

(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
14. Februar 2013 (14.02.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/020150 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

D01F 1/10 (2006.01) **D01F 6/06** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2012/000203

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. August 2012 (02.08.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A 1149/2011 10. August 2011 (10.08.2011) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **LENZING AG** [AT/AT]; Werkstrasse 2, A-4860
Lenzing (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RÜF, Hartmut**
[AT/AT]; Käthe-Dorsch-Weg 2, A-4861 Schörfling (AT).
MAYER, Timo [DE/AT]; Dr. Franz Hamburger Strasse
13/5, A-4840 Vöcklabruck (AT). **KRONER, Gert**
[AT/AT]; Waldstrasse 4/6, A-4860 Lenzing (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: ACTIVATED CARBON-CONTAINING CELLULOSE MAN-MADE FIBRE AND METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : AKTIVKOHLE-ENTHALTENDE CELLULOSISCHE MAN-MADE FASER SOWIE VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to an activated carbon-containing, cellulose man-made fibre having a high strength and a high adsorption capacity for gases, and to a method for the production and use thereof. The fibre according to the invention is characterised by a strength of at least 13 cN/tex. The fibre is produced by a high-modulus spinning method. The fibre according to the invention is especially suitable for use in protective clothing having gas-absorptive properties.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine cellulosische Man-made Faser enthaltend Aktivkohle mit einer hohen Festigkeit und einer hohen Adsorptionsfähigkeit für Gase, ein Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung. Die erfindungsgemäße Faser ist gekennzeichnet durch eine Festigkeit von mindestens 13 cN/tex. Hergestellt wird die Faser nach, einem Hochmodu-Spinnverfahren. Die erfindungsgemäße Faser ist besonders geeignet zur Verwendung in Schutzbekleidung mit gasadsorptiven Eigenschaften.



WO 2013/020150 A1

Aktivkohle-enthaltende cellulosische Man-made Faser sowie Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung

Gegenstand der Erfindung ist eine cellulosische Man-made Faser enthaltend Aktivkohle mit einer hohen Festigkeit und einer hohen Adsorptionsfähigkeit für Gase, ein Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung.

Aktivkohlen sind Kohlenstoffmaterialien, die infolge spezieller Behandlung (Aktivierungsverfahren) eine poröse Struktur und eine sehr hohe innere Oberfläche aufweisen. Die innere Oberfläche ist im Allgemeinen größer als $400 \text{ m}^2/\text{g}$, der Porendurchmesser liegt zwischen 0,3 und mehreren Tausend Nanometern. Auf Grund ihrer hohen Adsorptionsfähigkeit und ihres hydrophoben Charakters finden Aktivkohlen vielfältige technische Verwendung, beispielsweise für die Prozessgas- und Luftreinigung, Lösungsmittelrückgewinnung, Gastrennung, als Katalysator, zur Wasserreinigung und für Adsorptionsaufgaben in der Lebensmittelindustrie.

Eine spezielle Form von Aktivkohle sind Aktivkohlefasern, die mittels Carbonisierung von Viskose- bzw. Acrylnitrilfasern hergestellt werden. Im Gegensatz zu den in der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Aktivkohle-inkorporierten Cellulosefasern sind sie als Fasern auf Grund ihrer niedrigen Dehnung kaum textil verarbeitbar. Sie werden deshalb meist als „Precursor“ zu Flächengebilden verarbeitet und als solche aktiviert. Der Einsatz von Aktivkohle in Faserform, zu 100% oder eingearbeitet in Cellulosefasern, hat den Vorteil besonders hoher Adsorptionsgeschwindigkeit.

