



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

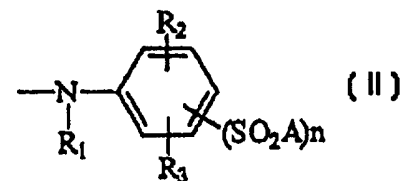
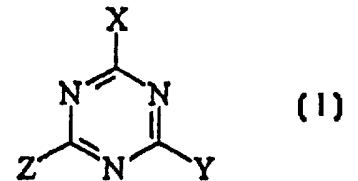
<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : D06M 13/358, D06P 1/00</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/49856</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. Dezember 1997 (31.12.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT97/00132</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 19. Juni 1997 (19.06.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: A 1107/96 21. Juni 1996 (21.06.96) AT</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LENZING AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Werkstrasse 2, A-4860 Lenzing (AT).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EIBL, Markus [AT/AT]; Bahnhofstrasse 38, A-4840 Vöcklabruck (AT).</p> <p>(74) Anwälte: SCHWARZ, Albin usw.; Wipplingerstrasse 32/22, A-1010 Wien (AT).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	

(54) Title: **PROCESS FOR TREATING CELLULOSE FIBRES AND STRUCTURES MADE OF THOSE FIBRES**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON CELLULOSEFASERN UND VON GEBILDEN AUS DIESEN FASERN**

(57) Abstract

A process for treating cellulose fibres of the lyocell type, by which the fibres are brought into contact with a textile auxiliary agent, is characterised in that a compound having the general formula (I) or its alkaline salt is used as textile auxiliary agent. In the formula, X stands for halogen, alkoxy with 1-4 carbon atoms, amino, alkylamino with 1-4 carbon atoms, hydroxysulphonyl or 1-nicotinyl; Y has the general formula (II), in which n equals 1 or 2; R¹ stands for hydrogen, alkyl with 1-4 carbon atoms or phenyl; R² and R³ stand for hydrogen, hydroxysulphonyl, hydroxyl, halogen, alkyl with 1-4 carbon atoms or carboxyl; A stands for vinyl or -C₂H₄B, in which B is a group that can be split under alkaline conditions; and Z is equal to Y or X.



(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Behandlung von Cellulosefasern der Gattung Lyocell, bei welchem die Fasern mit einem Textilhilfsmittel in Kontakt gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß als Textilhilfsmittel eine Verbindung mit der allgemeinen Formel (I) bzw. ihr Alkalisalz eingesetzt wird, wobei X Halogen, Alkoxy mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Amino, Alkylamino mit 1-4 Kohlenstoffatomen oder 1-Nicotinyl ist; Y die allgemeine Formel (II) besitzt, worin n die Zahl 1 oder 2 ist; R¹ Wasserstoff, Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist; R² und R³ Wasserstoff, Hydroxysulfonyl, Hydroxyl, Halogen, Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen oder Carboxyl sind; A Vinyl oder -C₂H₄B ist, worin B eine unter alkalischen Bedingungen abspaltbare Gruppe ist; und Z gleich Y oder X ist.

1-4 Kohlenstoffatomen, Hydroxysulfonyl, Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen oder Carboxyl sind; A Vinyl oder -C₂H₄B ist, worin B eine unter alkalischen Bedingungen abspaltbare Gruppe ist; und Z gleich Y oder X ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Behandlung von Cellulosefasern und von Gebilden aus diesen Fasern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Cellulosefasern und von Gebilden aus diesen Cellulosefasern, bei welchem Verfahren die Fasern bzw. die Fasergebilde mit einem Textilhilfsmittel in Kontakt gebracht werden, um den Fasern verbesserte Eigenschaften zu verleihen. Die Erfindung betrifft ferner neue Fasergebilde, wie z.B. Garne und textile Flächen, die nach diesem Verfahren erhältlich sind.

Als Alternative zum Viskoseverfahren wurden in den letzten Jahren eine Reihe von Verfahren beschrieben, bei denen Cellulose ohne Bildung eines Derivats in einem organischen Lösungsmittel, einer Kombination eines organischen Lösungsmittels mit einem anorganischen Salz oder in wässrigen Salzlösungen gelöst wird. Cellulosefasern, die aus solchen Lösungen hergestellt werden, erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardisation of man made Fibres) den Gattungsnamen Lyocell. Als Lyocell wird von der BISFA eine Cellulosefaser definiert, die durch ein Spinnverfahren aus einem organischen Lösungsmittel erhalten wird. Unter "organisches Lösungsmittel" wird von der BISFA ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden. "Lösungsmittelspinnen" soll Auflösen und Spinnen ohne Derivatisierung bedeuten.

