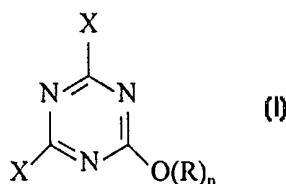


PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : D06M 13/358	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/19555 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. April 1999 (22.04.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT98/00236		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, 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, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Internationales Anmeldedatum: 7. Oktober 1998 (07.10.98)		
(30) Prioritätsdaten: A 1753/97 15. Oktober 1997 (15.10.97) AT		
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): LENZING AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Werkstrasse 2, A-4860 Lenzing (AT).		
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): KÖLL, Berndt [AT/AT]; Wüstenrotstrasse 20, A-4860 Lenzing (AT). BARTSCH, Peter [DE/AT]; Pfeilgasse 14, A-1080 Wien (AT). MÜLLEDER, Eduard [AT/AT]; Wachtelweg 5, A-4030 Linz (AT).		<i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(74) Anwalt: KÖHLER-PAVLIK, Johann; Margaretenplatz 5, A-1050 Wien (AT).		

(54) Title: METHOD FOR TREATING CELLULOSIC SHAPED BODIES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON CELLULOSISCHEN FORMKÖRPERN

**(57) Abstract**

The invention relates to a method for treating cellulosic shaped bodies which are formed from a solution of cellulose in an aqueous tertiary amine oxide, especially fibres. The shaped bodies are brought into contact with an aqueous solution of a textiles auxiliary in alkaline conditions, said textiles auxiliary supporting two reactive groups. The invention is characterised in that a compound of formula (I), wherein X represents halogen, R=H or an ionic radical and n=0 or 1, or a salt of this compound is used as the textiles auxiliary. The invention also relates to the use of compounds of this formula to reduce the tendency to fibrillate and increase the UV-absorption of solvent-spun fibres.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von cellulosischen Formkörpern, welche aus einer Lösung von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid geformt werden, insbesondere Fasern, wobei die Formkörper mit einer wässrigen Lösung eines Textilhilfsmittels, das zwei reaktive Gruppen trägt, in alkalischer Milieum in Kontakt gebracht werden. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß als Textilhilfsmittel eine Verbindung der Formel (I), wobei X Halogen, R = H oder einen ionischen Rest darstellt und n = 0 oder 1 ist, bzw. ein Salz dieser Verbindung eingesetzt wird. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von Verbindungen dieser Formel zur Verringerung der Fibrillationstendenz sowie zur Erhöhung der UV-Absorption lösungsmittelgesponnener Fasern.

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	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	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	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Behandlung von cellulosischen Formkörpern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von cellulosischen Formkörpern gemäß dem Oberbegriff des Anspruches 1.

5

In den letzten Jahrzehnten wurden bedingt durch die Umweltproblematik des bekannten Viskoseverfahrens zur Herstellung cellulosischer Fasern intensive Anstrengungen unternommen, alternative, umweltfreundlichere Verfahren zur Verfügung zu stellen. Als eine besonders interessante Möglichkeit hat sich dabei in den letzten Jahren herauskristallisiert, 10 Cellulose ohne Ausbildung eines Derivates in einem organischen Lösungsmittel aufzulösen und aus dieser Lösung Formkörper zu extrudieren. Fasern, welche aus solchen Lösungen ersponnen werden, erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardization of man made fibers) den Gattungsnamen Lyocell zugeteilt, wobei unter einem organischen Lösungsmittel ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden wird. 15 Weiters sind solche Fasern auch unter dem Begriff „lösungsmittelgesponnene Fasern“ bekannt.

