

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. März 2003 (27.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/024891 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C04B 35/622 (74) Gemeinsamer Vertreter: THÜRINGISCHES INSTITUT FÜR TEXTIL- UND KUNSTSTOFF-FORSCHUNG E.V.; Breitscheidstrasse 97, 07407 Rudolstadt (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/03419
- (22) Internationales Anmeldedatum:
16. September 2002 (16.09.2002) (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AU, BA, BG, BR, CA, CN, CR, CU, CZ, EE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KP, KR, LK, LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, US, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) Angaben zur Priorität:
101 45 640.9 15. September 2001 (15.09.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): THÜRINGISCHES INSTITUT FÜR TEXTIL- UND KUNSTSTOFF-FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Breitscheidstrasse 97, 07407 Rudolstadt (DE). Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- (72) Erfinder; und Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NIEMZ, Frank-Günter [DE/DE]; Cumbacher Strasse 19, 07407 Rudolstadt (DE). VORBACH, Dieter [DE/DE]; Am Bahndamm 7, 07407 Rudolstadt (DE).

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING STRAIGHT CERAMIC FIBRES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG GERADER KERAMISCHER FASERN

(57) Abstract: The invention relates to an installation and method for producing straight ceramic fibres. Said installation essentially comprises a mixing device for producing a suspension of ceramic powder, aqueous amine oxide and cellulose. The suspension production occurs batch-wise or continuously and can take place in one or several steps with the addition of all or individual components. Said installation also comprises a device for concentrating the produced suspension of ceramic powder, aqueous amine oxide and cellulose, whereby said device intensively mixes with heating, shears and transports the suspension with water evaporation, until a precisely determined amount of water evaporates and a suspension of ceramic powder is formed in a mouldable solution of the cellulose in aqueous amine oxide. Said concentrating device also comprises a device linked to the above mentioned device, whereby the mouldable ceramic cellulose solution suspension is processed into ceramic raw fibres in a rope shape. Said concentrating device permits straight ceramic raw fibres to be formed and can be integrated with an installation, in which the raw fibre bundles are pyrolyzed and sintered.

(57) Zusammenfassung: Anlage und Verfahren zur Herstellung gerader keramischer Fasern, welche im wesentlichen eine Mischvorrichtung zur Herstellung einer Suspension von Keramikpulver, wässrigem Aminoxid und Cellulose aufweist, wobei die Suspensionsherstellung chargenweise oder in kontinuierlicher Art und Weise geschieht und in einem oder mehreren Schritten durch Zugabe aller oder einzelner Bestandteile erfolgen kann. Weiterhin beinhaltet die Erfindung eine Vorrichtung zur Aufkonzentrierung der hergestellten Suspension aus Keramikpulver, wässrigem Aminoxid und Cellulose, in welcher die Vorrichtung die Suspension solange unter Erwärmung intensiv mischt, schert und unter Abdampfen von Wasser transportiert, bis eine genau definierte Menge an Wasser abgedampft und eine Suspension von Keramikpulver in einer verformbaren Lösung der Cellulose in wässrigem Aminoxid entsteht, welche weiterhin eine mit der vorherbeschriebenen Vorrichtung verbundene Vorrichtung beinhaltet, in welcher die verformbare Keramik-Celluloselösungssuspension zu keramischen Grünfasern in Strangform verarbeitet wird und welche die Bildung von geraden keramischen Grünfasern gestattet sowie eine Anlage integrieren kann, in welcher die Grünfaserbündel pyrolysiert und gesintert werden.



WO 03/024891 A2

Fasern
[Beschreibung]

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und Vorrichtungen zur kontinuierlichen Herstellung gerader keramischer Fasern in unmittelbar hintereinander folgenden Herstellungsetappen. Dabei erfolgt die Erzeugung von Grünfasern nach
5 einem Lösung-Suspensionsspinnverfahren. Die Herstellung der Keramikfaser erfolgt vorzugsweise innerhalb einer Vorrichtung unmittelbar nach der Herstellung der Grünfaser.

10 [Stand der Technik]

Aus US 2,179,181 ist das Lösevermögen von tertiären Aminoxiden gegenüber Cellulose bekannt. Weiterhin ist in diesem Patent die Möglichkeit beschrieben aus der erhaltenen Cellulose-Aminoxidlösung durch Koagulation einen cellulosischen
15 Formkörper, wie beispielsweise Fasern, Folien, Filamente, zu erhalten. Im weiteren wird zur Vereinfachung der Terminus „Aminoxidverfahren“ zur Beschreibung des oben erklärten Prozesses benutzt. Neben der Cellulose sind dabei keine Zusatzstoffe in der Lösung, insbesondere Keramikpulver be-
20 kannt.

In DE 4426966 ist die Möglichkeit der Herstellung von keramischen Grünfaser mit Hilfe des Aminoxidverfahrens beschrieben. Dabei ist die Herstellung von keramischen Grünfasern aus Lösungen der Cellulose in Aminoxid, die bezüglich der Cellulose ein Vielfaches an feinen keramischen Pulvern enthalten,
25 bekannt. Auf eine Herstellung gerader Keramikfasern wurde darin nicht eingegangen. Üblicherweise werden Keramik-Grünfasern auf Wickelkörper aufgespult und danach in einem zeitlich verzögerten Schritt pyrolysiert und gesintert. Der
30 Nachteil dieses Verfahrens ist der, dass die Fäden durch den Wickelkörper eine bleibende Krümmung aufgeprägt bekommen, die auch nach dem Sinterprozess teilweise erhalten bleibt und sich dadurch nachteilig auf die weiteren Verarbeitungsstufen der Keramikfaser auswirken kann. So ist es für viele Verar-

beitungs- und Anwendungsfälle, insbesondere bei der Herstellung von piezoelektrischen Fasern, unbedingte Voraussetzung, dass eine exakte Parallellage von geraden Fasern erzielt werden muss.

5

[Aufgabe der Erfindung]

Die vorliegende Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung
10 gerader Keramikfasern in unmittelbar hintereinander folgenden Herstellungsetappen zu entwickeln.

Zu diesem Zweck wird eine Anlage (Vorrichtung) zur Herstellung von Keramikfasern verstanden, die erfindungsgemäß im
15 wesentlichen aufweist:

- a) eine Mischvorrichtung zur Herstellung einer Suspension von Keramikpulver, wäßrigem Aminoxid und Cellulose, wobei die Suspensionsherstellung chargenweise oder in kontinuierlicher Art und Weise realisiert und in einem oder mehreren
20 Schritten durch Zugabe aller oder einzelner Bestandteile erfolgen kann;
- b) eine Vorrichtung zur Aufkonzentrierung der in der
25 Mischvorrichtung hergestellten Suspension aus Keramikpulver, wäßrigem Aminoxid und Cellulose, in welcher Vorrichtung die Suspension solange unter Erwärmung intensiv gemischt, geschert und unter Abdampfen von Wasser transportiert wird, bis eine genau definierte Menge an Wasser abgedampft und eine
30 Suspension von Keramikpulver in einer verformbaren Lösung der Cellulose in wäßrigem Aminoxid entsteht;
- c) eine mit der Vorrichtung unter b) beschriebene verbundene Vorrichtung, in welcher die verformbare Keramik-