Bis heute hat sich jedoch nur ein einziges Verfahren zur Herstellung einer Cellulosefaser der Gattung Lyocell bis zur industriellen Realisierung durchgesetzt. Bei diesem Verfahren wird als Lösungsmittel ein tertiäres Aminoxid, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO), verwendet. Ein solches Verfahren ist z.B. in der US-A - 4,246,221 beschrieben und liefert Fasern, die sich durch eine hohe Festigkeit, einen hohen Naßmodul und durch eine hohe Schlingenfestigkeit auszeichnen.

Die Brauchbarkeit von Flächengebilden, z.B. Geweben, hergestellt aus den genannten Fasern, wird jedoch durch die ausgeprägte

Neigung dieser Fasern, im nassen Zustand zu fibrillieren, stark eingeschränkt. Unter Fibrillierung wird das Aufbrechen der nassen Faser in Längsrichtung bei mechanischer Beanspruchung im nassen Zustand verstanden, wodurch die Faser ein haariges, pelziges Aussehen erhält. Ein aus diesen Fasern hergestelltes und gefärbtes Gewebe verliert im Laufe einiger Wäschen stark an Farbtintensität. Dazu kommt noch, daß sich an Scheuer- und Knitterkanten helle Streifen ausbilden. Als Ursache für die Fibrillierung wird angenommen, daß die Faser aus in Faserrichtung angeordneten Fibrillen besteht, zwischen denen nur in geringem Ausmaß eine Quervernetzung vorhanden ist.

Ferner kann es auch bei der Färbung der Fasern in Strangform zur Streifenbildung kommen. In textilen Flächen kann es durch Reibung im Trockenen zur Bildung von Knötchen kommen, welche Eigenschaft als "Pilling" bekannt ist.

Die WO 92/07124 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Faser mit verringerter Fibrillierneigung, gemäß dem die frisch gesponnene, also noch nicht getrocknete Faser mit einem kationischen Polymer behandelt wird. Als derartiges Polymer wird ein Polymer mit Imidazol- und Azetidin-Gruppen genannt. Zusätzlich kann noch eine Behandlung mit einem emulgierbaren Polymer, wie z.B. Polyethylen oder Polyvinylacetat, oder auch eine Vernetzung mit Glyoxal erfolgen.

In einem bei der CELLUCON-Konferenz 1993 in Lund, Schweden, von S. Mortimer gehaltenen Vortrag wurde erwähnt, daß die Fibrillierneigung mit zunehmender Verstreckung ansteigt.

EP-A - 0 538 977 und die WO 94/09191 beschreiben ein Verfahren der eingangs erwähnten Art, bei welchem Fasern der Gattung Lyocell zur Verringerung der Fibrillierneigung mit einem Textilhilfsmittel in Kontakt gebracht werden.

Die WO 94/24343 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern mit verringerter Fibrillierneigung, bei welchem

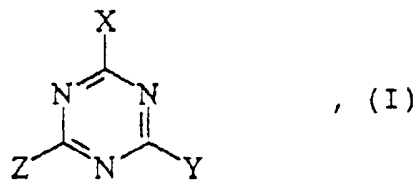
Verfahren eine Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid zu Fasern versponnen und die frisch gesponnenen Fasern mit einem Textilhilfsmittel, das mindestens zwei reaktive Gruppen trägt, in Kontakt gebracht und mit einem wässrigen Puffer gewaschen werden, wobei als Textilhilfsmittel nicht Glyoxal eingesetzt wird. Gemäß diesem vorbekannten Verfahren werden die frisch gesponnenen Fasern mit dem Textilhilfsmittel am besten in einem alkalischen Milieu in Kontakt gebracht.

Es ist ferner bekannt, daß Fasergebilde aus Fasern der Gattung Lyocell mit Methylolverbindungen vernetzt werden können, um waschstabile Gewebe und Gestricke herzustellen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß es nicht möglich ist, bei Verwendung dieser Verbindungen die Bildung von Scheuerkanten bei der Färbung zu verhindern. Dazu müßte die Vernetzung vor der Färbung oder zumindest während der Färbung erfolgen. Methylolverbindungen und auch die anderen klassischen Hochveredelungsmittel sind dazu jedoch kaum geeignet. Ein weiterer Nachteil der Methylolverbindungen ist die Bildung von Formaldehyd, die zu einer Belastung am Arbeitsplatz führt.

