

(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  
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/00771 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08J 3/14, (74) **Anwalt: KADOR & PARTNER**; Corneliusstrasse 15, 80469 München (DE).  
B02C 7/02 // C08L 1/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/04194 (81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
11. April 2001 (11.04.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 31 655.7 29. Juni 2000 (29.06.2000) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** **CELLCAT GMBH** [AT/AT]; Rifer Schlossallee 49, A-5400 Hallein (AT).

- (72) **Erfinder; und**  
(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** **BRANDNER, Alexander** [AT/AT]; Laerchenweg 24, A-4663 Laakirchen (AT). **OBBERKOFLE, Jörg** [AT/AT]; Rifer Schlossallee 49, A-5400 Hallein (AT). **SPEEDING, Jeff** [AT/AT]; Wald-burgergasse 52, A-5026 Salzburg (AT).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

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.

(54) **Title:** METHOD AND DEVICE FOR THE PRODUCTION OF CELLULOSE PARTICLES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON CELLULOSEPARTIKELN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for the production of cellulose particles by means of dispersing a cellulose solution in a precipitant, in addition to a device for carrying out said method. The method is characterised in that the cellulose solution is dispersed by the shear load produced with the aid of a refiner in the precipitant, and the cellulose is regenerated or precipitated in a dispersed form. The device is characterised in that it contains a disk refiner, which has axial boreholes in the stator disk and plate for the introduction of the precipitant. According to the invention, it is possible to produce fibrous cellulose particles having a defined average fibre length with excellent homogeneity fibre material.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosepartikeln durch Dispergieren einer Celluloselösung in einem Fällungsmittel, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Celluloselösung durch die mit Hilfe eines Refiners erzeugten Scherbelastung in einem Fällungsmittel dispergiert wird und die Cellulose in dispergierter Form regeneriert bzw. ausgefällt wird. Die Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß die einen Scheibenrefiner umfaßt, der zur Einführung des Fällungsmittels axiale Bohrungen durch die Statorscheibe- und -platte aufweist. Erfindungsgemäß lassen sich faserförmige Cellulosepartikel mit definierter mittlerer Faserlänge und hervorragender Homogenität des Fasermaterials herstellen.

WO 02/00771 A1

## Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Cellulosepartikeln

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosepartikeln durch Dispergieren einer Celluloselösung in einem Fällungsmittel, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren und eine Vorrichtung zur Durchführung desselben zur Herstellung von Cellulosepartikeln zu schaffen, mit denen faserförmige Cellulosepartikel (Fibride), die in verschiedener Weise modifiziert sein können, einfach und kostengünstig hergestellt werden können. Insbesondere soll die mittlere Faserlänge der hergestellten Fibride, speziell kleiner Fibride, einstellbar sein bei gleichzeitiger hoher Homogenität des hergestellten Fibridematerials. Außerdem soll auch die Umstellung von einer Faserlänge auf eine andere ohne großen Aufwand erfolgen können. Schließlich soll das Verfahren und die Vorrichtung die Verwendung einer Vielzahl von Ausgangs- und Zusatzstoffen zur Herstellung der Fibride erlauben.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß diese Aufgaben durch ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosepartikeln gelöst werden können, bei dem eine in einem Regenerierungs- bzw. Fällungsmittel dispergierte Celluloselösung unter der Scherbelastung, die von einem Refiner erzeugt wird, regeneriert bzw. ausgefällt wird.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosepartikeln durch Dispergieren einer Celluloselösung in einem Fällungsmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Lösung durch die mit Hilfe eines Refiners erzeugten Scherbelastung im Fällungsmittel dispergiert wird und die Cellulose in dispergierter Form regeneriert bzw. ausgefällt wird.

Durch ein solches Verfahren ist es möglich, faserförmige Cellulosepartikel (Cellulosefibrilde) mit genau definierter mittlerer Faserlänge herzustellen, ohne daß das Fasermaterial eine breite Verteilung an verschiedenen Faserlängen aufweist, d.h. das so hergestellte Fasermaterial besitzt hervorragende Homogenität.

