



(11) **EP 1 127 609 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**11.04.2007 Patentblatt 2007/15**

(51) Int Cl.:  
**B01F 7/04 (2006.01) B01D 1/22 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **01103153.1**

(22) Anmeldetag: **10.02.2001**

(54) **Verfahren zum Behandeln eines Produktes in zumindest einem Mischkneiter**

Method for processing a product in at least a mixing kneader

Procédé pour le traitement d'un produit dans au moins un mélangeur-pétrisseur

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**

(30) Priorität: **24.02.2000 DE 10008531**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**29.08.2001 Patentblatt 2001/35**

(73) Patentinhaber: **LIST AG  
4422 Arisdorf (CH)**

(72) Erfinder: **Fleury, Pierre-Alain, Dr.  
4433 Ramlinsburg (CH)**

(74) Vertreter: **Weiss, Peter  
Dr. Weiss, Brecht, Arat  
Zeppelinstrasse 4  
78234 Engen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 457 086 US-A- 3 334 680  
US-A- 3 357 479 US-A- 4 153 501  
US-A- 5 768 894 US-A- 5 817 211  
US-A- 5 973 109**

**EP 1 127 609 B1**

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

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen Eindampfen bzw. zur thermischen Behandlung von zähviskosen Produkten, insbesondere Elastomeren und Thermoplasten, in einem Mischkneteter mit zumindest einer mit Misch- bzw. Knetelementen bestückten Rührwelle.

**[0002]** Die industrielle Herstellung von zähviskosen Produkten, insbesondere von Elastomeren und Plasten erfolgt häufig unter Verwendung von Lösungsmitteln, wobei diese Lösungsmittel am Ende des Herstellprozesses durch thermische Abtrennung (Eindampfung) wieder entfernt werden müssen. Vor allem geht es im vorliegenden Ausführungsbeispiel um das kontinuierliche Eindampfen und Entgasen einer Elastomer-Lösung, wobei ein wärmeübergangslimitierter Abschnitt und ein stoffübergangslimitierter Abschnitt zu unterscheiden sind.

**[0003]** Die entsprechenden Trennverfahren werden in der Regel in gerührten Wärmeaustauschern und sogenannten Mischknetern durchgeführt, in denen das Produkt durch entsprechende Knet- und Transportelemente von einem Einlass zu einem Auslass transportiert und gleichzeitig mit den Wärmeaustauschflächen in intensiven Kontakt gebracht wird. Derartige Mischkneteter sind bspw. in der DE-PS 23 49 106, der EP 0 517 068 A1 und der DE 195 36 944 A1 beschrieben.

**[0004]** Aus der US-A-3,357,479 ist ein verbesserter Verdampfer bekannt, bei dem viskoses Material durch eine mit Misch- bzw. Knetelementen bestückte Rührwelle bearbeitet wird. Dort geht es vor allem um die Reduzierung des Energieverbrauches durch Abreinigung der Knetflächen der Rührorgane.

**[0005]** Auch aus der US-A-3,334,680 ist ein Verdampfer bekannt, bei dem in einem äusseren Gehäuse ein innerer Rotor mit einer Mehrzahl von Knetelementen dreht. Das Gehäuse wird durch Wasserdampf oder ein anderes Medium aufgeheizt oder gekühlt. Auch hier geht es im wesentlichen um das Abreinigen der mit dem Knetgut in Berührung kommenden Flächen.

**[0006]** Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den wärmeübergangslimitierten Abschnitt der Verdampfung zu optimieren.

**[0007]** Zur Lösung dieser Aufgabe führt, dass in einem Mischkneteter das Lösungsmittel durch Energieeintrag bestehend aus mechanischer Knetenergie und Wärmeübertragung über den Kontakt mit der Kneteterwärmeaustauschfläche bis nahe oberhalb der Einbruchstelle der Verdampfungsgeschwindigkeit verdampft wird und in das so voreingedampfte viskose Produktbett kontinuierlich neue niedrig viskose Produktlösung derart eingemischt wird, dass die Verdampfungsgeschwindigkeit oberhalb der Einbruchstelle bleibt.