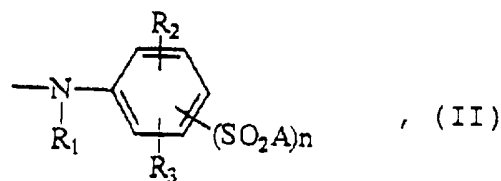
Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Behandlung von Cellulosefasern der Gattung Lyocell und von Gebilden aus diesen Fasern zu Verfügung zu stellen, das auf einfache Weise durchgeführt werden kann und das ermöglicht, daß die behandelten Fasern eine verringerte Fibrillierneigung bzw. behandelte Fasergebilde oder behandelte Fasern enthaltende Fasergebilde verbesserte Scheuer- und Pillingwerte aufweisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung von Cellulosefasern, bei welchem die Fasern mit einem Textilhilfsmittel in Kontakt gebracht werden, ist dadurch gekennzeichnet, daß als Textilhilfsmittel eine Verbindung mit der allgemeinen Formel

4



bzw. ihr Alkalisalz eingesetzt wird, wobei X Halogen, Alkoxy mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Amino, Alkylamino mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Hydroxysulfonyl, oder 1-Nicotinyl ist; Y die allgemeine Formel

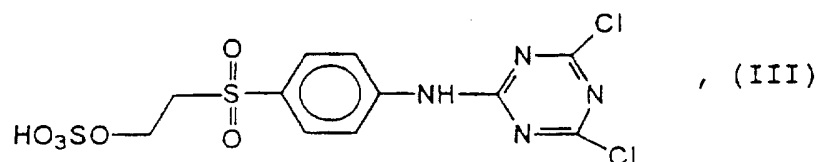


besitzt, worin n die Zahl 1 oder 2 ist; R¹ Wasserstoff, Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist; R² und R³ Wasserstoff, Hydroxysulfonyl, Hydroxyl, Halogen, Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen oder Carboxyl sind; A Vinyl oder -C₂H₄B ist, worin B eine unter alkalischen Bedingungen abspaltbare Gruppe ist; und Z gleich Y oder X ist.

Die Herstellung der oben genannten Verbindungen ist aus der DE-OS 37 40 650 und aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Vol. A22, S. 652-654 sowie aus Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Vol. 20, S. 114-117 bekannt. Einige der Verbindungen werden in der DE-OS 37 40 650 als faserreaktive, nicht-chromophore Amine beschrieben.

Eine zweckmäßige Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß Fasern der Gattung Lyocell mit dem erfindungsgemäß verwendeten Textilhilfsmittel in einem alkalischen Milieu in Kontakt gebracht werden. In alkalischem Milieu wirkende Vernetzer können während der Reaktivfärbung eingesetzt werden.

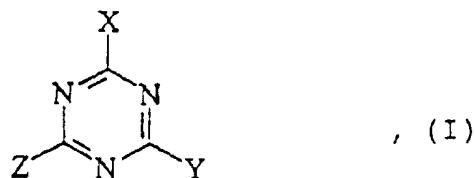
Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß als Textilhilfsmittel die Verbindung



bzw. ihr Alkalisalz eingesetzt wird. Eine Herstellung dieser Verbindung ist aus Beispiel 9 der DE-OS - 37 40 650 bekannt.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, daß die Fasern in ungefärbtem Zustand eingesetzt werden, oder daß die Behandlung durchgeführt wird, wobei die Fasern gleichzeitig gefärbt werden, oder daß die Fasern als Fasergebilde vorliegen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung einer Verbindung der allgemeinen Formel



wobei X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, bzw. ihres Alkalisalzes, als Textilhilfsmittel zur Behandlung von Fasern der Gattung Lyocell oder zur Behandlung von Gebilden aus Fasern der Gattung Lyocell, wobei als Fasergebilde am besten ein Garn oder eine textile Fläche eingesetzt wird. Als textile Fläche eignen sich insbesondere ein Gewebe, ein Gestricke oder ein Gewirke.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der obigen Verbindung der allgemeinen Formel (I) zur Verbesserung des

Pillingverhaltens, zur Verringerung der Pillsbildung und zur Verbesserung des Weißscheuerverhaltens der textilen Fläche.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiters Fasern der Gattung Lyocell, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind, bzw. Garne und Fasergebilde, die diese Fasern enthalten.

Die erfindungsgemäße Behandlung mit den oben genannten Verbindungen kann vor, während oder nach der Färbung und an der Faser, dem Garn und am Fasergebilde vorgenommen werden. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung, bei welcher die obige Verbindung der Formel (III) eingesetzt wird, wird mit den folgenden Beispielen noch näher erläutert. Alle %-Angaben sind als Masse% zu verstehen.

