

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 900 292 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

17.11.1999 Patentblatt 1999/46

(21) Anmeldenummer: **97920723.0**

(22) Anmeldetag: **19.04.1997**

(51) Int Cl.⁶: **D01F 2/00, D01D 4/02**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP97/01986

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 97/41284 (06.11.1997 Gazette 1997/47)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG CELLULOSISCHER FORMKÖRPER**

PROCESS FOR PRODUCING A CELLULOSE MOULD BODY

PROCEDE POUR PRODUIRE DES CORPS MOULES EN CELLULOSE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **29.04.1996 DE 19617079**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.03.1999 Patentblatt 1999/10

(73) Patentinhaber: **Akzo Nobel N.V.**
6824 BM Arnhem (NL)

(72) Erfinder: **FRISCHMANN, Günter**
D-64404 Bickenbach (DE)

(74) Vertreter: **Fett, Günter et al**
Acordis AG
Kasinostrasse 19 - 21
42103 Wuppertal (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 494 852 WO-A-94/12703
WO-A-94/28210 DE-A- 4 409 609
GB-A- 734 521 US-A- 2 742 667
US-A- 3 210 451

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 010, 30.November 1995 & JP 07 189013 A (TORAY IND INC), 25.Juli 1995,**

EP 0 900 292 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 vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines cellulosischen Formkörpers, bei dem eine Cellulose und tertiäre Amin-N-oxide enthaltende Lösung durch eine Düse, enthaltend mindestens einen Düsenkanal mit einem Einströmbereich, einem Ausströmbereich und einem Düsenkanalaustritt, extrudiert, anschließend durch einen Luftspalt geführt, in diesem gegebenenfalls verstreckt und schließlich in einem Fällbad koaguliert wird, wobei der mindestens eine Düsenkanal einen dem Einströmbereich zugewandten kegelförmigen Bereich mit in Richtung auf den Düsenkanalaustritt abnehmendem Durchmesser aufweist.

[0002] Lösungen von Cellulose als einem hochpolymeren Material in tertiären Amin-N-oxiden weisen neben viskosen Eigenschaften auch elastische Eigenschaften auf. Das Fließverhalten solcher Lösungen wird von der Gesamtheit dieser Eigenschaften, den sogenannten viskoelastischen Eigenschaften beeinflusst. Dies hat zur Folge, daß es z.B. bei der Strömung derartiger Lösungen durch Düsen nach Austritt der Lösung aus den Düsen zu einer Strahlaufweitung kommt, d.h. der Durchmesser des den Düsenkanal verlassenden Lösungsstrahls ist größer als der Austrittsdurchmesser des Düsenkanals. Das Ausmaß der Strahlaufweitung wird z.B. durch den Durchsatz durch die Düse oder die Form des Düsenkanals beeinflusst.

[0003] Bei der Herstellung von z.B. Fäden durch Extrusion der genannten Celluloselösungen durch Düsen muß zur Erzielung eines gewünschten geringen Durchmessers des fertigen Fadens der Faden verstreckt werden, um von dem maximalen Fadendurchmesser im Bereich der Strahlaufweitung zu dem endgültigen Fadendurchmesser zu gelangen. Derartige Verstreckungen führen zu einer Orientierung der Cellulosemoleküle im Faden. Eine zu hohe Orientierung wirkt sich jedoch nachteilig im Sinne einer zu geringen Dehnung der fertigen Fäden aus. Geringe Dehnungen sind in den meisten Fällen aber unerwünscht.

[0004] Desweiteren kann es bei der Strömung der genannten Celluloselösungen durch Düsen bei größeren Durchsätzen durch die Düse zu Strömungsinstabilitäten kommen, die zu einem unregelmäßigen Erscheinungsbild z.B. von ersponnenen Cellulosefäden, zur Beeinträchtigung der Eigenschaften dieser Fäden und zu Störungen des Spinnablaufs führen. Derartige Strömungsinstabilitäten lassen sich leicht durch Beobachtung des die Düse verlassenden Flüssigkeitsstrahls feststellen und äußern sich im Auftreten von Unregelmäßigkeiten in der Strahloberfläche in Form von "Sägezähnen" ("shark skin"). Beispiele hierfür sind z.B. dem Buch von D.V. Boger, K. Walters, "Rheological Phenomena in Focus", S. 27, Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokio, 1993, zu entnehmen.

[0005] Das Einsetzen und die Ausprägung dieser Strömungsinstabilitäten werden z.B. durch die Ausgestaltung des Düsenkanaleinlaufs und durch den Durchsatz durch den Düsenkanal beeinflusst und hängen von dem Verhältnis von Düsenkanaldurchmesser und vom Längen-zu-Durchmesser-Verhältnis des Düsenkanals ab. (J.P. Tordella, Rheol. Acta (1), Nr. 2-3 (1958), S. 216-221). So kann eine Vergrößerung des Düsenkanaldurchmessers bei gleichem Durchsatz zu befriedigendem Erscheinungsbild und ruhigem Spinnverlauf führen. Jedoch ist dann zur Herstellung z.B. von Fäden mit feinem Titer eine starke Verstreckung der Fäden erforderlich, um den Fadendurchmesser von dem im Bereich der Düse vorliegenden Durchmesser auf den gewünschten Enddurchmesser zu reduzieren. Dies wirkt sich aber - wie ausgeführt - in der Regel nachteilig auf die Eigenschaften der fertigen Fäden aus.

[0006] Aus der EP-A-494 852 ist ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, insbesondere cellulosischer Fäden bekannt, bei dem eine cellulosische Amin-N-oxidlösung durch eine Düse gepreßt, anschließend durch einen Luftspalt geführt, in diesem gegebenenfalls verstreckt und schließlich in einem Fällbad koaguliert wird. Bei den gemäß dieser Schrift eingesetzten Düsen handelt es sich um Langkanaldüsen, die in einer bevorzugten Ausführungsform eine Kanallänge von etwa 1500 µm und einen minimalen Durchmesser von höchstens 70 µm aufweisen. Die Kanalkontur dieser Düsen ist so ausgeführt, daß auf der Austrittsseite ein zylinderförmiger Bereich mit einer Länge von mindestens 1/4, vorzugsweise 1/3 der Gesamtlänge des Düsenkanals vorliegt, der sich zur Eintrittsseite hin kegelförmig erweitert.