Aktivkohle-inkorporierte cellulosische Man-made Fasern sind bereits bekannt. Das Patent GB 2,103,637 beschreibt einen Formkörper aus Regeneratcellulose oder einem Cellulosederivat, das Aktivkohle enthält. Die Aktivkohle kann in einer Celluloselösung enthalten sein, die dann zu einer Faser oder Folie geformt und verfestigt wird oder als Schicht auf die Oberfläche des Formkörpers aufgebracht werden. Das Patent spricht ab Seite 2, Zeile 47 das Problem an das bei jedweder Inkorporation von Aktivkohle in eine Polymermatrix auftritt: die Blockierung bzw. verschlechterte Zugänglichkeit der Aktivkohleoberfläche für die zu adsorbierenden Stoffe. Das Patent schlägt deshalb vor die Celluloseschicht, die die Aktivkohleteilchen bedeckt so dünn wie möglich zu bzw. den Celluloseformkörper porös zu machen. In Verfolgung dieser Idee wird im Beispiel 1 des Patents eine spezielle Viskose-Technologie zur

Herstellung einer dünnwandigen Faser eingesetzt, die Herstellung einer Cellulose-Hohlfaser nach dem Karbonatverfahren.

Ohne die gemessenen Werte anzugeben wird behauptet, dass die Methylenblau-Adsorption der Faser dem Wert für die Menge der eingesetzten Aktivkohle entspricht. Die textilen Daten der Faser sind nicht angegeben, sie können aber aus dem Patent JP63101439 abgeschätzt werden, wo ebenfalls ein Viskose-Hohlfaser-Spinnverfahren verwendet wird. In der JP63101439 werden folgende Festigkeiten angegeben: Aktivkohlegehalt von 25 % in der Faser: $1\text{g/den} = 9\text{ cN/tex}$, Aktivkohlegehalt 33%: $7,5\text{ cN/tex}$ und Aktivkohlegehalt 50 %: $4,6\text{ cN/tex}$.

In der Publikation der Anmelderin „Kohlenstoff-inkorporierte Viskosefasern“ Lenzinger Berichte (1988) Nr. 64, S. 29-33 werden u.a. Aktivkohle inkorporierte Viskosefasern beschrieben. Die Festigkeiten betragen bei Aktivkohlegehalten von 30-35 % lediglich von 8 bis 10 cN/tex und die innere Oberfläche nach BET- liegt bei eher geringen Werten von $150 - 180\text{ m}^2/\text{g}$.

In der DE 10053359 wird die Herstellung einer Cellulosefaser nach dem Lyocell-Verfahren beschrieben, die einen Neutraladsorber enthält. Als Neutraladsorber wird auch Aktivkohle genannt. In den Beispielen weist eine 50% Aktivkohle enthaltende Faser eine Festigkeit von $7,5\text{ cN/tex}$ auf. Die Adsorptionsleistung für Tetrachlormethan (CCl_4) liegt bei $0,48\text{ g CCl}_4/\text{g Faser}$.

Die WO 2009/021259 beschreibt eine Lyocell-Faser, die ein Adsorbens und ein Schmiermittel enthält. Als Adsorbens ist insbesondere Aktivkohle, als Schmiermittel Graphit genannt. Bei 29% Aktivkohle in der Faser wird eine Festigkeit von $17,5\text{ cN/tex}$ und eine CCl_4 -Aufnahme von 10,1% gemessen.

Die CN 101331979 beschreibt eine Viskose-Hohlfaser für Zigarettensfilter. Wie in der GB 2,103,637 wird ein Karbonat-Spinnverfahren eingesetzt. In einem Unteranspruch wird die Zugabe von Aktivkohle beansprucht.

In der JP 2008179931 wird eine Aktivkohle-inkorporierte Viskosefaser beschrieben, wobei der maximale Durchmesser der Aktivkohleteilchen $2,2\text{ }\mu\text{m}$ beträgt. Für eine Zugabe von 33,3% Aktivkohle zur Viskose wird eine Festigkeit von $11,7\text{ cN/tex}$ erreicht.

In der EP 336,004 wird die Herstellung einer Aktivkohle-inkorporierten Viskosefaser beschrieben, wobei eine Desaktivierung der Aktivkohle durch die Maßnahme einer vorhergehenden Beladung der Aktivkohle mit einem Lösungsmittel (Kohlenwasserstoffe, Alkohole) vermieden werden soll. Im Zuge der Trocknung der Faser wird das Lösungsmittel ausgetrieben und unterstützt durch die Gasbildung zusätzlich die Ausbildung von Poren in der Faser. Die Jod-Adsorption der Faser soll mittels dieser Maßnahme von unter 50% auf ca. 90% der Adsorptionsleistung der eingesetzten Aktivkohle gesteigert werden können. Die Festigkeiten der Fasern liegen bei Einspinnmengen zwischen 25% und 50% in der Faser zwischen 4,4 cN/tex und 9 cN/tex.