Es hat sich herausgestellt, daß sich als organisches Lösungsmittel insbesondere ein Gemisch aus einem tertiären Aminoxid und Wasser hervorragend zur Herstellung von Lyocell-Fasern 20 bzw. anderen Formkörpern eignet. Als Aminoxid wird dabei vorwiegend N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Andere geeignete Aminoxide sind in der EP-A 0 553 070 geoffenbart. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper aus einer Lösung der Cellulose in einem Gemisch aus NMMO und Wasser sind z.B. in der US-PS 4,246,221 oder in der PCT-WO 93/19230 geoffenbart. Dabei wird die Cellulose aus der 25 Lösung in einem wässrigen Fällbad ausgefällt. Solcherart hergestellte Fasern zeichnen sich durch eine hohe Faserfestigkeit im konditionierten sowie im nassen Zustand, einen hohen Naßmodul und eine hohe Schlingenfestigkeit aus.

30

Eine spezielle Eigenschaft dieser Fasern ist ihre hohe Neigung zur Fibrillation, insbesondere unter Beanspruchung im nassen Zustand, wie z.B. während eines Waschvorganges. Während diese Eigenschaft für bestimmte Anwendungen der Fasern durchaus erwünscht ist und interessante Effekte ergibt, wird hingegen die Brauchbarkeit für andere Zwecke, wie z.B. Textilien, die Waschbeständigkeit aufweisen sollen, vermindert.

35

Es hat daher nicht an Anstrengungen gefehlt, mit bestimmten Maßnahmen das Fibrillationsverhalten zu reduzieren.

Zahlreiche Veröffentlichungen beschäftigen sich insbesondere mit der Möglichkeit, die Fibrillationstendenz der Fasern durch die Behandlung mit Substanzen, welche eine vernetzende Wirkung für Cellulose besitzen, herabzusetzen.

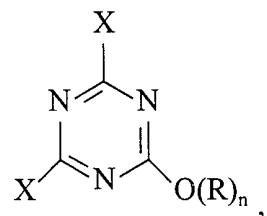
- 5 Gemäß der EP-A-0 538 977 werden die Fasern, welche frisch versponnen oder bereits getrocknet sein können, in alkalischem Milieu mit einem wässrigen System behandelt, welches ein chemisches Reagenz mit 2 bis 6 funktionellen Gruppen, welche mit Cellulose reagieren können, enthält. In der EP-A-0 538 977 werden als geeignete Substanzen auch Derivate des Cyanurchlorides, insbesondere substituierte Dichlortriazine genannt. Unter anderem werden
10 auch Additionsprodukte von Cyanurchlorid mit Poly(ethylenglykol)monomethylether eingesetzt.

Aus der EP-A 0 616 071 ist es bekannt, Cellulose enthaltende Fasermaterialien wie z.B. Textilien unter anderem mit Metallsalzen von Teilhydrolysaten des Cyanurchlorides zu
15 behandeln, um den Textilien Knitterfest- und Pflegeleichteigenschaften zu verleihen. Die Verwendung solcher Substanzen zur Behandlung lösungsmittelgespommener Fasern wird jedoch nicht erwähnt.

In bezug auf die Senkung der Fibrillationstendenz von cellulosischen Formkörpern, welche aus einer Lösung der Cellulose in tertiären Aminoxiden geformt werden, existiert trotz der zahlreichen Anstrengungen auf diesem Gebiet bislang keine Veröffentlichung, welche den Einsatz von mehrfunktionellen Textilhilfsmitteln beschreibt, deren Wirksamkeit den zumeist hohen Preis dieser Substanzen rechtfertigt.

- 25 Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Behandlung von cellulosischen Formkörpern, welche aus Lösungen der Cellulose in wässrigen tertiären Aminoxiden geformt werden, mittels mehrfunktionellen Textilhilfsmitteln zur Verfügung zu stellen, welche durch den Einsatz kostengünstiger Behandlungssubstanzen eine effiziente Verbesserung der Eigenschaften der Formkörper, im Falle von Fasern insbesondere der Fibrillationstendenz
30 bewirkt.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Anspruches 1, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß als Textilhilfsmittel eine Verbindung der Formel



5

(I)

wobei X Halogen, R=H oder einen ionischen Rest darstellt und n=0 oder 1 ist, bzw. ein Salz dieser Verbindung eingesetzt wird.

