinrichtung (40) angeordnet und radial nach innen auf den äußersten Zahnkranz (53) ausgerichtet ist.

Claims

- 30
1. A process for the manufacture of fibrets, in which a dope is fed centrally to a dispersing device operating according to the rotor/stator principle and is introduced into a precipitant, and the suspension formed from dope and precipitant is alternately accelerated and decelerated in the shearing field of the dispersing device at least once, the dope being precipitated and the fibrets being formed, and in which the fibrets, the solvent and the precipitant are subsequently separated off, **characterised in**
- 35
- that** a cellulose derivative, such as a cellulose ester or a cellulose ether, and a solvent suitable therefor is used for the dope, and
- that** the precipitant also is introduced into the dispersing device centrally.
- 40
2. A process according to claim 1, **characterised in that** the suspension is alternately accelerated and decelerated at least twice.
- 45
3. A process according to claim 2, **characterised in that** the suspension is subjected alternately to a radial flow and a transverse flow.
- 50
4. A process according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the dope is introduced into the precipitant through stationary nozzles (46-49) past whose outlet orifice means for generating a flow are moved.
5. A process according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** cellulose diacetate, cellulose triacetate, cellulose acetate butyrate, cellulose acetate propionate, benzylcellulose or ethylcellulose or mixtures of those materials are used for making up the dope.
- 55
6. A process according to claim 5, **characterised in that** a cellulose diacetate having an acetyl value between 54 and 56 % is used.
7. A process according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the content of cellulose derivative in the dope is 3-20 %.
8. A process according to any one of claims 1 to 7, **characterised in that** the ratio of solvent to cellulose derivative

in the dope is adjusted to 2.8-4.4.

- 5
9. A process according to any one of claims 1 to 8, **characterised in that** acetone, acetic acid, methyl acetate, methyl ethyl ketone, 1,4-dioxane, acetaldehyde, ethyl acetate, tetrahydrofuran or methyl isopropyl ketone or mixtures of those solvents are used as solvent.
10. A process according to any one of claims 1 to 9, **characterised in that** a non-solvent is additionally added to the dope.
- 10
11. A process according to claim 10, **characterised in that** the water, ethanol or methanol is added as the non-solvent.
12. A process according to either of claims 10 and 11, **characterised in that** the non-solvent content is at least 2 % below the non-solvent content (precipitation point content) at which precipitation commences for the cellulose derivative/solvent mixture used.
- 15
13. A process according to claim 12, **characterised in that** the non-solvent content is 220 % below the precipitation point content.
14. A process according to any one of claims 10 to 13, **characterised in that** the non-solvent content in the dope is up to 40 %.
- 20
15. A process according to any one of claims 1 to 14, **characterised in that** basic flow speeds of up to 100 m/sec are produced in the precipitation bath.
- 25
16. A process according to any one of claims 1 to 15, **characterised in that** the volume flow of the precipitant is so adjusted that the fibret content in the precipitation bath is between 1 and 2.5 % by mass.
17. A process according to any one of claims 1 to 16, **characterised in that** the volume flows of precipitation bath and dope are adjusted to a ratio of between 10:1 and 2.5:1.
- 30
18. A process according to any one of claims 1 to 17, **characterised in that** the precipitation bath contains, after precipitation, up to 25 % by mass solvent.
19. A process according to any one of claims 1 to 18, **characterised in that** the solvent content in the precipitation bath after precipitation is 15 - 25 % by mass.
- 35
20. A process according to any one of claims 1 to 19, **characterised in that**, after removal of the solvent, the fibrets are homogenised without prior filtration.
- 40
21. An apparatus for the manufacture of fibrets, comprising a device for making up a dope from cellulose derivatives and solvent using a dispersing device (40) operating according to the rotor and stator principle, which dispersing device (40) has at least two toothed rings (50) to (53) of which at least one toothed ring (50) is a component part of the rotor (44) of the dispersing device (40), and comprising a central feed line for dope and a feed line for precipitant and comprising a device for separating the fibrets from solvent and precipitant, **characterised in**
- 45
- that** the feed line (9) for the precipitant opens into the dispersing device (40) centrally, and **that** the feed line (3) for the dope has at least one nozzle (46 to 49) inside the dispersing device (40).
22. An apparatus according to claim 21, **characterised in that** the nozzle (46-49) is oriented radially outward toward the first toothed ring (50).
- 50
23. An apparatus according to claim 21 or 22, **characterised in that** the first toothed ring (50) is a component part of the rotor (44) of the dispersing device (40).
24. An apparatus according to any one of claims 21 to 23, **characterised in that** the nozzle-to-toothed ring distance is 0.01-5 mm.
- 55
25. An apparatus according to claim 24, **characterised in that** the nozzle-to-toothed ring distance is 0.01-1 mm.