1) Herstellung der Cellulosefasern

Gemäß dem in der EP-A - 0 356 419 und der WO 93/19230 beschriebenen Verfahren wurden Cellulosefasern der Gattung Lyocell hergestellt. Diese Fasern wurden in bekannter Weise zu einem Textil weiterverarbeitet. Die Behandlung der Fasern wird mit der Verbindung der Formel (III) vorgenommen. Diese Verbindung wird im folgenden als "Substanz I" bezeichnet.

2) Allgemeine Färbevorschrift

Das Textil wird bei einem Flottenverhältnis von 1:20 mit 6% Reaktivfarbstoff (Remazol Brilliantblau BB oder Remazol Schwarz B) 10 Minuten bei 40°C imprägniert. Das Färbebad enthält 0,3 ml/l eines Lauffaltenverhinderers (z.B. Biavin 109). Anschließend werden innerhalb von 20 Minuten 50 g/l Na_2SO_4 portionsweise zugegeben. Anschließend werden 5g/l Na_2CO_3 zugesetzt und wird auf 60°C erwärmt. Nach weiteren 15 Minuten werden 0,25 ml/l NaOH zugegeben und wird weitere 20 Minuten lang gefärbt. Anschließend wird warm gespült, mit Essigsäure auf pH 5,5 gebracht und kalt, kochend und schließlich wieder kalt gespült. Wenn im folgenden nicht anders angegeben, werden die

Textilien mit 1 ml/l Weichmacher (Basosoft, Avivan GSA) bei 60°C aviviert.

Beispiel 1

4 Lfm Single Jersey (100% Lyocell, 1,7 dtex, Nm 50) werden mit 1 g/l eines Waschmittels (Kiralon Jet), 2 g/l Na_2CO_3 10 Minuten bei 30°C behandelt (Flottenverhältnis 1:15). Anschließend werden 3% (bezogen auf das Warengewicht) Substanz I zugegeben. Nach weiteren 10 Minuten erfolgt die Zugabe von 20 g/l Na_2SO_4 und eine Erhöhung der Temperatur auf 40°C. Nach weiteren 10 Minuten wird die Konzentration an Na_2CO_3 auf insgesamt 5 g/l erhöht und auf 80°C erwärmt. Nach 15 Minuten wird kalt und warm gespült und gemäß obiger Vorschrift gefärbt.

Beispiel 2

4 Lfm Single Jersey (100% Lyocell, 1,7 dtex, Nm 50) werden mit 1 g/l eines Waschmittels (Kiralon Jet), 2 g/l Na_2CO_3 10 Minuten bei 30°C behandelt (Flottenverhältnis 1:15). Anschließend werden 3% (bezogen auf das Warengewicht) Substanz I zugegeben. Nach weiteren 10 Minuten erfolgt eine Erhöhung der Temperatur auf 40°C. Nach weiteren 10 Minuten wird die Konzentration an Na_2CO_3 auf insgesamt 5 g/l erhöht und auf 80°C erwärmt. Nach 15 Minuten wird kalt und warm gespült und gemäß obiger Vorschrift gefärbt.

Beispiel 3 (Vergleich)

4 Lfm Single Jersey (100% Lyocell, 1,7 dtex, Nm 50) werden mit 1 g/l eines Waschmittels (Kiralon Jet), 2 g/l Na_2CO_3 10 Minuten bei 30°C behandelt (Flottenverhältnis 1:15). Nach weiteren 10 Minuten erfolgt eine Erhöhung der Temperatur auf 80°C. Nach 30 Minuten wird kalt und warm gespült und gemäß obiger Vorschrift gefärbt.

Ergebnis der Beispiele 1 bis 3

Waschtest:

Die in den Beispielen 1 bis 3 erhaltenen Proben wurden nach der Färbung 10 Mal bei 60°C gewaschen und im Tumbler getrocknet (gemäß DIN 53920 bzw. ISO 6330, DIN 26330 ohne Vorwäsche). Die Beurteilung hinsichtlich Pillsbildung und Weißscheuerung erfolgte nach der fünften und nach der zehnten Wäsche. Die Pillsbildung bei der Wäsche zeigt das Verhalten im nassen Zustand.

Die Benotung erfolgt nach EMPA-Fotovorlagen und erstreckt sich von 1 (= stark vorhanden; d.h. schlecht) bis 5 (=nicht vorhanden; d.h. gut) und ist in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 1

	Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 3
Pillsbildung nach 5 Wäschen	4,5	4,5	4,5
Pillsbildung nach 10 Wäschen	3,5	3,0	1,5
Weißscheuerung nach 5 Wäschen	5,0	5,0	3,0
Weißscheuerung nach 10 Wäschen	5,0	4,0	2,0

Der Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß sowohl die Pillsbildung als auch die Weißscheuerung bei den mit der Substanz I behandelten Proben nach 5 und 10 Wäschen stark vermindert ist.