[0007] Düsen mit einem derartig langen zylinderförmigen Bereich auf der Austrittsseite, verbunden mit den in der EP-A-494 852 angegebenen geringen Durchmessern, bergen den Nachteil in sich, daß bereits bei relativ niedrigen Durchsätzen der cellulosischen Lösungen durch die Düse Strömungsinstabilitäten auftreten. Dadurch können bei Verwendung dieser Düsen - auch unter Berücksichtigung der durch die Ausführung und Länge des Düsenkanals bedingten hohen Druckaufbau - hohe Prozeßgeschwindigkeiten nicht realisiert werden. Darüberhinaus ist auch eine sichere und genaue Fertigung solcher Düsen schwierig.

[0008] In der DE-A-44 09 609 wird ein Verfahren zum Erspinnen von Cellulosefasern und -filamentgarnen aus Lösungen von Cellulose in wasserhaltigen Amin-N-oxiden nach einem Trocken-Naßextrusionsverfahren durch Extrusion der Lösungen durch Düsenkanäle offenbart, bei dem die Lösung nach Verlassen der Düsenkanäle z.B. durch einen Luftspalt geführt, dort verstreckt und anschließend in einem Fällbad koaguliert wird. Die Düsenkanäle mit einer Gesamtlänge zwischen 200 µm bis 800 µm besitzen auf der Eintrittsseite einen ersten zylindrischen Bereich, der in Richtung der Austrittsseite in einen zweiten zylindrischen Bereich mit kleinerem Durchmesser, der zwischen 40 µm und 100 µm liegt, und einer Länge zwischen 40 µm und 180 µm übergeht. Zwischen dem ersten und dem zweiten zylindrischen Bereich befindet sich ein kegelförmiger Übergangsbereich.

[0009] Die so aufgebauten Kurzkanaldüsen gemäß der DE-A-44 09 609 weisen gegenüber den Langkanaldüsen der EP-A-494 852 einen geringeren Druckaufbau auf und können wegen der geringen Länge des Austrittskanals mit geringem Durchmesser einfacher gefertigt werden. Jedoch haben auch die Düsen gemäß der DE-A-44 09 609 den Nachteil, daß durch die Ausgestaltung des Düsenkanals relativ früh Strömungsinstabilitäten auftreten und somit hohe

Prozeßgeschwindigkeiten ebenfalls nicht realisiert werden können.

[0010] In der DE-A-39 23 139 wird ein Verfahren zum Gelspinnen von ultrahochmolekularem Polyethylen beschrieben, bei dem Düsen mit Düsenkanälen eingesetzt werden, deren Querschnitt trompetenförmig, trichterförmig oder pseudo-hyperbolisch zur Austrittsseite kleiner wird. Die Kanäle dieser Düsen können auch einen trichterförmigen Öffnungsteil aufweisen, der kegelförmig sein kann, der dann entweder abrupt oder nach einem Übergang in einen kegelförmigen Verlauf übergeht, bei dem der Kegel einen spitzeren Öffnungswinkel aufweist als der Kegel des Einlaßteils.

[0011] Die bei Gelspinnprozessen eingesetzten Spinnlösungen unterscheiden sich jedoch in rheologischer Hinsicht deutlich von den cellulosischen Lösungen der vorliegenden Erfindung. Die gemäß DE-A-39 23 139 eingesetzten Polyethylenlösungen weisen Konzentrationen bis maximal 6 Gew.% auf und sind damit niedrig konzentriert. Dies ist für einen Gelspinnprozeß wie in der DE-A-39 23 139 beschrieben, typischerweise erforderlich, damit die Polymermoleküle dispers gelöst sind und hierdurch im Spinnprozeß eine ausgeprägte Orientierung und Streckung der Moleküle erreicht werden kann. Demgegenüber liegen die Konzentrationen der Celluloselösungen gemäß der vorliegenden Erfindung im Bereich von mindestens 10 Gew.%. Unterschiedliches rheologisches Verhalten zieht jedoch auch unterschiedliche Anforderungen an die Ausführung der Düsen nach sich, durch die die jeweiligen Spinnlösungen extrudiert werden.

[0012] Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines cellulosischen Formkörpers zur Verfügung zu stellen, bei dem eine Cellulose und tertiäre Amin-N-oxide enthaltende Lösung durch speziell ausgeformte Düsenkanäle extrudiert wird, die die Realisierung hoher Prozeßgeschwindigkeiten erlaubt, wobei die gewünschten Eigenschaften des Formkörpers erhalten bleiben.

[0013] Diese Aufgabe wird bei einem gattungsgemäßen Verfahren dadurch gelöst, daß der mindestens eine Düsenkanal einen zweiten, dem Ausströmbereich zugewandten kegelförmigen Bereich mit in Richtung auf den Düsenkanalaustritt abnehmendem Durchmesser aufweist, daß der erste kegelförmige Bereich durch einen abgerundeten Bereich mit dem zweiten kegelförmigen Bereich verbunden ist, daß der erste kegelförmige Bereich einen größeren Öffnungswinkel als der zweite kegelförmige Bereich besitzt und daß der zweite kegelförmige Bereich ein auf den Durchmesser D des Düsenkanalaustritts bezogenes Längen-zu-Durchmesser(L/D)-Verhältnis zwischen 1 und 15 aufweist.

Unter "abgerundet" im Sinne der vorliegenden Erfindung wird eine Ausgestaltung des Übergangs vom ersten zum zweiten kegelförmigen Bereich verstanden, der keine Kanten, Knicke oder sonstige Unstetigkeiten aufweist, d.h. also, daß der Übergang zwischen den kegelförmigen Bereichen in Form einer stetigen Kurve erfolgt. In der Regel wird also der obengenannte Übergangsbereich tangential in die angrenzenden kegelförmigen Bereiche einmünden.

