

(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
21. Dezember 2006 (21.12.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/133751 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

D06M 13/123 (2006.01) *D06M 13/12* (2006.01)

D06M 11/51 (2006.01) *D06M 11/52* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/002027

(22) Internationales Anmeldedatum:

6. März 2006 (06.03.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2005 027 349.1 13. Juni 2005 (13.06.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **ZIMMER AKTIENGESellschaft** [DE/DE];
Borsigallee 1, 60388 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ZIKELI, Stefan**
[AT/AT]; Schacha 14, A-4844 Regau (AT). **WEIDINGER,**
Klaus [AT/AT]; Föhrenweg 10, A-4860 Lenzing (AT).
SCHUMANN, Werner [DE/DE]; Goetheweg 15, 07422
Bad Blankenburg (DE). **GLASER, Lutz** [DE/DE];
Gebindestrasse 6, 07407 Rudolstadt (DE).

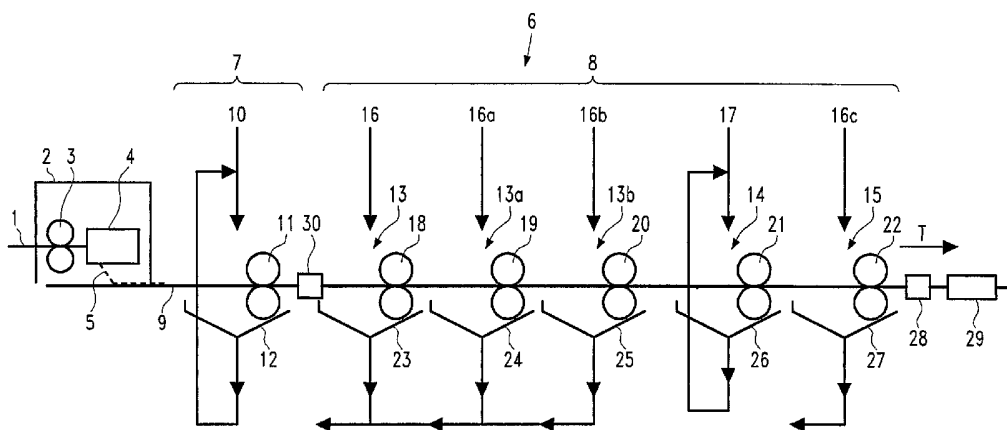
(74) **Anwalt: ERK, Patrick, P.**; Grünecker, Kinkeldey, Stock-
mair & Schwanhäuser, Maximilianstrasse 58, 80538
München (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD AND DEVICE FOR THE SECONDARY TREATMENT OF CROSS-LINKED CELLULOSE FIBERS
WITH A BISULFITE COMPOUND

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM NACHBEHANDELN VERNETZTER CELLULOSE-FASERN
MIT EINER BISULFITVERBINDUNG



(57) **Abstract:** The invention relates to a method and a device for the secondary treatment of cellulose fibers, especially for reducing the fibrillation properties of lyocell fibers. According to generic methods, a cross-linking agent having at least two functional groups that chemically react with the cellulose, for example carbonyl groups, is brought into contact with the cellulose fibers. In order to further reduce, in the cellulose fiber, the content of free cross-linking agent which has not chemically reacted with the cellulose in the first secondary treatment phase without negatively influencing the reduced fibrillation tendency of the fiber, the free cross-linking agent is chemically reacted with a bisulfite compound.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Nachbehandeln von Cellulose-Fasern, insbesondere zur Verringerung der Fibrillierungsneigung von Lyocell-Fasern. Bei derartigen Verfahren wird zunächst ein Vernetzungsmittel mit wenigstens zwei funktionellen Gruppen, die chemisch mit Cellulose reagieren, beispielsweise Carbonylgruppen, mit den Cellulose-Fasern in Kontakt gebracht. Um den Gehalt des freien Vernetzungsmittels, welches in der ersten Nachbehandlungsphase nicht chemisch mit Cellulose reagiert hat, in der Cellulose-Faser weiter zu senken, ohne die verringerte Fibrillierungsneigung der Faser negativ zu beeinflussen, ist erfindungsgemäß vorgesehen, freies Vernetzungsmittel chemisch mit einer Bisulfitverbindung umzusetzen.



WO 2006/133751 A1



LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

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.

Verfahren und Vorrichtung zum Nachbehandeln vernetzter Cellulose-Fasern mit einer Bisulfitverbindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Nachbehandeln von Cellulose-Fasern, insbesondere zur Verringerung der Fibrillierungsneigung von Lyocell-Fasern und -Filamenten, wobei in einer ersten Nachbehandlungsphase ein Vernetzungsmittel mit wenigstens zwei funktionellen Gruppen, die chemisch mit Cellulose reagieren, vorzugsweise Carbonylgruppen, mit den Cellulose-Fasern in Kontakt gebracht wird sowie durch dieses Verfahren hergestellte Cellulose-Fasern oder -Filamente.

Die Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zur Nachbehandlung von Cellulose-Fasern mit einer ersten Behandlungsstufe mit einem Cellulose-vernetzenden Vernetzungsmittel und einer Waschvorrichtung zur Behandlung der vernetzten Cellulose-Fasern mit einer Waschlösung.

Cellulose-Fasern weisen im nassen Zustand in der Regel textil-physikalische Kennwerte auf, die sich von den Kennwerten im trockenen Zustand der Fasern unterscheiden. Der Begriff "Faser" wird in dieser Anmeldung als längenunabhängiger Oberbegriff für alle textilen Faserstoffe, wie Filamente, die eine sehr große, praktisch endlose Länge aufweisen, und längenbegrenzte Spinnfasern, die zu Spinnfasergarnen versponnen werden, verwendet. Weiterhin werden im Folgenden die Begriffe "Fasern" und "Fäden" synonym gebraucht.

Insbesondere Lösungsmittel-gesponnene Fasern, wie Lyocell-Fasern, weisen im nassen Zustand bei mechanischer Beanspruchung, beispielsweise durch Scheuern, eine Tendenz zur Fibrillierung auf. Unter Fibrillierung wird das Aufbrechen der nassen Fasern in Längsrichtung verstanden, wodurch die Faser ein haariges, pelziges Aussehen erhalten, wie in der WO 97/49856 beschrieben ist.

Um der Tendenz zur Fibrillierung, im Folgenden auch Fibrillierungsneigung genannt, entgegenzuwirken, sind aus dem Stand der Technik zahlreiche Ansätze bekannt, bei denen die Fibrillen, die parallel in der Faser laufenden Celluloseketten, quervernetzt werden, um die Fibrillierungsneigung zu verringern.

In der EP 0 785 304 A2 ist ein Verfahren zur Verringerung der Fibrillierungstendenz von Lösungsmittel-gesponnenen Cellulose-Fasern beschrieben, bei dem ein chemisches Reagenz mit zwei bis sechs funktionellen Gruppen, die mit Cellulose unter alkalischen Bedingungen reagieren, zu einem wässrigen System nie getrockneter, Lösungsmittel-gesponnener Cellulose zugegeben wird. Bei dem Verfahren dieser Druckschrift wird vorzugsweise ein Polyazin-Ring mit reaktiven Halogenatomen als funktionelle Gruppen, beispielsweise eine Trichlorpyrimidinylverbindung verwendet.

Auch in der WO 97/49856 werden Lyocell-Fasern mit einem Textilbehandlungsmittel auf Basis eines dreifach substituierten 1,3,5-Triazins bzw. dessen alkalischen Salzes eingesetzt.

Allerdings scheint die reduzierte Fibrillierungstendenz, welche mit dem Verfahren der EP 0 785 304 A2 oder der WO 97/49856 erreicht wird, wieder verloren zu gehen, weil halogenierte Polyazine mit Cellulose Ethergruppen bilden, die durch Scheuern und Waschen hydrolysiert werden, wie in der WO 95/28516 erwähnt ist. In der WO 95/28516 ist daher ein Verfahren beschrieben, bei dem Lyocell-Fasern unter alkalischen Bedingungen bei erhöhter Temperatur mit einem chemischen Reagenz behandelt werden, das durchschnittlich mindestens 2,1 Acrylamidogruppen pro Molekül aufweist. Im Anschluss an die Vernetzung werden die Lyocell-Fasern gewaschen und getrocknet.