10

Als Halogenrest X ist insbesondere Chlor bevorzugt.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Textilhilfsmittel, welche relativ kostengünstig erhältlich sind, eine ebenso große bzw. sogar größere Verbesserung der Eigenschaften der behandelten Formkörper bewirken wie die z.B. aus der EP-A 0 538 977 bekannten aufwendig herzustellenden Substanzen.

Es ist damit möglich, in wirtschaftlicher Weise z.B. das Problem der Fibrillationstendenz lösungsmittelgesponnener Fasern zu lösen.

20 Im Unterschied zu den in der EP-A 0 538 977 beschriebenen Additionsprodukten aus Cyanurchlorid und nicht-ionischen Resten liegen die erfindungsgemäßen Verbindungen in der wässrigen Lösung in alkalischem Milieu in ionischer Form vor.

25 Bevorzugt wird ein Salz, insbesondere Metallsalz einer Verbindung gemäß Formel (I), in der n=0 ist, also ein Salz des 2,4-Dichlor-6-hydroxy 1,3,5-triazins, eingesetzt. Als Metallsalz werden bevorzugt das Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalz eingesetzt.

Es ist jedoch auch möglich, das 2,4-Dichlor-6-hydroxy 1,3,5-triazin als solches einzusetzen, wobei sich die ionische Form im alkalischen Milieu der Behandlung der Formkörper einstellt.

30

Bevorzugt sind die Reste R anionische Reste, z.B. $-\text{SO}_3^-$ oder $-\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl-SO}_3^-$ oder CO_2^- oder $-\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl-CO}_2^-$ eingesetzt. Die Reste R können aber auch kationisch sein. Bevorzugt sind Reste R mit z.B. $-\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl-N}^+(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})_3$.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung sind die behandelten cellulosischen Formkörper niemals getrocknete Fasern. Als „niemals getrocknete“ Fasern werden lösungsmittelgesponnene Fasern im Zustand vor der ersten Trocknung bezeichnet. Es hat sich gezeigt, daß der Einsatz von Verbindungen der Formel (I) insbesondere auf niemals 5 getrockneten Fasern eine wesentliche Reduzierung der Fibrillationstendenz ergibt.

Aber auch die Anwendung von Verbindungen der Formel (I) auf bereits getrocknete lösungsmittelgesponnenen Fasern oder textile Flächengebilde daraus, z.B. Gewebe, Gewirke oder Gestricke ergibt hervorragende Ergebnisse.

10

Bevorzugt beträgt der pH-Wert der wäßrigen Lösung des Textilhilfsmittels beim In-Kontakt-Bringen mit den Formkörpern 12 bis 14.

15

In einer anderen bevorzugten Verfahrensführung wird der pH-Wert der wäßrigen Lösung des Textilhilfsmittels beim In-Kontakt-Bringen mit den Formkörpern nur im schwach alkalischen Bereich von 7 bis 9, z.B. bei 7,5 bis 8,5, vorzugsweise von 8 bis 9, gehalten. Da die beiden reaktiven Halogen-Substituenten der Verbindungen gemäß Formel (I) unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen, findet dabei zunächst eine Reaktion der ersten reaktiven Gruppe des Textilhilfsmittels mit der Cellulose statt. Die Formkörper werden anschließend abgepreßt und 20 mit einer alkalischen wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert von 11 bis 14, beispielsweise bei pH=13 in Kontakt gebracht. Dabei findet nun die Reaktion der zweiten reaktiven Gruppe des Textilhilfsmittels mit der Cellulose statt. Diese Verfahrensführung wird im folgenden als „zweibadige“ Verfahrensführung bezeichnet.