[0014] Überraschenderweise wurde festgestellt, daß es zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe entscheidend darauf ankommt, daß der Übergang vom ersten in den zweiten kegelförmigen Bereich des Düsenkanals abgerundet ausgeführt und das L/D-Verhältnis des zweiten kegelförmigen Bereichs in den gemäß Anspruch 1 geforderten Grenzen eingestellt wird. Bei Einhaltung dieser Bedingungen wurde gefunden, daß bei der Extrusion besagter Celluloselösungen durch die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Düsen das Einsetzen von Strömungsinstabilitäten zu höheren Durchsätzen der Lösungen durch die Düse verschoben wird und somit höhere Prozeßgeschwindigkeiten realisiert werden können, ohne daß die Eigenschaften der so hergestellten cellulosischen Formkörper beeinträchtigt werden oder der Verfahrensablauf gestört wird. Gleichzeitig ist die Herstellung solcher Düsen auf einfache Weise möglich.

[0015] Wie ausgeführt, ist bei einer zylinderförmigen Ausgestaltung des Düsenkanals mit einem relativ frühzeitigen Einsetzen von Strömungsinstabilitäten zu rechnen. Auf der anderen Seite hat es sich gezeigt, daß es bei kegelförmiger Ausführung des Austrittsbereiches mit zunehmendem Öffnungswinkel des Kegels zu einer Vergrößerung der Strahlaufweitung des die Düse verlassenden Lösungsstrahls kommt. Um die Strahlaufweitung gering zu halten und gleichzeitig ein frühzeitiges Einsetzen von Strömungsinstabilitäten zu vermeiden, weist daher der zweite kegelförmige Bereich der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Düsen vorteilhafterweise einen Öffnungswinkel β zwischen 3° und 20°, besonders vorteilhaft einen Öffnungswinkel β zwischen 6° und 12° auf. Hervorragende Erfahrungen werden mit Düsen gemacht, deren zweiter kegelförmiger Bereich einen Öffnungswinkel β von 8° oder 10° besitzt. Hierbei ist unter dem Öffnungswinkel der kegelförmigen Bereiche das Doppelte des Winkels zwischen der Düsenkanalachse und der Kegelwandung zu verstehen.

[0016] Zur Herstellung der gewünschten cellulosischen Formkörper hat sich bestens bewährt, Düsen mit einem Durchmesser D des Düsenkanalaustritts im Bereich zwischen 20 µm und 300 µm einzusetzen. Bevorzugt sind jedoch Düsen, deren Düsenkanal-Austrittsdurchmesser D zwischen 50 µm und 220 µm liegen, besonders bevorzugt solche Düsen mit einem Düsenkanal-Austrittsdurchmesser D zwischen 70 µm und 150 µm. Ausgezeichnete Ergebnisse liefern Düsen mit einem Austrittsdurchmesser D von 100 µm sowie solche mit 130 µm. Dabei hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das auf den Durchmesser D des Düsenkanalaustritts bezogene Längen-zu-Durchmesser(L/D)-Verhältnis des zweiten kegelförmigen Bereichs zwischen 1 und 15 liegt, vorzugsweise 5 bis 10 beträgt.

[0017] Das Einsetzen von Strömungsinstabilitäten wird in starkem Maße durch die Ausgestaltung des vor dem Austrittsbereich liegenden Bereichs des Düsenkanals beeinflusst. Dieser Bereich des Düsenkanals liegt für die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Düsen vor dem zweiten kegelförmigen Bereich und umfaßt zum einen den ersten kegelförmigen Bereich sowie den Bereich, der den ersten kegelförmigen Bereich mit dem zweiten kegelförmigen Bereich verbindet.

[0018] Es hat sich herausgestellt, daß das Einsetzen von Strömungsinstabilitäten desweiteren zu höheren Durchsätzen durch die Düse verschoben werden kann, wenn gemäß einer bevorzugten Ausführung des Verfahrens der erste kegelförmige Bereich der verwendeten Düsen mit einem Öffnungswinkel α von weniger als 120° ausgeführt wird, wobei dieser Öffnungswinkel α aber stets die Bedingung, größer als der Öffnungswinkel β des zweiten kegelförmigen Bereichs zu sein, erfüllen muß. Hierbei ist es von Vorteil, wenn der Öffnungswinkel α des ersten kegelförmigen Bereichs um 40° bis 60° größer als derjenige des zweiten kegelförmigen Bereichs ist.

[0019] Besonders bevorzugt sind Öffnungswinkel α des ersten kegelförmigen Bereichs zwischen 40° und 90° . Winkel α mit 50° , 60° und 75° haben sich als besonders günstig herausgestellt.

[0020] In gleicher Weise ist auch die Ausführung der Verbindung des ersten kegelförmigen Bereiches des Düsenkanals mit dem zweiten kegelförmigen Bereich für das Einsetzen von Strömungsinstabilitäten von Bedeutung. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird diese Verbindung als abgerundeter Bereich ausgeführt, wobei verschiedenste Ausführungsformen der Abrundung möglich sind. Bevorzugt wird jedoch, daß der abgerundete Bereich eine Kreisbogenkontur aufweist, die im wesentlichen tangential in die angrenzenden kegelförmigen Bereiche übergeht. In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform weist der abgerundete Bereich eine hyperbelförmige Kontur auf, die im wesentlichen tangential in die angrenzenden kegelförmigen Bereich übergeht.

[0021] Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Düsen zeigen also im Hinblick auf das Einsetzen von Strömungsinstabilitäten ein verbessertes Eigenschaftsprofil und führen aufgrund der Kontur des Düsenkanals darüberhinaus zu vergleichsweise geringem Druckaufbau bei hohen Durchsätzen. Demzufolge läßt sich mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens eine deutliche Steigerung der Prozeßgeschwindigkeit erzielen.