26. An apparatus according to any one of claims 21 to 25, **characterised in that** the nozzle diameter is 5 - 10 mm.
27. An apparatus according to any one of claims 21 to 26, **characterised in that** at least two nozzles (46, 47, 48, 49) are arranged symmetrically inside the first toothed ring (50).
28. An apparatus according to any one of claims 21 to 27, **characterised in that** the precipitant feed line (9) for the precipitant surrounds the dope line (3).
29. An apparatus according to any one of claims 21 to 28, **characterised in that** the at least one nozzle (46 - 49) is arranged outside the toothed rings (50 - 53) of the dispersing device (40) and is oriented radially inward toward the outermost toothed ring (53).

Revendications

1. Procédé de préparation de fibrets, selon lequel un bain de filage est amené de manière centrale dans un dispositif de dispersion fonctionnant selon le principe du rotor/stator et introduit dans un milieu de précipitation, et la suspension formée à partir du bain de filage et du milieu de précipitation est alternativement accélérée et ralentie au moins une fois dans le champ de cisaillement du dispositif de dispersion, ce qui entraîne la précipitation du bain de filage et la formation des fibrets, puis on sépare les fibrets, le solvant et le milieu de précipitation, **caractérisé en ce que** l'on utilise comme bain de filage un dérivé de cellulose, comme un ester de cellulose ou un éther de cellulose, et un solvant approprié à cet effet, et **en ce que** le milieu de précipitation est introduit de manière centrale dans le dispositif de dispersion.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la suspension est alternativement accélérée et ralentie au moins deux fois.
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** la suspension est soumise alternativement à un courant radial et à un courant transversal.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le bain de filage est introduit dans le milieu de précipitation par des buses fixes (46-49) devant l'ouverture de sortie desquelles sont agités des systèmes de production d'un courant.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'on utilise pour la charge de bain de filage du diacétate de cellulose, du triacétate de cellulose, de l'acétate et butyrate de cellulose, de l'acétate et propionate de cellulose, de la benzylcellulose ou de l'éthylcellulose ou des mélanges de ces matériaux.
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** l'on utilise un diacétate de cellulose ayant une valeur d'acétyle comprise entre 54 et 56 %.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la fraction de dérivé de cellulose dans le bain de filage est comprise entre 3 et 20 %.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'on règle le rapport du solvant au dérivé de cellulose dans le bain de filage à 2,8 - 4,4.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** l'on utilise comme solvant de l'acétone, de l'acide acétique, de l'acétate de méthyle, de la méthyléthylcétone, du 1,4-dioxane, de l'acétaldéhyde, de l'acétate d'éthyle, du tétrahydrofurane ou de la méthylisopropylcétone ou des mélanges de ces solvants.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** l'on ajoute en outre un non-solvant au bain de filage.
11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** l'on ajoute comme non-solvant de l'eau, de l'éthanol ou du méthanol.
12. Procédé selon l'une des revendications 10 ou 11, **caractérisé en ce que** la fraction de non-solvant est inférieure

EP 0 807 698 B1

d'au moins 2 % à la fraction de non-solvant à laquelle le mélange de dérivé de cellulose et de solvant commence à précipiter (fraction limite de précipitation).