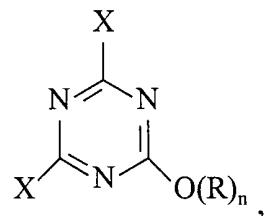
25

Der Vorteil dieser bevorzugten Verfahrensführung liegt darin, daß eine Hydrolyse der Substanz gemäß Formel (I) bei nur schwach alkalischen pH-Werten hintan gehalten werden kann und somit weniger Hydrolyseverluste in Kauf genommen werden müssen. Dies trägt zur Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bei.

30

Bevorzugt werden die Formkörper während oder nach dem In-Kontakt-Bringen mit der wäßrigen Lösung des Textilhilfsmittels einer Hitzebehandlung ausgesetzt. Im Falle der zweibadigen Verfahrensführung kann die Hitzebehandlung während und/oder nach dem Kontaktieren mit der schwach alkalischen Lösung des Textilhilfsmittels, aber auch nach dem In-Kontakt-Bringen der abgepreßten Formkörper mit der stärker alkalischen wäßrigen Lösung 35 stattfinden. Zufriedenstellende Ergebnisse werden auch erzielt, wenn eine Hitzebehandlung nur nach dem In-Kontakt-Bringen der Formkörper mit der stärker alkalischen wäßrigen Lösung stattfindet. Es kann somit die stufenweise Reaktion der beiden reaktiven Gruppen des Textilhilfsmittel durch den jeweiligen Einsatz der Hitzebehandlung gezielt gesteuert werden.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung einer Verbindung der Formel



(I)

wobei X Halogen, R=H oder einen ionischen Rest darstellt und n=0 oder 1 ist, bzw. eines Salzes dieser Verbindung zur Verringerung der Fibrillationstendenz von lösungsmittelgesponnenen cellulosischen Fasern.

10

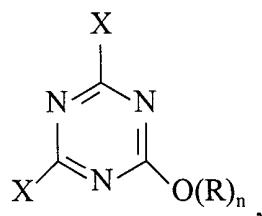
Es wurde weiters auch überraschenderweise gefunden, daß Verbindungen der Formel (I) die Erhöhung der UV-Absorption von Formkörpern aus Lösungen der Cellulose in wässrigen Lösungen von tertiären Aminoxiden bewirken.

15

Es ist bekannt, Textilien zur Erhöhung der Sonnenschutzwirksamkeit mit bestimmten, als UV-Absorber bezeichneten Substanzen zu modifizieren (z.B. Textilveredlung 31 (1996) 11/12, 227-234). Solche UV-Absorber reduzieren die Remission bzw. die Transmission von UV-Strahlung durch das Textil. Die UV-Absorber müssen in Abhängigkeit vom Fasermaterial sorgfältig ausgewählt werden. Es hat sich nun gezeigt, daß die Verbindungen der Formel (I) bei der Anwendung auf lösungsmittelgesponnenen Fasern oder textilen Flächengebilden daraus als hervorragende UV-Absorber wirken.

20

Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung einer Verbindung der Formel



25

(I)

wobei X Halogen, R=H oder einen ionischen Rest darstellt und n=0 oder 1 ist, bzw. eines Salzes dieser Verbindung zur Erhöhung der UV-Absorption von lösungsmittelgesponnenen cellulosischen Fasern.

5 Es können somit durch den Einsatz einer einzigen Substanz bei der Behandlung lösungsmittelgesponnener Fasern zwei gewünschte Effekte, nämlich die Reduzierung der Fibrillationstendenz und eine Erhöhung der UV-Absorption erreicht werden. Eine doppelte Wirkung dieser Art war bislang aus dem Stand der Technik nicht bekannt.

10 Beispiele:

Analysenmethoden:

Bestimmung des Fibrillationsgrades:

15 Die Reibung der Fasern aneinander bei Waschvorgängen bzw. bei Ausrüstevorgängen im nassen Zustand wird durch folgenden Test simuliert: 8 Fasern werden mit 4 ml Wasser in ein 20 ml Probenfläschchen gegeben und während 3 Stunden in einem Laborschüttelgerät der Type RO-10 der Fa. Gerhardt, Bonn (BRD) auf Stufe 12 geschüttelt. Das
20 Fibrillationsverhalten der Fasern wird danach unter dem Mikroskop mittels Auszählen der Anzahl der Fibrillen pro 0,276 mm Faserlänge beurteilt und wird in einem Fibrillationswert von 0 (keine Fibrillen) bis 6 (starke Fibrillation) angegeben.