[0022] Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Düsen lassen sich z.B. im Vergleich zu Düsen mit langen, zylinderförmigen Kanälen kleinen Durchmessers einfacher und genauer fertigen, insbesondere wenn sich entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform der Düsen gemäß der Erfindung an den zweiten kegelförmigen Bereich in Richtung auf den Düsenkanalaustritt ein - möglichst kurzer - zylinderförmiger Ausströmbereich anschließt. Durch diesen zylinderförmigen Ausströmbereich läßt sich die Genauigkeit des Austrittsdurchmessers D des Düsenkanals erhöhen und die Schwankungsbreite des Austrittsdurchmessers D von Düsenkanal zu Düsenkanal verringern, ohne daß bezüglich der Eindringtiefe des zweiten kegelförmigen Bereiches in den Düsenkörper erhöhte Anforderungen an die Fertigungsgenauigkeit der Düsen gestellt werden müssen. Hierbei hat es sich herausgestellt, daß dieser zylinderförmige Ausströmbereich die durch die erfindungsgemäße Ausführung der in Richtung auf den Düsenkanaleintritt vor dem zylinderförmigen Ausströmbereich liegenden Bereiche erzielten Vorteile nicht schmälert.

[0023] Der genannte zylinderförmige Ausströmbereich weist vorteilhafterweise einen Durchmesser auf, der gleich dem kleinsten Durchmesser des angrenzenden kegelförmigen Bereichs ist. In einer bevorzugten Ausführungsform besitzt der zylinderförmige Ausströmbereich eine Länge l zwischen $2\text{ }\mu\text{m}$ und $40\text{ }\mu\text{m}$, in einer besonders bevorzugten Ausführungsform eine Länge l zwischen $5\text{ }\mu\text{m}$ und $20\text{ }\mu\text{m}$. Hervorragende Erfahrungen wurden bei Verwendung von Düsen mit einer Länge l des zylinderförmigen Ausströmbereichs von $10\text{ }\mu\text{m}$ gemacht.

[0024] Die Gesamtlänge des Düsenkanals der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Düsen vom Eintritt in den ersten kegelförmigen Bereich bis zum Düsenkanalaustritt liegt vorteilhafterweise im Bereich zwischen $1000\text{ }\mu\text{m}$ und $4000\text{ }\mu\text{m}$.

[0025] Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Figuren und Beispiele näher erläutert. Es zeigen in schematischer Darstellung:

Fig. 1: den prinzipiellen Aufbau einer Apparatur zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens

Fig. 2: einen Teilschnitt einer Düse zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens

[0026] Entsprechend Figur 1 werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren aus einer Düse 1 mit mehreren Düsenkanälen eine Vielzahl von Einzelfilamenten 2 ersponnen. Die frisch ersponnenen Filamente 2 durchlaufen einen Luftspalt der Höhe H , bevor sie in ein Fällbad 3 eintauchen, in dem sie koaguliert werden. Die koagulierten Filamente werden zu einem Garn 5 zusammengefaßt, das über ein im Fällbad eingetauchtes Umlenkorgan 4 abgezogen wird. Das fertig ausgefällte Garn 5 wird mittels eines Umlenkorgans 6 der weiteren Verarbeitung zugeführt.

[0027] Figur 2 zeigt einen Längsschnitt durch den Düsenkanal 7 einer Düse 1 gemäß der vorliegenden Erfindung. Der Düsenkanal 7 mündet im Düsenkanalaustritt 8 und weist dort den Durchmesser D auf. In seinem Einstrombereich besitzt der Düsenkanal einen ersten kegelförmigen Bereich 9, dem in Richtung auf den Düsenkanalaustritt ein zweiter kegelförmiger Bereich 10 mit der Länge L folgt und der mit dem ersten kegelförmigen Bereich über einen abgerundeten

Bereich 11 verbunden ist. Der Durchmesser des ersten kegelförmigen Bereichs 9 wie auch der des zweiten kegelförmigen Bereichs 10 nimmt in Richtung auf den Düsenkanalaustritt 8 ab. Der Öffnungswinkel α des ersten kegelförmigen Bereichs ist dabei größer als der Öffnungswinkel β des zweiten kegelförmigen Bereichs. Zur Erhöhung der Genauigkeit des Durchmessers D des Düsenkanalaustritts 8 schließt sich an den zweiten kegelförmigen Bereich 10 in Richtung

auf den Düsenkanalaustritt 8 ein kurzer zylinderförmiger Bereich 12 der Länge 1 an.
[0028] Die in den nachfolgenden Beispielen verwendeten Düsen wurden hinsichtlich des maximal möglichen Durchsatzes vor Einsetzen von Strömungsinstabilitäten beurteilt, der in direkter Beziehung zu den maximal möglichen Prozeßgeschwindigkeiten steht. Dabei wurde der die Düsen verlassende Lösungsstrahl auf Unregelmäßigkeiten hin beobachtet. Der Durchsatz durch die Düsen beim ersten Auftreten von Unregelmäßigkeiten in der Strahloberfläche wurde als maximaler Massenstrom angenommen.

Beispiel 1, Vergleichsbeispiel C1:

[0029] Ein Weichholz-Zellstoff mit einem DP von 800 (DP = mittlerer Polymerisationsgrad) wurde zur Herstellung einer Celluloselösung in N-Methyl-morpholin-N-oxid (NMMO) und Wasser gelöst. Die Konzentrationsangaben sowie die Viskosität der Lösung, angegeben als Betrag der komplexen Viskosität bei einer Temperatur von 90°C und einer Frequenz von 1 Hz, sind in der Tab. 1 aufgeführt.

[0030] Die Lösung wurde durch eine Düse gemäß der Erfindung mit einem einzelnen Düsenkanal extrudiert, der einen ersten, eintrittsseitigen, kegelförmigen Bereich mit einem Öffnungswinkel α von 60° und einen zweiten, austrittsseitigen, kegelförmigen Bereich mit einem Öffnungswinkel β von 8° aufwies und dessen Übergang vom ersten in den zweiten kegelförmigen Bereich eine abgerundete, im wesentlichen hyperbelförmige Kontur aufwies. Als Vergleich dazu wurde die Lösung durch eine Düse extrudiert, deren Düsenkanal ebenfalls einen ersten, dem Einstrombereich des Düsenkanals zugewandten sowie einen zweiten, dem Ausströmbereich des Düsenkanals zugewandten kegelförmigen Bereich aufwies, bei der jedoch der Übergang vom ersten in den zweiten kegelförmigen Bereich scharfkantig ausgeführt war (Vergleichsdüse 1). Die Angaben zur Geometrie der Düsenkanäle sind in Tab. 2 zu finden.