Beispiel 4

Dieses Beispiel ist analog Beispiel 1, wobei jedoch statt des Single Jersey folgendes Gewebe verwendet wird: 100% Lyocell, 1,7 dtex, Körper, Schuß und Kette Nm 50, 150 cm lang und 30 cm breit.

Beispiel 5

Dieses Beispiel ist analog Beispiel 2, wobei jedoch statt des Single Jersey folgendes Gewebe verwendet wird: 100% Lyocell, 1,7 dtex, Körper, Schuß und Kette Nm 50, 150 cm lang und 30 cm breit.

Beispiel 6 (Vergleich)

Dieses Beispiel ist analog Beispiel 3, wobei jedoch statt des Single Jersey folgendes Gewebe verwendet wird: 100% Lyocell, 1,7 dtex, Körper, Schuß und Kette Nm 50, 150 cm lang und 30 cm breit.

Die in den Beispielen 4, 5 und 6 erhaltenen Gewebe werden zusammengenäht und am Laborjet (Mathis, Düse 40 mm, 1 Umlauf/Minute) nach obiger Färbevorschrift gefärbt.

Das Gewebe von Beispiel 6 zeigt deutliche Aufhellungen aufgrund von Scheuerkanten, wogegen die Gewebe der Beispiele 4 und 5 streifenfrei sind.

Auch hinsichtlich Pillsbildung und Weißscheuerung zeigen die Gewebe der Beispiele 4 und 5 deutlich bessere Werte als das Gewebestück von Beispiel 6.

Beispiel 7

4 kg Garn (100% Lyocell, 1,7 dtex, Nm 50) werden mit 2 g/l Waschmittel (Kiralon OLB), 2 g/l Na_2CO_3 30 Minuten bei 95°C in einem Garnfärbeapparat behandelt (wechselweises Pumpen: 4 Minuten von innen nach außen; 6 Minuten von außen nach innen). Anschließend wird heiß und kalt gespült. Während des letzten Spülbades wird mit Essigsäure auf pH 6,0 gebracht.

Anschließend wird mit 10% Substanz I (bezogen auf das Gewebegewicht) 15 Minuten lang bei 30°C imprägniert. Dann werden 6% Reaktivfarbstoff (Remazol Schwarz B) zugegeben. Es wird auf 50°C erwärmt, und innerhalb von 55 Minuten werden 50 g/l Na_2SO_4 portionsweise zugegeben. Dann werden 2,5 g/l Na_2CO_3 zugesetzt

und wird auf 60°C erwärmt. Nach weiteren 15 Minuten werden weitere 7,5 g/l Na₂CO₃ zugegeben. Nach 15 Minuten erfolgt die Zugabe von 0,25 ml/l NaOH, und es wird weitere 30 Minuten gefärbt. Anschließend wird warm gespült, mit Essigsäure auf pH 5,5 gebracht und gespült (kalt, kochend und schließlich wieder kalt).

Wenn im folgenden nicht anders angegeben, werden die Gewebe mit 1 ml/l Weichmacher (Basosoft, Avivan GSA) bei 60°C aviviert und paraffiniert.

Aus dem so erhaltenen Garn werden ein Single Jersey und Socken gestrickt.

Beispiel 8 (Vergleich)

4 kg Garn (100% Lyocell, 1,7 dtex, Nm 50) werden mit 2 g/l Waschmittel (Kiralon OLB), 2 g/l Na₂CO₃ 30 Minuten bei 95°C in einem Garnfärbeapparat behandelt (wechselweises Pumpen: 4 Minuten von innen nach außen; 6 Minuten von außen nach innen). Anschließend wird heiß und kalt gespült. Während des letzten Spülbades wird mit Essigsäure auf pH 6,0 gebracht.

Anschließend wird mit 6% Reaktivfarbstoff (Remazol Schwarz B) 15 Minuten lang bei 30°C imprägniert. Es wird auf 50°C erwärmt, und innerhalb von 55 Minuten werden 50 g/l Na₂SO₄ portionsweise zugegeben. Dann werden 2,5 g/l Na₂CO₃ zugesetzt und wird auf 60°C erwärmt. Nach weiteren 15 Minuten werden weitere 7,5 g/l Na₂CO₃ zugegeben. Nach 15 Minuten erfolgt die Zugabe von 0,25 ml/l NaOH, und es wird weitere 30 Minuten gefärbt. Anschließend wird warm gespült, mit Essigsäure auf pH 5,5 gebracht und gespült (kalt, kochend und schließlich wieder kalt).