- 5 13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** la fraction de non-solvant est inférieure de 2 à 20 % à la fraction limite de précipitation.
14. Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, **caractérisé en ce que** le non-solvant représente jusqu'à 40 % du bain de filage.
- 10 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce que** l'on produit dans le bain de précipitation des vitesses d'écoulement de base allant jusqu'à 100 m/s.
- 15 16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce que** l'on établit le courant volumique du milieu de précipitation de manière que la fraction de fibrets dans le bain de précipitation soit comprise entre 1 et 2,5 % en masse.
17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce que** l'on établit les courants volumiques du bain de précipitation et du bain de filage à un rapport compris entre 10:1 et 2,5:1.
- 20 18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, **caractérisé en ce que**, après la précipitation, le bain de précipitation contient jusqu'à 25 % en masse de solvant.
- 25 19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, **caractérisé en ce que**, après la précipitation, la fraction de solvant dans le bain de précipitation est comprise entre 15 et 25 % en masse.
- 30 20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, **caractérisé en ce que**, après l'élimination du solvant, les fibrets sont homogénéisés sans filtration préalable.
- 35 21. Dispositif pour la préparation de fibrets, comportant un dispositif de préparation d'un bain de filage à partir de dérivés de cellulose et de solvants comprenant un dispositif de dispersion (40) fonctionnant selon le principe du rotor et du stator, qui comprend au moins deux couronnes dentées (50) à (53), dont au moins une couronne dentée (50) est un constituant du rotor (44) du dispositif de dispersion (40), et comportant une conduite d'amenée centrale pour le bain de filage et une conduite d'amenée pour un milieu de précipitation, et un dispositif de séparation des fibrets du solvant et du milieu de précipitation, **caractérisé en ce que** la conduite d'amenée (9) du milieu de précipitation débouche de manière centrale dans le dispositif de dispersion (40), et **en ce que** la conduite d'amenée (3) du bain de filage comporte au moins une buse (46 à 49) à l'intérieur du dispositif de dispersion (40).
- 40 22. Dispositif selon la revendication 21, **caractérisé en ce que** les buses (46-49) sont dirigées de façon radiale vers l'extérieur sur la première couronne dentée (50).
- 45 23. Dispositif selon la revendication 21 ou 22, **caractérisé en ce que** la première couronne dentée (50) est un constituant du rotor (44) du dispositif de dispersion (40).
24. Dispositif selon l'une des revendications 21 à 23, **caractérisé en ce que** la distance entre la buse et la couronne dentée est comprise entre 0,01 et 5 mm.
- 50 25. Dispositif selon la revendication 24, **caractérisé en ce que** la distance entre la buse et la couronne dentée est comprise entre 0,01 et 1 mm.
26. Dispositif selon l'une des revendications 21 à 25, **caractérisé en ce que** le diamètre des buses est de 5 à 10 mm.
27. Dispositif selon l'une des revendications 21 à 26, **caractérisé en ce qu'**au moins deux buses (46, 47, 48, 49) sont disposées symétriquement à l'intérieur de la première couronne dentée (50).
- 55 28. Dispositif selon l'une des revendications 21 à 27, **caractérisé en ce que** la conduite d'amenée de milieu de précipitation (9) pour le milieu de précipitation entoure la conduite de bain de filage (3).
29. Dispositif selon l'une des revendications 21 à 28, **caractérisé en ce qu'**au moins une buse (46-49) est disposée

EP 0 807 698 B1

à l'extérieur des couronnes dentées (50-53) du dispositif de dispersion (40) et est orientée de manière radiale vers l'intérieur sur la couronne dentée la plus extérieure.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