[0031] Die ermittelten maximalen Durchsätze durch die Düsen bei einer Düsenteperatur von 95°C sind in Tab. 2 aufgeführt. Es ist eine deutliche Zunahme des maximalen Massenstroms bei Verwendung der erfindungsgemäßen Düse (Beispiel 1) gegenüber der Vergleichsdüse 1 (Vergleichsbeispiel C1) festzustellen.

Beispiel 2, Vergleichsbeispiel C2:

[0032] Es wurde eine Celluloselösung in wasserhaltigem NMMO unter Verwendung des Zellstoffs V65 (Fa. Buckeye) hergestellt (Konzentrationsangaben und Viskosität siehe Tab. 1). Diese Celluloselösung wurde bei einer Düsenteperatur von 95°C durch die gleichen Düsen extrudiert wie im Beispiel 1 bzw. im Vergleichsbeispiel C1. Die Ergebnisse sind wiederum in Tab. 2 zu finden.

[0033] Auch für diese Celluloselösung wurde eine Steigerung des maximalen Massestroms durch Verwendung der erfindungsgemäßen Düse erreicht.

Beispiel 3, Vergleichsbeispiel C3:

[0034] Eine den Zellstoff Kecell 25 (Bayerische Zellstoffwerke) enthaltende Celluloselösung in wasserhaltigem NMMO (Konzentrationen und Viskosität dieser Lösung siehe Tab. 1) wurde bei einer Düsenteperatur von 95°C zum einen durch die erfindungsgemäße Düse des Beispiels 1 extrudiert, zum anderen durch eine Vergleichsdüse, die einen Düsenkanal mit einem eintrittsseitigen kegelförmigen Bereich, nicht jedoch einem zweiten, dem Düsenaustritt zugewandten kegelförmigen Bereich hatte (Vergleichsdüse 2). Der Austrittsbereich der Vergleichsdüse 2 war zylinderförmig ausgeführt mit einer Länge L von 2000 µm und einem Durchmesser D von 200 µm. Der Übergang vom eintrittsseitigen kegelförmigen Bereich in den zylinderförmigen Austrittsbereich war abgerundet mit einer im wesentlichen hyperbelförmigen Kontur.

[0035] Den Ergebnissen in Tab. 2 ist zu entnehmen, daß für die erfindungsgemäße Düse relativ zur Vergleichsdüse 2 deutlich höhere Durchsätze bis zum Auftreten von Strömungsinstabilitäten erreicht werden.

Tab. 1: Konzentrationen und Viskositäten der verwendeten Celluloselösungen

[0036]

TABELLE 1

Beispiel	1	C1	2	C2	3	C3
Zellstoffkonzentration [%]	15	15	15	15	10	10
Wasserkonzentration [%]	10	10	10	10	12	12
NMMO-Konzentration [%]	75	75	75	75	78	78
Viskosität [Pa s]	1200	1200	1050	1050	1300	1300
Viskosität = Betrag der komplexen Viskosität bei einer Temperatur von 90°C und einer Frequenz von 1 Hz						

Tab. 2: Geometrie der in den Beispielen 1 bis 3 und C1 bis C3 verwendeten Düsen sowie erzielte maximale Massenströme

[0037]

TABELLE 2

Beispiel	1	C1	2	C2	3	C3
α [°]	60	60	60	60	60	60
β [°]	8	8	8	8	8	0
D [μm]	200	200	200	200	200	200
L/D [-]	10	10	10	10	10	10
Form des Übergangs	abgerundet	scharfkantig	abgerundet	scharfkantig	abgerundet	abgerundet
maximaler Massenstrom [g/min]	0,291	0,181	2,830	0,623	0,830	0,321
D = Durchmesser des Düsenkanalaustritts L = Länge des zweiten, austrittsseitigen, kegelförmigen Bereichs α = Öffnungswinkel des ersten, eintrittsseitigen, kegelförmigen Bereichs β = Öffnungswinkel des zweiten, austrittsseitigen, kegelförmigen Bereichs						

Beispiel 4, Vergleichsbeispiele 4 und 5:

[0038] Es wurde eine Celluloselösung aus Hartholz-Zellstoff mit einem DP von 750 hergestellt. Diese Lösung wies eine Zellstoffkonzentration von 14%, eine Wasserkonzentration von 10% und eine NMMO-Konzentration von 76% auf. Ihre Viskosität als Betrag der komplexen Viskosität, gemessen bei einer Temperatur von 90°C und einer Frequenz von 1 Hz, betrug 870 Pa s.

[0039] Die Lösung wurde im Beispiel 4 durch eine erfindungsgemäße Düse mit einem Durchmesser des Düsenkanalaustritts von 100 μm bei einer Düsentemperatur von 95°C extrudiert. Die weiteren geometrischen Größen dieser erfindungsgemäßen Düse sind in der Tabelle 3 zu finden.

[0040] Die gleiche Celluloselösung wurde zum einen gemäß Vergleichsbeispiel 4 durch eine Düse mit einem scharfkantigen Übergang zwischen dem ersten und dem zweiten kegelförmigen Bereich extrudiert. Zum anderen wurde die Lösung gemäß Vergleichsbeispiel 5 durch eine Düse extrudiert, die anstelle des zweiten, dem Düsenaustritt zugewandten kegelförmigen Bereichs einen zylinderförmigen Bereich mit einem Durchmesser D von 100 μm und einer Länge L von 500 μm aufwies und deren Übergang von dem dem Einstrombereich der Düse zugewandten kegelförmigen Bereich in den zylinderförmigen Bereich scharfkantig ausgeführt war. Die übrigen geometrischen Größen der in diesen Vergleichsbeispielen eingesetzten Düsen stimmen mit denjenigen der in Beispiel 4 verwendeten, erfindungsgemäßen

Düse überein, wie der Tabelle 3 zu entnehmen ist.