Insbesondere wird durch das erfindungsgemäße Verfahren die Entstehung von groberem Cellulosematerial, wie zum Beispiel flächenartigen Gebilden, durch unerwünschte Agglomerierung von den in dispergierter Form ausgefallten Cellulosepartikeln nahezu vollständig verhindert. Die erfindungsgemäß hergestellten Cellulosefibrilde können daher ohne anschließende mechanische Zerkleinerung in der Papierindustrie zur Herstellung hochwertigen Papiermaterials verwendet werden. Darüberhinaus kann mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens durch die am Refiner stufenlos einstellbare Mahlpaltbreite ein weites Spektrum an gewünschten mittleren Faserlängen erhalten werden, wobei durch die Mahlpaltbreite auch die maximale mögliche Faserlänge vorgegeben ist.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden unter Refiner handelsübliche Maschinen zur Mahlung von Faserstoffen für die Papiererzeugung verstanden, wie sie in der Papierindustrie weit verbreitet sind. Solche Refiner dienen insbesondere zur mechanischen Zerfaserung (Fibrillierung) von Holz in Form von Hackschnitzeln zur Erzeugung von "Thermo Mechanical Pump" (TMP), zum Mahlen von Zellstoff in wässriger Suspension, wobei die Mahlung fibrillierend oder kürzend erfolgen kann, und zur Nachmahlung von TMP oder Holzschliff, um gegebenenfalls die erforderliche Schmierigkeit des Stoffes zu erhöhen.

Refiner sind zum Beispiel in L. Götsching et al., "Papierlexikon", Deutscher Betriebswirte Verlag 1999 auf Seite 22 bis 23 oder in J.P. Casey (Herausgeber), "Pulp and Paper", Verlag John Wiley 1980 auf Seite 223 bis 228 näher beschrieben. Für Refiner ist charakteristisch, daß sie mindestens einen Rotor und

einen Stator umfassen, die jeweils eine Zahnung aufweisen, wobei die Zahnungen des Rotors und Stators während der Rotation nicht ineinander greifen und die Breite des Spaltes zwischen Rotor und Stator (Mahlspalt) stufenlos und in einfacher Weise einstellbar ist. Üblicherweise wird bei den Refinern zwischen Kegel- und Scheibenrefinern unterschieden, je nach der Form ihres Rotors. Da solche handelsüblichen Refiner unter anderem für die Zerkleinerung von Holzhackschnitzeln, d.h. für sehr starke Belastungen ausgelegt sind, zeichnen sie sich für die Verwendung im Sinne der vorliegenden Erfindung durch einen sehr zuverlässigen Betrieb, sehr geringen Verschleiß und hohe Betriebssicherheit aus.

Vorzugsweise wird im erfindungsgemäßen Verfahren als Refiner ein Scheibenrefiner eingesetzt. Bei solchen Refinern sind Rotor und Stator jeweils als Scheibe ausgebildet, wobei auf diesen Scheiben Mahlsegmente (Mahlplatten) aus hochfestem Stahl aufgeschraubt sind, die verschiedene Profile (Refinergarnituren) aufweisen können. Scheibenrefiner weisen eine besonders hohe Durchsatzkapazität im herkömmlichen Betrieb auf.

Durch den Einsatz von Scheibenrefinern ist es möglich, das erfindungsgemäße Verfahren in besonders einfacher Weise zu realisieren, wodurch ein zuverlässiger und kostengünstiger Betrieb gewährleistet wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Fällungsmittel über axiale Bohrungen durch die Statorscheibe und -platte des Refiners in den Mahlspalt zwischen Rotor und Stator eingebracht. Dadurch wird die Cellulose erst in dem Bereich des Refiners ausgefällt, in dem die Dispersion aus Celluloselösung und Fällungsmittel einer hohen Scherbelastung ausgesetzt ist. Somit wird zum einen gewährleistet, daß die dispergierten Cellulosetröpfchen beim Ausfällen in stark elongierter Form, d.h. faserförmig vorliegen und zum anderen wird auch der Bildung von Cellulosepartikelagglomeraten entgegengewirkt.

Bevorzugterweise wird der Refiner bei einer Rotordrehzahl von 600 - 3600 min<sup>-1</sup> betrieben. Auf diese Weise wird eine ausreichend hohe Scherbelastung zur Dispergierung der Celluloselösung im Fällungsmittel bei gleichzeitig optimaler Betriebsweise des Refiners erreicht.