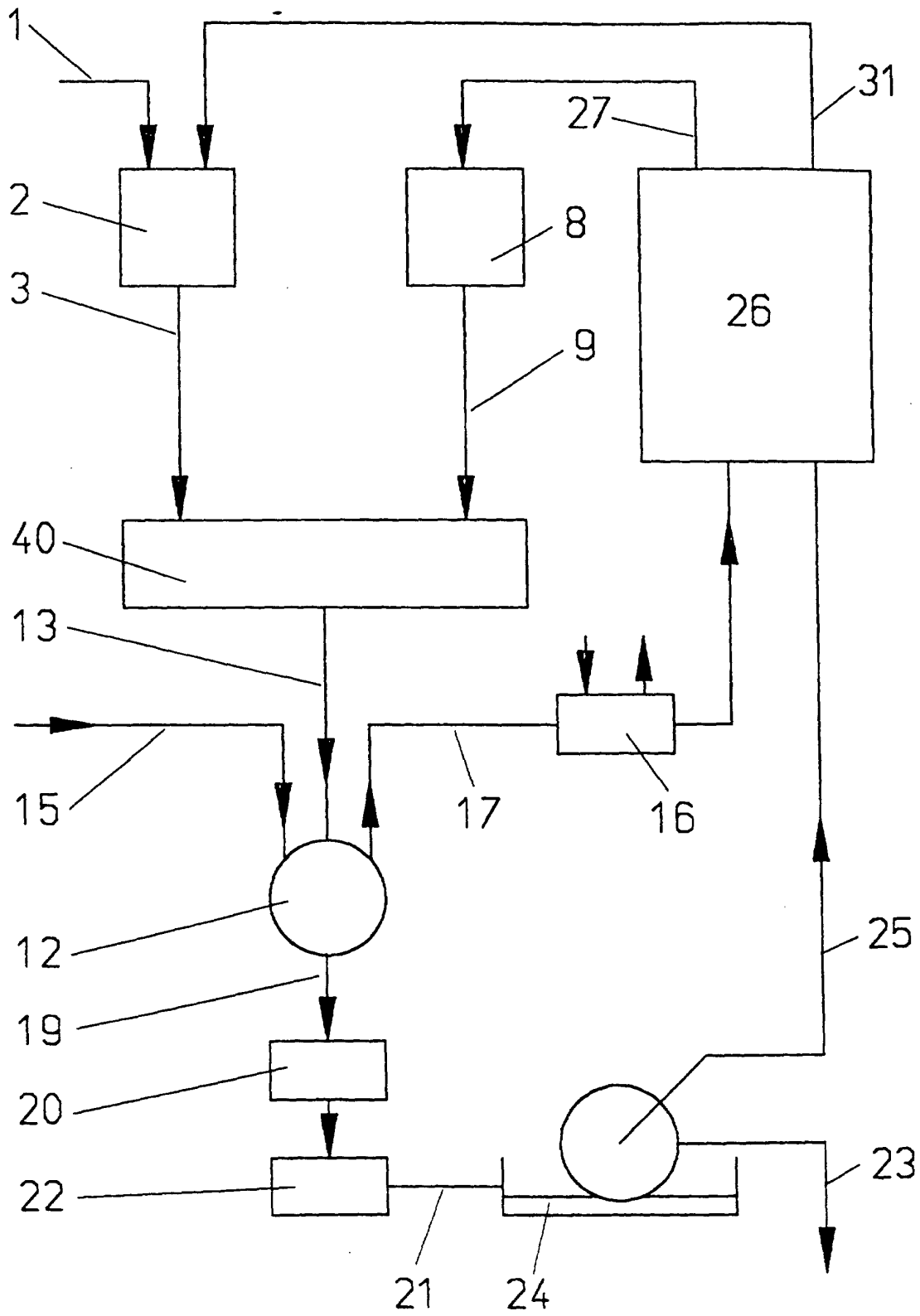


Fig. 1

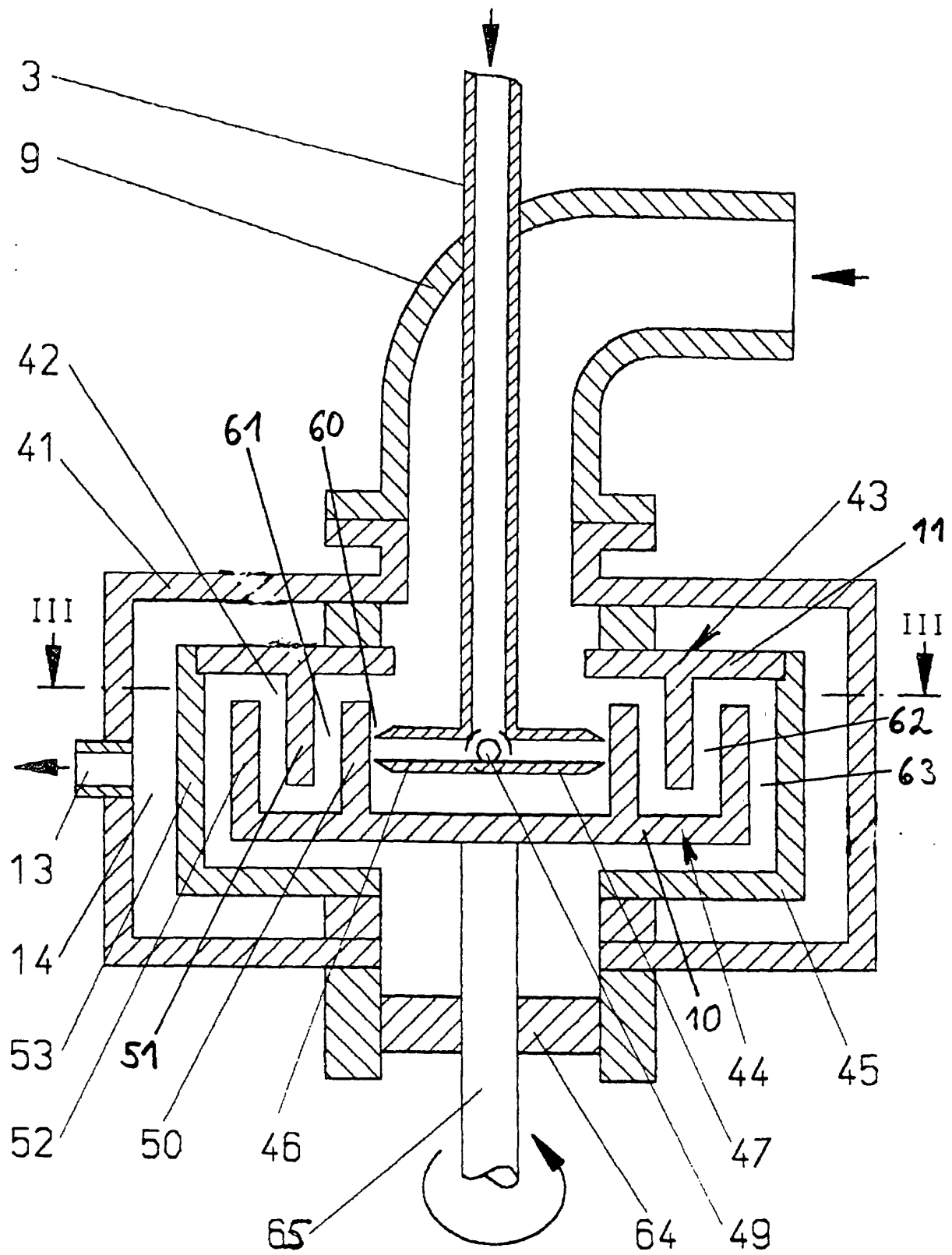