**[0008]** Dies geschieht bevorzugt in einem Mischkneteter, der eine gute Rückmischung aufweist. Dabei handelt es sich bevorzugt um einen sogenannten LIST-DTB-Mischer, der auch in der oben erwähnten DE-PS 23 49 106 dargestellt ist. In diesem Mischer wird das Produkt nicht nur vom Einlass zum Auslass transportiert, sondern durch Rückmischung mit neuem Produkt im ganzen Apparat auch wieder homogen vermischt.

**[0009]** Für das Produkt selbst wird vorab festgestellt, bei welchem Prozentsatz an vorhandenem, flüssigem Bestandteil die Summe aus Wärmeübertragung durch Kontaktwärme und Wärmeeinbringung durch Scherwärme maximal und damit die Verdampfungsgeschwindigkeit am höchsten ist. Dementsprechend wird dann versucht, in dem Mischkneteter mit guter Rückmischung das Produkt auf diesem Prozentsatz mit Lösungsmittel zu halten, was durch dosierte kontinuierliche Zugabe von neuem Produkt geschieht, welches immer dünnflüssiger ist und einen höheren Prozentsatz eines Lösungsmittels beinhaltet. Auf diese Weise kann eine Konzentration eingestellt werden, bei welcher die erforderliche Verdampfungsenergie bestehend aus Kontaktwärme und Scherwärme optimiert ist.

**[0010]** Ist das Produkt bei hohem Lösungsmittelanteil anfänglich noch sehr flüssig, so erfolgt das Verdampfen im wesentlichen über die Kontaktwärme, die aus einem geheiztem Gehäusemantel, einer geheizten Welle und/oder geheizten Knetgegenelementen kommt. Je viskoser das Produkt durch die Eindampfung wird, desto mehr nimmt die Kontaktwärmeübertragung ab und umso mehr Scherwärme kommt hinzu, wobei die Summe von beiden ein Maximum durchläuft. Ab einer bestimmten Verminderung des Prozentsatzes an flüssigen Bestandteilen nimmt jedoch die Verdampfungsgeschwindigkeit ganz erheblich ab, da nicht mehr genügend Lösungsmittel vom Gutsinneren an die Oberfläche nachgeliefert werden kann. Erfindungsgemäss soll deshalb der Bestandteil an bspw. Lösungsmittel in einem Prozentbereich gehalten werden, der nahe am Maximum aber unbedingt noch oberhalb dieser Einbruchstelle der Verdampfungsgeschwindigkeit liegt.

**[0011]** Das erfindungsgemässe Verfahren hat ferner den Vorteil, dass bei der erhöhten Arbeitsintensität eine Schaumbildung, die von der Flash-Dosierung des Produktes in den Mischkneteter herrührt, gebrochen wird, wodurch der Wärmeenergieeintrag nochmals verbessert wird. Die zur Eindampfung benötigte Verdampfungsenergie wird dementsprechend durch die Kombination von Kontaktwärme und Scherwärme maximiert. Die Möglichkeit über die Verdampfung von Lösungsmittel die Produkttemperatur konstant zu halten erlaubt einen hohen Freiheitsgrad in Bezug auf die Regulierung der Scherwärme über die Drehzahl (Schergefälle) und den Füllgrad des Mischkneteters.

**[0012]** Im nachgeschalteten zweiten Mischkneteter wird das Produkt durch eine entsprechende Geometrie der Knetelemente einer Pfropfenströmung unterworfen. In diesem zweiten Mischkneteter findet die stoffübergangslimitierte Eindampfung statt, weshalb hier bevorzugt zweiwellige Mischkneteter verwendet werden, die unter dem Namen LIST-ORP (EP 0 517 068 A1) und LIST-CRP (DE 195 36 944 A1) im Handel sind. In diesem Mischkneteter mit Pfropfenströmung

ist wesentlich, dass die Oberfläche des Produktes möglichst schnell erneuert wird, da von dieser Oberfläche die Flüssigkeit abdampft. Da sich die Verdunstungsstellen mehr und mehr in das Gutsinnere zurückziehen, muss die Produktoberfläche durch intensives Kneten permanent erneuert werden. Ferner ist eine gute Produkttemperaturkontrolle notwendig.