Weiter bevorzugt wird der Refiner bei einer Temperatur von 40° C bis 70° C betrieben. Dadurch wird eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit des Regenerierungsschrittes bei gleichzeitig geringem Beheizungsaufwand sichergestellt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das aus dem Refiner abgezogene Reaktionsgut noch weiter erhitzt. Auf diese Weise wird eine Beschleunigung der vollständigen Regenerierung der faserförmigen Cellulosepartikel erreicht.

Vorzugsweise wird der Celluloselösung vor der Dispergierung im Fällungsmittel Verdünnungswasser zugesetzt.

Erfindungsgemäß wird zur bevorzugten Durchführung des Herstellungsverfahrens eine Vorrichtung verwendet, die einen Scheibenrefiner umfaßt, wobei zur Einführung des Fällungsmittels axiale Bohrungen durch die Statorscheibe und -platte des Refiners vorgesehen sind. Zwischen der Rotor- und der Statorscheibe des Scheibenrefiners kann ein (Mahl-)spalt gewünschter Breite stufenlos in einfacher Weise eingestellt werden. Dadurch ist es möglich, die mittlere Länge der mit der Vorrichtung hergestellten Cellulosefibrille in gewünschter Weise gezielt zu variieren. Durch die Bohrungen in der Statorplatte des Scheibenrefiners zur Einführung des Fällungsmittels wird gewährleistet, daß der Kontakt zwischen Fällungsmittel und Celluloselösung, die über die zentrale Standardaufgabeöffnung des Refiners zugeführt wird, erst in dem Teil des Refiners erfolgt, in dem der Refiner eine starke Scherwirkung auf das Reaktionsgemisch ausübt. Dadurch ist sichergestellt, daß die Cellulose erst in

dispergierter, faserartiger Form vom Fällungsmittel ausgefällt und damit regeneriert wird.

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung unter Hinweis auf die beigefügte Zeichnung näher beschrieben.

Figur 1 zeigt eine Aufsicht auf einen Ausschnitt der mit der Zahnung versehenen Seite der Statorplatte (Refinergarnitur D2 C505 der Firma Andritz) des in einer bevorzugten Ausführungsform verwendeten Scheibenrefiners.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Celluloselösungen jeglicher Art geeignet. Die Herstellung der Celluloselösung kann in einem Mischorgan, zum Beispiel einem "Pump-Dispergator" erfolgen. Bei den Celluloselösungen unterscheidet man insbesondere zwischen Celluloselösungen, in denen die Cellulose chemisch umgesetzt wird, z.B. unter Bildung eines Xanthogenats, und Celluloselösungen in denen die Cellulose gelöst vorliegt. Beide Lösungsarten können im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Zur Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Celluloselösung können Cellulose bzw. Cellulosederivate, Zellstoff, Linters, MC, CMC, HEC, Celluloseacetat und/oder dessen Derivate, Cellulosexanthogenat, Cellulosecarbammat, sowie Chitinderivate verwendet werden.

Die Gewinnung der Cellulosefibrille aus diesen Lösungen erfolgt durch Regenerierung bzw. Ausfällung der Cellulose aus der Lösung mit Hilfe eines Fällungsmittels.

Als Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelsystem für die Cellulose bzw. Cellulosederivate können beispielsweise Wasser, Aceton, Aminoxid/Wasser, N-Methylmorpholin-N-Oxid/Wasser, wässrige Natronlauge, Cuoxam, Cuen, alkalisches Eisentartratsystem (EWNN), DMSO/Paraformaldehyd, LiCl mit N,N-

Dimethylacetamid, LiCl mit N-Methylpyrrolidon, LiCl mit DMSO, Trifluoressigsäure/Dichlormethan, Calciumthiocyanat/Wasser oder Ammoniak/Ammoniumthiocyanat eingesetzt werden.

Zur Regenerierung der Cellulosepartikel können als Fällungsmittel beispielsweise verdünnte Mineralsäuren, Alkohole, Aceton oder Wasser verwendet werden. Besonders bevorzugt sind dabei die Fällungsmittel verdünnte Schwefelsäure, sowie ein Gemisch aus Wasser und Lösungsmittel.