Celluloselösungssuspension durch ein Formwerkzeug zu Endlosfasern gepresst, zu Strängen aufgewickelt und ausgewaschen.

d) eine Trocknungsvorrichtung, in welcher die im Verfahrensschritt c) erhaltenen Stränge unter einer Vorspannung und definiertem Gesamtschrumpf zu geraden Grünfasern getrocknet werden.

e) eine Pyrolyse- und Sintereinrichtung, in der die getrockneten Grünfaserstränge unter Eigengewicht bzw. einer definierten Spannung zu geraden Keramikfasern verarbeitet werden.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren nach dieser erfindungsgemäßen Anlage zur kontinuierlichen Herstellung gerader Keramikfasern

In Abbildung 1 ist das Zusammenspiel der Anlagen zu erkennen. Dabei kann während oder nach der Stufe d) die kontinuierliche Ausführung des Ablaufes unterbrochen und zeitlich oder örtlich modifiziert weitergeführt werden. Im speziellen betrifft das den Prozess der Grünfasersinterung und deren Weiterverarbeitung. Das einzusetzende Keramikpulver wird mit dem wässrigen Aminoxid in einer Mischanlage (1), die neben mechanischen Rühr- und Scherelementen auch eine Ultraschallbehandlung beinhalten kann, homogen gemischt. Danach wird die erhaltene Suspension in einer zweiten Mischeinrichtung (2) mit Zellstoff gemischt. Diese Prozesse können chargenweise in zwei oder mehr parallelen Apparaten erfolgen. Die bevorzugte Verfahrensausführung sieht eine kontinuierliche Herstellung der Keramikpulver-Cellulose-wässriges Aminoxid - Suspension (im weiteren wird dafür der Ausdruck „Keramiksuspension“ verwendet) vor. Bei entsprechender Auswahl der Apparate können die Prozessstufen, die in (1) und (2) ablaufen, in einem Apparat durchgeführt werden. Die erhaltene Keramiksus-

pension wird im Apparat (3) unter Scherung und Wärmezufuhr einem Vakuum ausgesetzt, wobei ein definierter Teil des in der Maische enthaltenen Wassers verdampft wird. Als Resultat entsteht eine Keramikpulver-Celluloselösungs-Suspension (im
5 weiteren als Keramiklösung bezeichnet), die fadenbildenden Charakter besitzt. Dieser Prozess kann chargenweise in zwei oder mehr parallelen Apparaten erfolgen. Die bevorzugte Verfahrensausführung ist aber die kontinuierliche Herstellung der Keramiklösung. Die erhaltene Keramiklösung wird nun in
10 einer Anlage (4) zu Fasern versponnen. Dabei wird die Keramiklösung durch ein Formwerkzeug (Spinndüse) durch einen Luftspalt oder direkt in eine Fällflüssigkeit gepresst, die entstandenen Fasern vom anhaftendem Aminoxyd mit Waschwasser befreit. Entstehendes verdünntes überschüssiges Aminoxyd kann
15 in einer hier nicht gezeigten Anlage gereinigt und aufkonzentriert und in der Anlage (1) wieder zugesetzt werden. Vor oder nach dieser Wäsche werden die erhaltenen Endlosfasern zu Strängen definierter Lauflänge aufgewickelt. Die Stränge können während der Wäsche unter mechanischer Zugspannung
20 gehalten werden, die durch das Eigengewicht bzw. durch zusätzliche Zugkräfte aufgebracht werden. Das kann sowohl durch Gewichte oder Federkräfte realisiert werden. In der Anlage (4) werden die Stränge entsprechend Verfahrensschritt d) unter einer definierten Zugspannung und kontrolliert begrenztem Schrumpf getrocknet.

Die Anlage (4) kann vorzugsweise so gestaltet werden, dass sie entweder gerade Keramik-Grünfasern produziert, die anschließend in einer zeitlich verzögerten und örtlich verschiedenen Anlage (5a) zu Keramikfasern gesintert werden oder
30 dass die Stränge, wie bevorzugt, unmittelbar danach in einer Anlage (5) entsprechend Verfahrensschritt e) pyrolysiert und gesintert werden.

Im Abschnitt a) kann der Herstellungsprozess der Keramiksuspension diskontinuierlich im Batchbetrieb gestaltet werden (Abb. 2). Dabei wird aus der wässrigen Aminoxidlösung und Keramikpulver in einem Mischaggregat (1) mit Hilfe eines 5 Rührers (2) und Ultraschallgebern (3) eine Prä suspension hergestellt. Nach Fertigstellung der Prä suspension wird diese wahlweise in die Mischbehälter (5) und (5') gegeben. Mit Hilfe eines Aufgabebandes (4) wird eine vorgegebene Menge Zellstoff ebenfalls in die Mischbehälter (5) bzw. (5') vorge- 10 legt, wo diese unter intensiven Mischen m. H. der Rührer (6)/(6') und Schikanen (7)/(7') zu einer Keramiksuspension verarbeitet werden. Desweiteren wird die nun erhaltene Keramiksuspension in diesen Mischbehältern durch Wärmezufuhr und unter Anlegen eines Vakuums und die dadurch hervorgerufene 15 Wasserentfernung zu einer Keramiklösung weiterverarbeitet werden (in der Abbildung nicht dargestellt).

Der im Abschnitt a) beschriebene Prozess kann aber auch kontinuierlich durchgeführt werden (Abb.3). Der dazu benutzte Apparat kann ein Zwei- oder Mehrwellenapparat sein. Ein 20 Beispiel der Ausführungsform ist ein zweiwelliger Apparat der Serie CRP der Fa. List (CH). Der Wellenapparat (1) ist in zwei Sektionen unterteilt. In der Sektion I erfolgt die kontinuierliche Zugabe von Aminoxid, Keramikpulver und Zellstoff. Die Dosierung erfolgt durchsatz- und mengengesteuert 25 durch eine geregelte Pumpe (2) für das wässrige Aminoxid und über Wä geeinheiten (3) und (4) für den Zellstoff bzw. das Keramikpulver.

Der Wellenapparat ist so beschaffen, dass durch die Anordnung der Wellenelemente (5) der mit dem Motor (7) angetriebenen 30 Wellen (6) und gegebenenfalls eingebauter Schikanen (8) am Gehäuse sowohl ein Transport, eine Zerkleinerung der Zellstoffblätter als auch eine homogene Vermischung der drei Komponenten in der Sektion II stattfinden kann. Der Apparat kann gegebenenfalls über die Welle und/oder das Gehäuse

temperiert, Stutzen (9), werden. Die entstandene Suspension kann zur weiteren Verarbeitung über einem Zwischenbehälter (10) mit Rührwerk (11) zwischengespeichert werden.

- 5 Im Abschnitt b) erfolgt die Umwandlung der Keramiksuspension in eine Keramiklösung ebenfalls kontinuierlich oder in einem Batchbetrieb.