Weil das alkalische Milieu von pH 11 bis 14 der Vernetzungsreaktion der WO 95/28516 zu einer Hydrolyse der aktiven Acrylamidogruppe führt, kann das Vernetzungsreagenz erst kurz vor der Reaktion mit den Cellulose-Fasern zugegeben werden. Daher sind insbesondere lange Lagerzeiten oder eine lange Reaktionsdauer des chemischen Reagenzes der WO 95/28516 problematisch.

In der DE 100 48 681 A1, welche als nächstkommender Stand der Technik angesehen wird, ist die Behandlung cellulosischer Formkörper mit einer wässrigen Aldehydlösung beschrieben, um das Nassmodul von Cellulose-Formkörpern zu erhöhen. Das Verfahren dieser Druckschrift umfasst zunächst eine Vernetzung der Cellulose-Formkörper. Dazu werden die Formkörper mit einer wässrigen Aldehydlösung behandelt, die behandelten Fasern anschließend mit einem Katalysator, beispielsweise einem sauren Metallsalz fixiert und schließlich bei erhöhten Temperaturen in einer Kondensationsreaktion vernetzt.

Bevorzugte Aldehydlösungen gemäß dieser Druckschrift sind C₃-C₇-Dialdehyde, wie Glutardialdehyd. An den Vernetzungsprozess schließt sich bei der DE 100 48 681 A1 ein Waschschrift zur Entfernung der nicht-fixierten Reste der Behandlungsflüssigkeit an.

Bei dem Verfahren der DE 100 48 681 A1 wie auch bei den anderen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Quervernetzung von Cellulose-Fasern, tritt das Problem auf, dass Reste des Vernetzungsmittels, die nicht mit der Cellulose-Faser chemisch reagiert haben, nicht von den Cellulose-Fasern ausgewaschen werden können und daher in den vernetzten Fasern verbleiben. Dies ist sowohl für die möglichen Anwendungen der Fasern als Materialien für Bekleidungen als auch bezüglich der Fasereigenschaften problematisch.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, das Anwendungsspektrum vernetzter Cellulose-Fasern zu verbreitern und die Eigenschaften, insbesondere die textilphysikalischen Eigenschaften der nachbehandelten Cellulose-Fasern, wie sie mit den bekannten Verfahren zur Nachbehandlung von Cellulose-Fasern hergestellt werden können, zu verbessern.

Diese Aufgabe wird für das eingangs genannte Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass in einer zweiten Nachbehandlungsphase freies Vernetzungsmittel, welches in der ersten Nachbehandlungsphase nicht chemisch mit Cellulose reagiert hat, chemisch mit einer Bisulfitverbindung umgesetzt wird.

Für die Eingangs genannte Vorrichtung wird diese Aufgabe durch eine zweite Behandlungsstufe mit einer Bisulfitlösung für die chemische Umsetzung des Vernetzungsmittels gelöst.

Überraschenderweise kann der Gehalt an freiem Vernetzungsmittel, welches nicht chemisch mit den Cellulose-Fibrillen der Fasern reagiert hat, in den Cellulose-Fasern durch eine einfache chemische Umsetzung mit einer Bisulfitverbindung gesenkt werden. Die chemische Umsetzung erfolgt in einer sehr schnellen Reaktion bei Raumtemperatur, wobei ein kostengünstiges Bisulfit-Reagenz verwendet wird. Im Unterschied zum Waschen gemäß dem Verfahren der DE 100 48 681 A1 ermöglicht die zusätzliche Umsetzung mit Bisulfit eine deutliche Verringerung des Gehalts an Vernetzungsmittel in der

Cellulose-Faser, wodurch sich die Fibrillierungsneigung, sonstige textil-physikalische Größen der Faser überraschenderweise verbessern und sich das Anwendungsspektrum der Fasern, insbesondere zur Herstellung von Bekleidung verbreitert.

So lassen sich bei den mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Cellulose-Fasern oder -Filamente weniger als 150 mg des Vernetzungsmittels pro kg Cellulose-Faser nachweisen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich sogar Cellulose-Fasern herstellen, die weniger als 75 g, vorzugsweise 10 mg bis 30 mg Vernetzungsmittel pro Kilogramm Faser enthalten. Die Nassscheuerzahl, eine Kenngröße zur Charakterisierung der Fibrillierungsneigung von Fasern, der erfindungsgemäß hergestellten Cellulose-Fasern, liegt bei wenigstens 300, vorzugsweise bei wenigstens 400.

Das solchermaßen verbesserte Verfahren zur Nachbehandlung kann durch verschiedene, voneinander unabhängige und jeweils für sich vorteilhafte Ausgestaltungen, die beliebig miteinander kombiniert werden können, weiterentwickelt sein.

In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung wird ein Dialdehyd als Vernetzungsmittel eingesetzt. Im Unterschied zur Ketogruppe ist ein Aldehyd mit seiner primären Carboxylgruppe wesentlich reaktiver. Die höhere Reaktivität von Aldehyden führt zu einer vorteilhaften, verkürzten Behandlungsdauer sowohl bei der Vernetzung der Cellulose-Fasern in der ersten Nachbehandlungsphase als auch bei der chemischen Umsetzung des zweiten Nachbehandlungsprozesses.

Zur Quervernetzung geeignete Dialdehyde sind erfindungsgemäß C₂-C₈-Dialdehyde. Bei der Wahl des Dialdehyds als Vernetzungsmittel muss die Länge der Kohlenstoffkette berücksichtigt werden. Die Kettenlänge beeinflusst sowohl die Wasserlöslichkeit des Dialdehyds, welche mit längeren Kohlenstoffketten abnimmt, als auch die Fähigkeit des Dialdehyds Quervernetzungen zwischen zwei Cellulose-Fibrillen zu bilden. Hierbei hat sich Glutardialdehyd (1,5 Pentandial, auch Glutaraldehyd genannt) als besonders vorteilhafte Verbindung herausgestellt, weil Glutaraldehyd eine gute Wasserlöslichkeit einerseits und eine ausreichende C-Kettenlänge für eine effektive Quervernetzung der zu vernetzenden Cellulose-Fibrillen ohne negative sterische Einschränkungen besitzt.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann Natriumbisulfit als Bisulfitverbindung eingesetzt werden, um das freie Vernetzungsmittel, beispielsweise ein Dialdehyd wie Glutaraldehyd, chemische umzusetzen. Natriumbisulfit ist ein gut wasserlösliches, kostengünstiges Salz, welches in einer nukleophilen Addition sehr schnell mit einer Carbonylgruppe reagiert.

Ferner hat es sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn eine Bisulfitionenkonzentration von 0,38 g/l bis 16 g/l, vorzugsweise eine Konzentration von 0,75 g/l bis 8 g/l und insbesondere in einer Konzentration von zwischen 3,0 g/l und 4,7 g/l eingesetzt wird. Beim Einsatz von Natriumbisulfit ergeben sich somit vorteilhafte Konzentrationsbereiche von 0,5 g/l bis 20 g/l, vorzugsweise von 1 g/l bis 10 g/l und besonders vorteilhaft von 4 g/l bis 6 g/l.

Es lässt sich prinzipiell die Tendenz feststellen, dass der Gehalt des freien Vernetzungsmittels in den Fasern mit steigender Konzentration der Bisulfitverbindung abnimmt. Jedoch ist bei zu hohen Bisulfitkonzentrationen eine leichte Abnahme der Nassscheuerzahl zu beobachten, was auf eine Abnahme der Quervernetzungseffektivität bei zu hohen Bisulfitkonzentrationen deutet. Insbesondere in Konzentrationsbereichen der Bisulfitionen von 0,75 g/l bis 8 g/l und insbesondere im Bereich zwischen 3,0 g/l und 4,7 g/l kann eine effektive Umsetzung des freien Vernetzungsmittels erreicht werden, ohne dass sich die Nassscheuerzahl verringert.

Auch der pH-Wert, bei dem die chemische Umsetzung des freien Vernetzungsmittels durch die Bisulfitverbindung stattfindet, hat Auswirkungen auf die chemische Umsetzung des freien Vernetzungsmittels. Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die chemische Umsetzung des Vernetzungsmittels bei pH 4,0 bis 10,0, vorzugsweise bei pH 4,5 bis 6,0 durchgeführt werden. Tendenziell nimmt der Gehalt des freien Quervernetzers in der Faser mit steigenden pH-Werten ab.