Die Auswahl des zur Fällung der Cellulose geeigneten Fällungsmittels richtet sich jeweils nach der Natur der Celluloselösung und kann vom Fachmann routinemäßig durchgeführt werden. So wird zum Beispiel bei Einsatz von Cellulosexanthogenat oder Cellulosecarbamat in wässriger Natronlauge als Celluloselösung zur Fällung der Cellulose bevorzugterweise verdünnte Schwefelsäure verwendet. Bei wässrigen Celluloselösungs-Systemen können Nichtlösungsmittel wie Alkohole oder Aceton als Fällungsmittel eingesetzt werden.

Um die Eigenschaften der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Cellulosefibride in gewünschter Weise zu variieren, können der Celluloselösung noch Zusatzstoffe wie beispielsweise Kationisierungsmittel, Anionisierungsmittel, Anti-Bakterizide, Füllstoffe u.ä. zugesetzt werden.

Zur Herstellung von kationisierten Cellulosefibride wird die Celluloselösung mit einem Kationisierungsmittel versetzt. Vorzugsweise geschieht dies, nachdem die Cellulose bereits vollständig in gelöster Form vorliegt. Als Kationisierungsmittel können beispielsweise Aluminiumsalze wie Polyaluminiumchlorid, das auch teilweise hydrolysiert sein kann, oder Natriumaluminat eingesetzt werden. Ferner können kationische Polyelektrolyte wie Polydialkyl-diallyl-ammonium-Salze, insbesondere Polydialkyl-diallyl-ammoniumchlorid, Dicyandiamid, Dicyandiamidkondensat, Polyamide, Polyimide, wie Polyethylenimin oder Ionene

verwendet werden. Weiterhin können als Kationisierungsmittel auch reaktive Monomere, wie beispielsweise primäre, sekundäre und tertiäre Amine, sowie quarternäre Ammoniumbasen mit jeweils wenigstens einem mit einer Hydroxylgruppe der Cellulose umsetzbaren Rest eingesetzt werden.

Der gegebenenfalls mit Kationisierungsmittel oder anderen Zusatzstoffen versetzten Celluloselösung kann vor der Aufgabe auf den Refiner noch Verdünnungswasser zugegeben werden.

Die Celluloselösung bzw. verdünnte Celluloselösung wird über die zentrale Standardaufgabeöffnung des Refiners aufgegeben, gegebenenfalls nach vorherigem Aufheizen auf eine gewünschte Temperatur.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren in der bevorzugten Ausführungsform unter Verwendung eines Scheibenrefiners weiterbeschrieben, ohne daß der Schutz der vorliegenden Erfindung auf diese Ausführungsform beschränkt sein soll.

Ein Scheibenrefiner umfaßt eine Stator- und eine Rotorscheibe, auf denen jeweils eine Stator- bzw. Rotorplatte angebracht sind. Figur 1 zeigt eine solche Statorplatte (1). Zur Anbringung auf den Scheiben sind in den Platten Bohrungen (2) vorgesehen. Die Platten weisen von innen nach außen feiner werdende Profile auf. Der im Ausführungsbeispiel verwendete Plattentyp weist beispielsweise drei Profilarten auf. Das innerste Profil (3) besitzt eine relativ große Profiltiefe und wenige, grobe Stege. Im mittleren Profil (4) ist die Profiltiefe deutlich geringer und die Stege sind feiner. Im äußeren Profil (5) ist die Tiefe nochmals geringer und die Stege sind noch feiner.

Die zentrale Standardaufgabeöffnung des Scheibenrefiners befindet sich in der Mitte der Statorscheibe. Durch die Rotation der Rotorscheibe wird die

aufgegebene Flüssigkeit aufgrund der auftretenden Fliehkräfte durch den Mahlpalt zum äußeren Rand der Refinerplatten (6) hin bewegt.

Zur Aufgabe des Fällungsmittels sind durch die Statorscheibe und -platte (1) des Refiners axiale Bohrungen (7) in der Weise angebracht, daß die Aufgabe des Fällungsmittels erst kurz vor dem Bereich des feinen äußeren Profils (5) der Stator- bzw. Rotorplatte erfolgt, in dem die höchste Scherbelastung in der aufgegebenen Mischung durch den Refiner erzeugt wird. Soll bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden, kann das Fällungsmittel vorgeheizt werden.

