



(11) **EP 2 906 742 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
22.03.2017 Patentblatt 2017/12

(51) Int Cl.:
D01D 5/06 (2006.01) D01F 2/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13776771.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2013/071135

(22) Anmeldetag: **10.10.2013**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2014/057022 (17.04.2014 Gazette 2014/16)

(54) **SPINNBAD UND VERFAHREN ZUR VERFESTIGUNG EINES FORMKÖRPERS**

SPINNING BATH AND METHOD FOR SOLIDIFYING A MOULDED PART

BAIN DE FILAGE ET PROCÉDÉ DE RENFORCEMENT D'UN CORPS DE FORMAGE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

• **ECKER, Friedrich**
A-4850 Timelkam (AT)

(30) Priorität: **10.10.2012 EP 12187870**

(74) Vertreter: **Sonn & Partner Patentanwälte**
Riemergasse 14
1010 Wien (AT)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.08.2015 Patentblatt 2015/34

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 900 860 WO-A1-03/014432
DE-B3-102004 031 025 GB-A- 679 543
US-A- 3 851 036 US-A- 4 056 517
US-A- 4 261 943 US-A- 4 510 111

(73) Patentinhaber: **Aurotec GmbH**
4840 Vöcklabruck (AT)

(72) Erfinder:
• **ZIKELI, Stefan**
A-4844 Regau (AT)

EP 2 906 742 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Koagulationsbäder für Spinnprozesse.

[0002] Cellulose und andere Polymere können in geeigneten Lösungsmitteln gelöst werden und durch kontrolliertes Verfestigen in einen gewünschten Formkörper überführt werden. Wenn es sich bei diesem Formkörper um Fäden, Fibrillen und dgl. handelt, spricht man auch von einem Spinnprozess. Cellulose wird beispielsweise in wässrigen Lösungen von Aminoxiden, insbesondere von Lösungen von N-Methyl-Morpholin-N-oxid (NMMO) gelöst, um aus der erhaltenen Spinnlösung Spinnprodukte wie zum Beispiel Filamente, Stapelfasern, Folien, etc. herzustellen. Dies geschieht durch Ausfällen der Extrudate im Wasser oder verdünnten Aminoxidlösungen nachdem die Extrudate des Extrusionswerkzeugs über einen Luftspalt in das Fällbad geführt werden.

[0003] Die US 4,416,698 betrifft ein Extrusions- bzw. Spinnverfahren für Cellulose-Lösungen um Cellulose zu Fäden zu formen. Hierbei wird ein fluides Spinnmaterial - einer Lösung von Cellulose und NMMO (N-Methylmorpholin-N-oxid) oder anderen tertiären Aminen - durch Extrusion geformt und in ein Fällbad zur Verfestigung und Ausdehnung gebracht. Dieses Verfahren ist auch als "Lyocell"-Verfahren bekannt.

[0004] Die US 4,246,221 und die DE 2913589 beschreiben Verfahren zur Herstellung von Cellulosefilamenten oder -folien, wobei die Cellulose in fluider Form verstreckt wird. Darin wird ein Spinnprozess beschrieben, in welchem Cellulose in tertiärem Aminoxid gelöst wird, wobei die erhaltene Celluloselösung über ein Düsenwerkzeug gedrückt wird, über einen Luftspalt in einen Spinntrichter extrudiert wird und am Ende des Spinntrichters als Endlosfaden abgezogen wird. Der eingesetzte Spinntrichter ist mit einem Zuführmittel und einem Abführmittel für das Spinnbad ausgestattet.

[0005] Die US 4,261,943 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Celluloseformkörpern, wobei die Oberfläche der gesponnenen Fäden mit einem Nicht-Lösungsmittel behandelt wird.

Ein weiteres Verfahren wird in der US 5,252,284 beschrieben, in der längliche Formkapillaren zur Formung einer Cellulosemasse zum Einsatz kommen.

[0006] In der WO 92/07124 wird ein Verfahren zur Herstellung einer fibrillierungsreduzierten Cellulosefaser beschrieben. Die nicht getrocknete Faser wird hierbei mit einem kationischen Polymer behandelt.

[0007] Die WO 93/19230 A1 beschreibt eine Weiterentwicklung des Lyocell-Verfahrens, bei dem das Cellulose-haltige Spinnmaterial unmittelbar nach dem Formen vor Einbringung in das Fällbad gekühlt wird.

[0008] Die WO 94/28218 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosefilamenten, bei dem eine Celluloselösung über eine Düse zu mehreren Strängen geformt wird. Diese Stränge werden durch einen gasumströmten Spalt in ein Fällbad gebracht und kontinuierlich ausgetragen.

[0009] Die DE 555183 betrifft Spinngefäße für das Nassspinnverfahren, wobei ein Spinnfaden senkrecht mehrere Bäder durchläuft.

[0010] Die WO 92/4871 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Cellulosefaser mit verringerter Fibrillierungsneigung. Die reduzierte Fibrillierung wird dadurch erzielt, indem alle Bäder, mit denen die Faser vor der ersten Trocknung in Berührung kommt, einen pH-Wert von maximal 8,5 aufweisen dürfen. Diese Steuerung in einem Durchlaufbad ist sehr kompliziert und benötigt Chemikalien zur pH Kontrolle.

[0011] In CA 2057133 A1 ist ein Verfahren zur Produktion von Cellulosefäden beschrieben, wobei eine Spinnmasse extrudiert wird und über einen Luftspalt in ein gekühltes NMMO enthaltendes Wasserbad eingebracht wird. Das Wasserbad enthält zur Regelung der NMMO Bestandteile einen Kreislauf zur Badflüssigkeitsregeneration mit einer Spinnbadzufuhr und einem Auslass.

[0012] WO 03/014432 A1 beschreibt ein Fällbad mit zentraler Fadenabfuhrvorrichtung unterhalb einer Abdeckfolie.

[0013] DE 10 2004 031 025 B3 zeigt eine Spinnvorrichtung mit Spinnbad, welches eine Anströmkammer für Spinnbadflüssigkeit enthält, zur Ausbildung einer laminaren Fällbadströmung. Hierbei wird ein Prallblech vorgesehen, welches ein Anströmen der Spinnfäden in Spinnbad verhindern soll.

[0014] EP 1 900 860 A1 beschreibt ein 2-Schritt Koagulationsbad einer Spinnvorrichtung, wobei die Bäder unterschiedliche Zusammensetzungen an H_2SO_4 aufweisen können.

[0015] US 4,510,111 A betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylfasern, bei dem eine Spinnlösung direkt und ohne Luftspalt in ein erstes Bad eingebracht wird.

[0016] US 3,851,036 A betrifft ein Spinnverfahren für Hohlfasern aus Acrylnitrilen, welche durch einen Spinnprozess und Führen über mehrere Bäder gewonnen werden können.

[0017] GB 679 543 A beschreibt ein Viskose-Spinnverfahren in einem Lösungsgegenstrom mit veränderlicher Zusammensetzung.

[0018] US 4,056,517 A betrifft das Spinnen von Modacrylpolymeren, wobei die Spinnfäden durch mehrere Bäder geführt werden.

[0019] Maron et al. (Lenzinger Berichte, 76 (1997) 98 - 102) beschäftigt sich neben der Rohstoffwahl auch mit den Koagulationsbedingungen und deren Einfluss auf NMMO-Fasern. Es zeigt sich, dass bei stark variierenden Spinnbadkonzentrationen nur ein sehr geringer Einfluß auf die Faserfestigkeit gegeben ist.

[0020] Michels und Kosan (Lenzinger Berichte, 86 (2006) 144-153) beschäftigt sich mit dem Koagulationsprozess von

Cellulosefasern mit oder ohne Zusatz von Additiven aus Spinnlösungen bestehend aus NMMO- bzw. ionischen Flüssigkeiten. Ziel dieser Untersuchungen ist, das Wasserrückhaltevermögen und die Festigkeit der daraus resultierenden Fasern zu bestimmen. Die Festigkeit der hergestellten Fasern ist gemäß den Beispielen weitgehend unabhängig vom eingesetzten Lösungsmittel, allerdings bewirken Zusatzkomponenten (in Mischung mit Cellulose) in der Regel einen deutlichen Festigkeitsabfall. Die Beispiele zeigen auch einen deutlichen Einfluß auf das Wasserrückhaltevermögen der "never dried" Faser. Allerdings werden diese Unterschiede durch einmalige Trocknung weitestgehend egalisiert.

[0021] Mit dem Einsatz einer zweistufigen Fällung unter Verwendung unterschiedlicher Fällmittel (1. Stufe Alkohol, 2. Stufe Wasser oder wässriges NMMO) beschäftigt sich Fink et al. (Lenzinger Berichte, 78 (1998) 41 - 44). Durch diese Maßnahme soll ein "skincore" Effekt erzielt werden, welcher zu einer verringerten Fibrillierneigung der Lyocell Fasern führen soll.

[0022] Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung optimierte Fällbäder für Spinnprozesse zur Verfügung zu stellen, um gezielt die Fasereigenschaften, insbesondere die Fibrillationsneigung und die Quellung der Fasern, zu beeinflussen. Es ist auch ein Ziel, eine genaue Kontrolle der Fällbadzusammensetzung zu ermöglichen - auch da im Lyocell-Verfahren verwendete Lösungsmittel für Cellulose wie NMMO und dgl. teuer sind - und die Lösungsmittel effizient zu verwerten oder rückzugewinnen.

[0023] Die Erfindung betrifft ein Koagulationsbad mit einem Koagulationsflüssigkeitszulauf, wobei der Koagulationsflüssigkeitszulauf eine oder mehrere Mündungen hat, welche unterhalb des Koagulationsflüssigkeitsniveaus des Koagulationsbads liegen oder wobei mindestens ein Koagulationsflüssigkeitszulauf, unterhalb des Koagulationsflüssigkeitsniveaus des Koagulationsbads angeordnet ist, und mit einem Eintrittsbereich für Formkörper, welche in dem Koagulationsbad verfestigt werden, wobei der Koagulationsflüssigkeitszulauf eine oder mehrere Mündungen hat, welche unterhalb des Eintrittsbereichs liegen und auf in das Koagulationsbad eingebrachten Formkörper gerichtet sind, sodass die Formkörper in Betrieb mit zugeführter Koagulationsflüssigkeit angeströmt werden. Die vorliegende Erfindung wird weiters durch weitere Aspekte dargelegt sowie durch Verfahren beschrieben, in denen die erfindungsgemäßen Vorrichtungen zur Anwendung kommen, welche alle miteinander kombinierbar sind. Die Erfindung wird wie in den Ansprüchen dargelegt definiert. Erfindungsgemäß wird durch die schonende und kontrollierte Fällung in jedem Aspekt der Erfindung die Dehnung des Formkörpers optimal kontrolliert.

[0024] Die vorliegende Erfindung liefert ein Koagulationsbad mit einem Koagulationsflüssigkeitszulauf und einem Eintrittsbereich für Formkörper, welche in dem Koagulationsbad verfestigt werden, wobei der Eintrittsbereich an einer Position vorgesehen ist, an der bei mit Koagulationsflüssigkeit befülltem Koagulationsbad die Flüssigkeitsoberfläche der Koagulationsflüssigkeit ist, wobei der Koagulationsflüssigkeitszulauf eine oder mehrere Mündungen hat, welche unterhalb des Eintrittsbereichs liegen und auf in das Koagulationsbad eingebrachten Formkörper gerichtet sind, sodass die Formkörper in Betrieb mit zugeführter oder frischer Koagulationsflüssigkeit angeströmt werden.

[0025] Die erfindungsgemäßen Formkörper sind vorzugsweise Spinnfäden. Demnach wird erfindungsgemäß das Koagulationsbad auch als Spinnbad bezeichnet. "Spinnbad" und "Koagulationsbad" wird hierin austauschbar verwendet. Die Formkörper können auch Folien oder andere Formkörper mit beliebigem Querschnitt sein. Die Formkörper werden üblicherweise durch Extrusion kontinuierlich geformt und werden daher auch als Endlosformkörper mit unbestimmter Länge bezeichnet.

[0026] Im Speziellen betrifft die vorliegende Erfindung ein Spinnbad mit einem Koagulationsflüssigkeitszulauf und einem Eintrittsbereich für Spinnfäden, welche in dem Spinnbad verfestigt werden, wobei der Eintrittsbereich an einer Position vorgesehen ist, an der bei mit Koagulationsflüssigkeit befülltem Spinnbad die Flüssigkeitsoberfläche der Koagulationsflüssigkeit ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Koagulationsflüssigkeitszulauf eine oder mehrere Mündungen hat, welche unterhalb des Eintrittsbereichs liegen und auf im Spinnbad eingebrachten Spinnfäden gerichtet sind, sodass die Spinnfäden in Betrieb mit zugeführter Koagulationsflüssigkeit angeströmt werden.