Bestimmung des Naßscheuerwertes:

25 Zwanzig 40 mm lange Fasern werden über eine 1 cm dicke Metallwalze gelegt und mit einem vom Titer der Fasern abhängigen Vorspanngewicht beschwert. Die Walze ist mit einem Viskosefilamentgarnstrumpf überzogen und wird kontinuierlich befeuchtet. Während der Messung wird die Walze mit einer Geschwindigkeit von 500 Umdrehungen/Minute gedreht
30 und gleichzeitig quer zur Faserachse hin und zurück bewegt, wobei eine Pendelbewegung von ca. 1 cm ausgeführt wird.

Gemessen wird die Anzahl der Umdrehungen, bis die Fasern durchgescheuert sind. Als Meßwert wird der Mittelwert der Scheuerzyklen der 20 Fasern genommen. Je höher die Zahl der Umdrehungen ist, bis die Fasern durchgescheuert sind, umso besser ist das
35 Fibrillationsverhalten der Fasern.

Beispiel 1:

Ein gefärbtes Gestrick aus lösungsmittelgesponnenen Fasern wurde in einem Flottenverhältnis von 1:30 mit einer wäßrigen Lösung, enthaltend 20 g/l Natriumsalz des 2,4-Dichlor-6-hydroxy 1.3.5-triazins, 20 g/l NaOH und 1 g/l Leonil SR (Netzmittel, Hersteller: Fa. Hoechst) in Kontakt gebracht. Die Lösung besaß einen pH-Wert von 13. Das Gestrick wurde mit der Lösung 5 Minuten imprägniert, die überschüssige Lösung mit einem Foulard bei 1 bar abgepreßt und 5 Minuten bei 100°C mit Wasserdampf wärmebehandelt. Anschließend wurde das Gestrick mit 2%-iger Essigsäure und Wasser wiederholt gewaschen und abschließend getrocknet.

Aus dem Gestrick wurden einzelne Fasern präpariert und gemäß obiger Vorschrift einer Naßscheuerprüfung unterzogen. Der Mittelwert aus den Prüfungen betrug 470 Umdrehungen. Dies entspricht einer Verringerung der Fibrillationsneigung um ca. 75% gegenüber einer unbehandelten Faser.

Beispiel 2:

Ein ungefärbtes Gestrick aus lösungsmittelgesponnenen Fasern wurde wie in Beispiel 1 beschrieben behandelt und einer Naßscheuerprüfung unterzogen. Der Mittelwert aus den Prüfungen betrug 620 Umdrehungen.

Beispiel 3:

Gemäß dem Verfahren der PCT-WO 93/19230 hergestellte niemals getrocknete lösungsmittelgespinnene Cellulosefasern mit einem Titer von 3,3 dtex wurden bei einem Flottenverhältnis von 1:25 mit einer Lösung, enthaltend 30 g/l Natriumsalz des 2,4-Dichlor-6-hydroxy 1.3.5-triazins, 20 g/l NaOH und 30 g/l Na₂SO₄ 5 Minuten bei Raumtemperatur imprägniert. Die Lösung hatte einen pH-Wert von 13. Anschließend wurden die Fasern 10 Minuten bei 110°C mit Wasserdampf wärmebehandelt, ausgewaschen und getrocknet. An den Fasern wurde gemäß der obigen Vorschrift der Fibrillationsgrad gemessen. Nach 3 Stunden Schütteln wiesen die Fasern im Durchschnitt 9 Fibrillen pro 0,276 mm und einen Fibrillationswert von 2,75 auf. Demgegenüber wiesen nicht mit dem Textilhilfsmittel behandelte Fasern nach 3 Stunden Schütteln im Durchschnitt 12 Fibrillen pro 0,276 mm und einen Fibrillationswert von 4 auf. Nach 9 Stunden Schütteln im Testgerät zeigte sich ein analoges Verhalten.