Ferner kann gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Cellulose-Faser in der zweiten Behandlungsphase vor der chemischen Umsetzung des freien Vernetzungsmittels wenigstens einmal gewaschen werden. Durch diese einfache Maßnahme lässt sich überraschenderweise die Vernetzerkon-

zentration in den Cellulose-Fasern im Vergleich zu einem Verfahren ohne Vorwäsche deutlich verringern.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand einer Ausführungsform und anhand von Versuchsergebnissen und Versuchsbeispielen mit Bezug auf die Zeichnungen genauer erläutert. Die unterschiedlichen Merkmale der einzelnen Ausführungsformen können dabei unabhängig voneinander kombiniert oder weggelassen werden, wie dies oben bei den einzelnen vorteilhaften Ausgestaltungen bereits dargelegt wurde.

Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Übersicht über eine Anlage zur Nachbehandlung von Lyocell-Fasern;

Fig. 2 eine schematische Darstellung einer weiteren Ausführungsform der Anlage zur Nachbehandlung von Lyocell-Fasern;

Fig. 3 den Gehalt an Glutardialdehyd in der Lyocell-Faser in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an Natriumbisulfit; und

Fig. 4 den Gehalt an Glutardialdehyd in der Lyocell-Faser in Abhängigkeit vom pH-Wert während der chemischen Umsetzung von Glutardialdehyd mit Natriumbisulfit.

Zunächst wird der Ablauf des Verfahrens zur Nachbehandlung der Lyocell-Fasern sowie eine Ausführungsform der Vorrichtung anhand der Fig. 1 beschrieben.

Eine Anlage zur Herstellung cellulosischer Formkörper, wie Endlosfasern, aus einer Extrusionslösung, die Cellulose, Wasser und ein tertiäres Aminoxid, beispielsweise N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMO) enthält, ist in Fig. 1 der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Derartige Anlagen sind aus dem Stand der Technik, beispielsweise DE 101 32 214 A1 bekannt.

In einem in Fig. 1 nur schematisch dargestellten System wird ein zellulosischer Endlosformkörper, wie beispielsweise nie-getrocknete spinnfeuchte Lyocell-Filamente einer Schneidmaschine 2 zugeführt.

In der Schneidmaschine 2 befindet sich ein Walzenpaar 3 für die Zuführung der Cellulose-Fäden 1 zum Schneidapparat 4, der ebenfalls Teil der Schneidmaschine 2 ist. Der Schneidapparat 4 zieht das vom Abzugswalzenpaar 2 zugeführte Filament 1 zu horizontal rotierenden Schneidmessern, durch welche die Fasermasse auf eine vorbestimmte Länge abgelängt wird. Während des Schneidvorgangs wird Wasser zugeführt, so dass eine im Wesentlichen mattenförmige Fasermasse 5 aus der Schneidmaschine 2 austritt und in eine Vorrichtung 6 zur Nachbehandlung der Cellulosefasermasse 5 geschwemmt oder gefördert wird.

Die Vorrichtung 6 zur Nachbehandlung der Fasermasse 5 sowie das in der Vorrichtung 6 durchgeführte Verfahren zur Nachbehandlung der Fasermasse 5 als Vlies oder Cellulose-Fäden bilden im Wesentlichen den Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

In der Nachbehandlungsvorrichtung 6 laufen die Cellulose-Fäden in einer Förder- bzw. Transportrichtung T zunächst durch eine erste Nachbehandlungszone 7, in welcher eine Imprägnierung mit Vernetzungsmittel und die Vernetzung der Cellulose-Fäden 5 durchgeführt wird. Danach wird die Fasermasse 5 in einem ersten Vliesöffner 30 geöffnet und gleichmäßig einer zweiten Behandlungsstufe 8 aufgegeben. In der zweiten Nachbehandlungszone 8 findet eine chemische Umsetzung der aus der ersten Nachbehandlungsstufe 7 austretenden und im Vliesöffner 30 geöffneten Fasern 5 statt, so dass freies Vernetzungsmittel 10, das nicht mit den Cellulose-Fasern 5 reagiert hat, aus der Fasermasse 5 entfernt wird. Im Anschluss an die zweite Nachbehandlungsstufe 8 wird die Fasermasse 5, beispielsweise ein Faservlies 5, in einen zweiten Vliesöffner 28 geöffnet und als ein gleichmäßiges Vlies einem Bandrockner 29 zugeführt. Im Bandrockner 29 erfolgt die Trocknung der Fasern 5 auf die gewünschte Endfeuchte. Anstelle eines Bandrockners 29 kann auch ein Siebtrommeltrockner oder jede beliebige andere Trocknungsvorrichtung verwendet werden.

Die mattenförmige Fasermasse 5 wird mittels einer Transportvorrichtung 9 in einer Transport- bzw. Förderrichtung T zunächst durch die erste Nachbehandlungszone 7, an-

schließlich durch die zweite Nachbehandlungszone 8 und schließlich durch einen Trockner 29 bewegt. Die Fördervorrichtung 9 kann beispielsweise ein Förderband sein, welche die Fasermasse 5 durch die Behandlungsbecken der einzelnen Behandlungszonen transportiert, oder ein flacher Förderkanal, in welchem die Fasermasse 5 durch die Behandlungsfluide der jeweiligen Nachbehandlungsstufen transportiert wird.

In der ersten Nachbehandlungszone 7 werden die Fasern 5 mit einem Vernetzungsmittel 10 in Kontakt gebracht und vernetzt, um die Fibrillationstendenz zu reduzieren. Die Behandlungsdauer der Cellulose 5 mit dem Vernetzungsmittel 10 liegt bei 1 bis 4 Minuten. Das Vernetzungsmittel 10 kann beispielsweise eine wässrige Lösung mit 23 g/l Glutardialdehyd sein, die 30 g/l $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Katalysator für die vorzugsweise bei erhöhter Temperatur ablaufenden Vernetzungsreaktion, auch Fixierung genannt, enthält. Die erste Nachbehandlungszone 7 endet mit einer ersten Presswalzenanordnung 11. Die erste Presswalzenanordnung 11 kann entweder, wie in Fig. 1 dargestellt, als paarweise Walzen oder aber auch als alleinstehende Walze mit einer feststehenden Gegendruckfläche ausgebildet sein.

Durch den von der Presswalzenanordnung 11 ausgeübtem Pressdruck wird das in der ersten Nachbehandlungszone 7 eingebrachte Vernetzungsmittel 10, beispielsweise Glutardialdehyd, aus der Fasermasse gepresst und in einem Auffangbehälter 12, der unterhalb der ersten Presswalzenanordnung 11 angeordnet ist, aufgefangen.

Um den Verbrauch der Glutardialdehydlösung 10 zu minimieren, wird die aus der Fasermasse 5 abgepresste Lösung aus dem Auffangbehälter 12 rezirkuliert und erneut der ersten Nachbehandlungszone 7 zugeführt. Eventuelle Verluste des Vernetzungsmittels 10 müssen durch frisches Vernetzungsmittel 10 ergänzt werden.

Die aus der ersten Nachbehandlungszone 7 austretende, zumindest teilweise vernetzte Fasermasse 5 wird durch die Transportvorrichtung 9 zu einem ersten Vliesöffner 30, welcher die gepressten Faser 5 öffnet und gleichmäßig verteilt, gefördert und anschließend der zweiten Nachbehandlungszone 8 zugeführt. In dieser zweiten Behandlungszone 8 findet in Transportrichtung T nacheinander eine Vorwäsche, eine chemische Umsetzung und eine Endwäsche der vernetzten Fasern 5 statt.

Die chemische Umsetzung der Fasern 5 dauert etwa 1 bis 4 Minuten und die Vor- bzw. die Endwäsche erfolgt in der Regel innerhalb von 3 bis 12 Minuten.

In jeder der drei Behandlungszonen - Vorwäsche 13, 13a, 13b, Umsetzung 14 und Endwäsche 15 - der zweiten Nachbehandlungszone 8 finden Behandlungsschritte bzw. -phasen zum Entfernen des Glutaraldehyds aus der Fasermasse 5 statt. Die einzelnen Teilwaschbereiche 13, 13a, 13b, 14 und 15 der zweiten Nachbehandlungszone der Fig. 1 sind im Wesentlichen analog zur ersten Nachbehandlungszone 7 der Fig. 1 aufgebaut. Bei allen Teilzonen 13, 13a, 13b, 14 und 15 der zweiten Nachbehandlungsphase 8 wird eine Behandlungsflüssigkeit 16, 16a, 16b, 16c bzw. 17 mit der Fasermasse 5 in Kontakt gebracht bzw. die Fasermasse 5 wird von dieser Behandlungsflüssigkeit 16, 16a, 16b, 16c bzw. 17 durchtränkt. Während des Transportes der Fasermasse 5 durch die einzelnen Zonen 13, 13a, 13b, 14 und 15 wirkt das Behandlungsfluid auf die Cellulose-Fasern 5 ein und jeder Teilbereich 13, 13a, 13b, 14 und 15 endet mit einer Walzenanordnung 18, 19, 20, 21 bzw. 22, die das Behandlungsfluid 16, 16a, 16b, 16c bzw. 17 aus den Fasern 5 gepresst und welche die unterschiedlichen Teilzonen 13, 13a, 13b, 14 und 15 der zweiten Nachbehandlungszone 8 in Transportrichtung T voneinander abgrenzt.