Abbildung 4 zeigt eine Anlage zur Umwandlung der Keramiksuspension in eine Keramiklösung in Form eines handelsüblichen
10 Dünnschichtverdampfers, z. B. ein Filmtruder der Fa. Buss (CH). Die Keramiksuspension gelangt über eine Dosierpumpe (1) durch den Stutzen (2) in den Dünnschichtverdampfer (3). Über den Verteilerring (4) wird die Suspension so verteilt, dass sie in einer gleichmäßigen Schicht an der feststehenden
15 Innenwand (5) des Dünnschichters aufgetragen wird. Die Innenwand (5) ist mit einem Heizmantel (6) mit Zu- und Ableitung eines Heizmediums (7), (7') ausgerüstet, über den der Apparat temperiert wird. Dabei können mehrere Temperaturzonen gebildet werden (nicht dargestellt). Weiterhin besitzt der Apparat
20 einen Antrieb (8) für die Welle (9), auf welcher sich mehrere Rotorblätter (10) befinden. Die Stellung und Gestaltung der Rotorblätter kann so gewählt werden, dass ihre Stellung parallel oder unter einem Neigungswinkel zur Welle eingestellt werden können. Die Rotorblätter garantieren durch
25 ihren radialen und über die Apparatelänge konstanten oder variierbaren Abstand zur Innenwand bei Rotation eine Scher- und Mischbeanspruchung der Suspension bzw. der Lösung. Dies und das am Stutzen (11) angelegte Betriebsvakuum leiten neben einer über den Radius gleichmäßigen Wasserverdampfung den
30 Übergang der Keramiksuspension zur Keramiklösung ein. Am Ausgang (12) verläßt die Keramiklösung den Apparat.

Abbildung 5 zeigt eine Anlage zur Umwandlung der Keramiksuspension in eine Keramiklösung in Form eines handelsüblichen

einwelligen Dickschichtverdampfers, z.B. der Serie Discotherm der Fa. List (CH). Es eignen sich aber auch Apparate mit zwei oder mehr Wellen (z. B. CRP der Fa. List (CH)). In der Abbildung 5 ist der Einfachheit halber ein Einwellenapparat 5 dargestellt. Die Keramiksuspension gelangt über eine Dosierpumpe (1) durch den Stutzen (2) in den Wellenapparat (3). Der Apparat ist über Doppelmantel (4) mit Zu- und Ableitung eines Heizmediums (5), (5') ausgerüstet, über den der Apparat temperiert wird. Dabei können mehrere Temperaturzonen gebildet 10 werden. Ähnliches Temperieren ist über die Welle (6) realisierbar. Die Welle (6) wird durch den Motor (7) angetrieben und ist mit kompakten Hakenelementen (8) bestückt. Zur Intensivierung des Prozesses sind zwischen den bewegten Hakenelementen (8) an der Wand des Apparates Gegenhaken (9) instal- 15 liert. Das Zusammenspiel der Scherspalt Haken/Gegenhaken, eingetragener Energie durch die Drehung und Scherung sowie Heizmedium und angelegtem Vakuum am Stutzen (10) ermöglicht die Überführung der Keramiksuspension in eine fadenbildende Keramiklösung. Die Lösung tritt am Stutzen (10) mit Hilfe 20 einer Fördereinrichtung (11) aus.

Die erhaltene Keramiklösung wird erfindungsgemäß im Abschnitt c) durch verschiedene Spinnverfahren zu Keramikfasern versponnen. In Folge sollen anhand von Abbildungen verschiedene 25 geeignete Spinnsysteme beschrieben werden.

Das benutzte Spinnverfahren kann in der Ausführungsform ein Nass- oder Trocken-Nassspinnverfahren sein, wie sie aus der Herstellung von Lyocell-Fasern und Filamenten bekannt sind. Dabei kann sowohl ein Wannenspinnverfahren (Abbildung 6a) als 30 auch ein Trichterspinnverfahren (Abbildung 6b) benutzt werden. Diese Spinnverfahren liefern in der Regel bezüglich des Querschnittes homogene Fasern. Ein weiterer Vorteil bei diesen Verfahren ist, dass profilierte Fasern (Hohlfasern,

mehrschichtige Fasern) durch die Düsegestaltung herstellbar sind.

5 Beim Wannenspinnverfahren (Abb. 6a) gelangt die Keramiklösung durch eine mit einem Wärmeträger temperierte Doppelmantel-Rohrleitung (1) zur Dosierpumpe (2), welche die Suspension durch eine Spindüse (3) drückt. Die Spindüse kann rund oder viereckig, mit gleichmäßig verteilten oder auf bestimmten Flächen konzentrierten (z. B. Hütchen) Bohrungen ausgestattet,
10 tet, eingesetzt werden. Nach Austritt aus der Bohrung wird das Extrudat entweder durch einen Luftspalt (4), wo es gegebenenfalls mit einem Luftstrom (4a) angeblasen werden kann, oder direkt in das Fällbad (5) gesponnen. Im Fällbad erfolgt die Koagulation der Keramiklösung zu stabilen Endlosfäden.
15 Die Einzelfäden können durch die Umlenkrolle (6) als Kabel (7) zusammengefaßt, die entstandenen Fasern vom anhaftendem Aminoxid mit Waschwasser befreit. Entstehendes verdünntes überschüssiges Aminoxid kann in einer hier nicht gezeigten Anlage gereinigt und aufkonzentriert und im Abschnitt a)
20 wieder zugesetzt werden. Vor oder nach dieser Wäsche werden die erhaltenen Endlosfasern zu Strängen (8) definierter Lauflänge aufgewickelt. Die Stränge können, wie in der Abb. 6a gezeigt, während der Wäsche unter mechanischer Zugspannung gehalten werden, die durch das Eigengewicht bzw. durch
25 zusätzliche Zugkräfte aufgebracht werden. Das kann sowohl durch Gewichte oder Federkräfte realisiert werden. Das Auswaschen des an den Strängen anhaftenden Aminoxides erfolgt entweder durch Tauchen in Waschwasser (9) und /oder Besprühen mit Waschwasser (10). Die Stränge werden weiter entsprechend
30 Verfahrensschritt d) unter einer definierten Zugspannung (11) und kontrolliert begrenztem Schrumpf, der z. B. durch die Haltevorrichtung (12) garantiert wird, getrocknet.

Beim Trichterspinnverfahren (Abb. 6b) gelangt die Keramiklösung durch eine mit einem Wärmeträger temperierte Doppelmantel-Rohrleitung (1) zur Dosierpumpe (2), welche die Suspension durch eine Spindüse (3) drückt. Die Spindüse ist vorzugsweise rund oder viereckig und mit gleichmäßig verteilten oder auf bestimmten Flächen konzentrierten (z. B. Hütchen) Bohrungen ausgestattet. Nach Austritt aus den Bohrungen wird das Extrudat entweder durch einen Luftspalt, wo es gegebenenfalls mit einem Luftstrom (4a) angeblasen werden kann, in ein Fällbad (5) oder direkt in das Fällbad (5) gesponnen. Das Fällbad (5) ist so gestaltet, dass in das Bad ein konisch zulaufender Trichter (6) mit einem Injektor (7) so eingebaut ist, dass die extrudierten Endlosfäden (4) zusammen mit der durch die Umlaufpumpe (9) aus einer Auffangwanne (8) eingespeister Fällbadflüssigkeit in Transportrichtung beschleunigt den Injektor am unteren Ende des Trichters verlassen. Das durch die Umlenkung (10) gebündelte Faserkabel (11) wird nun, wie in Abb. 6a beschrieben, in Strängen weiterbehandelt. (nicht dargestellt).