Fig. 2

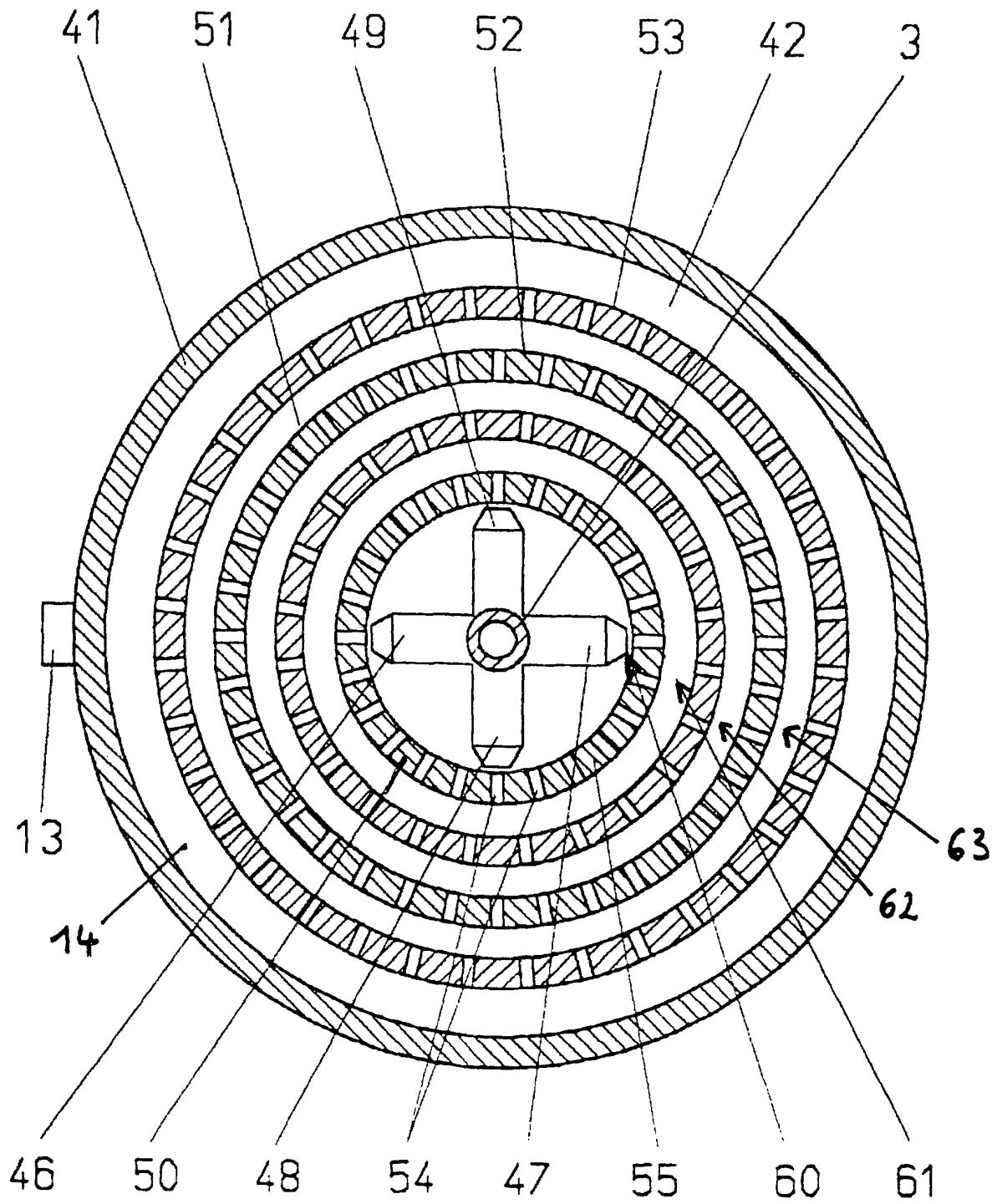


Fig. 3