Im Vorwaschbereich 13 bis 13b werden die vernetzten Cellulose-Fasern 5 zunächst mit Wasser als Vorwaschmittel 16, 16a, 16b, vorzugsweise mit vollentsalztem oder destilliertem Wasser 16 gewaschen. Obwohl die Vorwaschzone 13 bis 13b in der Fig. 1 dreistufig dargestellt ist, ist die erfindungsgemäße Vorrichtung selbstverständlich nicht auf eine dreistufige Vorwäsche beschränkt, sondern kann eine beliebige Anzahl von Waschstufen vorsehen. Auch ist das Vorwaschmittel 16, 16a, 16b nicht auf Wasser begrenzt. Vielmehr kann jedes beliebige, zum Waschen der Fasern geeignete Fluid als Reinigungsfluid 16 eingesetzt werden. Es ist auch nicht notwendig, in jeder Vorwaschzone 13, 13a, 13b das gleiche Waschmittel 16 zu verwenden.

Am Ende jeder der drei Vorwaschstufen 13, 13a und 13b wird das Waschwasser 16, 16a, 16b durch ein Walzenpaar 18, 19 bzw. 20 aus der Fasermasse 5 abgepresst und in einer Auffangvorrichtung 23, 24 bzw. 25 gesammelt. Im Unterschied zur ersten Nachbehandlungsstufe 7 der Fig. 1 wird das Behandlungsfluid 16, 16a, 16b aus jeder der Vorwaschstufen 13, 13a und 13b abgeführt, also nicht wiederverwendet, um den im Wasser 16 gelösten Teil des Vernetzungsmittels 10 aus dem System abzuführen. Selbstver-

ständig kann die Waschflüssigkeit 16 jeder der Vorwaschstufen 13 bis 13b auch in Kreislauf bzw. in Gegenstrom und/oder in Kaskadenfahrweise geführt werden. Allerdings sollte dann eine Reinigung der Flüssigkeit erfolgen, damit sich keine Abfallstoffe im Fluid 16 anreichern.

An die letzte Vorwaschstufe 13b schließt sich in Transportrichtung T die chemische Modifikationszone 14 der zweiten Nachbehandlungszone 8 an. Im chemischen Modifikationsbereich 14, auch Umsetzungs- oder Inaktivierungszone 14 genannt, wird ein chemisches Reaktionsfluid 17 mit der Fasermasse 5 in Kontakt gebracht. Die chemische Umsetzungslösung 17 enthält eine Bisulfitverbindung, vorzugsweise Natriumhydrogensulfit in einem Konzentrationsbereich von 0,5 g/l bis 20 g/l, vorzugsweise Konzentrationen von 1 g/l bis 10 g/l, besonders vorteilhaft im Konzentrationsbereich von 4 g/l bis 6 g/l.

In der Inaktivierungszone 14 findet eine chemische Umsetzung des freien Vernetzungsmittels 10, welches nicht mit den Cellulose-Fibrillen der Fasermasse 5 reagiert hat, statt. Die reaktive Carbonylgruppe des Glutardialdehyds reagiert in einer nukleophilen Addition mit dem Bisulfit aus Natriumhydrogensulfit.

Die chemische Substitution des Vernetzungsmittels ist notwendig, weil ein Waschen der quervernetzten Fasermasse 5 mit Wasser nicht ausreicht, um den Gehalt an freiem, in der Faser 5 vorhandenen Glutardialdehyd auf das gewünschte Maß von weniger als 150 mg, vorzugsweise weniger als 75 mg und insbesondere auf 10 mg bis 30 mg pro kg Faser zu reduzieren. Eine Reduzierung von Glutardialdehyd, welches zwar in der Fasermasse 5 eingeschlossen ist, aber nicht quervernetzend mit den Cellulose-Fibrillen reagiert hat, ist erst möglich, nachdem das freie Glutardialdehyd mit Bisulfit chemisch umgesetzt worden ist.

Die Zone der chemischen Umsetzung 17 endet mit einem Walzenpaar 21, welches das chemische Umsetzungsfluid 17 aus der mit Sulfit gewaschenen Fasermasse 5 abpresst. Die abgepresste Bisulfitlösung 17 wird in einer Auffangvorrichtung 26 gesammelt, recycelt und erneut im chemischen Waschbereich 14 der zweiten Nachbehandlungszone 8 eingesetzt.

Die zweite Nachbehandlungszone 8 endet schließlich mit einem Endwäscheabschnitt 15, welcher im Wesentlichen einer der Vorwaschstufen 13, 13a bzw. 13b entspricht. Bei der Endwäsche wird abermals Wasser 16 als Behandlungsfluid zugegeben, um die Reste des chemischen Umsetzungsfluids 17 und des in der Inaktivierungszone 17 entstandenen Glutaraldehyd-Bisulfit-Komplexes aus der Fasermasse 5 auszuwaschen.

Nachdem das Walzenpaar 22 der Endwaschstufe 15 das Waschfluid 16c aus der Cellulose-Fasermasse 5 abgepresst hat, treten die vernetzten und mit Bisulfit nachbehandelten Stapelfasern aus der zweiten Nachbehandlungszone 8 aus und werden abermals in einen weiteren Vliesöffner 28 geöffnet und dann gleichmäßig einem Bandtrockner 29 zugeführt, in dem die gewünschte Endfeuchte der nachbehandelten Fasern 5 eingestellt wird.

In der Endwaschzone 15 der zweiten Nachbehandlungszone 8 kann der pH-Wert des als Behandlungsfluid 16 eingesetzten Wassers durch Zugabe von Natriumhydroxid eingestellt werden, um den pH-Wert der Fasermasse 5 für sich an die Nachbehandlung anschließende, weitere Behandlungen, wie eine Avivage anzupassen.

Ebenso kann der pH-Wert des in der Umsetzungszone 14 zugegebenen Behandlungsfluids 17 auf pH-Werte eingestellt werden, die besonders gut für eine chemische Umsetzung des Vernetzungsmittels mit Natriumbisulfit geeignet sind. So kann das Umsetzungsfluid 17 beispielsweise mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4 bis 10, vorzugsweise auf einen Wert von 4,5 bis 6 eingestellt werden.

Fig. 2 zeigt eine schematische Darstellung einer weiteren Ausführungsform der Nachbehandlungsvorrichtung 6. Dabei wird im folgenden lediglich auf die Unterschiede zu der Ausführung der Fig. 1 eingegangen. Für Elemente, deren Aufbau und/oder Funktion im Wesentlichen Elementen der vorangegangenen Ausführung entsprechen, werden dieselben Bezugszeichen verwendet.

In Fig. 2 werden von NMMO-befreite Lyocell-Fasern mit einem Vernetzungsmittel 10, welches Glutaraldehyd als Quervernetzer und einen Katalysator, beispielsweise Magnesiumchlorid enthält, berieselt. Auf die Berieselung 31 folgt zunächst ein Niederdruck-Presswerk 32 und dann ein Hochdruck-Presswerk 33, welche die überschüssige Vernet-

zungsflüssigkeit 10 aus der Fasermasse 5 abpressen. Die dargestellten Presswerke 32 bzw. 33 der Fig. 2 sind als Presswalzenpaare dargestellt, es kann aber prinzipiell jede Art von Presswerk eingesetzt werden.

Das abgepresste Faservlies 5 wird danach in einem ersten Vliesöffner 34 geöffnet und gleichmäßig einem Siebtrommeltrockner 35 zugeführt.

Im Siebtrommeltrockner 35 erfolgt die Fixierung des Vernetzungsmittels 10 auf der Faser. Die Fixierung wird über einen bestimmten Zeitraum, beispielsweise für 10 Minuten, bei einer erhöhten Temperatur von beispielsweise 100 °C durchgeführt. Alternativ zu einem Siebtrommeltrockner 35 kann auch ein Bandtrockner, ein Dämpfer oder jede andere Heizvorrichtung eingesetzt werden.