[0027] Ein erfindungsgemäßes Spinnbad wird üblicherweise unter einer Extrusionsvorrichtung positioniert, in der die noch fluiden Formkörper oder Spinnfäden extrudiert werden. Im Lyocell-Verfahren passieren die Spinnfäden einen Luftspalt, in dem die Fäden optional mit Luft angeströmt werden können, und gelangen anschließend in das Spinnbad. Die Luftspalthöhe kann beispielsweise zwischen 5 mm und 40 mm liegen, insbesondere zwischen 10 mm und 30 mm. In dem Luftspalt können die Formkörper oder Spinnfäden gestreckt werden, welches die textilen Eigenschaften der erhaltenen verfestigten Produkte in manchen Fällen verbessert. Erfindungsgemäß ist das Verstrecken optional und kann durchgeführt werden oder auch nicht. An einer bestimmten Position im Spinnbad treten die Formkörper in das Bad ein und koagulieren bestimmt durch die Koagulationsflüssigkeit, welche üblicherweise ein Nicht-Lösungsmittel der Formkörpermasse ist. Die Formkörpermasse ist vorzugsweise Cellulose. Spinnbäder verfügen üblicherweise über einen Koagulationsflüssigkeitszulauf zur Erneuerung der Koagulationsflüssigkeit im Spinnbad. Da die Formkörper Lösungsmittel enthalten, könnte ohne kontrollierte Zufuhr die Zusammensetzung des Spinnbad verändert werden, womit eine zeitlich variierende Koagulationseigenschaft die Konsistenz der Formkörper beeinträchtigen könnte. Koagulationsflüssigkeit wird üblicherweise mit den Formkörpern aus dem Bad ausgetragen. Das Bad kann auch einen separaten Auslauf für Koagulationsflüssigkeit haben.

[0028] Die Anströmung der fluiden Formkörper dient dem Zweck des Austausches von Lösungs- und Nichtlösungs-

mittel zwischen den fluiden Formkörpern und dem Koagulationsbad und kann über verschiedene Vorrichtungen bewerkstelligt werden.

[0029] Gemäß der vorliegenden Erfindung sind die Mündungen des Koagulationsflüssigkeitszulaufs innerhalb des Spinnbads positioniert und zwar unterhalb des Eintrittsbereichs der Formkörper. Die Mündungen sind auf in das Koagulationsbad eingebrachte Formkörper gerichtet, sodass die Formkörper in Betrieb mit Koagulationsflüssigkeit angeströmt werden.

Dadurch werden konstante Koagulationsbedingungen geschaffen, wodurch die Konsistenz erhöht und eine genaue Steuerung der Koagulationsbedingungen möglich wird, um z.B. die Fibrillierneigung wie gewünscht zu beeinflussen. Zum Beispiel ist bevorzugt, dass in dieser Stufe die Formkörper nicht gänzlich schockartig koagulieren, sondern nur die Oberfläche koaguliert wird. In einer weiteren Stufe, nach dem Bereich in dem die Formkörper mit Koagulationsflüssigkeit angeströmt werden, werden die Fäden durch Austrieb des Lösungsmittels weiter oder komplett verfestigt. Zwischenzeitlich können die Fäden in einem gelartigen Zustand verbleiben. Diese zweite Stufe kann noch in diesem ersten Spinnbad erfolgen oder in einem weiteren separaten Spinnbad.

[0030] Die Mündungen des Koagulationsflüssigkeitszulaufs sind in bevorzugten Ausführungsformen seitlich auf die Formkörper, z.B. Spinnfäden, im Spinnbad gerichtet. Die seitliche Anströmung bewirkt ein ungehindertes Durchführen der Formkörper durch das Spinnbad, wobei durch die Anströmung Koagulationsflüssigkeit zugeführt bzw. frische Koagulationsflüssigkeit von den Fäden mitgenommen wird. Dadurch wird die Koagulation zumindest an der Oberfläche der Formkörper zu kontrollierten Bedingungen bewerkstelligt.

[0031] Die Mündungen sind vorzugsweise mittig im Spinnbad angeordnet, insbesondere bevorzugt in horizontaler Orientierung. Die exakte Position im Spinnbad ist dabei nicht wesentlich, es gilt jedoch eine Position am Rand des Spinnbads zu unterscheiden, welche nicht oder nur vernachlässigbar geringfügig zum direkten Anströmen der Formkörper geeignet ist, um die erfindungsgemäßen Effekte zu erzielen.

[0032] Die Mündungen der Flüssigkeitszuleitung sind in bevorzugten Ausführungsformen schräg gegen die Extrusionsrichtung der Spinnfäden oder in Richtung der Flüssigkeitsoberfläche des Spinnbades gerichtet (nach oben), können aber auch senkrecht zur Extrusionsrichtung der Filamente bzw. sogar schräg nach unten (in Extrusionsrichtung) gerichtet sein. Auch eine horizontale oder waagrechte Anordnung (z.B. im Wesentlichen parallel zur Flüssigkeitsoberfläche) ist möglich. Der Winkel zwischen der Transport-/Extrusionsrichtung der Formkörper und der Strömungsrichtung der zugeführten Koagulationsflüssigkeit an den Mündungen ist vorzugsweise zwischen -90° (nach unten) und $+90^\circ$ (nach oben) zwischen -40° (nach unten) und 80° (nach oben), insbesondere bevorzugt zwischen -30° und 70° , im Speziellen bevorzugt zwischen -25° und 65° , zwischen -30° und 60° oder zwischen -35° und 55° .

[0033] In einer weiteren Ausführungsform können zusätzlich zu einer ersten Flüssigkeitszuleitung noch weitere Flüssigkeitszuleitungen angebracht sein, welche sowohl unterhalb als auch oberhalb der Flüssigkeitsfläche positioniert sind und entweder gemeinsam mit der ersten Flüssigkeitszuleitung versorgt oder aber getrennt angespeist werden.

[0034] Die Mündungen sind in weiteren vorzugsweisen Ausführungsformen im Abstand von 1 mm bis 50 mm von den durch das Koagulationsbad transportierten Formkörpern positioniert. Der Abstand ist der geometrisch geringstmögliche Abstand, z.B. bestimmt durch eine Normale auf die Spinnrichtung (Extrusionsrichtung) bzw. der Richtung, in der die Formkörper durch das Spinnbad abtransportiert werden (z.B. über eine Umlenkrolle gezogen). Speziell bevorzugt ist der Abstand von 2 mm bis 45 mm, von 3 mm bis 40 mm, von 4 mm bis 35 mm, von 5 mm bis 30 mm von 6 mm bis 25 mm, von 7 mm bis 20 mm oder von 8 mm bis 15 mm. Durch einen geringeren Abstand wird eine Durchmischung der zugeführten Koagulationsflüssigkeit mit im Spinnbad bereits befindlicher Koagulationsflüssigkeit, welche mit durch die Formkörper eingebrachten Lösungsmitteln durchmengt ist, reduziert.

[0035] Zur Reduzierung der Durchmischung der beiden Koagulationsflüssigkeiten können auch im Spinnbad im Bereich der Mündungen Ablenkelemente vorgesehen werden. Die Ablenkelemente schirmen den Strom der zugeführten Koagulationsflüssigkeit auf die in das Spinnbad eingebrachten Formkörper, insbesondere im besagten Eintrittsbereich an der Oberfläche der Koagulationsflüssigkeit, vor dem Zustrom von im Spinnbad befindlicher Koagulationsflüssigkeit ab.

[0036] Die Mündungen sind unter der Oberfläche (auch als Niveau bezeichnet) der Koagulationsflüssigkeit im Spinnbad vorgesehen und sind in dieser Funktion auch geeignet, eine externe Füllstandregelung der Koagulationsflüssigkeit im Spinnbad zu bewerkstelligen. Vorzugsweise sind die Mündungen 1 mm bis 500 mm unterhalb der Oberfläche bzw. des Niveaus, in besonders bevorzugten Ausführungsformen sind dies 2 mm bis 400 mm, 3 mm bis 300 mm, 4 mm bis 250 mm, 5 mm bis 200 mm, 6 mm bis 150 mm, 8 mm bis 100 mm, 10 mm bis 80 mm, 12 mm bis 60 mm, 14 mm bis 40 mm oder auch 15 mm bis 30 mm unterhalb der Oberfläche bzw. des Niveaus der Koagulationsflüssigkeit im Spinnbad. Vorzugsweise befinden sich die Mündungen in vertikaler Ausrichtung in der oberen Hälfte des Koagulationsflüssigkeitsstandes, welches für den Betrieb notwendig ist.

[0037] Vorzugsweise - in Kombination mit allen Aspekten der Erfindung - ist die Oberfläche der Koagulationsflüssigkeit weitgehend in direktem Kontakt mit dem Gas (insbesondere Luft) des Luftspalts, d.h. die Koagulationsflüssigkeit ist nicht mit einer Folie abgedeckt. Alternativ kann auch eine Abdeckschicht auf die Spinnbadoberfläche aufgebracht werden. Ebenso vorzugsweise ist die Koagulationsflüssigkeit nicht horizontal in zwei Zonen unterteilt sondern stellt im Spinnbad ein einziges durch Konvektion durchmischbares Medium dar.

[0038] In vorzugsweisen Ausführungsformen hat das Koagulationsbad einen Flüssigkeitsbehälter, z.B. eine Wanne, und eine Flüssigkeitsleitung in den Flüssigkeitsbehälter mit einer oder mehreren Mündungen unterhalb eines vorbestimmten Flüssigkeitsniveaus im Flüssigkeitsbehälter, und einen Flüssigkeitsfüllstandsregler außerhalb des Flüssigkeitsbehälters, welcher über die Flüssigkeitsleitung mit der Flüssigkeit im Flüssigkeitsbehälter hydraulisch in Verbindung steht, wobei der Flüssigkeitsfüllstandsregler eine Öffnung auf einem vorgegebenen Niveau enthält. Dadurch wird das Flüssigkeitsniveau im Flüssigkeitsbehälter in der Art eines kommunizierenden Gefäßes mit dem außenliegenden Flüssigkeitsfüllstandsregler festgelegt bzw. das Flüssigkeitsniveau im Flüssigkeitsbehälter wird durch die hydraulische Verbindung bestimmt.

[0039] Erfindungsgemäß wird ein Flüssigkeitsfüllstandsregler außerhalb des mit Koagulationsflüssigkeit befüllten Flüssigkeitsbehälters des Koagulationsbads (hierin auch Spinnbad bezeichnet) zur Verfügung gestellt. Spinnbäder weisen meist einen Koagulationsflüssigkeitszulauf auf, um zumindest den Flüssigkeitsbehälter durch den Mittransport mit dem durch das Spinnbad transportierten Formkörper auszugleichen. Für eine verstärkte Erneuerung der Flüssigkeit kann optional das Spinnbad auch einen separaten Flüssigkeitsauslauf aufweisen. Vorzugsweise wird im Spinnbad jedoch kein separater Flüssigkeitsauslauf (abgesehen von der Flüssigkeit, welche mit den Spinnfäden ausgetragen wird ("Schleppverluste")) - dies wird hierin nicht als Flüssigkeitsauslauf bezeichnet) vorgesehen. Die Koagulationsflüssigkeit wird in der Regel durch diverse Substanzen, Lösungsmittel und Nicht-Lösungsmittel der Formkörpermasse oder andere Substanzen des Produktionsvorgangs verunreinigt. Verunreinigende Substanzen können beispielsweise Metallionen sein, welche sich aus der Extrusionsapparatur (z.B. aus Stahl, Edelstahl, Keramik, Sintermetallen, Aluminium, Kunststoff, Buntmetallen oder Edelmetallen) lösen können. Bevorzugte Werkstoffe sind alle Eisen, Eisenlegierungen, Chrom-Nickelstähle, Nickelstähle (z.B. Hastelloy-Materialien, Titan, Tantal).

[0040] Durch den externen Flüssigkeitsfüllstandsregler wird eine Möglichkeit geboten, nur so viel Flüssigkeit dem Spinnbad zuzuführen, wie aufgrund der Schleppverluste, verursacht durch das abgeführte Filamentband dem Koagulationsbehälter entnommen wird. Dies erlaubt eine besonders schonende und turbulenzfreie Versorgung des Koagulationsbereichs mit Koagulationsflüssigkeit.

[0041] Zudem erlaubt dies einen Überlauf, welcher durch die Öffnung im Regler gegeben ist, extern vom Spinnbad zu halten und somit frei von Kontaminationen oder Koagulationsflüssigkeitszusammensetzungsveränderungen, welche während des Spinnprozesses ansonsten auftreten, zu halten. Hierzu wird vorzugsweise der Flüssigkeitsfüllstandsregler mit dem Flüssigkeitszulauf kombiniert. Hierzu weist der Flüssigkeitsfüllstandsregler den Flüssigkeitszulauf auf. Im Flüssigkeitsfüllstandsregler wird somit die Menge des Zuflusses in das Bad über die Position der Öffnung und somit des Füllstandes im Bad kontrolliert. Eine Leitung vom Flüssigkeitsfüllstandsregler in das Spinnbad leitet die Koagulationsflüssigkeit anschließend in das Spinnbad. Die Leitung in das Bad mündet insbesondere unterhalb des Koagulationsflüssigkeitsniveaus wie oben beschrieben - insbesondere um die hydraulische Verbindung mit dem Flüssigkeitsfüllstandsregler zu bewerkstelligen, aber auch um in vorzugsweisen Ausführungsformen wie oben beschrieben die in das Spinnbad eintretenden Formkörper direkt mit zugeführter (frischer) Koagulationsflüssigkeit anzuströmen. Daher führt die Flüssigkeitsleitung vorzugsweise in den Innenraum des Flüssigkeitsbehälters, z.B. einer Wanne, wobei die Mündungen im Innenraum des Flüssigkeitsbehälters liegen. Insbesondere bevorzugt sind die Mündungen mittig, also nicht am Rand des Flüssigkeitsbehälters wie oben beschrieben.

[0042] Vorzugsweise ist die Höhe der Öffnung im Flüssigkeitsfüllstandsregler höhenverstellbar. Beispielsweise kann die Höhe der Öffnung durch Rotation eines drehbaren Elements höhenverstellbar ausgestaltet sein. Durch die Höhenverstellung können beispielsweise die Niveauunterschiede von 5 mm bis 200 mm, vorzugsweise von 10 mm bis 150 mm, von 15 mm bis 100 mm oder von 20 mm bis 50 mm variieren.