Im „Journal of Applied Polymer Science“ (1961), 5, S. 663-7 ist ein Aktivkohle-inkorporiertes Monofilament hergestellt nach Viskosetechnologie mit einem Bikomponentenspinnverfahren beschrieben. Auf Grund des Titers von über 500 dtex handelt es sich um kein textiles Material.

Die im Stand der Technik genannten Patente beschreiben Aktivkohle-inkorporierte Cellulosefasern, die nach Viskose- bzw. Lyocell-Technologie hergestellt wurden. Diese weisen jedoch niedrige Festigkeiten auf, besonders niedrig sind diese Werte, wenn zur Herstellung von Hohlfasern ein Gasbildner wie z.B. ein Alkalikarbonat zugesetzt wurde.

Die Lyocell-Technologie wäre auf Grund der wesentlich höheren Festigkeit der Ausgangsfaser in der Lage höhere Festigkeiten einer Aktivkohle-inkorporierten Cellulosefaser zu liefern, wie die WO 2009/021259 zeigt. Das Lösungsmittel N-methyl-Morpholin-N-oxid ist jedoch thermisch instabil, die Zersetzungstemperatur wird bereits durch geringe Mengen katalytisch wirksamer Substanzen/Verunreinigungen, dazu zählt auch Aktivkohle, stark herabgesetzt. Aus Sicherheitsgründen kann die großtechnische Herstellung einer Aktivkohle-inkorporierten Faser nach Lyocell-Technologie nicht erfolgen.

Es besteht somit Bedarf nach einer Aktivkohle-inkorporierten Cellulose-Faser, die eine für problemlose Verarbeitung ausreichende Festigkeit und zugleich eine hohe Adsorptionsfähigkeit für Gase besitzt.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass eine cellulosische Man-made Faser, die nach einem Hochmodul-Spinnverfahren hergestellt wurde und Aktivkohle enthält, eine Festigkeit von mindestens 13 cN/tex im konditioniertem Zustand aufweist. Die Festigkeit beträgt vorzugsweise von 13 cN/tex bis 30 cN/tex.

Hochmodul-Spinnverfahren unterscheiden sich zum herkömmlichen Viskoseverfahren durch derart abgeänderte Spinnparameter, dass Fasern mit einem höheren Naßmodul erhalten werden.

Hochmodul-Spinnverfahren sind aus der Literatur, z.B. Götze, 3. Aufl., Bd. 1 bekannt. Ab S. 673 werden im Kapitel „B. Baumwolltypen – d) Fasern mit hohem Naßmodul; polynosische Fasern“ verschiedene Verfahren zur Herstellung von Fasern mit hohem Naßmodul beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung polynosischer Fasern ist aus der US 3,539,679 bekannt. Die US 3,539,678 beschreibt einen modifizierten Viskoseprozess, mit dem Fasern mit einem hohen Naßmodul („High wet modulus“) erhalten werden, sogenannte HWM-Fasern. Ein weiteres - aus der AT 287.905 - bekanntes Verfahren, im folgenden Modal-Verfahren benannt, beschreibt die Herstellung von Modalfasern. Der Name „Modalfaser“ ist ein generischer Begriff, der gemäß der Definition der BISFA (Bureau for the International Standardization of Man-Made-Fibers) für eine Cellulosefaser mit einer definierten hohen Nassfestigkeit und einem ebenfalls definierten hohen Nassmodul steht. Beim Modal-Verfahren werden der Viskose zusätzlich sogenannte Modifikatoren zugesetzt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fasern eignet sich besonders das Modal-Verfahren.

Die erfindungsgemäße Faser weist eine Tetrachlormethan-Adsorption von mindestens 20 %, bevorzugt von 20 % bis 40 % auf.