20

Die nach den verschiedenen Spinnverfahren hergestellten trockenen Keramik-Grünfaserstränge können nun direkt in einem nachgeschalteten Brennofen pyrolysiert und gesintert werden und werden danach bei Bedarf geschnitten und verpackt.

25

Es stellte sich erfindungsgemäß heraus, dass die Keramiklösung zu einer stabilen Erspinnung und Erzeugung von Fasern mit ausreichenden Eigenschaften einen Cellulosegehalt zwischen 0,5 - 12 % (Ma.) aufweisen kann. Vorzugsweise liegt der Gehalt zwischen 1,5 und 8 %. Im Prozess eignen sich die für eine Viskosefaserproduktion geeigneten Dissolving-Zellstoffe, Baumwolllinters ebenso wie Papierzellstoffe mit niedrigem oder mittlerem DP (bis 2000). Dabei ist es unerheblich, mit welchem Herstellungsverfahren die Zellstoffe hergestellt

30

wurden. Der keramische Anteil in der Lösung sollte zwischen 50 und 5000 % bezogen auf Cellulose sein, wobei der Vorzugsbereich 100 - 3000% beträgt. Die Durchmesser der erhaltenen Keramikfasern liegen entsprechend der Gestaltung des Prozesses zwischen 10 und 2000 µm. Zur Verarbeitung nach den beschriebenen Verfahren eignen sich alle zu dem System wässriges Aminoxid- Cellulose nahezu inert verhaltende Pulver aus Oxiden (vorzugsweise Metalloxide, wie z.B. Aluminiumoxide, Siliziumoxide, Titanoxide, Strontiumoxide usw.), Carbiden, Boriden, Nitriden, Oxynitriden, Sialonen, und Aluminiumsilikaten. Weiterhin können alle keramikbildende niedrig- oder hochmolekularen Verbindungen, sinterfähige anorganische Verbindungen, Bleizirkoniumtitanate eingesetzt werden. Es stellte sich heraus, dass die beste Prozessführung mit tertiären Aminoxiden, vorzugsweise mit N-Methylmorpholin-N-Oxid, als Lösungsmittel für die Cellulose verzeichnet wird. Zur Stabilisierung der Suspension können Substanzen zugesetzt werden, die eine thermische Zersetzung verhindern. So kann beispielsweise ein Stabilisatorensystem aus Natronlauge oder aus Natronlauge und Gallussäurepropylester mit gegebenenfalls weiteren stabilisierend wirkenden Substanzen benutzt werden. Der bei der Trocknung zugelassene Schrumpf der Grünfasern liegt zwischen 0,5 und 20%, vorzugsweise jedoch zwischen 5 und 15%.

[Bezugszeichenliste]

Abbildung 1:

	1	Mischanlage 1
5	2	Mischanlage 2
	3	Apparat 3 (Vakuum) / Wasserverdampfung
	4	Anlage zur Faserverspinnung
	5 a	Sinteranlage
	5	Pyrolyse- und Sinteranlage
10		

Abbildung 2:

	1	Mischaggregat
	2	Rührer
15	3	Ultraschallgeber
	4	Aufgabeband
	5 und 5`	Mischbehälter
	6 und 6`	Rührer
	7 und 7`	Schikanen
20		

Abbildung 3:

	1	Wellenapparat
	2	Dosierungspumpe
25	3	Wägeeinheit für Zellstoff
	4	Wägeeinheit für Keramikpulver
	5	Wellenelemente
	6	Welle
	7	Antriebsmotor
30	8	Schikanen
	9	Anschlussstutzen
	10	Zwischenbehälter
	11	Rührwerk

Abbildung 4:

	1	Dosierpumpe
	2	Stutzen für Keramiksuspension
	3	Dünnschichtverdampfer
5	4	Verteilerring
	5	Innenwand
	6	Heizmantel
	7	Heizmediumzuleitung
	7`	Heizmediumableitung
10	8	Antrieb
	9	Welle
	10	Rotorblätter
	11	Stutzen für Vakuum
	12	Ausgang
15		

Abbildung 5:

	1	Dosierpumpe
	2	Stutzen (Keramiksuspension)
20	3	Wellenapparat
	4	Doppelmantel
	5	Zuleitung Heizmedium
	5`	Ableitung Heizmedium
	6	Welle
25	7	Antriebsmotor
	8	Hakenelemente
	9	Gegenhaken
	10	Stutzen (Vakuum)
	11	Fördereinrichtung

30

Abbildung 6a

	1	Doppelmantel-Rohrleitung
	2	Dosierpumpe
	3	Spinndüse
5	4	Luftspalt
	4a	Luftstrom
	5	Fällbad
	6	Umlenkrolle
	7	Kabel (zusammengefaßte Einzelfäden)
10	8	Faserstränge
	9 und 10	Waschwasser
	11	Zugspannung
	12	Haltevorrichtung zur Schrumpfbegrenzung

15

Abbildung 6b

	1	Doppelmantel-Rohrleitung
	2	Dosierpumpe
	3	Spinndüse
20	4	extrudierte Endlosfäden
	4a	Luftstrom
	5	Fällbad
	6	Trichter
	7	Injektor
25	8	Auffangwanne
	9	Umlaufpumpe
	10	Umlenkung
	11	Faserkabel

[Patentansprüche]

1. Anlage zur Herstellung von Keramikfasern, welche im wesentlichen folgende Vorrichtungen beinhaltet:

5

- a) eine Mischvorrichtung zur Herstellung einer Suspension von Keramikpulver, wäßrigem Aminoxyd und Cellulose, wobei die Suspensionsherstellung chargenweise oder in kontinuierlicher Art und Weise realisiert und in einem oder mehreren
10 Schritten durch Zugabe aller oder einzelner Bestandteile erfolgen kann;

- b) eine Vorrichtung zur Aufkonzentrierung der in der Mischvorrichtung hergestellten Suspension aus Keramikpulver, wäßrigem Aminoxyd und Cellulose, in welcher Vorrichtung die
15 Suspension solange unter Erwärmung intensiv gemischt, geschert und unter Abdampfen von Wasser transportiert wird, bis eine genau definierte Menge an Wasser abgedampft und eine Suspension von Keramikpulver in einer verformbaren Lösung der
20 Cellulose in wäßrigem Aminoxyd entsteht;

- c) eine mit der Vorrichtung unter b) beschriebene verbundene Vorrichtung, in welcher die verformbare Keramik-Celluloselösungssuspension durch ein Formwerkzeug zu Endlos-
25 fasern gepresst, zu Strängen aufgewickelt und ausgewaschen.

d) eine Trocknungsvorrichtung, in welcher die im Verfahrensschritt c) erhaltenen Stränge unter einer Vorspannung und definiertem Gesamtschrumpf zu geraden Grünfasern getrocknet
30 werden.

e) eine Pyrolyse- und Sintereinrichtung, in der die getrockneten Grünfaserstränge unter Eigengewicht bzw. einer definierten Spannung zu geraden Keramikfasern verarbeitet werden.

2. Anlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Abschnitt a) ein kontinuierlicher Zwei- oder Mehrwellenapparat mit Misch-, Transport und Scherwirkung eingesetzt wird.
- 5 3. Anlage nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Abschnitt a) im Batchbetrieb mindestens ein Rührbehälter zum Einsatz kommt.
4. Anlage nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
10 net, dass im Abschnitt b) im Batchbetrieb mindestens ein Rührbehälter zum Einsatz kommt.
5. Anlage nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass im Abschnitt b) ein Dünnschicht-
15 verdampfer eingesetzt wird.
6. Anlage nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Dünnschichtverdampfer eine Welle mit verstellbaren Rotorblättern besitzt.
- 20 7. Anlage nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass im Abschnitt b) ein Dickschichtverdampfer eingesetzt wird.
- 25 8. Anlage nach den Ansprüchen 1 bis 4 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Dickschichtverdampfer mindestens eine Welle mit Transport- und Scherelementen besitzt und gegebenenfalls an der Apparatewand ebenfalls diese Elemente aufweist.
- 30 9. Verfahren zur Herstellung von Keramikfasern nach der Anlage gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das im Abschnitt a) eingesetzte Keramikpulver aus Oxiden, Carbiden, Boriden, Nitriden, Oxynitriden, Sialonen

und/oder aus Aluminiumsilikaten oder deren Mischungen
und/oder aus keramikbildenden niedrig- oder hochmolekularen
Verbindungen und/oder sinterfähigen anorganische Verbindungen
und/oder Bleizirkoniumtitanate besteht.

5

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die im Abschnitt a) eingesetzte Zellstoff ein beliebiger Dissolving- oder Papierzellstoff oder Baumwolllinter sein kann.

10

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Aminoxid ein tertiäres, vorzugsweise N-Methylmorpholin-N-Oxid, ist.

15

12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11 dadurch gekennzeichnet, dass die im Abschnitt b) erzeugte Keramiksuspension eine Cellulose-Konzentration von 0,5 bis 12 %(Ma.), vorzugsweise zwischen 1,5 und 8 % aufweist.

20

13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass im Abschnitt b) ein Keramikpulvergehalt zwischen 10 und 5000 %(Ma.) bezogen auf Cellulose enthalten ist, wobei der Vorzugsbereich 50 - 3000 % beträgt.

25

14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass im Abschnitt a) neben mechanischen Mischen eine Ultraschallbehandlung durchgeführt wird.

30

15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass im Abschnitt c) die Keramikgrünfaser nach dem Nassspinnverfahren hergestellt wird.

16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14 dadurch gekennzeichnet, dass im Abschnitt c) die Keramikgrünfaser nach dem Trocken- Nassspinnverfahren hergestellt wird.
- 5 17. Verfahren nach den Ansprüchen 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, dass im Abschnitt c) die Keramikgrünfaser nach dem Wannenspinnverfahren hergestellt wird.
- 10 18. Verfahren nach den Ansprüchen 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, dass im Abschnitt c) die Keramikgrünfaser nach dem Trichterspinnverfahren hergestellt wird.
- 15 19. Verfahren nach Ansprüchen 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Auswahl der benutzten Extrusionstechnik runde und/oder profilierte und/oder mehrschichtige und/oder hohle Fasern hergestellt werden.
- 20 20. Verfahren nach vorherigen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass die austretenden Endlosfasern zu Strängen definierter Lauflänge gewickelt werden.
- 25 21. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass eine Auswaschung des in den Fasern befindlichen Aminoxides unmittelbar nach der Extrusion erfolgt und gegebenenfalls die Endlosfasern zu Strängen definierter Lauflänge gewickelt werden .
- 30 22. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass eine Auswaschung des in den Fasern befindlichen Aminoxides im Strang erfolgt.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Wäsche der Stränge unter dem Eigengewicht erfolgt.

24. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Wäsche der Stränge unter einer Zugspannung, die durch Gewichte oder Federkräfte entsteht, erfolgt.
- 5 25. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Faserstränge unter Spannung getrocknet werden, wobei ein definierter Schrumpfung zwischen 0.5 und 20 %, vorzugsweise zwischen 5 und 15%, eingestellt wird.
- 10 26. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltenen getrockneten Grünfaserstränge unmittelbar danach als Strang pyrolysiert und gesintert werden.
- 15 27. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltenen getrockneten Grünfaserstränge auf definierte Faserlängen geschnitten und danach im Bündel pyrolysiert und gesintert werden.
- 20 28. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltenen Fasern kontinuierlich unter Spannung getrocknet werden, wobei ein definierter Schrumpfung zwischen 0,5 und 20 %, vorzugsweise zwischen 5 und 15 %, eingestellt wird.
- 25 29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die getrockneten Grünfasern zu Stücken geschnitten und anschließend pyrolysiert und gesintert werden.
- 30 30. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Sintervorgang der Faserdurchmesser auf einen Wert zwischen 10 und 2000 µm eingestellt wird.

31. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Keramikfasern mit piezoelektrischen Eigenschaften ausgestattet werden.