[0043] Der Überlauf aus der Öffnung kann benutzt werden, um eine nachfolgende Waschstufe zu speisen. Eine nachfolgende Waschstufe kann ein weiteres Bad sein, in das die Formkörper nach der Koagulation eingebracht werden.

[0044] In einer weiteren Ausführungsform hat die Koagulationsbadvorrichtung einen ersten Flüssigkeitsbehälter ("Koagulationsflüssigkeitsbehälter") mit einer ersten Koagulationsflüssigkeit, und einen zweiten Flüssigkeitsbehälter ("Waschbehälter") mit einer zweiten Koagulationsflüssigkeit, und eine Formkörper-Umlenkvorrichtung zur Leitung von Formkörpern vom Koagulationsbehälter in den Waschbehälter, wobei die erste Koagulationsflüssigkeit eine andere Konzentration an Koagulationsmitteln als die zweite Koagulationsflüssigkeit und/oder eine andere Temperatur haben kann. Auch dieser Aspekt ist natürlich mit allen zuvor genannten Merkmalen der Erfindung kombinierbar, wobei insbesondere der erste Flüssigkeitsbehälter bzw. sein Füllstandsregler wie oben beschrieben geartet sein kann.

[0045] Der Koagulationsflüssigkeitsbehälter in Kombination mit dem nachfolgenden Waschbehälter, z.B. jeweils als Wannen ausgeformt, kann benutzt werden, um andere Koagulationsbedingungen herzustellen. Zum Beispiel kann im ersten Behälter nur die Oberfläche der Formkörper verfestigt werden und im zweiten Behälter die vollständige Verfestigung vorgenommen werden (z.B. durch gänzlichliches Auswaschen der im Formkörper verbliebenen Lösungsmittel). In der Flüssigkeit verhalten sich die Lösungsmittelmengen reziprok zur Menge an Koagulationsmittel. Vorzugsweise liegt im ersten Behälter eine höhere Lösungsmittelkonzentration vor bzw. eine niedrigere Koagulationsmittelkonzentration als im zweiten Behälter oder umgekehrt. Je nach Koagulationsmittelkonzentration kann eine sanfte oder rasche Koagulation im ersten und/oder zweiten Behälter vorgenommen werden. Dadurch lassen sich Produktparameter wie die Fibrillation

- je nach Formkörper-Form und Querschnittsdimension - kontrolliert beeinflussen.

[0046] Vorzugsweise ist die Konzentration an Lösungsmittel, z.B. einem tertiären Aminoxid, insbesondere bevorzugt NMMO, im ersten Koagulationsbad im Bereich von 15% bis 50%, vorzugsweise von 20% bis 40% (alle %-Angaben in gew.-%). Vorzugsweise wird im ersten Bad keine Schockfällung sondern eine schonende Fällung bewerkstelligt, z.B. durch Anwesenheit von Lösungsmittel. Hierbei werden insbesondere die Formkörper nur unvollständig koaguliert, also nicht bis in den Kern durchkoaguliert. Erfindungsgemäß wird durch die schonende und kontrollierte Fällung in jedem Aspekt der Erfindung die Dehnung des Formkörpers optimal kontrolliert.

[0047] Aufgrund der Verwendung unterschiedlicher Koagulationsbäder können unterschiedliche Behandlungen der Formkörper erzielt werden. Vorzugsweise werden die Formkörper im ersten Koagulationsbad nicht vollständig verfestigt, sondern in einen gelartigen Zustand überführt. Vorzugsweise werden die Formkörper noch im ersten Koagulationsbad verstreckt, welches aufgrund der unterschiedlichen Koagulationsgrade im inneren und äußeren Bereich der Formkörper besonders interessante Eigenschaften des erhaltenen fertigen Formkörpers, im Speziellen bei Fäden, bewirkt.

[0048] In bevorzugten Ausführungsformen hat der zweite Flüssigkeitsbehälter einen vom ersten Flüssigkeitsbehälter separaten Flüssigkeitszulauf.

[0049] Der zweite Flüssigkeitsbehälter kann einen Flüssigkeitsablauf separat vom Formkörperaustrag aufweisen. Der Flüssigkeitsablauf kann ein Überlauf sein. Vorzugsweise wird die Flüssigkeit, welche aus dem ersten Koagulationsbehälter durch die Formkörper, wie Filamentbündel, ausgeschleppt wird, in den zweiten Flüssigkeitsbehälter eingebracht. Dadurch werden teure Lösungsmittel oder Koagulationsflüssigkeiten effizient wiederverwendet.

[0050] Vorzugsweise ist der Flüssigkeitszulauf des ersten und/oder zweiten Flüssigkeitsbehälters außerhalb des Flüssigkeitsbehälters mit einem außenliegenden Flüssigkeitsfüllstandsregler, insbesondere wie bereits oben beschrieben.

[0051] Die Erfindung betrifft weitere Verfahren zur Verfestigung von Formkörpern unter Verwendung einer beliebigen der hierin beschriebenen Koagulationsbäder oder Vorrichtungen.

[0052] Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Verfestigung von Formkörpern, wobei die fluiden Formkörper in ein Koagulationsbad mit einer Koagulationsflüssigkeit geführt werden, wobei im Koagulationsbad die Formkörper mit in das Koagulationsbad zugeführter Koagulationsflüssigkeit angeströmt werden. Hierzu können Koagulationsflüssigkeitsleitungen in das Koagulationsbad münden, sodass die Mündungen auf die Formkörper gerichtet sind wie hierin bereits beschrieben.

[0053] Vorzugsweise werden im Verfahren zur Verfestigung von Formkörpern die fluiden Formkörper in ein Koagulationsbad mit einem Flüssigkeitsbehälter mit einer Koagulationsflüssigkeit geführt, wobei das Niveau der Koagulationsflüssigkeit durch einen außerhalb des Flüssigkeitsbehälters befindlichen Flüssigkeitsfüllstandsregler vorgegeben ist, vorzugsweise mit einem externen Flüssigkeitsfüllstandsregler wie oben beschrieben. Vorzugsweise wird in das Bad zugeführte Koagulationsflüssigkeit über den Flüssigkeitsfüllstandsregler zugeführt. Zunächst wird die Flüssigkeit in den Regler geleitet und über eine hydraulische Verbindung durch eine weitere Leitung mit dem Bad verbunden. Durch diese Verbindung fließt Flüssigkeit vom Regler in das Bad, je nach Füllstand im Bad zum Flüssigkeitsausgleich mit dem Niveau der Öffnung.

[0054] Bevorzugt werden im Verfahren zur Verfestigung von Formkörpern in einer Koagulationsbadvorrichtung mit mindestens zwei voneinander getrennten Flüssigkeitsbehältern (z.B. Wannen in einem ersten Flüssigkeitsbehälter Formkörper teilweise verfestigt und in einen zweiten Flüssigkeitsbehälter, vorzugsweise nach Ausbringung aus dem ersten Flüssigkeitsbehälter über eine Umlenk- und/oder Bündelungsvorrichtung, geleitet und in dem zweiten Flüssigkeitsbehälter die Formkörper zusätzlich ausgewaschen und weiter verfestigt. In den zwei oder mehreren Flüssigkeitsbehältern können unterschiedliche Bedingungen festgelegt werden, durch unterschiedliche Temperaturen können insbesondere heiß schmelzende Formkörper in zwei kontrollierten Stufen abgekühlt und verfestigt werden. Bei Lösungen können die Lösungsmittel aus den Formkörpern in mindestens zwei Stufen aus den Formkörpern unter verschiedenen Bedingungen ausgewaschen werden.

[0055] Zur Formung der Formkörper können die Austrittsöffnungen am Extruder in beliebiger Form gewählt werden. Möglich sind längliche Öffnungen zum Formen von Folien oder kleine, runde Öffnungen zur Formung von Filamenten oder Fäden. Vorzugsweise sind die Öffnungen maximal 2 mm, maximal 1,5 mm, maximal 1,2 mm, maximal 1,1 mm, maximal 1 mm schmal bzw. im Durchmesser. Die Öffnungen können mindestens 0,1 mm, mindestens 0,2 mm, mindestens 0,3 mm, mindestens 0,4 mm, mindestens 0,5 mm, mindestens 0,6 mm, mindestens 0,7 mm, mindestens 0,8 mm, mindestens 0,9 mm schmal bzw. im Durchmesser sein. Nach dem Austritt ist das Material zwar in geformtem Zustand, aber noch in fluider Phase.

[0056] Vorzugsweise werden mehrere Extrusionsöffnungen am Extruder bzw. mehrere Formkörper nebeneinander vorgesehen. Die Extrusionsöffnungen können auf einer bombierten, d.h. gewölbten, Extrusionsplatte vorgesehen werden, wobei vorzugsweise der Wölbungswinkel α am Rand der Extrusionsplatte zur Extrudierichtung ein spitzer Winkel ist. Der Wölbungswinkel α ist vorzugsweise kleiner als 85° , insbesondere kleiner als 80° , kleiner als 75° , kleiner als 70° , kleiner als 65° , kleiner als 60° , kleiner als 55° . Durch eine Wölbung kann das Profil der Anbringung der Extrusionsöffnungen dem Profil der Oberfläche einer Flüssigkeit im Koagulationsbad angepasst werden. Durch Einströmung der Formkörper in das Koagulationsbad wird dort die Oberfläche der Flüssigkeit gekrümmt, wodurch bei flacher Führung

der Extrusionsöffnungen die mittleren Formkörper eine längere Wegzeit benötigen als die äußeren. Dadurch können Inhomogenitäten durch unterschiedliche Verweilzeiten im Gasspalt entstehen. Diese werden erfindungsgemäß vermieden.

[0057] Im Koagulationsbad können Medien, Flüssigkeiten und/oder Temperaturen vorgesehen werden, in denen die Formkörper verfestigen. Beispielsweise können Flüssigkeiten oder Lösungen verwendet werden, in denen das Material nicht löslich ist und somit ausfällt. Alternativ oder zusätzlich können niedrigere Temperaturen gewählt werden, bei denen sich das Material verfestigt. Durch ein zumindest zeitweises kontinuierliches Ausfällen können die erfindungsgemäßen Formkörper, z.B. Filamente, Fäden oder Folien, erzeugt werden. Die Formkörper können kontinuierlich oder diskontinuierlich aus dem Koagulationsbad ausgetragen werden. Die Flüssigkeit im Koagulationsbad kann ebenso kontinuierlich oder diskontinuierlich erneuert werden. Das Auffangbad kann auf eine bestimmte Temperatur temperiert werden, z.B. durch Heiz- oder Kühlelemente oder durch Steuerung des Mediumwechsels.

[0058] Die Formkörper (z.B. Spinnfäden oder Fasern) können aus einer thermoplastischen Masse bestehen, insbesondere aus einem viskosen Fluid, welches im Koagulationsbad verfestigt wird. Vorzugsweise ist die Masse ausgewählt aus Cellulose-Lösungen, erstarrbaren Fluiden, insbesondere "hot-melts", wie Polymere, Polycarbonate, Polyester, Polyamide, Polymilchsäure, Polypropylen, etc.. Cellulose-Lösungen sind insbesondere Cellulose-Aminoxid-Lösungen, im Speziellen Lösungen von tertiären Aminoxid-Lösungen. Ein Beispiel ist eine Cellulose-NMMO (N-Methylmorpholin-N-oxid)-Lösung, wie in der US 4,416,698 oder der WO 03/057951 A1 beschrieben. Vorzugsweise werden Celluloselösungen im Bereich von 4% bis 23% Cellulose für die Verarbeitung zu Extrusionsprodukten eingesetzt. Vorzugsweise enthalten die Formkörper vor Verfestigung in einer Koagulationsflüssigkeit aus gelöster Cellulose. Die Lösung kann eine Mischung aus Wasser und einem tertiären Aminoxid, wie NMMO, sein, insbesondere bevorzugt wässrige Lösungen. Das Lösungsmittel, z.B. NMMO, sollte im Spinnbad (oder -bädern) in einer zur Fällung von Cellulose ausreichend niedrigen Konzentration enthalten sein. Das Lösungsmittel wird durch die Formkörper in das oder die Spinnbäder eingetragen und sollte durch Erneuerung der Koagulationsflüssigkeit durch den Zulauf auf einem ausreichend niedrigen Anteil gehalten werden, um den gewünschten Grad an Koagulation im jeweiligen Spinnbad zu erreichen.

[0059] Die Lösung des Formkörpermaterials kann eine wässrige Lösung sein. Die Lösung kann ein thixotropes Fluid, insbesondere eine Spinnlösung, sein. Die Spinnlösung kann NMMO und Cellulose enthalten, wobei das Masseverhältnis von NMMO zu Cellulose zwischen 12 und 3, vorzugsweise zwischen 10 und 4, bzw. weiter vorzugsweise zwischen 9 und 5 liegt.