Die erfindungsgemäße Faser weist eine BET-Oberfläche von über 200 m²/g, vorzugsweise von 200 m²/g bis 600 m²/g, auf.

Der Titer der erfindungsgemäßen Faser beträgt von 1,3 bis 17 dtex, bevorzugt von 1,7 bis 5,5 dtex.

Die Erfindung betrifft weiters Fasergebilde, wie Gewebe, Gestricke, Gewirke, Nonwovens, welche die erfindungsgemäße Faser enthalten. Die Faser kann dabei allein oder in Mischungen mit anderen Fasermaterialien vorliegen.

Die Fasern bzw. Fasermischungen sind besonders geeignet zur Verwendung in Schutzbekleidung mit gasadsorptiven Eigenschaften. Weitere Verwendungen sind in Zigarettensfiltern, sowie in medizinischen Applikationen, wie Wundverbänden gegeben.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fasern zur Verfügung zu stellen.

Besonders geeignet ist ein Verfahren umfassend die Schritte

- Herstellung einer Viskose aus Cellulosexanthogenat
- Zusatz eines Modifizierungsmittels
- Zusatz von 5 Gew.-% bis 100 Gew.-%, bevorzugt 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% bezogen auf Cellulose der Aktivkohle in Form einer wässrigen Dispersion
- Verspinnen der Spinnmasse durch eine Spinn Düse in ein Spinnbad
- Verstrecken der ausgefällten Filamente
- Nachbehandlung durch Wäsche
- Schneiden zu Stapelfasern,

und ist dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der Faser

- der eingesetzte Zellstoff einen R-18 Gehalt von 93 - 98% aufweist
- der Cellulosegehalt der Viskose zwischen 4 Gew.-% und 7 Gew.-% liegt
- das Alkaliverhältnis zwischen 0,7 und 1,5 liegt
- der Schwefelkohlenstoffeinsatz 36 Gew.-% bis 42 Gew.-% bezogen auf Cellulose beträgt
- zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-% eines Modifizierungsmittels bezogen auf Cellulose zur Viskose zugesetzt werden
- der Spinnammawert der Viskose zwischen 50 und 68, vorzugsweise zwischen 55 und 58 liegt
- die Spinnviskosität 50 bis 120 Kugelfallsekunden beträgt
- die Temperatur des Spinnbades 34 °C bis 48 °C beträgt
- folgende Spinnbadkonzentrationen eingesetzt werden

- H_2SO_4 68-90 g/l
 - Na_2SO_4 90-160 g/l
 - ZnSO_4 30-65 g/l
- der Endabzug aus dem Spinnbad mit einer Geschwindigkeit zwischen 15 und 60 m/min erfolgt

Die getrocknete Faser wird in einem Extraktionsapparat mit einem hydrophilen Lösungsmittel extrahiert, bevorzugt wird ein Alkohol verwendet, besonders bevorzugt Ethanol. Eine Extraktion mittels überkritischen Kohlendioxid ist ebenfalls möglich.

Die Aktivkohle wird zweckmäßigerweise in Form einer wässrigen Dispersion eingesetzt, wobei ein Dispergator wie z.B. ein Naphtalinsulfonat zugesetzt werden kann. Die Aktivkohledispersion wird bevorzugt kurz vor der Extrusion der Modalviskose zugesetzt.

Die Eigenschaften der Fasern werden nach folgenden Methoden ermittelt:

Innere Oberfläche nach BET:

Messung der BET – Oberfläche entsprechend DIN 66 131. Als Messgas wurde Stickstoff verwendet. „BET“ steht dabei für die Nachnamen der Entwickler des BET-Modells, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller.

Tetrachlormethan-Adsorption:

ASTM D 3467-04 (2009)

Methylenblau-Adsorption:

0,1 g Fasern wurden mit 20 ml einer Methylenblaulösung 0,5 g/l zwei Stunden geschüttelt.