Nach Austritt aus dem Siebtrommeltrockner 35 werden die vernetzten Fasern 5 in einem zweiten Vliesöffner 36, welcher dem ersten Vliesöffner 34 entspricht, nochmals geöffnet und der zweiten Nachbehandlungszone 8 gleichmäßig zugeführt. Alternativ kann auch ein Vliesöffner mit anschließender Aufschwemmung der Fasern eingesetzt werden.

Der Übersichtlichkeit halber ist die zweite Nachbehandlungsstufe 8 der Fig. 2 vom Bereich der Vorwäsche 13 bis zur chemischen Umsetzung mit Bisulfit 14 nur als Kasten 8a angedeutet. Der Aufbau entspricht im Wesentlichen den Stufen der Fig. 1.

In der zweiten Behandlungszone 8 findet eine chemische Umsetzung der aus der ersten Nachbehandlungsstufe 7 austretenden und im Vliesöffner 30 geöffneten Faser 5 statt, so dass freies Vernetzungsmittel 10, das nicht mit den Cellulose-Fasern reagiert hat, aus der Fasermasse 5 entfernt wird. Auf die Endwaschzone 15 der Fig. 2 folgt zunächst ein Niederdruck-Presswerk 22a und dann ein Hochdruck-Presswerk 22b, welche die überschüssige Waschflüssigkeit 16c aus der Fasermasse abpressen. Die dargestellten Presswerke 22a bzw. 22b der Fig. 1 sind als Walzenpaare dargestellt, es kann aber prinzipiell jede Art von Presswerk eingesetzt werden.

Nachdem das Walzenpaar 22b der Endwaschstufe 15 das Waschfluid 16c aus der Cellulose-Fasermasse 5 abgepresst hat, treten die vernetzten und mit Bisulfit nachbehandelten Stapelfasern der Fig. 2 aus der zweiten Nachbehandlungszone 8 aus und werden einer

weiteren Nachbehandlungsstufe 37, der Avivage zugeführt. Auf die Avivagezone 37 folgt abermals zuerst ein Niederdruck-Presswerk 38 und dann ein Hochdruck-Presswerk 39, welche das überschüssige Avivagemedium 40 aus der Fasermasse 5 abpressen. Auch die dargestellten Presswerke 38 bzw. 39 der Fig. 2 sind exemplarisch als Walzenpaare dargestellt.

Im Anschluss an die Avivage-Nachbehandlung wird die Fasermasse 5, beispielsweise ein Faservlies 5, in einem dritten Vliesöffner 41 geöffnet und als ein gleichmäßiges Vlies einem Bandrockner 29 zugeführt. Im Bandrockner 29 erfolgt die Trocknung der Faser 5 auf die gewünschte Endfeuchte. Anstelle eines Bandrockners kann auch ein Siebtrommeltrockner oder jede beliebige andere Trocknungsvorrichtung verwendet werden.

Die Wirksamkeit der Nachvernetzung sowie die Auswirkungen unterschiedlicher Konzentrationen von Natriumbisulfit bzw. unterschiedlicher pH-Bereiche während der chemischen Umsetzung wurden in einer Reihe von Versuchen untersucht. Bei den Versuchen wurden mit Glutardialdehyd vernetzte und mit Natriumbisulfit nachbehandelte Lyocell-Fäden mit einem Titer von 1,3 dtex/38 mm hergestellt. Von den in den jeweiligen Versuchen hergestellten Lyocell-Fasern wurde sowohl die Nassscheuerzahl als auch der Glutardialdehyd-Gehalt in den Fasern bestimmt. Tabelle I gibt einen Überblick über die Versuchsergebnisse.

Die Nassscheuerzahl, eine die Fibrillierungsneigung charakterisierende Kenngröße, wurde mit einem Fasernassscheuerprüfgerät NP der Firma SMK Präzisionsmechanik Gera GmbH bestimmt. Die Nassscheuerzahl ist die Anzahl der Umdrehungen der Scheuerwelle bis zum Bruch der unter definierter Vorspannung im Nassscheuerprüfgerät eingespannten Faser. Das Vorspanngewicht beträgt bei einem Titer zwischen 1,2 bis 1,8 dtex 70 mg. Die Drehzahl der Scheuerwelle betrug 400 U/min, der Umschlingungswinkel 45°. Die Scheuerwelle ist mit einem Gewebeschlauch versehen.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Glutardialdehyd wurde ein Faseranteil in 30 Teilen Wasser für eine Stunde bei 40 °C extrahiert, um das freie Glutaraldehyd in Lösung zu bekommen. Anschließend wurde das wässrige Extrakt von den Fasern getrennt und mit Dinitrophenylhydrazin derivatisiert. Die qualitative Bestimmung des Glutardialdehyderivats wurde mittels LC-MS durchgeführt. Die Eichung des Glutardialdehydgehaltes erfolg-

te mittels einer Standardgerade, welche aus Glutardialdehydlösung mit bekannten Konzentrationen erstellt wurde. Die quantitative Bestimmung von Glutaraldehyd ist beispielsweise in das Leder, Heft 5, Seiten 117 ff., 1992, beschrieben.

Bei allen Versuchen wurden die Lyocell-Fasern in der ersten Behandlungsstufe 7 bei einer Konzentration von 23 g/l Glutardialdehyd und einer Konzentration von 30 g/l $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Katalysator vernetzt.

In Versuch 1 wurde keine Vorwäsche 13 der vernetzten Lyocell-Fasern durchgeführt. In der zweiten Nachbehandlungszone 8 wurden die Faser direkt mit 0,3 g/l NaHSO_3 behandelt. Der pH-Wert der Natriumbisulfidlösung wurde auf 3,8 eingestellt. Die Verweilzeit der Fäden 5 in der chemischen Umsetzungszone 14 betrug ca. 3 Minuten. Nach der chemischen Umsetzung wurden die Fasern in zwei Endreinigungsstufen 15 mit vollentsalztem (VE)-Wasser gewaschen, wobei das Wasser im Unterschied zur Darstellung der Fig. 1 im Umlauf geführt wurde.

Versuch 2 entsprach im Wesentlichen Versuch 1. Abweichend von Versuch 1 wurde bei Versuch 2 jedoch eine NaHSO_3 -Konzentration von 1,46 g/l für die chemische Umsetzung eingesetzt und der pH-Wert auf 5,33 eingestellt. Außerdem wurden das VE-Wasser der beiden Endwaschstufen nicht im Umlauf geführt, sondern abgeleitet.

In Versuch 3 wurden die vernetzten Fasern S der ersten Nachbehandlungsstufe 7 zunächst in drei Vorwäschezonen mit VE-Wasser behandelt. Das abgepresste VE-Wasser der Vorwaschstufen wurde abgeführt. Die chemische Umsetzung wurde mit 2,0 g/l NaHSO_3 bei einem auf 8,7 eingestellten pH-Wert durchgeführt. Abschließend wurden die Fasern einmal mit VE-Wasser ausgewaschen.

Der Versuchsablauf von Versuch 4 entspricht im Wesentlichen dem Ablauf von Versuch 3. Bei Versuch 4 wurde eine Lösung mit einer NaHSO_3 -Konzentration von 0,96 g/l und einem auf 4,23 eingestellten pH-Wert zur chemischen Umsetzung eingesetzt.

Im Versuch 5 wurde die gleiche Versuchsanordnung wie bei Versuch 3 gefahren. Abweichend wurde in Versuch 5 eine NaHSO_3 -Konzentration von 4,73 g/l eingesetzt. Der pH-

Wert der NaHSO_3 -Lösung betrug 4,05, wobei keine Einstellung des pH-Wertes dieser Lösung durchgeführt wurde.

Der Versuch 6 wurde analog zu Versuch 5 durchgeführt. Allerdings wurde bei Versuch 6 eine NaHSO_3 -Konzentration von 9,53 g/l zur chemischen Umsetzung eingesetzt, was einen pH-Wert in der Umsetzungslösung von 4,36 ergab.

Versuch 7 ist ein Kontrollversuch, bei dem die Fasern mit Glutaraldehyd vernetzt wurden. In der zweiten Nachbehandlung wurden die vernetzten Fasern nur mit Wasser gewaschen. Eine chemische Umsetzung mit Natriumbisulfit wurde nicht durchgeführt.