[0041] Die Ergebnisse dieser Versuche, d.h. die jeweils erzielbaren maximale Massenströme durch die Düsen, sind ebenfalls in der Tabelle 3 aufgeführt. Es zeigt sich deutlich die Bedeutung des zweiten kegelförmigen Bereichs und der abgerundeten Ausführung des Übergangsbereichs zwischen erstem und zweitem kegelförmigen Bereich.

Beispiel 5, Vergleichsbeispiele 6 und 7

[0042] Es wurde die gleiche Cellusolösung wie in Beispiel 4 eingesetzt. Die im Beispiel 5 und den Vergleichsbeispielen C 6 und C 7 verwendeten Düsen entsprachen den im Beispiel 4 und den Vergleichsbeispielen C 4 und C 5 mit den Ausnahmen, daß der Durchmesser des Düsenkanalaustritts 130 µm betrug und das L/D-Verhältnis des kegelförmigen bzw. zylinderförmigen Austrittsbereichs 6 betrug. Die geometrischen Größen sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

[0043] Die ebenfalls der Tabelle 3 zu entnehmenden Ergebnisse spiegeln wiederum den Einfluß des zweiten kegelförmigen Bereichs und der abgerundeten Ausgestaltung des Übergangsbereichs auf die maximalen Massenströme durch die Düsen wider.

Tab. 3: Geometrie der in den Beispielen 4 und 5 sowie C4 bis C7 verwendeten Düsen sowie erzielte maximale Massenströme

[0044]

TABELLE 3

Beispiel	4	C4	C5	5	C6	C7
α [°]	60	60	60	60	60	60
β [°]	8	8	0	8	8	0
D [µm]	100	100	100	130	130	130
L/D [-]	5	5	5	6	6	6
Form des Übergangs	abgerundet	scharfkantig	scharfkantig	abgerundet	scharfkantig	scharfkantig
maximaler Massenstrom [g/min]	0,128	0,064	0,007	0,314	0,184	0,026

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung eines cellulosischen Formkörpers, bei dem eine Cellulose und tertiäres Amin-N-oxid enthaltende Lösung durch eine Düse (1), enthaltend mindestens einen Düsenkanal (7) mit einem Einströmbereich, einem Ausströmbereich und einem Düsenkanalaustritt (8), extrudiert, anschließend durch einen Luftspalt geführt, in diesem gegebenenfalls verstreckt und schließlich in einem Fällbad (3) koagulierte wird, wobei der mindestens eine Düsenkanal (7) einen dem Einströmbereich zugewandten ersten kegelförmigen Bereich (9) mit in Richtung auf den Düsenkanalaustritt (8) abnehmendem Durchmesser aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine Düsenkanal einen zweiten, dem Ausströmbereich zugewandten kegelförmigen Bereich (10) mit in Richtung auf den Düsenkanalaustritt (8) abnehmendem Durchmesser aufweist, daß der erste kegelförmige Bereich (9) durch einen abgerundeten Bereich (11) mit dem zweiten kegelförmigen Bereich (10) verbunden ist, daß der erste kegelförmige Bereich (9) einen größeren Öffnungswinkel als der zweite kegelförmige Bereich (10) besitzt und daß der zweite kegelförmige Bereich (10) ein auf den Durchmesser D des Düsenkanalaustritts (8) bezogenes Längen-zu-Durchmesser-(L/D)-Verhältnis zwischen 1 und 15 aufweist.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite kegelförmige Bereich (10) einen Öffnungswinkel β zwischen 3° und 20° aufweist.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite kegelförmige Bereich (10) einen Öffnungswinkel β zwischen 6° und 12° aufweist.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der erste kegelförmige Bereich (9) einen Öffnungswinkel α von kleiner als 120° besitzt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der erste kegelförmige Bereich (9) einen Öffnungswinkel α zwischen 40° und 90° besitzt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Öffnungswinkel α des ersten kegelförmigen Bereiches (9) um 40° bis 60° größer als der Öffnungswinkel β des zweiten kegelförmigen Bereiches (10) ist.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Düsenkanalaustritt (8) einen Durchmesser D im Bereich zwischen $20\text{ }\mu\text{m}$ und $300\text{ }\mu\text{m}$ besitzt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser D des Düsenkanalaustritts (8) im Bereich zwischen $50\text{ }\mu\text{m}$ und $220\text{ }\mu\text{m}$ liegt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser D des Düsenkanalaustritts (8) im Bereich zwischen $70\text{ }\mu\text{m}$ und $150\text{ }\mu\text{m}$ liegt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Längen-zu-Durchmesser(L/D)-Verhältnis des zweiten kegelförmigen Bereichs (10) 5 bis 10 beträgt.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der abgerundete Bereich (11) eine Kreisbogenkontur aufweist, die im wesentlichen tangential in die angrenzenden kegelförmigen Bereiche (9), (10) übergeht.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der abgerundete Bereich (11) eine hyperbelförmige Kontur aufweist, die im wesentlichen tangential in die angrenzenden kegelförmigen Bereiche (9), (10) übergeht.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sich an den zweiten kegelförmigen Bereich (10) in Richtung auf den Düsenkanalaustritt (8) ein zylinderförmiger Ausströmbereich (12) anschließt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der zylinderförmige Ausströmbereich (12) einen Durchmesser aufweist, der gleich dem kleinsten Durchmesser des angrenzenden kegelförmigen Bereichs (10) ist.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß der zylinderförmige Ausströmbereich (12) eine Länge zwischen $2\text{ }\mu\text{m}$ und $40\text{ }\mu\text{m}$ aufweist.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der zylinderförmige Ausströmbereich (12) eine Länge zwischen $5\text{ }\mu\text{m}$ und $20\text{ }\mu\text{m}$ aufweist.