[0060] Speziell bevorzugt ist das Masseverhältnis a) ("input") von NMMO zu Cellulose im Formkörper vor Einbringung in die Koagulationsflüssigkeit zwischen 12 und 3, vorzugsweise zwischen 10 und 4 oder zwischen 9 und 5. Alternativ oder in Kombination ist in bevorzugten Ausführungsformen das Masseverhältnis b) ("output") von im und am Formkörper anhaftenden NMMO zu Cellulose im Formkörper bei Ausbringung aus dem (ersten) Koagulationsbad zwischen 10 und 0,5 liegt, vorzugsweise zwischen 8 und 1, insbesondere zwischen 6 und 3. Besonders bevorzugt ist das Verhältnis der Masseverhältnisse a) und b) ("input : output"), wobei die Masseverhältnisse a) und b) wie oben definiert sind, zwischen 0,2 und 25, vorzugsweise zwischen 0,3 und 10, insbesondere zwischen 0,5 und 3. Die Masseverhältnisse NMMO zu Cellulose im Formkörper können durch entsprechendes Mischen der Substanzen (vor der Extrusion und damit verbunden vor Einbringen in das Koagulationsbad) gewählt werden. Das Outputmasseverhältnis b) kann durch die NMMO-Menge in der Koagulationsflüssigkeit und/oder die Strömungsgeschwindigkeit und der Abzugsgeschwindigkeit der Formkörper gesteuert werden sowie im speziellen durch Vorrichtungen zum Abstreifen oder Abtropfen von am Formkörper anhaftender Flüssigkeit. "Im oder am Formkörper anhaftenden NMMO" ist so zu verstehen, dass der Formkörper nach der Behandlung im Koagulationsbad noch Lösungsmittel enthält, vor allem im Kern, und nur oberflächlich koaguliert wurde ("im") sowie gegebenenfalls am Formkörper Flüssigkeit des Koagulationsbades anhaftet ("am"). Koagulationsflüssigkeit, vor allem des ersten Bades, kann noch relative hohe Lösungsmittel (NMMO)-Mengen aufweisen. Insbesondere wenn der Formkörper ein Filamentbündel bildet, können hohe Mengen an Flüssigkeit mit sich tragen. Diese Mengen ausgehenden Mengen werden vorzugsweise durch Zufuhr über den Koagulationsflüssigkeitszulauf ausgeglichen. Sofern das Verhältnis a:b > 1 ist, muss zusätzlich NMMO der Koagulationsflüssigkeit zugeführt werden, da die über die fluidisierten Formkörper zugeführte NMMO-Menge zur Ausfuhr nicht ausreicht und ansonsten die NMMO-Menge im Bad abnehmen würde (welches auch eine weniger bevorzugte aber dennoch mögliche Ausführungsform ist). Die zusätzliche NMMO-Zufuhr wird vorzugsweise über den Koagulationsflüssigkeitszulauf vorgenommen.

[0061] Beim Austrag von NMMO aus dem Koagulationsbad über die Formkörper kann auf einen anderen Flüssigkeitsablauf verzichtet werden.

[0062] Spezielle Materialien haben eine Schmelztemperatur von mindestens ca. 40°C, mindestens 50°C, mindestens 55°C, mindestens 60°C, mindestens 65°C, mindestens 70°C, mindestens 75°C. Das Material kann bei beispielhaften Temperaturen von mindestens ca. 40°C, mindestens 50°C, mindestens 55°C, mindestens 60°C, mindestens 65°C, mindestens 70°C, mindestens 75°C, mindestens ca. 80°C, mindestens 85°C, mindestens 90°C, mindestens 95°C, extrudiert und in das Koagulationsbad geleitet werden. Vorzugsweise ist die Nullscherviskosität des Fluids im Bereich von 100 Pas bis 20.000 Pas, insbesondere zwischen 500 Pas bis 16.000 Pas.

[0063] Die Temperatur des ersten und/oder zweiten Koagulationsbads ist vorzugsweise zwischen 5°C und 60 °C,

insbesondere bevorzugt zwischen 10°C und 50°C oder zwischen 15 °C und 40°C. In speziellen Ausführungsformen ist die Temperatur des zweiten Koagulationsbads um mindestens 1°C, vorzugsweise um mindestens 5°C kühler als das erste Koagulationsbad.

[0064] Die Formkörper können über ein Umlenkungs- und/oder Bündelungselement, z.B. eine Umlenkrolle (feststehend oder rotierend), aus dem Koagulationsbad (oder -bäder) abgezogen werden. In vorzugsweisen Ausführungsformen ist die Abzugsgeschwindigkeit zum Abtransport der Formkörper aus dem ersten oder zweiten Koagulationsbad - welche unabhängig voneinander gewählt werden können - zwischen 5 m/min und 100 m/min, insbesondere bevorzugt zwischen 10 m/min und 80 m/min, besonders bevorzugt zwischen 20 m/min und 60 m/min, im speziellen zwischen 25 m/min und 50 m/min.

[0065] Im ersten und/oder zweiten Koagulationsbad können Zusatzstoffe zur Erzielung bestimmter Produkteigenschaften zugesetzt werden. Beispielsweise können Vernetzungsmittel, Emulgatoren, Tenside, Detergentien oder aber auch Farbmittel oder Farbstoffe (auch "farblose" Farbstoffe) beigefügt werden. Die Formkörper können einer Behandlung mit einem emulgierbaren Polymer, wie z.B. Polyethylen oder Polyvinylacetat, oder auch einer Vernetzung mit Glyoxal unterzogen werden. Die Fibrillationsreduzierung lösungsmittelgesponnener cellulosischer Formkörper kann mit Bireaktivfarbstoffen, Glyoxal, einem Glykol, Glykolether, Polyglykol, Polyglykolether, Alkoholen wie Isoamylalkohol, Isobutanol oder Isopropanol erreicht werden.

[0066] Zur Zurückhaltung der Koagulationsflüssigkeiten beim Abtransport der Formkörper aus den Bädern können die Bäder Abstreiflippen aufweisen.

[0067] Zudem betrifft die Erfindung einen Formkörper erhältlich oder hergestellt nach einem der erfindungsgemäßen Verfahren.

[0068] Die vorliegende Erfindung wird weiters durch die folgenden Figuren und Beispiele erläutert, ohne auf diese Ausführungsformen der Erfindung limitiert zu sein.

Figuren:

[0069]

Fig. 1 zeigt eine Anordnung des erfindungsgemäßen Koagulationsflüssigkeitszulauf in einem Spinnbad. Aus einer Extrusionsvorrichtung 1 werden Spinnfäden 2 oder andere Formkörper extrudiert und gelangen über einen Luftspalt in ein Spinnbad. Die Koagulationsflüssigkeitsoberfläche bzw. das Niveau ist durch Bezugszeichen 3 gekennzeichnet. Der Eintrittsbereich der Spinnfäden im Bad liegt zwischen den Kreuzungspunkten der Linien 2 und 3. Im Spinnbad ist ein Koagulationsflüssigkeitszulauf, der durch eine Leitung (schematisch dargestellt 4) gespeist wird. Durch Verteilerrohre 5a und 5b, dargestellt im Querschnitt, wird die Koagulationsflüssigkeit über Mündungen 6a und 6b in Richtung der Spinnfäden in das Spinnbad eingebracht. Mit den dünn strichlierten Linien ist der Fluss der frischen Koagulationsflüssigkeit markiert. Sie wird durch den Fluss der Spinnfäden mitgerissen. Zusätzliche Flüssigkeitszulaufe mit entsprechend ausgeführten Mündungen können sowohl oberhalb auch unterhalb des Niveaus der Koagulationsflüssigkeitsoberfläche angebracht sein.

Fig. 2 zeigt eine Anordnung wie in Fig. 1 dargestellt und zeigt zusätzlich Ablenkelemente 7a und 7b, welche einen Zustrom von Koagulationsflüssigkeit aus dem Spinnbad zum Eintrittsbereich der Spinnfäden minimieren, sodass vorrangig frisch zugeströmte Koagulationsflüssigkeit am Eintrittsbereich vorliegt. Weiters gezeigt ist eine Umlenkrolle 8 zur Umlenkung der koagulierten Spinnfäden 9.

Fig. 3 zeigt eine Anordnung wie in Fig. 2 dargestellt und zeigt die Koagulationsflüssigkeitsleitung 4 und die Wanne 10 des Spinnbads. Die Koagulationsflüssigkeitsleitung 4 ist mit einem Flüssigkeitsfüllstandsregler 11 verbunden. Der Regler hat eine Öffnung 12, über die der Füllstand 3 im Spinnbad 10 geregelt wird. Über einen Arm 13 ist der Regler rotierbar, wodurch die Öffnung 12 in ihrer Höhe und somit der Füllstand 3 verstellt werden kann.

Fig. 4 zeigt eine Anordnung wie in Fig. 3 darstellt, wobei die Verteilerrohre 5 der Zuleitung - gemeinsam fixiert in einer höhenverstellbaren Montagevorrichtung 14 - tiefer in der Wanne positioniert sind. In dieser Ausführung ist ein Verteilerrohr gleichzeitig mit einer Umlenkrolle 8 ausgestattet.

Fig. 5 zeigt schematisch eine Spinnbadvorrichtung aus zwei Bädern bzw. Wannen (10 und 15). In der Wanne 10 wird eine erste Verfestigung der Spinnfäden 2 vorgenommen. Die koagulierten Spinnfäden 9 werden über Umlenkrollen 8 in die Wanne 15 geleitet, worin durch die Anwesenheit von Koagulationsflüssigkeit, welche zu der Koagulationsflüssigkeit der Wanne 10 unterschiedlich sein kann, die gebündelten Fäden 9 weiter verfestigt oder gewaschen werden können. Der Flüssigkeitsfüllstandsregler 11 wird durch eine Leitung 16 mit Koagulationsflüssigkeit gespeist. Somit dient der Flüssigkeitsfüllstandsregler über die Leitung 4 als Flüssigkeitszulauf für die Wanne 10. Die Wanne

15 kann einen separaten Flüssigkeitszulauf 17 aufweisen. Die Öffnung 12 des Reglers, welche den Füllstand in der Wanne 10 regelt, kann bei Überlaufen in die Wanne 15 führen, um diese zusätzlich oder alternativ mit Koagulationsflüssigkeit zu speisen.

5 Fig. 6 zeigt eine Spinnbadvorrichtung aus zwei Bädern bzw. Wannen (10 und 15) wie in Fig. 5 beschrieben mit der ersten Wanne 10 wie in Fig. 4 gezeigt.

10 Fig. 7 zeigt eine Abstreif- und Umlenkvorrichtung (Abstreiflappen) für Formkörper, welche vertikal und höhenverstellbare Umlenkrollen (die feststehend oder drehend ausgeführt sein können) aufweist um Schleppverluste der Badflüssigkeit zu vermindern bzw. auf ein gewünschtes Maß einzustellen. Diese Umlenkrolle ist über dem Bad positioniert, sodass abtropfende Flüssigkeit in das Bad rückgeführt wird. Diese Vorrichtung kann für das Koagulationsbad und/oder für das Waschbad vorgesehen werden.

15 Fig. 8 zeigt eine Abstreif- und Umlenkvorrichtung für Formkörper analog wie in fig. 7 gezeigt mit zwei statt einer vertikal und höhenverstellbaren Umlenkrollen (mit vertikalen und horizontalen Doppelpfeilen markiert) über dem Bad.

Beispiele:

20 **[0070]** Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass ein wirkungsvolles Verfestigungs- und Koagulationssystem für das Dry-Jet Wet Spinning Verfahren wie folgt aufgebaut und für die Formgebung von cellulosischen Materialien und Zusätzen verwendet werden kann. Als Formmasse wurde eine Zusammensetzung Cellulose 12,9%, Aminoxid (NMMO - N-Methyl-Morpholin-N-Oxid) 76,3 %, Wasser 10,8% verwendet und der Spinn-Vorrichtung zugeführt.

25 **[0071]** Zunächst wird der Spinnmassenstrom auf einzelne Spinnpositionen oder Spinngruppen aufgeteilt und den einzelnen Spinnpositionen zugeführt. Durch die Extrusionsöffnungen wird die Masse unter Druck gepresst und zu den Formkörpern geformt, welche in einem Luftspalt zwischen den Extrusionsöffnungen und dem Koagulationsbad zusätzlich gestreckt werden. Eine Verstreckung der Formkörper ist nicht immer unbedingt erwünscht und muss auch nicht immer an den Extrudaten vorgenommen werden.

30 **[0072]** Der Formkörper wird in ein Koagulationsbad eingeführt. In diesem ersten Koagulations- oder Fällbad wird eine Vor-, teilweise oder Ganzverfestigung des Formkörpers durchgeführt, wobei zur Vor-, teilweisen oder Ganzverfestigung unterschiedliche Zusammensetzungen des Koagulationsbads verwendet werden können. Der vor-, teilweise oder ganzverfestigte verstreckte Formkörper erhält im ersten Koagulationsbad seine gewünschten Produkteigenschaften und wird über eine im ersten Bad befindliche Umlenk- und Transportvorrichtung aus dem ersten Bad über eine weitere Umlenkvorrichtung in ein darunter befindliches zweites Bad zur weiteren Behandlung des Formkörpers gebracht.

35 **[0073]** Die Behandlung im ersten Bad kann darin bestehen, dass eine Koagulation, Wäsche, Bedämpfung, ein Lösungsmittelaustausch, Imprägnierung, Vernetzung des Formkörpers mit unterschiedlichen Chemikalien und Reagenzien erfolgen kann.

40 **[0074]** Eine weitere Behandlung im zweiten Bad kann darin bestehen, dass eine Koagulation, Wäsche, Bedämpfung, Lösungsmittelaustausch, Imprägnierung, Vernetzung des Formkörpers mit unterschiedlichen Chemikalien und Reagenzien erfolgen kann. Im ersten Bad wird die Koagulationsflüssigkeit dem Formkörper körper- und oberflächennah zugeführt. Das erste Bad ist dadurch gekennzeichnet, dass nur so viel an Fäll- oder Behandlungs- oder Koagulationsbad zugeführt wird, wie mit dem Fällprodukt aus dem ersten Bad ausgeschleppt wird. Das Fäll- oder Behandlungs- oder Koagulationsbad kann nach dem ersten Bad über Quetschvorrichtungen oder Abstreiflappen geführt werden, wodurch erreicht wird, dass überschüssige Flüssigkeit in das erste Bad rückgeführt wird (abtropft) bevor das Fällprodukt zur kontinuierlichen Weiterbehandlung dem zweiten Bad zugeführt wird. Üblicherweise wird das zweite Bad zum Waschen benutzt, aus welchem das gewaschene, behandelte hergestellte Fällprodukt über eine darin angebrachte Umlenkvorrichtung ausgetragen wird. Der Prozess kann durch mehrere Wasch- oder Behandlungsstufen nach Belieben erweitert werden.