Im Scheueretest wiesen die behandelten Fasern einen Mittelwert von 125 Umdrehungen auf, während unbehandelte Fasern einen Mittelwert von 13 Umdrehungen aufweisen.

Beispiel 4:

5

Gemäß dem Verfahren der PCT-WO 93/19230 hergestellte niemals getrocknete lösungsmittelgespommene Fasern mit einem Titer von 1,3 dtex wurden bei einem Flottenverhältnis von 1:10 mit einer Lösung, enthaltend 30 g/l 1 Natriumsalz des 2,4-Dichlor-6-hydroxy 1.3.5-triazins und 16 g/l NaOH (pH-Wert der Lösung:13) 2 Minuten bei 20°C imprägniert. Anschließend wurden die Fasern für 1 Minute mit Wasserdampf bei 110°C wärmebehandelt, ausgewaschen und getrocknet. An den Fasern wurden Naßscheuerprüfungen vorgenommen. Der Mittelwert der Naßscheuerprüfung betrug 702 Umdrehungen.

Beispiel 5 (zweibadiges Verfahren):

15

Niemals getrocknete lösungsmittelgespommene Fasern mit einem Titer von 1.3 dtex wurden mit einer wäßrigen Lösung, enthaltend 30 g/l 1 Natriumsalz des 2,4-Dichlor-6-hydroxy 1.3.5-triazins bei einem Flottenverhältnis für 2 Minuten bei 20°C imprägniert. Die wäßrige Lösung wies einen pH-Wert von ca. 8 auf. Nach der Imprägnierung wurden die Fasern abgepreßt, mit einer wäßrigen Lösung, enthaltend 16 g/l NaOH (pH-Wert ca. 13) kontaktiert, abgepreßt, 2 Minuten bei 110°C mit Wasserdampf wärmebehandelt, ausgewaschen und getrocknet.

25

Die Naßscheuerprüfung der so behandelten Fasern ergab einen Wert von 270 Umdrehungen. Dies entspricht einer Verringerung der Fibrillationsneigung um ca. 50% gegenüber einer unbehandelten Faser.

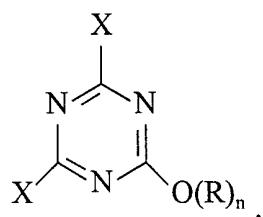
Beispiel 6:

30

An gemäß Beispiel 3 bzw. Beispiel 4 behandelten lösungsmittelgesponnenen Fasern wurde die Remission von UV-Strahlung gemessen. In allen Fällen zeigte sich im Vergleich zu unbehandelten lösungsmittelgesponnenen Fasern eine deutliche Reduktion des Remissionswertes. Die Größenordnung des nicht mehr remittierten, daher absorbierten Anteiles der UV-Strahlung beträgt ca. 40%.

Patentansprüche:

- 1) Verfahren zur Behandlung von cellulosischen Formkörpern, welche aus einer Lösung von Cellulose in einem wäßrigen tertiären Aminoxid geformt werden, insbesondere Fasern, wobei die Formkörper mit einer wäßrigen Lösung eines Textilhilfsmittels, das zwei reaktive Gruppen trägt, in alkalischem Milieu in Kontakt gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß als Textilhilfsmittel eine Verbindung der Formel



10

wobei X Halogen, R=H oder einen ionischen Rest darstellt und n=0 oder 1 ist, bzw. ein Salz dieser Verbindung eingesetzt wird.

15

- 2) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß das Salz, vorzugsweise das Metallsalz einer Verbindung, in der n=0 ist, eingesetzt wird.