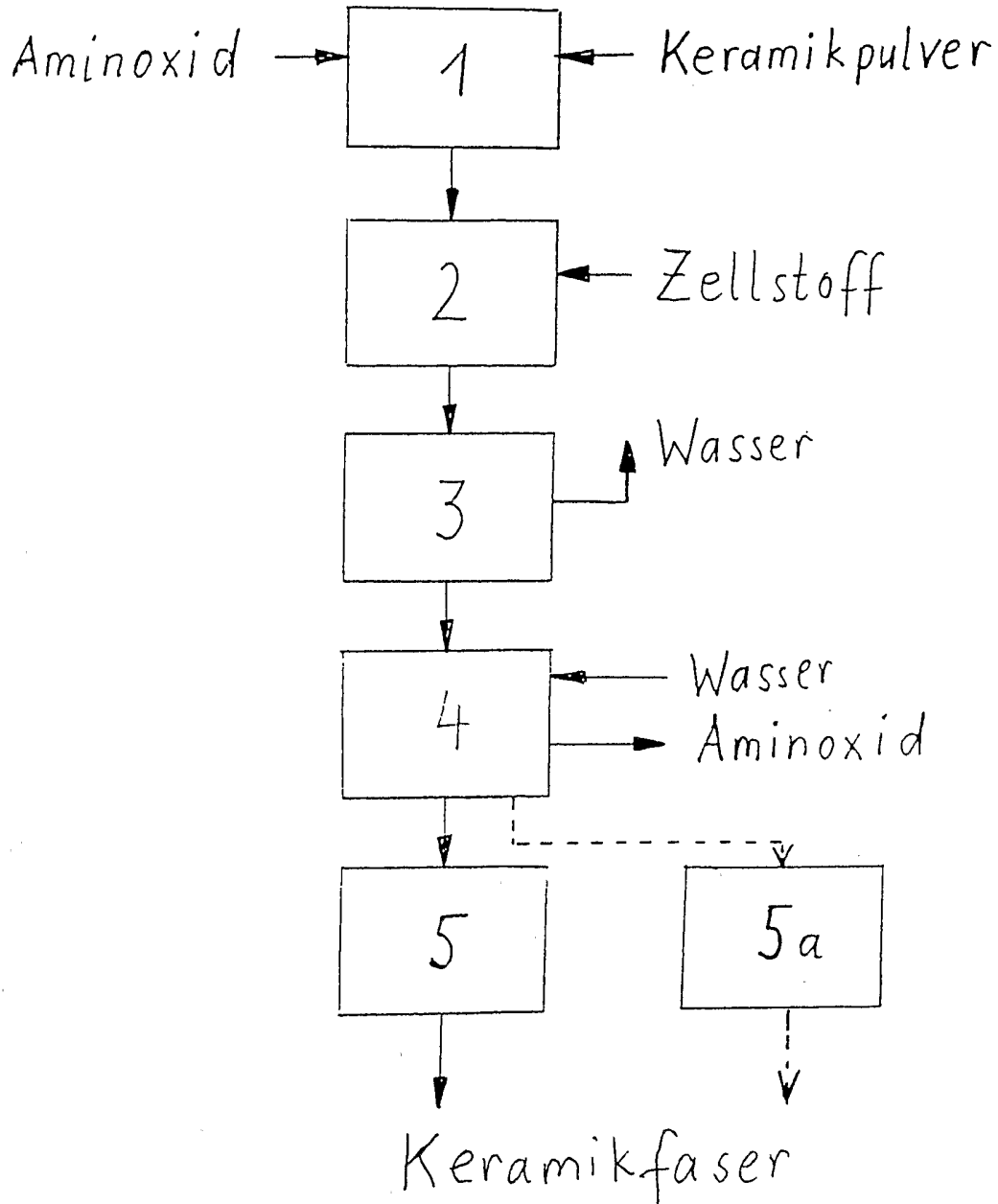


Abbildung 1

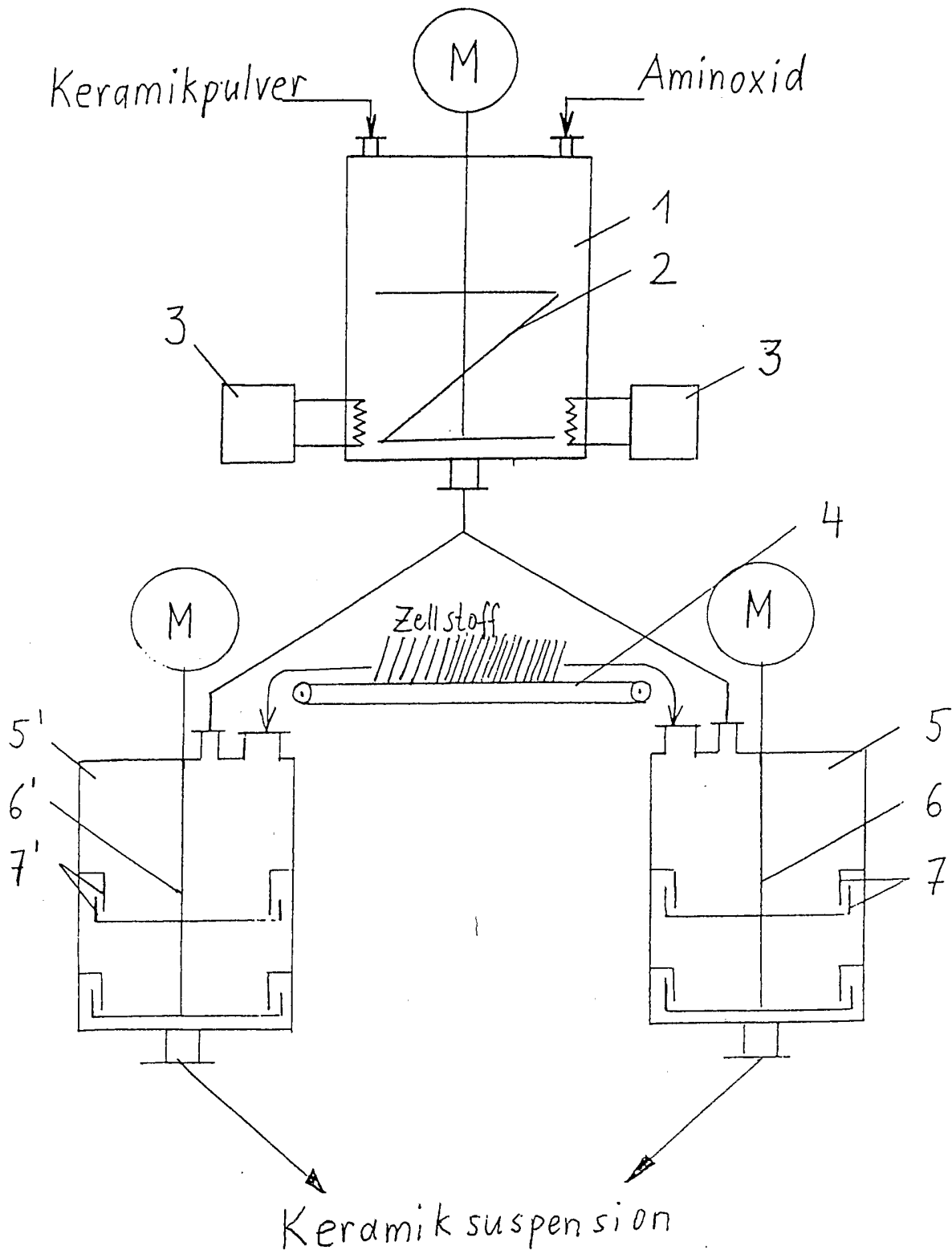


Abbildung 2