Wenn im folgenden nicht anders angegeben, werden die Gewebe mit 1 ml/l Weichmacher (Basosoft, Avivan GSA) bei 60°C aviviert und paraffiniert.

Aus dem so erhaltenen Garn werden Socken gestrickt.

Beispiel 9

Der Single Jersey von Beispiel 7 und ein Single Jersey aus demselben, unbehandelten Garn werden gemeinsam im Laborjet (Mathis, Düse 40 mm, 1 Umlauf/Minute) nach obiger Färbvorschrift gefärbt, wobei die Gewebe 9a bzw. 9b erhalten werden.

Der gefärbte Single Jersey 9a zeigt keine Streifen oder Scheuerstellen. Im Gegensatz dazu sind beim Single Jersey 9b Scheuerkanten und auch eine Vergrauung deutlich zu erkennen.

Die Socken werden bei 40°C wiederholt gewaschen. Die Trocknung erfolgt jeweils im Tumbler. Schon nach 5 Waschzyklen sind die Socken aus dem Garn von Beispiel 8 stark vergraut. Die Socken aus dem Garn von Beispiel 7 hingegen weisen keinerlei Vergrauung bzw. Scheuerkanten auf.

Tabelle 2

	Beisp. 7	Beisp. 8
Pillsbildung nach 5 Wäschen	4,5	2,0
Weißscheuerung nach 5 Wäschen	5,0	1,0

Auch nach 20 Wäschen zeigen die Socken von Beispiel 7 eine Pillsbildung von 4,5 und eine Weißscheuerung von 5 auf.

Prüfung auf Pilling

Die Pillingprüfung erfolgt gemäß SN 198525 im trockenen Zustand.

Die Beurteilung erfolgt gemäß der Norm visuell mit Hilfe von Vergleichsbildern. Die Note 5 bedeutet ein geringes Pilling, während die Note 1 ein extremes Pilling bedeutet. In der nachfolgenden Tabelle 3 bedeutet "Pill 125", "Pill 500" und "Pill 2000" das Pilling nach 125, 500 bzw. 2000 Zyklen.

Tabelle 3

	Pill 125	Pill 500	Pill 2000
Beispiel 9a	4,5	4,0	4,0
Beispiel 9b	3,5	2,5	1,0

Beispiel 10 (Vergleich mit Triacryloylhexahydrotriazin (TAHT))

Ein mit Reaktivfarbstoffen gefärbtes Lyocell-Gewebe (Köper, 1,7 dtex, Nm 50) wird mit einer Flotte am Foulard imprägniert (Flottenaufnahme: 80%), welche 10 g/l Vernetzer und 3 ml Netzmittel (Leonil SR) enthält. Dann wird das Gewebe bei 60°C getrocknet und erneut mit einer Flotte imprägniert (Flottenaufnahme: 80%), welche 10 g/l Vernetzer (Substanz I bzw. TAHT), 3 ml Netzmittel (Leonil SR), 10 g/l Weichmacher (Sandolub NV), 10 g/l Na₂CO₃ und 1 ml/l NaOH enthält.

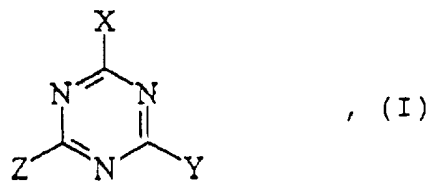
Anschließend läßt man das Gewebe 16 Stunden bei 70°C in einer Folie eingeschweißt ruhen. Dann wird gespült (kalt, warm und schließlich kochend), mit Essigsäure versetzt und bei 60°C getrocknet. Das Ergebnis hinsichtlich Weißscheuerung ist in der Tabelle IV angegeben.

Tabelle IV

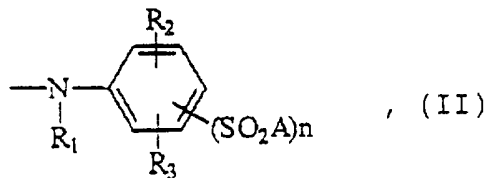
Vernetzer	Weißscheuerung	
	nach 3 Wäschen	nach 5 Wäschen
TAHT	1,0	1,0
Substanz I	3,0	2,0

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Behandlung von Cellulosefasern der Gattung Lyocell, bei welchem die Fasern mit einem Textilhilfsmittel in Kontakt gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß als Textilhilfsmittel eine Verbindung mit der allgemeinen Formel