20

- 3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung, in welcher n=1 ist und R einen anionischen Rest darstellt, bzw. das Salz dieser Verbindung, vorzugsweise ein Metallsalz, eingesetzt wird.

25

- 4) Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die cellulosischen Formkörper niemals getrocknete Fasern sind.

25

- 5) Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der wäßrigen Lösung des Textilhilfsmittels beim In-Kontakt-Bringen mit den Formkörpern 12 bis 14 beträgt.

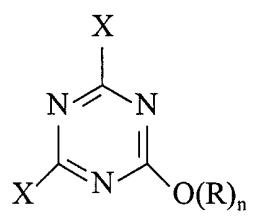
30

- 6) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der wäßrigen Lösung des Textilhilfsmittels beim In-Kontakt-Bringen mit den Formkörpern zwischen 7 und 9, bevorzugt zwischen 8 und 9 liegt, wobei eine Reaktion der ersten reaktiven Gruppe des Textilhilfsmittels mit der Cellulose stattfindet, die Formkörper anschließend abgepreßt werden und mit einer alkalischen wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert von 11 bis 14 in Kontakt gebracht werden, wobei die Reaktion der zweiten reaktiven Gruppe des Textilhilfsmittels mit der Cellulose stattfindet.

- 7) Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper während oder nach dem In-Kontakt-Bringen mit der wäßrigen Lösung des Textilhilfsmittels einer Hitzebehandlung ausgesetzt werden.

5

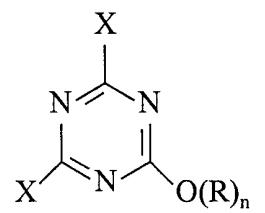
- #### 8) Verwendung einer Verbindung der Formel



- wobei X Halogen, R=H oder einen ionischen Rest darstellt und n=0 oder 1 ist, bzw. eines Salzes dieser Verbindung zur Verringerung der Fibrillationstendenz von lösungsmittelgesponnenen cellulosischen Fasern.

- ### 9) Verwendung einer Verbindung der Formel

15



- wobei X Halogen, R=H oder einen ionischen Rest darstellt und n=0 oder 1 ist, bzw. eines Salzes dieser Verbindung zur Erhöhung der UV-Absorption von 20 lösungsmittelgesponnenen cellulosischen Fasern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/AT 98/00236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 D06M13/358

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.
A	EP 0 538 977 A (COURTAULDS PLC) 28 April 1993 cited in the application see page 3, line 28 - page 5, line 15 ---	1,8
A	EP 0 616 071 A (PFERSEE CHEMIE GNBH) 21 September 1994 cited in the application see page 2, line 28 - line 57 ---	1,8
A	DE 11 41 612 B (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) see the whole document ---	1,8
A	DE 11 41 973 B (PHRIX-WERKE AKTIENGESELLSCHAFT) see the whole document ---	1,8
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 January 1999

Date of mailing of the international search report

05/02/1999

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

Herrmann, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/AT 98/00236

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 1 243 816 A (CHEMISCHE FABRIK GRÜNAU AKTIENGESELLSCHAFT) 18 January 1961 see the whole document ---	1,8
A	DE 10 85 492 B (CHEMISCHE FABRIK GRÜNAU AKTIENGESELLSCHAFT) 21 July 1960 see column 1, line 5 - column 3, line 9 ---	1,8
A	GB 896 814 A (CIBA LIMITED) 16 May 1962 see page 1, line 9 - line 22 ---	1,8
A, P	WO 97 49856 A (LENZING AKTIENGESELLSCHAFT) 31 December 1997 see page 3, paragraph 4 - page 6, paragraph 3 ---	1,8
A	DE 11 48 222 B (CIBA AKTIENGESELLSCHAFT) 9 May 1963 see column 1, line 1 - column 2, line 34 -----	1,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat' Application No