Beispiel:

Aus einem Buchenzellstoff (R18 = 97,5%) wurde eine Viskose der Zusammensetzung 6,0% Cellulose/6,5% NaOH hergestellt unter Einsatz von 40% CS_2 . Der Viskose mit einem Spinnammawert von 62 und einer Viskosität von 120 Kugelfallsekunden wurde ein Modifizierungsmittel (2% Dimethylamin und 1% Polyethylenglykol 2000, jeweils bezogen auf Cellulose) sowie 43% bezogen auf Cellulose einer Aktivkohle mit einer BET-Oberfläche von $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ in Form einer 20%igen wässrigen Dispersion (3% Dispergator Tamol® NN 9104) zudosiert. Die Aktivkohle war zuvor in einer Perlmühle auf eine Korngröße $d_{99} = 2,5 \text{ }\mu\text{m}$ gemahlen worden. Die Mischviskose wurde mit $80 \text{ }\mu\text{m}$ Düsen in ein Spinnbad der

Zusammensetzung 72 g/l Schwefelsäure, 120 g/l Natriumsulfat und 60 g/l Zinksulfat mit einer Temperatur von 38°C gesponnen, in einem Zweitbad (Wasser mit 95°C) auf 120% verstreckt, und mit 42 m/min abgezogen. Die Nachbehandlung (heiße verdünnte H₂SO₄/Wasser/Entschwefelung/Wasser/) erfolgte nach bekannten Methoden.

Tabelle 1: Textile Daten der Fasern:

Titer	FFk	FDk
dtex	cN/tex	%
3,3	14,1	25,3

Die Fasern wurden anschließend in einem Soxhlet-Laborextraktionsapparat eine Stunde extrahiert. Als Extraktionsmittel wurden die Alkohole Methanol, Ethanol und Isopropanol eingesetzt

Tabelle 2: BET-Werte der Fasern vor und nach Extraktion

Ausgangsfaser	Methanol-Extraktion	Ethanol-Extraktion	Isopropanol-Extraktion
BET m ² /g	BET m ² /g	BET m ² /g	BET m ² /g
68,9	214	317	341

Tabelle 3: Tetrachlormethan- bzw. Methylenblauadsorption

	Tetrachlormethan-Adsorption %	Methylenblauadsorption %
Ausgangsfaser	5,5	4,31
Ethanol-extrahierte Faser	21,0	4,27

Der Vergleich der Werte der Methylenblau-Adsorption mit der Tetrachlormethan-Adsorption in der Tabelle 3 (Werte vor und nach Ethanol-Extraktion) zeigt, dass die Methoden nicht äquivalent sind. Die Werte für die Methylenblau-Adsorption in flüssiger Phase korrelieren nicht mit den Werten der Adsorption in der Gasphase.

Ansprüche:

1. Cellulosische Man-made Faser, hergestellt nach einem Hochmodul-Spinnverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass die Faser Aktivkohle enthält und eine Festigkeit von mindestens 13 cN/tex im konditioniertem Zustand aufweist.
 2. Cellulosische Man-made Faser nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Festigkeit von 13 cN/tex bis 30 cN/tex beträgt.
 3. Cellulosische Man-made Faser nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Faser eine Tetrachlormethan-Adsorption von mindestens 20 %, bevorzugt von 20 % bis 40 % aufweist.
 4. Cellulosische Man-made Faser nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Faser eine BET-Oberfläche von über 200 m²/g, vorzugsweise von 200 m²/g bis 600 m²/g aufweist.
 5. Verfahren zur Herstellung einer cellulosischen Man-made Faser gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, hergestellt nach den folgenden Schritten
 - Herstellung einer Viskose aus Cellulosexanthogenat
 - unter Zusatz eines Modifizierungsmittels
 - Zusatz von 5 Gew.-% bis 100 Gew.-%, bevorzugt 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% bezogen auf Cellulose der Aktivkohle in Form einer wässrigen Dispersion
 - Verspinnen der Spinmasse durch eine Spinndüse in ein Spinnbad
 - Verstrecken der ausgefällten Filamente
 - Nachbehandlung durch Wäsche
 - Schneiden zu Stapelfasern,
- dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der Faser
- der eingesetzte Zellstoff einen R-18 Gehalt von 93 - 98% aufweist
 - der Cellulosegehalt der Viskose zwischen 4 Gew.-% und 7 Gew.-% liegt
 - das Alkaliverhältnis zwischen 0,7 und 1,5 liegt