45 **[0075]** Sämtliche Umlenkrollen in den Bädern sowie die Koagulationsflüssigkeitseinmündungen können unabhängig voneinander beweglich oder fixiert ausgestaltet werden, insbesondere beweglich, um die Behandlungszeiten im ersten und/oder zweiten Bad flexibel einstellen zu können.

50 **[0076]** Der Zulauf zum ersten Koagulationsbad kann über eine Öffnung zur Steuerung des Zuflusses an Koagulationsflüssigkeit in das Koagulationsbad verfügen, wobei ein regelungstechnisch bedingter Überlauf dem zweiten Koagulationsbad zugeführt wird. Dieser Überlauf kann einerseits über eine freie Überlaufkante oder mittels Regelklappe eingestellt werden.

55

EP 2 906 742 B1

Tabelle

Beispiel		1	2	3	4	
5	Verfahrensparameter					
	Spez. NMMO-INPUT (Verhältnis NMMO zu Cell im Spinnstrahl)	9,83	6,12	5,02	5,87	
	Abzugsgeschwindigkeit	m/min	38,00	32,00	37,00	37,00
10	Lochdichte	Loch je mm ²	2,70	2,70	2,70	2,70
	Frischbadtemperatur	°C	26,00	18,00	22,00	20,00
	Frischbadkonzentration	%	20,3%	17,5%	8,7%	0,0%
15	Koagulationsbadkonzentration	%	24,9%	29,4%	34,9%	40,5%
	Flottenverhältnis					
	Flottenverhältnis Ausschleppstrom zu Cellulosestrom	~5	22,60	11,90	10,80	
	Flottenverhältnis Überlaufstrom zu Cellulosestrom	~135	-	-	-	
20	Gesamtflotte	140,00	22,60	11,90	10,80	
	Verhältnis von NMMO zu Cellulose					
25	Spez. NMMO-OUTPUT (Durch Kabel und Ausschleppstrom abgeführtes NMMO geteilt durch Cellulosestrom)	1,39	8,84	5,57	5,87	
	NMMO OUTPUT/ INPUT Verhältnis	0,14	1,44	1,11	1,00	
	Faserdaten					
30	Titer	dtex	1,31	1,33	1,29	1,38
	Variationskoeffizient des Titers	%	13,90	10,70	15,90	24,80
	Spinnverhalten	1... gut 5...schlecht	1-2	1-2	2	4
35	Nassscheuerzahl		695,00	230,00	189,00	312,00

Beispiel 1 (siehe auch Tabelle):

40 **[0077]** Eine Spinnlösung mit einem NMMO zu Cellulose - Verhältnis von 9,83 ("spez. NMMO-INPUT") wurde einer Spinnöse zugeführt. Der über die Spinnöse mit einer Lochdichte von 2,7 Loch je mm² extrudierte flache Filamentvorhang wurde mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 38 m/min durch das Koagulationsbad hindurchgeleitet.

[0078] Am Ende der Tauschstrecke wurde der Filamentvorhang mittels einer keramischen Bündelungsrolle auf ein kompaktes Filamentbündel gebündelt.

45 **[0079]** Es wurde Frischflüssigkeit mit einer NMMO Konzentration von 20,3% und einer Temperatur von 26°C zugeführt.

[0080] Durch die Zwangsbündelung des ebenen Filamentvorhangs zu einem kompakten Faserkabel am Ende der Tauschstrecke, konnte kaum Koagulationsbad aus der Koagulationswanne ausgeschleppt werden, sodass zum Erreichen der angestrebten NMMO Konzentration im Koagulationsbad von 23,1% wesentlich mehr Frischflüssigkeit zugeführt werden musste als das zwangsgebündelte Fadenbündel abführen konnte.

50 **[0081]** Die Frischflüssigkeitsmenge zum Koagulationsbad und die Überlaufmenge aus dem Koagulationsbad wurden gemessen und mit dem aus dem Koagulationsbad austretenden Cellulosestrom ins Verhältnis gesetzt.

[0082] Aus der Differenz von Frischflüssigkeitsmenge [kg/h] und Überlaufmenge [kg/h] geteilt durch den Cellulosestrom [kg/h] wurde das "Flottenverhältnis Ausschleppstrom zu Cellulosestrom" errechnet.

[0083] Aus der Division von Überlaufstrom zu Cellulosestrom konnte das "Flottenverhältnis Überlaufstrom zu Cellulosestrom" ermittelt werden.

55 **[0084]** Die "Gesamtflotte" wurde aus der Summierung der oben genannten Teilflotten ermittelt:

Der Überlaufstrom wurde einer gewichtsanalytischen Messung zur Bestimmung des NMMO-Gehalts [Gew. %] un-

terzogen.

[0085] Zur Ermittlung der durch Ausschleppstrom und Fadenbündel abgeführten NMMO-Menge wurde die NMMO-Überlaufmenge (berechnet aus Überlaufstrommenge [kg/h] und NMMO-Gehalt [Gew. %]) von der mittels Frischbad und Spinnstrahl dem System zugeführten NMMO-Menge subtrahiert.

[0086] In der Folge wurde die durch Ausschleppstrom und Fadenbündel abgeführte NMMO-Menge mit der abgeführten Cellulosemenge ins Verhältnis gesetzt um den "spez. NMMO-OUTPUT" zu erhalten.

[0087] Der Quotient aus "spez. NMMO-OUTPUT" durch "spez. NMMO-INPUT" stellt schlussendlich dar, wieviel NMMO über die Faser im Verhältnis zu der durch den Spinnstrahl eingebrachten NMMO-Menge aus dem Spinnsystem ausge-
tragen werden, wobei sich bei höheren Werten tendenziell schonendere Koagulationsbedingungen manifestieren.

[0088] Das Spinnverhalten und die Titervarianz waren zufriedenstellend. Überprüfungen des Fibrillierhaltens anhand der Naßscheuerzahl ergaben für Standard Lyocell Fasern typische Werte.

Beispiel 2

[0089] Eine Spinnlösung mit einem NMMO zu Cellulose - Verhältnis von 6,12 ("spez. NMMO-INPUT") wurde einer Spinn-
düse zugeführt. Der wie in Beispiel 1 extrudierte flache Filamentvorhang wurde mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 32 m/min durch das Koagulationsbad hindurchgeleitet.

[0090] Am Ende der Tauschstrecke wurde der ebene Filamentvorhang nicht gebündelt, sondern als ebener Vorhang über Führungselemente geleitet und so den nächsten Behandlungsschritten zugeführt.

[0091] Es wurde Frischflüssigkeit mit einer NMMO-Konzentration von 17,5% und einer Temperatur von 18°C zugeführt.

[0092] Da der ebene Filamentvorhang am Ende der Tauchstrecke ohne Bündelung aus dem Bad geführt wurde, konnte Koagulationsflüssigkeit in ausreichenden Mengen aus der Koagulationswanne ausgeschleppt und dieselbe Menge Frischflüssigkeit zugeführt werden, um die angestrebte NMMO-Konzentration im Koagulationsbad von ca. 30%
(gemessen: 29,4%) zu erreichen.

[0093] Die zugeführte Frischflüssigkeitsmenge und die ausgeschleppte Koagulationsflüssigkeitsmenge konnte durch die Versuchsanordnung wie in Fig. 3 dargestellt, in der Waage gehalten werden, es war kein Überlauf aus dem Koagulationsbad aufgetreten.

[0094] Die Frischflüssigkeitsmenge wurde gemessen und mit dem aus dem Koagulationsbad austretenden Cellulosestrom ins Verhältnis gesetzt.

[0095] Aus der Frischflüssigkeitsmenge [kg/h] geteilt durch den Cellulosestrom [kg/h] wurde das "Flottenverhältnis Ausschleppstrom zu Cellulosestrom" errechnet.

[0096] Da kein Überlaufstrom vorhanden war wurde das "Flottenverhältnis Überlaufstrom zu Cellulosestrom" auf null berechnet. Die "Gesamtflotte" entsprach somit dem Flottenverhältnis Ausschleppstrom zu Cellulosestrom.

[0097] Da kein Überlaufstrom auftrat, entsprach die durch Ausschleppstrom und Fadenbündel abgeführten NMMO-Menge der mittels Frischflüssigkeit und Spinnstrahl dem System zugeführten NMMO-Menge.

[0098] In der Folge wurde die durch Ausschleppstrom und Fadenbündel abgeführte NMMO-Menge mit der abgeführten Cellulosemenge ins Verhältnis gesetzt um den "spez. NMMO-OUTPUT" zu erhalten.

[0099] Der Quotient aus "spez. NMMO-OUTPUT" durch "spez. NMMO-INPUT" stellt schlussendlich dar, wieviel NMMO über die Faser im Verhältnis zu der durch den Spinnstrahl eingebrachten NMMO-Menge aus dem Spinnsystem ausge-
tragen werden, wobei höhere Werte tendenziell schonendere Koagulationsbedingungen manifestieren.

[0100] Das Spinnverhalten und die Titervarianz waren sehr zufriedenstellend:

Überprüfungen des Fibrillierhaltens anhand der Naßscheuerzahl ergaben deutlich bessere (niedrigere) Werte als dies bei Standard Lyocell Fasern zu erwarten war.

Beispiel 3

[0101] Eine Spinnlösung mit einem NMMO zu Cellulose - Verhältnis von 5,02 ("spez. NMMO-INPUT") wurde einer Spinn-
düse zugeführt. Der wie in Beispiel 1 extrudierte flache Filamentvorhang wurde mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 37 m/min durch das Koagulationsbad hindurchgeleitet.

[0102] Am Ende der Tauschstrecke wurde der ebene Vorhang über Führungselemente geleitet und gemäß Fig.7 über eine Abstreifvorrichtung, welche einen Teil des ausgeschleppten Koagulationsbads wieder in die Koagulationswanne rückführt, aus dem Koagulationsbad abgezogen.

[0103] Es wurde Frischflüssigkeit mit einer NMMO Konzentration von 8,7% und einer Temperatur von 22°C zugeführt.

[0104] Es konnte Koagulationsflüssigkeit in ausreichenden Mengen aus der Koagulationswanne ausgeschleppt und dieselbe Menge Frischflüssigkeit zugeführt werden, um die angestrebte NMMO Konzentration im Koagulationsbad von ca. 35% (gemessen: 34,9%) zu erreichen.

[0105] Die zugeführte Frischflüssigkeitsmenge und die ausgeschleppte Koagulationsflüssigkeitsmenge konnte durch die Versuchsanordnung, wie in Fig. 3 in Kombination mit Fig. 7 dargestellt, in der Waage gehalten werden, es war kein Überlauf aus dem Koagulationsbad aufgetreten.

[0106] Die Frischflüssigkeitsmenge wurde gemessen und mit dem aus dem Koagulationsbad austretenden Cellulosestrom ins Verhältnis gesetzt.

[0107] Aus der Frischflüssigkeitsmenge [kg/h] geteilt durch den Cellulosestrom [kg/h] wurde das Flottenverhältnis Ausschleppstrom zu Cellulosestrom errechnet.

[0108] Da kein Überlaufstrom vorhanden war, wurde das Flottenverhältnis Überlaufstrom zu Cellulosestrom auf null berechnet.

[0109] Die Gesamtflotte entsprach somit dem Flottenverhältnis Ausschleppstrom zu Cellulosestrom.

[0110] Das Spinnverhalten und die Titervarianz waren zufriedenstellend:

Da kein Überlaufstrom auftrat, entsprach die durch Ausschleppstrom und Fadenbündel abgeführten NMMO-Menge der mittels Frischbad und Spinnstrahl dem System zugeführten NMMO-Menge. In der Folge wurde die durch Ausschleppstrom und Fadenbündel abgeführte NMMO-Menge mit der abgeführten Cellulosemenge ins Verhältnis gesetzt um den "spez. NMMO-OUTPUT" zu erhalten.

[0111] Der Quotient aus "spez. NMMO-OUTPUT" durch "spez. NMMO-INPUT" stellt schlussendlich dar, wieviel NMMO über die Faser im Verhältnis zu der durch den Spinnstrahl eingebrachten NMMO Menge aus dem Spinnsystem ausgebracht werden, wobei höhere Werte tendenziell schonendere Koagulationsbedingungen manifestieren.

[0112] Überprüfungen des Fibrillierhaltens anhand der Naßscheuerzahl ergaben weiter verbesserte (niedrigere) Werte als dies bei Beispiel 2 der Fall war.

Beispiel 4

[0113] Eine Spinnlösung mit einem NMMO zu Cellulose - Verhältnis von 5,87 ("spez. NMMO-INPUT") wurde einer Spinn Düse zugeführt. Die Versuchsdurchführung erfolgte wie in Beispiel 3, allerdings wurde der ebene Filamentvorhang am Ende der Tauschstrecke gemäß Fig. 8 über 2 Abstreifvorrichtungen (oben und unten), welche einen Teil des ausgeschleppten Koagulationsbads wieder in die Koagulationswanne rückführen, aus dem Koagulationsbad abgezogen. Es wurde reines Wasser bei einer Temperatur von 20°C dem Koagulationsbad zugeführt.

[0114] Es konnte Koagulationsflüssigkeit in ausreichenden Mengen aus der Koagulationswanne ausgeschleppt und dieselbe Menge Frischflüssigkeit zugeführt werden, um die angestrebte NMMO Konzentration im Koagulationsbad von ca. 40% (gemessen: 40,5%) zu erreichen.