**[0013]** Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele sowie anhand der Zeichnung; diese zeigt in

Figur 1 eine Seitenansicht einer erfindungsgemässen Vorrichtung zum Behandeln eines Produktes in zumindest einem Mischkneteter;

Figur 2 eine Frontansicht eines Teils der Vorrichtung gemäss Figur 1.

**[0014]** In Figur 1 sind zwei Mischkneteter 1 und 2 miteinander verbunden. Bei dem Mischkneteter 1 handelt es sich um einen Kneteter mit einer guten Rückmischung, wie er bspw. unter der Bezeichnung LIST-DTB auf dem Markt ist. Auf diesen DTB bezieht sich die DE-PS 23 49 106. Ein Mischkneteter mit guter Rückmischung zeichnet sich dadurch aus, dass das Produkt im gesamten Mischkneteter homogen miteinander vermischt wird.

**[0015]** Bei dem Mischkneteter 2 handelt es sich dagegen um einen Kneteter mit einer sogenannten Propfenströmung, wie er bspw. unter dem Namen LIST-CRP oder LIST-ORP auf dem Markt ist. Die entsprechenden Schutzrechte hierfür sind in der EP 0 517 068 und der DE 195 36 944 A1 veröffentlicht. Bei einem Mischkneteter mit guter Propfenströmung wird das Produkt vom Einlass zum Auslass transportiert, ohne dass eine axiale Vermischung mit dem nachfolgenden Produkt stattfindet. Deshalb befindet sich in der Regel ein Einlass 3 für das Produkt an einem Ende des Mischkneters und ein Auslass 4, der im vorliegenden Fall als eine Austragsdoppelschnecke ausgebildet ist, am anderen Ende des Mischkneters 2.

**[0016]** Der Mischkneteter 1 besitzt dagegen einen Einlass 5 etwa in der Mitte des Mischkneters und eine Austragsdoppelschnecke 6 am Ende des Mischkneters 1. In beiden Mischkneteren sind jeweils zwei Wellen 7 und 8 bzw. 9 und 10 angedeutet, an denen Misch-, Transport- bzw. Knetelemente 11 angeordnet sind, die mit den Wellen drehen, wie dies unter anderem in den o. g. Schutzrechten beschrieben ist.

**[0017]** In einer Zuleitung 12 zu dem Einlass 5 ist eine Pumpe 13, ein Wärmetauscher 14 und ein Druckhalteventil 15 eingeschaltet. Diese als Flascheinrichtung bezeichnete Vorrichtung heizt das Produkt vor.

**[0018]** In dem Mischkneteter 1 wird ein grosser Teil des flüssigen Bestandteils des Produktes ausgedampft, wobei dem Mischkneteter 1 Wärme zugeführt wird. Hierzu können bspw. ein Gehäusemantel 16, die Kneteterwellen 7 und 8 bzw. die Knetelemente 11 beheizt werden. Der ausgedampfte Bestandteil verlässt den Mischkneteter 1 über ein Brüdenom 17, wobei in eine entsprechende Ableitung 18 ein Kondensator 19 und eine Inertgaspumpe 20 eingeschaltet sind.

**[0019]** In Figur 2 ist im übrigen dargestellt, dass der Mischkneteter 1 auch nur eine Welle 21 aufweisen kann.

**[0020]** Das von dem flüssigen Bestandteil weitgehend befreite Produkt wird aus dem Mischkneteter 1 durch die Austragsdoppelschnecke 6 ausgetragen und über eine Leitung 22 und ein Druckhalteventil 23 dem Einlass 3 des Mischkneters 2 zugeführt. Auch dieser Mischkneteter 2 weist ein Brüdenom 24 auf, der in eine Ableitung 25 übergeht, in die ein Kondensator 26 bzw. eine Inertgaspumpe 27 eingeschaltet sind.