Die Aufgabebohrungen (7) weisen zweckmäßigerweise alle denselben radialen Abstand vom Zentrum der Statorplatte auf, sie liegen also auf einem Kreis. Die Anzahl der Bohrungen (7) richtet sich zum einen nach dem Durchmesser des Kreises, auf dem sie angeordnet sind, und zum anderen nach dem zum Einsatz kommenden Fällungsmittel. Es muß sichergestellt sein, daß die Bohrungen (7) auf dem Kreis so dicht aufeinanderfolgen, daß die Celluloselösung auf der gesamten Fläche der Platten mit dem Fällungsmittel in Berührung kommt. Die Anzahl der Bohrungen (7) ist damit ebenfalls abhängig von der Umfangsgeschwindigkeit der rotierenden Platte, d.h. der Drehzahl bei der der Refiner betrieben wird, da durch eine Erhöhung der Umfangsgeschwindigkeit auch die auftretenden Fliehkräfte erhöht werden.

Der Durchmesser der Bohrungen richtet sich nach dem zur Aufgabe des Fällungsmittels notwendigen Druck, der durch den vom Refiner erzeugten Druck der Celluloselösung abhängig ist. Im allgemeinen ergibt sich ein Refinerdruck von etwa 3-4 bar, so daß der Durchmesser der Bohrungen so klein gewählt werden muß, daß der Druck des Fällungsmittels hoch genug ist, um ein Zurückdrücken der Fällungsmittelflüssigkeit bzw. der Celluloselösung in die Aufgabebohrungen (7) zu vermeiden.

Durch die Rotation der Rotorplatte wird das Fällungsmittel zusammen mit der Celluloselösung zum Rand der Platten (6) des Refiners hin bewegt. Durch die Aufgabe des Fällungsmittels entsteht eine Dispersion von Tröpfchen der Celluloselösung im Fällungsmittel. Dabei kommt es durch das feine Profil (5) der Refinerplatten im Bereich nach der Aufgabe des Fällungsmittels zu einer starken Scherbelastung der Dispersionströpfchen der Celluloselösung und damit zur Ausbildung von elongierten, faserförmigen Lösungströpfchen.

Durch die Umgebung der Tröpfchen mit Fällungsmittel wird die Cellulose an der äußeren Oberfläche der faserförmigen Tröpfchen regeneriert, d.h. es bildet sich eine sogenannte Regenerathaut an der Oberfläche der dispergierten Tröpfchen. Nach der Bildung der Regenerathaut ist zum einen kein Verkleben der einzelnen Cellulosefibrille mehr möglich und zum anderen können die Cellulosetröpfchen selbst bei Wegfall der Scherbelastung nicht mehr in eine Kugelform kontrahieren.

Die Bildung der Regenerathaut ist nach etwa 0.1 s Reaktionsdauer bereits abgeschlossen. Zweckmäßigerweise wird daher die Verweilzeit der Dispersion aus Celluloselösung und Fällungsmittel über den Durchsatz an Produkt auf etwa diesen Zeitraum eingestellt.

Durch entsprechende Auswahl der Refinerplatten und die Voreinstellung der Mahlpaltbreite zwischen Rotor- und Statorplatte des Refiners ist die mittlere Teilchenlänge der Cellulosefibrille genau vorherbestimmt. Auch die maximale Teilchenlänge ist durch die Mahlpaltbreite vorgegeben.

Die Dispersion aus mit Regenerathaut überzogenen faserförmigen Cellulosetröpfchen und Fällungsmittel wird nachdem sie den Außenumfang der Refinerscheiben erreicht hat vom Refiner abgezogen. Anschließend kann die Dispersion noch weiter erhitzt werden, um die Reaktionsgeschwindigkeit des Durchregenerierens der Cellulosetröpfchen zu beschleunigen.

Die vollständig regenerierten Cellulosefibride können anschließend erforderlichenfalls entgast, gewaschen und entwässert werden. Dies kann über einen Bandfilter, einen Dekanter oder eine Doppelsiebpresse erfolgen. Die Cellulosefibride fallen als Kuchen oder Vlies mit einem Trockengehalt von etwa 25% an.

Im folgenden wird ein Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung beschrieben.