[0115] Die zugeführte Frischflüssigkeitsmenge und die ausgeschleppte Koagulationsflüssigkeitsmenge konnten durch die Versuchsanordnung, wie in Fig. 3 in Kombination mit Fig. 8 dargestellt, in der Waage gehalten werden, es war kein Überlauf aus dem Koagulationsbad aufgetreten.

[0116] Die Frischflüssigkeitsmenge wurde gemessen und mit dem aus dem Koagulationsbad austretenden Cellulosestrom ins Verhältnis gesetzt.

[0117] Aus der Frischflüssigkeitsmenge [kg/h] geteilt durch den Cellulosestrom [kg/h] wurde das Flottenverhältnis Ausschleppstrom zu Cellulosestrom errechnet.

[0118] Da kein Überlaufstrom vorhanden war, wurde das Flottenverhältnis Überlaufstrom zu Cellulosestrom auf null berechnet. Die Gesamtflotte entsprach somit dem Flottenverhältnis Ausschleppstrom zu Cellulosestrom.

[0119] Da kein Überlaufstrom auftrat, entsprach die durch Ausschleppstrom und Fadenbündel abgeführten NMMO-Menge der mittels Frischbad und Spinnstrahl dem System zugeführten NMMO-Menge. In der Folge wurde die durch Ausschleppstrom und Fadenbündel abgeführte NMMO-Menge mit der abgeführten Cellulosemenge ins Verhältnis gesetzt um den "spez. NMMO-OUTPUT" zu erhalten.

[0120] Der Quotient aus "spez. NMMO-OUTPUT" durch "spez. NMMO-INPUT" stellt schlussendlich dar, wieviel NMMO über die Faser im Verhältnis zu der durch den Spinnstrahl eingebrachten NMMO-Menge aus dem Spinnsystem ausgebracht werden, wobei höhere Werte tendenziell schonendere Koagulationsbedingungen manifestieren.

[0121] Das Spinnverhalten und die Titervarianz waren ausreichend. Überprüfungen des Fibrillierhaltens anhand der Naßscheuerzahl ergaben weiter gute (niedrige) Werte allerdings schlechter als dies in Beispiel 2 und Beispiel 3 der Fall war.

Patentansprüche

1. Koagulationsbad mit einem Koagulationsflüssigkeitszulauf (4), worin mindestens ein Koagulationsflüssigkeitszulauf (4) unterhalb des Koagulationsflüssigkeitsniveaus (3) des Koagulationsbads angeordnet ist, und einem Eintrittsbe-

reich für Formkörper, welche in dem Koagulationsbad verfestigt werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Koagulationsflüssigkeitszulauf (4) eine oder mehrere Mündungen (6) hat, welche unterhalb des Eintrittsbereichs liegen und auf in das Koagulationsbad eingebrachten Formkörper (2) gerichtet sind, sodass die Formkörper in Betrieb mit zugeführter Koagulationsflüssigkeit angeströmt werden.

- 5
2. Koagulationsbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mündungen (6) seitlich auf die Formkörper (2) im Koagulationsbad gerichtet sind und/oder die Mündungen in etwa mittig im Koagulationsbad angeordnet sind.
- 10
3. Koagulationsbad nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mündungen (6) horizontal ausgerichtet sind.
- 15
4. Koagulationsbad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mündungen (6) im Abstand von 1 mm bis 50 mm von den durch das Koagulationsbad transportierten Formkörpern (2) positioniert sind.
- 20
5. Koagulationsbad nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mündungen (6) schräg in oder gegen die Extrusionsrichtung der Formkörper (2) oder in Richtung der Flüssigkeitsoberfläche (3) gerichtet sind oder waagrecht angeordnet sind.
- 25
6. Koagulationsbad nach einem der Ansprüche 1 bis 5 mit einem Flüssigkeitsbehälter (10), **gekennzeichnet durch** eine Flüssigkeitsleitung (4) in den Flüssigkeitsbehälter (10) mit ein oder mehreren Mündungen (6) unterhalb eines vorbestimmten Flüssigkeitsniveaus (3) im Flüssigkeitsbehälter (10), und einem Flüssigkeitsfüllstandsregler (11) außerhalb des Flüssigkeitsbehälters (10), welcher über die Flüssigkeitsleitung (4) mit der Flüssigkeit im Flüssigkeitsbehälter (10) hydraulisch in Verbindung steht, wobei der Flüssigkeitsfüllstandsregler (11) eine Öffnung (12) auf einem vorgegebenen Niveau enthält, wodurch das Flüssigkeitsniveau (3) im Flüssigkeitsbehälter (10) in der Art eines kommunizierenden Gefäßes mit dem außenliegenden Flüssigkeitsfüllstandsregler (11) festgelegt ist.
- 30
7. Koagulationsbad nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Höhe der Öffnung (12) im Flüssigkeitsfüllstandsregler (11) höhenverstellbar ist.
- 35
8. Koagulationsbad nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Flüssigkeitsfüllstandsregler (11) einen Flüssigkeitszulauf (16) hat.
- 40
9. Koagulationsbad nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Flüssigkeitsleitung (4) in den Innenraum des Flüssigkeitsbehälters (10) führt und die Mündungen (6) im Innenraum des Flüssigkeitsbehälters (10) liegen, insbesondere bevorzugt wie in einem der Ansprüche 2 bis 6 definiert.
- 45
10. Koagulationsbadvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 mit mindestens zwei Koagulationsflüssigkeitsbehältern (10, 15), mit einem ersten Flüssigkeitsbehälter (10) mit einer ersten Koagulationsflüssigkeit, und einem zweiten Flüssigkeitsbehälter (15) mit einer zweiten Koagulationsflüssigkeit, und mit einer Formkörper-Bündelungsvorrichtung (8) zur Leitung von Formkörpern vom ersten Flüssigkeitsbehälter in den zweiten Flüssigkeitsbehälter, wobei die erste Koagulationsflüssigkeit eine andere Konzentration an Koagulationsmittel und/oder eine andere Temperatur als die zweite Koagulationsflüssigkeit hat.
- 50
11. Koagulationsbadvorrichtung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zweite Flüssigkeitsbehälter (15) einen vom ersten Flüssigkeitsbehälter (10) separaten Flüssigkeitszulauf (17) hat, wobei der zweite Flüssigkeitsbehälter einen Flüssigkeitsablauf (18) hat, und/oder der Flüssigkeitszulauf des ersten Flüssigkeitsbehälters außerhalb des Flüssigkeitsbehälters liegt und mit einem außenliegenden Flüssigkeitsfüllstandsregler (11), insbesondere bevorzugt wie in einem der Ansprüche 6 bis 9, ausgestattet ist.
- 55
12. Verfahren zur Verfestigung von Formkörpern, wobei die fluiden Formkörper (2) in ein Koagulationsbad mit einer Koagulationsflüssigkeit geführt werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Koagulationsbad die fluiden Formkörper mit in das Koagulationsbad zugeführter Koagulationsflüssigkeit zum Zweck des Austausches von Lösungs- und Nichtlösungsmittel zwischen den fluiden Formkörpern und dem Koagulationsbad angeströmt werden.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die fluiden Formkörper in ein Koagulationsbad mit einem Flüssigkeitsbehälter (10) mit einer Koagulationsflüssigkeit geführt werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Niveau (3) der Koagulationsflüssigkeit durch einen außerhalb des Flüssigkeitsbehälters befindlichen Flüssigkeitsfüllstandsregler (11) vorgegeben ist, vorzugsweise mit einem Flüssigkeitsfüllstandsregler wie in einem der Ansprüche 6 bis 9 definiert.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13 zur Verfestigung von Formkörpern in einer Koagulationsbadvorrichtung mit mindestens zwei voneinander getrennten Flüssigkeitsbehältern (10, 15), wobei in einem ersten Flüssigkeitsbehälter (10) Formkörper teilweise verfestigt werden und in einen zweiten Flüssigkeitsbehälter (15), vorzugsweise nach Ausbringung aus dem ersten Flüssigkeitsbehälter über eine Bündelungsvorrichtung (8), geleitet werden und in dem zweiten Flüssigkeitsbehälter die Formkörper zusätzlich gewaschen und verfestigt werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Formkörper vor Verfestigung in einer Koagulationsflüssigkeit aus gelöster Cellulose sind, vorzugsweise einer Lösung mit einer Mischung aus Wasser und NMMO, insbesondere bevorzugt wobei die Koagulationslösungen wässrige Lösungen sind und gegebenenfalls NMMO in einer zur Fällung von Cellulose ausreichend niedrigen Konzentration enthalten, speziell bevorzugt wobei das Masseverhältnis a) von NMMO zu Cellulose im Formkörper vor Einbringung in die Koagulationsflüssigkeit zwischen 12 und 3, vorzugsweise zwischen 10 und 4 oder zwischen 9 und 5 liegt, und/oder wobei das Masseverhältnis b) von im und am Formkörper anhaftenden NMMO zu Cellulose im Formkörper bei Ausbringung aus dem (ersten) Koagulationsbad zwischen 10 und 0,5 liegt, vorzugsweise zwischen 8 und 1, insbesondere zwischen 6 und 3, und/oder wobei das Verhältnis der Masseverhältnisse a) und b), wobei die Masseverhältnisse a) und b) wie oben definiert sind, zwischen 0,2 und 25, vorzugsweise zwischen 0,3 und 10, insbesondere zwischen 0,5 und 3, liegen.

Claims

1. A coagulation bath with a coagulation liquid inlet (4), wherein at least one coagulation liquid inlet (4) is arranged beneath the coagulation liquid level (3) of the coagulation bath, and an entry region for shaped articles which are solidified in the coagulation bath, **characterised in that** the coagulation liquid inlet (4) has one or more mouths (6) which are arranged beneath the entry region and are directed to shaped articles (2) introduced into the coagulation bath, such that fed coagulation liquid flows against the shaped articles during operation.
2. The coagulation bath according to Claim 1, **characterised in that** the mouths (6) are directed from the side to the shaped articles (2) in the coagulation bath and/or the mouths are arranged approximately centrally in the coagulation bath.
3. The coagulation bath according to Claim 1 or 2, **characterised in that** the mouths (6) are aligned horizontally.
4. The coagulation bath according to one of Claims 1 to 3, **characterised in that** the mouths (6) are positioned at a distance of 1 mm to 50 mm from the shaped articles (2) transported through the coagulation bath.
5. The coagulation bath according to one of Claims 1 to 4, **characterised in that** the mouths (6) are directed at an incline in or against the direction of extrusion of the shaped articles (2) or in the direction of the liquid surface (3) or are arranged horizontally.
6. The coagulation bath according to one of Claims 1 to 5 with a liquid container (10), **characterised by** a liquid line (4) in the liquid container (10) with one or more mouths (6) beneath a predetermined liquid level (3) in the liquid container (10), and a liquid fill level regulator (11) outside the liquid container (10), which is hydraulically connected via the liquid line (4) to the liquid in the liquid container (10), wherein the liquid fill level regulator (11) contains an opening (12) at a predefined level, whereby the liquid level (3) in the liquid container (10) is established in the manner of a communicating vessel with the externally arranged liquid fill level regulator (11).
7. The coagulation bath according to Claim 6, **characterised in that** the height of the opening (12) in the liquid fill level regulator (11) is adjustable.
8. The coagulation bath according to Claim 6 or 7, **characterised in that** the liquid fill level regulator (11) has a liquid inlet (16).
9. The coagulation bath according to one of Claims 6 to 8, **characterised in that** the liquid line (4) leads into the interior of the liquid container (10) and the mouths (6) are located in the interior of the liquid container (10), in particular preferably as defined in one of Claims 2 to 6.
10. A coagulation bath device according to one of Claims 1 to 9, with at least two coagulation liquid containers (10, 15),

with a first liquid container (10) with a first coagulation liquid, and a second liquid container (15) with a second coagulation liquid, and with a shaped article bundling device (8) for conveying shaped articles from the first liquid container into the second liquid container, wherein the first coagulation liquid has a concentration of coagulation agent and/or a temperature different from the second coagulation liquid.

5
11. The coagulation bath device according to Claim 10, **characterised in that** the second liquid container (15) has a liquid inlet (17) separate from the first liquid container (10), wherein the second liquid container has a liquid outlet (18), and/or the liquid inlet of the first liquid container is arranged outside the liquid container and is equipped with an externally arranged liquid fill level regulator (11), in particular preferably as in one of Claims 6 to 9.

10
12. A method for solidifying shaped articles, wherein the fluid shaped articles (2) are guided into a coagulation bath with a coagulation liquid, **characterised in that**, in the coagulation bath, coagulation liquid supplied into the coagulation bath flows against the fluid shaped articles for the purpose of exchanging solvent and non-solvent between the fluid shaped articles and the coagulation bath.

15
13. A method according to Claim 12, wherein the fluid shaped articles are guided into a coagulation bath with a liquid container (10) with a coagulation liquid, **characterised in that** the level (3) of the coagulation liquid is predefined by a liquid fill level regulator (11) located outside the liquid container, preferably by means of a liquid fill level regulator as defined in one of Claims 6 to 9.

20
14. A method according to Claim 12 or 13 for solidifying shaped articles in a coagulation bath device with at least two liquid containers (10, 15) separate from one another, wherein shaped articles are partially solidified in a first liquid container (10) and are conveyed via a bundling device (8) into a second liquid container (15), preferably after output from the first liquid container, and the shaped articles are additionally washed and solidified in the second liquid container.