**[0021]** Die Funktionsweise der vorliegenden Erfindung wird anhand eines Beispiels näher erläutert:

**[0022]** In 77% Cylohexan ist bspw. ein Elastomer, nämlich StyrolButadien-Styrol (SBS), gelöst. In einem Batch-Versuch wurde das Eindampf- und Entgasungsverhalten dieses gelösten Elastomer untersucht und die Verdampfungsgeschwindigkeit über die Zeit dargestellt. Von 77% bis auf 40% Lösungsmittelkonzentration ist die Verdampfungsgeschwindigkeit hauptsächlich von der Kontaktwärme des Produktes mit dem geheizten Gehäusemantel, den geheizten Wellen 7 und 8 und den geheizten Knetelementen 11 abhängig.

**[0023]** Im Bereich von 40% bis 25% des Lösungsmittels nimmt die Knetenergie infolge der steigenden Viskosität des Produktes (bis 1300 Pas bei  $80\text{ s}^{-1}$  Schergefälle) erheblich zu, ohne dass dabei die Kontaktwärmeübertragung wesentlich abnimmt. Das bedeutet, dass zu der Kontaktwärme eine erhebliche Scherwärme hinzutritt. Gleichzeitig ist aber die Lösungsmittelkonzentration noch hoch genug, damit der gesamte Energieeintrag zur Verdampfung des Lösungsmittels genutzt werden kann, so dass die Produkttemperatur konstant bleibt. Damit wird in diesem Bereich die Effektivität des Kneters maximiert.

**[0024]** Unterhalb von 23% Lösungsmittel verlangsamt sich die Verdampfungsgeschwindigkeit drastisch. Dies kommt daher, weil an der Produktoberfläche nicht mehr genügend Lösungsmittel vorhanden ist und der Lösungsmittelnachschub aus dem Inneren gebremst ist. Damit verlangsamt sich die Trocknungsgeschwindigkeit erheblich. Der Beginn dieser Geschwindigkeitsabnahme ist durch einen scharfen Knick in der Trocknungskurve gekennzeichnet.

**[0025]** Erfindungsgemäss wird dieses Produktverhalten in dem Mischkneteter 1 mit guter Rückmischung ausgenutzt, indem die Konzentration des Lösungsmittels immer bei etwa 25% Cyclohexan gehalten wird. Dies erfolgt über eine Steuerung der Zulaufmenge an frischem Produkt und über eine Regulierung der Knetenergie mittels der Wellendrehzahl und dem Füllgrad.

## EP 1 127 609 B1

**[0026]** Als weiterer Vorteil konnte beobachtet werden, dass bei Einhaltung dieser Konzentration keine Schaumbildung auftritt, was zu einem besseren Wärmedurchgangskoeffizienten führt. Die verfahrensgemässe Fahrweise des Mischkneters 1 ist von grossem Einfluss auf den "Scale-up" des hier durchgeführten wärmeübergangsbestimmten Trocknungsabschnittes.

**[0027]** Die so eingedampfte Lösung wird mittels der Austragdoppelschnecke 6 aus dem Mischkneteter 1 kontinuierlich ausgetragen, gleichzeitig durch Scherung in der Schnecke aufgewärmt und in den Mischkneteter 2 eingeflasht. In diesem Mischkneteter 2 wird ein stoffübergangslimitierter Trocknungsabschnitt durchgeführt, bei dem im wesentlichen keine Oberflächenverdunstung mehr stattfindet. Die Verdunstungsstellen, deren Gesamtheit den sogenannten Trocknungsspiegel darstellt, ziehen sich mehr und mehr in das Gutsinnere zurück. Die Flüssigkeit muss diffundieren.