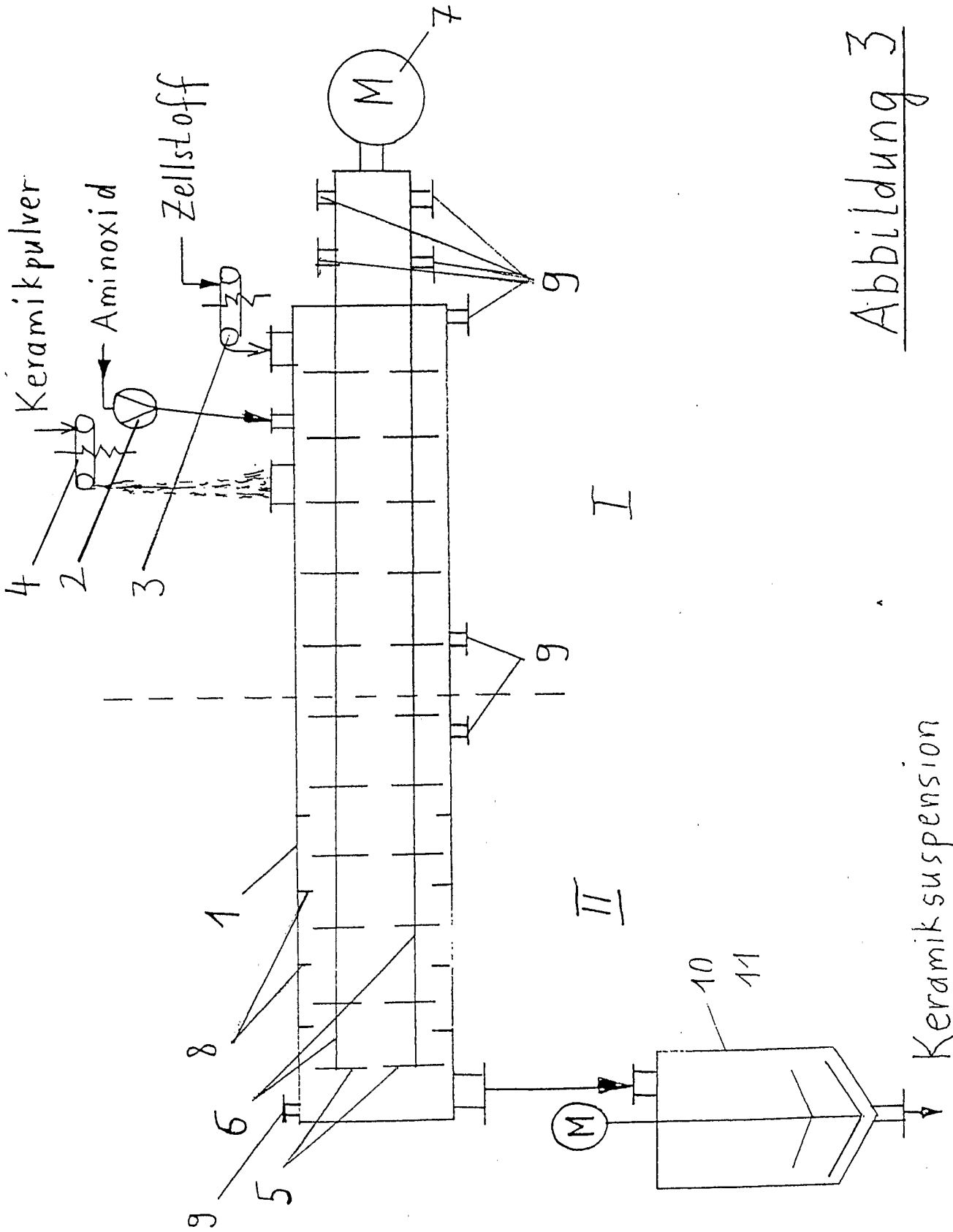


Abbildung 3

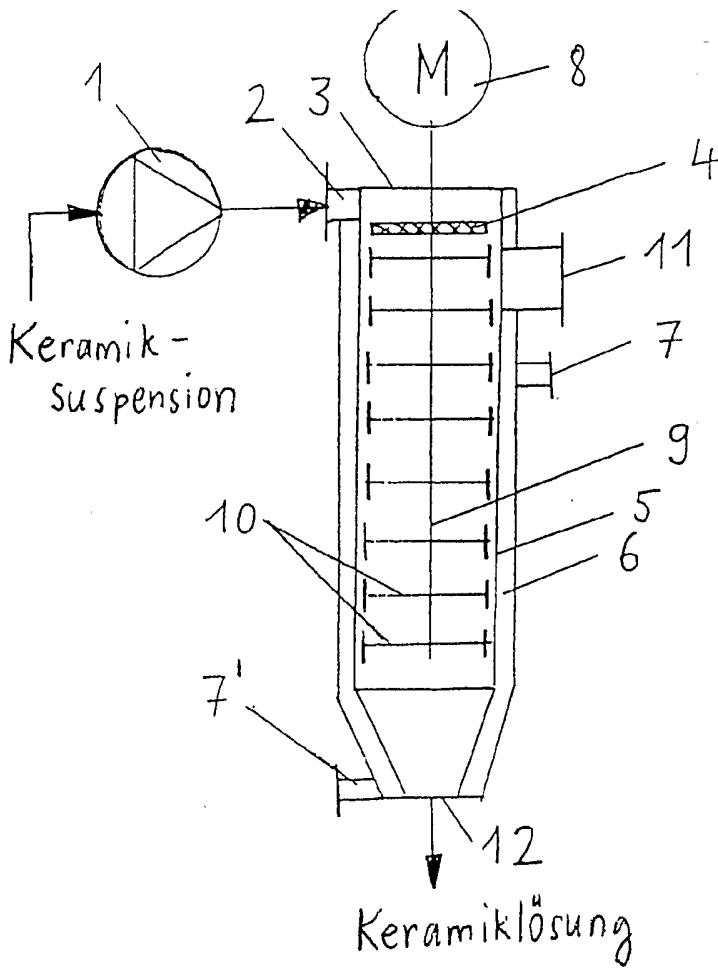


Abbildung 4

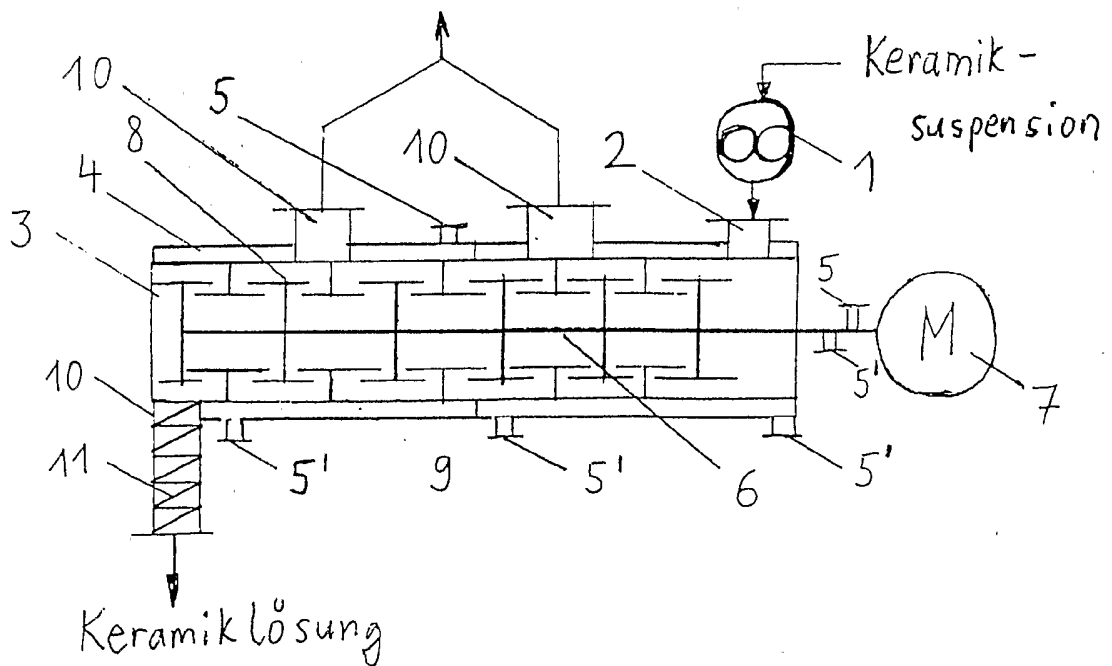