Tabelle I fasst die Versuchsbedingungen während der chemischen Umsetzung in der Inaktivierungszone 14 der Nachbehandlung sowie dem Gehalt an freiem Glutardialdehyd bzw. die Nassscheuerzahl der hergestellten Lyocell-Fasern zusammen.

Tabelle I

Versuch	NaHSO_3 -Konzentration [g/l]	pH-Wert [°]	Glutardialdehyd [mg/kg Faser]	Nassscheuerzahl
1	0,3	3,8	162	89
2	1,5	5,4	54	559
3	2,0	8,7	29	685
4	1,0	4,2	107	708
5	4,7	4,1	23	1093
6	9,5	4,4	13	703
7	-	-	675	387

Aus den Versuchen gemäß Tabelle I ergibt sich eine überraschende Steigerung der Nassscheuerzahl der nachbehandelten Fasern, wenn das zum Waschen eingesetzte VE-Wasser abgeführt (Versuche 2 bis 6) und nicht wieder verwendet (Versuch 1) worden ist. Des Weiteren ergibt sich überraschenderweise, dass die Nassscheuerzahlen der Fasern durch eine Vorwäsche mit VE-Wasser, wie sie in den Versuchen 3 bis 6 durchgeführt wurde, nochmals gegenüber der reinen Nachbehandlung mit Natriumbisulfit gesteigert werden konnte. Die Versuche 2 bis 6 belegen, dass durch die erfindungsgemäße Nachbehandlung Cellulose-Fasern mit einer Nassscheuerzahl von wenigstens 400 her-

gestellt werden können. Insbesondere können Cellulose-Fasern mit einer Nassscheuerzahl von wenigstens 600 hergestellt werden.

Ferner ist in den gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Fasern weniger als 150 mg Vernetzungsmittel pro kg Faser, bei den meisten Versuchen sogar weniger als 75 mg Vernetzungsmittel pro kg Faser enthalten.

Folglich belegen die Versuche, dass durch die erfindungsgemäße Nachbehandlung quervernetzter Cellulose-Fasern mit einer Bisulfitlösung Fasern mit einer hohen Nassscheuerzahl und einem geringen Gehalt von freiem Glutardialdehyd in der Faser hergestellt werden können.

Der Gehalt an Glutardialdehyd pro kg Faser in Abhängigkeit von der eingesetzten Natriumbisulfitkonzentration ist grafisch in Fig. 3 dargestellt. In Fig. 3 sind die obigen Versuche 1, 2, 4, 5 und 6 aufgenommen. Versuch 3 wurde weggelassen, weil sich der pH-Wert in der Flotte zu sehr von den pH-Werten der Versuche 1, 2, 4, 5 und 6 unterscheiden.

Wie in der Grafik der Fig. 3 dargestellt, sinkt der Gehalt an Glutardialdehyd je kg Faser mit steigender Natriumbisulfitkonzentration exponentiell an. Daher wurde bei der hohen Natriumbisulfitkonzentration von 9,5 g pro Liter der niedrigste Glutardialdehydgehalt gemessen. Es sollte jedoch auch berücksichtigt werden, dass bei hohen Natriumbisulfitkonzentrationen von Versuch 6 die Nassscheuerzahl der hergestellten Fasern gegenüber Versuch 5 leicht sinkt.

In Fig. 4 ist der Gehalt an Glutardialdehyd je Kilogramm Faser in Abhängigkeit vom pH-Wert der zur chemischen Umsetzung eingesetzten Lösung gezeigt. Damit die Verringerung des Glutardialdehydgehalts in den Fasern auf die Änderung des pH-Werts zurückgeführt werden kann, sind in der Grafik der Fig. 4 die Proben der Versuche 1 bis 6, bei denen vergleichbare Natriumbisulfitkonzentrationen eingesetzt wurden, eingetragen.

Der Verlauf der Kurve der Fig. 4 entspricht im Wesentlichen dem Verlauf der Kurve der Fig. 2. Der Gehalt an Glutardialdehyd sinkt mit steigenden pH-Werten. Wie aus dem Ver-

lauf der Ausgleichskurve der Fig. 4 ersichtlich ist, sollte der pH-Wert der zur chemischen Umsetzung eingesetzten Lösung auf über 4,0 eingestellt werden.

Auch wenn im Ausführungsbeispiel geschnittene Stapelfasern quervernetzt und nachbehandelt wurden, so kann die Nachbehandlung durch Vernetzung mit Glutardialdehyd und einer chemischen Umsetzung mit Natriumbisulfit auch an Endlosformkörpern durchgeführt werden. Des Weiteren ist die erfindungsgemäße Vorrichtung und das erfindungsgemäße Verfahren zum Nachbehandeln nicht auf Lyocell-Fasern beschränkt, sondern kann für beliebige Lösungsmittelgesponnene oder Regenerat-Cellulose eingesetzt werden, bei der die Fibrillierung minimiert werden soll. Es ist auch nicht notwendig, lediglich nie-getrocknete, spinnfeuchte Cellulose-Fasern zu verwenden. Vielmehr können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der erfindungsgemäßen Vorrichtung genauso gut bereits getrocknete und dann wieder befeuchtete Fasern behandelt werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Nachbehandeln von Cellulose-Fasern, insbesondere zur Verringerung der Fibrillierungsneigung von Lyocell-Fasern und -Filamenten, wobei in einer ersten Nachbehandlungsphase ein Vernetzungsmittel mit wenigstens zwei funktionellen Gruppen, die chemisch mit Cellulose reagieren, vorzugsweise Carboxylgruppen, mit den Cellulose-Fasern in Kontakt gebracht wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass in einer zweiten Nachbehandlungsphase freies Vernetzungsmittel, welches in der ersten Nachbehandlungsphase nicht chemisch mit Cellulose reagiert hat, chemisch mit einer Bisulfitverbindung umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Vernetzungsmittel ein Dialdehyd ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Vernetzungsmittel Glutardialdehyd ist.
4. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass Natriumbisulfit als Bisulfitverbindung eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Bisulfitkonzentrationen von 0,38 g/l bis 16 g/l eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Bisulfitkonzentration von 0,75 g/l bis 8 g/l eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Bisulfitkonzentration zwischen 3,0 g/l und 4,7 g/l eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die chemische Umsetzung des Vernetzungsmittels bei pH 4 bis 10 durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die chemische Umsetzung des Vernetzungsmittels bei pH 4,5 bis 6 durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Cellulose-Fasern in der zweiten Behandlungsphase vor der chemischen Umsetzung des freien Vernetzungsmittels wenigstens einmal gewaschen werden.
11. Vorrichtung zur Nachbehandlung von Cellulose-Fasern, insbesondere zur Verringerung der Fibrillierungsneigung von Lyocell-Fasern oder -Filamenten, mit einer ersten Behandlungsstufe mit einem Cellulose-vernetzenden Vernetzungsmittel und einer Waschvorrichtung zur Behandlung der vernetzten Cellulose-Fasern mit einer Waschlösung, **gekennzeichnet durch** eine zweite Behandlungsstufe mit einer Bisulfitlösung für die chemische Umsetzung des Vernetzungsmittels.
12. Cellulose-Faser oder -Filamente, insbesondere Lyocell-Fasern oder -Filamente, hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, **gekennzeichnet durch** weniger als 150 mg Vernetzungsmittel pro Kilogramm Faser.
13. Cellulose-Fasern nach Anspruch 12, **gekennzeichnet durch** weniger als 75 mg Vernetzungsmittel pro Kilogramm Faser.
14. Cellulose-Faser nach Anspruch 12 oder 13, **gekennzeichnet durch** 10 mg bis 30 mg Vernetzungsmittel pro Kilogramm Faser.
15. Cellulose-Fasern nach Anspruch 13 oder 14, **gekennzeichnet durch** eine Nassscheuerzahl von wenigstens 300, vorzugsweise von wenigstens 400.