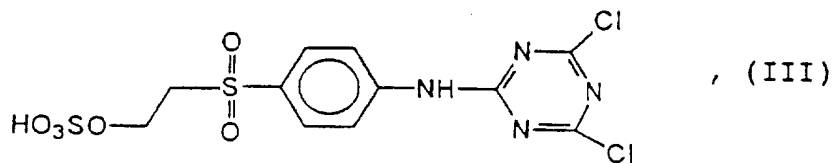


bzw. ihr Alkalisalz eingesetzt wird, wobei
 X Halogen, Alkoxy mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Amino,
 Alkylamino mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Hydroxysulfonyl, oder
 1-Nicotinyl ist;
 Y die allgemeine Formel



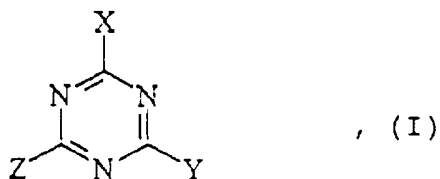
besitzt, worin n die Zahl 1 oder 2 ist; R^1 Wasserstoff,
 Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist; R^2 und R^3
 Wasserstoff, Hydroxysulfonyl, Hydroxyl, Halogen, Alkyl mit
 1-4 Kohlenstoffatomen oder Carboxyl sind; A Vinyl oder
 $-C_2H_4B$ ist, worin B eine unter alkalischen Bedingungen
 abspaltbare Gruppe ist; und
 Z gleich Y oder X ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Textilhilfsmittel die Verbindung



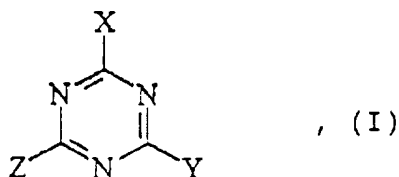
bzw. ihr Alkalisalz eingesetzt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern in ungefärbtem Zustand eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung durchgeführt wird, wobei die Fasern gleichzeitig gefärbt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern als Fasergebilde vorliegen.
6. Verwendung einer Verbindung der allgemeinen Formel



wobei X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, bzw. ihres Alkalisalzes, als Textilhilfsmittel zur Behandlung von Fasern der Gattung Lyocell.

7. Verwendung einer Verbindung der allgemeinen Formel



wobei X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, bzw. ihres Alkalisalzes, als Textilhilfsmittel zur Behandlung von Gebilden aus Fasern der Gattung Lyocell.

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Fasergebilde ein Garn oder eine textile Fläche eingesetzt wird.
9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als textile Fläche ein Gewebe, Gestricke oder Gewirke eingesetzt wird.
10. Verwendung nach Anspruch 9 zur Verbesserung des Pillingverhaltens der textilen Fläche.
11. Verwendung nach Anspruch 9 zur Verringerung der Pillsbildung der textilen Fläche.
12. Verwendung nach Anspruch 9 zur Verbesserung des Weißscheuerverhaltens der textilen Fläche.
13. Fasern der Gattung Lyocell, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.

14. Fasergebilde, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 5.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/AT 97/00132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 D06M13/358 D06P1/00

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 6 D06M D06P

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 538 977 A (COURTAULDS PLC) 28 April 1993 cited in the application see the whole document ---	1-14
Y	DE 37 40 650 A (BAYER AG) 15 June 1989 cited in the application see claims; example 9 ---	1-14
Y	WO 94 09191 A (COURTAULDS FIBRES LTD ; POTTER CHRISTOPHER DAVID (GB)) 28 April 1994 cited in the application see claims 1,2,4-6,9-19 ---	1-14
	-/--	

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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 October 1997

Date of mailing of the international search report

30.10.97

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

Blas, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/AT 97/00132

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 94 24343 A (CHEMIEFASER LENZING AG) 27 October 1994 cited in the application see claims 1-11 ---	1-14
Y	EP 0 175 225 A (HOECHST AG) 26 March 1986 see the whole document ---	1,3-14
A	GB 1 166 741 A (BEMBERG S.P.A.) 8 October 1969 see the whole document ---	1-14
A	EP 0 118 983 A (WOOL DEV INT) 19 September 1984 see the whole document -----	1-14

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/AT 97/00132

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
EP 0538977 A	28-04-93	EP 0785304 A	23-07-97		
		JP 5117970 A	14-05-93		
		US 5580354 A	03-12-96		
		US 5310424 A	10-05-94		

DE 3740650 A	15-06-89	NONE			

WO 9409191 A	28-04-94	AU 670341 B	11-07-96		
		AU 5285193 A	09-05-94		
		CA 2147350 A	28-04-94		
		CN 1111305 A	08-11-95		
		CZ 9500972 A	18-10-95		
		EP 0665904 A	09-08-95		
		FI 951888 A	20-04-95		
		JP 8505441 T	11-06-96		
		PL 308482 A	07-08-95		
		SK 50795 A	09-08-95		
		ZA 9307646 A	04-05-94		