**Beispiel:**

Im vorliegenden Beispiel wurden in mehreren Ansätzen kationisierte Cellulosefibride hergestellt. Als Refiner wurde jeweils der Drucklaborrefiner 12-CP der Firma Andritz benutzt. Bei diesem Refiner handelt es sich um einen Scheibenrefiner mit einer Stator- und einer Rotorscheibe, wobei diese Scheiben mit Platten versehen waren, die das Plattenmuster (Refinergarnitur) D2C505 aufweisen (siehe Figur 1). Der verwendete Refinertyp ist für eine maximale Antriebsleistung von 55 kW geeignet. Die maximale Drehzahl beträgt  $3600 \text{ min}^{-1}$ .

Als Celluloselösung wurde eine Lösung von Cellulosexanthogenat in wäßriger Natronlauge mit einem Überschuß von 5% NaOH eingesetzt ("Viskoselösung"). Vor der Aufgabe auf den Refiner wurden zur Herstellung der mit Kationisierungsmittel versetzten Celluloselösung zunächst jeweils auf  $1 \text{ m}^3$  Celluloselösung mit 8,6% Cellulosegehalt über pulsationsarme Dosierpumpen 158,6 l/h Kationisierungsmittel Cartafix DPR, Clariant (20% Aktivsubstanzgehalt), und die in Tabelle 1 für den jeweiligen Versuch angegebene Menge Verdünnungswasser über konzentrische Zuführdüsen einem Dispax- Reaktor DR3/6 2465 von IKA zugeführt.

Dabei wurden das Kationisierungsmittel und das Verdünnungswasser gemeinsam mit einer zentralen Einspritzdüse und die Viskoselösung über ein konzentrisch

über dieser Einspritzdüse angeordnetes Rohr eingebracht. Die auf diese Weise homogenisierte Lösung von Cellulose und Kationisierungsmittel wurde über die zentrale Standardaufgabeöffnung des Scheibenrefiners aufgegeben.

Als Fällungsmittel wurde verdünnte Schwefelsäure in der in Tabelle 1 angegebenen Menge und Konzentration eingesetzt. Zur Aufgabe des Fällungsmittels waren durch die Statorscheibe und -platte (1) des Refiners bei einem Plattendurchmesser von 300 mm drei axiale Aufgabebohrungen (7) im Abstand von jeweils  $120^\circ$  auf einem Kreisumfang im radialen Abstand von 105 mm vom Mittelpunkt der Scheibe im Bereich vor dem feinen Profil (5) angebracht.

Die mit Kationisierungsmittel versehene Celluloselösung, sowie das Fällungsmittel wurden vor der Aufgabe auf den Refiner jeweils auf eine Temperatur von  $40^\circ\text{C}$  vorgeheizt.

Das eingesetzte Fällungsmittel wurde durch die Bohrungen (7) auf den Refiner aufgegeben. In Tabelle 1 sind die Qualitätsdaten der Cellulosefibrille aufgelistet, die mit dieser Versuchsordnung bei unterschiedlichen Prozeßvariablen durchgeführten Ansätzen erhalten wurden.

Die in Tabelle 1 angegebenen Vol %- Werte des Anteils an Verdünnungswasser bzw. Säureanteils beziehen sich jeweils auf den Wert 100 Vol % für die eingesetzte Celluloselösung. Die angegebene Mahlsplattweite bezieht sich auf die am Refiner eingestellte Spaltweite. Bei den in den Ansätzen verwendeten Prozeßbedingungen ist die Druckbelastung im Refinerspalt so hoch, daß selbst bei eingestellten negativen Spaltweiten tatsächlich positive Werte erhalten werden. Der Mahlgrad würde nach der Ö-Norm A-1118 bestimmt, die weitgehend mit den Normen DIN ISO 5267-1 und ISO 5267-1 übereinstimmt.

Die in Tabelle 1 aufgelisteten Versuche zeigen deutlich, daß die mittlere Faserlänge durch die Einstellung der Mahlpaltbreite des Refiners sowie des Säureanteils/Konzentration und der Refinerdrehzahl in der erwünschten Weise einstellbar ist. Des weiteren zeigen die Versuche, daß nicht eine breite Verteilungskurve an verschiedenen Faserlängen erhalten wird, sondern ein ganz überwiegender Anteil an gewünschten Kurzfasern erhalten wird.