25
30
35
15. The method according to one of Claims 12 to 14, **characterised in that** the shaped articles, before solidification in a coagulation liquid, are formed from dissolved cellulose, preferably a solution with a mixture of water and NMMO, in particular preferably wherein the coagulation solutions are aqueous solutions and possibly contain NMMO in a low concentration sufficient for precipitation of cellulose, especially preferably wherein the mass ratio a) of NMMO to cellulose in the shaped article before introduction into the coagulation liquid is between 12 and 3, preferably between 10 and 4, or between 9 and 5, and/or wherein the mass ratio b) of NMMO adhering in and on the shaped article to cellulose in the shaped article during output from the (first) coagulation bath is between 10 and 0.5, preferably between 8 and 1, in particular between 6 and 3, and/or wherein the ratio of the mass ratios a) and b), wherein the mass ratios a) and b) are as defined above, is between 0.2 and 25, preferably between 0.3 and 10, in particular between 0.5 and 3.

40 **Revendications**

45
1. Bain de coagulation, comportant une conduite d'amenée (4) de liquide de coagulation, dans lequel au moins une conduite d'amenée (4) de liquide de coagulation est disposée en-dessous du niveau (3) du liquide de coagulation du bain de coagulation, et une zone d'entrée destinée aux objets façonnés qui sont solidifiés dans le bain de coagulation, **caractérisé en ce que** la conduite d'amenée (4) du liquide de coagulation possède une ou plusieurs embouchures (6), situées en-dessous de la zone d'entrée et dirigées vers les objets façonnés (2) introduits dans le bain de coagulation, de façon que le liquide de coagulation amené s'écoule, en cours d'utilisation, autour des objets façonnés.

50
2. Bain de coagulation selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les embouchures (6) sont dirigées latéralement sur les objets façonnés (2) dans le bain de coagulation, et/ou, **en ce que** les embouchures sont disposées à peu près en position centrale dans le bain de coagulation.

55
3. Bain de coagulation selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les embouchures (6) sont orientées horizontalement.

4. Bain de coagulation selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** les embouchures (6) sont disposées à une distance de 1 mm à 50 mm des objets façonnés (2) déplacés à travers le bain de coagulation.

EP 2 906 742 B1

5. Bain de coagulation selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** les embouchures (6) sont orientées obliquement dans ou contre la direction d'extrusion des objets façonnés (2), ou dans la direction de la surface (3) du liquide, ou sont disposées horizontalement.
- 5 6. Bain de coagulation selon l'une des revendications 1 à 5, comprenant un réservoir de liquide (10), **caractérisé par** une conduite de liquide (4) pénétrant dans le réservoir de liquide (10) avec une ou plusieurs embouchures (6) en-dessous d'un niveau de liquide prédéterminé (3) dans le réservoir de liquide (10), et un régulateur (11) de niveau du liquide à l'extérieur du réservoir de liquide (10), qui est en liaison hydraulique via la conduite de liquide (4) avec le liquide du réservoir (10), le régulateur (11) du niveau de liquide contenant une ouverture (12) à un niveau prédéterminé, ce en conséquence de quoi le niveau (3) de liquide du réservoir de liquide (10) est défini à la manière d'un vase communicant à l'aide du régulateur (11) du niveau de liquide situé à l'extérieur.
- 10
7. Bain de coagulation selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** la hauteur de l'ouverture (12) est réglable en hauteur dans le régulateur (11) du niveau du liquide.
- 15
8. Bain de coagulation selon la revendication 6 ou 7, **caractérisé en ce que** le régulateur (11) du niveau du liquide possède une conduite d'amenée de liquide (16).
9. Bain de coagulation selon l'une des revendications 6 à 8, **caractérisé en ce que** la conduite de liquide (4) mène à l'espace intérieur du réservoir de liquide (10), et les embouchures (6) se trouvent dans l'espace intérieur du réservoir de liquide (10), de préférence comme défini dans l'une des revendications 2 à 6.
- 20
10. Dispositif de bain de coagulation selon l'une des revendications 1 à 9, comportant au moins deux réservoirs (10, 15) de liquide de coagulation, un premier réservoir de liquide (10) avec un premier liquide de coagulation, et un deuxième réservoir de liquide (15) avec un deuxième liquide de coagulation, et un dispositif (8) de réunion en faisceaux des objets façonnés, pour envoyer des objets façonnés du premier réservoir de liquide dans le deuxième réservoir de liquide, le premier liquide de coagulation ayant une concentration en agent de coagulation et/ou une température différentes de celles du deuxième liquide de coagulation.
- 25
11. Dispositif de bain de coagulation selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le deuxième réservoir de liquide (15) possède une conduite d'amenée de liquide (17) distincte de celle du premier réservoir de liquide (10), le deuxième réservoir de liquide ayant une conduite d'évacuation de liquide (18), et/ou la conduite d'amenée de liquide du premier réservoir de liquide se trouvant à l'extérieur du réservoir de liquide et étant équipée d'un régulateur (11) du niveau de liquide, situé à l'extérieur, de préférence comme dans l'une des revendications 6 à 9.
- 30
12. Procédé de solidification d'objets façonnés, dans lequel les objets façonnés fluides (2) sont introduits dans un bain de coagulation contenant un liquide de coagulation, **caractérisé en ce que**, dans le bain de coagulation, le liquide de coagulation amené dans le bain de coagulation s'écoule autour des objets façonnés fluides, en vue de remplacer les solvants et les non-solvants entre les objets façonnés fluides et le bain de coagulation.
- 35
13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel les objets façonnés fluides sont introduits dans un bain de coagulation comprenant un réservoir de liquide (10) contenant un liquide de coagulation, **caractérisé en ce que** le niveau (3) du liquide de coagulation est prédéfini par un régulateur (11) du niveau de liquide, se trouvant à l'extérieur du réservoir de liquide, de préférence à l'aide d'un régulateur du niveau du liquide tel que défini dans l'une des revendications 6 à 9.
- 40
14. Procédé selon la revendication 12 ou 13 pour solidifier des objets façonnés dans un dispositif de bain de coagulation comprenant au moins deux réservoirs de liquide (10, 15) distincts l'un de l'autre, dans lequel, dans un premier réservoir de liquide (10), des objets façonnés sont partiellement solidifiés et sont envoyés dans un deuxième réservoir de liquide (15), de préférence après avoir été extraits du premier réservoir de liquide par l'intermédiaire d'un dispositif de mise en faisceaux (8), et, dans le deuxième réservoir de liquide, les objets façonnés sont en outre lavés et solidifiés.
- 45
15. Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, **caractérisé en ce que** les objets façonnés se trouvent, avant la solidification, dans un liquide de coagulation constitué de cellulose dissoute, de préférence dans une solution avec un mélange d'eau et de NMMO, de préférence dans lequel les solutions de coagulation sont des solutions aqueuses et contiennent éventuellement du NMMO à une concentration suffisamment faible pour provoquer la précipitation de la cellulose, d'une manière particulièrement préférée, dans lequel le rapport de masse a) du NMMO à la cellulose dans les objets façonnés est, avant introduction dans le liquide de coagulation, compris entre 12 et 3, de préférence
- 50
- 55

EP 2 906 742 B1

entre 10 et 4 ou entre 9 et 5, et/ou, dans lequel le rapport de masse b) du NMMO adhérant à l'intérieur et à l'objet façonné, à la cellulose de l'objet façonné, quand on l'extrait du (premier) bain de coagulation, est compris entre 10 et 0,5, de préférence entre 8 et 1, en particulier entre 6 et 3, et/ou dans lequel le rapport entre les rapports de masse a) et b), les rapports de masse a) et b) étant tels que définis ci-dessus, est compris entre 0,2 et 25, de préférence entre 0,3 et 10, en particulier entre 0,5 et 3.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