**[0028]** Für diesen Verfahrensabschnitt ist der Mischkneteter 2 auf Grund der Wellengeometrie und der Kinematik mit einer maximalen Oberflächenenerneuerung, Propfenströmung und guter Produkttemperatur-Kontrollmöglichkeit ausgestattet.

**[0029]** Das entgaste Elastomer wird am Schluss mit der zweiten Austragdoppelschnecke 4 aus dem Mischkneteter 2 ausgetragen. Das Elastomer beinhaltet noch einen Restlösungsmittelgehalt unter 1000 ppm.

Positionszahlenliste

1	Mischkneteter	34		67	
2	Mischkneteter	35		68	
3	Einlass	36		69	
4	Austragdoppelschnecke	37		70	
5	Einlass	38		71	
6	Austragdoppelschnecke	39		72	
7	Wellen	40		73	
8	Wellen	41		74	
9	Wellen	42		75	
10	Wellen	43		76	
11	Knetelemente	44		77	
12	Zuleitung	45		78	
13	Pumpe	46		79	
14	Wärmetauscher	47			
15	Druckhalteventil	48			
16	Gehäusemantel	49			
17	Brüdom	50			
18	Ableitung	51			
19	Kondensator	52			
20	Pumpe	53			
21	Welle	54			
22	Leitung	55			
23	Druckhalteventil	56			
24	Brüdom	57			
25	Ableitung	58			
26	Kondensator	59			
27	Pumpe	60			
28		61			
29		62			

(fortgesetzt)

30		63			
31		64			
32		65			
33		66			

## Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen thermischen Behandlung von zähviskosen Lösungsmittel enthaltenden Produkten, insbesondere Elastomeren und Thermoplasten, in Mischknetern (1, 2) mit zumindest einer mit Misch- bzw. Knetelementen (11) bestückten Rührwelle (7-10, 21), wobei in einem Mischkneteter (1) das Lösungsmittel durch Energieeintrag bestehend aus mechanischer Knetenergie und Wärmeübertragung über den Kontakt mit der Knetwärmeaustauschfläche bis nahe oberhalb der Einbruchstelle der Verdampfungsgeschwindigkeit verdampft wird und in das so voreingedampfte viskose Produktbett kontinuierlich neue niedrigviskose Produktlösung derart eingemischt wird, dass die Verdampfungsgeschwindigkeit oberhalb der Einbruchstelle bleibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Knetenergie durch Veränderung der Drehzahl und/oder des Füllgrades des Mischkneters (1) beeinflusst wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Produkt in dem Mischkneteter (1) kontinuierlich rückgemischt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Produkt kontinuierlich aus dem Mischkneteter (1) ausgetragen und in einen zweiten Mischkneteter (2) eingegeben wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Produkt beim Austragen aus dem Mischkneteter (1) aufgeheizt wird, bevor es in den Mischkneteter (2) gelangt.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Produkt in dem zweiten Mischkneteter (2) einer Pfropfenströmung unterworfen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Produkt in dem zweiten Mischkneteter (2) einer grossen Oberflächenenerneuerung sowie guter Produkttemperaturkontrolle unterworfen wird.
8. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Produkt eine ein Lösungsmittel enthaltende Elastomer-Lösung behandelt wird.

## Claims

1. Method for the continuous thermal treatment of viscous, solvent-containing products, more especially elastomers and thermoplastic materials, in mixing kneaders (1, 2) having at least one agitator shaft (7-10, 21) provided with mixing and/or kneading members (11), wherein the solvent is evaporated in a mixing kneader (1) by the introduction of energy, comprising mechanical kneading energy, and by the transmission of heat, through the contact with the heat-exchange face of the kneader, up to just above the surge point of the evaporation speed, and new low-viscous product solution is mixed continuously into the viscous product bed, thus previously evaporated, in such a manner that the evaporation speed remains above the surge point.
2. Method according to claim 1, **characterised in that** a kneading energy is influenced by changing the rotational speed and/or the degree of filling of the mixing kneader (1).
3. Method according to claim 1 or 2, **characterised in that** the product in the mixing kneader (1) is continuously and repeatedly mixed.
4. Method according to one of claims 1 to 3, **characterised in that** the product is continuously removed from the

mixing kneader (1) and is introduced into a second mixing kneader (2).