Abbildung 5

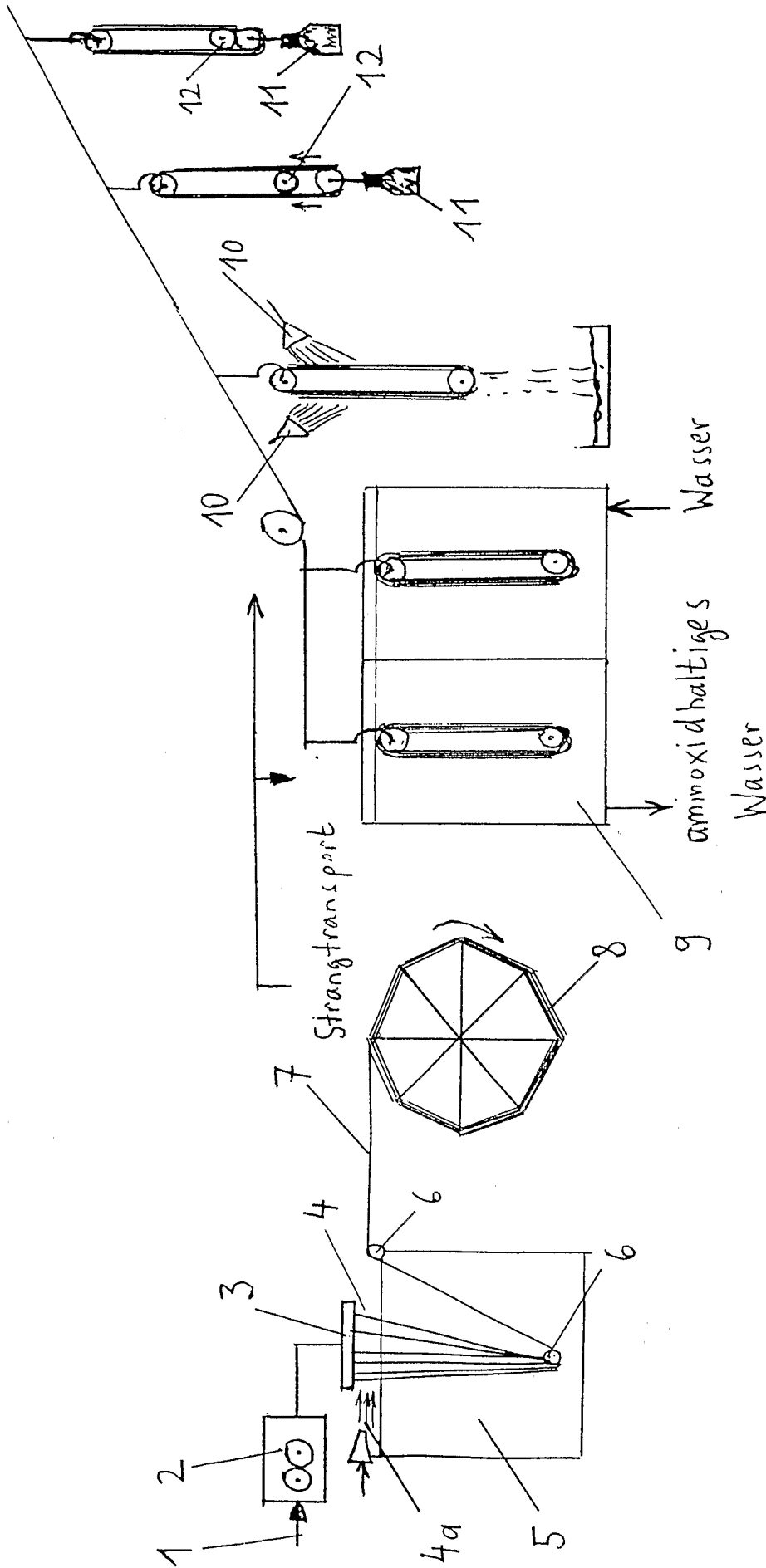


Abbildung 6a

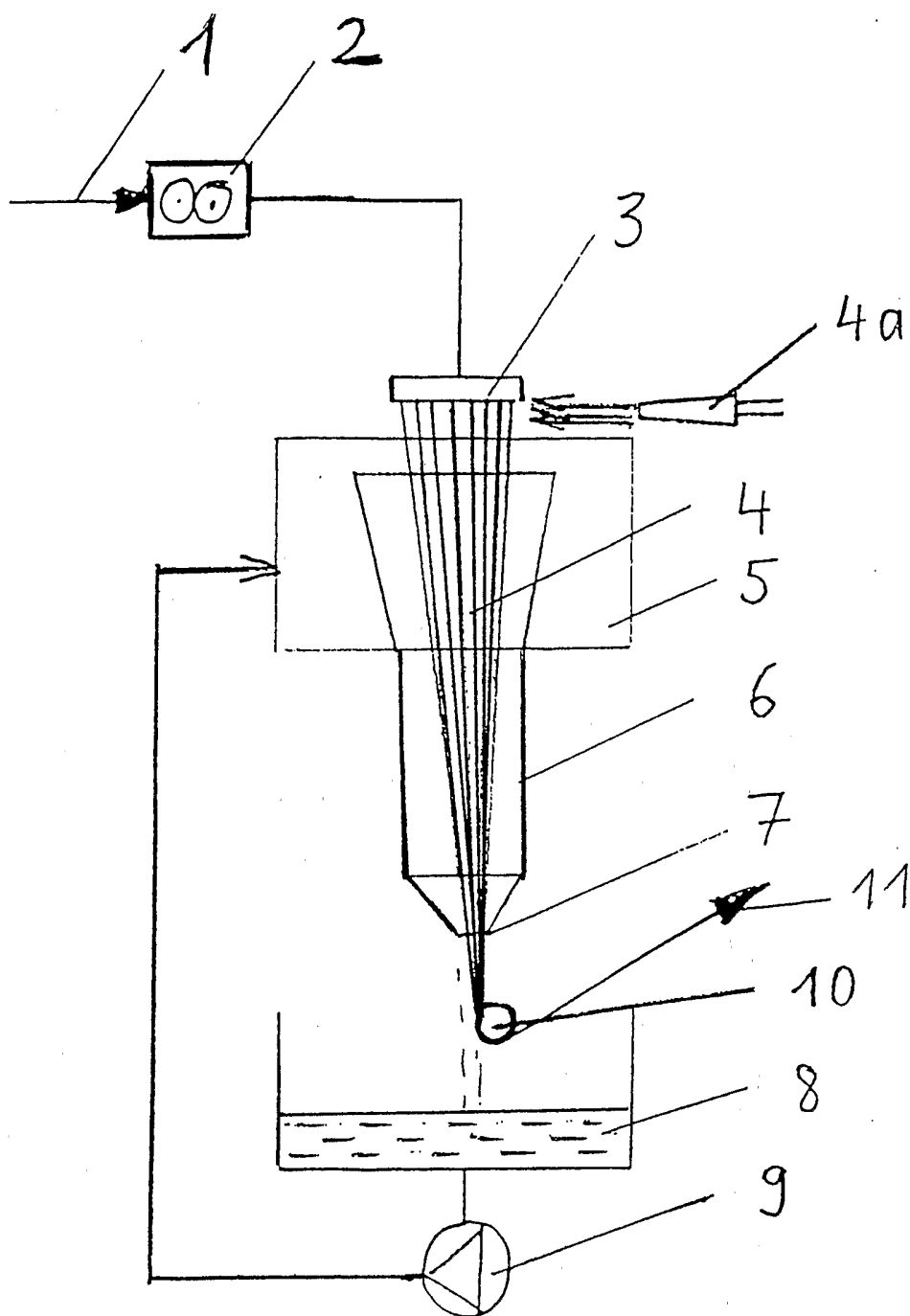


Abbildung 6 b