		WO 9424343 A	27-10-94	AU 6499294 A	08-11-94
				BG 99236 A	31-01-96
CA 2137232 A	27-10-94				
CH 685944 A	15-11-95				
CN 1108032 A	06-09-95				
CZ 9403030 A	12-07-95				
DE 4492198 D	01-06-95				
EP 0647281 A	12-04-95				
FI 945695 A	02-12-94				
GB 2284177 A,B	31-05-95				
GB 2307203 A,B	21-05-97				
HR 940261 A	31-08-96				
HU 70085 A	28-09-95				
JP 7508320 T	14-09-95				
LV 11194 B	20-08-96				
MD 940168 A	31-10-96				
NO 944943 A	07-02-95				
NZ 263770 A	26-05-97				
PL 306801 A	18-04-95				
SK 152994 A	10-05-95				
US 5662858 A	02-09-97				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AT 97/00132

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9424343 A		ZA 9402727 A	09-01-95

EP 0175225 A	26-03-86	DE 3433983 A JP 61073771 A	10-04-86 15-04-86

GB 1166741 A	08-10-69	FR 1507772 A NL 6700403 A US 3508858 A	12-07-67 28-04-70

EP 0118983 A	19-09-84	JP 59192775 A US 4563189 A	01-11-84 07-01-86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 97/00132

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 D06M13/358 D06P1/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoß (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
 IPK 6 D06M D06P

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 538 977 A (COURTAULDS PLC) 28. April 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-14
Y	DE 37 40 650 A (BAYER AG) 15. Juni 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiel 9 ---	1-14
Y	WO 94 09191 A (COURTAULDS FIBRES LTD ; POTTER CHRISTOPHER DAVID (GB)) 28. April 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2,4-6,9-19 ---	1-14
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> * 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 | <ul style="list-style-type: none"> *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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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 nahelegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
|---|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
16. Oktober 1997	30.10.97

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 Blas, V
---	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 97/00132

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 94 24343 A (CHEMIEFASER LENZING AG) 27.Oktober 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-11 ---	1-14
Y	EP 0 175 225 A (HOECHST AG) 26.März 1986 siehe das ganze Dokument ---	1,3-14
A	GB 1 166 741 A (BEMBERG S.P.A.) 8.Oktober 1969 siehe das ganze Dokument ---	1-14
A	EP 0 118 983 A (WOOL DEV INT) 19.September 1984 siehe das ganze Dokument -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 97/00132

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0538977 A	28-04-93	EP 0785304 A	23-07-97
		JP 5117970 A	14-05-93
		US 5580354 A	03-12-96
		US 5310424 A	10-05-94

DE 3740650 A	15-06-89	KEINE	

WO 9409191 A	28-04-94	AU 670341 B	11-07-96
		AU 5285193 A	09-05-94
		CA 2147350 A	28-04-94
		CN 1111305 A	08-11-95
		CZ 9500972 A	18-10-95
		EP 0665904 A	09-08-95
		FI 951888 A	20-04-95
		JP 8505441 T	11-06-96
		PL 308482 A	07-08-95
		SK 50795 A	09-08-95
		ZA 9307646 A	04-05-94

WO 9424343 A	27-10-94	AU 6499294 A	08-11-94
		BG 99236 A	31-01-96
		CA 2137232 A	27-10-94
		CH 685944 A	15-11-95
		CN 1108032 A	06-09-95
		CZ 9403030 A	12-07-95
		DE 4492198 D	01-06-95
		EP 0647281 A	12-04-95
		FI 945695 A	02-12-94
		GB 2284177 A,B	31-05-95
		GB 2307203 A,B	21-05-97
		HR 940261 A	31-08-96
		HU 70085 A	28-09-95
		JP 7508320 T	14-09-95
		LV 11194 B	20-08-96
		MD 940168 A	31-10-96
		NO 944943 A	07-02-95
		NZ 263770 A	26-05-97
		PL 306801 A	18-04-95
		SK 152994 A	10-05-95
US 5662858 A	02-09-97		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 97/00132

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9424343 A		ZA 9402727 A	09-01-95
EP 0175225 A	26-03-86	DE 3433983 A JP 61073771 A	10-04-86 15-04-86
GB 1166741 A	08-10-69	FR 1507772 A NL 6700403 A US 3508858 A	12-07-67 28-04-70
EP 0118983 A	19-09-84	JP 59192775 A US 4563189 A	01-11-84 07-01-86