- der Schwefelkohlenstoffeinsatz 36 Gew.-% bis 42 Gew.-% bezogen auf Cellulose beträgt
- zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-% eines Modifizierungsmittels bezogen auf Cellulose zur Viskose zugesetzt werden
- der Spinnammawert der Viskose zwischen 50 und 68, vorzugsweise zwischen 55 und 58 liegt
- die Spinnviskosität 50 bis 120 Kugelfallsekunden beträgt
- die Temperatur des Spinnbades 34 °C bis 48 °C beträgt
- folgende Spinnbadkonzentrationen eingesetzt werden
 - o H₂SO₄ 68-90 g/l
 - o Na₂SO₄ 90-160 g/l
 - o ZnSO₄ 30-65 g/l
- der Endabzug aus dem Spinnbad mit einer Geschwindigkeit zwischen 15 und 60 m/min erfolgt

sowie dass die getrocknete Faser mit einem hydrophilen Lösungsmittel extrahiert wird.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Extraktion der Faser eingesetzte Lösungsmittel ein Alkohol ist.
7. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol Ethylalkohol ist.
8. Fasergebilde, wie Gewebe, Gestricke, Gewirke, Nonwovens, enthaltend eine cellulosische Man-made Faser gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.
9. Verwendung einer Faser oder Fasergebildes nach einem der vorgehenden Ansprüche in Schutzbekleidung mit gasadsorptiven Eigenschaften.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/AT2012/000203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. D01F1/10 D01F6/06
ADD.

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)
D01F B01D

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2002/172821 A1 (MATSUMOTO MITSUGU [JP] ET AL) 21 November 2002 (2002-11-21) example 1 figure 1 paragraphs [0003], [0009], [0023], [0036], [0037]	1-4,8,9 5-7
X A	WO 2009/021259 A2 (HELFFENBERGER IMMOBILIEN LLC & [AT]; GLASER JOSEF [AT]) 19 February 2009 (2009-02-19) cited in the application page 5, line 35 - page 6, line 33 page 8, lines 6-16 page 8, line 32 - page 9, line 1 page 9, lines 24-33 ----- -/-	1-4,8,9 5-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

16 November 2012

Date of mailing of the international search report

30/11/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Verschuren, Jo

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/AT2012/000203

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009 299211 A (OMIKENSHI KK) 24 December 2009 (2009-12-24)	1,2,8
A	abstract examples 1-3 table 1 -----	3-7,9
X	I. MARINI ET AL: "Kohlenstoff-inkorporierte Viskosefasern", LENZINGER BERICHT, no. 64, 1 January 1988 (1988-01-01), pages 29-33, XP055043990, ISSN: 0024-0907	1,2,8,9
A	page 32 -----	3-7
A	EP 0 336 004 A2 (SHINKOJIN KASEI KK [JP]) 11 October 1989 (1989-10-11) cited in the application examples 1-5 page 4, line 50 - page 5, line 10; claims 5,6,8 -----	1-9
A	JP 63 101439 A (KOHJIN CO) 6 May 1988 (1988-05-06) cited in the application abstract -----	1-9
A	ROBERT L. MCDOWELL: "Activated carbon-loaded rayon monofilaments", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 5, no. 18, 1 November 1961 (1961-11-01), pages 663-667, XP055043998, DOI: 10.1002/app.1961.070051808 cited in the application the whole document -----	1-9
A	US 3 318 988 A (MCDOWELL ROBERT L) 9 May 1967 (1967-05-09) examples 1-4 column 6, lines 16-20 -----	1-9
A	AT 287 905 B (CHEMIEFASER LENZING AG) 10 February 1971 (1971-02-10) cited in the application examples 1-3 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/AT2012/000203