45 Claims

1. Process for manufacturing a cellulosic formed object, in which a solution containing cellulose and tertiary amine-N-oxide is extruded through a nozzle (1) containing at least one nozzle channel (7) with an inflow area, an outflow area, and a nozzle channel exit (8), then guided through an air gap, optionally drawn in the air gap, and finally coagulated in a coagulation bath (3), whereby the at least one nozzle channel (7) has a first conical area (9) which faces the inflow area and whose diameter decreases in the direction of the nozzle channel exit (8), characterized in that the at least one nozzle channel has a second conical area (10) which faces the outflow area and whose diameter decreases in the direction of the nozzle channel exit (8), in that the first conical area (9) is connected to the second conical area (10) by a rounded area (11), in that the first conical area (9) has a wider aperture angle than the second conical area (10), and in that the second conical area (10) has a length-to-diameter (L/D) ratio, with respect to the diameter D of the nozzle channel exit (8), between 1 and 15.
2. Process according to Claim 1, characterized in that the second conical area (10) has an aperture angle β between

3° and 20°.

3. Process according to one or more of Claims 1 and 2, characterized in that the second conical area (10) has an aperture angle β between 6° and 12°.

4. Process according to one or more of Claims 2 and 3, characterized in that the first conical area (9) has an aperture angle α smaller than 120°.

5. Process according to one or more of Claims 2 to 4, characterized in that the first conical area (9) has an aperture angle α between 40° and 90°.

6. Process according to one or more of Claims 1 to 5, characterized in that the aperture angle α of the first conical area (9) is 40 to 60° wider than the aperture angle β of the second conical area (10).

7. Process according to one or more of Claims 1 to 6, characterized in that the nozzle channel exit (8) has a diameter D in the range of 20 μm to 300 μm .

8. Process according to one or more of Claims 1 to 7, characterized in that the diameter D of the nozzle channel exit (8) is in the range of 50 μm to 220 μm .

9. Process according to one or more of Claims 1 to 8, characterized in that the diameter D of the nozzle channel exit (8) is in the range of 70 μm to 150 μm .

10. Process according to one or more of Claims 1 to 9, characterized in that the length-to-diameter (L/D) ratio of the second conical area (10) is 5 to 10.

11. Process according to one or more of Claims 1 to 10, characterized in that the rounded area (11) has a circular arc contour, which leads essentially tangentially into the adjacent conical areas (9), (10).

12. Process according to one or more of Claims 1 to 10, characterized in that the rounded area (11) has a hyperbolic contour, which leads essentially tangentially into the adjacent conical areas (9), (10).

13. Process according to one or more of Claims 1 to 12, characterized in that a cylindrical outflow area (12) adjoins the second conical area (10) in the direction of the nozzle channel exit (8).

14. Process according to Claim 13, characterized in that the cylindrical outflow area (12) has a diameter which is equal to the smallest diameter of the adjacent conical area (10).

15. Process according to one or more of Claims 13 and 14, characterized in that the cylindrical outflow area (12) has a length between 2 μm and 40 μm .

16. Process according to Claim 15, characterized in that the cylindrical outflow area (12) has a length between 5 μm and 20 μm .

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un corps moulé à base de cellulose, selon lequel on extrude une solution contenant de la cellulose et une amine tertiaire N-oxydée à travers une buse (1) comportant au moins un canal de buse (7) avec une zone d'entrée, une zone de sortie et une embouchure de canal de buse (8), puis on le fait traverser une zone d'air, on l'étire le cas échéant dans celle-ci et on le coagule enfin dans un bain de régénération (3), le canal de buse (7), au nombre d'au moins un, comportant un premier tronçon (9) conique, tourné vers la zone d'entrée, dont le diamètre décroît en direction de l'embouchure de canal de buse (8), caractérisé par le fait que le canal de buse au nombre d'au moins un comporte un deuxième tronçon (10) conique, tourné vers la zone de sortie, dont le diamètre décroît en direction de l'embouchure de canal de buse (8), par le fait que le premier tronçon (9) conique se raccorde par une partie arrondie (11) au deuxième tronçon (10) conique, par le fait que le premier tronçon (9) conique présente un angle d'ouverture supérieur à celui du deuxième tronçon (10) conique et par le fait que le deuxième tronçon (10) conique présente un rapport longueur-diamètre (L/D) rapporté au diamètre D de l'embou-

chure de canal de buse (8) compris entre 1 et 15.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le deuxième tronçon (10) conique présente un angle d'ouverture β compris entre 3° et 20°.

3. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que le deuxième tronçon (10) conique présente un angle d'ouverture β compris entre 6° et 12°.

4. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 2 ou 3, caractérisé par le fait que le premier tronçon (9) conique présente un angle d'ouverture α inférieur à 120°.

5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 2 à 4, caractérisé par le fait que le premier tronçon (9) conique présente un angle d'ouverture α compris entre 40° et 90°.

6. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'angle d'ouverture α du premier tronçon (9) conique est de 40° à 60° plus grand que l'angle d'ouverture β du deuxième tronçon (10) conique.

7. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'embouchure de canal de buse (8) présente un diamètre D compris dans une plage allant de 20 μm à 300 μm .

8. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que le diamètre D de l'embouchure de canal de buse (8) est compris dans une plage allant de 50 μm à 220 μm .

9. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que le diamètre D de l'embouchure de canal de buse (8) est compris dans une plage allant de 70 μm à 150 μm .

10. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que le rapport longueur-diamètre (L/D) du deuxième tronçon (10) conique est compris dans une plage allant de 5 à 10.

11. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que la partie arrondie (11) présente un contour en arc de cercle qui se raccorde essentiellement tangentiellement aux tronçons (9), (10) contigus conique.

12. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que la partie arrondie (11) présente une forme d'hyperbole qui se raccorde essentiellement tangentiellement aux tronçons (9), (10) contigus conique.

13. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait qu'une zone de sortie (12) cylindrique se raccorde au deuxième tronçon (10) conique en direction de l'embouchure de canal de buse (8).

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que la zone de sortie (12) cylindrique présente un diamètre qui est égal au plus petit diamètre du tronçon (10) conique voisin.

15. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 13 à 14, caractérisé par le fait que la zone de sortie (12) cylindrique présente une longueur comprise entre 2 μm et 40 μm .

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que la zone de sortie (12) cylindrique présente une longueur comprise entre 5 μm et 20 μm .