5 5. Method according to claim 4, **characterised in that** the product is heated-up during removal from the mixing kneader (1) before it passes into the mixing kneader (2).

6. Method according to claim 4 or 5, **characterised in that** the product in the second mixing kneader (2) is subjected to an air-pressure flow.

10 7. Method according to claim 6, **characterised in that** the product in the second mixing kneader (2) is subjected to a considerable surface renewal as well as to good product temperature control.

8. Method according to at least one of claims 1 to 7, **characterised in that** an elastomeric solution, containing a solvent, is treated as the product.

## 15 Revendications

20 1. Procédé pour le traitement thermique en continu de produits très visqueux contenant du solvant, en particulier d'élastomères et de thermoplastiques, dans des mélangeurs-pétrisseurs (1, 2) avec au moins un arbre d'agitation (7 à 10, 31) équipé d'éléments de mélange ou de pétrissage, dans un mélangeur-pétrisseur (1) étant évaporé le solvant par apport d'énergie composée d'énergie de pétrissage mécanique et de transfert de chaleur par le contact avec la surface d'échange de chaleur du pétrisseur jusqu'à peu près au-dessus du point de rupture de la vitesse d'évaporation et au lit de produit visqueux ainsi prééaporé étant mélangée en continu une nouvelle solution de produit peu visqueuse de sorte que la vitesse d'évaporation reste au-dessus du point de rupture.

25 2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par le fait qu'**une énergie de pétrissage est influencée par une variation du nombre de tours et/ou du degré de remplissage du mélangeur-pétrisseur (1).

30 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé par le fait que** le produit dans le mélangeur-pétrisseur (1) est rétomélangé en continu.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé par le fait que** le produit est sorti en continu du mélangeur-pétrisseur (1) et introduit dans un deuxième mélangeur-pétrisseur (2).

35 5. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé par le fait que** le produit est chauffé lors de la sortie du mélangeur-pétrisseur (1), avant qu'il n'arrive dans le mélangeur-pétrisseur (2).

40 6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, **caractérisé par le fait que** le produit est soumis, dans le deuxième mélangeur-pétrisseur (2), à un écoulement à bouchons.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé par le fait que** le produit est soumis, dans le deuxième mélangeur-pétrisseur (2), à un grand renouvellement de surface ainsi qu'à un contrôle de bonne température de produit.

45 8. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé par le fait que** comme produit est traitée une solution d'élastomère contenant un solvant.