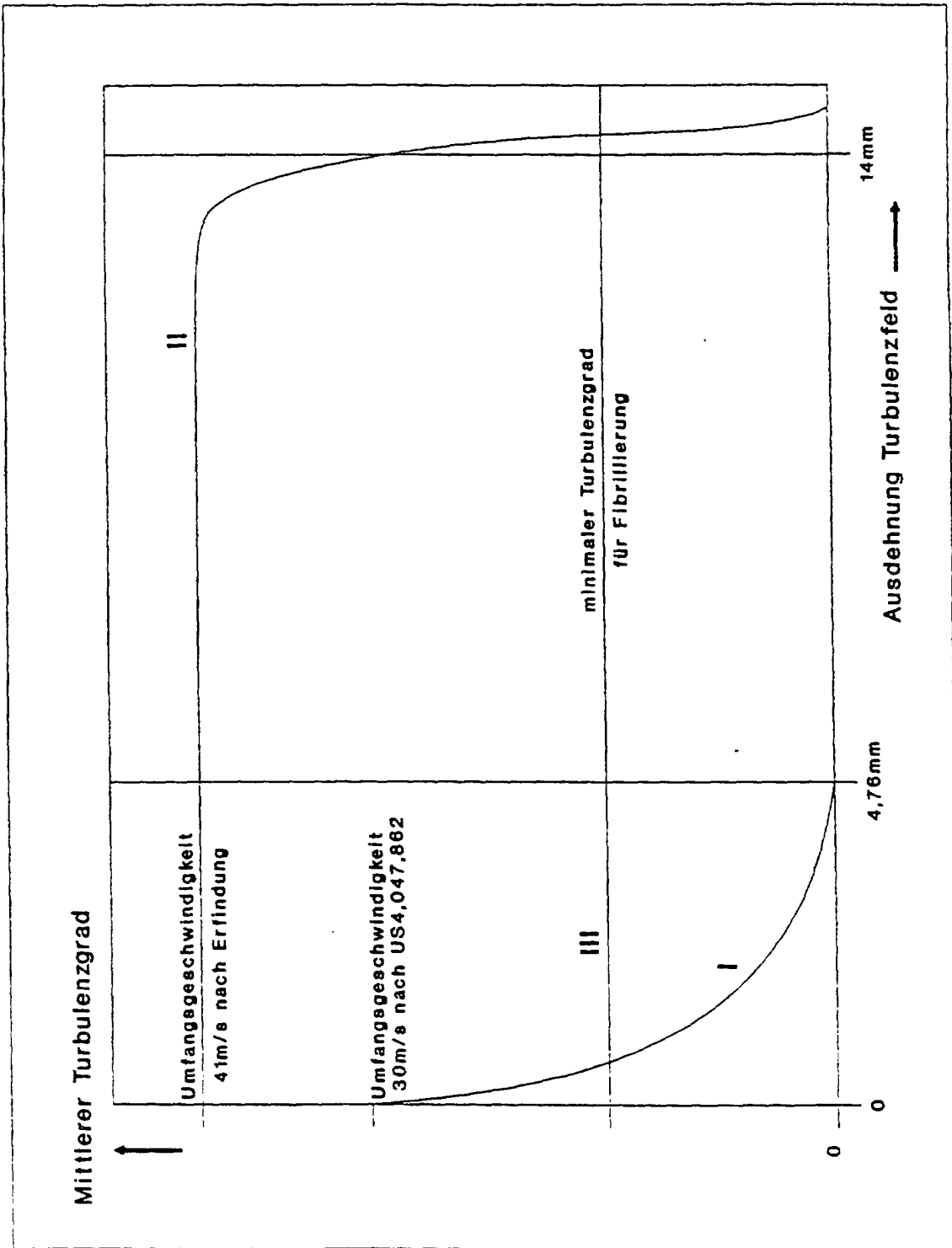


Fig. 4

Abhängigkeit der Wasser- von