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002172821	A1	21-11-2002	NONE
WO 2009021259	A2	19-02-2009	AT 505730 A1 15-03-2009 EP 2178958 A2 28-04-2010 US 2011040029 A1 17-02-2011 WO 2009021259 A2 19-02-2009
JP 2009299211	A	24-12-2009	NONE
EP 0336004	A2	11-10-1989	CA 1313650 C 16-02-1993 EP 0336004 A2 11-10-1989 IN 170052 A1 01-02-1992 PH 25233 A 27-03-1991 US 4981515 A 01-01-1991 WO 8909649 A1 19-10-1989
JP 63101439	A	06-05-1988	JP 1988194 C 08-11-1995 JP 6099595 B 07-12-1994 JP 63101439 A 06-05-1988
US 3318988	A	09-05-1967	NONE
AT 287905	B	10-02-1971	AT 287905 B 10-02-1971 PL 80194 B1 30-08-1975

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. D01F1/10 D01F6/06
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 D01F B01D

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	US 2002/172821 A1 (MATSUMOTO MITSUGU [JP] ET AL) 21. November 2002 (2002-11-21) Beispiel 1 Abbildung 1 Absätze [0003], [0009], [0023], [0036], [0037] -----	1-4,8,9 5-7
X A	WO 2009/021259 A2 (HELFENBERGER IMMOBILIEN LLC & [AT]; GLASER JOSEF [AT]) 19. Februar 2009 (2009-02-19) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 35 - Seite 6, Zeile 33 Seite 8, Zeilen 6-16 Seite 8, Zeile 32 - Seite 9, Zeile 1 Seite 9, Zeilen 24-33 ----- -/-	1-4,8,9 5-7



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. November 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/11/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Verschuren, Jo

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2009 299211 A (OMIKENSHI KK) 24. Dezember 2009 (2009-12-24)	1,2,8
A	Zusammenfassung Beispiele 1-3 Tabelle 1 -----	3-7,9
X	I. MARINI ET AL: "Kohlenstoff-inkorporierte Viskosefasern", LENZINGER BERICHT, Nr. 64, 1. Januar 1988 (1988-01-01), Seiten 29-33, XP055043990, ISSN: 0024-0907	1,2,8,9
A	Seite 32 -----	3-7
A	EP 0 336 004 A2 (SHINKOJIN KASEI KK [JP]) 11. Oktober 1989 (1989-10-11) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-5 Seite 4, Zeile 50 - Seite 5, Zeile 10; Ansprüche 5,6,8 -----	1-9
A	JP 63 101439 A (KOHJIN CO) 6. Mai 1988 (1988-05-06) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1-9
A	ROBERT L. MCDOWELL: "Activated carbon-loaded rayon monofilaments", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, Bd. 5, Nr. 18, 1. November 1961 (1961-11-01), Seiten 663-667, XP055043998, DOI: 10.1002/app.1961.070051808 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-9
A	US 3 318 988 A (MCDOWELL ROBERT L) 9. Mai 1967 (1967-05-09) Beispiele 1-4 Spalte 6, Zeilen 16-20 -----	1-9
A	AT 287 905 B (CHEMIEFASER LENZING AG) 10. Februar 1971 (1971-02-10) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-3 -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2012/000203

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2002172821	A1	21-11-2002	KEINE		

WO 2009021259	A2	19-02-2009	AT	505730 A1	15-03-2009
			EP	2178958 A2	28-04-2010
			US	2011040029 A1	17-02-2011
			WO	2009021259 A2	19-02-2009

JP 2009299211	A	24-12-2009	KEINE		

EP 0336004	A2	11-10-1989	CA	1313650 C	16-02-1993
			EP	0336004 A2	11-10-1989
			IN	170052 A1	01-02-1992
			PH	25233 A	27-03-1991
			US	4981515 A	01-01-1991
			WO	8909649 A1	19-10-1989

JP 63101439	A	06-05-1988	JP	1988194 C	08-11-1995
			JP	6099595 B	07-12-1994
			JP	63101439 A	06-05-1988

US 3318988	A	09-05-1967	KEINE		

AT 287905	B	10-02-1971	AT	287905 B	10-02-1971
			PL	80194 B1	30-08-1975