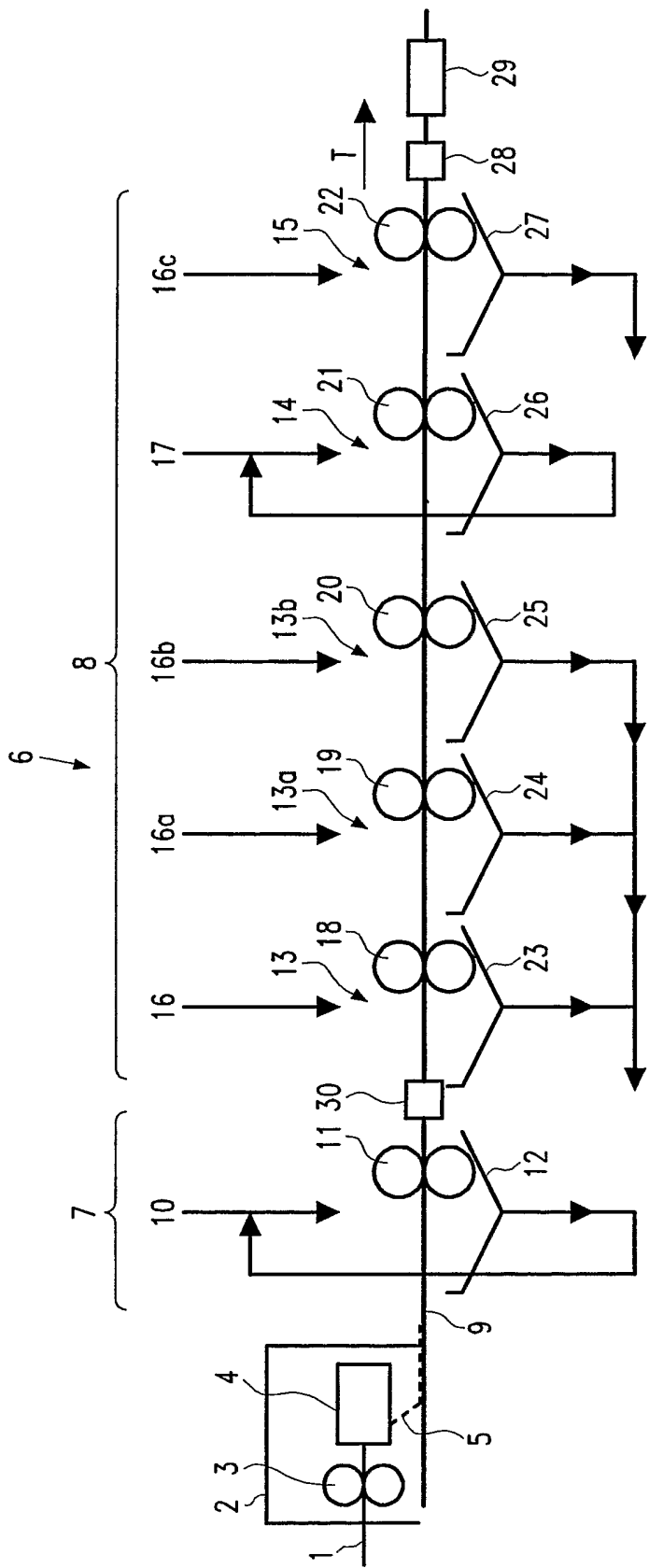


Fig.1

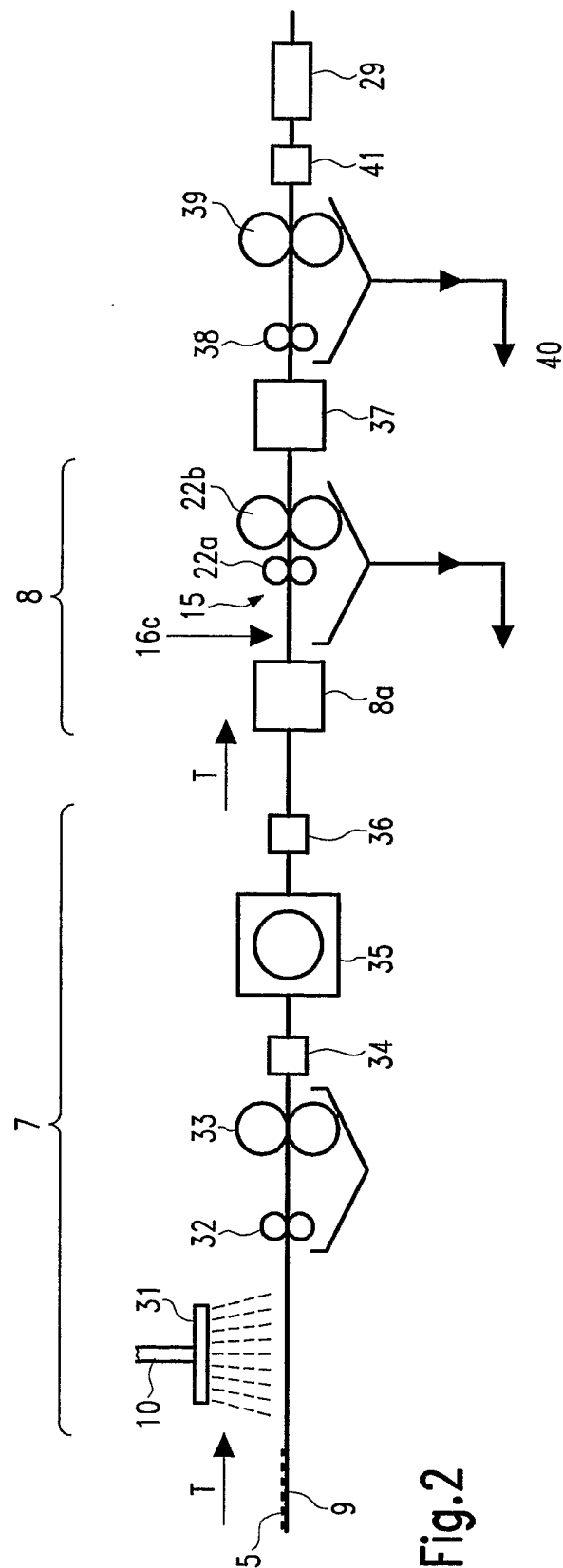


Fig. 2

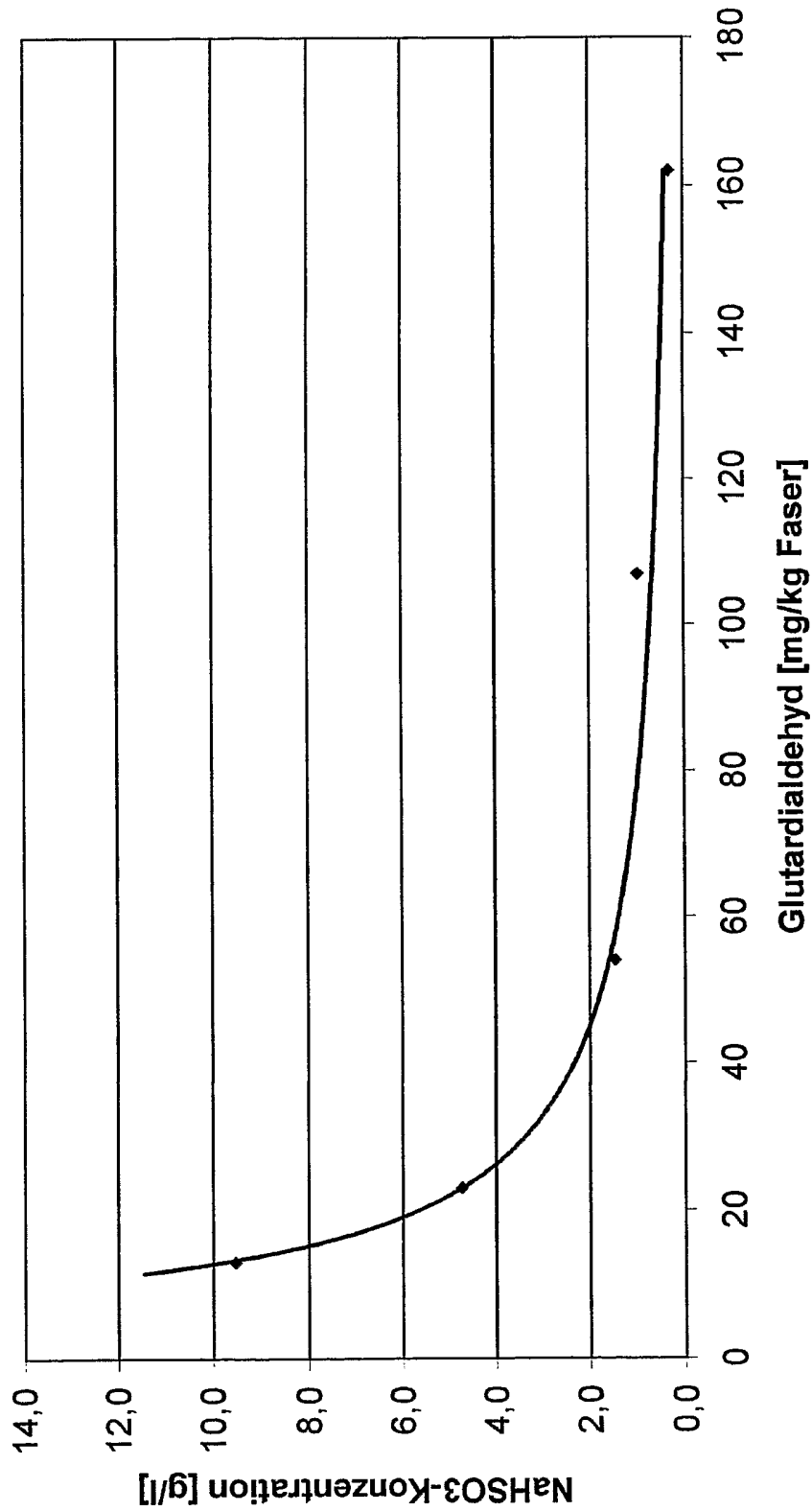


Fig.3

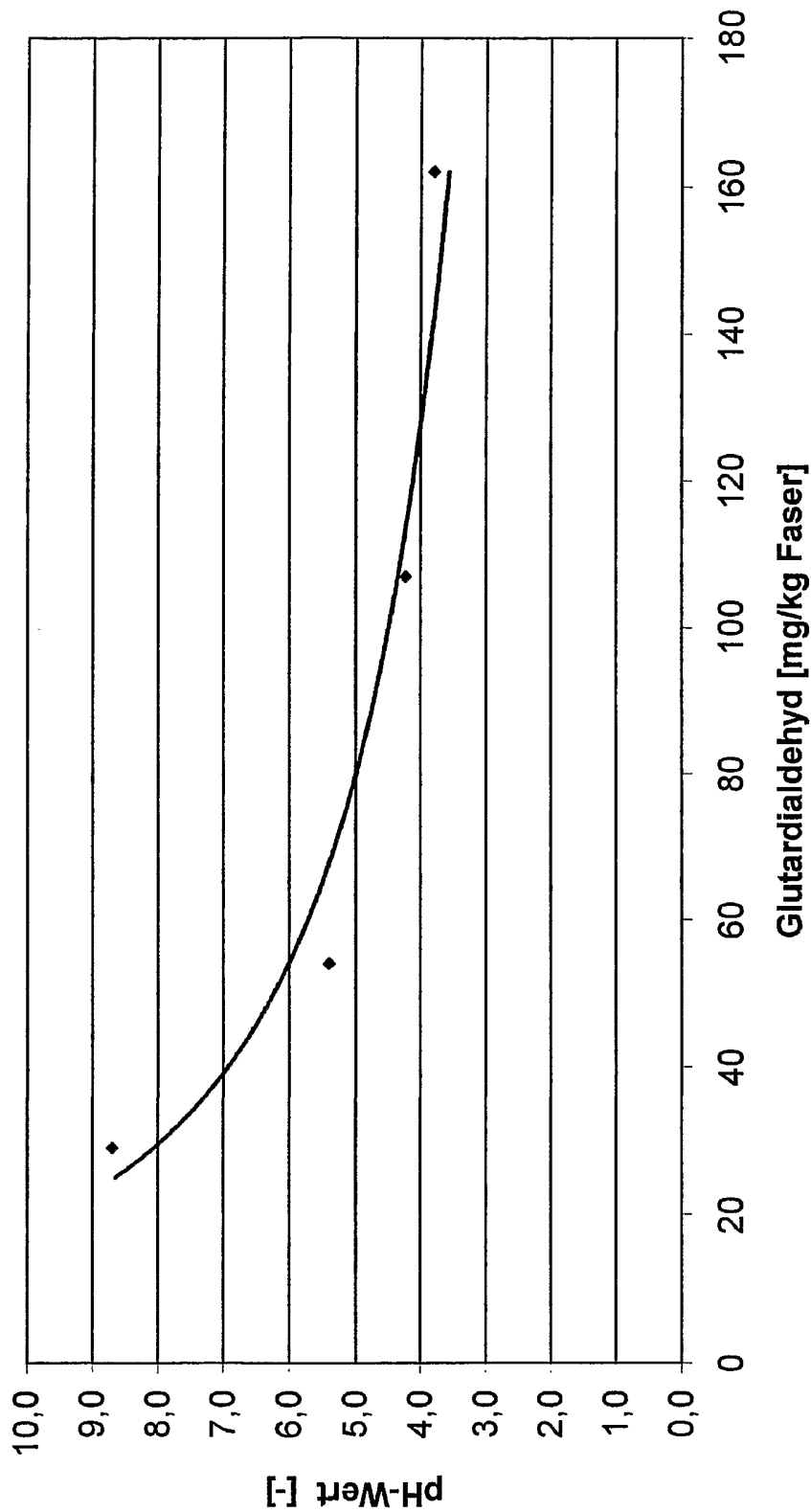


Fig.4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/002027

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. D06M13/123 D06M11/51 D06M13/12 D06M11/52

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)
D06M

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, 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	EP 0 252 649 A (THE BUCKEYE CELLULOSE CORPORATION) 13 January 1988 (1988-01-13) page 11, line 54 - line 55; claims	1-4,8,9, 11-15
X	US 4 889 595 A (HERRON ET AL) 26 December 1989 (1989-12-26) claims	1-4,8,9, 11-15
A	DE 101 32 214 A1 (ZIMMER AG) 6 June 2002 (2002-06-06) cited in the application the whole document	1-15

☐ 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 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

9 June 2006

Date of mailing of the international search report

16/06/2006

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

Koegler-Hoffmann, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/002027

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0252649	A	13-01-1988	AU 618935 B2 16-01-1992 AU 7474687 A 07-01-1988 CA 1340434 C 16-03-1999 DE 3781959 D1 05-11-1992 DE 3781959 T2 04-03-1993 ES 2033847 T3 01-04-1993 FI 872847 A 28-12-1987 JP 2114104 C 06-12-1996 JP 8024697 B 13-03-1996 JP 63054160 A 08-03-1988 MX 168808 B 09-06-1993 NZ 220857 A 26-09-1990 PT 85181 A 01-07-1988
US 4889595	A	26-12-1989	NONE