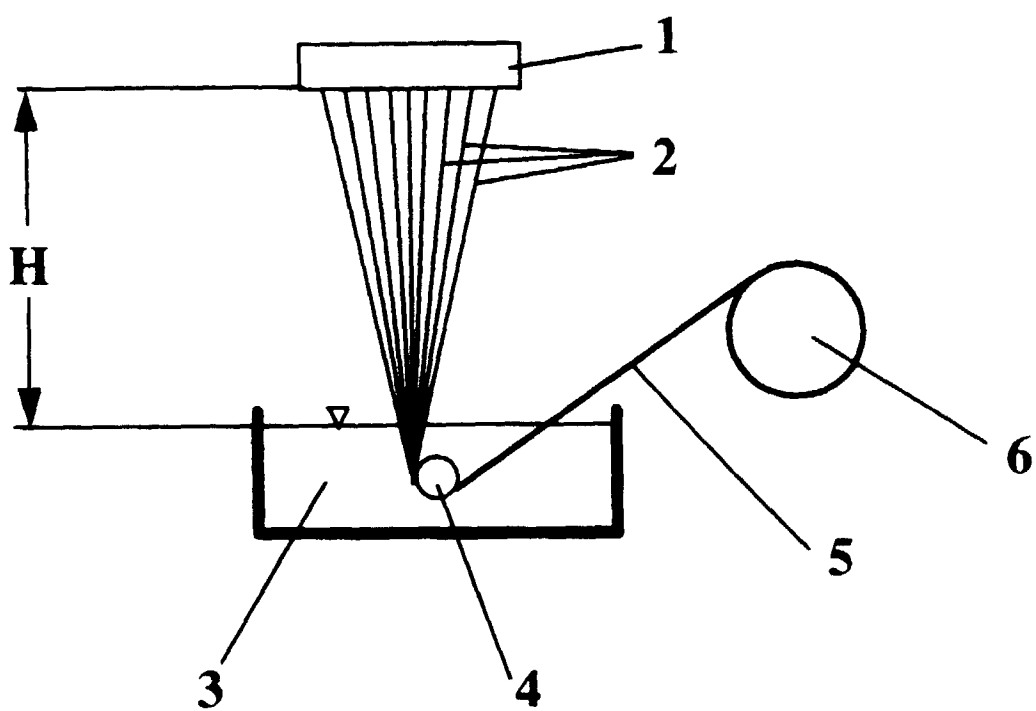


Fig. 1

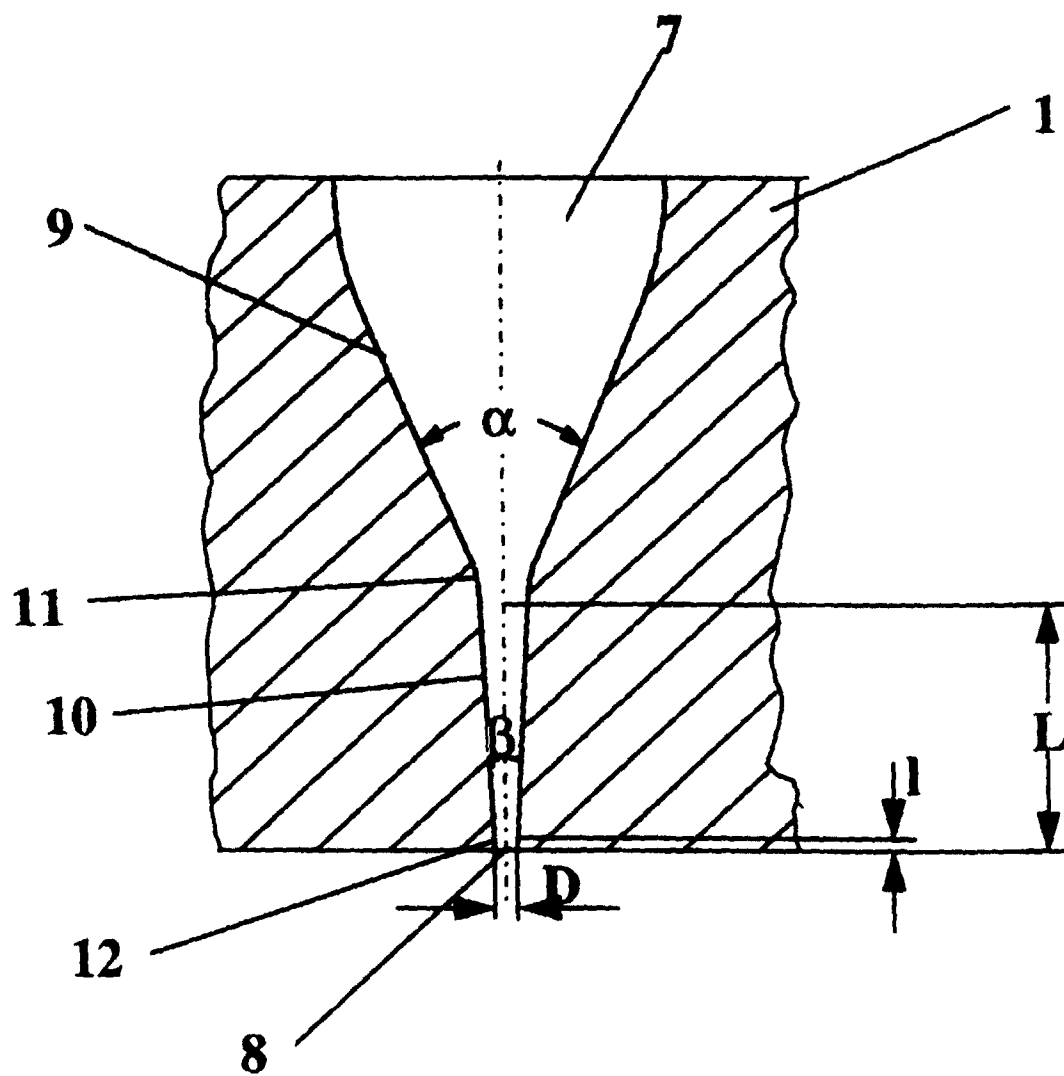


Fig. 2