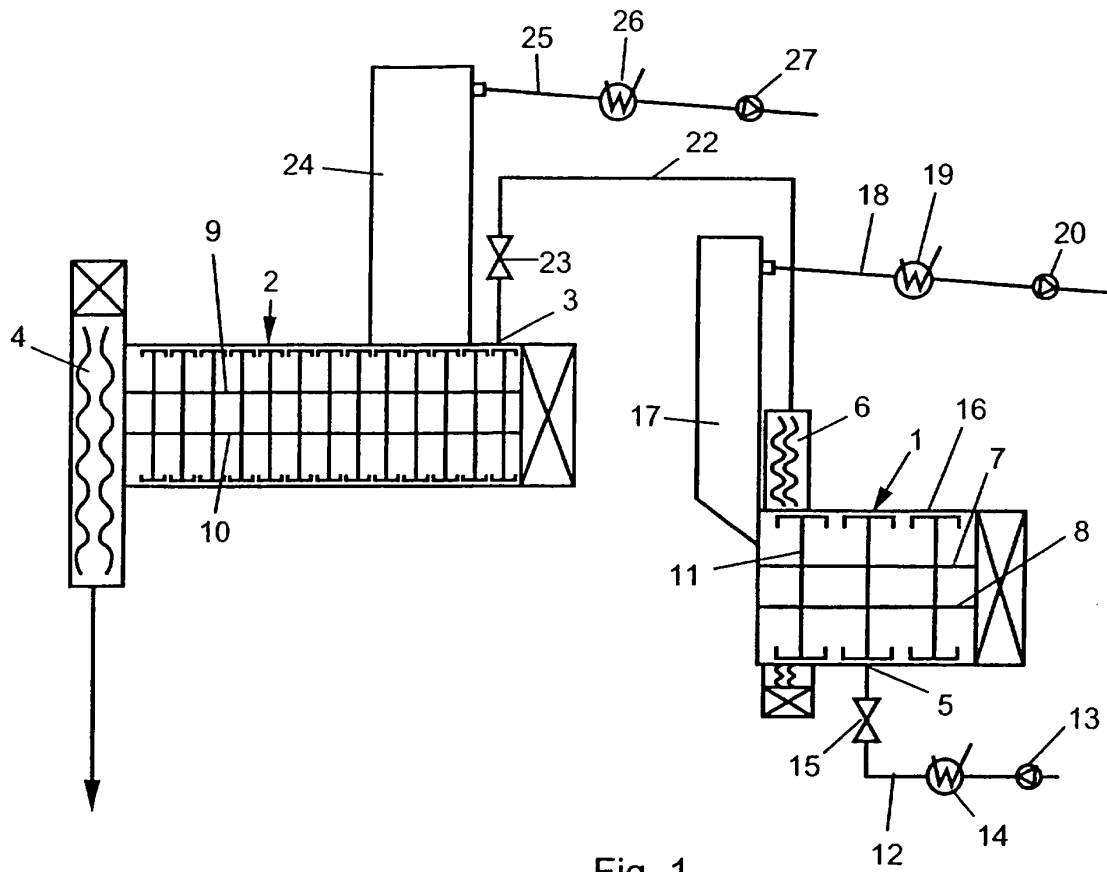


Fig. 1

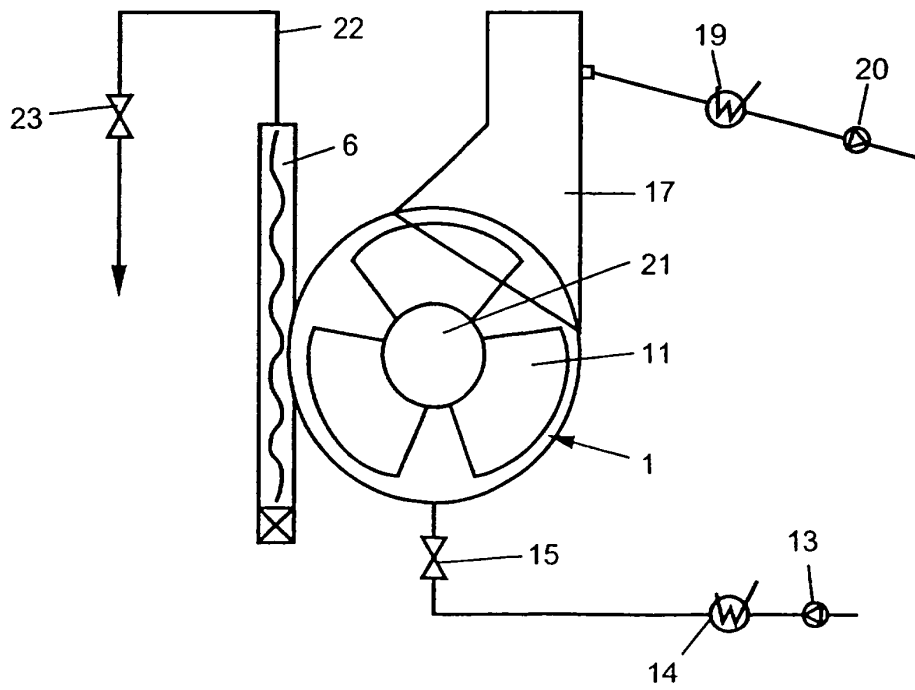


Fig. 2