der CA-Konzentration

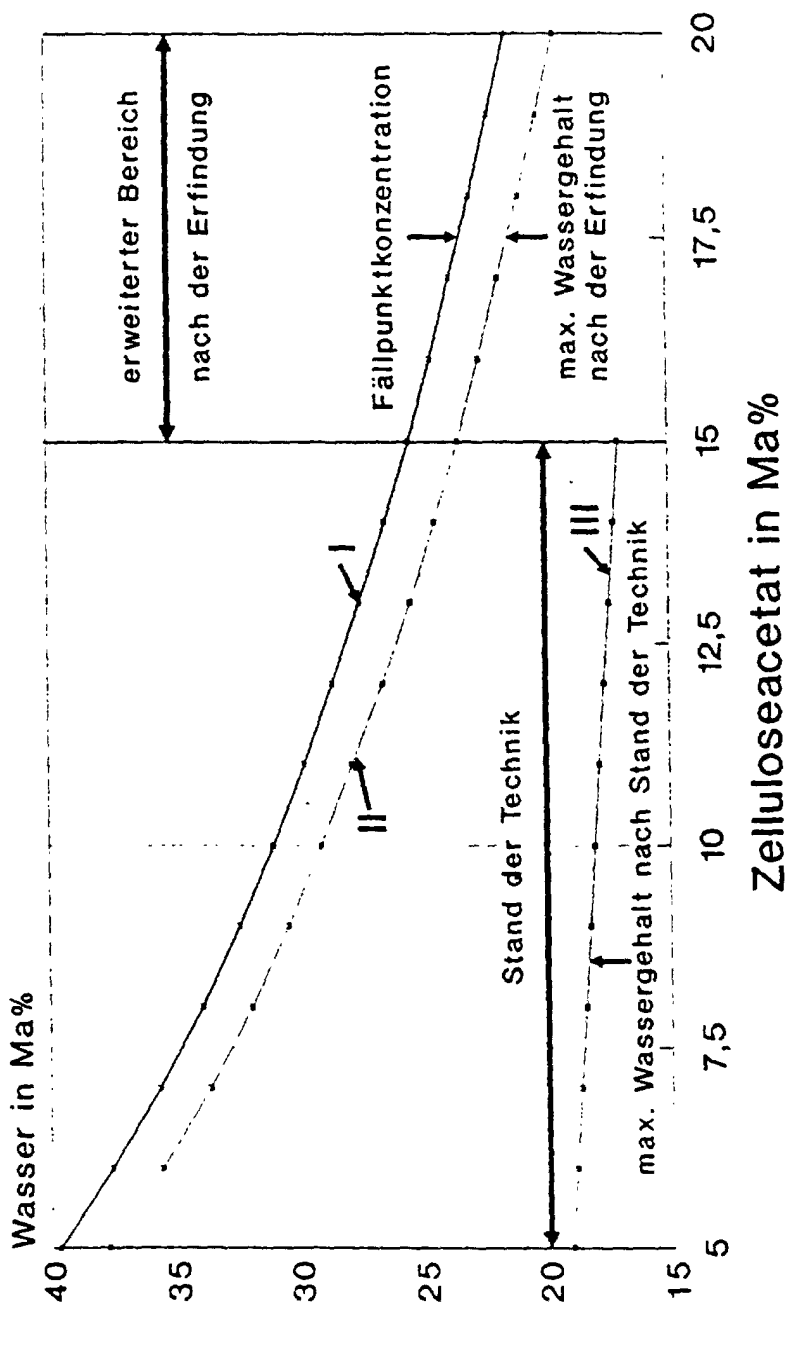


Fig. 5