DE 10132214	A1	06-06-2002	AT 320519 T 15-04-2006 BR 0211050 A 20-07-2004 CA 2449733 A1 16-01-2003 CN 1522322 A 18-08-2004 WO 03004750 A1 16-01-2003 EP 1402100 A1 31-03-2004 TW 222478 B 21-10-2004 US 2005015889 A1 27-01-2005 ZA 200309318 A 16-09-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/002027

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. D06M13/123 D06M11/51 D06M13/12 D06M11/52

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

D06M

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	EP 0 252 649 A (THE BUCKEYE CELLULOSE CORPORATION) 13. Januar 1988 (1988-01-13) Seite 11, Zeile 54 - Zeile 55; Ansprüche	1-4, 8, 9, 11-15
X	US 4 889 595 A (HERRON ET AL) 26. Dezember 1989 (1989-12-26) Ansprüche	1-4, 8, 9, 11-15
A	DE 101 32 214 A1 (ZIMMER AG) 6. Juni 2002 (2002-06-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15

☐ 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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juni 2006

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/06/2006

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

Koegler-Hoffmann, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/002027

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0252649 A	13-01-1988	AU 618935 B2	16-01-1992
		AU 7474687 A	07-01-1988
		CA 1340434 C	16-03-1999
		DE 3781959 D1	05-11-1992
		DE 3781959 T2	04-03-1993
		ES 2033847 T3	01-04-1993
		FI 872847 A	28-12-1987
		JP 2114104 C	06-12-1996
		JP 8024697 B	13-03-1996
		JP 63054160 A	08-03-1988
		MX 168808 B	09-06-1993
		NZ 220857 A	26-09-1990
		PT 85181 A	01-07-1988
US 4889595 A	26-12-1989	KEINE	
DE 10132214 A1	06-06-2002	AT 320519 T	15-04-2006
		BR 0211050 A	20-07-2004
		CA 2449733 A1	16-01-2003
		CN 1522322 A	18-08-2004
		WO 03004750 A1	16-01-2003
		EP 1402100 A1	31-03-2004
		TW 222478 B	21-10-2004
		US 2005015889 A1	27-01-2005
		ZA 200309318 A	16-09-2004