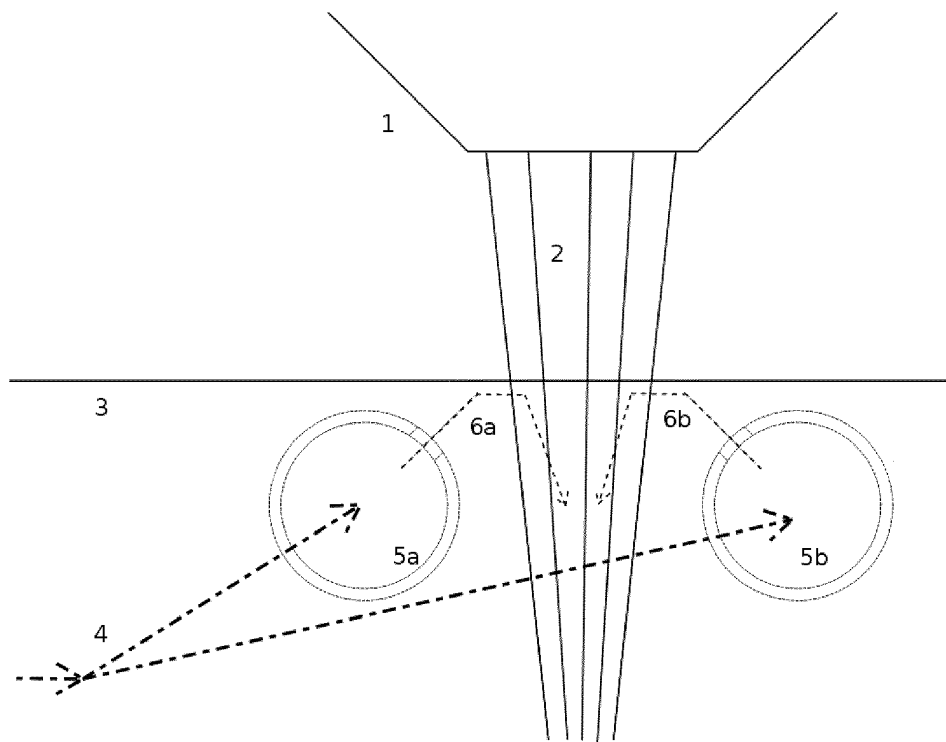


Fig. 2

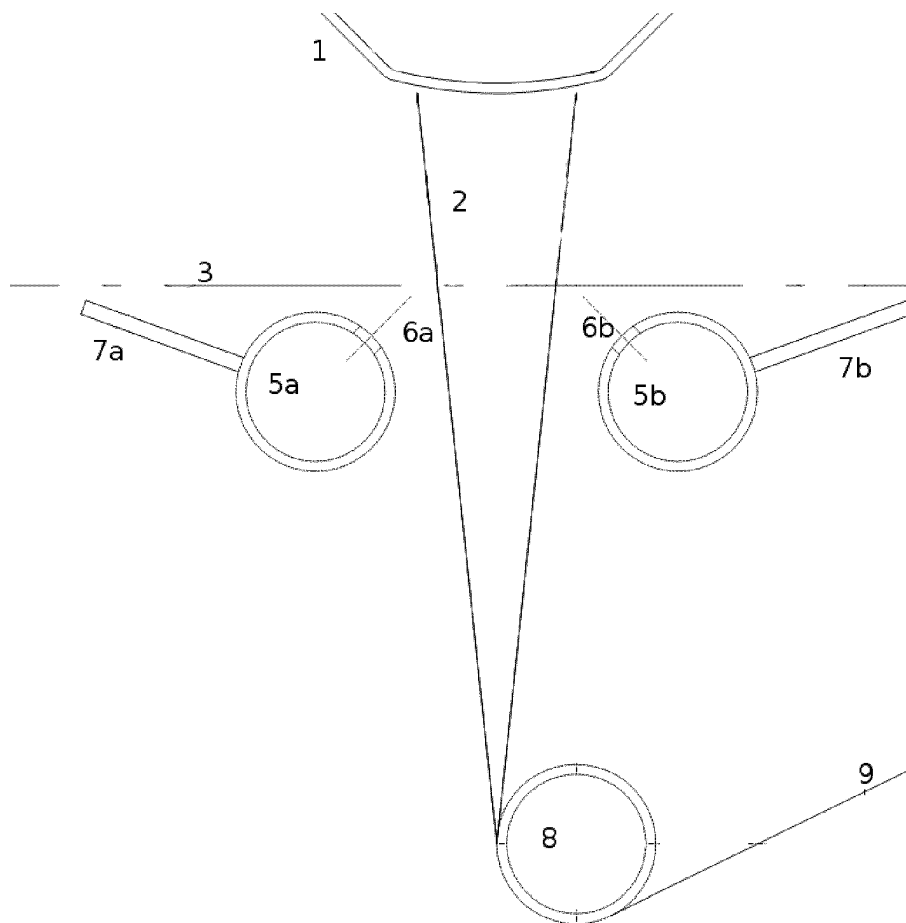


Fig. 3

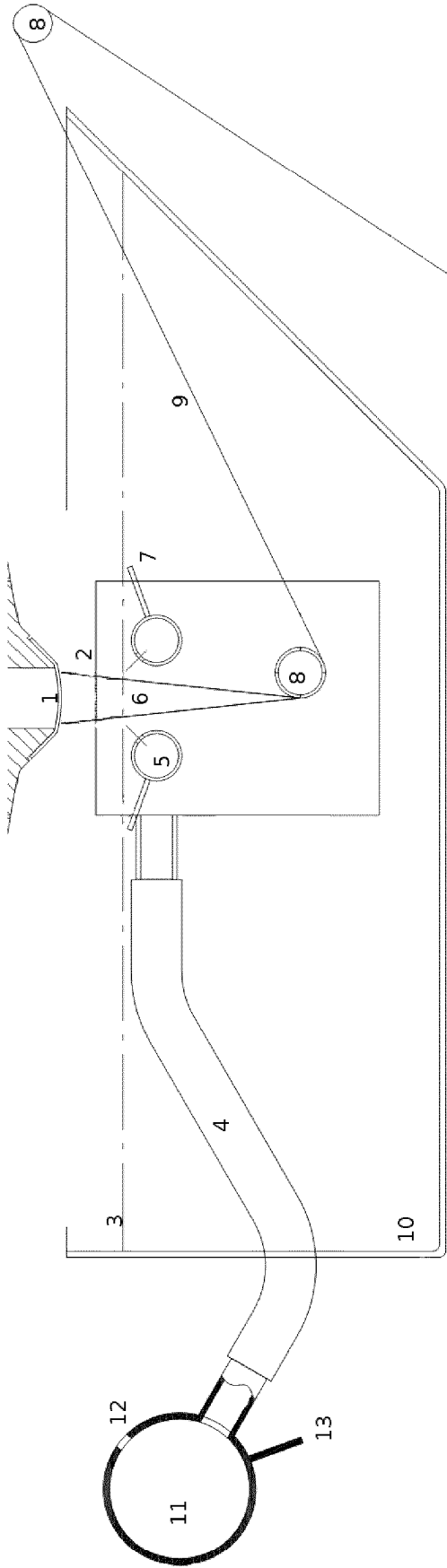


Fig. 4

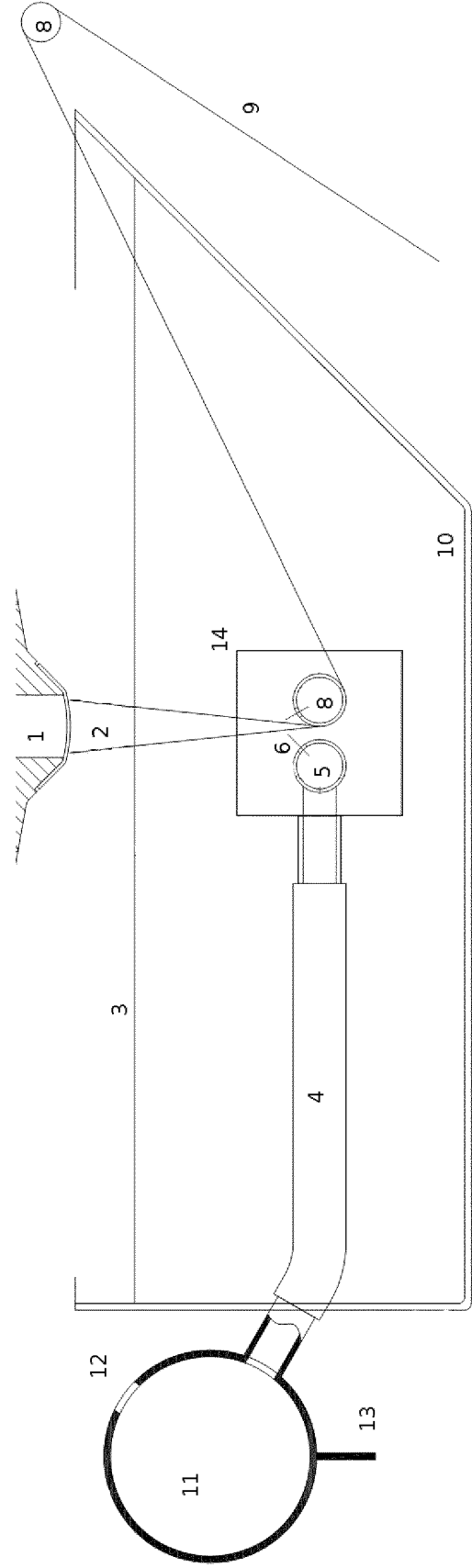


Fig. 5

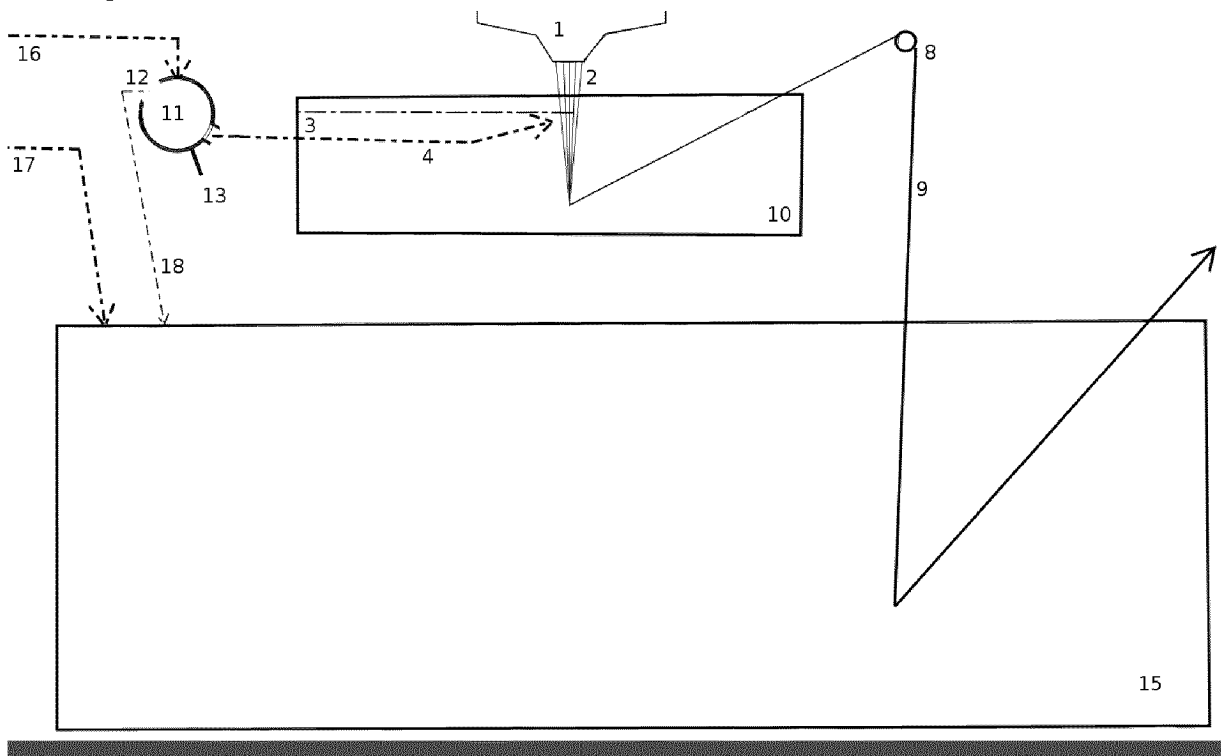
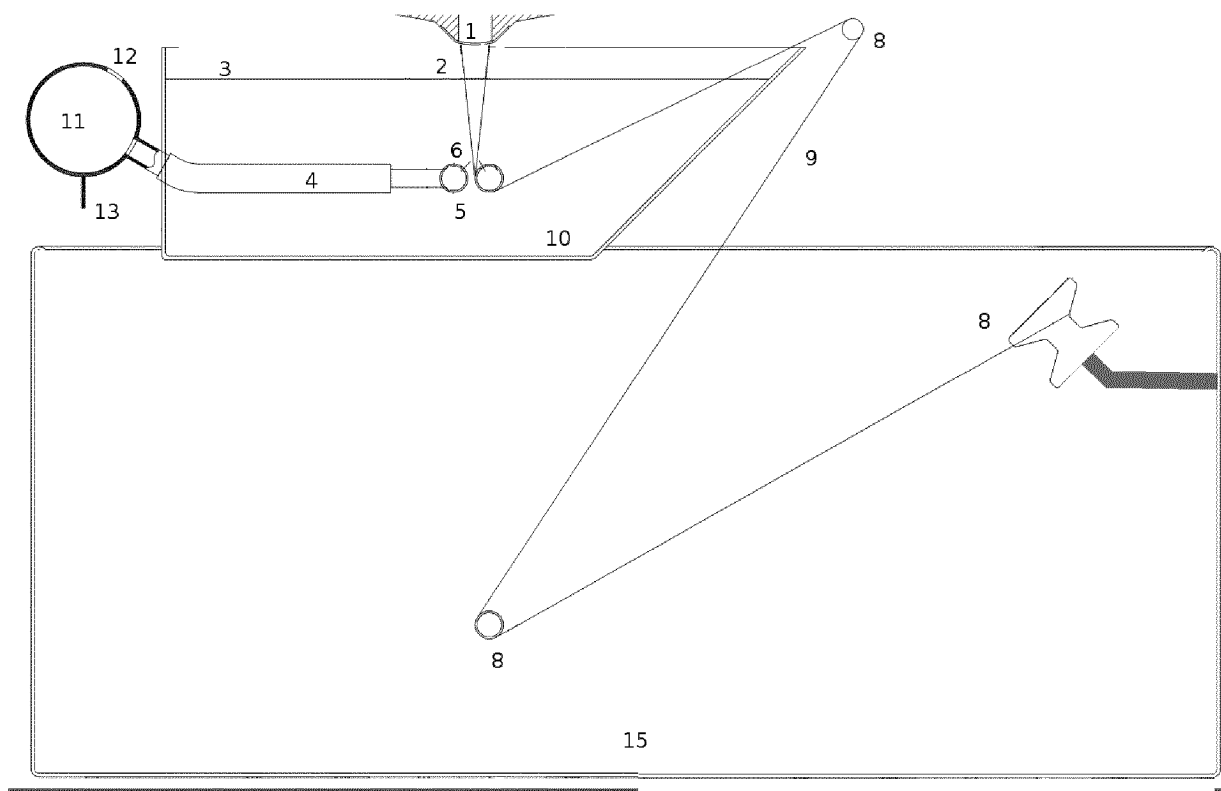


Fig. 6



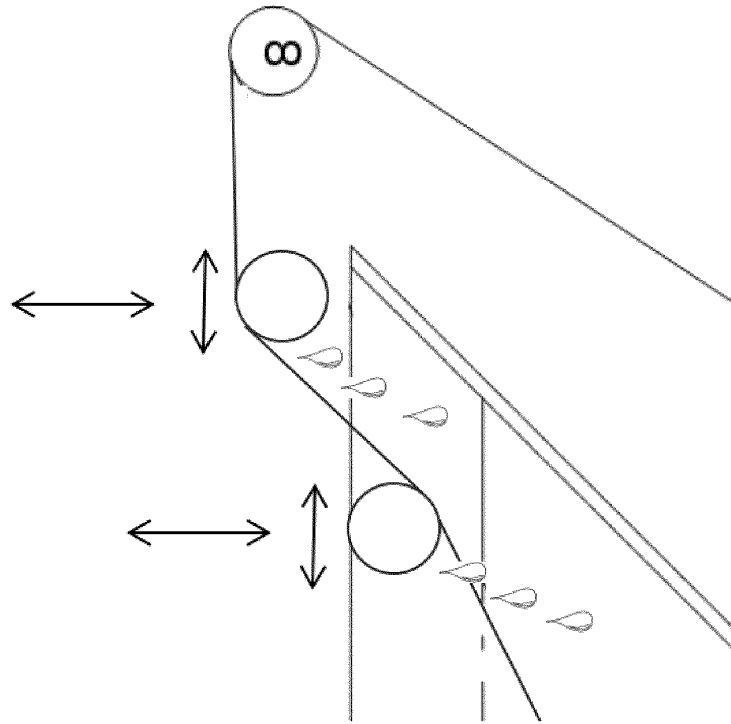


Fig. 8

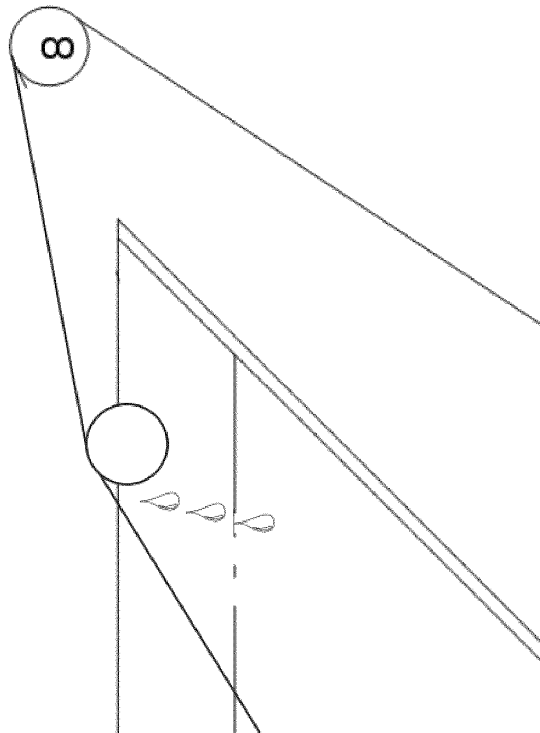


Fig. 7

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 4416698 A [0003] [0058]
- US 4246221 A [0004]
- DE 2913589 [0004]
- US 4261943 A [0005]
- US 5252284 A [0005]
- WO 9207124 A [0006]
- WO 9319230 A1 [0007]
- WO 9428218 A1 [0008]
- DE 555183 [0009]
- WO 924871 A [0010]
- CA 2057133 A1 [0011]
- WO 03014432 A1 [0012]
- DE 102004031025 B3 [0013]
- EP 1900860 A1 [0014]
- US 4510111 A [0015]
- US 3851036 A [0016]
- GB 679543 A [0017]
- US 4056517 A [0018]
- WO 03057951 A1 [0058]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **MARON et al.** *Lenzinger Berichte*, 1997, vol. 76, 98-102 [0019]
- **MICHELS ; KOSAN.** *Lenzinger Berichte*, 2006, vol. 86, 144-153 [0020]
- **FINK et al.** *Lenzinger Berichte*, 1998, vol. 78, 41-44 [0021]