PCT/AT 98/00236

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0538977	A	28-04-1993	AT 160594 T		15-12-1997
			DE 69223305 D		08-01-1998
			DE 69223305 T		28-05-1998
			EP 0785304 A		23-07-1997
			ES 2111043 T		01-03-1998
			JP 5117970 A		14-05-1993
			US 5580354 A		03-12-1996
			US 5310424 A		10-05-1994
EP 0616071	A	21-09-1994	DE 4308075 A		15-09-1994
DE 1141612	B		FR 74763 E		01-06-1961
			GB 869660 A		
			US 3074814 A		22-01-1963
DE 1141973	B		FR 1242188 A		30-12-1960
			GB 940270 A		
			NL 245557 A		
			US 3124414 A		10-03-1964
FR 1243816	A	18-01-1961	BE 575010 A		
DE 1085492	B		BE 575009 A		
			FR 1226459 A		13-07-1960
GB 896814	A		CH 370384 B		
			CH 995360 A		
WO 9749856	A	31-12-1997	AU 3159497 A		14-01-1998
DE 1148222	B		BE 577523 A		
			FR 1221493 A		01-06-1960
			GB 880624 A		
			NL 105728 C		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat ies Aktenzeichen

PCT/AT 98/00236

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 D06M13/358

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 D06M D06P

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 538 977 A (COURTAULDS PLC) 28. April 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 28 - Seite 5, Zeile 15 ---	1,8
A	EP 0 616 071 A (PFERSEE CHEMIE GNBH) 21. September 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 28 - Zeile 57 ---	1,8
A	DE 11 41 612 B (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) siehe das ganze Dokument ---	1,8
A	DE 11 41 973 B (PHRIX-WERKE AKTIENGESELLSCHAFT) siehe das ganze Dokument ---	1,8
	-/-	

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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26. Januar 1999

05/02/1999

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

Herrmann, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat	les Aktenzeichen
PCT/AT 98/00236	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 1 243 816 A (CHEMISCHE FABRIK GRÜNAU AKTIENGESELLSCHAFT) 18. Januar 1961 siehe das ganze Dokument ---	1,8
A	DE 10 85 492 B (CHEMISCHE FABRIK GRÜNAU AKTIENGESELLSCHAFT) 21. Juli 1960 siehe Spalte 1, Zeile 5 - Spalte 3, Zeile 9 ---	1,8
A	GB 896 814 A (CIBA LIMITED) 16. Mai 1962 siehe Seite 1, Zeile 9 - Zeile 22 ---	1,8
A,P	WO 97 49856 A (LENZING AKTIENGESELLSCHAFT) 31. Dezember 1997 siehe Seite 3, Absatz 4 - Seite 6, Absatz 3 ---	1,8
A	DE 11 48 222 B (CIBA AKTIENGESELLSCHAFT) 9. Mai 1963 siehe Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 2, Zeile 34 -----	1,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Nr. Aktenzeichen

PCT/AT 98/00236

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0538977	A	28-04-1993	AT 160594 T DE 69223305 D DE 69223305 T EP 0785304 A ES 2111043 T JP 5117970 A US 5580354 A US 5310424 A		15-12-1997 08-01-1998 28-05-1998 23-07-1997 01-03-1998 14-05-1993 03-12-1996 10-05-1994
EP 0616071	A	21-09-1994	DE 4308075 A		15-09-1994
DE 1141612	B		FR 74763 E GB 869660 A US 3074814 A		01-06-1961 22-01-1963
DE 1141973	B		FR 1242188 A GB 940270 A NL 245557 A US 3124414 A		30-12-1960 10-03-1964
FR 1243816	A	18-01-1961	BE 575010 A		
DE 1085492	B		BE 575009 A FR 1226459 A		13-07-1960
GB 896814	A		CH 370384 B CH 995360 A		
WO 9749856	A	31-12-1997	AU 3159497 A		14-01-1998
DE 1148222	B		BE 577523 A FR 1221493 A GB 880624 A NL 105728 C		01-06-1960