Tabelle 1

	Prozessvariable						Qualitätsdaten der Cellulosefibrille				
	Verdünnungs- wasseranteil in Vol%	Säureanteil in Vol%	Säurekonzen- tration in Gew. %	Refinerdrehzahl in U/min	Mahlspaltweite in µm	Mahlgrad ° SR	Splitter nach Pulmac in %	Langfaser %	Mittel %	Kurz %	durchschnittliche Faserlänge in mm
Ansatz 1	0	140	7,8	1400	0	76	0,02	4	9,3	86,7	0,29
Ansatz 2	80	140	7,8	1400	-340	78	0,01	3,8	1,1	95,1	0,24
Ansatz 3	46	50	20,6	1400	-340	78	0,05	3,4	6,8	89,8	0,26
Ansatz 4	0	50	20,6	1400	-340	74	0,15	4,2	10,1	85,6	0,30
Ansatz 5	0	50	20,6	1400	0	71	0,08	4,6	16	79,3	0,34
Ansatz 6	0	120	8,5	2800	20	60	0,19	4,7	22,3	73	0,37
Ansatz 7	80	140	7,8	2800	0	79	0,03	3,9	5,4	90,7	0,27

## Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Cellulosepartikeln durch Dispergieren einer Celluloselösung in einem Fällungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung durch die mit Hilfe eines Refiners erzeugten Scherbelastung im Fällungsmittel dispergiert wird und die Cellulose in dispergierter Form regeneriert bzw. ausgefällt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Refiner ein Scheibenrefiner eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Fällungsmittel über axiale Bohrungen (7) durch die Statorscheibe und -platte (1) in den Spalt zwischen Rotor und Stator gebracht wird.
4. Verfahren nach Ansprüchen 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Refiner bei einer Rotordrehzahl von 600 bis 3600 min<sup>-1</sup> betrieben wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Refiner bei 40° C bis 70° C betrieben wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das aus dem Refiner abgezogene Reaktionsgut weiter erhitzt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösung vor der Dispergierung Verdünnungswasser zugesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Celluloselösung mit einem Kationisierungsmittel versetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Kationisierungsmittel Aluminiumsalze, kationische Polyelektrolyte oder reaktive Monomere eingesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Celluloselösung aus Cellulose bzw. Cellulosederivaten, Zellstoff, Linters, MC, HEC, Celluloseacetat und/oder dessen Derivaten, sowie Chitinderivaten hergestellt wurde.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Wasser, Aceton, Aminoxid/Wasser, N-Methylmorpholin-N-Oxid/, wässrige Natronlauge, Cuoxam, Cuen, alkalisches Eisentartratsystem (EWNN), DMSO/Paraformaldehyd, LiCl mit N,N-Dimethylacetamid, LiCl mit N-Methylpyrrolidon, LiCl mit DMSO, Trifluoressigsäure/Dichlormethan, Calciumthiocyanat/Wasser oder Ammoniak/Ammonthiocyanat eingesetzt wird.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Fällungsmittel verdünnte Mineralsäuren, Alkohole, Aceton oder Wasser umfaßt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Fällungsmittel verdünnte Schwefelsäure eingesetzt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Fällungsmittel ein Gemisch aus Wasser und Lösungsmittel eingesetzt wird.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulosepartikel erforderlichenfalls entgast und unter Verwendung eines Bandfilters, eines Dekanters oder einer Doppelsiebpresse gewaschen und entwässert werden.
16. Vorrichtung zur Herstellung von Cellulosepartikeln, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Scheibenrefiner umfaßt, der zur Einführung des Fällungsmittels axiale Bohrungen (7) durch die Statorscheibe und platte (1) aufweist.

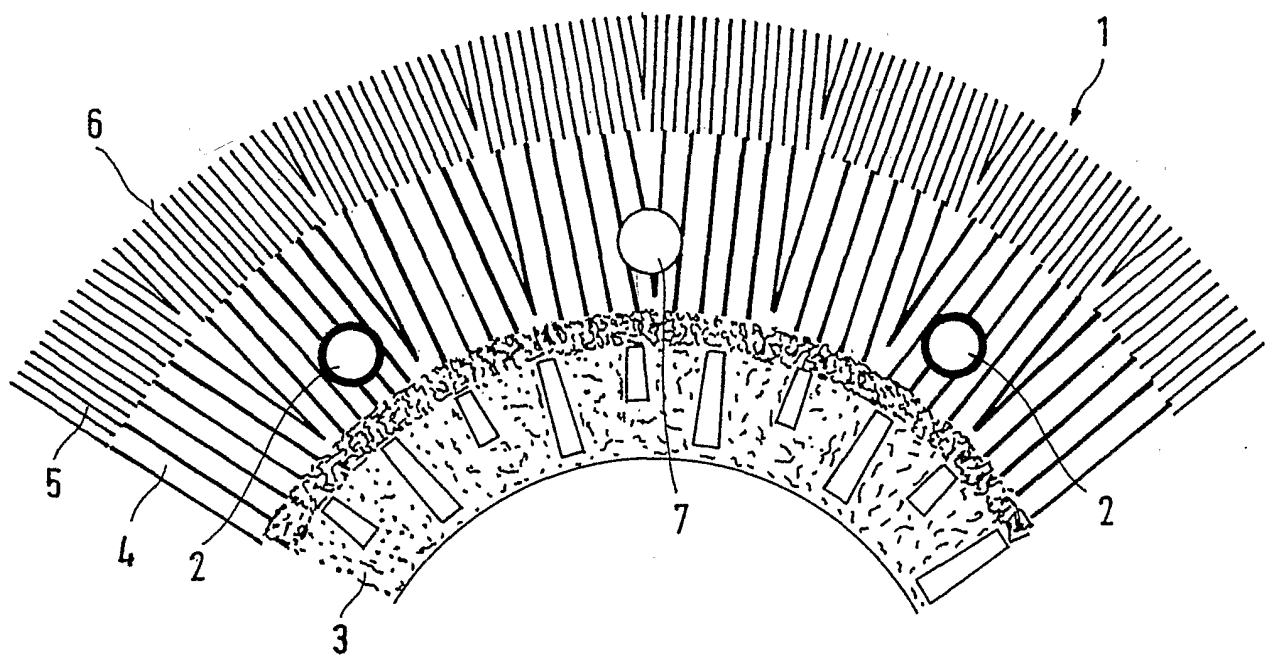


FIG.1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 In No  
 PCT/EP 01/04194

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08J3/14 B02C7/02 //C08L1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 B02C C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 905 144 A (CELLCAT GMBH) 31 March 1999 (1999-03-31) page 1, line 25 -page 3, line 25; claims; examples	1,5,7-15
X	US 2 518 133 A (H. FOX) 8 August 1950 (1950-08-08) column 1, line 55 -column 2, line 26 column 2, line 47 - line 51	1,10-12
A	EP 0 824 106 A (LENZING AKTIENGESELLSCHAFT) 18 February 1998 (1998-02-18) abstract; figure 2	1-16

 Further documents are listed in the continuation of box C.

 Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 October 2001

Date of mailing of the international search report

17/10/2001

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mazet, J-F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No <b>PCT/EP 01/04194</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 905144	A	31-03-1999	DE 19742165 A1 CA 2247731 A1 EP 0905144 A1 US 6174358 B1	01-04-1999 24-03-1999 31-03-1999 16-01-2001
US 2518133	A	08-08-1950	NONE	
EP 824106	A	18-02-1998	EP 0824106 A2	18-02-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

II Aktenzeichen  
PCT/EP 01/04194

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08J3/14 B02C7/02 //C08L1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 B02C C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 905 144 A (CELLCAT GMBH) 31. März 1999 (1999-03-31) Seite 1, Zeile 25 -Seite 3, Zeile 25; Ansprüche; Beispiele ----	1,5,7-15
X	US 2 518 133 A (H. FOX) 8. August 1950 (1950-08-08) Spalte 1, Zeile 55 -Spalte 2, Zeile 26 Spalte 2, Zeile 47 - Zeile 51 ----	1,10-12
A	EP 0 824 106 A (LENZING AKTIENGESELLSCHAFT) 18. Februar 1998 (1998-02-18) Zusammenfassung; Abbildung 2 -----	1-16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Oktober 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/10/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mazet, J-F

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. Aktenzeichen

PCT/EP 01/04194

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 905144	A	31-03-1999	DE 19742165 A1
			01-04-1999
			CA 2247731 A1
			24-03-1999
			EP 0905144 A1
			31-03-1999
			US 6174358 B1
			16-01-2001
US 2518133	A	08-08-1950	KEINE
EP 824106	A	18-02-1998	EP 0824106 A2
			18-02-1998